



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Tesis para obtener el Grado Académico de Doctora en Ingeniería Química**

**“Eliminación de contaminantes de gases de escape de motores  
diesel: Estabilidad de catalizadores”**

**Por Ing. María Ariela Peralta**

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)

**Director de Tesis: Dr. Carlos Alberto Querini**

**Co-directora: Ing. M. Alicia Ulla**

## Resumen

Los principales contaminantes emanados por los motores diesel son las partículas de hollín y los óxidos de nitrógeno. En este trabajo se estudiaron catalizadores para la eliminación simultánea de ambos tipos de emisiones. Básicamente se estudiaron dos tipos de catalizadores: soportados sobre  $\text{CeO}_2$  y soportados sobre  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Dentro del primer grupo se estudiaron los catalizadores  $\text{K/CeO}_2$  y  $\text{Ba,K/CeO}_2$ . El  $\text{K/CeO}_2$  es un excelente catalizador para la combustión del hollín. El  $\text{CeO}_2$  es conocido como un buen catalizador de oxidación, debido a la movilidad que presentan sus vacancias, y a su capacidad de cambiar fácilmente su estado de oxidación, tomando valores que varían entre +3 y +4. El potasio por su parte, también presenta cierta actividad para la oxidación de materiales carbonosos, debido en gran parte al bajo punto de fusión y consecuente alta movilidad que presentan algunos de sus compuestos (nitrato, hidróxido). Esta alta movilidad aumenta la probabilidad de contacto entre el catalizador y el hollín, lo cual es un factor decisivo en cuanto a una buena actividad catalítica para este tipo de reacción, donde deben contactarse la fase sólida catalizador con la fase sólida hollín. Existe un efecto sinérgico entre  $\text{K}$  y  $\text{CeO}_2$ , ya que el catalizador  $\text{K/CeO}_2$  es considerablemente más activo que ambos componentes del mismo actuando de manera individual. Con el propósito de que el catalizador, además de ser activo para la combustión del hollín, sea capaz de atrapar  $\text{NO}_x$  se agregó  $\text{Ba}$  a la formulación catalítica. El  $\text{Ba}$  es el elemento de elección comúnmente usado para este fin, ya que el mismo forma fácilmente compuestos de tipo nitrito y fundamentalmente nitrato, los cuales, en función de las condiciones de operación, pueden liberarse del catalizador bajo la forma de  $\text{NO}_x$  o bien bajo la forma deseable de  $\text{N}_2$ . También se agregó  $\text{Co}$  a la formulación catalítica:  $\text{Ba,K,Co/CeO}_2$ , ya que cuando este catalizador funciona como trampa de  $\text{NO}_x$ , forma compuestos tipo nitro, inestables, los cuales, en presencia de un agente reductor, descomponen a  $\text{N}_2$  a una temperatura satisfactoriamente baja. Esta característica hace que estos catalizadores sean muy adecuados para funcionar como trampas de  $\text{NO}_x$ . En el caso del segundo grupo de catalizadores:  $\text{K/La}_2\text{O}_3$ , también existe un efecto sinérgico entre  $\text{K}$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  para la oxidación del hollín. Por su parte, el  $\text{La}_2\text{O}_3$  también cumple la función de actuar como trampa de  $\text{NO}_x$ . Ambos grupos de catalizadores, resultaron ser satisfactoriamente

activos en la reacción de combustión de hollín, y a su vez, son altamente selectivos hacia  $\text{CO}_2$ .

Debido a las condiciones reales de trabajo en las que se encontrarían estos catalizadores, además de ser activos, deben ser estables frente a concentraciones relativamente altas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  y frente a eventuales aumentos localizados de temperatura. En este trabajo se estudió fuertemente la estabilidad de los mencionados catalizadores frente a estas condiciones de trabajo. En general, los catalizadores estudiados resultaron ser relativamente estables frente a estas condiciones, aunque la presencia de  $\text{SO}_2$  conduce eventualmente a la desactivación, con formación de compuestos tipo sulfato. Por tal motivo, se analizaron estrategias de regeneración, siendo la más satisfactoria a corto plazo, aquella que incluye la reacción de determinados sulfatos formados en el catalizador con  $\text{NO}_x$ . Sin embargo, la regeneración es un tema que todavía requiere de mayor investigación.

El  $\text{La}_2\text{O}_3$  es un material sumamente complejo de estudiar, ya que el mismo, en contacto con  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  ambientes, forma rápidamente numerosos compuestos superficiales y volumétricos. A su vez, los cambios de fase que experimenta este catalizador se ven reflejados en cambios de actividad. La gran variabilidad que presentan estos catalizadores indujo a estudiar aspectos relacionados con el mecanismo de la reacción de combustión de hollín en presencia de catalizadores  $\text{K/La}_2\text{O}_3$ . Finalmente, se propuso un posible mecanismo de reacción.

En la parte final de este trabajo, como aplicación, se analizó la ventaja de emplear catalizadores de lantano frente a un eventual disparo de la reacción de combustión. La combustión exotérmica del hollín ocurre en simultáneo con cambios de fase endotérmicos en el catalizador, consumiendo estos últimos parte del calor liberado durante la combustión. Es así como la gran complejidad de este tipo de catalizadores constituye una gran ventaja frente a un eventual disparo de la reacción que podría ocurrir al acumularse una importante cantidad de hollín sobre el filtro catalítico.

# ÍNDICE

	Página
<b>OBJETIVOS DE LA TESIS</b>	1
<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN</b>	
1.1 Problemática	3
1.2 Definiciones	12
1.3 Legislaciones	13
1.4 Estrategias para la reducción de emisiones de motores diesel	15
1.4.1 Estrategias para la eliminación de CO, hidrocarburos y la fracción orgánica soluble de la masa total de particulado	15
1.4.2 Estrategias para la eliminación de hollín de diesel	16
1.4.3 Estrategias para la eliminación simultánea de hollín y NO <sub>x</sub> (CRT)	17
1.4.4 Estrategias para la eliminación de NO <sub>x</sub>	18
Estado del arte sistemas catalíticos para la eliminación de contaminantes en motores diesel:	
1.5 Sistemas catalíticos para la combustión de hollín de diesel	20
1.5.1 Óxidos metálicos simples soportados	21
1.5.2 Combinación de óxidos metálicos y alcalinos soportados	22
1.5.3 Incorporación de los componentes activos al hollín	22
1.5.4 Área de contacto hollín –catalizador	23
1.5.5 Participación de los diferentes componentes activos en el mecanismo de reacción	25
1.5.6 Incorporación de compuestos alcalinos y su rol en el mecanismo de reacción	27
1.5.7 Óxidos mixtos tipo perovskita	34
1.5.8 Soportes	35
1.6 Influencia del SO <sub>2</sub>	36
<b>CAPÍTULO II: EXPERIMENTAL</b>	
2.1 Preparación de los catalizadores	60
2.2 Preparación del hollín	62

2.3 Pretratamientos de los catalizadores	63
2.3.1 Tratamientos térmicos	63
2.3.2 Tratamiento en aire húmedo	63
2.3.3 Tratamiento con agua (“lavado”)	65
2.3.4 Tratamiento en (CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O)	65
2.3.5 Tratamiento en SO <sub>2</sub>	66
2.4 Medida de la Actividad Catalítica para la combustión de hollín	67
2.4.1 Oxidación a Temperatura Programada (TPO)	67
2.4.1.1 TPO en presencia de agua	68
2.4.2 Reacción a Temperatura Programada en presencia de CO <sub>2</sub>	68
2.4.3 Reacción a Temperatura Programada en presencia de NO <sub>x</sub>	69
2.4.4 Reacción isotérmica en reactor de lecho fijo	69
2.5 Microbalanza	70
2.5.1 Adsorción de NO <sub>x</sub>	70
2.5.2 Adsorción de CO <sub>2</sub>	70
2.6 Reducción a temperatura Programada (TPR)	70
2.7 Desorción a Temperatura Programa (TPD)	71
2.7.1 Desorción a Temperatura Programa previa adsorción de CO <sub>2</sub>	71
2.8 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)	71
2.9 Análisis Termogravimétrico (TGA)	72
2.10 Determinación de Selectividad a CO <sub>2</sub>	72
2.11 Caracterización de los catalizadores	72
2.11.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	72
2.11.2 Difracción de Rayos X (DRX)	73
2.11.3 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)	73
2.11.4 Pulsos de alta frecuencia de CO <sub>2</sub>	73
2.11.5 Superficie específica BET	74
2.12 Análisis Químicos	75
2.12.1 Determinación de K mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (A.A.)	75
2.12.2 Determinación de S	75

### **CAPÍTULO III: COMPARACIÓN DE CATALIZADORES PARA LA COMBUSTIÓN DEL HOLLÍN: INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES**

3.1 Introducción	77
3.2 Experimental	86
3.3 Resultados y Discusión	88
3.3.1 Tipo de reactor	88
3.3.2 Reproducibilidad	89
3.3.3 Verificación de control químico	90
3.3.4 Verificación de la ausencia de runaway	91
3.3.5 Verificación de que todas las partículas de hollín están en contacto con catalizador	94
3.3.6 Efecto del tiempo de mezclado catalizador-hollín	95
3.3.7 Efecto del modo de contacto: ‘contacto íntimo’ versus ‘contacto flojo’	96
3.4 Conclusiones	97
3.4.1 Conclusiones acerca de las verificaciones realizadas	97
3.4.2 Conclusiones acerca del problema del contacto catalizador-hollín	97

### **CAPÍTULO IV: ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES Ba,K/CeO<sub>2</sub> PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN DE DIESEL**

4.1 Introducción	101
4.2 Experimental	103
4.3 Resultados y Discusión	109
4.3.1 Aspectos relacionados con los componentes individuales del catalizador. Influencia de la composición, de los precursores utilizados, estabilidad con el tiempo. Aspectos mecánicos	109
Conclusiones acerca del catalizador BaK/CeO <sub>2</sub> fresco	138
4.3.2 Estabilidad Térmica	139
4.3.3 Estabilidad en atmósfera húmeda	147
4.3.4 Estabilidad en presencia de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O	157
4.3.4.1 Actividad en presencia de CO <sub>2</sub>	159

4.3.5 Estabilidad en presencia de SO <sub>2</sub>	160
4.3.5.1 Antecedentes acerca de la regeneración del catalizador envenenado con SO <sub>2</sub>	172
4.3.5.2 Ensayos preliminares de regeneración	174
Conclusiones acerca de la estabilidad del catalizador BaK/CeO <sub>2</sub>	179
4.3.6 Interacción del catalizador BaK/CeO <sub>2</sub> con NO <sub>x</sub>	180
4.3.6.1 Actividad del catalizador BaK/CeO <sub>2</sub> en presencia de NO <sub>x</sub>	184
4.3.6.1.1 Experiencias isotérmicas en reactor de lecho fijo	184
4.3.6.1.2 Reacción a temperatura programada en presencia de NO + O <sub>2</sub>	185
4.3.6.2 Actividad y estabilidad del BaK/CeO <sub>2</sub> frente al SO <sub>2</sub> en presencia de grandes concentraciones de NO <sub>x</sub>	189
4.3.6.2.1 Interacción con NO <sub>x</sub> de Ba/CeO <sub>2</sub> , K/CeO <sub>2</sub> y BaK/CeO <sub>2</sub> tratados en SO <sub>2</sub>	189
4.3.6.2.2 Combustión catalítica en O <sub>2</sub> /He de hollín con los catalizadores Ba,K/CeO <sub>2</sub> nitrado y sulfatado	199
4.3.6.2.3 Combustión catalítica de hollín en O <sub>2</sub> +NO con los catalizadores Ba,K/CeO <sub>2</sub> fresco y sulfatado	203
4.3.6.2.4 Oxidación de hollín en ausencia de O <sub>2</sub> en la alimentación	207
4.3.6.2.5 Discusión acerca de la combustión de hollín en distintas atmósferas	208
Conclusiones acerca de la interacción del catalizador con NO <sub>x</sub>	209
4.3.7 Agregado de Co	211
4.3.7.1 Introducción	211
4.3.7.1.1 Performance del catalizador BaKCo/CeO <sub>2</sub> como trampa de NO <sub>x</sub>	211
4.3.7.1.2 Estabilidad de las especies nitrato bajo atmósfera reductora	214
4.3.7.2 Preparación, caracterización y medida de actividad de catalizadores BaKCo/CeO <sub>2</sub>	215
4.3.7.3 Estabilidad térmica del catalizador BaKCo/CeO <sub>2</sub>	219
4.3.7.4 Estabilidad frente al SO <sub>2</sub> de catalizadores BaKCo/CeO <sub>2</sub>	220
4.3.7.5 Reacción del hollín con las especies NO <sub>x</sub> adsorbidas	225
Conclusiones acerca del agregado del Co	228

## **CAPÍTULO V: ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN DE DIESEL**

5.1 Introducción	233
5.2 Experimental	233
5.3 Resultados y Discusión	238
5.3.1 Actividad para la combustión del hollín y caracterización del catalizador K/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	238
5.3.2 Verificación de la existencia de dos máximos de combustión en el perfil de TPO	242
5.3.2.1 Posibles causas de la existencia de dos máximos ¿de combustión? en los perfiles de oxidación a temperatura programada	243
5.3.2.2 Asignación de los máximos del perfil de TPO	245
5.3.3 Aspectos mecanísticos	248
5.3.3.1 Evolución del perfil de TPO con el tiempo	248
5.3.3.1.1 Catalizador fresco versus catalizador envejecido	248
5.3.3.1.2 Catalizador recién preparado	249
5.3.3.2 Catalizadores envenenados con SO <sub>2</sub>	250
5.3.3.3 Catalizadores tratados con NO <sub>x</sub>	250
5.3.3.4 Diferentes precursores de potasio	251
5.3.3.5 Efecto de la relación catalizador-hollín y del envejecimiento del catalizador	252
5.3.3.6 Experiencias de Pulsos de CO <sub>2</sub>	254
5.3.3.6.1 Pulsos de CO <sub>2</sub> sin previo calentamiento	254
5.3.3.6.2 Pulsos de CO <sub>2</sub> con previo calentamiento a 620°C	254
5.3.3.6.3 Pulsos de CO <sub>2</sub> sin previo calentamiento sobre el catalizador envejecido, sobre el catalizador tratado con NO <sub>2</sub> , y sobre el catalizador recién preparado	258
5.3.3.7 Difracción de Rayos X	259
5.3.3.8 Espectroscopía Infrarroja	261
5.3.3.9 Discusión acerca de aspectos mecanísticos	267
5.3.3.10 Conclusión acerca del mecanismo de reacción	278

5.3.4 Influencia de la composición y estabilidad con el tiempo para diferentes precursores de potasio	279
5.3.5 Estabilidad térmica	285
5.3.6 Estabilidad frente al aire húmedo	286
5.3.7 Estabilidad frente al agua a temperatura ambiente	287
5.3.8 Actividad en presencia de agua	288
5.3.9 Adsorción de CO <sub>2</sub>	289
5.3.10 Actividad en presencia de CO <sub>2</sub>	291
5.3.11 Estabilidad frente al (CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O)	291
5.3.3.12 Interacción del catalizador K/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con NO <sub>x</sub>	294
5.3.3.13 Actividad del catalizador K/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en presencia de NO <sub>x</sub>	297
5.3.3.14 Envenenamiento del catalizador con SO <sub>2</sub> . Intentos de regeneración	299
5.3.3.15 Tratamiento con NO <sub>x</sub> de los catalizadores envenenados con SO <sub>2</sub>	308
5.3.16 Conclusiones sobre la estabilidad del catalizador K/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	314

## **CAPÍTULO VI: VENTAJAS DEL USO DEL LANTANO FRENTE AL DISPARO DE LA REACCIÓN**

6.1 Introducción	318
6.2 Experimental	318
6.3 Resultados y Discusión	319
Calores evolucionados durante la combustión de hollín y Actividad en condiciones de un eventual disparo de la reacción	319
6.4 Conclusiones	331

## **CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES**

### **ANEXOS**

Anexo I: Características del material particulado	340
Anexo II: Mecanismos de la reacción de oxidación de hollín	351
Anexo III: Filtros para material particulado de motores diesel	372
Anexo IV: Procesos de regeneración de filtros para material particulado de motores diesel	381

Anexo V: Sistemas catalíticos para la eliminación simultanea de hollín y NO <sub>x</sub>	399
Anexo VI: Sistemas catalíticos para la eliminación de NO <sub>x</sub>	413

## OBJETIVOS DE LA TESIS

La emisión de contaminantes contenidos en los gases de escape de motores de combustión interna constituyen una de las principales fuentes de contaminación ambiental. Por este motivo hace varios años que se viene trabajando intensamente en el desarrollo de tecnologías para el control de estas emisiones. En los motores nafteros se han desarrollado catalizadores muy eficientes para la eliminación de monóxido de carbono, hidrocarburos, y óxidos de nitrógeno. En cambio, para los motores diesel, los desarrollos son más incipientes, y no se ha logrado aún desarrollar catalizadores suficientemente activos para eliminar el material particulado generado en este tipo de motores, así como tampoco para los óxidos de nitrógeno.

En este trabajo se pretende contribuir al entendimiento de los fenómenos superficiales que ocurren en sistemas catalíticos seleccionados para operar en la eliminación de hollín y de óxidos de nitrógeno. Se trabaja con los siguientes catalizadores:

- soportados en  $\text{CeO}_2$ , promovidos con potasio, bario, y cobalto.
- soportados en  $\text{La}_2\text{O}_3$ , promovidos con potasio.

◆ En el estudio con los catalizadores soportados en  $\text{CeO}_2$ , se plantea como objetivos: estudiar detalladamente el efecto de la composición en la actividad.

- estudiar detalladamente la estabilidad del catalizador, incluyendo el efecto de las siguientes variables, que se analizarán individualmente y acopladas:
  - temperatura
  - agua en fase gas o líquida a baja temperatura
  - dióxido de carbono
  - dióxido de azufre
  - óxido de nitrógeno

En el estudio se pretende determinar las modificaciones superficiales y estructurales que se produzcan como consecuencia de la acción de estas variables.

- aportar evidencias que contribuyan a proponer y validar mecanismos de reacción, para la oxidación de hollín.
  - aportar evidencias que contribuyan al entendimiento y mejoramiento del funcionamiento del catalizador como trampa de nitrógeno.
- 
- ◆ En el estudio con los catalizadores soportados en  $\text{La}_2\text{O}_3$ , se plantea como objetivo un estudio similar al realizado con  $\text{CeO}_2$ , incluyendo estudios de actividad y estabilidad en diferentes atmósferas. No obstante, y dada la extrema complejidad de la química superficial del lantano, se pretende llegar a obtener suficiente información como para realizar propuestas razonablemente consistentes, respecto de los cambios fisicoquímicos que tienen lugar en estos catalizadores en diferentes condiciones. Se espera también poder contribuir con evidencias adicionales respecto del mecanismo de reacción, de manera de ampliar la base de materiales sobre los que se pone a prueba un dado mecanismo.
  - ◆ Explorar la regenerabilidad de ambos catalizadores, luego de su exposición a compuestos azufrados.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Problemática

En 1997, muchos países industrializados adoptaron el protocolo de Kioto cuyo objetivo principal es la reducción de la producción de gases de efecto invernadero. Se privilegió esencialmente al CO<sub>2</sub>, que es ampliamente producido por los vehículos. Debido a esto, muchos fabricantes de automóviles deberán reducir el consumo de combustible de los vehículos para alcanzar una producción de CO<sub>2</sub> de 140 g/Km en el año 2008 (1).

En este contexto, es decir, a los fines de reducir los gases de efecto invernadero, la situación ideal sería reemplazar el uso de combustibles fósiles por fuentes de energía renovable. Sin embargo, mirando hacia un futuro cercano, consideraciones de índole económica establecen que los combustibles fósiles seguirán en uso al menos por algunas décadas.

La economía de combustible del motor diesel es mejor que la del motor ciclo Otto (motor a naftas). Dependiendo de las condiciones de conducción, el primero (motor de mezcla pobre: baja relación combustible/aire) puede disminuir el consumo de combustible hasta un 30% comparado con el segundo (motor de mezcla estequiométrica de combustible/aire) (2). Debido a esto se espera que el número de vehículos impulsados con diesel crezca en el futuro (3).

Aunque en el pasado se aceptaba que los gases de escape de un motor diesel eran limpios en comparación con los de un motor Otto, esto cambió después de la introducción de catalizadores de tres vías. La cantidad de NO<sub>x</sub> y hollín emitidos por motores diesel es mucho mayor que la cantidad de los mismos emitida por motores Otto equipados con convertidores catalíticos. Los catalizadores de tres vías se utilizan para reducir las emisiones de monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno de vehículos impulsados por motores ciclo Otto. Estos catalizadores están basados en metales preciosos, frecuentemente se usa una combinación de Pt y Rh. Un catalizador de tres vías sólo funciona si la concentración de oxígeno en los gases de escape es baja, como en el caso de los vehículos impulsados por ignición con chispa. La concentración de oxígeno en el escape de un diesel es mucho más alta, a menudo superior al 10%. Además, las concentraciones de monóxido de carbono y de hidrocarburos no quemados son muy bajas.

Por lo tanto, los catalizadores de tres vías no son adecuados para escapes de diesel.

Al presente, hay muchos métodos exitosos para la reducción de emisiones de motores a naftas. Sin embargo, hasta el momento no se ha presentado ningún sistema completo para la reducción de emisiones provenientes de motores diesel. Debido a las características del proceso de combustión diesel, las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos son relativamente bajas, comparadas con las correspondientes para los motores nafteros (3). Pero las emisiones de óxidos de nitrógeno y hollín (particulado carbonoso) son una seria amenaza, teniendo un fuerte impacto en la salud humana y en el medio ambiente.

En general los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), son emitidos principalmente por fuentes de transporte y otras fuentes industriales y contribuyen significativamente a una variedad de problemas medioambientales (4): el nivel de ozono de la tierra, estos óxidos en combinación con hidrocarburos producen el smog fotoquímico bajo la influencia de la luz solar, la formación de lluvia ácida y la resultante acidificación de los sistemas acuáticos, y la degradación de la visibilidad atmosférica general. En presencia de aire, el NO es oxidado a  $\text{NO}_2$ , con rápida conversión a altas concentraciones, y aceleradamente en presencia de luz solar e hidrocarburos provenientes de gasolina no quemada. Este óxido es venenoso para el sistema respiratorio provocando infección pulmonar y alergias respiratorias, ya que es capaz de difundir a través de las células alveolares y de los capilares de los pulmones y dañar su estructura por ser propensos a la oxidación (5). La deforestación del hemisferio norte por la contaminación es considerada uno de los más importantes problemas ecológicos. Aunque la responsabilidad puede ser dirigida hacia varios sectores, la lluvia ácida es el principal contribuyente (6). En este proceso los óxidos de nitrógeno juegan un rol influyente en la fotoquímica que ocurre tanto en la estratósfera como en la tropósfera (7). Las lluvias ácidas usualmente se forman en las nubes, un lugar donde los óxidos de nitrógeno reaccionan con agua, oxígeno y otros oxidantes. Estos compuestos son transformados en  $\text{HNO}_3$ , que luego acidifica la lluvia, nieve o niebla debido a su alta solubilidad en agua. Los óxidos de nitrógeno también contribuyen a la contaminación fotoquímica ya que promueven la formación de ozono. Por todas estas razones, las emisiones de  $\text{NO}_x$  deben ser controladas.

Algunas partículas de hollín son muy pequeñas y fácilmente alcanzan el tejido pulmonar durante la inhalación. Las partículas más pequeñas pueden penetrar y depositarse

en los alvéolos pulmonares (8). Ya que estas partículas contienen grandes cantidades de hidrocarburos adsorbidos, muchos de los cuales son altamente mutagénicos, estas emisiones tienen un decidido impacto sobre la salud humana (9, 10). El hollín irrita ojos y nariz y agrava problemas respiratorios (11). Esto ha sido directamente asociado con un incremento del riesgo de muerte prematura por cáncer. Los investigadores estiman que decenas de miles de personas mueren cada año como resultado de envenenamiento con hollín. La Internacional Agency for Research on Cancer clasifica a los gases de escape de diesel como un probable cancerígeno humano, y la US Environmental Agency propuso la misma clasificación. Saracco y col. (12) reportaron que los efectos carcinogénicos están relacionados con hidrocarburos aromáticos policíclicos y nitrocompuestos adsorbidos sobre la superficie de las partículas. Especialmente peligrosas para la salud humana son las partículas de tamaño menor a 2.5  $\mu\text{m}$ . Para enero del 2000, el máximo nivel admitido para las emisiones de particulado de diesel (hollín) era de 0.04 g/km. Para el año 2005 se fijaron límites más severos (0.025 g/km). Las partículas grandes ocasionan el ensuciamiento de viviendas urbanas y tienen una significativa contribución al calentamiento global (partículas que se depositan sobre el hielo ártico disminuyen el albedo del hielo conduciendo a una mayor absorbancia de UV y al consecuente aumento de las velocidades de derretimiento de los hielos) (13). Se piensa que las partículas son primeramente de naturaleza carbonosa aunque también se reportó que se forman usando especies sulfatos como sitios de nucleación (14).

El control catalítico de las emisiones de partículas carbonosas provenientes de la combustión de combustibles pesados (diesel y fuel oil) y carbón es cada vez más atractivo en vista de los parámetros cada vez más estrictos para la preservación del medioambiente (15). La eliminación, o al menos la reducción de las emisiones de partículas carbonosas en el ambiente se puede lograr mediante dos formas complementarias: la reducción de su formación durante la combustión (16) y su eliminación a la salida del motor combustor (17, 18). Mientras la primera forma puede ser mejor como una solución a largo plazo, la segunda aparece como promisorio para mediano y corto plazo. Según esta segunda forma, las partículas de la corriente gaseosa son separadas mediante un filtro ubicado en la cañería de escape, usando un sistema de post-tratamiento tal como un monolito cerámico (19). Para prevenir la caída de presión, se deben remover periódicamente las partículas de hollín acumuladas en el filtro. La regeneración del filtro se podría realizar ex-situ, es decir,

periódicamente, se debería extraer el filtro de la cañería de escape y efectuar la operación correspondiente de regeneración. Sin embargo, y a los fines de evitar la operación de desmonte del filtro, la situación ideal sería poder lograr la regeneración del filtro in-situ, y mejor aún, poder realizarla de manera continua, es decir, durante el funcionamiento del motor. La temperatura media cercana al caño de escape de un vehículo de carga liviana (light-duty diesel) está en el rango de 140 a 250°C. Sin embargo, una trampa de partículas no estará directamente detrás del manifold, sino después del turbocomprimido, y debido a esto experimentará una temperatura menor aún. Como la temperatura de combustión del hollín es mucho más alta que la temperatura de operación del caño de escape, o bien se debe aumentar la temperatura en el mismo, o se debe disminuir la temperatura de la combustión del hollín. Dadas las condiciones extremas necesarias para lograr la combustión completa de las partículas, el paso regenerativo puede causar la falla del filtro por fusión o ruptura cuando se acumulan grandes cantidades de partícula sobre el mismo. Estos problemas pueden ser solucionados mediante el empleo de un catalizador que baje la temperatura de ignición del carbón, permitiendo regeneraciones del filtro más frecuentes y a menores temperaturas.

La temperatura de combustión de las partículas de hollín, entonces, se puede disminuir por adición de un catalizador de oxidación en forma de aditivo de combustible (compuestos organo-metálicos) (20), haciendo un spray de una solución de sal metálica sobre el hollín acumulado (21) o por impregnación de las paredes del filtro con un catalizador de oxidación (22). Debido a logística y posibles problemas ambientales relacionados con las dos primeras opciones, la última opción es la forma más deseable de aplicar un catalizador para la oxidación del hollín (23).

Otra opción para quemar las partículas de hollín consiste en utilizar un catalizador que no actúe directamente sobre el hollín sino que su función sea oxidar el NO a NO<sub>2</sub>, y aprovechar este último como un oxidante del hollín. Así, un proceso promisorio para la eliminación de hollín y NO<sub>x</sub> es su eliminación simultánea, esto es, la reducción de NO<sub>x</sub> mediante el hollín en una atmósfera oxidante, usando trampas de hollín catalíticas (24). Aunque este método involucra muchas dificultades tecnológicas (el desarrollo de trampas eficientes y estables térmicamente, el contacto entre el catalizador y el hollín entrampado, etc), se considera que el desarrollo de un catalizador activo es una etapa esencial.

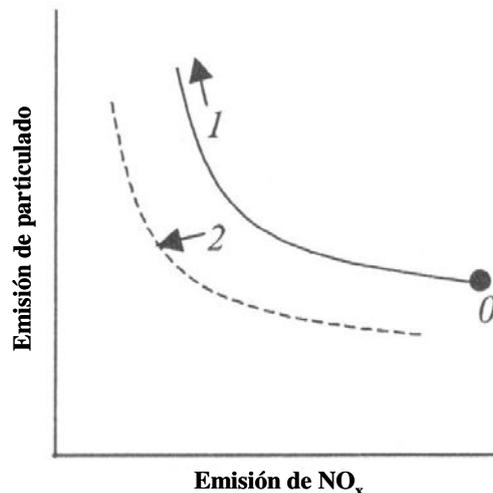
En caso de no emplear la opción de eliminación simultánea de hollín y NO<sub>x</sub>, se

debe buscar una manera de eliminar o reducir la cantidad de  $\text{NO}_x$  que son emitidos por el motor diesel. Existen varias alternativas.

Entre los procesos propuestos para remover el NO de los gases de escape, la descomposición catalítica de NO en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  sin agentes reductores ( $2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ ) es el más simple. Sin embargo esta reacción está desfavorecida por el exceso de  $\text{O}_2$  en estas corrientes gaseosas. La reducción catalítica de NO mediante hidrocarburos (u otros reductores) en presencia de oxígeno en exceso (Reducción Catalítica Selectiva) es considerada más practicable para la remoción de  $\text{NO}_x$  emitidos de motores diesel. Aunque se reportaron muchas formulaciones en cuanto al desarrollo de catalizadores capaces de reducir los  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$  via diferentes agentes reductores en una atmósfera oxidante (25-27) parece poco probable que se alcancen los límites impuestos por las regulaciones usando estos sistemas reaccionantes (28). Un concepto interesante en el que se ha focalizado la investigación de la eliminación de NO en este tipo de corrientes gaseosas es en una operación en dos etapas. Inicialmente los  $\text{NO}_x$  son atrapados por un adsorbente efectivo, y luego de su posterior liberación son reducidos. Para esta segunda etapa, se han desarrollado muchos métodos incluyendo una técnica en la cual los  $\text{NO}_x$  almacenados son reducidos durante excursiones ricas en combustibles (29,30); otro método consiste en la recirculación (*EGR*), donde los  $\text{NO}_x$  liberados ya sea térmicamente o por presión son recirculados a la cámara de combustión para ser consumidos por los procesos de combustión (31). En ambos casos, el punto crucial es la eficiencia del material adsorbente. En general, este material debería tener una alta capacidad de atrapar los  $\text{NO}_x$ , una alta selectividad hacia  $\text{NO}_x$  en una mezcla compleja de gases de escape, una temperatura de desorción suficientemente baja para que el proceso sea aprovechable con una entrada de energía tan baja como sea posible y finalmente, una necesidad esencial, una alta resistencia al envenenamiento con  $\text{SO}_2$ .

Un método ideal para la eliminación del material particulado diesel (hollín) consistiría en reducir su formación (32). Sin embargo, si se hacen ajustes en el motor para reducir la formación del hollín, esto tendrá su impacto en otros procesos que se llevan a cabo en los cilindros, y por lo tanto estos ajustes sólo serán aceptables si se logra compensar los otros cambios laterales producidos en el proceso de combustión. Se hace referencia a estas consideraciones como *efectos de compromiso (trade-off effects)*. La Figura 1 muestra curvas esquemáticas de estos efectos de compromiso para las emisiones de  $\text{NO}_x$  y de

material particulado.



**Fig. 1:** Curvas de compromiso esquemáticas para  $\text{NO}_x$  y material particulado: 0: caso base; 1: curva de compromiso al aumentar la EGR y retardar el tiempo de inyección; 2: curva de compromiso desplazada al combinar mayores presiones de inyección y EGR enfriada.

Empezando con un motor sin EGR (recirculación de los gases de escape) y con tiempos de inyección estándares, las emisiones de  $\text{NO}_x$  pueden ser disminuidas aumentando la velocidad de recirculación (EGR) o retardando el tiempo de inyección. Sin embargo, estas medidas incrementan las emisiones de material particulado. Otras medidas, como la reducción del consumo de combustible, mayores presiones de inyección y EGR enfriada, desplazan la curva, pero el efecto de compromiso aún está presente (33).

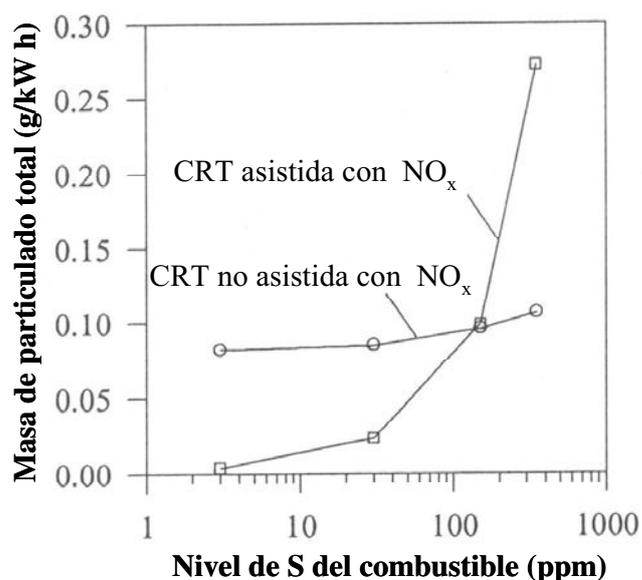
Resumiendo, las emisiones de óxidos de nitrógeno o de particulado pueden ser reducidas a través de modificaciones en el motor. Pero las medidas tomadas para reducir las emisiones de particulado siempre resultan en un incremento de las emisiones de óxidos de nitrógeno y viceversa. Wade y col. (34) estudiaron y modelaron los procesos durante la combustión que conducen a la producción de partículas de hollín y óxidos de nitrógeno y pudieron predecir qué modificaciones del motor disminuirían las emisiones de óxidos de nitrógeno y de partículas de hollín. Sin embargo, para reducir estas emisiones a niveles aceptables es necesario la incorporación de algún tratamiento de los gases de escape.

Como se ha mencionado anteriormente, otro proceso a considerar para el control de la eliminación del material particulado diesel (hollín) es la oxidación catalítica. Los componentes catalíticos se pueden incorporar a las paredes de los filtros-trampas de  $\text{NO}_x$ .

Además de ser activo, el catalizador para los gases de escape del motor diesel debe cumplir otras características. Entre ellas, debe ser estable en presencia de altas concentraciones de  $\text{CO}_2$ , agua y ciertos niveles de  $\text{SO}_2$ . El  $\text{SO}_2$  está inevitablemente presente entre los productos de combustión. Es sabido que el  $\text{SO}_2$  es responsable de la desactivación de muchas formulaciones catalíticas.

La selectividad de los catalizadores de oxidación aplicados en gases de escape de motores diesel es un parámetro crítico (32). Los productos de reacción preferidos son  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Se puede hablar de selectividad de sustratos y selectividad de productos. Con respecto a la selectividad de sustratos, los catalizadores de oxidación deberían oxidar el hollín, los hidrocarburos y el  $\text{CO}$ , pero no el  $\text{SO}_2$ . Cuando este último es convertido, reacciona con agua formándose ácido sulfúrico, el cual se suma al material particulado total.

Para la trampa de regeneración continua asistida con  $\text{NO}_x$  (CRT), la formación de ácido sulfúrico es tan crítica que hasta el momento se ha desacelerado su entrada al mercado. La Figura 2 muestra el material particulado total emitido en función del nivel de azufre del combustible, para un motor operando con y sin CRT. El incremento en el material particulado total para mayores niveles de azufre se atribuye al incremento de la fracción de sulfato (35).



**Fig. 2:** Material particulado total emitido en función del nivel de azufre del combustible, para un motor operando con y sin CRT.

Al hablar de selectividad de productos se hace referencia a los productos indeseables  $N_2O$ ,  $NO_2$ , dioxinas, dibenzofuranos e hidrocarburos parcialmente oxidados.

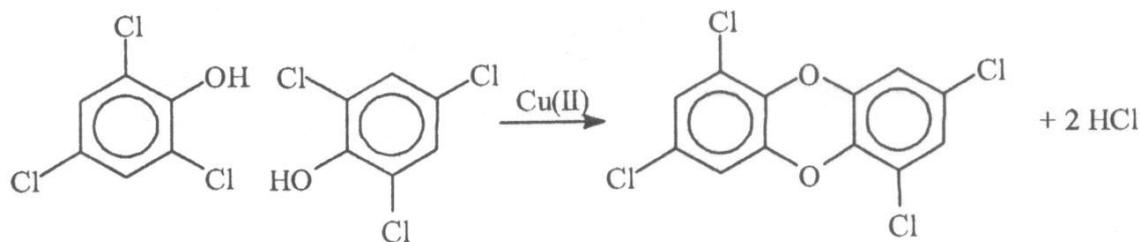
Shangguan y col. (36) reportaron que  $CuFeO_4$  podría ser un catalizador promisorio para la eliminación simultánea de hollín y  $NO_x$ . Ellos encontraron reducción de  $NO_x$ , pero además de  $N_2$  también se produjo cierta cantidad de  $N_2O$  (gas de efecto invernadero), lo cual es indeseable. También se encontró formación de  $N_2O$  con reactores de plasma (ver Anexo IV ).

La trampa de regeneración continua asistida con  $NO_x$  (CRT) usa  $NO_2$  para la oxidación del hollín, sin producir  $NO_x$  adicional. Los reactores de plasma térmico y no térmico también pueden producir  $NO_2$  para la combustión del hollín. En algunos casos, sin embargo, causan una producción neta de  $NO_x$ , la cual es, por supuesto, altamente indeseable.

Los incineradores municipales y el tráfico son las principales fuentes de dioxinas y dibenzofuranos altamente tóxicos. Una gran proporción de esta producción se debe a los motores diesel de tráfico pesado, los cuales contribuyen 20 veces más que los vehículos de pasajeros (37). La formación de dibenzodioxinas es un proceso de tres etapas (38). Primeramente se forma  $Cl_2$  a partir de  $HCl$  y  $O_2$ , segundo se forman aromáticos clorados como resultado de reacciones de sustitución con cloro, y tercero, se forman dioxinas debido a la condensación de clorofenoles, como se muestra en la Figura 3. La presencia de  $Cu(II)$  es altamente indeseable porque mejora las reacciones de condensación (38). Neeb (39) y Cics-Ross y col. (40) investigaron el efecto de aditivos de cobre en la composición de los gases de escape de diesel. Ambos descubrieron un significativo incremento en los niveles de dioxinas cuando se usó aditivo de cobre. Neeb comparó aditivos de cobre con aditivos de hierro y de cerio. Encontró que al usar aditivos de cobre, la concentración de dibenzodioxinas y dibenzofuranos aumentó cuatro órdenes de magnitud, mientras que no se observó ningún efecto al usar aditivos de hierro y de cerio.

Se reportó que los catalizadores de oxidación de flujo pasante (*flow-through diesel oxidation catalysts*) incrementan la actividad mutagénica de una fracción de hidrocarburos que se oxidan sólo parcialmente (41). Afortunadamente, el incremento relativo observado se compensa con la reducción absoluta en la concentración de hidrocarburos.

Si bien existen legislaciones restrictivas acerca de la masa total de particulado (TPM) emitida por un motor diesel, hay cierta preocupación acerca de lo que la legislación



**Fig. 3:** Formación de la molécula de dibenzodioxina por condensación catalizada con Cu(II).

exige (o no exige) (32). Las preocupaciones están dirigidas a las nanopartículas y a compuestos no regulados. El hecho de que en los últimos años las legislaciones introducidas hayan impulsado las tecnologías de reducción de emisiones en la dirección correcta es dudoso. Desafortunadamente, la reducción de la masa de particulado puede ir acompañada de un dramático incremento en el número de nanopartículas (42). Un posible mecanismo para esto se mostrará más adelante. Se piensa que las nanopartículas son la fracción más peligrosa del material particulado diesel (43), aunque sólo hacen una pequeña contribución a la masa total de particulado. Legislar el número de partículas implicará muchos problemas prácticos debido a que es difícil llevar a cabo medidas de número de partículas. Si, en una legislación futura, el número de partículas reemplaza la masa de partículas, los motores a gasolina pueden quedar involucrados en el problema de las partículas, ya que algunos vehículos a gasolina, incluso aquellos equipados con catalizadores de tres vías, emiten un número de partículas similar al que emiten los motores diesel (44). La noción de regular el número de partículas también puede ser “simplista”. Bagley y col. (45) encontraron que, independientemente del motor y de la división de postratamiento implementada, el uso de un combustible de bajo azufre condujo a una reducción del 90% en el número de partículas. Sin embargo, la mutageneidad de la partícula incrementó significativamente, debido a que el cambio a combustible de bajo azufre a su vez fue acompañado de otros cambios en la composición del combustible. La mejor forma de legislar sería expresar la toxicidad del material particulado diesel. Este punto, entre otros, fue mencionado en el programa VERT (Verminderung der Emissionen von Realmaschinen im Tunnelbau) (46,47). Este programa hizo un estudio muy completo de trampas catalíticas. Se examinó la eficiencia de filtrado de la masa de particulado, la

eficiencia para partículas de 20 a 500 nm, la creación de nuevas partículas en la trampa, la modificación de la naturaleza de las partículas, los efectos de envejecimiento y la influencia del acondicionamiento, la creación de material particulado y la regeneración. Se reportó que el análisis gravimétrico es no específico con respecto a la composición química y propiedades de partícula (tales como tamaño y superficie) y, por lo tanto, no brinda información tóxicamente relevante (47). No se sabe si se desarrollarán métodos para medir la toxicidad del particulado diesel en una forma estandarizada relativamente simple antes de que se desarrollen métodos mejorados para la eliminación de particulado. Probablemente, la mejor política sea demandar emisiones con cero partículas. La filtración es la forma más promisorio, ya que ya se han reportado eficiencias de filtración mayores al 99% para partículas en el rango de 20 a 500 nm (46).

En la actualidad sólo existen proyectos para eliminar eficientemente el hollín y los NO<sub>x</sub>, en los cuales se propone la implementación de varias estrategias del tipo de las mencionadas en este capítulo. Mayormente, dichos proyectos apuntan a eliminar estos contaminantes en motores pesados (marinos, locomotoras) ([www.dieselnet.com](http://www.dieselnet.com)).

En el siguiente trabajo de tesis se analizan dos tipos de catalizadores. Ambos han sido formulados para quemar el hollín y simultáneamente funcionar como trampa de NO<sub>x</sub>. Para cada uno de ellos se analiza la estabilidad del catalizador en condiciones similares a aquellas en las que estará expuesto durante operación en un motor diesel. Específicamente se analiza la estabilidad frente a altas temperaturas, frente al agua, frente al SO<sub>2</sub>, y frente a concentraciones relativamente elevadas de CO<sub>2</sub>. También se analizan estrategias preliminares de regeneración del catalizador envenenado con SO<sub>2</sub>. Sobre el final se analiza la ventaja de usar uno de los soportes seleccionados frente a un eventual runaway térmico.

## 1.2 Definiciones

***Definición de material particulado diesel.*** Varios términos son usados para describir las partículas emitidas por los motores diesel.

*Material particulado diesel (diesel particulate matter).* Particulado significa hecho de partículas. Material particulado diesel es el término genérico para el material sólido que se origina en los gases de escape de un diesel. Debido a que la composición depende del

método de muestreo la US EPA definió el término “particulado diesel” como el material colectado del gas de escape de un diesel en un filtro de fibra de vidrio impregnado con PTFE, a una temperatura de entre 45 y 52°C (50).

*Hollín de diesel (diesel soot)*. Hollín de diesel es la parte carbonosa del material particulado diesel. Es la fracción que es oxidada durante la regeneración de un filtro de partículas diesel.

La EPA dividió el material total particulado (TPM) en las siguientes fracciones (50):

*Fracción extraíble con solvente (SEF) (solvent extractable fraction)*. La fracción que se puede extraer del TPM mediante varios solventes e incluye ambos tipos de solventes de extracción, orgánico e inorgánico.

*Fracción orgánica soluble (SOF) (soluble organic fraction)*. La fracción del TPM que es removida mediante extracción soxhlet con diclorometano.

*Fracción orgánica total extraíble (TOE) (total organic extract fraction)*. La fracción del TPM que se elimina mediante extracción soxhlet usando una mezcla binaria de 36:28 p/p de tolueno: etanol.

*Sulfatos solubles en agua (water soluble sulfates)*. Es la mayor fracción inorgánica extraíble en la muestra de particulado.

*Agua combinada (combined water)*. Es el agua que está químicamente combinada con ácido sulfúrico y con cualquier sulfato metálico hidrofílico que pueda estar presente en el TPM.

*Particulado de carbón residual (RCP) (residual carbon particulate)*. Es la masa de particulado calculada remanente después de remover la fracción orgánica total, la fracción sulfato y la fracción agua combinada.

### 1.3 Legislaciones

#### *Camiones y ómnibus*

Las emisiones estándares en Argentina para camiones, ómnibus y vehículos comerciales livianos (LCV) nuevos impulsados con diesel, se resumen en la Tabla 1 (96/94 & 58/94 – Ley 779/95). Los estándares están basados en las regulaciones europeas

para vehículos pesados. Los camiones y ómnibus son certificados con el ensayo cíclico ECE R-49.

**Tabla 1:** Estándares de emisiones para camiones y ómnibus (diesel)

Año	Categoría	Estándar referencia	CO	HC	NO <sub>x</sub>	PM
			g/kWh			
1994	Ómnibus urbanos	EURO 0	11.2	2.45	14.4	-
1995	Ómnibus urbanos	EURO I*	4.9	1.23	9.0	-
1996	LCV / Camiones	EURO I*	4.9	1.23	9.0	0.4 <sup>a</sup>
1998	Ómnibus urbanos	EURO II	4.0	1.1	7.0	0.4 <sup>a</sup>
2000	LCV / Camiones	EURO II	4.0	1.1	7.0	0.15 <sup>a</sup>

a - multiplicar por un factor de 1.7 para motores de menos de 85 kW

\* - límite de producción

#### *Automóviles de pasajeros*

Los automóviles de pasajeros pueden ser certificados (homologados) usando una de las siguientes opciones:

- El motor puede ser certificado con el estándar LCV, Tabla 1 (ECE R-49)
- Alternativamente, el vehículo puede ser certificado con el estándares listados en la Tabla 2 basado en en el ensayo ECE15+EUDC europeo.

**Tabla 2:** Estándares de emisiones para automóviles (diesel)

Año	CO	HC	NO <sub>x</sub>	PM
	g/km			
1994	24.0	2.1	2.0	-
1996	12.0	1.2	1.4	0.373
1998	6.2	0.5	1.43	0.16*
2000	2.0	0.3	0.6	0.124

\* - 0.31 g/km para vehículos de más de 1700 kg

En el presente (noviembre de 2006) no existen actualizaciones de estos valores.

## 1.4 Estrategias para la reducción de emisiones de motores diesel

### 1.4.1 Estrategias para la eliminación de CO, hidrocarburos y la fracción orgánica soluble de la masa total de particulado

#### *Catalizadores de oxidación de flujo pasante (flow-through oxidation catalysts) (32)*

Según esta estrategia, el catalizador de oxidación se impregna sobre las paredes de un monolito. Los gases de escape atraviesan los canales del monolito contactándose con el catalizador de oxidación.

Las primeras aplicaciones tecnológicas que se utilizaron para el control de las emisiones de los motores diesel fueron catalizadores de oxidación depositados en un monolito de flujo pasante (*flow-through monolith*) (51), reduciendo la masa total de particulado. Estos resultados podían satisfacer los estándares fijados al momento. Las partículas de hollín no eran atrapadas, pero el catalizador de oxidación convertía CO e hidrocarburos (incluyendo los que forman la fracción orgánica soluble de la masa total de particulado) a partir de temperaturas de 200°C (51), con menos de 5% de oxidación de fracción hollín del material particulado a velocidades espaciales de 50000 a 300000 h<sup>-1</sup>.

El catalizador de oxidación de flujo pasante está basado en platino, que es un excelente catalizador de oxidación de SO<sub>2</sub> (51). A temperaturas arriba de 300-350°C el catalizador oxida SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, el cual se combina rápidamente con agua para formar ácido sulfúrico y así contribuye significativamente a la masa total de particulado (52). Se

requiere un buen conocimiento de las temperaturas del gas de escape y de la composición del material particulado para la optimización del catalizador y así cumplir con los requerimientos específicos (51,53). En la práctica, esto significa que, si las temperaturas promedio son inferiores a 250°C, un catalizador muy activo no será un problema ya que la velocidad de oxidación de SO<sub>2</sub> es baja, pero si las temperaturas son a menudo mayores a 300°C, se requerirá un catalizador menos activo para minimizar la oxidación de SO<sub>2</sub>. Rodio y platino son catalizadores de oxidación menos activos, y en aleación con platino, se puede obtener un catalizador mejorado con una actividad de compromiso (51). También se encontró que los metales básicos mejoran la actividad del platino. En el caso particular donde sólo se necesita reducir la fracción orgánica soluble del material particulado total, para alcanzar los estándares de material particulado total, es suficiente un catalizador de metal básico.

#### ***1.4.2 Estrategias para la eliminación de hollín de diesel***

Como se adelantó en la introducción, la eliminación, o al menos la reducción de las emisiones de partículas carbonosas se puede lograr mediante dos formas complementarias: la reducción de su formación durante la combustión (16) y su eliminación mediante algún sistema de postratamiento ubicado en el caño de escape del motor (17, 18). Aún aplicando diferentes métodos de reducción de formación de partículas, para cumplir con los estándares de emisiones, se hace indispensable el uso de algún sistema de postratamiento de los gases de escape. Para ello, las partículas de la corriente gaseosa son separadas mediante un filtro ubicado en la cañería de escape (19). Para prevenir la caída de presión, se deben remover periódicamente las partículas de hollín acumuladas en el filtro. Como la temperatura de combustión del hollín es mucho más alta que la temperatura de operación de la cañería de escape, o bien se debe aumentar la temperatura en la cañería de escape (opción no catalítica), o bien se debe disminuir la temperatura de la combustión del hollín (opción catalítica).

La temperatura de combustión de las partículas de hollín, entonces, se puede disminuir por adición de un catalizador de oxidación en forma de aditivo de combustible (compuestos organo-metálicos) (20), haciendo un spray de una solución de sal metálica sobre el hollín acumulado (21) o por impregnación de las paredes del filtro con un catalizador de oxidación (22). Debido a logística y posibles problemas ambientales

relacionados con las dos primeras opciones, la última opción es la forma más deseable de aplicar un catalizador para la oxidación del hollín (23). Los diferentes procesos para la regeneración de estos filtros se describen en el ANEXO IV.

#### **1.4.3 Estrategias para la eliminación simultánea de hollín y $NO_x$**

Otra opción para quemar las partículas de hollín consiste en utilizar un catalizador que no actúe directamente sobre el hollín sino que su función sea oxidar el NO a  $NO_2$ , y aprovechar este último como un oxidante del hollín.

Otra modalidad es el uso de catalizadores bifuncionales. El hollín se entrapa en un filtro que puede ser un monolito de flujo filtrante o una espuma. El filtro está impregnado con un catalizador bifuncional. Por un lado, cumple la función de oxidar las partículas atrapadas. Por otro lado, el catalizador posee algún material capaz de adsorber los  $NO_x$  y de liberarlos bajo ciertas condiciones. La adsorción de los  $NO_x$  se produce en condiciones pobres (*lean*) y la desorción de los mismos se produce en condiciones ricas (*rich*). Condiciones “pobres” hace referencia a la condición normal de operación de un motor diesel, es decir, condiciones en que la relación combustible/aire es baja. Por el contrario, condiciones “ricas” hace referencia a una condición de operación “artificial”, momentánea, lograda mediante la inyección de combustible extra de modo tal que la relación combustible/aire sea alta. Este sistema se complementa con un monolito cargado con catalizador de metal noble, ubicado antes de la trampa de hollín. Jang y col (54) presentaron el siguiente esquema para sintetizar el proceso de reducción de  $NO_x$  con un catalizador de almacenamiento de  $NO_x$ : (i) durante la condición pobre (*lean*), el NO es oxidado a  $NO_2$  por el metal noble y adsorbido en la fase adsorbente; (ii) luego, el  $NO_2$  adsorbido reacciona con el oxígeno o carbonato metálico para formar el nitrato metálico; (iii) durante la condición rica (*rich*), el nitrato se descompone a  $NO_2$  y óxido metálico; (iv) finalmente, el  $NO_2$  liberado es reducido a  $N_2$  por CO y/o hidrocarburos sobre el metal noble, como también por hollín atrapado en el filtro, y el óxido metálico reacciona con  $CO_2$  para formar carbonato metálico.

En este trabajo de tesis se mostrará una modificación del proceso de reducción de  $NO_x$  descrito en el párrafo anterior, según la cual, durante la operación rica, los nitratos se descomponen liberando directamente  $N_2$ .

#### ***1.4.4 Estrategias para la eliminación de NO<sub>x</sub>***

En caso de no emplear la opción de eliminación simultánea de hollín y NO<sub>x</sub> (CRT), se debe buscar una manera de eliminar o reducir la cantidad de NO<sub>x</sub> que son emitidos por el motor diesel. Existen varias alternativas.

##### *Descomposición catalítica de NO*

Entre los procesos propuestos para remover el NO de los escapes, la descomposición catalítica de NO en N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> sin agentes reductores ( $2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ ) es el más simple. Sin embargo esta reacción está desfavorecida en presencia de O<sub>2</sub>, el cual está en exceso en la corriente de salida de los procesos de combustión diesel.

En la bibliografía abierta se informa sobre una amplia variedad de catalizadores para esta reacción en ausencia de exceso de oxígeno (55), y entre ellos se destacan por su alta actividad: la zeolita ZSM5 intercambiada con Cu (56), óxidos mixtos tipo perovskitas (57) y el óxido Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> promovido con Ag (58). Teraoka y col. (59) estudiaron la actividad catalítica de óxidos tipo perovskita para la descomposición directa de NO, la cual ocurrió a temperaturas superiores a 500°C, dependiendo significativamente de los cationes metálicos constituyentes y de sus composiciones. Óxidos con apropiadas combinaciones tales como La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>B'<sub>0.2</sub>O<sub>0.3</sub> y La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.8</sub>B'<sub>0.2</sub>O<sub>0.3</sub> (B' = Fe, Co, Ni) resultaron tener alta actividad y estabilidad. Las perovskitas, que tienen tanto una cantidad importante de vacancias iónicas óxido para activar (adsorber) NO como también facilidad para la desorción de oxígeno, presentan una alta actividad catalítica para la descomposición de NO. Estos dos factores de los óxidos tipo perovskitas, que son también importantes en oxidación catalítica, pueden ser controlados por los cationes metálicos constituyentes y sus composiciones (60).

##### *Reducción Catalítica Selectiva*

La reducción catalítica de NO mediante hidrocarburos en presencia de oxígeno en exceso (SCR) se considera una forma viable para la remoción de NO<sub>x</sub> emitidos en fuentes de combustión fijas y móviles. Entre las formulaciones catalíticas estudiadas, se destacan zeolitas intercambiadas con metales de transición (61-64, 187, 188), zeolitas protónicas (65), zeolitas intercambiadas con tierras raras (66), alúmina con y sin aditivos, con metales de transición (64,67,68), sílice – alúmina (68,69) y Fe-silicatos (70). Se reportó también (71) que la incorporación de cationes metálicos adicionales (cocationes) tales como Pt, In,

en diferentes estructuras zeolíticas mejoran la estabilidad y la durabilidad de estas formulaciones en condiciones severas de reacción.

La actividad catalítica de diferentes zeolitas para la reducción selectiva de NO<sub>x</sub> por un hidrocarburo en exceso de oxígeno (SCR), está definida por la disposición de los poros, la relación Si/Al y los elementos intercambiados. Siendo las más activas aquellas de estructura porosa lineal como son Mordenita, ZSM5 y Ferrierita que contienen una combinación apropiada de sitios protónicos con metales de transición y metales nobles en sitios de intercambio (179), (178).

El número de publicaciones en la literatura abierta referido a este proceso es muy abundante, sin embargo existen aspectos claves que deberán ser resueltos, como son la estabilidad hidrotérmica y la deposición de estos catalizadores en estructuras aptas frente a las rigurosas condiciones del proceso.

#### *Trampas de NO<sub>x</sub>*

Aunque se reportaron diferentes posibilidades en cuanto al desarrollo de catalizadores capaces de reducir los NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> en una atmósfera fuertemente oxidante (25-27) usando reducción catalítica selectiva (28), por el momento resulta poco probable que se alcancen con esta tecnología los límites impuestos por las regulaciones para las fuente móviles de combustión con motores diesel. En este sentido, el almacenamiento de los óxidos de nitrógeno en componentes apropiados que actúen como trampas y la posterior reducción de los mismos surge como una alternativa interesante y viable. Inicialmente los NO<sub>x</sub> son atrapados por un adsorbente efectivo, y luego de su posterior liberación son reducidos. Para esta segunda etapa, se han desarrollado varios métodos incluyendo la tecnología descrita en la eliminación simultánea de hollín y NO<sub>x</sub>, en la cual los NO<sub>x</sub> almacenados son reducidos durante excursiones ricas en combustible (29,30); otro método consiste en la recirculación, donde los NO<sub>x</sub> liberados ya sea térmicamente o por presión son recirculados a la cámara de combustión para su utilización en los procesos de combustión (31). En ambos casos, el punto crucial es la eficiencia del material adsorbente. En general, este material debería tener una alta capacidad de entrapar los NO<sub>x</sub>, una alta selectividad hacia NO<sub>x</sub> en una mezcla compleja de gases de escape, una temperatura de desorción suficientemente baja para que el proceso sea aprovechable con un consumo de energía tan bajo como sea posible y finalmente, una necesidad esencial, una alta resistencia

al envenenamiento con  $\text{SO}_2$ .

Amberntsson y col. (72) resumieron el concepto de almacenamiento o entrapamiento de  $\text{NO}_x$ , el cual se puede separar en dos categorías diferentes:

1. El concepto de almacenamiento y reducción de  $\text{NO}_x$  (NSR) (73-76), que consiste en el funcionamiento del motor en condición “pobre” (lean) durante un período largo y luego se interrumpe ese período con un pulso mucho más corto (típicamente unos segundos) de condición rica (rich). Durante el período pobre el  $\text{NO}_x$  es retenido para el almacenamiento en la fase activa del catalizador. Durante el corto período rico el  $\text{NO}_x$  es liberado del compuesto de almacenamiento y es catalíticamente reducido a  $\text{N}_2$ . Los materiales en el catalizador usados para realizar esta función pueden ser, por ejemplo, metales nobles (Pt/Rh) depositados sobre un material de almacenamiento como el BaO (76). Una explicación viable para el mecanismo para el almacenamiento de  $\text{NO}_x$  es que el NO se oxida rápidamente sobre el Pt a  $\text{NO}_2$ , el cual es luego adsorbido sobre el BaO reaccionando con los oxígenos superficiales formando especies nitrato (77).
2. El concepto de recirculación selectiva de  $\text{NO}_x$  (SNR). El sistema comercial basado en este concepto fue patentado por Daimler-Benz en 1994 (78) y consiste en dos líneas de escape idénticas cada una conteniendo una unidad adsorbedora de  $\text{NO}_x$ . Mientras una línea está en el modo de adsorción, en la otra está fluyendo aire o gases de escape causando la desorción del  $\text{NO}_x$  almacenado, que luego es recirculado al motor, donde se descompone en nitrógeno y oxígeno (79).

En ambos sistemas, cada ciclo consiste de dos etapas. Éstas son adsorción/almacenamiento, durante la cual el  $\text{NO}_x$  es tomado del flujo gaseoso por el catalizador, seguido por la desorción/reducción, cuando el  $\text{NO}_x$  es liberado de los sitios de almacenamiento a través de un cambio en el ambiente gaseoso. Sin embargo, las escalas de tiempo de estas etapas varían entre ambos sistemas.

## **Estado del arte de sistemas catalíticos para la eliminación de contaminantes en motores diesel**

### **1.5 Sistemas catalíticos para la combustión de hollín de diesel**

Entre las formulaciones reportadas en la literatura como catalizadores para la

combustión del hollín se destacan aquellas que contienen como fase activa a: PbO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> y CuO (19, 80), vanadatos de Cu (81), óxidos tipo perovskita (82) y metales nobles en combinación con óxidos metálicos (83). Asimismo se investigaron formulaciones en las cuales se combinaban uno o dos óxidos metálicos junto a un alcalino tal como el K. Ciambelli y col. (84, 80, 85) y Watabe y col. (82) estudiaron catalizadores conteniendo compuestos de Cu, K y V. Los primeros utilizaron como soporte alúmina mientras que los segundos TiO<sub>2</sub>. Ponzi y col. estudiaron catalizadores compuestos por nitratos alcalinos sobre ZrO<sub>2</sub> (180, 181). Querini y col. estudiaron catalizadores de K y Co depositados sobre MgO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (127-129, 182-186).

### 1.5.1 Óxidos metálicos simples soportados

Para un análisis comparativo de la actividad catalítica de diferentes óxidos metálicos soportados sobre alúmina se presenta en la Tabla 3 la relación entre velocidades de reacción en presencia y en ausencia del componente activo ( $r_{tot} / r_{tot} Al_2O_3$ ) siendo  $r_{tot}$  = velocidad de reacción en presencia de catalizador, y  $r_{tot} Al_2O_3$  = velocidad de reacción en presencia de  $\gamma-Al_2O_3$  (143).

**Tabla 3:** Relación entre velocidades de reacción en presencia y en ausencia del componente activo ( $r_{tot} / r_{tot} Al_2O_3$ ).

Material Activo	573K	598K	623K	648K	673K	698K
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.9	2.5	2.1	2.8	3.5	4.3
CuO	4.0	3.0	2.4	2.4	1.5	1.6
MnO <sub>2</sub>	2.6	2.6	2.1	1.8	1.8	1.6
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.6	1.5	1.4	1.4	1.4	1.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	2.0	1.6	1.6	1.5	1.2
MoO <sub>3</sub>	1.0	1.7	1.4	1.6	1.6	1.6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	3.0	2.3	1.8	1.4	1.3
PbO	1.0	1.3	1.1	1.3	1.3	1.4
Ag	2.8	2.9	2.2	1.8	1.5	1.7
Pt	3.0	3.8	2.4	2.2	1.5	1.5

Condiciones de operación: 0.05 g de hollín + 0.5 g de catalizador, caudal total: 90 l/h, composición gaseosa: 6% O<sub>2</sub>, 7% H<sub>2</sub>O (balance en N<sub>2</sub>), velocidad de calentamiento: 5 K/min

Su investigación muestra que los óxidos de vanadio y cobre son los únicos óxidos que incrementan considerablemente la velocidad de reacción del hollín. El  $V_2O_5$  tiene una actividad superior a temperaturas superiores a 623 K mientras que el CuO es el catalizador más activo a temperaturas menores. Ya que el contenido de carbón de la fase hollín se quema principalmente a temperaturas superiores a 623 K, el  $V_2O_5$  es el catalizador más activo para la combustión del hollín de diesel. Los óxidos de manganeso y cromo, así como los metales plata y platino tienen altas actividades para la combustión de los hidrocarburos que se desorben del hollín de diesel. Por otro lado, los óxidos de Co, Fe, Mo y Pb tienen bajas actividades en el rango completo de temperaturas estudiado.

### *1.5.2 Combinación de óxidos metálicos y alcalinos soportados*

Badini y col. (86) investigaron la influencia de la relación atómica de Cu:K:V sobre la actividad para la oxidación de hollín. La mayor actividad se logra con una relación Cu:K:V de 2:2:1. Los catalizadores conteniendo solamente un par de elementos (Cu-K, Cu-V o K-V) muestran una actividad apreciablemente menor que la correspondiente al catalizador estándar de tres componentes. El catalizador principalmente contiene KCl,  $KVO_3$ ,  $K_{0.7}Cu_{0.3}VO_3$ ,  $Cu_3(VO_4)_2$  y  $Cu_2(OH)_3Cl$ . También contiene pequeñas cantidades de CuCl,  $CuVO_3$  y  $K_xCu_yCl_z$ . La actividad se debe principalmente a la acción sinérgica de los vanadatos con los cloruros y cloruros básicos.

Si bien los sistemas Cu + V + K y Cu + Mo + K resultaron tener un notable comportamiento catalítico, el  $V_2O_5$  tiene un bajo punto de fusión ( $690^\circ C$ ) y la pérdida de  $MoO_3$  por sublimación podría eventualmente ocurrir, lo cual es desventajoso para la estabilidad del catalizador. Bellaloui y col. (87) reemplazaron al V o Mo por otro óxido de metal de transición más estable, como el  $Nb_2O_5$  o el  $Ta_2O_5$ , los cuales tienen puntos de fusión de  $1512$  y  $1785^\circ C$  respectivamente. Al comparar con los sistemas Cu-V-K/ $TiO_2$  y Cu-Mo-K/ $TiO_2$ , se demostró que la reacción de combustión del hollín comienza a menor temperatura en el catalizador Cu-Nb-K/ $La_2O_3$ , si bien el máximo de velocidad de reacción ocurre aproximadamente a la misma temperatura en ambos sistemas.

### *1.5.3 Incorporación de los componentes activos al hollín*

En una investigación hecha por McKee (88), se impregnó grafito con soluciones de sales metálicas y luego se quemó. Sus resultados mostraron que óxidos de Pb, V y Mn

incrementaron significativamente la velocidad de combustión. Ag y óxidos de Co tuvieron actividades intermedias, mientras que metales preciosos fueron relativamente inactivos. Una investigación similar hecha por Murph y col. (89) confirmó la alta actividad de los óxidos de Pb y Mn. Watabe y col. (90) quemaron mezclas de hollín y diferentes óxidos metálicos y encontraron que los óxidos de V fueron los más activos. Los óxidos de Cu fueron también relativamente activos mientras que los óxidos de Pb y Mn tuvieron bajas actividades. También en esta investigación, encontraron a los metales preciosos inactivos para la combustión del hollín.

#### ***1.5.4 Área de contacto hollín -catalizador***

En estudios comparativos de la actividad para la oxidación de hollín sobre catalizadores de Cu, K y V soportados sobre  $ZrO_2$  y estos componentes autosoportados se demostró que los primeros tuvieron menor actividad que los segundos. Esta menor actividad de catalizadores soportados se puede atribuir a tres efectos. En primer lugar, la concentración de material activo es menor para el catalizador soportado, ya que, en todos los casos, se empleó una relación catalizador (soporte + material activo) – hollín de dos. Una segunda explicación para la menor actividad de estos catalizadores soportados es una fuerte interacción de los compuestos catalíticos con el material soporte. Los óxidos de Cu y Co soportados pueden fácilmente formar aluminatos y zirconatos, los cuales tienen diferentes propiedades químicas que los óxidos de Cu y Co originales (83,91). También se encontró que otros catalizadores interaccionaron fuertemente con el soporte: ej. K sobre  $TiO_2$  (92), y V sobre  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  o  $TiO_2$  (93). La tercera y probablemente más importante razón es que la partícula porosa es la fuente para el material catalítico, resultando en un área de contacto entre fase activa y hollín mucho menor comparada con un catalizador no soportado.

También se encontró baja actividad de catalizadores soportados en la oxidación de Printex-U (es un hollín comercial) para otros catalizadores tales como Cu, Co, K, Na y V, soportados sobre  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ . Estas observaciones justifican un screening de catalizadores sobre la base de catalizadores no soportados. Por supuesto, cuando un catalizador con alta actividad ha sido seleccionado, se debería elegir el material soporte apropiado y se deberían estudiar en detalle las interacciones entre el catalizador y el soporte y la morfología óptima.

Neeft y col. (94) estudiaron el sistema Cu-V/ZrO<sub>2</sub> y Cu-V/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Una observación interesante es que el catalizador Cu-V/ZrO<sub>2</sub> tiene mayor actividad en contacto íntimo que el catalizador Cu-V/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una mayor área BET y la relación de área superficial externa a total es mucho mayor para la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparada con la ZrO<sub>2</sub>. Se sabe que en la oxidación catalizada del hollín sólo la superficie externa del catalizador juega un rol importante, ya que sólo esta superficie puede proveer el contacto sólido-sólido necesario. Sin embargo, la concentración catalítica sobre el soporte ZrO<sub>2</sub> es mayor en términos de cantidad de catalizador por cantidad de área superficial, lo cual explica la alta actividad de Cu-V/ZrO<sub>2</sub> en comparación con Cu-V/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Zhao y col. (95) estudiaron la actividad de KVO<sub>3</sub>/SiC para la oxidación de hollín bajo condiciones prácticas. Sobre la superficie del catalizador fresco sólo KVO<sub>3</sub> estuvo presente, pero después de ser usado, se formó una mezcla de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y KVO<sub>3</sub>, sugiriéndose que durante la reacción el óxido mixto cambia en sulfato simple y óxido simple, los cuales son más estables y catalíticamente activos bajo condiciones prácticas. El incremento de actividad del catalizador usado puede ser atribuido a la formación parcial de una mezcla eutéctica de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con un menor punto de fusión (96), y consecuentemente mayor movilidad hacia las partículas de carbón, que KVO<sub>3</sub>. Se supone que un catalizador para la oxidación de hollín se vuelve más activo cuando está en su forma líquida, ya que el contacto entre el catalizador y el carbón es sustancialmente mejor que en la forma sólida. Por otra parte, trabajando con los mismos catalizadores, Zhao y col. (97) encontraron que la condensación del agua tiene un efecto positivo en la oxidación de negro de carbón. Se sospecha que el agua promueve el contacto entre el catalizador y el negro de carbón.

Van Setten y col. (98) estudiaron catalizadores a base de sales fundidas soportadas para la eliminación de hollín de diesel. Un mayor mojado de hollín durante la reacción podría causar la máxima actividad observada. La diferente distribución del hollín sobre el catalizador soportado comparada con la del catalizador no soportado puede causar las diferencias en actividad. Otra posible razón para esta diferencia en actividad podría ser la disminución en la dispersión de las sales fundidas no soportadas bajo condiciones de reacción, ya que éstas forman grandes gotas. Las diferencias en actividad entre los catalizadores soportados no son causadas por las diferentes naturalezas químicas de los

soportes. Se piensa que las diferencias en actividad son causadas por diferencias en texturas y morfología de los soportes. Es posible que algunos soportes resguarden las sales fundidas del hollín. Este aislamiento puede explicar la baja actividad de la  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una superficie rugosa en la cual la sal fundida podría probablemente “escondarse” del hollín. La  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una superficie más suave es más activa, aunque pierde algo de sal fundida cuando se deposita la sal. El aislamiento o “shielding” es posiblemente también la razón de por qué las partículas catalíticas que son calentadas nuevamente después de que la sal fue depositada son menos activas. La sal fundida se redistribuye, volviéndose probablemente menos accesible al hollín depositado. Para un uso eficiente de la sal fundida, toda la sal debería estar localizada en la superficie externa del soporte. Un soporte con bajo volumen de poro con una carga relativamente alta de sal fundida llevará posiblemente a un uso eficiente de la sal fundida. Las velocidades de reacción de las sales ( $15 \mu\text{g hollín} / (\text{g hollín inicial} \cdot \text{s})$ ) son comparables con las velocidades en presencia de aditivos de combustible. El aditivo más activo es una combinación de cerio con platino, que mostró velocidades de oxidación de  $10$  a  $20 \mu\text{g hollín} / (\text{g hollín inicial} \cdot \text{s})$  a  $650 \text{ K}$  y con  $250 \text{ ppm}$  de  $\text{NO}$  (177).

### ***1.5.5 Participación de los diferentes componentes activos en el mecanismo de reacción***

La actividad de óxidos metálicos en la oxidación de hidrocarburos ha sido correlacionada con la fuerza del enlace metal-oxígeno (99,100). Como una medida de esta propiedad, frecuentemente se ha usado la entalpía de formación  $\Delta H^0$  del óxido metálico (calculada por mol de oxígeno). Neri y col. (101) encontraron una buena correlación entre el  $\Delta H^0$  y la temperatura del primer máximo del perfil de la oxidación a temperatura programada (TPO), correspondiente al quemado de los hidrocarburos adsorbidos, sugiriendo que el oxígeno de red puede estar involucrado en el mecanismo de oxidación de la fracción de hidrocarburos. Esto es indicativo de un mecanismo tipo redox donde, sobre los óxidos metálicos más reducibles, el oxígeno de red es capaz de oxidar los hidrocarburos y el oxígeno del gas puede reoxidar el catalizador reducido. Sin embargo, no se encontró una correlación similar para el segundo máximo de TPO, correspondiente al quemado de las partículas de hollín. Esto es debido a que otros factores pueden contribuir a la oxidación de la fracción sólida del particulado carbonoso, como es la movilidad. Setzer y Schutth (102) por ejemplo, reportaron que la actividad de diferentes vanadatos metálicos podría estar relacionada a sus puntos de fusión, los cuales son más chicos en los materiales

más activos. Es conocido que los átomos superficiales en la estructura del óxido tienen una movilidad apreciable a una temperatura superior a la temperatura de Huttig ( $H_t$ ) (103).  $H_t$  es igual a  $0.3 T_m$ , donde  $T_m$  representa el punto de fusión en unidades absolutas. Se puede sugerir que a temperaturas mayores a  $H_t$  el contacto entre el hollín y el catalizador se ve favorecido.

Según Neri y col. (101) la alta actividad de bajas cargas de Pt sobre  $Al_2O_3$  puede ser explicada teniendo en cuenta un mecanismo de activación basado en el efecto spillover. En la oxidación del depósito carbonoso sobre catalizadores de reformado, varios autores postularon el “spillover” de oxígeno. En la combustión del hollín la misma hipótesis ha sido sugerida para explicar la alta actividad de alúmina u óxido de cobre conteniendo bajas cantidades de platino (104, 105, 106). Esta hipótesis está de acuerdo con lo reportado acerca de que los iones oxígeno de la alúmina son más móviles cuando están localizados alrededor de los cristalitos de platino (107). Más aún, es conocido que el platino intercambia  $^{18}O_2$  gaseoso con el  $^{16}O_2$  de la alúmina (108). Sobre estas bases, se puede sugerir que el oxígeno es primero adsorbido disociativamente sobre la superficie del metal noble, luego el oxígeno activado migra (“spillover”) sobre la superficie del soporte donde puede reaccionar con las partículas de hollín a una temperatura menor que en ausencia de platino.

Neeft y col. (94) analizaron la actividad para la combustión de hollín de los sistemas Ag/Mn, (Ag-Mn)/ $ZrO_2$  y Ag/Mn/ $ZrO_2$ . Estos sistemas mostraron un efecto sinérgico siendo todos más activos que  $Ag_2O$  y que  $MnO_2$ . Una explicación de este efecto sinérgico se puede encontrar en diferentes roles de ambos constituyentes del catalizador en la reacción de oxidación. Uno de los metales u óxidos metálicos provee la activación del oxígeno molecular (lo cual muy probablemente ocurra por quimisorción disociativa). El otro metal u óxido metálico debería estar en contacto directo con el hollín, y proveer el oxígeno activado al hollín. El estado de oxidación de este segundo óxido metálico podría ser cambiado por la presencia del primer óxido metálico. Tal mecanismo ha sido propuesto en la literatura de oxidación de CO para el mismo catalizador Ag/Mn (109), y explica la alta actividad de otros catalizadores muy activos para la oxidación de CO (Au, Cu, Pd o Pt soportado sobre  $MnO_x$  (110,111), Au soportado sobre  $Co_3O_4$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$  o  $TiO_2$  (112)). También para la oxidación del hollín tal mecanismo ha sido sugerido por Inui y col. (113,114), quien explicó la alta reactividad para sus catalizadores compuestos

(Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt y Fe/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt, entre otros) mediante spillover de oxígeno desde las partículas de Pt a los óxidos parcialmente reducidos Co o Fe, los cuales luego transfirieron el oxígeno al carbón.

### ***1.5.6 Incorporación de compuestos alcalinos y su rol en el mecanismo de reacción***

Los resultados de actividad de diferentes catalizadores obtenidos a partir de carbonato o hidróxido de cationes alcalinos son muy similares. Esto se debería a que durante la descomposición de estos precursores se producen las mismas especies activas. En la oxidación de grafito catalizada por metales alcalinos (115) se reportó la descomposición de carbonatos a óxidos o peróxidos. La descomposición de sales carbonato, en contacto fuerte con hollín, ocurre a temperaturas mucho menores que las correspondientes a la descomposición de las sales puras de carbonatos alcalinos. Se cree que los metales alcalinos resultantes (M) interaccionan con el carbón (C) mediante enlaces oxígeno (O), formando especies C-O-M (116,117). Sin embargo, se han propuesto otros mecanismos para explicar la actividad catalítica de metales alcalinos (118).

S. Yuan y col. (92) estudiaron la actividad catalítica para la combustión de hollín de diesel a partir de catalizadores Cu/TiO<sub>2</sub> promovidos con K. El TiO<sub>2</sub> es un excelente soporte para la combustión del hollín. Es sabido que los catalizadores basados en Cu son activos para la oxidación de grafito (119, 120, 121). El rol catalítico del Cu ha sido explicado por un mecanismo rédox, en el cual el CuO oxida al grafito y luego es regenerado por oxígeno. Ciambelli y col. (122) propusieron un mecanismo similar para la oxidación del hollín. El potasio, mayormente introducido como carbonato, es también un catalizador efectivo en la oxidación del grafito o en la gasificación del carbón negro. Como estas reacciones ocurren a altas temperaturas, el carbonato se descompone. Se llevaron a cabo estudios para determinar la naturaleza exacta de los intermediarios activos (123, 124).

En el caso de los catalizadores bimetálicos conteniendo Cu y K, la actividad para la combustión del hollín no puede ser directamente correlacionada con la actividad en argón (es decir, con la reducibilidad de los componentes activos). Consecuentemente, la presencia de K no explica la reacción hollín-catalizador bajo argón, sólo por una disminución de la reducibilidad con hidrógeno del catalizador de Cu. Estos resultados no concuerdan con el mecanismo rédox. El mismo desacuerdo fue notado por Lowe y Mendoza-Frohn (83) en la combustión del hollín sobre Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ellos encontraron que la

actividad no varía mucho antes y después de la transformación óxido de Co en aluminato, aunque el aluminato es más difícil de reducir que el óxido. Para explicar estas contradicciones se puede postular que el mecanismo redox es ciertamente efectivo en aquellas reacciones en que el CuO o especies reducibles están presentes en el catalizador. Sin embargo, las reacciones catalíticas redox generalmente involucran reactivos en fase gaseosa, y la actividad es una función de la presión parcial de cada gas y también del área superficial activa del catalizador. En el caso del quemado del hollín, el problema es más complejo, ya que el hollín es un reactivo compuesto, del cual una parte pueda posiblemente reaccionar en fase gaseosa (hidrocarburos volátiles) pero la parte principal del mismo está formada por una fracción carbonosa sólida. En consecuencia, intervienen nuevos parámetros al determinar la velocidad de combustión, como por ejemplo, el tamaño de la interfase entre las partículas y los sitios activos del catalizador o la movilidad de las partículas parcialmente quemadas sobre la superficie para generar una nueva interfase. La interfase entre el hollín y el soporte es también probablemente un factor a considerar. Bajo estas condiciones, es claro que los resultados obtenidos en este trabajo no pueden ser totalmente explicados mediante un único mecanismo redox.

Mul y col. (125) reportaron un catalizador basado en Cu, K, Mo y Cl. El mismo presenta varios tipos de molibdatos de K y de Cu y aún contiene cantidades considerables de cloruros (principalmente KCl). Los molibdatos de Cu y K tienen una moderada actividad para la oxidación de hollín de diesel, incluso en contacto íntimo (“tight contact”). Los sistemas catalíticos que contienen un cloruro de metal alcalino (KCl o CsCl o LiCl) y  $\text{CuMoO}_4$  (o  $\text{CuWO}_4$  o vanadato de cobre) tienen alta actividad en la oxidación del hollín en contacto flojo (“loose contact”). Esto podría deberse a la formación de cloruros de cobre volátiles. La alta actividad de mezclas conteniendo cloruros de cobre en contacto flojo se puede explicar parcialmente por la movilidad y volatilidad de estos compuestos, resultando un íntimo contacto entre el catalizador y el hollín. Un ciclo catalítico, involucrando (KCl y  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  y CuCl, puede explicar la mayor actividad a la oxidación con respecto al CuO en contacto íntimo. Aunque los cloruros de cobre se pueden formar por reacción entre KCl (que sirve como fuente de cloruro) y  $\text{CuMoO}_4$ , la aplicación de catalizadores Cu/K/Mo/Cl- $\text{ZrO}_2$  (y análogos) es cuestionable, ya que eventualmente ocurrirá pérdida de actividad debido a la evaporación y descomposición de especies activas.

Mul y col. (126) estudiaron la actividad catalítica de varios cloruros metálicos para

la oxidación de un "Printex-U" en contacto flojo. Llegaron a las siguientes conclusiones:

- Varios oxiclорuros metálicos parecen ser más activos que sus correspondientes óxidos en contacto flojo. Especialmente aquellos de Cu, Pb, Fe y Bi son muy activos.
- La alta actividad de los cloruros metálicos puede ser parcialmente explicada por la formación in situ de contacto íntimo entre el hollín y el cloruro metálico activo mediante el 'mojado' o a través de la fase gaseosa. Los cloruros metálicos que, debido a sus altos puntos de fusión no pueden 'mojar' la superficie del hollín (como  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{NiCl}_2$ ) exhiben poca actividad. Los cloruros metálicos que tienen muy alta volatilidad ( $\text{HgCl}_2$ ) tampoco muestran actividad catalítica.
- La actividad catalítica de cloruros metálicos y oxiclорuros metálicos puede ser además explicada por la activación de oxígeno, seguida por la transferencia del oxígeno activado a la superficie del hollín, resultando en la formación de complejos de oxígeno superficiales. Finalmente la descomposición de estos complejos resulta en evolución de CO y  $\text{CO}_2$ .

A pesar del efector promotor de estos compuestos en el mecanismo de reacción, la aplicación de cloruros metálicos como catalizadores para la oxidación de hollín de diesel es cuestionable, debido a que la pérdida de actividad por evaporación o descomposición de las especies activas es un problema severo.

Querini y col. (127) estudiaron la combustión de hollín usando Co/Mg y Co/Mg promovido con K. Los resultados de caracterización y actividad catalítica muestran una correlación entre la estructura del catalizador y la temperatura de calcinación. Mientras los sólidos no promovidos calcinados a temperaturas de  $400^\circ\text{C}$  y menores muestran actividad catalítica para la combustión del hollín, aquellos calcinados a  $500^\circ\text{C}$  y mayores temperaturas son prácticamente inactivos. Los resultados de TPR, ESR y XRD indican que esto es debido a la formación de un óxido mixto de cobalto y magnesio a altas temperaturas que tiene baja capacidad redox. Por otra parte, los resultados de XPS indican que la relación Co/Mg es aproximadamente constante con la temperatura de calcinación en el rango de temperatura de  $300\text{-}700^\circ\text{C}$ . Así, para estos sólidos se concluye que la actividad está relacionada con la reducibilidad del cobalto más que con la concentración superficial. El estado superficial del catalizador, influyendo además en su actividad oxidativa, determina la formación de diferentes especies carbonatos. La promoción de estos sólidos con potasio incrementa notablemente la actividad para la combustión de hollín, probablemente debido a la mejora en la movilidad superficial y o volatilidad. El potasio es

también bien conocido como un promotor para la catálisis de la gasificación de carbón, por lo que un mecanismo de promoción similar podría ser responsable de este efecto en ambos sistemas. La velocidad de oxidación no se modifica apreciablemente con la relación hollín/catalizador en el rango estudiado. Teniendo en cuenta que la variación en la relación hollín / catalizador necesariamente produce un cambio en la eficiencia de contacto entre las fases sólidas, la baja sensibilidad de la velocidad de oxidación hacia este parámetro sugiere la existencia especies activas móviles y/o volátiles en este sistema. Por otra parte, la presencia de carbonatos en el catalizador promovido con K puede contribuir a bajar el punto de fusión de la superficie sólida, incrementando así su movilidad. La adición de potasio tiene otro efecto interesante, el cual es incrementar la estabilidad de estos catalizadores cuando son tratados a altas temperaturas. Con este catalizador, la temperatura necesaria para quemar el hollín es menor que su temperatura de calcinación, y, por tanto, este es un catalizador muy promisorio para ser usado en la reducción del hollín de motores diesel. Por otra parte, Yuan y col. (92) explicaron la influencia positiva del potasio en la actividad de catalizadores Cu-K/TiO<sub>2</sub> debido a la estabilización de la textura del soporte TiO<sub>2</sub>, lo cual incrementa el área superficial específica del catalizador. Ellos plantearon que una mayor área superficial específica puede favorecer la formación de la interfase catalizador/hollín durante la combustión. Esta idea no es aplicable con el catalizador de Querini y col. (127), ya que en este caso el potasio causa una fuerte disminución de la superficie específica.

Miró y col. (128) evaluaron catalizadores conteniendo 12 %Co y 4.5%K soportados sobre MgO y CeO<sub>2</sub> para la combustión catalítica de hollín de diesel. Se encontró que esta reacción ocurre mediante un mecanismo rédox, cuando el Co y el K son depositados sobre dichos soportes. En los catalizadores soportados sobre MgO, las especies CoO<sub>x</sub> son responsables de suplir el oxígeno mediante una reacción rédox. En este catalizador, el potasio juega diferentes roles, uno de ellos es la estabilización de las partículas de CoO<sub>x</sub>. En los catalizadores soportados sobre CeO<sub>2</sub>, el Co no mejora significativamente la actividad de del catalizador K/CeO<sub>2</sub>, ya que en este caso el soporte mismo muestra propiedades rédox. Los análisis de XPS muestran que la disponibilidad de oxígeno sobre la superficie es mucho mayor sobre CeO<sub>2</sub> que sobre MgO. En los catalizadores soportados sobre ambos soportes, el potasio puede proveer una ruta para la liberación de CO<sub>2</sub> a través de especies intermediarias tipo carbonato. La presencia de NO en la fase gas mejora la

actividad catalítica para la eliminación de hollín. El NO es oxidado a NO<sub>2</sub> sobre el CoK/CeO<sub>2</sub> y el NO<sub>2</sub> es un oxidante más fuerte que el O<sub>2</sub>, disminuyendo así la temperatura necesaria para quemar al hollín.

Miró y col. (129) investigaron la eliminación del hollín de diesel sobre Co-K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un buen soporte para el Co y el K para ser usado ya sea para la oxidación de hollín como para la eliminación simultánea de hollín y NO. Este soporte provee sitios adicionales para el consumo del hollín, a través de la formación de carbonatos intermediarios. El potasio, debido a su alta movilidad, es mucho más eficiente que el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para mejorar la velocidad a través de este camino. El cobalto provee oxígeno adicional por un mecanismo rédox. Sin embargo, ya que toda la superficie del soporte juega un rol a través de la formación de intermediarios tipo carbonatos, la influencia del cobalto en la actividad para la combustión de hollín con oxígeno es muy baja, siendo el K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tan activo como el Co,K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Más aún, la formación de una perovskita LaCoO<sub>3</sub> después del tratamiento a alta temperatura conduce a pérdida de actividad. Así, el cobalto acelera la desactivación del catalizador soportado sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y no debería estar presente en una formulación óptima. La formación de la perovskita disminuye la cantidad de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> libre y también la cantidad de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, disminuyendo la propiedad redox por un lado y la habilidad de formar intermediarios tipo carbonato por el otro.

Por otro lado, en este trabajo se informa que hay una disminución de aproximadamente 25°C en la temperatura de combustión al introducir NO en la alimentación, comparado con la combustión de hollín en oxígeno. Se reporta también un período de inducción en la mayoría de los casos, sugiriendo la formación in situ de nuevos sitios activos., probablemente debido a la interacción de NO<sub>x</sub> y las partículas de hollín. También se observa que la conversión de hollín aumentó cuando aumentó la concentración de NO o de O<sub>2</sub>. Además, cuando el oxígeno no está presente en la alimentación, la conversión de hollín es muy baja, indicando que el NO no es un buen oxidante y que la formación de NO<sub>2</sub> a través de la reacción  $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$  es necesaria. Un rol fundamental de la superficie catalítica sería incrementar la velocidad de oxidación de NO a NO<sub>2</sub>, como fue sugerido por Teraoka y col. (130).

Liu y col. (131) estudiaron los catalizadores MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Pt soportados sobre SiO<sub>2</sub> para la oxidación de hollín con gases que simulan el escape de un diesel. Las muestras compuestas de Pt con cada uno de los óxidos metálicos demostraron mayores

actividades de oxidación que los componentes individuales, es decir,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  y Pt, cada uno soportado sobre  $\text{SiO}_2$ , en ausencia de  $\text{SO}_2$  en el gas reactivo. Basado en los efectos de  $\text{NO}_2$  sobre la oxidación de carbón, se sugirió un mecanismo de reacción sinérgica para explicar los efectos de la combinación de Pt con los óxidos metálicos: el Pt cataliza la oxidación de NO con el  $\text{O}_2$  de la fase gaseosa a  $\text{NO}_2$ , mientras que  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalizan la oxidación de carbón con  $\text{NO}_2$ .

Neeft y col. (132) estudiaron la posibilidad de utilizar el catalizador  $\text{CuKMo}(\text{Cl})$  soportado sobre  $\text{ZrO}_2$ . El catalizador debe su actividad a especies cloruro de cobre, estando el cobre probablemente en el estado de oxidación +1. El catalizador se puede desactivar rápidamente por pérdida de especies cloruro de cobre volátiles, pero retiene una considerable actividad, lo cual se sugiere que puede ser causado por reacciones sólido-sólido entre cloruro de potasio y molibdato de cobre para formar nuevas especies cloruro de cobre. La posterior desactivación procede en una escala de tiempo mucho mayor, lo cual puede ser el resultado de bajas velocidades de difusión estado sólido. En el estudio con un motor se mostró que el catalizador fue moderadamente activo bajo condiciones prácticas. Se encontró una considerable pérdida de material catalítico y se mostró que se redistribuyeron compuestos catalíticos sobre el hollín, que es colectado sobre el filtro catalítico. Se concluyó que la factibilidad de usar este catalizador es baja como resultado de esta pérdida de material catalítico.

Fino y col. (133) prepararon un número de catalizadores pertenecientes al sistema  $\text{Cs}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ . El catalizador más activo resultó ser  $\text{Cs}_3\text{VO}_4$  aunque se debe tener en cuenta la presencia de algo de  $\text{Cs}_2\text{O}$  libre altamente hidrofílico. Esta hipótesis fue confirmada mediante ensayos de solubilidad en agua. Esto debería limitar la aplicabilidad de los catalizadores con alto contenido de cesio sólo a aplicaciones estacionarias donde las temperaturas de los gases de escape permanece alta por largos períodos de tiempo sin riesgo de condensación de agua sobre el catalizador.

La  $E_a$  crece a medida que crece la conversión  $\alpha$  y el nivel de temperatura. Esto debería ser debido a una variación de las especies catalíticas activas a las diferentes temperaturas consideradas. La formación de líquidos debería haber afectado sólo el factor preexponencial de expresiones cinéticas tipo Arrhenius y por lo tanto no debería jugar ningún rol en este contexto. La muy baja  $E_a$  evaluada para  $\alpha = 25\%$  ( $83 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) está probablemente relacionada a las especies más activas del catalizador, las cuales

probablemente corresponden a una combinación óptima de:

- especies de Cs ejerciendo su actividad a través de la formación de carbocationes fácilmente oxidados debido a la naturaleza electropositiva de este elemento
- especies de vanadio que pueden actuar como bombas de oxígeno a través de ciclos redox, involucrando cambios de valencia del metal de transición.

Fino y col. (134) realizaron un análisis comparativo de catalizadores cromita con otras perovskitas basadas en Mn y Fe mostraron que a pesar de que los valores de energía de activación fueron similares para todos los catalizadores, las cromitas mostraron la mejor actividad catalítica hacia la combustión del hollín. Esto se explicó con la capacidad de estos materiales de transportar especies de oxígeno débilmente quimisorbidas tipo  $\alpha$  para el proceso de combustión. A pesar de su baja superficie específica, la cromita sustituida con K ( $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ ) exhibe la mayor actividad como consecuencia de su cantidad superior de oxígeno  $\alpha$  quimisorbido.

Wang y col. (135) utilizaron el análisis termogravimétrico para estudiar la combustión del hollín. Los catalizadores evaluados fueron a base de óxidos metálicos y sus cloruros metálicos soportados. Se encuentra que el efecto catalítico del óxido metálico sobre la combustión del hollín varía dependiendo de las propiedades de los óxidos. El CuO y el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  son los mejores catalizadores. En el TPO de KCl/  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aparecen dos picos de oxidación. El pico débil se debe probablemente a impurezas de  $\text{CrO}_3$  en el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . El  $\text{CrO}_3$  podría jugar dos roles: i) el  $\text{CrO}_3$  puede ser un catalizador más activo que el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para la oxidación del carbón, y ii) la reacción entre el  $\text{CrO}_3$  y la superficie del carbón, según la reacción:  $2 \text{CrO}_3 + 3 \text{C} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO}$ . La adición de cloruros ( $\text{FeCl}_3$ , NaCl y KCl) aumenta la actividad catalítica y el KCl exhibe el mayor efecto promotor reduciendo la temperatura máxima aproximadamente 200°C. El cloro en el catalizador favorece el contacto entre el catalizador y el hollín mediante “mojado” y/o transporte en fase gaseosa, promoviendo la oxidación del hollín. Los cloruros metálicos también pueden mostrar un efecto sinérgico sobre la oxidación del hollín. El  $\text{FeCl}_3$ -KCl/CuO puede reducir la  $T_{\text{max}}$  de oxidación de carbón de 780 a 500°C. La investigación también demuestra que el  $\text{FeCl}_3$ -KCl/CuO es efectivo para la reducción de NO a bajas temperaturas. Es conocido que el CuO es un catalizador efectivo para la reducción de  $\text{NO}_x$  y los metales alcalinos (Na y K) promoverán la reducción de NO con carbón.

### 1.5.7 Óxidos mixtos tipo perovskita

Como se describió en varias publicaciones, las perovskitas pueden desorber dos tipos diferentes de especies de oxígeno a alta temperatura: una especie a baja temperatura llamada  $\alpha$ , desorbida en el rango 300-600°C, y una a alta temperatura llamada  $\beta$ , desorbida arriba de los 600°C. El pico de desorción  $\alpha$  no siempre se observa y depende fuertemente de la concentración de vacancias de oxígeno superficiales. En particular, su aparición e intensidad depende primariamente del grado de sustitución del ion A con iones de menor valencia, pero también de la naturaleza del metal B de la estructura  $ABO_3$ . En cambio, el pico  $\beta$  está estrictamente relacionado con la naturaleza del ion B, y su aparición está relacionada a transiciones redox del estado de valencia de este ion, el cual es cromo en este caso.

Tanto la cantidad como la temperatura a la cual se libera oxígeno  $\alpha$  parecen ser los parámetros gobernantes de la actividad catalítica. En línea con estudios previos, tales especies del tipo  $\alpha$ , “suprafacial” débilmente quimisorbidas son probablemente las responsables de la combustión del hollín. Es posible que las especies  $\alpha$  puedan migrar (spillover) sobre los aglomerados de carbón en contacto con el catalizador. Esto resultaría en un aumento en el número de sitios en los cuales el oxígeno reacciona con el carbón por unidad de tiempo, lo cual implica un significativo incremento en la cinética de la reacción.

Russo y col. (136) evaluaron diferentes catalizadores de cromita para la combustión del hollín ( $LaCrO_3$ ,  $La_{0.8}CrO_3$ ,  $La_{0.9}Rb_{0.1}CrO_3$ ,  $La_{0.9}K_{0.1}CrO_3$ ,  $La_{0.9}Na_{0.1}CrO_3$ ,  $La_{0.8}Cr_{0.9}Li_{0.1}O_3$ ). Los catalizadores de cromita sustituidos con Li ( $La_{0.8}Cr_{0.9}Li_{0.1}O_3$ ) exhiben la mayor actividad como consecuencia de su mayor cantidad de especies  $O^{-1}$  quimisorbidas (oxígeno  $\alpha$ ), dichas especies favorecen la velocidad de oxidación del hollín. El reemplazo de parte del lantano con un metal alcalino de menor valencia conlleva la formación de cromo de mayor valencia ( $Cr^{HV}$ ) para mantener la electroneutralidad y posiblemente un mayor número de estas especies de oxígeno más activas sobre la superficie catalítica. Por otro lado, los valores de energía de activación son semejantes entre los diferentes catalizadores lo cual indicaría que estas diferentes perovskitas presentan especies de oxígeno de similar naturaleza y reactividad a las partículas de carbón. Como consecuencia, la principal razón de la mayor actividad de las cromitas debería ser las diferentes concentraciones superficiales de especies de oxígeno activas.

### 1.5.8 Soportes

Van doorn y col. (137) estudiaron la combustión del hollín de diesel con diferentes materiales usados como soporte. En sus ensayos mostraron que la temperatura de combustión del hollín disminuyó sustancialmente en presencia de  $V_2O_5$  (-220 K),  $CeO_2$  (-190 K) u  $La_2O_2CO_3$  (-150 K). La adición de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  resultaron en una disminución en 80 – 90 K de la temperatura de combustión, y la temperatura de combustión de ( $Al_2O_3$  + hollín) y de ( $SiO_2$  + hollín) fueron similares a la del hollín puro. La falta de actividad de  $Al_2O_3$  y de  $SiO_2$  está de acuerdo con los resultados de McKee (138), quien midió el efecto sobre la oxidación del grafito. El orden de actividad encontrado en este estudio corrobora los resultados para la oxidación del grafito reportados por Heintz y Parker (139). La oxidación catalizada del grafito a 975 K en sus estudios siguió el siguiente orden:  $V \sim Ce > La \gg Zr > Ti$ . La actividad relativamente alta de  $La_2O_2CO_3$  es un poco inesperada ya que anteriormente se reportó al  $La_2O_2CO_3$  como un catalizador de oxidación pobre (140): esta discrepancia podría ser debido al uso de un  $La_2O_3$  de baja superficie específica.

Con respecto a la relación  $CO/(CO + CO_2)$ , los resultados indicaron que  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  e incluso  $V_2O_5$  son moderados catalizadores de la oxidación de CO, mientras que  $CeO_2$  y  $La_2O_2CO_3$  son mejores catalizadores de esta reacción. Ninguno de los soportes usados es capaz de convertir completamente CO.

Entre los “carriers” usados para soportar metales nobles en catálisis de automóviles, la  $\gamma-Al_2O_3$  es la preferida debido a su estabilidad a altas temperaturas sin pérdida de área superficial (101).

La alúmina es considerada generalmente inactiva para reacciones de combustión. Sin embargo, según Neri y col.(101) la misma presenta cierta actividad para la combustión de hidrocarburos. La alta superficie específica ( $232m^2/g$ ) de la  $\gamma-Al_2O_3$  usada puede proveer una estructura altamente porosa donde los hidrocarburos se queman antes. Más aún, es posible que la presencia de sitios ácidos sobre la alúmina pueda contribuir a la polimerización de hidrocarburos pesados sobre la superficie con formación de coke más activo.

Trawczynski y col. (141) estudiaron el efecto del soporte en la combustión del hollín. Para ello trabajaron con  $V_2O_5$  y con óxidos mixtos de vanadio + cobre y vanadio + molibdeno, todos ellos soportados sobre alúmina o titania. Ellos concluyeron que la alúmina usada como soporte catalítico disminuye fuertemente la actividad de los óxidos de

V, Cu y Mo en la combustión del hollín. Los catalizadores soportados en alúmina exhiben una actividad muy baja comparada con la que poseen al usar titanía como soporte. La baja actividad de los catalizadores soportados en alúmina puede ser atribuida a una fuerte interacción de la fase activa con el soporte, así como al hecho de que los materiales activos ingresan en los poros de la alúmina, lo cual resulta en un contacto pobre entre la fase activa y el hollín. La titanía usada en este trabajo posee área superficial y porosidad mucho menor que la alúmina, de tal modo que la concentración superficial de la fase activa sobre titanía es mayor que sobre alúmina. La titanía es también menos reactiva que la alúmina, la cual puede reaccionar fácilmente con los materiales catalíticos y formar aluminados o vanadatos con diferentes propiedades catalíticas que las que tienen los óxidos originales.

Van Setten y col. (98) realizaron un estudio exploratorio para encontrar un soporte satisfactorio para la oxidación de hollín de diesel a partir de catalizadores basados en mezclas eutécticas de  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{MoO}_3$ . Se investigaron como candidatos a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , cordierita, tierras de diatomea,  $\text{SiO}_2$ , carburo de silicio y nitruro de silicio. La sal fundida se depositó sobre la superficie externa de diferentes soportes. El hollín sintético se depositó sobre el catalizador soportado en contacto flojo. Se observaron velocidades de reacción de  $15 \mu\text{g hollín} / (\text{g hollín inicial} \cdot \text{s})$  a 650K. Estas velocidades están en el mismo orden de magnitud que las encontradas para los mejores aditivos de combustible, y, así, el catalizador de sal fundida es promisorio. Se formularon los requerimientos básicos para la interacción soporte- sal fundida: la sal fundida debería mojar la superficie y anclarse al soporte, asimismo el soporte debería no aislar la sal fundida del hollín. Por esto, los potenciales soportes para los catalizadores de hollín de diesel basados en sales fundidas son los soportes cerámicos de baja porosidad, y alta resistencia frente a altas temperaturas.

## 1.6 Influencia del $\text{SO}_2$

Fang y Yao (142) investigaron la desactivación por  $\text{SO}_2$  de varios catalizadores óxidos metálicos en la combustión de CO e hidrocarburos. Sus estudios muestran que los óxidos de Mn son muy sensibles al envenenamiento con  $\text{SO}_2$ . Sin embargo, los óxidos de Cu tienen una estabilidad relativamente buena frente al  $\text{SO}_2$ .

Ahlsstrom y col. (143) encontraron que Ag, Pt y óxidos de Cu y de Mn son menos activos para la combustión de hollín de diesel luego de un test de envenenamiento forzado.

Las condiciones fueron: 1000 ppm de SO<sub>2</sub>, 10% de O<sub>2</sub> (balance en N<sub>2</sub>), 573K, velocidad espacial de 2000 h<sup>-1</sup>, 8 horas. Sin embargo, La actividad del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fue mejorada por dicho tratamiento. El incremento en la actividad podría ser explicado por la formación de piro sulfatos de vanadio con bajo punto de fusión. Como resultado de esto, se mejoraría la efectividad del contacto entre el catalizador y la fase hollín.

Van doorn y col. (137) estudiaron la combustión del hollín de diesel con diferentes materiales usados como soporte, luego de ser sometidos a un tratamiento por 6 horas a 625 K en un flujo de 100 ppm SO<sub>2</sub> / 15 % O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>. Se observó un leve incremento de la temperatura de combustión (10-30 K) para todos los soportes activos, excepto para el CeO<sub>2</sub>, para el cual la curva de combustión se corrió aproximadamente 100 K. El La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fue el menos afectado frente a este tratamiento y frente a otro más severo aún. La desactivación del CeO<sub>2</sub> por la exposición al SO<sub>2</sub> también fue encontrada por Sultanov (144), quien estudió el efecto del SO<sub>2</sub> sobre la oxidación de CO.

De acuerdo a los estudios realizados por Zhu y col. (145), el SO<sub>2</sub> puede inhibir severamente la reducción de NO en catalizadores que contienen Pt y Pd como componentes activos, pero tiene menor efecto sobre el catalizador de Rh. También puede reducir la capacidad de almacenamiento de oxígeno del catalizador debido a la formación de sulfatos y sulfitos en el catalizador luego de estar en contacto con SO<sub>2</sub>. Según la temperatura y la composición del catalizador se pueden formar las siguientes especies: SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y S<sup>-2</sup> (145-149).

Zhu y col. (145) estudiaron el mecanismo de reacción y envenenamiento con SO<sub>2</sub> del catalizador modelo tipo perovskita LaCoO<sub>3</sub> y concluyeron que:

- 1- El SO<sub>2</sub> difundió y reaccionó con el catalizador modelo LaCoO<sub>3</sub> para formar La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y CoO.
- 2- La difusión de azufre aumentó con la temperatura y tiempo de reacción. La concentración residual de azufre en la capa de catalizador puede alcanzar un máximo cuando las condiciones del envenenamiento son: a 600°C durante 3 horas, debido al equilibrio entre la reacción de envenenamiento y la descomposición de las sales sulfurosas.
- 3- La estructura de la perovskita LaCoO<sub>3</sub> se destruyó por la invasión del azufre. Se formaron fase sulfato y CoO. Mayores temperaturas ayudan a descomponer los sulfatos y sulfitos pero la fase perovskita LaCoO<sub>3</sub> no se recuperó.

Engstrom y col. (150) discutieron la interacción entre el dióxido de azufre y un

catalizador que contiene compuestos de Ba para el almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . Encontraron que el  $\text{SO}_2$  proveniente de la alimentación gaseosa se acumuló como sulfatos en el catalizador, debido a la alta afinidad de las especies bario hacia la sulfatación.

Oi-Uchisawa y col. (151) investigaron los efectos del nivel de azufre en el gas reactivo y el material soporte sobre la performance catalítica para la oxidación del hollín, usando  $\text{Pt}/\text{MO}_x$  incorporado en un filtro de SiC. Los experimentos de TPR mostraron el efecto benéfico del sulfato producido sobre el platino y que promovió la oxidación de hollín mediante  $\text{NO}_2$ . Este efecto promotor del sulfato se observó para una concentración de 15 ppm de  $\text{SO}_2$ , mientras que este efecto se minimizó para concentraciones de 1,5 ppm de  $\text{SO}_2$ , lo cual es cercano al nivel esperado en el futuro en los gases de escape de un diesel. En motores reales, también se confirmó que la actividad catalítica aumenta al aumentar el contenido de azufre del combustible. En concordancia con esta evidencia, el programa Diesel Emissions Control-Sulfur Effects (DECSE) reportó una mejora en la capacidad de oxidación del hollín para combustibles conteniendo altos niveles de azufre (152).

Limously y col. (153) propusieron como posible solución para el problema del envenenamiento con azufre la captura del  $\text{SO}_2$  antes de la sección de entrada de la trampa de  $\text{NO}_x$ . La propuesta sería un primer monolito, cercano al motor, dedicado a oxidar el CO, hidrocarburos y NO y a entrapar el  $\text{SO}_2$ . Un segundo monolito ubicado más adelante, actúa como una trampa de  $\text{NO}_x$  en el rango de temperatura 150-500°C. Dentro de este marco, Limously y col. (153) estudiaron los materiales  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  como trampas para el  $\text{SO}_2$ .

Rosso y col. (154) reportaron que las perovskitas de  $\text{LaMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  y  $\text{LaMnO}_3$ , las cuales están libres de magnesio y oxígeno superficiales, son envenenadas por  $\text{SO}_2$ , prevalentemente vía formación de sulfato de lantano y pueden ser regeneradas significativamente sólo por lavado con  $\text{NH}_3$  acuoso. Se propone un mecanismo para la regeneración con agua y con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , basado en la sustitución de sulfatos por especies  $\text{OH}^-$ . La mayor concentración de  $\text{OH}^-$  en la solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hace este lavado más efectivo. La mayor disponibilidad de  $\text{OH}^-$  favorece la disolución de  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  con consecuente formación de  $\text{La}(\text{OH})_3$  insoluble.

Engstrom y col. (150) estudiaron el efecto de  $\text{SO}_2$  sobre la capacidad de almacenar  $\text{NO}_x$  y las actividades para la oxidación y la reducción de estos óxidos de nitrógeno sobre

Pt/Rh/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La adición de 2.5, 7.5 o 25 ppm en volumen de SO<sub>2</sub> a una mezcla gaseosa sintética para reproducir la corriente de gases de escape con relación pobre de hidrocarburo/aire disminuyó todas las funciones del catalizador: causó la desactivación de la función de almacenamiento de NO<sub>x</sub>, la actividad a la oxidación y la actividad a la reducción del catalizador. El grado de desactivación de la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> fue proporcional a la cantidad de SO<sub>2</sub> a la que fue expuesto el catalizador. El SO<sub>2</sub> se acumuló en el catalizador como sulfato.

Uy y col. (155) estudiaron los catalizadores Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La adición de bario le permite al catalizador almacenar cantidades importantes de NO<sub>x</sub> como nitrato de bario en condiciones pobres. El catalizador fue expuesto a cantidades diluidas de NO y/o SO<sub>2</sub> más O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, con las temperaturas y concentraciones elegidas de modo tal de simular el entrapamiento de NO<sub>x</sub> y el envenenamiento con SO<sub>2</sub> encontrados durante la operación normal. Las especies adsorbidas observadas sobre Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son especies nitrito/nitro y sulfato sobre γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NO sobre Pt. Sobre Pt/Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los espectros de Raman UV in situ mostraron comportamiento típico de trampa de NO<sub>x</sub>. Los tratamientos en H<sub>2</sub> a 500°C no son suficientes para eliminar en su totalidad los sulfatos formados en el catalizador, ya que pueden reaparecer a bajas temperaturas sin exposición adicional al SO<sub>2</sub> por reacción del azufre reducido con el oxígeno del soporte. Sobre Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> las especies NO<sub>x</sub> se forman más rápidamente que los sulfatos en las condiciones de reacción utilizadas, sin embargo los sulfatos son más estables y eventualmente bloquean la adsorción de NO<sub>x</sub>, puesto que compiten con los mismos sitios del catalizador.

Los motores a gasolina que operan en condiciones pobres (*lean burn*) y diesel ofrecen considerables ventajas de eficiencia de energía comparados con los motores convencionales que operan con una relación aire:combustible cercana a la estequiométrica. Sin embargo la alta concentración de oxígeno en los gases de escape de los motores que operan en condiciones pobres hace que no pueda usarse la tecnología de los catalizadores de tres vías usada para remover los NO<sub>x</sub> de los gases de escape de los motores convencionales. Por lo tanto se requiere otro método para remover los NO<sub>x</sub>. Uno de tales métodos es el llamado concepto de almacenamiento/reducción (NSR), cuyo pionero fue Toyota (156). El componente de almacenamiento, típicamente carbonato de bario, almacena NO<sub>x</sub> como nitratos durante la operación normal en condiciones pobres (*lean-burn*); estos nitratos luego se descomponen cambiando momentáneamente a condiciones

ricas en combustible (*fuel-rich*), y el  $\text{NO}_x$  resultante se reduce a  $\text{N}_2$  usando la tecnología convencional TWC (catalizadores de tres vías). Esta tecnología trabaja bien y puede dar altas conversiones de  $\text{NO}_x$  (hasta 100%) sobre un amplio rango de temperatura de 250 a 450°C. Desafortunadamente, el carbonato de bario también tiene una fuerte afinidad por el azufre en el gas de escape, formando sulfatos estables que son difíciles de eliminar a las temperaturas óptimas para el almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . Estos sulfatos volumétricos limitan la capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  e inhiben la reducción de los mismos y la oxidación de NO.

En la práctica, cambios periódicos de las condiciones a ricas (*fuel-rich*) a elevadas temperaturas (mayores a 600°C) por varios minutos puede regenerar la trampa envenenada con azufre. Sin embargo, hay problemas obvios para usar esta estrategia. Primero, está la complejidad extra de diseñar un sistema en el cual se puedan llevar a cabo los ciclos de temperatura, además de los ciclos *lean/rich*. Segundo, están los problemas de combustible asociados a trabajar en condición rica durante varios minutos para remover por completo los sulfatos. Tercero, se requiere un postratamiento para tratar las altas concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  y de  $\text{SO}_2$  que son emitidas en un corto espacio de tiempo. Finalmente, se debe considerar los efectos del envejecimiento térmico sobre los sistemas de trampa. De este modo, hay un fuerte incentivo para el diseño de un material de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  que tenga poca o ninguna afinidad por el azufre, pero que también pueda ser rápidamente regenerado bajo las mismas condiciones de alimentación y temperatura usadas para descomponer y reducir  $\text{NO}_x$ .

Breen y col. (157) mostraron que, el carbonato de bario puede ser reemplazado por sulfato de bario por reacción con bajas concentraciones de  $\text{SO}_2$  (50ppm) en presencia de grandes concentraciones de  $\text{CO}_2$  (10%) a temperaturas de hasta 700°C. Estos sulfatos podrían al menos ser parcialmente removidos al cambiar a condiciones ricas en hidrógeno a elevadas temperaturas. Termodinámicamente se demostró que el sulfato de bario es muy estable bajo condiciones oxidantes. Es menos estable bajo una atmósfera rica en hidrógeno y se puede descomponer en  $\text{BaO}$  y  $\text{H}_2\text{S}$  a 553°C o en  $\text{BaO}$  y  $\text{SO}_2$  a 963°C. Los cálculos mostraron que si, bajo una atmósfera rica en hidrógeno, el  $\text{CO}_2$  es incluido como un reactivo y  $\text{BaCO}_3$  como un producto luego el  $\text{BaSO}_4$  puede ser removido como por reacción con  $\text{CO}_2$  a una temperatura mucho menor de la que es posible por descomposición a  $\text{BaO}$ . El bario tiende a ser el material de trampa por elección debido a su alta capacidad y

velocidad de consumo de  $\text{NO}_x$ . Sin embargo, la temperatura a la cual los sulfatos se pueden eliminar de las trampas de bario bajo condiciones reductoras es considerablemente mayor que la temperatura óptima a la cual los nitratos son almacenados bajo condiciones oxidantes. Esto efectivamente significa que, para remover los sulfatos de la trampa, no es suficiente simplemente cambiar a condiciones ricas, la temperatura de la trampa también debe ser superior. Esto resulta en una reducción en la eficiencia global del sistema. Idealmente, la eliminación de sulfatos de las trampas debería ocurrir bajo condiciones reductoras a la misma temperatura a la cual ocurre el óptimo almacenamiento de  $\text{NO}_x$  bajo condiciones oxidantes.

Se realizaron cálculos termodinámicos similares usando una selección de otros metales alcalinos térreos y alcalinos. En este caso, los cálculos fueron simulados en una mezcla gaseosa conteniendo  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ . Las presiones parciales de los gases usados en estos cálculos estuvieron basadas en las encontradas en un sistema de gases de escape real en condiciones pobres durante el cambio a condiciones ricas, es decir, 10%  $\text{CO}_2$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$ , 6%  $\text{CO}$ , 2%  $\text{H}_2$  y 50 ppm  $\text{SO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$ . Los resultados indicaron que hay metales como el litio y el estroncio, cuyos sulfatos son menos estables que el sulfato de bario y que pueden poseer suficiente capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  para dar trampas tolerantes al azufre (157).

La estabilidad de los sulfatos incrementa al aumentar el peso atómico, es decir, en el orden  $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg}$ . El orden de estabilidad para los sulfatos de metales alcalinos es  $\text{K} \cong \text{Rb} \cong \text{Cs} > \text{Na} > \text{Li}$ .

Miyoshi y Matsumoto (158) notaron una fuerte correlación entre la cantidad de  $\text{NO}_x$  almacenado sobre varios metales alcalinos y alcalinos térreos y el potencial iónico (carga iónica / radio iónico) de los metales. La cantidad de  $\text{NO}_x$  almacenado fue mayor al disminuir el potencial iónico. El litio parece el más promisorio, puesto que tiene un potencial iónico apenas mayor que el bario, indicando que debería ser levemente menos activo para el almacenamiento de  $\text{NO}_x$  que el bario. Sin embargo, la estabilidad de su sulfato es mucho menor que la del sulfato de bario, indicando que debería ser posible remover el sulfato de litio a bajas temperaturas ( $> 281^\circ\text{C}$ ) Tal vez esto explica por qué Matsumoto y col. (159) agregan litio a su trampa para mejorar la tolerancia frente al envenenamiento con azufre, siendo la única desventaja de usar litio en un sistema real, la solubilidad del nitrato, sulfato y carbonato. Esto podría ser un problema cuando el motor

no está en uso, permitiendo que bajo ciertas condiciones atmosféricas, la condensación disuelva los compuestos de litio de la trampa. El estroncio, por otra parte, es similar al bario en cuanto a que el carbonato y el sulfato son insolubles. Su potencial iónico es mayor que el del litio y el del bario, indicando que su propiedad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  podría no ser tan buena. Si embargo, el sulfato de estroncio puede ser removido a una temperatura considerablemente menor que el sulfato de bario bajo condiciones ricas, significando que el óxido de estroncio o el carbonato de estroncio pueden ser otros candidatos potenciales para el reemplazo del bario en una trampa con mejor tolerancia al azufre.

Courson y col. (160) estudiaron cómo la capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  es afectada por el envenenamiento con  $\text{SO}_2$ . Cuando el envenenamiento es bajo (menos de 30% de  $\text{BaO}$  involucrado en la formación de sulfato), es posible regenerar el catalizador bajo condiciones reductoras y se recupera la capacidad de almacenamiento inicial, incluso en presencia de sulfatos remanentes. Una regeneración relativamente corta previene la sinterización de las partículas de metal noble sobre la superficie; este fenómeno puede disminuir la eliminación de sulfatos y la formación de nitratos. Cuando el envenenamiento es muy alto, es más difícil regenerar el material y no se recupera la capacidad inicial de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ , incluso luego de largas regeneraciones. Sólo es posible recuperar la capacidad inicial cuando se regenera antes de la saturación total de los sitios óxidos por los sulfatos para prevenir la formación de sulfatos volumétricos.

Dawody y col. (161) corroboraron que en el mecanismo de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  la oxidación de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  es un paso importante. En ausencia de  $\text{SO}_2$ , los catalizadores  $\text{WO}_3/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraron una actividad hacia la oxidación de  $\text{NO}$  significativamente mayor que los catalizadores  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Al incluir  $\text{SO}_2$  en la mezcla de reacción, la actividad a la oxidación de  $\text{NO}$  disminuyó para todos los catalizadores, pero los catalizadores conteniendo  $\text{MoO}_3$  se vieron menos afectados por la presencia de  $\text{SO}_2$  y también mostraron una menor actividad para la oxidación de  $\text{SO}_2$ .

Dawody y col. (161) prepararon catalizadores de  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  para investigar el comportamiento de estas formulaciones para promover la oxidación de  $\text{NO}$  suprimiendo la oxidación de  $\text{SO}_2$  y el efecto sobre la capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . Ambos catalizadores mostraron igual capacidad de

almacenamiento de  $\text{NO}_x$  en ciclos libres de azufre. Cuando se incluyó  $\text{SO}_2$  en la mezcla gaseosa reaccionante, la capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  cayó más rápido para el  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  que para el  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , debido al envenenamiento con azufre que resultó en una disminución más rápida de la capacidad de regeneración durante períodos ricos. La razón por la cual el catalizador con el agregado del promotor,  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , resultó ser el de menor resistencia al azufre estaría relacionado con la interacción entre el azufre y el platino. Los autores encontraron que un componente clave en este proceso de desactivación es la formación de especies de azufre sobre platino durante condiciones ricas. Este mecanismo estaría favorecido por la presencia de óxido de molibdeno.

Fanson y col. (162) estudiaron por FTIR una serie de catalizadores de almacenamiento y reducción (NSR) conteniendo Pt, BaO y hierro soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estudios de adsorción de CO a temperatura ambiente mostraron que la fase BaO puede quimisorber grandes cantidades de CO, y que el BaO puede encapsular los sitios platino siguiendo un pretratamiento de reducción. La exposición del catalizador en condiciones ricas y pobres reveló que las especies que participan en el almacenamiento es un complejo de nitrito superficial (prevalentemente debajo de  $350^\circ\text{C}$ ) que es convertido a especies nitrato monodentado superficial arriba de  $350^\circ\text{C}$ . Ambas especies también fueron identificadas a temperatura ambiente y están unidas a la superficie a través de los átomos de oxígeno de la red de BaO. Se propuso un mecanismo para describir el proceso de almacenamiento y reducción en el cual el NO reacciona directamente con el BaO superficial para formar nitrito y nitrato monodentado. El rol del platino es adsorber  $\text{O}_2$  bajo condiciones pobres y gases reductores ( $\text{H}_2$  e hidrocarburos) bajo condiciones ricas. Una vez adsorbidos, el oxígeno y los agentes reductores migran (“spillover”) hacia sitios cercanos al BaO y reaccionan con el NO adsorbido. La oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  sobre el platino no parece ser un paso crítico en este trabajo, en contraste con otros trabajos. Estudios de tolerancia usando  $\text{SO}_2$  confirmaron la observación previa de que la promoción con hierro aumenta la durabilidad de catalizadores de NSR. Sin embargo, resultados de FTIR muestran que la mejora es causada por la formación de especies nitrato volumétricas y no por una disminución en la temperatura de descomposición del sulfato. La banda de IR a  $1360\text{ cm}^{-1}$  es consistente con el espectro estandar de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Después de una exposición prolongada a  $\text{SO}_2$ , todos los sitios BaO se convirtieron a  $\text{BaSO}_4$ , pero

permanecen sitios resistentes al azufre en la fase hierro que están disponibles para el almacenamiento de  $\text{NO}_x$ .

Yamazaki y col. (163) reportaron que la adición de hierro a catalizadores de NSR basados en bario también bajó la temperatura de desorción de complejos sulfatos adsorbidos al limitar el tamaño de las partículas de sulfato de bario.

Li y col. (164) estudiaron el sistema mixto Ba-Fe-O, el cual es activo para el almacenamiento de  $\text{NO}_x$  a  $400^\circ\text{C}$ . Las especies activas para el almacenamiento de los óxidos de nitrógeno son las fases perovskitas  $\text{BaFeO}_3$  y  $\text{BaFeO}_{3-x}$ . Bajas concentraciones de  $\text{SO}_2$  (45 ppm) no modifican la capacidad de almacenar  $\text{NO}_x$  (NSC) mientras que se observa una pequeña disminución en el valor de NSC para concentraciones de  $\text{SO}_2$  del orden de 100 ppm.

Para utilizar los efectos benéficos de los gases de escape del diesel, particularmente NO, el reactor de oxidación de hollín debería tener una estructura en la cual se lleve a cabo la reacción de reciclado NO- $\text{NO}_2$ -hollín. La combinación de filtro profundo cargado con catalizador de platino podría ser una alternativa. Oi-Uchisawa y col. (165) encontraron que el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$ , ambos presentes entre los gases reactivos además de NO, sustancialmente promueven la oxidación del carbón negro sobre un catalizador de platino. En este catalizador,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , producido por la oxidación de  $\text{SO}_2$  sobre la superficie de platino, cataliza la reacción de oxidación de carbón mediante  $\text{NO}_2$ .

Hilaire y col. (166) estudiaron el efecto del envenenamiento con  $\text{SO}_2$  sobre una serie de catalizadores de Pd soportados sobre  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . El envenenamiento de estos catalizadores de tres vías por  $\text{SO}_2$  ocurre principalmente a través de la formación de especies sulfato sobre el componente que almacena oxígeno. Estas especies sulfato pueden sufrir oxidación y reducción en el mismo rango de temperatura que el observado para los soportes  $\text{CeO}_2$  y  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ; sin embargo, la velocidad de transferencia de oxígeno es significativamente menor debido a la presencia de especies sulfato. El envenenamiento con azufre impide que el  $\text{CeO}_2$  pueda transferir oxígeno al metal, de tal modo que sólo se observa la función Pd. Las propiedades de oxidación-reducción del  $\text{CeO}_2$  probablemente permiten que el  $\text{SO}_2$  sea oxidado a grupos sulfato sobre la superficie del  $\text{CeO}_2$ , y estos grupos sulfato bloquean la transferencia de oxígeno o impiden la oxidación y reducción del  $\text{CeO}_2$ . En este trabajo se encontró que el catalizador envenenado puede reestablecer su estado inicialmente activo en aire, pero sólo arriba de

950 K. La reducción a alta temperatura puede reactivar los catalizadores soportados sobre  $\text{CeO}_2$  a menores temperaturas, pero no debajo de los 700 K.

Hodjati y col. (167) estudiaron el proceso de adsorción/desorción de  $\text{NO}_x$  sobre perovskitas. Analizaron la formación de especies cuando el  $\text{BaSnO}_3$  fue expuesto a  $\text{SO}_2$  bajo varias condiciones. El contacto directo con 25 ppm de  $\text{SO}_2$  durante 15 ciclos de operación pobre condujo a la pérdida completa de la capacidad de adsorción debido a la formación de sulfatos volumétricos estables e irreversibles. Cuando están presentes  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_2$ , la competición entre la formación de nitratos y sulfatos favorece a los últimos, conduciendo eventualmente a la desactivación. Si el catalizador es prenitado antes de ser expuesto a  $\text{SO}_2$ , la coexistencia de nitratos y sulfatos entre 100 y 300°C es posible y se obtiene una mejor tolerancia al azufre.

Ciambelli y col. (168) estudiaron el rol de  $\text{NO}$  en la regeneración de filtros cerámicos catalíticos para la eliminación de hollín. La presencia de  $\text{NO}$  en el gas reactivo oxidante aumenta la actividad del filtro catalítico de  $\text{Cu/V/K/Cl/Ti}$  en la combustión del hollín. Este efecto puede ser atribuido a la oxidación del carbón con  $\text{NO}_2$  que se produce por la oxidación del  $\text{NO}$  en el mismo catalizador. La sulfatación severa reduce la actividad dramáticamente en flujo de  $\text{O}_2\text{-N}_2$ , pero cuando  $\text{NO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  están presentes en el gas, como en un escape real, la actividad del catalizador se recupera casi completamente. Mientras el rol de  $\text{NO}$  en mejorar la combustión catalítica del hollín es bastante claro, el mecanismo por el cual el vapor de agua en el filtro catalítico sulfatado promueve la reacción es menos evidente. Se ha sugerido que tanto el  $\text{H}_2\text{O}$  como el  $\text{SO}_2$  pueden tener un rol en la descomposición de especies superficiales carbonosas formadas por la oxidación parcial de la superficie carbonosa reactiva por ataque de  $\text{NO}_2$  (165). Estas especies serían altamente estables a una posterior oxidación. De este modo, sus descomposiciones con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_3$  acelerarían el proceso de combustión global. Los resultados de este trabajo (168) no contradicen estas hipótesis, pero tampoco la confirman. Más aún, como en los experimentos de este trabajo, el gas de entrada no contiene  $\text{SO}_2$  o  $\text{SO}_3$ , se puede decir que el incremento en la actividad catalítica, observada luego de la adición de agua a la corriente de alimentación, puede estar relacionada a la descomposición de especies sulfatadas adsorbidas. Sin embargo, los resultados de tres experimentos consecutivos de TPO, llevados a cabo con el catalizador sulfatado y con agua en la corriente de alimentación pero sin sulfatación del catalizador entre experimentos parecen contradecir las hipótesis anteriores

ya que no hay cambios en los perfiles de actividad para la oxidación de hollín.

Luo y col. (156) estudiaron las especies formadas por exposición a  $\text{SO}_2$  del catalizador  $\text{Pd/CeO}_2$  bajo varias condiciones. Para la adsorción de  $\text{SO}_2$  entre 298 y 473 K, una especie molecular  $\text{SO}_2$  se adsorbe sobre la superficie, posiblemente como un sulfito superficial, y esta especie se convierte a sulfato arriba de 473 K. La exposición de  $\text{Pd/CeO}_2$  arriba de 473 K en presencia de  $\text{O}_2$  resulta en la formación de sulfatos volumétricos. Estos sulfatos se descomponen para formar  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  durante TPD en He, con señales de  $\text{O}_2$  y  $\text{SO}_2$  a 1023 K asignados a la descomposición de sulfatos de  $\text{Ce}^{+4}$  y otra señal a 1123 K asignados a sulfatos de  $\text{Ce}^{+3}$ . Cuando el  $\text{H}_2$  está presente en el gas carrier de TPD, los sulfatos son reducidos y una significativa fracción de azufre es eliminado como  $\text{H}_2\text{S}$ , mientras que la fracción restante queda retenida como  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ . Cuando CO está presente en el gas carrier de TPD, todos los sulfatos son reducidos a  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ , con formación simultánea de  $\text{CO}_2$ . La formación de  $\text{CO}_2$  a partir de la reducción de los sulfatos ocurre en el mismo rango de temperatura que la producción de  $\text{CO}_2$  a partir de la reducción del  $\text{Pd/CeO}_2$ , excepto que se forma más  $\text{CO}_2$  a partir del catalizador envenenado con  $\text{SO}_2$ .

Bajo condiciones neutras y moderadamente reductoras, la especie estable en presencia de azufre es  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . El Ce, a diferencia de otros metales de tierras raras, no es conocido por formar un oxisulfato de la forma  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ . Al disminuir la concentración de oxígeno, el  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  se descompone primero a  $\text{CeO}_2$  y luego a  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ .

Cuando se adsorbe  $\text{SO}_2$  a temperatura ambiente, sólo se observaron por espectroscopia IR, especies superficiales que fueron identificadas como sulfitos o bisulfitos. En el espectro IR de adsorción de  $\text{SO}_2$  a 673 K en presencia de oxígeno se identifican bandas entre  $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  y las cuales se asignan a grupos sulfatos sobre la superficie del óxido de cerio. Para mayores exposiciones la principal característica observada fue una banda centrada en  $1160\text{ cm}^{-1}$  que fue asignada a la formación de sulfato volumétrico. Se reportó que la presencia de Pt tiene poco efecto sobre la formación de los sulfatos, mostrando que el óxido de cerio es capaz de oxidar al  $\text{SO}_2$  sin un catalizador adicional. Más aún, la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  ocurre sobre el óxido de cerio incluso en ausencia de  $\text{O}_2$  en la fase gas, obviamente con la simultánea reducción del óxido de cerio. Finalmente, los sulfatos volumétricos sólo se formaron cuando las muestras de óxido de cerio fueron expuestas a  $\text{SO}_2$  a temperaturas arriba de 423 K.

Las emisiones de óxido de azufre a partir de la combustión de combustibles son un

veneno real para el óxido de cerio, el cual ocupa los sitios vacantes activos (169). De hecho, se conoce que el óxido de cerio reacciona con el  $\text{SO}_2$  en un amplio rango de temperaturas. Se pueden formar muchos tipos de especies de azufre según el estado de oxidación, la basicidad superficial y las condiciones de sulfatación del óxido de cerio.

Se conoce que los catalizadores conteniendo molibdeno son ampliamente usados en reacciones de desulfuración. Luego, la combinación de molibdeno con óxido de cerio puede ser un sistema catalítico de actividad atractiva, y resistencia al envenenamiento con azufre. Flouty y col. (169) estudiaron la influencia del molibdeno sobre la actividad del óxido de cerio, la selectividad a  $\text{CO}_2$  y la resistencia al envenenamiento con azufre. A mayor cantidad de molibdeno menor es el número de sitios vacantes activos del óxido de cerio y la actividad y selectividad a  $\text{CO}_2$  del sistema catalítico. Parece que la presencia de altas cargas de molibdeno es favorable para una difusión más fácil de oxígeno a bajas temperaturas (400-450°C). La actividad del óxido de molibdeno es resultado de la movilidad en fase vapor. Estos autores también compararon la actividad catalítica del  $\text{CeO}_2$  puro y este óxido sulfatado, para ello analizaron el  $\Delta T$  ( $T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$  del perfil de combustión), el cual resultó aproximadamente 155°C para el óxido de cerio puro, mientras que es aproximadamente 188°C para el óxido de cerio tratado en  $\text{SO}_2$  sugiriendo que la presencia de  $\text{SO}_2$  demoraría la difusión de oxígeno a través del sistema catalítico, desfavoreciendo la combustión del carbón, por ende disminuyendo la actividad catalítica. Luego del tratamiento con  $\text{SO}_2$  se formaría sulfato de cerio (III) sobre la superficie del óxido de cerio.

Por otro lado, Flouty y col. (169) proponen que la dispersión del óxido de molibdeno sobre la superficie ocurre según el modelo de incorporación: los iones  $\text{Mo}^{+6}$  ocuparían los sitios vacantes activos de la superficie del óxido de cerio. Cuanto más importante es la cantidad de molibdeno menor es el número de sitios activos disponibles para la absorción de  $\text{SO}_2$  y menor es la formación de la fase sulfato de cerio. Luego, la presencia de molibdeno debilita la interacción del óxido de cerio con  $\text{SO}_2$  disminuyendo la cantidad de la fase sulfato de cerio resultante. La presencia de molibdeno mejora la resistencia del óxido de cerio al envenenamiento con azufre y debería jugar un rol importante contra la desactivación del sistema catalítico luego de varios ciclos de combustión de carbón, al reducir la afinidad del óxido de cerio hacia el  $\text{SO}_2$  y disminuyendo la temperatura de descomposición del sulfato de cerio.

Ferrizz y col. (170) confirman en su trabajo que la exposición del óxido de cerio a pequeñas cantidades de compuestos conteniendo azufre disminuye significativamente la capacidad de almacenamiento de oxígeno del óxido de cerio. Bajo condiciones oxidantes, el azufre reacciona con el óxido de cerio para formar sulfatos de cerio. En el caso de catalizadores de automóviles comunmente se piensa que la formación de sulfatos reduce la habilidad del óxido de cerio para regular la presión parcial de oxígeno en el convertidor catalítico. Sin embargo, es importante notar que mientras los sulfatos indudablemente juegan un rol en la desactivación del óxido de cerio bajo condiciones oxidantes, diferentes compuestos conteniendo azufre pueden ser formados bajo condiciones reductoras.

Para proveer un entendimiento más detallado de la desactivación por azufre del óxido de cerio, Ferrizz y col. (170) usaron TPD, FTIR y XPS para estudiar la reacción de azufre con óxido de cerio. Éste y otros estudios muestran que el envenenamiento con SO<sub>2</sub> del óxido de cerio involucra la formación de un set de compuestos. Como es esperado, bajo condiciones oxidantes el SO<sub>2</sub> reacciona con el óxido de cerio para formar sulfatos y sulfitos. En cambio, bajo condiciones reductoras se forman oxisulfuros. La interconversión entre estas especies después de cambiar el ambiente de los gases también parece ser más o menos fácil. Esta complejidad puede ser entendida considerando el diagrama de fase Ce-O-S.

Twu y col. (171) y Waqif y col. (172) hacen distinción entre sulfatos de cerio superficiales y volumétricos.. Los superficiales son menos estables y descomponen a 550°C. Los piro-sulfatos (S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), que son especies superficiales, también descomponen a esta temperatura mientras que otras especies superficiales tales como CeOSO<sub>4</sub> están aún presentes a 750°C (173).

Duwell y col. (174) mostraron que el SO<sub>2</sub> se adsorbe sobre el óxido de cerio, a 20°C en ausencia de oxígeno para formar Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. A 550°C, la reacción entre SO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> es:



Duwell y col. (174) sugirieron que el sulfito es un intermediario en la formación de Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Limously y col. (153) encontraron dos picos de TPD luego de adsorber SO<sub>2</sub> en ausencia de oxígeno. Estos dos picos corresponden a la descomposición de sulfatos de cerio, aluminio y bario, y explican esos dos picos por la migración de sulfatos del cerio al bario, según  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{BaO} \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3 \text{BaSO}_4$ . Esta migración es favorecida por un incremento de temperatura (175).

Luo y col. (176) caracterizaron las especies formadas por exposición del  $\text{CeO}_2$  a  $\text{SO}_2$  a diferentes temperaturas. Por debajo de 473 K, el  $\text{SO}_2$  se adsorbe como molécula, posiblemente como un sulfito. A mayores temperaturas, esta especie superficial es oxidada a sulfatos de  $\text{Ce}^{+3}$  y  $\text{Ce}^{+4}$ , usando  $\text{O}_2$  molecular de la fase gas o por reducción de  $\text{CeO}_2$ . Si el  $\text{CeO}_2$  es expuesto a  $\text{SO}_2$  en un ambiente oxidante arriba de 473 K, se forman sulfatos superficiales y volumétricos. Los sulfatos se reducen fácilmente a  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ , que en cambio puede ser reoxidado fácilmente a sulfato, explicando el incremento aparente en la OSC que es observado en estudios de pulsos  $\text{CO-O}_2$  de catalizadores envenenados con  $\text{SO}_2$  (176). Bajo condiciones oxidantes, el sulfato es estable hasta aproximadamente 1073 K, arriba de esa temperatura se descompone a  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ . Cuando el sulfato es reducido en  $\text{H}_2$ , se forma algo de  $\text{H}_2\text{S}$  junto con  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ .

Waqif y col. (172) demostraron que luego de la sulfatación del  $\text{CeO}_2$  con  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ , además de especies sulfato superficiales, se formaron especies tipo volumétricas, bien diferenciadas mediante espectroscopia infrarroja. Los primeros presentan bandas en el rango  $1400\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ , como se observó sobre alúmina, titanía o zirconia, indicando un carácter covalente y una estructura con sólo un enlace  $\text{S}^{\text{VI}}=\text{O}$  y tres enlaces  $\text{S-O}$  con los átomos de oxígeno unidos a la superficie. Las medidas de XPS también mostraron que el estado de oxidación del azufre es VI. Las especies tipo volumétricas son caracterizadas por una banda ancha alrededor de  $1200\text{ cm}^{-1}$ , caracterizando especies más iónicas. Ambos tipos de especies sulfato se forman también calentando óxido de cerio bajo  $\text{SO}_2$  sin oxígeno. Los espectros UV-Visible nos permiten concluir que su formación conduce a la reducción del óxido de cerio.

Usando dos muestras diferentes de óxido de cerio se demostró que la cantidad relativa de cada tipo de especie sulfato y la temperatura de su formación depende de la textura de las muestras. La formación de especies sulfato superficiales es mucho más fácil que la de los sulfatos volumétricos. Los últimos se forman especialmente en óxidos con baja superficie específica, en presencia de grandes cantidades de  $\text{SO}_2$  y temperaturas altas. La adsorción de óxido de azufre sobre  $\text{CeO}_2$  a temperatura ambiente, conduce a la formación de especies superficiales caracterizadas por bandas características en el espectro IR a frecuencias menores a  $1050\text{ cm}^{-1}$ , y que corresponden a especies sulfito y/o bisulfito.

**Referencias**

- (1) S. Elbouazzoui, X. Courtois, P. Marecot y D. Duprez. *Topics in Catalysis* Vol 30/31 (2004) 493
- (2) R. M. Heck y R. J. Farrauto. *Catalytic Air Pollution Control*. Van Nostrand Reinhold. New Cork (1995)
- (3) A. F. Ahlstrom y C.U.I.Odenbrand. *Carbon* Vol 27 N° 3 (1989) 475
- (4) S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon y A. Kienneman. *Applied Catalysis B* 19 (1998) 221
- (5) H. Bosch y F. Janssen, *Catal. Today* 2 (1988) 369
- (6) R. Impens, in: A. Frennet y A. Crucq (Eds.), *CAPOC I, Stud. Surf. Sci. Catal.* 30 (1987) 11
- (7) M. E. Kowalok, *Environment* 35 (6) (1993) 12
- (8) J. C. Seagrave, C. Knall, J. D. McDonald y J. L. Mauderly. *Inhal. Toxicol.* 16 (Suppl. 1) (2004) 93
- (9) K. Otto, M.H. Sieg, M. Zinbo y L. Bartsiewicz. *SAE Congress and Exposition, SAE 800336* 277 (1980)
- (10) G. Hunter, J. Scholl, f. Hibbler, S. Bagley, D. Leddy, D. Abata y J. Johnson, *SAE spec. Publ., SAE 811192* 15 (1981)
- (11) D. Fino, N. Russo, G. Saracco y V. Specchia. *Journal of Catalysis* 217 (203) 367
- (12) G. Saracco, N. Russo, M. Ambrogio, C. Badini y V. Specchia. *Catalysis Today* 60 (2000) 33
- (13) J. Hansen y L. Nazarenko. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 101 (2004) 423
- (14) F. Yu, in: 224<sup>th</sup> ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 18-22, Abstract Papers, (2002)
- (15) Hein K. R. G. in *Tecnologie Chimiche nella Produzione di energia Elettrica*, Pisa (I) (1991) 141
- (16) Smoot B. S., in *Fossil Fuel Combustion* (W. Bartok and A. F. Sarofim, Eds. ), Wilwy, New York (1991) 653
- (17) Bellagrampa B., Dinelli G. y Riboldi E.. *Eighth Internacional Simposium on Particulate Control*, San Diego (1990)
- (18) Cericola R., Ciambelli P., Corbo P., Gambino M. And Vaccaro S.. *Riv. Combust.* 46 (1992) 149

- 
- (19) Lox E. S., Engle B. H. y Koberstein, E.. *Studies Surf. Sci. Catal.* 71 (1991) 291
- (20) N. Miyamoto, Z. Hou y F. Ogawa SAE Paper 881224 (1988)
- (21) Y. Niura, K. Ohkubo y K. Yagi, SAE Paper 860290 (1986)
- (22) Y. Watabe, K. Irako, T. Miyajima, T. Yoshimoto y Y. Murakami. S.A.E. spec. publ., S.A.E..830082 (1983) 45
- (23) J. P. A. Neeft, W. Schipper, G. Mul, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Applied Catalysis B* 11 (1997) 365
- (24) K. Yoshida, S. Makino, S. Sumiya, G. Muramatsu y R. Helfferich, SAE paper N° 892046 (1989)
- (25) T. J. Truex, R. A. Searles y D. C. Sun. *Platinum Met. Rev.* 36(1) (1992) 2
- (26) T. Tabata, M. Kokitsu y O. Okada. *Catal. Today* 22 (1994) 147
- (27) A. Fritz y V. Pitchon. *Applied Catalysis B* 13(1) (1997) 1
- (28) S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon y A. Kienneman. *Applied Catalysis B* 19 (1998) 209
- (29) Toyota Patent EP 573672A1 (1992)
- (30) N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Ijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi y K. Kasahara, in: C. Genti (Ed.), *Proceedings of the First International Congress on Environmental Catalysis* (1995) 45
- (31) Daimler-Benz Patent DE 4 319 294 (1993)
- (32) B. A. A. L. Van Setten. Tesis: Development of a Liquid Catalyst for Diesel Soot Oxidation. From powder to prototype. Technische Universiteit Delft. 2001
- (33) J. P. A. Neeft, M. MakKee y J. A. Moulijn. *Fuel Process. Technol.*, 47 (1996) 1
- (34) W. R. Wade, C. E. Hunter, F. H. Trinker y H. A. Cikanek. *J. Eng. Gas Turbines Power*, 109 (1987) 427
- (35) U.S.Department of Energy. Phase I Interim Data Report N° 4, Energy Efficiency and Renewable Energy Network, Office of Transportation Technologies. January 2000 <http://www.ott.doe.gov/decse/> (accessed May 2000).
- (36) T. Miyazaki, N. Tokubuchi, M. Arita, M. Inoue y I. Mochida. *Energy and Fuels* 11 (1997) 832
- (37) M. Oehme, S. Larssen, y E. M. Brevik. *Chemosphere*, 23 (1991) 1699
- (38) B. K. Gullet, K. R. Bruce, L. O. Beach, y A. M. Drago. *Chemosphere*, 25 (1992) 1387

- (39) N. V. Neeb. EMPA-research report 172847. Technical Report, EMPA, Dübendorf (Switzerland) 1998
- (40) C. Clunies-ross, B. R. Stanmore, y G. J. Millar. *Nature*, 381 (1996) 379
- (41) G. M. Pataky, K. J. Baumgard, L. D. Gratz, S. T. Bagley, D. G. Leddy, y J. H. Johnson. SAE Paper 940243 (1994)
- (42) K. J. Baumgard y J. H. Jonson. SAE Paper 960131 (1996)
- (43) A. Seaton, W. MacNee, K. Donaldson y D. Godden. *Lancet* 345 (1995) 176
- (44) D. J. Rickeard, J. R. Bateman, Y. K. Kwon, J. J. McAughey, y C. J. Dickens. SAE Paper 961980 (1996)
- (45) S. T. Bagley, K. J. Baumgard, L. D. Gratz, J. H. Johnson, y D. G. Leddy. Technical Report, Heath Effects Institute, Cambridge (US) (1996)
- (46) A. Mayer, U. Matter, G. Scheidegger, J. Czerwinski, M. Wyser, D. Kieser, y J. Weidhofer. SAE paper 1999-01-0116 (1999)
- (47) A. Mayer. Dieselnet Technical Report, April 1998, Dieselnet Diesel Emissions Online. <http://www.dieselnet.com/papers/9804mayer.html> (accessed May 2000).
- (50) Chemical methods for the measurement of nonregulated diesel emissions. SEA Handbook, vol. 3, Society of Automotive Engineers, Warrendale (US) 25
- (51) B. J. Cooper y S. A. Roth. *Platinum Metals Rev.* 35 (1991) 178
- (52) R. J. Farrauto y K. E. Voss. *Appl. Catal. B* 10 (1996) 29
- (53) P. Zelenka, W. Kriegler, P. L. Herzog, y W. P. Cartellieri. SAE paper 900602 (1990)
- (54) B. Jang, T. Yeon, H. Han, Y. Park, J. Yie. *Catálisis Letter* Vol 77, N° 1-3 (2001) 21
- (55) J. W. Hightower and D. A. Van Leirsburg, in R. L. Klimisch and J. G. Larson (eds.), *the Catalytic chemistry of Nitrogen Oxides*, Plenum, London (1975) 63
- (56) a) M. Iwamoto, H. Furukawa and S. Kagawa, in y. Murakami, A. Iijima y J. W. Ward (eds.), *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam (1986) 943. b) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine and S. Kagawa, *chem. Lett* (1989) 213. c) M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine y S. Kagawa, *J. Phys. Chem* 95 (1991) 3727. d) Y. Li and W. K. Hall, *J. Catal.* 129 (1991) 202.
- (57) a) S. Shin, Y. Hatakeyama, K. Ogawa y K. Shimomura, *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 133. b) T. Uchijima, *Hyomen* 18 (1980) 132. c) H. Shimada, S. Miyama y H. Kuroda, *Chem. Lett* (1988) 1797. d) Y. Teraoka, H. Fukuda y S. Kagawa, *chem Lett*, (1990) 1. e) H. Yasuda, T. Nitadori, N. Mizuno y M. Nisono, *Nippon Kagaku Kaishi* (1991) 604

- (58) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki y I. Ito, *chem. Lett.* (1990) 1069
- (59) Y. Teraoka, T. Harada, H. Furukawa y S. Kagawa. *Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on Catalysis* (1992) Budapest, Hungary
- (60) N. Yamazoe y Y. Teraoka, *Cat. Today* 8 (1990) 175
- (61) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo y N. Mizuno, *Shokubai (Catalyst)* 32 (1990) 430
- (62) W. Held, A. König y T. Richter and L. Puppe, *SAE Paper* 900496 (1990)
- (63) M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu-u and N. Mizuno, *Appl. Catal.* 69 (1991) L15
- (64) S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno y M. Iwamoto, *Appl. Catal.* 70 (1991) L1
- (65) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito y M. Tabata, *Appl. Catal.* 64 (1990) L1
- (66) M. Misono y K. Kondo, *Chem. Lett.* (1991) 1001
- (67) Y. Yu-u, Y. Torikai, S. Sato, H. Hosose, H. Yahiro, N. Mizuno y M. Iwamoto, *Shokubai (Catalyst)* 33 (1991) 61
- (68) Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki y T. Ito, *Catal. Lett.* 6 (1990) 239
- (69) Y. Torikai, H. Yahiro, N. Mizuno y M. Iwamoto, *Catal. Lett.* 9 (1991) 91
- (70) E. Kikuchi, K. Yogo, S. Tanaka y M. Abe, *Chem. Lett.* (1991) 1063
- (71) S. Kagawa, H. Ogawa, H. Furukawa y Y. Teraoka, *Chem. Lett.* (1991) 407
- (72) A. Amberntsson, H. Persson, P. Engstrom y B. Kasemo
- (73) N. Miyoshi, S. Matsamoto, K. Katoh, T. Tanaka, J. Harada, N. Takahashi, K. Yakota, M. Sigiura y K. Kasahara. *SAE Technical paper Ser.* 950809 (1995)
- (74) W. Bogner, M. Kramer, B. Kreutzsch, S. Pischinger, D. Voigtlander, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M. S. Brogan, R. J. Brisley y D. E. Webster. *Applied Catalysis B* 7 (1995) 153
- (75) Toyota Jidosha Kabusjji. *Patent N° EP658370* (1994)
- (76) N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Kamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsamoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi y K. Kasahara. *Catalysis Today* 27 (1996) 63
- (77) E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson y M. Skoglundh. *Catalysis Letter*, in press.
- (78) Daimler Benz y Aktiengesellschaft. *Patent N° EP628714* (1994)
- (79) B. Krutzsch, G. Wenninger, M. Weibel, P. Stapf, A. Funk, D. Webster, E. Chaize, B.

- Kasemo, J. Martens y A. Kiennemann. SAE Technical Papers Ser. 982592
- (80) P. Ciambelli, V. Palma y S. Vaccaro. Catal. Today 17 (1993) 71
- (81) A. F. Ahlstrom y C. U. I. Odenbrand. *Applied Catalysis* 60 (1990) 157
- (82) Y. Watabe, C. Yamada, K. Irako y Y. Murakami, Catalyst for use in cleaning Exhaust Gas Particulates, Eur. Pat. Appl., 0092023, (1983)
- (83) A. Lowe y C. Mendoza-Frohn. Appl. Catal. 66 (1990) L11
- (84) Ciambelli P., Parrella P. y Vaccaro. Studies Surf. Sci. Catal. 71 (1991) 323
- (85) W. R. Wade, C. E. Hunter, F. H. Trinker y H. A. Cikanek. *J. Eng. Gas Turbines Power*, 109 (1987) 427
- (86) C. Badini, G. Saracco y V. Serra. Applied Catálisis B 11 (1997) 307
- (87) A. Bellaloui, J. Varloud, P. Mériaudeau, V. Perrichon, E. Lox, M. Chevrier, C. Gauthier y F. Mathis. Catalysis Today 29 (1996) 421
- (88) D. W. McKee, Carbon 8 (1970) 623
- (89) M. J. Murphy, L.J. Hillenbrand y D. A. Trayser, European Patent Appl. EPA-600/7-79-232b (1979)
- (90) Y. Watabe, K. Irako, T. Miyajima, T. Yoshimoto y Y. Murakami. S.A.E. spec. publ., S.A.E..830082 (1983) 45
- (91) P. Arnoldy y J. A. Moulijn. J. Catal. 93 (1985) 38
- (92) S. Yuan, P. Mériaudeau, v. Perrichon. Applied Catálisis B 3 (1994) 319
- (93) A. W. Stobbe- Kreemers, Ph.D. thesis. Delft University of Technology (1993)
- (94) J. P. A. Neeft, M. Makkee y J. A. Moulijn. Applied Catalysis B 8 (1996) 57
- (95) Z. Zhao, A. Obuchi, J. Uchisawa, A. Ogata y S. Kushiya. Chemistry Letter (1998) 367
- (96) E. M. Levin, C. R. Robbins y H. F. McMurdie. Phase diagrams for ceramists". The American Ceramic Society, INC, 1, p351, Fig. 1137
- (97) Z. Zhao, A. Obuchi, J. Uchisawa y S. Kushiya. Science and Technology in Catalysis 63 (1998) 387
- (98) B. A. A. L. van Setten, R. van Dijk, S. J. Jelles, M. Makkee y J. A. Moulijn. Applied Catálisis B 21 (1999) 51
- (99) D. L. Trimm. Applied Catálisis 7 (1983) 249
- (100) Y. Morooka y A. Ozaki. J. of Catalysis 5 (1966) 116
- (101) G. Neri, L. Bonaccorsi, A. Donato, C. Milone, M. G. Musolino y A. M. Visco.

- Applied Catalysis B 11 (1997) 217
- (102) C. Setzer y F. Schuth. 2<sup>th</sup> Congress of European Catalysis Society Maastricht, The Netherlands. (1995) 255
- (103) C. N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Practice. Mc Graw-Hill. New York. (1991)
- (104) A. F. Ahlstrom y C. U. I. Odenbrand. Applied Catalysis 60 (1990) 143
- (105) C. C Chien y T J. Huang. Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 1952
- (106) R.E. Marinangeli, E. H. Homeier y F. S. Molinaro. Stud. Surf. Sci. Catal. 30 (1987) 457
- (107) V. Ducarme y J. C. Vedrine. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 74 (1978) 506
- (108) H. Abderrahim y D. Duprez. Stud. Surf. Sci. Catal. 30 (1987) 359
- (109) S. Imamura, H. Sawada, K. Uemura y S. Ishida. J. Catal. 109 (1988) 198
- (110) S. D. Gardner, G. B. Hoflund, D. R. Schryer, B. T. Upchurch y E. J. Kielin. Langmuir 7 (1991) 2135
- (111) S. D. Gardner, G. B. Hoflund, M. R. Davidson, H. A. Laitinen, D. R. Schryer y B. T. Upchurch. Langmuir 7 (1991) 2140
- (112) M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet y B. Delmon. J. Catal. 144 (1993) 175
- (113) T. Inui, T. Otowa y Y. Takegami. J. Catal 76 (1982) 84
- (114) T. Inui, T. Otowa, K. Tsutsumi y Y. Takegami. Carbon 20 (1982) 213
- (115) W. McKee y D. Chatterji. Carbon 13 (1975) 381
- (116) F. Kapteijn, G. Abbel y J. A. Moulijn. Fuel 63 (1984) 1036
- (117) C. A. Mims y J. K. Pabst. Fuel 62 (1983) 176
- (118) J. A. Moulijn, M. B. Cerfontain y F. Kapteijn. Fuel 63 (1984) 1043
- (119) E. A. Heintz y W. E. Parker, Carbon 4 (1966) 473
- (120) D. W. McKee. Carbon 8 (1970) 131
- (121) D. W. McKee. Carbon 8 (1970) 623
- (122) Ciambelli P., Parrella P. y Vaccaro S.. Thermochim. Acta 162 (1990) 83
- (123) J. M. Saber, J. L. Falconer y L. F. Brown. J. Catal. 90 (1984) 65
- (124) Po-Jen chu, B. C. Gerstein, G. R. Sheffer y T. S. King. J. Catal. 115 (1989) 194
- (125) G. Mul, J. P. A. Neeft, F. Kapteijn, M. MakKee y J. A. Moulijn. Applied Catalysis B 6 (1995) 339

- (126) G. Mul, F. Kapteijn y J. A. Moulijn. *Applied Catalysis B* 12 (1997) 33
- (127) C. A. Querini, M. A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U. A. Sedrán y E. E. Miró. *Applied Catalysis B* 15 (1998) 5
- (128) E. E. Miró, F. Ravelli, M. A. Ulla, L. M. Cornaglia y C. A. Querini. *Catalysis Today* 53 (1999) 631
- (129) E. E. Miró, F. Ravelli, M. A. Ulla, L. M. Cornaglia y C. A. Querini. *Studies in Surface Science y Catalysis* 130 (2000) 731
- (130) Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa y W. F. Shangguan. *Applied Catalysis B* 5 (1995) L181
- (131) S. Liu, A. Obuchi, J. Oi-Uchisawa, T. Nanba y S. Kushiya. *Applied Catalysis B* 30 (2001) 259
- (132) J. P. A. Neeft, W. Schipper, G. Mul, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Applied Catalysis B* 11 (1997) 365
- (133) D. Fino, N. Russo, G. Saracco y V. Specchia. *Topics in Catalysis*. 30/31 (2004) 251
- (134) D. Fino, N. Russo, G. Saracco y V. Specchia. *Journal of Catalysis* 217 (2003) 367
- (135) S. Wang y B. Haynes. *Catalysis Communications* 4 (2003) 591
- (136) N. Russo, D. Fino, G. Saracco y V. Specchia. *Journal of Catalysis* 229 (2005) 459
- (137) J. Van Doorn, J. Varloud, P. Mériaudeau y V. Perrichon. *Applied Catalysis B* 1 (1992) 117
- (138) D. W. McKee, P. L. Walker y Jr. Y P. A. Throver (editores), *Chemistry y Physics of Carbon*, Vol 16, M. Dekker, New York (1981) 1
- (139) E. A. Heintz y W. E. Parker, *Carbon* 4 (1966) 473
- (140) G. De Soete, IFP Report 35991 (1988). Presented at the Western States Section Meeting of the Combustion Institute, Salt Lake City, March (1988)
- (141) J. Trawczynski. *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol 63, N° 1, (1998) 41
- (142) Y. Fang y Y. Yao. *J. Catal.* 39 (1975) 104
- (143) A. F. Ahlstrom y C. U. I. Odenbrand. *Applied Catalysis* 60 (1990) 143
- (144) M. Y. Sultanov, I. S. Al'tshel y Z. Z. Makhmudova, *Kinet. Katal.*, 28 (1987) 213
- (145) Y. Zhu, R. Tan, J. Feng, S. Ji y L. Cao. *Applied Catalysis A* 209 (2001) 71
- (146) A. Cruickshank y A. Erennet. *Catalysis and Automotive Pollution Control*. Vol 30. (1987) 405
- (147) P. G. Tsyrlunikov, O.N. Kovalenko, L.L. Gogin, T. G. Starostina y A. S. Noskov.

Applied Catalysis A 167 (1998) 31

(148) A. F. Diwell, S. E. Golunski, J. R. Taylor y T. J. Truex. Stud. Surf. Sci. Catal. 71 (1991) 417

(149) D. R. Monroe, M. H. Krueger, D. D. Beck y M. J. D'Aniello, Jr. Stud. Surf. Sci. Catal. 71 (1991) 593

(150) P. Engstrom, A. Amberntsson, M. Skoglundh, E. Fridell y G. Smedler. Applied Catalysis B 22 (1999) L241

(151) J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, S. Wang, T. Nanba y A. Ohi. Applied Catalysis B 43 (2003) 117

(152) C. Liang, K. Baumgard, R. gorse, J. Orban, J. Storey, J. Tan, J. Thoss y W. Clark. SAE Technical Paper Series 841364 (1984)

(153) L. Limousy, H. Mahzoul, J. F. Brilhac, P. Gilot, F. Garin y G. Maire. Applied Catalysis B 42 (2003) 237

(154) I. Rosso, E. Garrone, F. Geobaldo, B. Onida, G. Saracco, v. Specchia. Applied Catalysis B 30 (2001) 61

(155) D. Uy, K. A. Wiegand, A. E. O'Neill, M. A. Dearth, W. H. Weber. J. Phys. Chem. B 106 (2002) 387

(156) T. Luo, J. M. Vohs y R. J. Gorte. Journal of Catalysis 210 (2002) 397

(157) J. P. Breen, M. Marella, C. Pistarino y J. R. H. Ross. Catalysis Letters vol 30, N° 3-4 (2002) 123

(158) N. Miyoshi, S. Matsamoto, K. Katoh, T. Tanaka, J. Harada, N. Takahashi, K. Yolota, M. Suguira y K. Kasahara. SAE Technical Paper 950809 (1995)

(159) S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai y N. Miyoshi. Applied Catalysis B 25 (2000) 115

(160) C. Courson, A. Khalfi, H. Mahzoul, S. Hodjati, N. Moral, A. Kiennemann y P. Gilot. Catalysis Communications 3 (2002) 471

(161) J. Dawody, M. Skoglundh y E. Fridell. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 209. (2004) 215

(162) P. T. Fanson, M. R. Horton, W. N. Delgass y J. Lauterbach. Applied Catalysis B 46 (2003) 393

(163) K. Yamazaki, T. Suzuki, N. Takahashi, K. Yocota y M. Suguira. Applied Catalysis B 30 (2001) 459

- (164) X. Li, J. Chen, P. Lin, M. Ming, Y. Fu, J. Tu y Q. Li. *Catalysis Communications* 5 (2004) 25
- (165) J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, A. Ogata, R. Enomoto y S. Kushiyama. *Applied Catalysis B* 21 (1999) 9
- (166) S. Hilaire, S. Sharma, R. J. Gorte, J. M. Vohs y H.-W. Jen. *Catalysis Letter* 70 (2000) 131
- (167) S. Hodjati, C. Petit, V. Pitchon y A. Kiennemann
- (168) P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo y S. Vaccaro. *Catal. Today* 60 (2000) 43
- (169) R. Flouty, E. Abi-Aad, S. Siffert y A. Aboukais. *Applied Catalysis B* 46 (2003) 145
- (170) R. M. Ferrizz, R. J. Gorte y J. M. Vohs. *Applied Catalysis B* 43 (2003) 273
- (171) J. Twu, C. J. Chuang, K. I. Chang, C. H. Yang y K. H. Chen. *Applied Catalysis B* 12 (1997) 309
- (172) M. Waqif, P. Bazin, O. Saur, J. C. Lavalley, G. Blanchard y O. Touret. *Applied Catalysis B* 11 (1997) 193
- (173) P. Bazin, O. Saur, J. C. Lavalley, G. Blanchard, V. Visciglio y O. Touret. *Applied Catalysis B* 13 (1997) 265
- (174) A. F. Diwell, C. Hallet y J. R. Taylor. SAE Paper 872163 (1987)
- (175) M. A. Dearth, J. S. Hepburn, E. Thanasiu, J. A. McKenzie y G. S. Horn. SAE Paper 982595 (1998)
- (176) T. Luo y R. J. Gorte. *Applied Catalysis B* 53 (2004) 77
- (177) S. J. Jelles, M. Makkee, J. A. Moulijn, G. J. K. Acres y J. D. Peter-hoblyn. Diesel Particulate control. Application of an activated particulate trap in combination with fuel additives at an ultra low dosing rate. SAE paper 990113
- (178) A. Boix, E.E. Miró, E.A. Lombardo, M.A. Bañares, R. Mariscal y J.L.G. Fierro, J. Catal. 217 (2003) 186
- (179) L.B. Gutierrez, E.A. Lombarda y J. Petunchi, *Appl. Catal. A* 194 (2000) 169
- (180) N. F. Galdeano, A.L. Carrascull, M. I. Ponzi, I. D. Lick y E. N. Ponzi. *Therm. Acta* 421 (2004) 117
- (181) A. Carrascull, I. D. Lick, E. N. Ponzi y M. I. Ponzi. *Catal. Comm.* 4 (2003) 124
- (182) C. A. Querini, L. Cornaglia, M. A. Ulla y E. Miró, *Appl. Catal. B* 20 (1999) 165
- (183) M. L. Pisarello, C. Saux, E. Miró y C. A. Querini. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 139 (2001) 141

- (184) M. L. Pisarello, V. Milt, M. A. Peralta, C. A. Querini y E. Miró. *Latin American Applied Research* 33 (2003) 345
- (185) V. G. Milt, M. L. Pisarello, E. E. Miró y C. A. Querini. *Appl. Catal. B* 41 (2003) 397
- (186) V. G. Milt, C. A. Querini y E. Miró. *Therm. Acta* 404 (2003) 177
- (187) L. Gutierrez, A. Boix y J. Petunchi. *J. Catal.* 179 (1998) 179
- (188) L. Gutierrez, A. Boix y J. Petunchi. *Catal. Today* 54 (1999) 451

## CAPÍTULO 2

### EXPERIMENTAL

#### 2.1 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda, excepto en los casos en que específicamente se indique, utilizando soluciones 0.1M de los precursores sobre el soporte. La suspensión, continuamente agitada mediante agitador magnético con plato calefaccionado y con control de velocidad de agitación y de temperatura de plato, se dejó evaporar hasta alcanzar una pasta. La pasta se llevó a estufa a 120°C durante toda la noche. Al polvo así obtenido se lo homogeneizó, moliéndolo manualmente en un mortero, y se lo calcinó en un reactor de lecho fijo de cuarzo de 1 cm de diámetro externo. No se utilizaron reactores de mayor diámetro a fin de evitar gradientes radiales. Se verificó que a lo largo del lecho catalítico, el horno utilizado no presenta gradientes de temperatura. La calcinación se realizó con aproximadamente 60 ml/min de aire de línea. La temperatura de calcinación típicamente utilizada fue 400°C. En algunos casos, y a los fines de analizar la estabilidad térmica del catalizador se utilizaron mayores temperaturas finales de calcinación. En todos los casos, independientemente de la temperatura final de calcinación, se siguió la siguiente secuencia: desde temperatura ambiente en 2 horas se llevó a la temperatura final, manteniendo ésta durante 2 horas, y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. El control de temperatura se realizó mediante un controlador electrónico. Luego de la calcinación, se homogeneizó el polvo, moliéndolo manualmente en un mortero. Los catalizadores así obtenidos se almacenaron en recipientes de vidrio o plástico con tapa a presión, no siendo totalmente herméticos.

Los catalizadores K(x)/CeO<sub>2</sub> se prepararon por impregnación húmeda de una solución 0.1M de potasio sobre el soporte CeO<sub>2</sub> (Sigma, p.a.), para obtener una carga de x % (m/m) de K, con x = 2, 4.5, 7, 10 y 15. Los precursores de potasio utilizados fueron KNO<sub>3</sub> e KOH. Ocasionalmente se usó K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

De la misma manera se prepararon los catalizadores Ba(x)/CeO<sub>2</sub>, por impregnación húmeda de una solución 0.1M de bario sobre el soporte CeO<sub>2</sub> (Sigma, p.a.), para obtener

una carga de x % (m/m) de Ba, con x = 10, 16 y 22. El precursor de bario fue Ba(AcO)<sub>2</sub> y excepcionalmente Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Los catalizadores Ba(x)K(y)/CeO<sub>2</sub> se prepararon, por impregnación húmeda de los precursores de potasio y de bario. Típicamente se prepararon por coimpregnación de soluciones 0.1M de los precursores de potasio y soluciones 0.1M de los precursores de bario. Los precursores de potasio utilizados fueron KNO<sub>3</sub> y excepcionalmente KOH en cantidades suficientes para obtener cargas de y % de K, con y = 2, 4.5, 7,10 y 15. El precursor de bario utilizado fue Ba(AcO)<sub>2</sub>, en cantidades suficientes como para obtener cargas de x % de Ba, con x = 2, 16 y 22. Todos los porcentajes se calcularon en base al soporte. Excepcionalmente, y a los fines de estudiar el método de preparación se utilizaron soluciones de concentración 1M de los precursores. En una ocasión, para analizar la técnica de preparación, los catalizadores Ba,K/CeO<sub>2</sub> se prepararon por impregnaciones sucesivas de los precursores de bario y potasio con distinto orden de agregado de reactivos. En un caso, se preparó el catalizador Ba/CeO<sub>2</sub>, se lo calcinó a 400°C, y luego sobre este último se impregnó el precursor de potasio, y se calcinó a 400°C. En el otro caso, se preparó el catalizador K/CeO<sub>2</sub>, se lo calcinó a 400°C, y luego sobre este último se impregnó el precursor de bario, y se calcinó a 400°C.

Los catalizadores Ba(x)K(y)Co(z)/CeO<sub>2</sub> se prepararon de dos maneras diferentes: i) por impregnación húmeda del precursor de cobalto sobre el catalizador Ba(x)K(y)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C. ii) por coimpregnación húmeda de los precursores de bario, potasio y cobalto. Los precursores de bario y potasio fueron soluciones 0.1 M de Ba(AcO)<sub>2</sub> y KNO<sub>3</sub>. Los precursores de cobalto utilizados fueron soluciones 0.1 M de Co(AcO)<sub>2</sub> y soluciones 0.1 M de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, agregadas en cantidad suficiente como para tener una carga de 12 % de Co.

Si bien no fueron estudiados exhaustivamente, se prepararon catalizadores Ba(22)K(7)Ni(20)/CeO<sub>2</sub>, para analizar la resistencia de los catalizadores a la sulfatación. El Ba(22)K(7)Ni(20)/CeO<sub>2</sub> se preparó por coimpregnación sobre el soporte CeO<sub>2</sub> de las soluciones de Ba(AcO) y de KNO<sub>3</sub>, y a dicha suspensión se le agregó la cantidad necesaria de sal de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

El catalizador K(7)Pt(0.4)/CeO<sub>2</sub> se preparó por impregnación a humedad incipiente de una solución de 5g/l de Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre el CeO<sub>2</sub>. Luego de la impregnación con

la solución de platino, el catalizador se calcinó a 400°C. A continuación se le agregó la cantidad necesaria de solución de  $\text{KNO}_3$  0.1M.

También se preparó el catalizador  $\text{Ba}(22)\text{K}(7)\text{Pt}(0.4)/\text{CeO}_2$ . La preparación se realizó por impregnación a humedad incipiente de la misma solución de platino sobre el catalizador  $\text{Ba}(22)\text{K}(7)/\text{CeO}_2$  calcinado a 400°C. De la misma manera se preparó el catalizador  $\text{Ba}(22)\text{K}(7)\text{Pt}(5)/\text{CeO}_2$ , aunque en este caso la solución de platino empleada fue una solución de 10 g/l de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

Los catalizadores  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  se prepararon por impregnación húmeda de soluciones de potasio 0.1M en cantidad suficiente como para tener una composición de 4.5% o 7% sobre el soporte  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Alpha). Como precursores de potasio se utilizaron soluciones de hidróxido, nitrato, y carbonato de potasio. A no ser que se aclare lo contrario los catalizadores mencionados en el Capítulo 4 habrán sido preparados a partir de la solución de hidróxido de potasio

Aquellos catalizadores  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  cuya actividad se midió inmediatamente después de su preparación se denominaron “*catalizadores recién preparados*”. Aquellos catalizadores  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  cuya actividad se midió pocos días después de su preparación se denominaron “*catalizadores frescos*”. Y aquellos catalizadores  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  cuya actividad se midió varios meses después de su preparación se denominaron “*catalizadores envejecidos*”.

De la misma forma, se prepararon catalizadores  $\text{K}/\text{SiO}_2$  a partir de las mismas soluciones utilizadas para preparar  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ . Se utilizó una sílice macroporosa Davidson, de 450  $\text{m}^2/\text{g}$ . Los catalizadores  $\text{K}/\text{SiO}_2$  se prepararon a fin de tener como referencia un sistema catalítico donde el K se encuentra depositado sobre un soporte inerte.

## 2.2 Preparación del hollín

El hollín usado en este trabajo se obtuvo quemando un combustible diesel comercial (Repsol-YPF, Argentina). Después de ser colectado de las paredes del recipiente en el cual se quemó, se lo llevó a estufa por 24 horas a 120°C. El área superficial específica fue 55  $\text{m}^2/\text{g}$ . Se determinó la cantidad de hidrocarburos adsorbidos y de grupos parcialmente oxidados que se liberan al calentar en gas inerte (helio). El total resultó ser de 9,3% (1) Los hidrocarburos se determinaron en experiencias de temperatura programada en helio, usnado un detector FID directamente a la salida de la celda. El total se determinó

metanando los gases de salida y luego enviando la corriente a un detector FID, como se detalla más adelante.

## **2.3 Pretratamientos de los catalizadores**

### ***2.3.1 Tratamientos térmicos***

Como se mencionó en 2.1, típicamente los catalizadores se calcinaron en aire a 400°C. Pero con el objetivo de analizar su estabilidad térmica, se utilizaron mayores temperaturas finales de calcinación y en ocasiones mayores tiempos de calcinación en aire. También, excepcionalmente, se realizaron tratamientos en gas inerte (N<sub>2</sub>). En todos los casos (si no se expresa lo contrario) el catalizador se llevó hasta la temperatura final en 2 horas. En la Tabla 2.1 se resumen los tratamientos térmicos realizados.

### ***2.3.2 Tratamiento en aire húmedo***

Para analizar la estabilidad de los catalizadores frente al agua, los mismos fueron sometidos durante diferentes tiempos a una corriente de aire húmedo. En dicha experiencia el catalizador se colocó en el reactor de calcinación. Se llevó a la temperatura final en 30 minutos (400°C) o en una hora (800°C) y se mantuvo durante diferentes tiempos. Previo a su ingreso al reactor, el aire de línea utilizado se hizo circular a través de un burbujeador con agua a temperatura ambiente, para obtener una concentración de agua en la corriente de aire de entrada de aproximadamente un 3%. Al finalizar el tratamiento, los catalizadores se trataron en aire seco durante dos horas a 400°C.

**Tabla 2.1:** Tratamientos térmicos de los catalizadores

Catalizador	Tratamiento		
	Gas	Temperatura	Tiempo
K(7)/CeO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	700°C	30 min
Ba(22)/CeO <sub>2</sub>	Aire	800°C	2hs
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub>	Aire	400°C	40 hs
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub>	Aire	700°C	2 hs
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub>	Aire	800°C	2 hs
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub>	Aire	800°C <sup>(1)</sup>	2 hs
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub>	Aire	800°C	30 hs
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub>	Aire <sup>(2)</sup>	400°C	2 hs
		800°C	2 hs
		810°C	2 hs
		830 °C	2 hs
		850°C	2 hs
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub> calc. 800°C	Aire	400°C	30 hs
Ba(22)K(7)Co(12)/CeO <sub>2</sub>	Aire	400°C	40 hs
Ba(22)K(7)Co(12)/CeO <sub>2</sub>	Aire	800°C	2 hs
Ba(22)K(7)Co(12)/CeO <sub>2</sub>	Aire	400°C	2 hs
		800°C	2 hs
		810°C	2 hs
		830 °C	2 hs
		850°C	2 hs
K(7)/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aire	800°C	2 hs

<sup>(1)</sup> La temperatura final se alcanzó en 30 minutos

<sup>(2)</sup> Estos tratamientos se hicieron secuencialmente, tomando muestra luego de cada etapa de calcinación a 800, 810, 830, y 850°C.

**Tabla 2.2:** Tratamientos en aire húmedo del catalizador B(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>

Pretratamiento	Rótulo	Tratamiento	
		Temperatura	Tiempo
Calc. 400°C <sup>(1)</sup>	8 hs	400°C	8 hs
	30 hs	400°C	22
	100 hs	400°C	70
	200 hs	400°C	100 hs
Calc. 400°C		400°C	30 hs
Calc. 800°C		400°C	30 hs
Calc. 800°C		800°C	30 hs

<sup>(1)</sup> Estos tratamientos se realizaron secuencialmente, tomando muestras luego de cada etapa (8, 30, 100 y 200 hs)

### 2.3.3 Tratamiento con agua (“lavado”)

Se colocaron sobre un papel de filtro 320 mg de catalizador y se “lavarón” con tres alícuotas de 5 ml de agua destilada. Al líquido recogido se le realizó Absorción Atómica (AA) para detectar la posible pérdida de potasio, y al catalizador lavado se lo secó en estufa a 120°C durante toda la noche. Los catalizadores sometidos a este tratamiento fueron Ba(22)KNO<sub>3</sub>(7)/CeO<sub>2</sub> y KNO<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 400°C

### 2.3.4 Tratamiento en (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O)

Los catalizadores KNO<sub>3</sub>(7)/CeO<sub>2</sub> y KNO<sub>3</sub>(7)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se trataron en una corriente de (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O). En dicha experiencia el catalizador se colocó en el reactor de calcinación. Se llevó a 400°C en 2 horas y se mantuvo la temperatura durante 2 horas. Para el tratamiento se usó una mezcla gaseosa de 5% O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Previo a su ingreso al reactor, la mezcla gaseosa utilizada se hizo circular a través de un burbujeador con agua a 50°C, para obtener una concentración de agua en la corriente gaseosa de entrada de aproximadamente 12%. Al finalizar el tratamiento, los catalizadores se trataron en aire seco durante una hora a 400°C.

### 2.3.5 Tratamiento en SO<sub>2</sub>

Para analizar la estabilidad de los catalizadores frente al SO<sub>2</sub>, los mismos fueron sometidos por diferentes tiempos y con diferentes caudales a una corriente de SO<sub>2</sub>. Las concentraciones de SO<sub>2</sub> usadas fueron 1000 ppm diluído en aire y 100 ppm diluído en N<sub>2</sub>. En dicha experiencia el catalizador se colocó en el reactor de calcinación. Se llevó a 400°C en 2 horas y se mantuvo la temperatura durante diferentes tiempos. Al finalizar el tratamiento, los catalizadores se trataron en aire seco durante dos horas a 400°C. Se realizaron tratamientos resumidos en la Tabla 2-3

**Tabla 2.3:** Tratamientos en SO<sub>2</sub> de catalizadores calcinados a 400°C- Temperatura de tratamiento: 400°C

Catalizador	Tratamiento		
	Caudal SO <sub>2</sub>	Conc. SO <sub>2</sub>	Tiempo
CeO <sub>2</sub>	100 ml/min	1000 ppm	8
CeO <sub>2</sub>	100 ml/min	1000 ppm	30
K(7)/CeO <sub>2</sub>	100 ml/min	1000 ppm	6
K(7)/CeO <sub>2</sub>	100 ml/min	1000 ppm	30
Ba(22)/CeO <sub>2</sub>	100 ml/min	1000 ppm	6
Ba(22)/CeO <sub>2</sub>	100 ml/min	1000 ppm	30
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub>	100 ml/min	1000 ppm	30
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub>	100 ml/min	1000 ppm	90
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub>	20 75 100	1000 ppm	30
K(7)/CeO <sub>2</sub> Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub> Ba(22)K(7)Co(12)/CeO <sub>2</sub>	50	100 ppm	40
Ba(22)K(7)Co(12)/CeO <sub>2</sub>	20	1000 ppm	30
Ba(22)K(7)Co(12)/CeO <sub>2</sub>	75	1000 ppm	30
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	1000 ppm	8
K(7)/ La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	1000 ppm	8 32 62

En los capítulos siguientes, a los catalizadores sin ningún tratamiento, se los denominará *catalizadores frescos*.

## 2.4 Medida de la Actividad Catalítica para la combustión de hollín

### 2.4.1 Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

La actividad catalítica para la combustión del hollín se determinó mediante Oxidación a Temperatura Programada (TPO) de una mezcla mecánica de catalizador y hollín. Se usó una mezcla gaseosa de 6% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> con un caudal de 40 cc/min y una velocidad de calentamiento de 12°C/min. En este trabajo se usó una técnica de TPO modificada (2) la cual consiste en hacer circular los gases de salida del reactor a través de un reactor de metanación, en donde CO y CO<sub>2</sub> se convierten en CH<sub>4</sub>. Luego, el CH<sub>4</sub> se mide continuamente con un detector FID. El reactor de metanación contiene un catalizador de níquel y opera a 400°C. En las condiciones de operación utilizadas (400°C, 5% de O<sub>2</sub>, 40 ml/min) se verificó un 100% de conversión de CO y CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> en el reactor de metanación. La ventaja de utilizar esta técnica modificada radica en dos aspectos. Por un lado, si se usara el detector de conductividad térmica (TCD) sería necesario separar el CO<sub>2</sub> del O<sub>2</sub> y del agua en una columna cromatográfica, lo que disminuye notablemente la resolución de los picos, mientras que usando el FID se puede disponer de la lectura del detector de manera continua. Por otro lado, se tiene mayor sensibilidad con el FID midiendo CH<sub>4</sub> que en el caso de utilizar un TCD midiendo CO<sub>x</sub>. Para determinar la selectividad de los catalizadores a CO<sub>2</sub> durante el quemado de hollín, y determinar por lo tanto qué proporción de CO es obtenido en los gases de salida, se usó TCD, separando CO y CO<sub>2</sub> en una columna de silicagel.

El reactor usado en las experiencias de TPO es un reactor en U (2). En una de sus ramas se colocó el lecho con 10 mg de una mezcla compuesta por catalizador y hollín. La otra rama posee una vaina donde se aloja la termocupla. El extremo de la termocupla se encuentra a la misma altura que el lecho catalítico. La celda en U se ubica perfectamente centrada en el interior del horno, de modo que la temperatura en el lecho catalítico, ubicado en una de las ramas, es igual a la temperatura registrada por la termocupla ubicada en la rama opuesta. La razón de usar este formato de celda se basó en reducir al mínimo el error cometido al no tener la termocupla directamente en contacto con la muestra. La termocupla no se pone en contacto directo con la muestra por el posible efecto catalítico del acero de la vaina en los procesos de oxidación. El control de temperatura se realiza mediante una computadora que además realiza la adquisición de datos.

### *Mezcla catalizador-hollín*

#### *-Contacto íntimo*

La mezcla de catalizador y hollín se llevó a cabo manualmente, con una varilla de vidrio y un mortero, ejerciendo una leve presión de modo de lograr un buen contacto catalizador-hollín. Generalmente se mezclaron 20 partes en masa de catalizador y 1 parte de hollín (*mezcla 20:1*). En algunas experiencias se utilizaron relaciones catalizador-hollín 10:1 y 5:1. El tiempo de mezclado fue generalmente 6 minutos, y en algunos casos se utilizaron otros tiempos de mezclado: 2, 4, 8 y 10 minutos.

#### *-Contacto flojo*

En este caso, la mezcla de catalizador y hollín se llevó a cabo en un frasco de aproximadamente 10 ml, agitando manualmente las mismas cantidades de catalizador y hollín empleadas para efectuar el contacto íntimo. Los tiempos de agitación utilizados fueron 2 minutos y 6 minutos. Se utilizaron siempre 20 partes de catalizador y una parte de hollín.

*A no ser que se especifique lo contrario, las mezclas utilizadas fueron realizadas con mortero y varilla (contacto íntimo) y utilizando 6 minutos como tiempo de mezclado y una relación másica catalizador – hollín igual a 20 (20:1). Además, siempre se preparó la misma masa de muestra (63 mg (60 mg de catalizador + 3 mg de hollín)), de modo de minimizar los errores en el proceso de mezclado, como se verá en el capítulo siguiente.*

#### **2.4.1.1 TPO en presencia de agua**

Para estudiar la influencia del agua en el medio de reacción se realizaron medidas de actividad como las descritas en 2.4.1, pero con la diferencia de que el carrier (5%O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>), previo ingreso al reactor, se hizo circular a través de un burbujeador con agua a 20°C y alternativamente a 50°C, para obtener concentraciones de agua en el gas de aproximadamente 3% y 12% respectivamente. El resto de las condiciones experimentales fueron idénticas a las descritas en 2.4.1.

#### **2.4.2 Reacción a Temperatura Programada en presencia de CO<sub>2</sub>**

Para estudiar la influencia del CO<sub>2</sub> en el medio de reacción se usó una mezcla de 10% de CO<sub>2</sub>, 5% de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. El resto de las condiciones experimentales fueron similares a

las descritas en 2.4.1. Debido a la alta concentración de  $\text{CO}_2$  (10%), no fue posible utilizar la unidad de TPO acoplada al detector FID, ya que el mismo satura con dichas concentraciones. En su lugar, se usó la unidad de DSC que será descrita en 2.8 Si bien mediante esta técnica se mide el calor evolucionado, la mayor parte del calor evolucionado se debe a la combustión del hollín, por lo que el perfil de calor liberado puede ser comparable con el perfil de  $\text{CO}_2$  obtenido en el análisis de TPO. También se efectuaron experiencias con aire sintético, es decir, en ausencia de  $\text{CO}_2$  en el gas carrier, con la finalidad de comparar la combustión del hollín en presencia y en ausencia de  $\text{CO}_2$ . En estas experiencias se usó un caudal de 90 ml/min y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$ . Al igual que en las experiencias de TPO, se usó una masa de 10 mg de mezcla catalizador-hollín = 20:1.

#### ***2.4.3 Reacción a Temperatura Programada en presencia de $\text{NO}_x$***

La actividad de los catalizadores en presencia de  $\text{NO}_x$  se llevó a cabo en una unidad equipada con un reactor de lecho fijo recto, con la termocupla ubicada en la pared externa del mismo. Las condiciones de operación (excepto la presencia de  $\text{NO}_x$  en la alimentación) fueron las mismas que las usadas en la experiencia de TPO. La detección se realizó mediante un Espectrómetro de Masas (MS). Se cargó 10 mg de mezcla catalizador-hollín = 20:1. La velocidad de calentamiento fue de  $12^\circ/\text{min}$ .

Los resultados de análisis de oxidación a temperatura programada obtenidos en ambas configuraciones fueron los mismos.

Se utilizaron las siguientes mezclas reactivas:

40 cc/min de una mezcla de 5% de  $\text{O}_2$ , balance en He

40 cc/min de una mezcla de 5% de  $\text{O}_2$ , 0.1% de NO, balance en He

40 cc/min de una mezcla de 5% de  $\text{O}_2$ , 0.5% de NO, balance en He

#### ***2.4.4 Reacción isotérmica en reactor de lecho fijo***

Se midió la actividad del catalizador a  $400^\circ\text{C}$ . La mezcla de catalizador-hollín (20:1) se llevó a  $400^\circ\text{C}$  en He y a esa temperatura se alimentó la mezcla reactiva gaseosa. Con el propósito de analizar la influencia de distintas atmósferas de NO y/o  $\text{O}_2$  en el quemado del hollín se realizaron experiencias con distintos porcentajes de  $\text{O}_2$  en ausencia

de NO y en presencia de NO. Se usó un caudal de 50ml/min y se cargaron 10 mg de mezcla catalizador-hollín. La variable que se midió es la conversión de hollín a CO<sub>2</sub>.

## **2.5 Microbalanza**

### **2.5.1 Adsorción de NO<sub>x</sub>**

Se realizaron experiencias en una microbalanza Cahn 2000 para estudiar la interacción del catalizador con NO + O<sub>2</sub>. La muestra se secó durante 2 horas a 400°C en He, y luego se estabilizó a 70°C, donde se determinó el peso. Después de esto, se alimentó 20 ml/min de la mezcla NO (4%) + O<sub>2</sub> (18%) (balance en He), y bajo estas condiciones se formó NO<sub>2</sub>, siendo la relación NO<sub>2</sub>/NO = 1300 (determinada por FTIR a la salida del reactor (3)). La muestra se estabilizó a 70°C en esta corriente, y cuando se obtuvo peso constante, la misma se calentó hasta 490°C a 5°/min. Después, se mantuvo a esta temperatura 10 minutos y luego se enfrió a 70°C. A esta temperatura, la mezcla de alimentación se cambió a He y se repitió el procedimiento realizado en presencia de NO<sub>x</sub> pero con alimentación de He. Durante toda la experiencia se monitoreó el peso. Más detalles pueden verse en (3).

### **2.5.2 Adsorción de CO<sub>2</sub>**

Los sólidos se secaron en He a 400°C durante 2 horas y luego se enfriaron hasta 70°C, dejando que se estabilice el peso a esta temperatura. Después, se alimentó CO<sub>2</sub> y se mantuvo la temperatura a 70°C hasta no detectar cambio de peso. Luego el catalizador se calentó hasta 490°C a 5°/min, se mantuvo la temperatura de 490°C durante 10 minutos, y luego se enfrió lentamente hasta 70°C. A esta temperatura, se cambió la alimentación a He, repitiendo el proceso descrito pero con corriente de He.

## **2.6 Reducción a temperatura Programada**

Con el objetivo de intentar regenerar el catalizador envenenado con SO<sub>2</sub>, se realizaron ensayos de Reducción a Temperatura Programada (TPR), para lo cual se usó una corriente de 40 cc/min de 5% v/v de H<sub>2</sub> en Ar. La velocidad de calentamiento usada fue 10°/min y la detección se realizó mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

## 2.7 Desorción a Temperatura Programa (TPD)

Empleando exactamente las mismas condiciones que las empleadas para realizar TPO, y la misma unidad de TPO, se llevaron a cabo a cabo experiencias de Desorción a Temperatura Programada (TPD) utilizando 10 mg de catalizador. Estas experiencias se llevaron a cabo para analizar la presencia de especies tipo carbonato presentes en el catalizador.

### 2.7.1 Desorción a Temperatura Programa previa adsorción de CO<sub>2</sub>

El catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se sometió a la siguiente secuencia de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub>:

-Una masa de 10 mg de catalizador se llevó desde 20 a 400°C, a 12°/min, en corriente de 20 cc/min de una mezcla de 1% de CO<sub>2</sub> en He. El catalizador se mantuvo durante 30 minutos a 400°C en flujo de CO<sub>2</sub>. Luego de dejar enfriar se efectuó TPD a 12°/min y hasta 700°C, en corriente de 40 cc/min de 5% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>.

-Sin descargar la celda se llevó desde 20 a 450°C, a 12°/min, en corriente de 20 cc/min de la mezcla de 1% de CO<sub>2</sub> en He. El catalizador se mantuvo durante 30 minutos a 450°C en flujo de CO<sub>2</sub>. Luego de dejar enfriar se efectuó TPD a 12°/min y hasta 700°C, en corriente de 40 cc/min de 5% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>.

-Nuevamente, sin descargar la celda se llevó desde 20 a 600°C, a 12°/min, en la corriente de CO<sub>2</sub>. El catalizador se mantuvo durante 30 minutos a 600°C en flujo de CO<sub>2</sub>. Luego de dejar enfriar se efectuó TPD a 12°/min y hasta 700°C, en corriente de 40 cc/min de 5% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>.

## 2.8 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

Se realizaron experiencias de DSC para analizar las evoluciones de energía durante el calentamiento del catalizador o de la mezcla catalizador-hollín. Las experiencias se llevaron a cabo en un calorímetro de barrido diferencial DSC821<sup>e</sup> Metler Toledo, utilizando aire sintético, desde 25 hasta 600°C. Típicamente, se colocaron 10 mg de catalizador o de mezcla catalizador-hollín (20:1) en un crisol de aluminio ubicado en el portamuestra, y usando un crisol vacío en el portamuestra de referencia. La velocidad de calentamiento fue de 10°/min y el caudal de aire fue 90 ml/min. El objetivo principal de estas experiencias fue estudiar los procesos de descomposición térmica que se llevan a

cabo en el sólido durante la combustión catalítica del hollín, así como el proceso de combustión mismo. Alternativamente, se usó como gas carrier una mezcla de 10% de CO<sub>2</sub>, 5% de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. También ocasionalmente se usó N<sub>2</sub> como gas carrier.

## 2.9 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las experiencias se realizaron en un equipo TGA Metler Toledo, utilizando aire sintético, desde 25 hasta 900°C. Se colocaron 10 mg de catalizador en un crisol de alúmina. Este material permitió llegar a mayores temperaturas (900°C) que las usadas en DSC (600°C), donde el crisol empleado fue de aluminio, material con menor punto de fusión que la alúmina. La velocidad de calentamiento fue de 10°/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 sólido durante la combustión catalítica del hollín, así como el proceso de combustión mismo. Alternativamente, se usó como gas carrier una mezcla de 10% de CO<sub>2</sub>, 5% de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. También ocasionalmente se usó N<sub>2</sub> como gas carrier (aunque cabe la aclaración de que el equipo no es hermético).

## 2.10 Determinación de Selectividad a CO<sub>2</sub>

Para determinar la selectividad de los catalizadores a CO<sub>2</sub> en la reacción de combustión de hollín, se utilizó la unidad de TPO (2.4). Las condiciones de operación fueron exactamente las mismas que las usadas para realizar TPO (10 mg de mezcla 20:1, 40 ml/min, 12°/min, T<sub>metanador</sub> = 400°C, 5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Dado que el metanador convierte todos los CO<sub>x</sub> a CH<sub>4</sub>, la salida del reactor se conectó con una a una válvula de muestreo y columna cromatográfica para separar CO de CO<sub>2</sub>. La salida de la columna se conectó al metanador de manera de aumentar la sensibilidad. Se tomaron muestras cada 2 minutos. La columna usada fue de silicagel, usando helio como carrier.

## 2.11 Caracterización de los catalizadores

### 2.11.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros se obtuvieron en condiciones ambientes usando un espectrómetro Shimadzu 8101M. Las muestras se prepararon en forma de pastilla (aprox. 1% de muestra

en KBr). Todos los espectros involucraron una acumulación de 80 barridos con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### **2.11.2 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 4 ó 1 grado por minuto.

### **2.11.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

Las mediciones de XPS fueron obtenidas con un instrumento Shimadzu Esca 750. Se usó radiación X no monocromática  $\text{AlK}_\alpha$ . El ánodo operó a 8 kV y 30 mA y la presión en la cámara de análisis fue aproximadamente  $2 \cdot 10^{-6}$  Pa durante la colección del espectro. Los datos se recogieron usando una computadora ESCAPAC 760, conectada al espectrómetro y se analizaron mediante un software apropiado.

Para cada muestra se tomaron los espectros de las regiones relacionadas con los niveles energéticos de Ce 3d, Ba 3d, O 1s, K 2p C 1s S 2p . Las energías de enlace fueron referidas a la señal del C 1s (284.6 eV). El ajuste de los datos se efectuó usando una rutina Levenberg-Marquardt NLLSCF. La contribución del background se consideró asumiendo un background tipo integral. Los análisis cuantitativos se realizaron usando los factores Scofield apropiados. Debido a las aproximaciones hechas en los cálculos de la composición de XPS, se tuvo que considerar la evolución relativa de las relaciones.

### **2.11.4 Pulsos de alta frecuencia de $\text{CO}_2$**

Para realizar estas experiencias se cargaron 20 mg de catalizador en la celda utilizada para TPO. También se utilizaron mismo carrier, y caudal que para TPO. La técnica se llevó a cabo enviando, a diferentes temperaturas, pulsos cada 10 segundos de  $0.135\text{ }\mu\text{mol}$  de  $\text{CO}_2$  en carrier de 5% de  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$ . Típicamente, para los catalizadores Ba,K/CeO<sub>2</sub>, el procedimiento fue el siguiente: el catalizador se calentó hasta  $500^\circ\text{C}$  y a esa temperatura se envió una serie de 20 pulsos. Luego se dejó enfriar a  $400^\circ\text{C}$ , donde se envió una nueva serie de pulsos, A continuación se dejó enfriar a  $25^\circ\text{C}$ , donde se envió la última serie de pulsos del primer ciclo. Luego de esta primera serie de pulsos se efectuó un tratamiento térmico calentando hasta  $700^\circ\text{C}$ , a  $12^\circ/\text{min}$ , en flujo de 5% de  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$ . Durante este tratamiento, se registró la desorción de  $\text{CO}_2$  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 500°C, a 400°C y a 25°C, para completar el segundo ciclo de pulsos. El CO<sub>2</sub> se detectó mediante FID luego de metanación, como se describió en 2.4.1.

El pico de CO<sub>2</sub> sale de la celda con una distorsión que depende de la interacción del mismo con el catalizador. La ausencia de un pico de CO<sub>2</sub> a la salida de la celda significa que la interacción es demasiado alta, mientras que, por el contrario, si sale un pico de CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> a la misma velocidad promedio que la inyección.

Para los catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K/SiO<sub>2</sub> se realizaron dos tipos de experiencias. Por un lado, se llevó el catalizador a la temperatura a la cual se desea evaluar la interacción del catalizador con CO<sub>2</sub>. Las temperaturas se seleccionaron cercanas a las temperaturas a las cuales ocurre la combustión del hollín. Se utilizaron 350°C y 450°C. En el otro tipo de experiencia, previo a enviar los pulsos de CO<sub>2</sub>, el catalizador se calentó hasta 620°C, luego se lo dejó enfriar hasta 350°C y se enviaron pulsos de CO<sub>2</sub> a esa temperatura. Posteriormente el catalizador se volvió a calentar hasta 620°C, y luego de dejarlo enfriar hasta 450°C se realizó un nuevo ciclo de pulsos de CO<sub>2</sub>. Los catalizadores que fueron sometidos a ambos tipos de experiencia fueron los siguientes: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c.400°C, KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c.400°C, KNO<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c.400°C, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c.400°C, SiO<sub>2</sub> c.400°C, KOH/SiO<sub>2</sub> c.400°C, KNO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> c.400°C, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> c.400°C. También se realizaron pulsos de CO<sub>2</sub> sin previo calentamiento sobre el catalizador KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c.400°C envejecido y sobre el catalizador KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c.400°C tratado con NO<sub>x</sub>.

### ***2.11.5 Superficie específica BET***

Las determinaciones se realizaron mediante un instrumento Quantachrome. Las muestras se desgasaron previamente durante 2 horas a 200°C.

## **2.12 Análisis Químicos**

### ***2.12.1 Determinación de K mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (A.A.)***

Se utilizó esta técnica para determinar el contenido de K de los catalizadores, ya que el mismo puede perderse por disolución (luego de los tratamientos en agua o en aire húmedo) o por volatilización (luego de los tratamientos térmicos). Para determinar el contenido de K de los catalizadores, fue preciso disolverlos previamente con ácidos, y luego analizados por Absorción Atómica.

### ***2.12.2 Determinación de S***

Primeramente se digiere el catalizador. Para ello se usa una mezcla de ácidos (AcH + HI + hipofosforoso) + calor. Durante la digestión se desprenden vapores de sulfuros. Estos se absorben en NaOH formándose así Na<sub>2</sub>S. Luego se titula el Na<sub>2</sub>S formado con acetato de mercurio y usando Ditizona como indicador.

### Referencias

- (1) V. G. Milt, C. A. Querin, E. E. Miró y M. A. Ulla. *J. Catal.* 220 (2003) 424
- (2) Fung y C. A. Querini. *J. Catal.* 138 (1992) 240
- (3) V. G. Milt, M. L. Pissarello, E. E. Miró y C. A. Querini. *Appl. Catal. B* 41 (2003) 397

## **CAPÍTULO 3**

### **COMPARACIÓN DE CATALIZADORES PARA LA COMBUSTIÓN DEL HOLLÍN: INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES**

#### **3.1 Introducción**

En el siguiente trabajo de tesis, la actividad catalítica para la combustión del hollín es medida, a partir de una mezcla mecánica de catalizador y hollín, usando principalmente, la Técnica de Oxidación a Temperatura Programada (TPO). Por lo tanto, y a los fines de realizar comparaciones entre los diferentes catalizadores estudiados en este trabajo, o entre éstos y otros catalizadores estudiados en la bibliografía, es necesario tener en cuenta, la influencia de los diferentes parámetros que afectan o modifican un perfil de temperatura programada, lo que indica cambios en la cinética de la reacción. Aunque esto parezca obvio, en la bibliografía se suelen cometer errores al realizar comparaciones entre diferentes sistemas catalíticos, justamente a causa de no tener en cuenta la influencia de dichos parámetros. Básicamente, los parámetros mencionados son: rampa de calentamiento, caudal de gases, concentración de gases (oxígeno en el caso particular de TPO), tamaño de partículas, masa cargada (hollín en el caso particular de la reacción de combustión), y otras variables involucradas para el caso particular de reacciones de combustión de materiales carbonosos (relación catalizador:hollín, tipo e intensidad de contacto catalizador-hollín), algunas de las cuales se analizarán a continuación. Según Neef y col. (1) la velocidad de reacción de las reacciones de oxidación catalizadas del hollín depende de un número de parámetros intrínsecos:

- \* El material carbonoso usado. Su reactividad depende de la relación hidrógeno-carbono, el área superficial, el contenido de cenizas, y la cantidad de componentes adsorbidos, en particular hidrocarburos.
- \* El catalizador usado, incluyendo su preparación.
- \* La relación catalizador a carbón.
- \* El contacto entre el catalizador y el carbón

\* Pretratamiento de la muestra. Por ejemplo, se sabe que la cantidad de hidrocarburos adsorbidos sobre el hollín disminuye en función del tiempo; un calentamiento inicial en gas inerte conduce a la desorción de hidrocarburos y esto puede tener otros efectos, como un cambio en el contacto entre el hollín y el catalizador, o una reacción entre el hollín y un óxido metálico, reduciendo al catalizador.

\* Presión parcial de oxígeno. La velocidad de oxidación del hollín depende linealmente con la presión parcial de oxígeno (2-3).

Como lo que se pretende es comparar cinéticas intrínsecas (y no globales) de velocidad de reacción, otro aspecto fundamental a tener en cuenta es la existencia de control químico, es decir, que no haya limitaciones a la transferencia de masa. Al hablar de limitaciones a la transferencia de masa para el caso particular de las reacciones de combustión de hollín, sólo interesan las limitaciones a la transferencia de masa externa. Esto es así, ya que en la reacción de combustión de hollín participa solamente la superficie externa del catalizador, debido a que el orden de tamaño de los poros del catalizador es mucho menor al orden de tamaño de las partículas de hollín, que se encuentran en el rango de submicrones o micrones, pero muy superior a la de poros de cualquier soporte usado en esta reacción.

La reacción de combustión del hollín es una reacción muy exotérmica, y debido a esto nos enfrentamos con otro aspecto importante a tener en cuenta. A mayor cantidad de hollín presente en el medio de reacción, mayor será la cantidad de calor liberado al medio por reacción. Si la velocidad con que se disipa dicho calor al medio resulta menor que la velocidad con que se genera calor como producto de la reacción de combustión, la reacción se dispara, fenómeno más conocido como “Runaway”. Es decir, que el mismo calor liberado durante la reacción de combustión autoacelera la reacción. Si la reacción se dispara durante la evaluación catalítica, puede ocurrir que la temperatura registrada no sea la temperatura real del sistema reaccionante, dependiendo de la ubicación del sensor y su inercia térmica. En la configuración que se usa en este estudio se usó un reactor en U, y en una de sus ramas se ubicó el lecho catalítico, mientras que en la otra rama a la misma altura del lecho, se ubicó la termocupla (2.4.1). En condiciones normales de operación (sin disparo) la temperatura registrada por la termocupla es igual a la temperatura en la muestra de catalizador-hollín. En el caso en que la reacción se dispare, la temperatura del lecho catalítico será mayor que la temperatura registrada por la termocupla. Con todo esto se

puede concluir que para disponer de medidas cinéticas adecuadas, el sistema reaccionante no debe “dispararse” ya que esto podría ocasionar por un lado problemas de limitaciones de transferencia de masa y de energía y por otro lado y como consecuencia de las limitaciones a la transferencia de energía, imposibilidad de tomar lecturas representativas del sistema reaccionante (temperatura registrada diferente de la temperatura real) y consecuentemente problemas de reproducibilidad.

El otro aspecto importante a tener en cuenta es que en la determinación de la cinética intrínseca, todas las partículas de hollín deben estar en contacto con partículas de catalizador. Las partículas de hollín que solamente estén en contacto con otras partículas de hollín, reaccionarán con el oxígeno con una velocidad independiente del catalizador usado, con diferentes parámetros cinéticos. Este aspecto es uno de los factores que generan dispersión en los resultados experimentales cuando no se toman las precauciones en la forma de contactar ambas fases sólidas. En el caso en que existan proporciones relativamente importantes de partículas de hollín que no estén en contacto con el catalizador, se obtendrá una información cinética diferente a la intrínseca, y difícil de reproducir. Por un lado, dependiendo del área de contacto entre el hollín y el catalizador, se tendrá corrimiento del perfil de oxidación. A mayor contacto, mayor velocidad de reacción. Por otro lado, en las situaciones en las que se produce disparo de reacción, y debido al aumento descontrolado de la velocidad de reacción, la fracción de hollín que no está en contacto con el catalizador quemará en simultáneo con el resto, con lo que los diferentes picos del perfil de TPO, y que originalmente se correspondían con la oxidación catalizada y la no catalizada, se juntan en un solo pico.

Finalmente, se debe tener en cuenta que el problema del contacto entre el catalizador y el hollín es un factor decisivo en la actividad catalítica.

### ***Problema del contacto catalizador-hollín***

#### *Contacto catalizador – hollín en escalas real y de laboratorio*

Como se mencionó en el Capítulo 1, en una escala real el catalizador se encontraría depositado sobre un filtro que se encuentra ubicado en la tubería de escape del automóvil. El hollín junto con la corriente de gases de escape, llega hasta el filtro que debe retener las partículas sólidas. Los gases de escape atraviesan el filtro y siguen su camino hacia el exterior. El objetivo del catalizador ubicado sobre el filtro es, lograr que las partículas, al

entrar en contacto con el mismo puedan quemarse a la temperatura con la que llegan los gases productos de la combustión, y de este modo no queden atrapadas en el filtro produciendo el taponamiento con el consecuente aumento de pérdida de carga y mal funcionamiento del motor. En otras palabras, el objetivo del catalizador es la regeneración continua del filtro.

En una escala de laboratorio, y a los efectos de estudiar la cinética intrínseca del catalizador, la manera habitual usada para simular el proceso por el cual el hollín se quema al entrar en contacto con el catalizador, es realizar una mezcla mecánica del catalizador con el hollín, en proporciones adecuadas. Esta mezcla se somete a las condiciones de reacción reales o similares, en un reactor de flujo. Luego, los gases de salida del reactor se dirigen hacia algún detector adecuado, con el fin de poder medir la actividad del catalizador. Para medir y/o comparar actividades de varios catalizadores en reacciones de oxidación (caso de la combustión del hollín) se utiliza, entre otras, la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO). Esta técnica consiste en proporcionar al reactor el calor necesario para la combustión del hollín mediante una rampa de temperatura programada. Así, catalizadores sometidos a las mismas condiciones de reacción, y a la misma rampa de temperatura son susceptibles de comparación. A menor temperatura del máximo del perfil de TPO ( $T_{\text{max.rate}}$ ), mayor actividad catalítica, ya que el máximo del perfil de TPO se corresponde con el máximo de velocidad de reacción.

#### *Estado del arte del problema del contacto*

Durante la década del 90 varios grupos de investigadores (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10-13) estudiaron el potencial de diversos catalizadores para la oxidación de hollín con técnicas de oxidación a temperatura programada (14). Resulta difícil comparar los resultados publicados. La principal razón es que se reportaron actividades *aparentes*, que son función de las *propiedades intrínsecas* del catalizador y del *grado de contacto físico* entre el catalizador y el hollín. En la literatura se reportaron resultados usando varios tipos de contacto físico, por lo cual es dificultoso hacer un ranking de los catalizadores reportados para esta reacción. Se puede ver que en general las muestras in-situ y las muestras que fueron preparadas con espátula tienen una alta  $T_{\text{max.rate}}$ , mientras que las muestras preparadas con molinos y morteros tienen una baja  $T_{\text{max.rate}}$ . Debido a tal efecto del procedimiento de preparación de la muestra sobre la performance catalítica no es posible

hacer una comparación bien fundada entre catalizadores de diferentes laboratorios. Resulta sumamente difícil incorporar el efecto del grado de contacto físico en un modelo, por lo que la comparación de catalizadores debería hacerse siguiendo un único procedimiento. Con el propósito de realizar un ranking de actividades, podrían prepararse las mezclas con diferente grado de contacto físico, y cada grado de contacto conducir a diferentes escalas de actividades. Por otra parte, y a los fines de estudiar el comportamiento catalítico de los catalizadores soportados y en una aplicación real, los datos cinéticos de experimentos de TPO con contacto flojo son de gran utilidad.

Van Setten y cols. (14) estudiaron diferentes métodos para poner en contacto físico el hollín con el catalizador, para determinar qué métodos proveen un contacto realístico. Se sintetizó una mezcla eutéctica  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ . El método más realístico para poner en contacto físico al hollín con un catalizador de oxidación es la filtración de los gases de escape producto de la combustión del diesel. Otros métodos convenientes dan información de relevancia práctica: mezclado con espátula, agitación en una botella (15), inmersión en una suspensión de hollín, o filtración de un aerosol artificial de hollín (16).

Según Doorn y cols. (17) la actividad para el quemado de hollín se encuentra fuertemente influenciada por las condiciones de mezclado. Largos tiempos de molido resultaron en mayores reactividades. A altas temperaturas la actividad de la mezcla  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + hollín después de ser mezclada en argón fue menor que después de ser mezclada en aire. La mayor reactividad con el mayor tiempo de mezclado se puede explicar con un contacto más íntimo y también por una modificación estructural del hollín, especialmente en presencia de aire. Según Barthe y cols. (18), la reactividad de coque desmineralizado incrementó después de 24 horas de mezclado debido a la formación de grupos carboxílicos superficiales durante la molienda y la consecuente exposición al aire.

Lowe y Mendoza (19) emplearon diferentes tipos de contacto catalizador – hollín en sus estudios de oxidación de un hollín modelo con un catalizador Pt-Co-La. Concluyeron su estudio aduciendo que el contacto es un factor limitante de la velocidad de reacción, el cual impide que catalizadores intrínsecamente activos sean activos bajo condiciones prácticas de contacto pobre.

En general, en bibliografía se habla de ‘*contacto íntimo*’ (*tight contact*) o ‘*contacto flojo*’ o ‘*contacto pobre*’ (*loose contact*), en función de la intensidad de contacto lograda durante la operación de poner en contacto al catalizador con el hollín. Así, el modo de

mezclado en mortero con un pilón o varilla de vidrio, trabajando la mezcla con compresión durante un determinado tiempo, entraría en la clasificación de *contacto íntimo*, mientras que el modo de mezclado mediante la agitación en una botella durante un determinado tiempo, entraría en la clasificación de *contacto flojo*.

El contacto íntimo entre un catalizador oxidico y el hollín es a menudo requerido para obtener una actividad de oxidación considerable. Neeft y cols. (20) y van Doorn y cols. (17) estudiaron los efectos del contacto sobre la performance catalítica de óxidos metálicos. Encontraron diferencias considerables en las temperaturas de oxidación del hollín dependiendo del procedimiento de mezclado.

Neeft y cols. (1) encontraron que algunos catalizadores presentaron buena actividad tanto en “contacto íntimo” como en “contacto flojo” mientras que otros catalizadores solo fueron activos en “contacto íntimo”. A continuación se resumen sus resultados:

*En “contacto íntimo”:*

-Débilmente activos o inactivos:

$\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$

-Moderadamente activos:

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$

-Altamente activos:

$\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}$

*-En “contacto flojo”:*

-Débilmente activos o inactivos:

$\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$

-Moderadamente activos:

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$

Como se puede ver, solamente  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  muestran actividad alta o moderada tanto en “contacto íntimo” como en “contacto flojo”. En este trabajo se emplearon varias formas para poner en contacto al catalizador con el hollín. Muchos catalizadores no fueron capaces de mejorar la velocidad de oxidación del hollín cuando el contacto fue pobre. Esto explica por qué los filtros catalíticos han sido inactivos en condiciones prácticas. Para aquellos sistemas catalíticos que parecen ser capaces de disminuir las temperaturas de oxidación del hollín en contacto pobre, una posible explicación podría ser probablemente encontrada en la movilidad de los componentes

activos del catalizador. Lowe y Mendoza-Frohn (19) pusieron en contacto, de diversas formas, hollín con Pt/Co/La. Llegaron a las mismas conclusiones reportadas por Neeft y col. (1) cuando compararon hollín impregnado con catalizador, con hollín comprimido con catalizador. Los mejores resultados fueron obtenidos cuando el hollín fue impregnado con una solución de catalizador. Ellos argumentan que el contacto, más que la masa de catalizador causa mayores velocidades de oxidación.

Varios métodos para establecer un mejor contacto el hollín con el catalizador parecen ser factibles. En la literatura, algunos grupos reportaron el uso de pequeñas fibras inorgánicas (whiskers) crecidas para “inflar” el washcoat y catalizador dentro de dimensiones típicas de partículas diesel. (0.2-1  $\mu\text{m}$ ). Aunque se publicaron muy bajas temperaturas de ignición del hollín (Saito (21)), Neeft y col. (1) no pudieron duplicar estos resultados. Una segunda posibilidad para mejorar el contacto es “traer el hollín al catalizador”; utilizando alguna clase de medio mecánico para establecer mejor contacto. Debido a un número de razones (tensiones limitadas de filtros, construcciones mecánicas desfavorables en los escapes de gases de diesel) esta opción pasa a ser irrelevante. Una tercera y más factible opción parece ser “traer el catalizador al hollín”, lo cual fue discutido por Neeft y col. (1) al explicar las actividades en “contacto flojo”. Experimentos adicionales indican que formulaciones catalíticas modificadas son catalizadores para la combustión de hollín muy activos debido a su mejorada movilidad. Sin embargo, esta movilidad tiene una desventaja: Las velocidades de desactivación del catalizador son altamente incrementadas y la desactivación catalítica se vuelve un parámetro de diseño del catalizador muy importante. Una cuarta opción extensamente estudiada es el uso de aditivos de combustible organometálicos, con lo cual parece probable una mejora del contacto entre el hollín y el catalizador. Durante la combustión las especies organometálicas se descomponen resultando partículas de óxidos metálicos o sulfatos dispersadas en las partículas de hollín. Sólo hay unos pocos resultados sobre la dispersión del catalizador y el contacto entre el catalizador y el hollín, como por ejemplo el estudio de Otto y col. que mostraron una buena dispersión de un catalizador de plomo en las partículas de hollín (22). A partir de medidas de temperatura de ignición y ensayos de campo usando monolitos de flujo pasante en combinación con aditivos de combustible, se encontró que la actividad de estos catalizadores (incluyendo catalizadores no activos en contacto flojo como el óxido de cerio y el óxido de manganeso (23,24)) es bastante alta.

Esto indica que el contacto entre el catalizador y el hollín es mejor que en contacto flojo.

Cuando un cubrimiento catalítico se aplica sobre el filtro, la dispersión del catalizador puede ser un factor limitante de la velocidad de reacción. De hecho, se espera que dos tipos de dispersiones sean importantes (25): (i) la dispersión de la fase activa catalítica sobre el filtro o capa cerámica de alta superficie intermediaria (washcoat) y (ii) la dispersión del hollín sobre el catalizador. El catalizador puede estar bien disperso sobre el filtro o washcoat, pero en mal contacto con el hollín al mismo tiempo. El área de contacto entre el hollín y el catalizador depende de la morfología del hollín y del catalizador y de las características de flujo local de los gases de escape en el recubrimiento catalítico.

Neeft y cols. (8) estudiaron el contacto entre el hollín y el catalizador bajo condiciones prácticas. El hollín se depositó sobre un monolito impregnado con catalizador. El contacto entre el hollín y el catalizador bajo condiciones prácticas se parece al contacto flojo, como se estudió previamente (25). Tal contacto pobre resulta en bajas actividades catalíticas. Sólo catalizadores que son móviles bajo condiciones prácticas son capaces de incrementar la velocidad de oxidación del hollín, como se mostró para el catalizador Cu/K/Mo/(Cl) soportado sobre un pequeño segmento de monolito operado en el escape de un motor diesel de un cilindro. De este y de un estudio previo (25) se concluye que el contacto entre el hollín y el catalizador es un punto clave en el desarrollo de catalizadores de oxidación de hollín.

***Otros aspectos a tener en cuenta al realizar comparaciones:***

La velocidad de reacción se puede medir de diferentes formas. La técnica y el método experimental pueden influir en la velocidad de reacción observada. Por ejemplo, Neeft y col. (1) usaron Análisis Termogravimétrico (TGA) en combinación con Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y establecieron los siguientes parámetros de importancia:

\*La masa de muestra, el caudal de gas, y la geometría específica de la termobalanza. Estos parámetros influyen en el transporte de calor y de masa hacia y desde la muestra y determinan cuando, a altas velocidades de oxidación de carbón, la producción de calor pasará un valor umbral después del cual el carbón se encenderá.

\*La historia térmica de la muestra. Los picos de temperatura (temperatura a la cual es máxima la pérdida de masa) se corren hacia menores temperaturas cuando la velocidad de

calentamiento disminuye.

En la literatura no siempre se presta demasiada atención a estos parámetros. En estudios catalíticos de carbón y grafito, como los revisados por McKee (26), usualmente las condiciones experimentales son cuidadosamente controladas y descritas. En estudios de oxidación del hollín para propósitos de postratamientos de diesel (2, 3, 26, 77, 28), las condiciones experimentales son frecuentemente menos cuidadosamente reportadas. Los parámetros intrínsecos en estos dos tipos de estudio son diferentes: bajas concentraciones de oxígeno y catalizador, y partículas de catalizador muy pequeñas son usadas en el primer tipo de experimentos, y altas concentraciones y partículas grandes en el orden del micrón en los últimos. Por lo tanto, los resultados de un tipo de estudio no pueden ser usados en el otro tipo de estudios sin la debida consideración.

Neeft y col. (25) compararon diferentes rankings de actividad para la combustión de materiales carbonosos establecidos por diferentes autores. Las actividades relativas a menudo difieren, lo cual puede ser un efecto de la temperatura a la cual se llevaron a cabo los ensayos isotérmicos, tal como en el caso de los rankings reportados por Heinz y Parker a 873 y a 973 K (29)). También variaciones en contacto y concentración de catalizador pueden explicar las diferencias encontradas en el ranking catalítico. La influencia del contacto es clara; Neeft y col. (25) encontraron un ranking completamente diferente al usar contacto pobre. La importancia de la concentración de catalizador se ilustra en un número de estudios. En algunos de ellos (Otto y col. (22), Moulijn y cols. (30)) la reactividad de la oxidación de grafito u hollín se encontró ser más o menos proporcional a la concentración de catalizador. En otros, esta concentración resultó ser de mucha menor influencia; McKee encontró que el óxido de cobre es un catalizador muy activo en bajas concentraciones para la oxidación del grafito, mientras que un incremento en la concentración de óxido de cobre prácticamente no resultó en un incremento en la actividad (31). Queda claro que, cuando la concentración de catalizador influye fuertemente la velocidad de reacción para algunos catalizadores y menos para otros, el ranking de catalizadores depende de la concentración de catalizador.

Ahlsstrom y col. (32) investigaron estos efectos. Sus investigaciones hechas con diferentes relaciones hollín – catalizador y tamaños de partícula muestran que la combustión se da principalmente sobre la superficie externa de la partículas. La superficie interna de las partículas de catalizador debería, sin embargo, ser importante cuando los

hidrocarburos desorbidos son quemados, ya que éstos son capaces de difundir en la estructura porosa del catalizador.

Según Neeft y col. (33) se reportaron varias observaciones como consecuencia del pequeño tamaño de las partículas de catalizador en comparación con el tamaño de la estructura carbonosa. Ejemplo de tales observaciones son los modos de ataque de las partículas de catalizador sobre la estructura carbonosa, incluyendo la dispersión del catalizador sobre la superficie, movilidad de partículas de catalizador pequeñas y toda clase de *channelling* de las partículas de catalizador en la estructura carbonosa. Además, pequeñas partículas de catalizador podrían tener una temperatura mucho mayor que los alrededores como resultado del calor generado por la oxidación del carbón exotérmica.

## 3.2 Experimental

### 3.2.1 Tipo de reactor

Como se mencionó en el 2.4.1, para realizar las experiencias de TPO se utilizó una celda en forma de U. Para realizar otros tipos de experiencia, como por ejemplo, medida de actividad en presencia de  $\text{NO}_x$  se usó un reactor de lecho fijo recto. Para determinar si existe alguna diferencia de respuesta entre ambos tipos de reactores, se midió la actividad con ambos tipos de reactores de una misma mezcla de catalizador-hollín en la unidad de TPO, como se describió en 2.4.1. Se usaron 10 mg de una mezcla de catalizador-hollín en proporción 20:1. El caudal de gas carrier (5% de  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$ ) fue de 40 ml/min. La velocidad de calentamiento fue de  $12^\circ/\text{min}$ . El catalizador y el hollín se mezclaron con varilla y mortero, durante 6 minutos (contacto íntimo), como se describió en 2.4.1.

### 3.2.2 Reproducibilidad

Se realizaron experiencias repetidas de TPO, como se describió en 2.4.1, con la finalidad de determinar la reproducibilidad de la técnica. Los catalizadores utilizados fueron distintos lotes de  $\text{K/CeO}_2$  y de  $\text{BaK/CeO}_2$ . Se usaron 10 mg de mezcla de catalizador-hollín en proporción 20:1. El caudal de gas carrier (5% de  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$ ) fue de 40 ml/min. La velocidad de calentamiento fue de  $12^\circ/\text{min}$ . El catalizador y el hollín se mezclaron con varilla y mortero, durante 6 minutos (contacto íntimo), como se describió en 2.4.1.

### 3.2.3 Verificación de control químico

Para verificar que no hay limitaciones a la transferencia de masa externa se realizaron experiencias de TPO cargando 10 mg de mezcla de catalizador-hollín en proporción 20:1 y usando diferentes caudales de gas carrier (5% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>). La velocidad de calentamiento fue de 12°/min. El catalizador y el hollín se mezclaron con varilla y mortero, durante 6 minutos (contacto íntimo), como se describió en 2.4.1.

Más adelante se verifica que esta relación 20:1 es una relación adecuada ya que con la misma no se produce disparo térmico o *runaway*, y además, con la misma se asegura que todas la partículas de hollín están en contacto con catalizador.

El catalizador usado para realizar estas experiencias fue K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C.

### 3.2.4 Verificación de la ausencia de runaway

La verificación se realizó mediante experiencias de TPO utilizando diferentes relaciones catalizador:hollín (R), con valores de R entre 5 y 60. En todas las experiencias se cargaron 10 mg de mezcla catalizador-hollín. El caudal de gas carrier (5% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>) fue de 40 ml/min. La velocidad de calentamiento fue de 12°/min. El catalizador y el hollín se mezclaron con varilla y mortero, durante 6 minutos (contacto íntimo), como se describió en 2.4.1. El catalizador utilizado fue K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C.

### 3.2.5 Verificación de que todas las partículas de hollín están en contacto con catalizador

La verificación se realizó mediante experiencias de TPO, utilizando en cada una de ellas diferentes relaciones catalizador-hollín, y cargando en la celda siempre la misma cantidad de hollín, siendo esta cantidad igual a 0.47 mg. El caudal de gas carrier (5% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>) fue de 40 ml/min. La velocidad de calentamiento fue de 12°/min. El catalizador y el hollín se mezclaron con varilla y mortero, durante 6 minutos (contacto íntimo), como se describió en 2.4.1.

Se prepararon mezclas de catalizador y hollín en proporción 5:1, 10:1, 20:1, 40:1 y 60:1. El catalizador utilizado fue K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C.

### 3.2.6 Efecto del tiempo de mezclado catalizador-hollín

Se efectuaron experiencias de TPO con mezclas catalizador-hollín realizadas con varilla y mortero (*contacto íntimo*, como indicado en 2.1). Para realizar cada una de las mezclas se utilizaron diferentes tiempos de mezclado. En cada mezcla se utilizaron veinte partes del catalizador Ba,K/CeO<sub>2</sub> y una parte de hollín. Las duraciones de las operaciones de mezclado fueron: 2, 4, 6, 8 y 20 minutos.

El caudal de gas carrier (5% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>) fue de 40 ml/min. La velocidad de calentamiento fue de 12°/min.

### 3.2.7 Distintos modos de contacto catalizador-hollín: contacto íntimo y contacto flojo

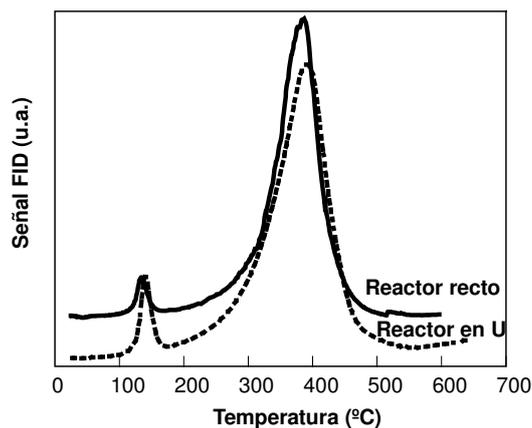
El efecto de los distintos modos de contacto se evaluó mediante TPO de catalizadores Ba(x)K(y)Co(z)/CeO<sub>2</sub>. El caudal de gas carrier (5% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>) fue de 40 ml/min. La velocidad de calentamiento fue de 12°/min.

Los catalizadores Ba(x)K(y)Co(z)/CeO<sub>2</sub> calcinados a 400°C se prepararon por coimpregnación húmeda de soluciones 0.1M de nitrato de potasio, acetato de bario y acetato de cobalto sobre el soporte CeO<sub>2</sub> (como fue indicado en 2.1). La mezcla mecánica de catalizador – hollín en proporción 20:1 se realizó de dos maneras diferentes. Un tipo de mezcla se realizó con varilla y mortero, durante 6 minutos. El otro tipo de mezcla se efectuó agitando las mismas cantidades de catalizador y hollín en un frasco (2.4.1) durante 2 y 6 minutos. El primer tipo de mezcla correspondería a un *contacto íntimo* mientras que el segundo tipo de mezcla correspondería a un *contacto flojo*.

## 3.3 Resultados y Discusión

### 3.3.1 Tipo de reactor

La Figura 1 muestra los perfiles de TPO realizados con la celda en U y con el reactor recto. Se puede observar que ambos perfiles de TPO resultaron ser prácticamente iguales. De este resultado se deduce que los resultados obtenidos con uno u otro tipo de celda son totalmente comparables. De todos modos, para realizar las experiencias de TPO se decide emplear la celda en U, dado que, la termocupla se encuentra posicionada de igual manera que el lecho catalítico, con lo que puede leer una temperatura igual a la de las muestras.



**Figura 1:** Perfiles de TPO de la misma mezcla catalizador-hollín, utilizando celda en U y reactor recto.

### 3.3.2 Reproducibilidad

La reproducibilidad de los perfiles de TPO obtenidos fue tal que la diferencia de temperatura máxima entre las temperaturas correspondientes a dos máximos del perfil de TPO ( $\Delta T_M$ ) fue la siguiente:

-Al comparar dos perfiles de la misma mezcla catalizador-hollín, y cuando las experiencias de TPO se realizaron con un máximo de 8 días de diferencia,  $\Delta T_M$  fue de 3°C.

-Al comparar dos perfiles de la misma mezcla catalizador-hollín, y cuando las experiencias de TPO se realizaron con un máximo de 1 año y 3 meses de diferencia,  $\Delta T_M$  fue de 10°C.

-Al comparar dos perfiles de distintas mezclas hechas a partir del mismo catalizador, y cuando las experiencias de TPO se realizaron con un máximo de 1 año y 3 meses de diferencia,  $\Delta T_M$  fue de 11°C.

-En un caso excepcional, al comparar distintas mezclas realizadas a partir del mismo catalizador, y cuando las experiencias de TPO se realizaron con 1 mes de diferencia,  $\Delta T_M$  fue de 20°C. Es posible que esta diferencia se atribuya a la falta de homogeneidad del catalizador.

Es importante tener en cuenta estos valores, a fin de no intentar explicar pequeñas diferencias en los perfiles de TPO, que en definitiva entran dentro de la precisión de la técnica, o de la misma heterogeneidad y variabilidad del sistema.

### 3.3.3 Verificación de control químico

En un proceso operando en control químico, una disminución de la velocidad de transferencia de masa no produce ninguna modificación en la velocidad global de reacción. La velocidad de transferencia de masa sigue una forma del tipo

$$Vel_{TM} = k \cdot \Delta ,$$

donde:

$Vel_{TM}$  = velocidad neta de transferencia de masa

$k$  = coeficiente pelicular, función de la velocidad del medio que envuelve la superficie catalítica.

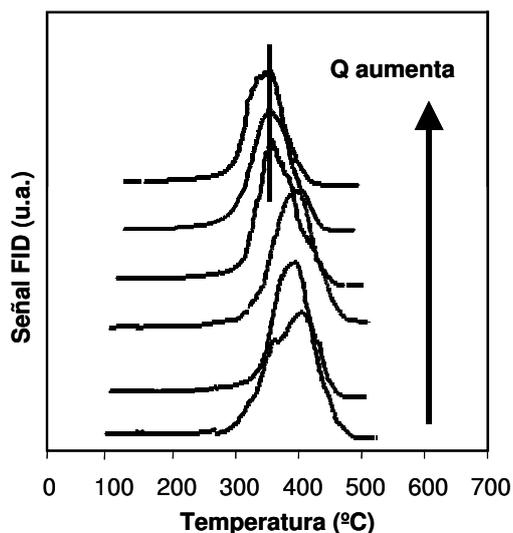
$\Delta$  = fuerza impulsora, función de la diferencia de concentraciones entre la fase gas y la superficie catalítica, de reactivos y productos.

Si se modifica la velocidad del medio que rodea la superficie catalítica, se modifica el coeficiente pelicular y consecuentemente se modifica la velocidad de transferencia de masa. A menor caudal de gas reactivo usado en la experiencia de TPO, menor será la velocidad de transferencia de masa.

En la Tabla 1 se muestran los caudales  $Q$  de gas carrier utilizados y las temperaturas correspondientes a los máximos de TPO ( $T_M$ ) obtenidos cargando 10 mg de mezcla de catalizador-hollín en proporción 20:1, para el catalizador K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C. La Figura 2 muestra los perfiles de TPO a partir de los cuales se obtuvieron los datos de la Tabla 1.

**Tabla 1:** Valores de  $T_M$  para diferentes caudales  $Q$  de gas carrier. Mezcla 20:1. K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C

Q (ml/min)	$T_M$ (°C)
43	353
38	351
33	358
23	397
18	394
14	405



**Figura 2:** Perfiles de TPO para diferentes caudales  $Q$  de gas carrier. Mezcla 20:1.  $K(7)/CeO_2$  calcinado a  $400^\circ C$ .

De las experiencias realizadas se puede ver que a partir de  $33 \text{ ml/min}$  no hay modificación apreciable de la velocidad global de reacción, dentro de la precisión con la que se pueden obtener datos con esta técnica, tal como se discutió más arriba. Es decir, en estas condiciones el sistema reaccionante se encuentra en control químico. En base a estas experiencias, como caudal de trabajo se eligió  $40 \text{ ml/min}$ . Con este valor de caudal, se asegura que al trabajar con otros catalizadores de cinética similar, el sistema reaccionante se encontrará en control químico. Si un catalizador presentara una velocidad de quemado mucho más grande, se debería verificar a partir de que caudal se obtiene el mismo tipo de perfil de TPO.

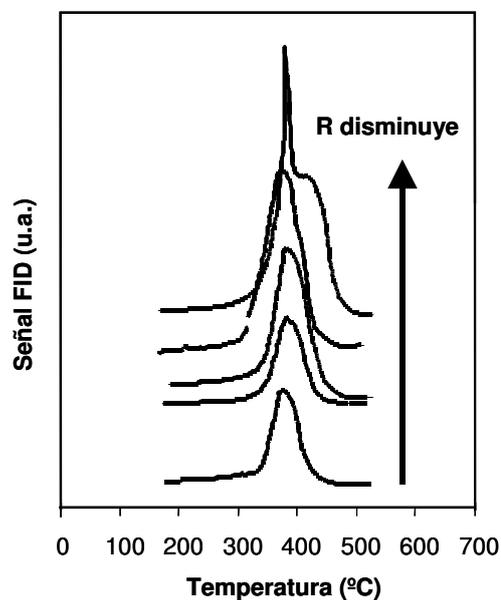
### 3.3.4 Verificación de la ausencia de runaway

La verificación se realizó utilizando diferentes relaciones  $R$  (masa catalizador/masa hollín) y cargando siempre  $10 \text{ mg}$  de la mezcla. Por lo tanto, al cargar las mezclas de mayor  $R$  se cargó menor cantidad de hollín. Al cargar menor cantidad de hollín, el perfil de TPO debería, o bien mantenerse o bien desplazarse hacia menores temperaturas (menor valor de  $T_M$ ). Esto es así ya que al aumentar la cantidad de hollín, la concentración de oxígeno en la fase gas disminuirá, y por lo tanto la velocidad de quemado será menor, con el consiguiente desplazamiento del perfil hacia mayores temperaturas. Con gran exceso de

de oxígeno, el perfil de TPO no se desplazará con el cambio de la masa de hollín cargado. Como se explicó antes, en caso de haber disparo de la reacción, el valor de  $T_M$  registrado podría ser inferior al real. La Tabla 2 muestra los valores de  $T_M$  para las distintas relaciones catalizador/hollín (R) utilizadas. La Figura 3 muestra los perfiles de TPO a partir de los cuales se obtuvieron los datos de la Tabla 2.

**Tabla 2:** Valores de  $T_M$  para distintos valores R. Masa de mezcla cargada = 10 mg

R	$T_M(^{\circ}\text{C})$
60:1	379
40:1	381
20:1	380
10:1	373
5:1	380

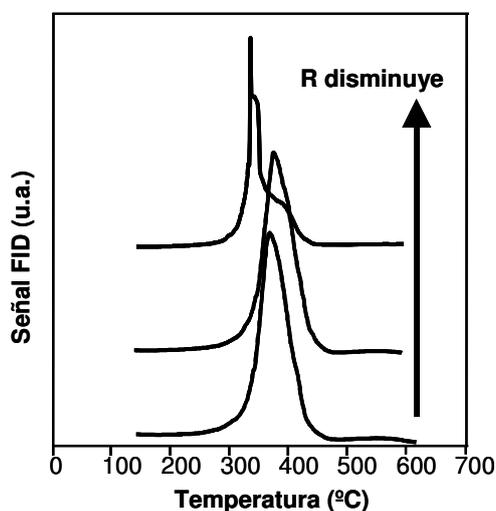


**Figura 3:** Perfiles de TPO para distintos valores R. Masa de mezcla cargada = 10 mg

De la Tabla 2 se observa que los valores del máximo en los perfiles, prácticamente no se modifican. No obstante, la forma de los perfiles para  $R=10$  y  $R=5$ , se modifican respecto de los otros perfiles obtenidos con mayores valores de  $R$ . En el caso de la mezcla con  $R=10$ , la forma del perfil de TPO es moderadamente diferente y el valor de  $T_M$  es  $7^\circ\text{C}$  menor, lo que sugiere que comienza a observarse el fenómeno de disparo de la reacción. Se repitieron las experiencias para valores de  $R$  entre 5 y 20 con nuevas mezclas de catalizador:hollín. La Tabla 3 muestra los resultados de estas experiencias. La Figura 4 muestra los perfiles de TPO a partir de los cuales se obtuvieron los datos de la Tabla 3.

**Tabla 3:** Valores de  $T_M$  para distintos valores  $R$ . Masa de mezcla cargada = 10 mg

R	$T_M(^{\circ}\text{C})$
20:1	369
10:1	375
5:1	336



**Figura 4:** Perfiles de TPO para distintos valores  $R$ . Masa de mezcla cargada = 10 mg

La forma del perfil de TPO para la relación 5:1 muestra que la reacción se ha disparado, lo que está reflejado en la forma muy aguda del pico con un muy rápido aumento en la cantidad de  $\text{CO}_2$  producido, prácticamente a temperatura constante. Notar que el pico más agudo tiene un crecimiento casi vertical de la señal, lo que estaría indicando un muy rápido

aumento de la velocidad, a una dada temperatura. Por otro lado, el corrimiento del perfil hacia menores valores de temperatura, es incompatible con la reacción en régimen químico, dado que como se explicó anteriormente, a mayor cantidad de hollín cargado en la celda, el perfil debe desplazarse hacia la derecha en mayor o menor medida, dependiendo del exceso de oxígeno con el que se está operando. El desplazamiento hacia menores temperaturas al utilizar una relación  $R = 5$ , indicaría que la reacción se está disparando y consecuentemente, que la temperatura registrada no corresponde a la temperatura real del sistema reaccionante. La diferencia observada para  $R = 5$  entre las experiencias mostradas en las Figuras 3 y 4 muestra claramente los problemas de reproducibilidad en ausencia de control químico. En base a estas experiencias, para obtener datos cinéticos se seleccionó como relación estándar para realizar los ensayos de actividad, la relación catalizador/hollín de 20:1.

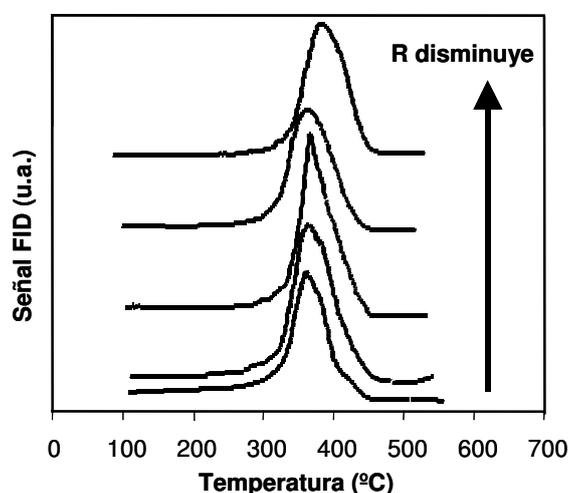
### **3.3.5 Verificación de que todas las partículas de hollín están en contacto con catalizador**

La verificación se realizó utilizando diferentes relaciones catalizador- hollín, y cargando en la celda siempre la misma cantidad de hollín. En estas condiciones y si todas las partículas de hollín están en contacto con el catalizador, la temperatura correspondiente a los máximos de combustión  $T_M$  debería ser la misma en todas las experiencias, independientemente de que se utilicen diferentes relaciones catalizador-hollín. Al ir disminuyendo la relación catalizador/hollín, habrá un valor de dicha relación tal que, la cantidad de catalizador no será suficiente para contactar todas las partículas de hollín de la mezcla y por lo tanto la velocidad global de la reacción será menor. Al ser menor la velocidad global de reacción, el perfil de TPO se desplazará hacia mayores temperaturas.

En la Tabla 4 se observan los valores de  $T_M$  para las distintas relaciones catalizador:hollín  $R$  utilizadas. También se muestra, sólo con fines ilustrativos, la cantidad de masa de mezcla cargada  $m$ , de modo de tener en todos los casos la misma cantidad de hollín cargada, siendo esta cantidad igual a 0.47 mg. La Figura 5 muestra los perfiles de TPO a partir de los cuales se obtuvieron los datos de la Tabla 4.

**Tabla 4:** Valores de  $T_M$  para distintos valores R. Masa de hollín cargada = 0.47 mg

m (mg)	R	$T_M(^{\circ}\text{C})$
29	60:1	368
19.5	40:1	369
10	20:1	372
5.2	10:1	369
2.9	5:1	388

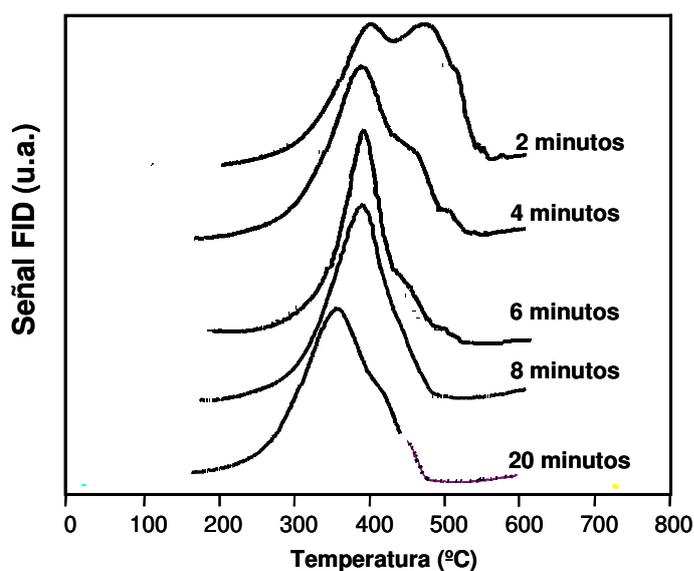
**Figura 5:** Perfiles de TPO para distintos valores R. Masa de hollín cargada = 0.47 mg

En la tabla se puede observar que, al cargar la misma cantidad de hollín, para valores de R entre 10:1 y 60:1 se tiene el mismo valor de  $T_M$ , es decir, igual valor de velocidad global de reacción. Al utilizar una relación 5:1 el perfil de TPO se desplaza hacia mayores temperaturas debido a una disminución de la velocidad de reacción. Es decir que al mezclar una parte de hollín con cinco partes de catalizador, no todas las partículas de hollín quedan en contacto con catalizador. En base a estas experiencias y teniendo en cuenta las anteriores, se eligió trabajar con una relación catalizador:hollín igual a 20:1.

### 3.3.6 Efecto del tiempo de mezclado catalizador-hollín

La Figura 6 muestra los perfiles de TPO de mezclas realizadas con varilla y mortero

(*contacto íntimo*) con diferentes tiempos de mezclado. Como puede observarse, hay una gran influencia del tiempo de mezclado en la actividad del catalizador. A mayor tiempo de mezclado, se logra un contacto más íntimo entre el catalizador y el hollín, y por lo tanto se obtiene una mayor actividad catalítica (corrimiento del perfil de TPO hacia menores temperaturas). Para el caso de 2 minutos de mezclado, se observa que el catalizador presenta dos máximos de quemado de hollín, es decir que el rango de temperatura de quemado es considerablemente mayor, y por tanto la mezcla es notablemente menos activa, que para mayores tiempos de mezclado. Esta forma del perfil se verificó mediante la repetición de la experiencia para una mezcla nueva, Para el caso de 4 minutos, el segundo máximo recién mencionado se convierte en un hombro sobre un único pico de quemado. Para 6 y 8 minutos los perfiles son muy similares. Para 20 minutos se observa un desplazamiento del perfil hacia menores temperaturas. Lo que equivale a decir que la velocidad de quemado del hollín es mayor en este caso que para menores tiempos de mezcla.

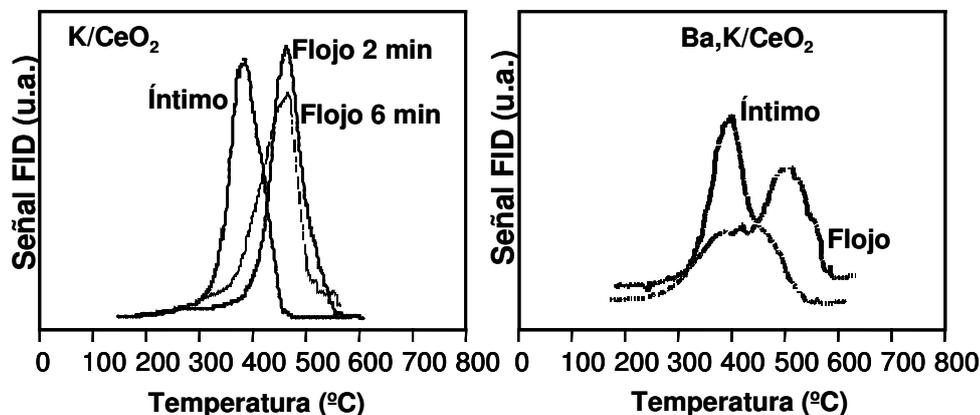


**Figura 6:** Perfiles de TPO del Ba,K/CeO<sub>2</sub> mezclado con hollín en contacto íntimo durante diferentes tiempos

### 3.3.7 Efecto del modo de contacto: ‘contacto íntimo’ versus ‘contacto flojo’

En la Figura 7 se pueden observar los perfiles de TPO de las mezclas en contacto flojo y en contacto íntimo para un mismo catalizador y para 6 minutos de mezclado en ambos casos. Se obtuvieron prácticamente los mismos resultados al utilizar 2 y 6 minutos de agitación (contacto flojo). Por otra parte se puede observar la gran diferencia en

actividad para un mismo catalizador al comparar ambos modos de contacto. En contacto flojo, la actividad de estos catalizadores, así como la de muchos de los catalizadores reportados en bibliografía disminuye considerablemente.



**Figura 7:** Perfiles de TPO de catalizadores mezclados con hollín mediante contacto íntimo y mediante contacto flojo.

### 3.4 Conclusiones

#### 3.4.1 Conclusiones acerca de las verificaciones realizadas

En base a las experiencias realizadas se seleccionó como caudal de trabajo 40 ml/min. Este caudal asegura que al trabajar con otro catalizador de cinética similar el sistema reaccionante se encontrará en control químico.

Para obtener datos cinéticos se eligió trabajar con una relación catalizador/hollín igual a 20:1 de modo de asegurar que no haya “runaway” y que todas las partículas de hollín estén en contacto con partículas de catalizador.

#### 3.4.2 Conclusiones acerca del problema del contacto catalizador-hollín

La importancia de estudiar el efecto del tipo de contacto catalizador – hollín radica en dos aspectos. Por un lado, si se quiere comparar actividades catalíticas de diferentes catalizadores, ya sea, comparar catalizadores utilizados por diferentes grupos de investigación o incluso realizar un ranking de catalizadores dentro de un mismo grupo, es fundamental utilizar el mismo tipo de contacto. Esto incluye, utilizar un mismo procedimiento y tiempo de mezclado, factores que llevarían a una misma intensidad de contacto catalizador – hollín. En el presente trabajo se mostró que al utilizar un mismo

modo de contacto, el que se conoce en la bibliografía como *contacto íntimo*, y diferentes tiempos de mezclado, desde 2 minutos hasta 20 minutos, la actividad catalítica aumentó considerablemente. Por otro lado, se encontró el mismo resultado, al modificar el procedimiento o modo de contacto. En *contacto íntimo*, la actividad catalítica fue notablemente mayor que en *contacto flojo*, para un mismo tiempo de operación de mezclado. Ambos hechos fueron el resultado de haber logrado una mayor intensidad de contacto catalizador - hollín al incrementar el tiempo de la operación en el primer caso, y al modificar el modo de contacto, en el segundo caso.

El otro aspecto importante a tener en cuenta como conclusión, es que, en condiciones reales, el contacto entre el catalizador y el hollín se asemejaría más al *contacto flojo*. Por otra parte, ningún catalizador estudiado hasta el momento ha sido lo suficientemente activo como para satisfacer los bajos niveles de emanaciones demandados por las legislaciones para los próximos años. Esto implica, que todavía se deben realizar grandes esfuerzos para encontrar un sistema ya sea, intrínsecamente más activo o con un mejor grado de contacto catalizador – hollín.

**Referencias**

- (1) J. P. A. Neeft, O. P. Van Prissen, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Studies in Surface Science and Catalysis* 96 (1995) 549
- (2) P. Ciambelli, P. Parrilla y S. Vaccaro. Kinetics of soot oxidation on potassium-copper-vanadium catalyst, In: *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, (Ed: Crucq, A.) Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1991) 323
- (3) C. Lin y S. K. Friedlander. Soot oxidation in fibrous filters. 2. Effects of temperature, oxygen partial pressure and sodium additives, *Langmuir* 4(4) (1988) 898
- (4) Ciambelli P., Parrella P. y Vaccaro S.. *Thermochim. Acta* 162 (1990) 83
- (5) S. Yuan, P. Mériaudeau y V. Perrichon. *Applied Catalysis B* 3 (1994) 319
- (6) J. P. A. Neeft, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Applied Catalysis B* 8 (1996) 57
- (7) A. Bellaloui, J. Varloud, P. Mériaudeau, V. Perrichon, E. Lox, M. Chevrier, C. Gauthier y F. Mathis. *Catalysis Today* 29 (1996) 421
- (8) J. P. A. Neeft, O. P. van Pruisen, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Applied Catalysis B* 12 (1997) 21
- (9) C. A. Querini, M. A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U. A. Sedrán y E. E. Miró. *Applied Catalysis B* 15 (1998) 5
- (10) P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo y S. Vaccaro. *Applied Catalysis B* 22 (1999) 5
- (11) C. Badini, G. Saracco, V. Serra y V. Specchia. *Applied Catalysis B* 18 (1998) 137
- (12) W. F. Shangguan, Y. Teraoka y S. Kagawa. *Applied Catalysis B* 12 (1997) 237
- (13) S. J. Jelles, B. A. A. L. van Setten, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Applied Catalysis B* 21 (1999) 35
- (14) B. A. A. L. van Setten, J. M. Schouten, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Applied Catalysis B* 28 (2000) 253
- (15) B. A. A. L. van Setten, R. van Dijk, S. J. Jelles, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Applied Catalysis B* 21 (1999) 51
- (16) B. A. A. L. van Setten, J. Bremmer, S. J. Jelles, M. Makkee y J. A. Moulijn. Ceramic foam as a potential molten salt oxidation catalysis support in the removal of soot from diesel exhaust gas. *Catalysis Today* 53 (1999) 613
- (17) J. Van Doorn, J. Varloud, P. Mériaudeau y V. Perrichon. *Applied Catalysis B* 1 (1992) 117
- (18) P. Barthe, H. Charcosset y J. M. Guet. *Fuel* 65 (1986) 1330

- 
- (19) A. Lowe y C. Mendoza-Frohn. Chem. –Ing. –Tech. 62 (9) (1990) 759
- (20) J. P. A. Neeft, O. P. V. Pruissen, M. MakKee y J. A. Moulijn, in A. Frennet, y J. -M. Bastin (Editors), Prepr. Third Int. Congr. Catalysis and Automotive Pollution Control, 20-22 April 1994, Brussels, Belgium, 355
- (21) K. Saito, K. Ueda y Y. Ikeda. Exhaust gas cleaning catalyst and process for production thereof, european patent application 0211233, filed 1-7-86, Issued 25-10-89
- (22) K. Otto, C. Lehman, L. Bartosiewicz y M. Shelef. Carbon oxidation catalyzed by lead, Carbon 20 (3) (1982) 243
- (23) K. N. Pattas y C. C. Michapoulou. Catalytic activity in the regeneration of the ceramic diesel particulate trap, SAE Paper 92362 (1992)
- (24) B. Wiedemann, U. Doerges, U. Engeler y B. Poettner. Application of particulate traps and fuel additives for reduction of exhaust emissions, SAE Paper 840078 (1984)
- (25) J. P. A. Neeft, M. Makkee y J. A. Moulijn. Applied Catalysis B 8 (1996) 57
- (26) D. W. McKee, P. L. Walker, Jr. y P. A. Thrower (editores), Chemistry and Physics of Carbon, Vol 16, M. Dekker, New York (1981) 1
- (27) A. F. Ahlstrom y C. U. I. Odenbrand. Applied Catalysis 60 (1990) 143
- (28) Y. Watabe, K. Irako, T. Miyajima, T. Yoshimoto y Y. Murakami. S.A.E. spec. publ., S.A.E..830082 (1983) 45
- (29) E. A. Heintz y W. E. Parker, Carbon 4 (1966) 473
- (30) J. P. Neeft, Ph. D. thesis. Delft University of Technology (1995)
- (31) D. W. McKee. Carbon 8 (1970) 131
- (32) A. F. Ahlstrom y C. U. I. Odenbrand. Applied Catalysis 60 (1990) 143
- (33) J. P. A. Neeft, M. MakKee y J. A. Moulijn. Fuel Vol 77 N° 3 (1998)111

## CAPÍTULO 4

### **ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES Ba,K/CeO<sub>2</sub> PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN DE DIESEL**

#### **4.1 Introducción**

En este capítulo se estudia el catalizador, Ba(x),K(y)/CeO<sub>2</sub>, que fue formulado teniendo en cuenta las siguientes características de sus componentes:

-El potasio es un conocido material activo para el quemado de hollín. Su alta actividad puede atribuirse a su capacidad de favorecer el contacto hollín-catalizador. Los compuestos de potasio, en general, poseen bajos puntos de fusión, y por tanto baja temperatura Tamman ( $T_{\text{Tamman}} \approx T_{\text{Fusión}}(\text{K}) / 2$ ). Es sabido que a temperaturas cercanas a  $T_{\text{Tamman}}$  los materiales se dispersan sobre la superficie que los contiene, ya que los átomos en la estructura adquieren una apreciable movilidad (1). Ambos factores: dispersión y movilidad, aumentan la probabilidad de contacto entre la partícula de hollín y el catalizador, factor decisivo en la velocidad de reacción de la combustión de hollín, como se mencionó en el Capítulo 3.

Según Uner y col. (2) los roles de los promotores de potasio pueden ser varios: proveer sitios ácidos o básicos, asistir el catalizador por su movilidad superficial intrínseca, y mejorar la estabilidad del catalizador.

El incremento en actividad para la combustión de material particulado con catalizadores de metales alcalinos fue atribuido también al carácter electropositivo (3). Galdeano y colaboradores (3) encontraron que la actividad de catalizadores conteniendo nitratos de diferentes metales alcalinos (Li, K, Cs) soportados sobre zirconia aumentó con el carácter electropositivo del metal.

El K además, es un material activo para la eliminación simultánea de hollín y NO<sub>x</sub>, como se discutirá más adelante en este capítulo.

Finalmente, se reportó que el K podría participar en el mecanismos de la reacción de combustión del hollín a través de la formación de intermediarios tipo carbonatos, como fue propuesto en nuestro grupo de trabajo. Este aspecto también se discutirá más adelante en este capítulo.

- El óxido de cerio ha sido ampliamente usado como soporte en muchas reacciones de

oxidación catalítica (4), debido a su habilidad para actuar como un buffer almacenando y liberando  $O_2$  debido a la cupla redox  $Ce^{+4}/Ce^{+3}$  (5). Al calentar  $CeO_2$  a elevadas temperaturas en vacío, o reduciendo con  $H_2$  o  $CO$  a temperaturas moderadas, se forman fácilmente óxidos no estequiométricos  $CeO_{2-x}$  ( $0 < x < 0.5$ ) (5,6). Las vacancias de oxígeno son los defectos atómicos predominantes y son más fácilmente formados sobre la superficie que en el volumen (7). Son responsables por la no estequiometría y por la movilidad de oxígeno sobre la superficie, lo cual es favorable para las reacciones de oxidación (8).

Van doorn y col. (9) estudiaron la combustión del hollín de diesel con diferentes materiales usados como soporte. En sus ensayos mostraron que la temperatura de combustión del hollín disminuyó sustancialmente en presencia de  $V_2O_5$  (-220 K),  $CeO_2$  (-190 K) u  $La_2O_2CO_3$  (-150 K). Las adiciones de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  resultaron en una disminución en 80 – 90 K de la temperatura de combustión, mientras que para mezclas de ( $Al_2O_3$  + hollín) y de ( $SiO_2$  + hollín) las temperaturas de combustión fueron similares a la del hollín puro. La falta de actividad de  $Al_2O_3$  y de  $SiO_2$  está de acuerdo con los resultados de McKee (10), quien midió el efecto sobre la oxidación del grafito. El orden de actividad encontrado en este estudio corrobora los resultados reportados por Heintz y Parker en la misma reacción (11). La oxidación catalizada del grafito a 975 K en sus estudios siguió el siguiente orden:  $V \sim Ce > La \gg Zr > Ti$ . Respecto de la relación  $CO/(CO + CO_2)$  los resultados indicaron que  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  e incluso  $V_2O_5$  son moderados catalizadores de la oxidación de  $CO$ , mientras que  $CeO_2$  y  $La_2O_2CO_3$  son relativamente buenos catalizadores de esta reacción. Ninguno de los soportes usados es capaz de convertir completamente  $CO$ . En base a esta comparación de soportes y a sus propiedades como buffer de oxígeno, el  $CeO_2$  parece ser un soporte adecuado.

Ambos,  $K$  y  $CeO_2$  son necesarios para obtener buena actividad, ya que se tiene un efecto sinérgico como se estudió en otros trabajos (12,13) y como se mostrará en el presente.

El bario ha sido agregado a la formulación catalítica ya que el mismo actúa como trampa de óxidos de nitrógeno. Esta capacidad del bario es bien conocida ya que reacciona con el  $NO_x$  produciendo  $Ba(NO_3)_2$ , como ha sido extensamente estudiado en catalizadores de tres vías (14), y preliminarmente en tratamientos de gases de escape de diesel (15).

## 4.2 Experimental

El comportamiento de este sistema catalítico es muy complejo, por un conjunto de factores, entre los que se destaca la presencia de tres fases durante la reacción (catalizador-hollín-gas), la interacción de los gases ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ) formando compuestos intermediarios o estables con el catalizador, la movilidad y naturaleza de las especies y su impacto en la actividad, y el grado de contacto entre las fases sólidas. Por este motivo, el estudio de los mecanismos de reacción requiere la realización de gran cantidad de experiencias para analizar estos aspectos del sistema, y diseñar los experimentos a realizar de manera de poder responder diferentes cuestiones con un volumen de trabajo experimental razonable. A continuación se presentan los tipos de experiencias que se realizaron para dar respuestas a numerosas cuestiones relacionadas con los mecanismos que tienen lugar durante la oxidación catalítica del hollín, incluyendo el estudio de la estabilidad y regenerabilidad del material.

### 4.2.1 Influencia de la composición en la actividad para la combustión de hollín

Se prepararon catalizadores  $\text{Ba}(x)/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ba}(22)/\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}(x)/\text{CeO}_2$ ,  $\text{K}(x)/\text{SiO}_2$  y  $\text{Ba}(x)\text{K}(y)/\text{CeO}_2$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$ , como se indicó en 2.1. La actividad de cada uno de estos catalizadores se midió mediante ensayos de TPO de la mezcla íntima catalizador-hollín en proporción 20:1, como se indicó en 2.4.1. En las experiencias siguientes, cuando no se especifique lo contrario, los ensayos de TPO refieren a mezcla íntima con la proporción 20:1.

### 4.2.2 Evaluación mecanística del $\text{CeO}_2$

Para verificar la capacidad buffer del  $\text{CeO}_2$  se realizó TPO, y experiencias similares pero usando He como carrier en lugar de la mezcla de 5%  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$  (TPD), como se indicó en 2.7. Ambas experiencias (TPO y TPD) se realizaron con los sólidos  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Ba}(22)/\text{CeO}_2$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$ .

### 4.2.3 Factibilidad de reacción entre el hollín y los nitratos

Para verificar la factibilidad de que los nitratos presentes en el catalizador reaccionen con el hollín se realizaron experiencias de TPO, pero con la diferencia de que se usó un gas inerte como carrier. Los catalizadores evaluados fueron  $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$  e

KOH/CeO<sub>2</sub> para comparación y se usó He como gas carrier. También se realizó esta experiencia a partir de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>, el cual se preparó a partir de una solución de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como se indicó en 2.1. El gas carrier utilizado en este caso fue N<sub>2</sub>.

#### ***4.2.4 Influencia del tipo de precursor de K en la actividad para la combustión del hollín***

Se analizó y comparó la actividad mediante TPO de catalizadores K/CeO<sub>2</sub> preparados a partir de dos precursores diferentes: KOH y KNO<sub>3</sub>, como se indicó en 2.1.

#### ***4.2.5 Influencia del orden de agregado de los precursores en la actividad para la combustión del hollín***

Los catalizadores BaK/CeO<sub>2</sub> se prepararon mediante coimpregnación y mediante impregnaciones sucesivas de los precursores de bario y potasio, como se indicó en 2.1. En el caso de los preparados mediante impregnaciones sucesivas de los precursores, se realizaron las impregnaciones con distinto orden de agregado de reactivos. En un caso, se preparó el catalizador Ba/CeO<sub>2</sub>, se lo calcinó a 400°C, y luego sobre este último se impregnó el precursor de potasio, y se calcinó a 400°C. En el otro caso, se preparó el catalizador K/CeO<sub>2</sub>, se lo calcinó a 400°C, y luego sobre este último se impregnó el precursor de bario, y se calcinó a 400°C. Luego se midieron las actividades de los catalizadores mediante TPO.

#### ***4.2.6 Determinación de la Selectividad a CO<sub>2</sub>***

Se midió la selectividad a CO<sub>2</sub> mediante TPO, como se indicó en 2.10, usando una mezcla de catalizador-hollín en contacto íntimo (20:1). El catalizador utilizado fue Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>.

#### ***4.2.7 Combustión isotérmica de hollín***

Como se indicó en 2.4.1.2, se determinó el % de hollín quemado hasta determinada temperatura (y luego de determinado tiempo). El catalizador utilizado fue Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>.

#### ***4.2.8 Estabilidad térmica***

Los catalizadores Ba(22)/CeO<sub>2</sub>, K(7)/CeO<sub>2</sub> y Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> se pretrataron a

diferentes temperaturas, como se indicó en 2.3.1. A continuación se les evaluó su actividad catalítica mediante TPO.

#### ***4.2.9 Estabilidad frente al aire húmedo***

La estabilidad frente al aire húmedo se evaluó con los catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C y Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 800°C. Estos catalizadores se pretrataron con aire húmedo durante diferentes tiempos a 400°C y sólo el calcinado a 800°C se pretrató en aire húmedo a 800°C. Para ello, previo a su ingreso al reactor, el aire de línea utilizado se hizo circular a través de un burbujeador con agua a temperatura ambiente, para obtener una concentración de agua en la corriente de aire de entrada de aproximadamente un 3%, como se indicó en 2.3.2. A continuación se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores pretratados mediante TPO.

#### ***4.2.10 Estabilidad frente al mojado con agua del catalizador***

El catalizador Ba(22)KNO<sub>3</sub>(7)/CeO<sub>2</sub> se colocó sobre un papel de filtro y se “lavó” con tres alícuotas de 5 ml de agua destilada, como se indicó en 2.3.3. Al líquido recogido se le realizó AA para detectar la posible pérdida de potasio, y al catalizador lavado se lo secó en estufa a 120°C durante toda la noche y a continuación se le realizó TPO.

#### ***4.2.11 Actividad en presencia de H<sub>2</sub>O***

Al catalizador K(7)/CeO<sub>2</sub> en mezcla íntima con hollín en proporción 20:1, se le midió actividad mediante TPO como se indicó en 2.4.1, pero utilizando el carrier saturado con agua a 50°C, para obtener una concentración de agua en la corriente gaseosa de entrada de aproximadamente 12%.

#### ***4.2.12 Estabilidad en presencia de (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O)***

El catalizador KNO<sub>3</sub>(7)/CeO<sub>2</sub> se trató en una corriente de (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) durante 2 horas a 400°C, como se indicó en 2.3.4. Para el tratamiento se usó una mezcla gaseosa de 5% O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Previo a su ingreso al reactor, la mezcla gaseosa utilizada se hizo circular a través de un burbujeador con agua a 50°C, para obtener una concentración de agua de aproximadamente 12%. El catalizador así tratado se mezcló con hollín íntimamente, en proporción 20:1 y a la mezcla se le realizó TPO, como se indicó en 2.4.1.

#### **4.2.13 Actividad en presencia de CO<sub>2</sub>**

Al catalizador K(7)/CeO<sub>2</sub> en mezcla íntima con hollín en proporción 20:1, se le evaluó “actividad” mediante DSC, como se indicó 2.4.2. Se usó como carrier una mezcla de 10% de CO<sub>2</sub>, 5% de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. El resto de las condiciones experimentales fueron similares a las descritas en 2.4.1

#### **4.2.14 Estabilidad frente al SO<sub>2</sub>**

La estabilidad frente al SO<sub>2</sub> se evaluó con los catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C y con sus componentes individuales: CeO<sub>2</sub>, Ba(22)/CeO<sub>2</sub> y K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinados a 400°C. Estos catalizadores se pretrataron a 400°C con 1000 ppm de SO<sub>2</sub> (y en ocasiones 100 ppm) de modo de desactivarlos rápidamente, durante diferentes tiempos y con diferentes caudales, como se indicó en 2.3.5. A continuación se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores pretratados mediante TPO.

#### **4.2.15 Estudios de regeneración: Tratamiento con H<sub>2</sub>**

Los catalizadores envenenados con SO<sub>2</sub> se trataron con 5% v/v de H<sub>2</sub> en ensayos de Reducción a Temperatura Programada (TPR), como se indicó en 2.6. Cada catalizador así tratado, fue mezclado con hollín y se midió la actividad por TPO.

#### **4.2.16 Estudios de regeneración: Agregado de Pt y tratamiento con H<sub>2</sub>**

Se prepararon catalizadores con Pt: K(7)Pt(0.4)/CeO<sub>2</sub>, Ba(22)K(7)Pt(0.4)/CeO<sub>2</sub> y Ba(22)K(7)Pt(5)/CeO<sub>2</sub>, como se indicó en 2.4.1. El objetivo fue evaluar la posible mejora en la regeneración del catalizador con el tratamiento en H<sub>2</sub>. Esta eventual mejora podría ser causada por una mayor adsorción del H<sub>2</sub> sobre el platino. Ambos catalizadores (con y sin platino) se sometieron a tratamiento con 1000 ppm de SO<sub>2</sub> a 400°C y se evaluó su actividad. Luego, ambos catalizadores envenenados se sometieron al mismo tratamiento en H<sub>2</sub> (2.6). La actividad se midió mediante TPO.

#### **4.2.17 Ensayos de regeneración: Agregado de Ni**

Se preparó un catalizador Ba(22)K(7)Ni(20)/CeO<sub>2</sub>, como se indicó en 2.4.1, con el

objetivo de que el Ni funcione como trampa de SO<sub>2</sub>. El catalizador se sometió a tratamiento con 1000 ppm de SO<sub>2</sub> a 400°C y se comparó su actividad con el catalizador sin Ni sometido al mismo tratamiento. La actividad se midió mediante TPO.

#### ***4.2.18 Medida de actividad en presencia de NO<sub>x</sub>: experiencias isotérmicas***

Al catalizador Ba(16)K(7)/CeO<sub>2</sub> en mezcla íntima con hollín en proporción 20:1, se le midió actividad en un reactor de lecho fijo operado a 400°C, como se indicó en 2.4.4. Para ello, se realizaron experiencias con distintos porcentajes de O<sub>2</sub> tanto en ausencia como en presencia de NO.

#### ***4.2.19 Reacción a Temperatura Programada en presencia de NO<sub>x</sub>***

Los catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>, Ba(22)K(7)Pt(0.4)/CeO<sub>2</sub> y Ba(22)K(7)Co(12)/CeO<sub>2</sub> se mezclaron íntimamente con hollín y se sometieron a reacción a temperatura programada usando como carrier mezclas con distintas concentraciones de NO + O<sub>2</sub> (balance en N<sub>2</sub>) y usando un espectrómetro de masas como detector, como se indicó en 2.4.3.

En una ocasión, se agregó un lecho de Pt, 2 cm antes del lecho catalítico que contenía la mezcla hollín con el catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>.

#### ***4.2.20 Adsorción de NO<sub>x</sub>***

Los catalizadores K(7)/CeO<sub>2</sub>, Ba(22)/CeO<sub>2</sub> y Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>, tanto frescos como sulfatados, fueron sometidos a adsorción de NO + O<sub>2</sub> en una microbalanza, a temperatura programada hasta 490°C, como se describió en 2.5.

#### ***4.2.21 Medida de actividad en presencia de NO<sub>x</sub>: experiencias a temperatura programada***

Los catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> fresco y Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> tratado en SO<sub>2</sub> se mezclaron íntimamente con hollín en proporción 20:1. Las mezclas de catalizador y hollín fueron sometidas a experiencias de temperatura programada hasta 490°C en flujo de NO + O<sub>2</sub> en una microbalanza, como se describió en 2.5. También se realizó la misma experiencia en ausencia de NO.

#### **4.2.22 Agregado de Co**

Los catalizadores Ba(22)K(7)Co(12)/CeO<sub>2</sub> se prepararon de dos maneras diferentes: por impregnación húmeda del precursor de cobalto sobre el catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C, y por coimpregnación de los precursores de bario, potasio y cobalto. Los precursores de cobalto utilizados fueron Co(AcO)<sub>2</sub> y Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, como se indicó en 2.1

Los catalizadores así preparados fueron tratados durante 40 hs con 50 ml/min de una corriente de aire conteniendo 100 ppm de SO<sub>2</sub>, a 400°C. A su vez, el catalizador preparado por impregnaciones sucesivas y a partir de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se sometió al siguiente tratamiento: 1000 ppm de SO<sub>2</sub>, 400°C, 75 ml/min, 30 horas. Este último también se sometió a tratamiento con H<sub>2</sub> diluido (2.6) a diferentes temperaturas.

También fueron sometidos a tratamiento térmico: el catalizador preparado por impregnaciones sucesivas y a partir de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se calcinó a 850°C durante 2 horas; el catalizador preparado por impregnaciones sucesivas y a partir de Co(AcO)<sub>2</sub> se calcinó durante 2 horas a 400°C. Este catalizador se calcinó otras dos horas a 700°C, luego 2 hs a 800°C, luego dos horas a 850°C. Se tomó muestra luego de cada etapa de calcinación.

La actividad de los catalizadores se midió mediante TPO.

#### **4.2.23 Caracterización catalítica**

Los catalizadores frescos y tratados se caracterizaron mediante FTIR, DRX, XPS, Pulsos de CO<sub>2</sub> de alta frecuencia y BET, como se indicó en los puntos 2.11.1, 2.11.2, 2.11.3, 2.11.4 y 2.11.5 respectivamente.

#### **4.2.24 Análisis Químico**

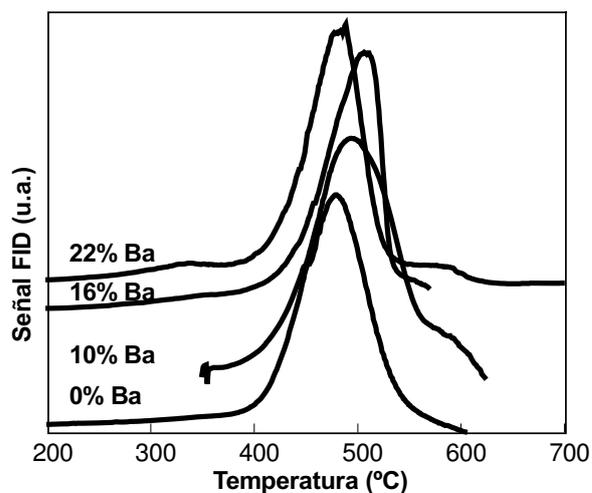
Se determinó el contenido de S del catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> tratado en SO<sub>2</sub> y del mismo luego de ser tratado con NO + O<sub>2</sub> en microbalanza. La determinación se realizó según lo indicado en 2.12.2.

Se determinó el contenido de K de catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C, calcinado a 400°C y lavado con agua y calcinado a 850°C. La determinación se realizó según lo indicado en 2.12.1.

### 4.3 Resultados y Discusión

#### *4.3.1 Aspectos relacionados con los componentes individuales del catalizador. Influencia de la composición, de los precursores utilizados, estabilidad con el tiempo. Aspectos mecanísticos*

La Figura 1 muestra la actividad determinada mediante TPO para el soporte  $\text{CeO}_2$  y para distintas composiciones de  $\text{Ba/CeO}_2$ , calcinados a  $400^\circ\text{C}$ . La calcinación no afecta la actividad del  $\text{CeO}_2$  no promovido. El perfil de TPO del hollín sin catalizador (no mostrado), presenta el máximo a  $600^\circ\text{C}$  aproximadamente. Por un lado se observa una leve desactivación del sólido con el agregado de Ba, lo cual se atribuye al hecho de que éste último estaría cubriendo parte de la superficie activa del  $\text{CeO}_2$ . Por otro lado, se observa que la actividad catalítica cambia muy poco con la cantidad de bario agregado, al menos en el rango estudiado. Las determinaciones de área superficial indican que la incorporación de Ba conduce a una disminución de área BET (Tabla 1). Es de esperar que se deposite tanto en la superficie interna como en la externa, que es la que participa en la combustión del hollín, debido a que el orden de tamaño de estas partículas de hollín (nanómetros) es mucho mayor que el orden de tamaño de los poros del catalizador (amstrong). Por lo tanto, la fracción de bario que se deposita en los poros del catalizador carece de total importancia desde el punto de vista de la combustión del hollín, pero tendrá influencia en la adsorción de  $\text{NO}_x$ . Dado que la actividad catalítica no cambia con la carga de bario y este no tiene actividad para la combustión de hollín como se verá más adelante, se puede concluir que una parte de la superficie del  $\text{CeO}_2$  está expuesta y participa de la reacción, y dada la alta carga de Ba, éste estará formando partículas grandes. No puede descartarse con estos datos que, aunque la fracción de área de soporte cubierta aumente con la cantidad de bario agregada, la superficie expuesta del soporte sea suficientemente grande como para que la disponibilidad de oxígeno desde la red no sea la limitante en la velocidad de combustión, como se discutirá también más adelante.



**Fig. 1.** Perfiles de TPO de los sólidos Ba(x)/CeO<sub>2</sub> calc. a 400°C mezclados con hollín (20:1).

**Tabla 1.** Superficie específica (BET)

Sólido	Superficie Específica (m <sup>2</sup> /g)
CeO <sub>2</sub>	11.2
CeO <sub>2</sub> calcinado a 400°C	7.6
Ba(22)/CeO <sub>2</sub> calcinado a 400°C	5.4
Ba(22)/CeO <sub>2</sub> calcinado a 800°C	4.6
KOH(7)/CeO <sub>2</sub> calcinado a 400°C	2.4
KNO <sub>3</sub> (7)/CeO <sub>2</sub> calcinado a 400°C	2.3
KNO <sub>3</sub> (4.5)/CeO <sub>2</sub> calcinado a 400°C	3.3
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub> calcinado a 400°C	2.3
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub> calcinado a 700°C	1.6
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub> calcinado a 800°C	0.5
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub> calcinado a 400°C, tratado 100 h en aire húmedo a 400°C	5.5
Ba(22)K(7)/CeO <sub>2</sub> calcinado a 400°C, tratado 90 h en SO <sub>2</sub> a 400°C	2.9

Durante la preparación el bario se agregó como acetato de bario y durante la calcinación a 400°C se forma  $\text{BaCO}_3$ , como puede observarse en los espectros de FTIR mostrados en la Figura 2 y en los análisis por DRX mostrados en la Figura 3. En la Figura 2 se incluye el espectro del  $\text{BaCO}_3$  para comparación.

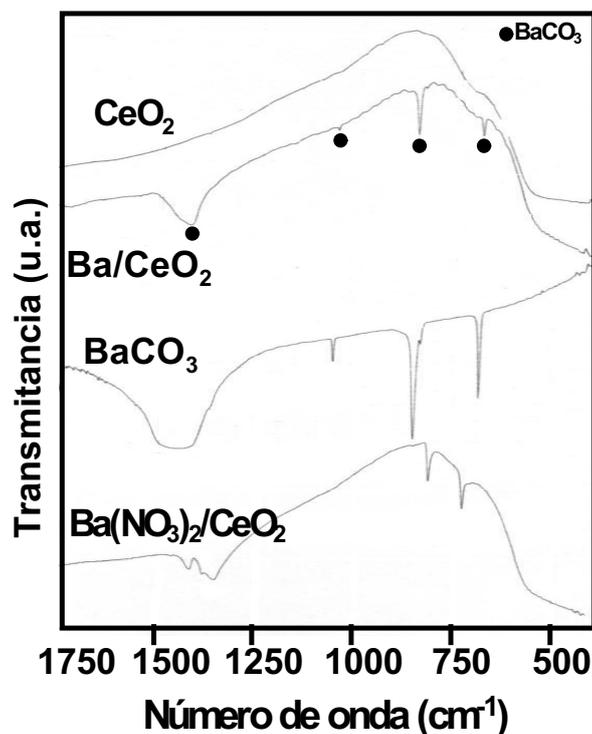


Fig. 2. Espectros de IR de diferentes catalizadores.

El espectro de IR del  $\text{Ba/CeO}_2$  muestra claramente las señales a 1437, 1059, 858 y 694  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al  $\text{BaCO}_3$ . En los difractogramas de la Figura 3 se observan claramente las señales del  $\text{CeO}_2$  (JCPDS #34-394) para el  $\text{CeO}_2$  calcinado a 400°C y las señales del  $\text{BaCO}_3$  (JCPDS #5-378) y del  $\text{CeO}_2$  en el espectro obtenido para el  $\text{Ba(22)/CeO}_2$  calcinado a 400°C.

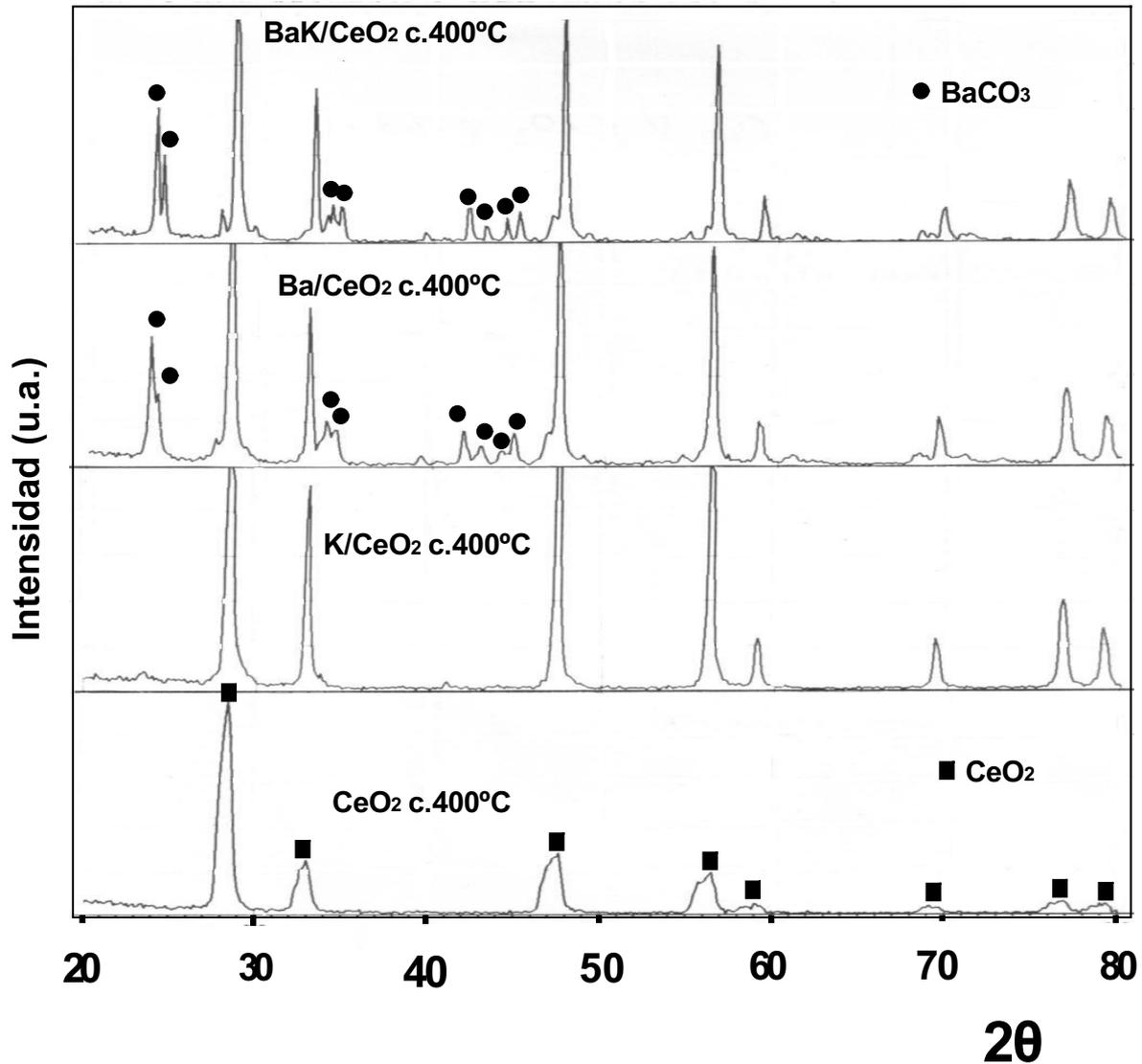
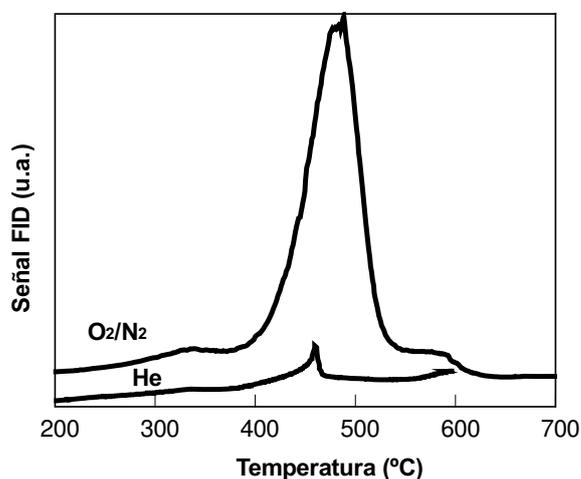


Fig. 3. Difractogramas de Rayos X de diferentes catalizadores.

Como se mencionó en la introducción, el CeO<sub>2</sub> participa en la reacción actuando como un buffer de oxígeno, como consecuencia de sus propiedades rédox a través del mecanismo de Mars Van-Krevelen. El CeO<sub>2-x</sub> toma el O<sub>2</sub> del ambiente gaseoso que lo rodea, y luego provee oxígeno a la superficie. Este oxígeno que provee el CeO<sub>2</sub> es el que interviene en la combustión del hollín a través de un mecanismo de mayor velocidad, que al oxidarse el hollín directamente por el O<sub>2</sub> de la fase gas. Para verificar que el CeO<sub>2</sub> efectivamente provee el oxígeno para la combustión se llevó a cabo una experiencia de

TPO con un gas inerte como carrier (en este caso se usó He). La Figura 4 muestra esta experiencia, utilizando Ba(22)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C. Para comparación se muestra también el TPO realizado con el mismo catalizador, pero en presencia de O<sub>2</sub>.

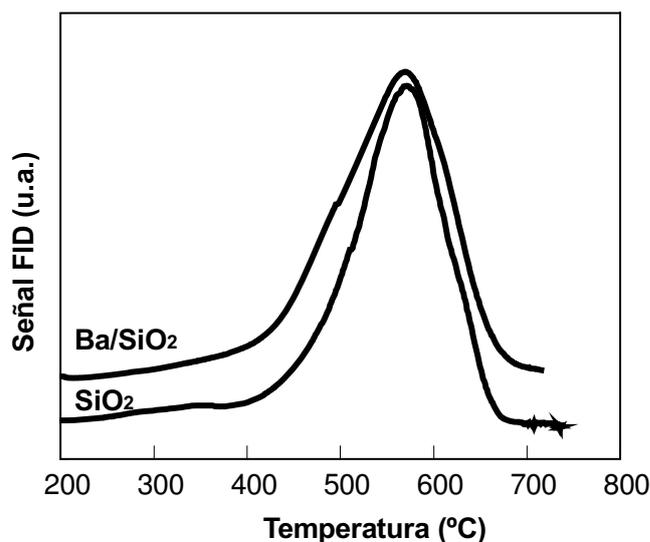


**Fig. 4.** Experiencias a temperatura programa con el sólido Ba(22)/CeO<sub>2</sub> mezclado con hollín (20:1) usando como carrier He u O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Se puede observar que el hollín efectivamente se quema, hasta que el CeO<sub>2</sub> disponible se ha reducido a CeO<sub>2-x</sub>. Como no hay oxígeno en el medio gaseoso que rodea al óxido de cerio, éste no puede reoxidarse. Por lo tanto la cantidad de hollín que se oxida queda limitada al oxígeno disponible hasta que se completa la reducción del soporte. Por dicha razón, si bien se observa que el CeO<sub>2</sub> efectivamente puede quemar el hollín, no alcanza a quemarlo completamente (comparar las áreas bajo los perfiles de TPO). Un aspecto importante merece ser destacado en esta experiencia. La velocidad de quemado en ausencia de O<sub>2</sub> en la fase gaseosa, es mucho menor a la correspondiente en presencia de O<sub>2</sub>. Esto surge de comparar la señal del FID para ambas experiencias a una dada temperatura, la cual es proporcional a la velocidad de reacción. Comparando ambas experiencias, puede verse que la velocidad con que se transfieren oxígenos a la superficie catalítica, desde el volumen de la fase sólida (en ausencia de O<sub>2</sub> gaseoso) no es suficientemente rápida como para mantener la misma cantidad de oxígenos activos en la superficie y por lo tanto la velocidad de reacción es controlada por la disponibilidad del oxígeno. La descomposición del carbonato de bario ocurre a mayor temperatura que la correspondiente al perfil obtenido con He, mostrado en la Figura 4, por lo que esta señal no

corresponde a dicha descomposición.

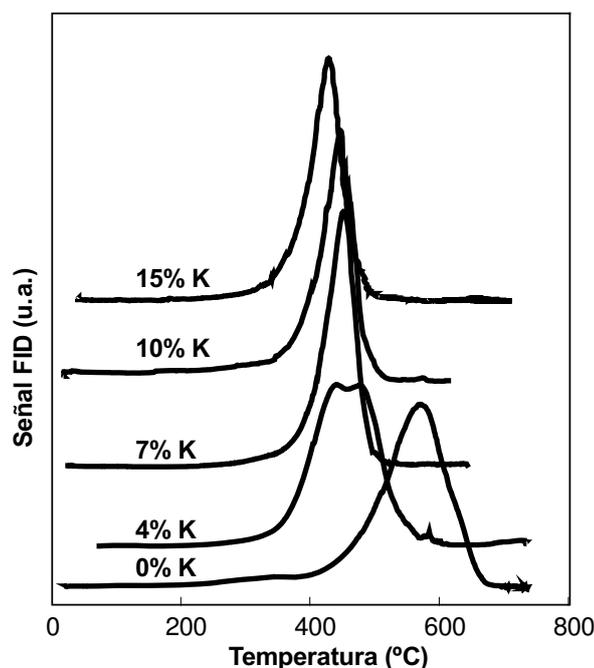
La Figura 5 muestra la actividad para un soporte inerte como es  $\text{SiO}_2$  y para  $\text{Ba(22)/SiO}_2$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$ . La  $\text{SiO}_2$  sin calcinar presenta la misma actividad que cuando se calcina. La  $\text{SiO}_2$  es un material inerte para esta reacción, por lo que la combustión en presencia de la misma representaría la combustión no catalítica, es decir, la combustión térmica del hollín. La sílice en este caso, actúa como inerte que favorece la disipación de calor, y evita que se produzca disparo de la reacción. En la Figura 5 se observa que ambos perfiles de TPO presentan un máximo a  $570^\circ\text{C}$ . Luego de la calcinación, el bario se encuentra también como  $\text{BaCO}_3$ , como fue detectado mediante DRX. Esta experiencia muestra muy claramente que el bario no aporta un camino alternativo para la oxidación de hollín, es decir, es inactivo para esta reacción, o al menos lo es cuando la fase cristalina detectada en el catalizador es  $\text{BaCO}_3$ .



**Fig. 5.** Perfiles de TPO de los sólidos  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Ba/SiO}_2$  calc. a  $400^\circ\text{C}$  mezclados con hollín (20:1).

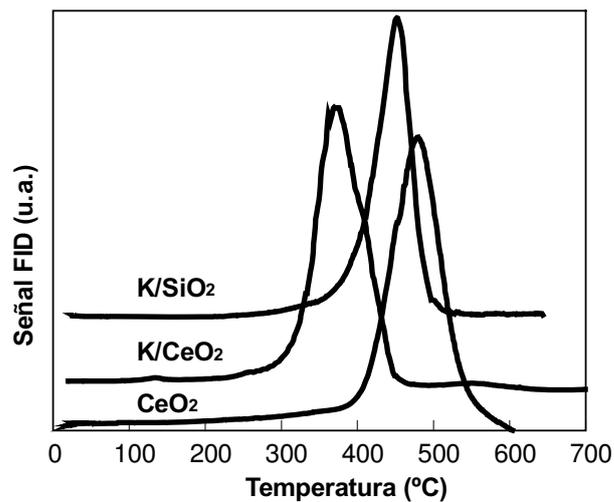
La Figura 6 muestra los perfiles de TPO correspondientes a los catalizadores  $\text{KNO}_3/\text{SiO}_2$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$ , con distintas cargas de potasio. Se observa que al aumentar la carga de potasio sobre la  $\text{SiO}_2$  aumenta la actividad. Seguramente, si se siguiera aumentando la carga de potasio la actividad aumentaría hasta un cierto punto, luego de lo cual se mantendría constante, como consecuencia de haberse cubierto toda la superficie del soporte. Teniendo en cuenta los resultados de la Figura 5, se puede ver que

actividad de los catalizadores  $K/SiO_2$ , está relacionada exclusivamente con las propiedades del potasio, destacándose típicamente su movilidad a las temperaturas de reacción.

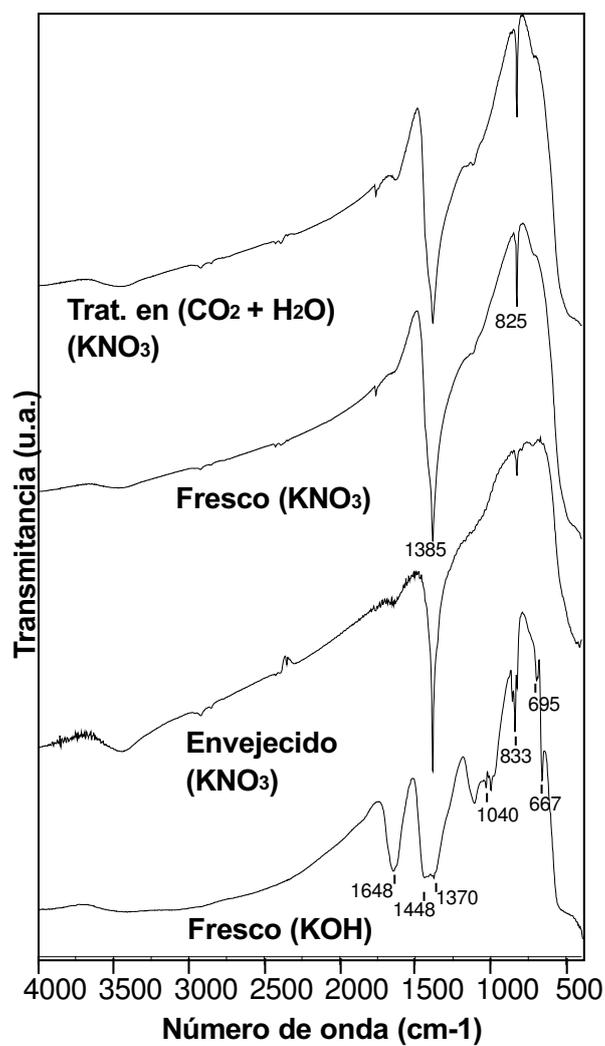


**Fig. 6.** Perfiles de TPO de los sólidos  $K(x)/SiO_2$  calc. a  $400^\circ C$  mezclados con hollín (20:1).

Si en cambio se deposita el potasio sobre  $CeO_2$ , se obtiene un catalizador apreciablemente más activo comparado con el  $K/SiO_2$ . En la Figura 7, se muestran los perfiles de TPO de los catalizadores  $K/SiO_2$  y  $K/CeO_2$  calcinados a  $400^\circ C$  con la misma carga de potasio. Se muestra también el perfil de TPO del  $CeO_2$  calcinado a  $400^\circ C$ , con fines comparativos. Luego de la calcinación a  $400^\circ C$ , el K depositado sobre el  $CeO_2$  se sigue encontrando como  $KNO_3$ , como puede observarse en los análisis de IR (Figura 8) a través de las señales a  $1385$  y  $825\text{ cm}^{-1}$ . En cambio, el análisis de DRX sólo muestra las señales correspondientes al  $CeO_2$  (Figura 3), es decir que el potasio se encuentra bien disperso en el catalizador. El hecho que el  $KNO_3$  funde a  $333^\circ C$  facilita la dispersión del mismo sobre el soporte durante la calcinación a  $400^\circ C$ . Otro aspecto a tener en cuenta es que el  $KNO_3$  descompone a  $400^\circ C$ , y sin embargo el mismo puede detectarse luego de las dos horas de calcinación a  $400^\circ C$ , e incluso luego de las dos horas de calcinación a  $700^\circ C$ , como se verá más adelante, lo cual estaría indicando una fuerte interacción del  $KNO_3$  con



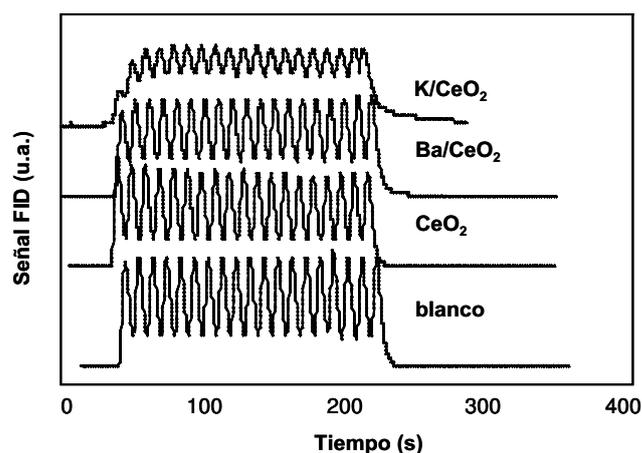
**Fig. 7.** Perfiles de TPO de los sólidos indicados en la figura, preparados a partir de  $\text{KNO}_3$ , calc. a  $400^\circ\text{C}$  y mezclados con hollín (20:1).



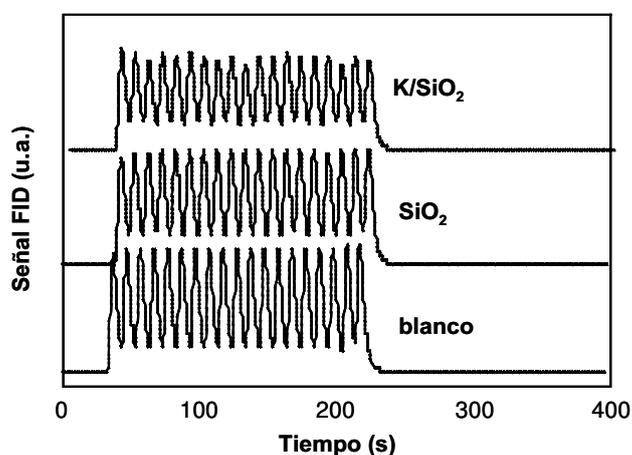
**Fig. 8.** Espectros de IR de catalizadores  $\text{K/CeO}_2$ .

el soporte.

Mientras el perfil del  $\text{CeO}_2$  presenta el máximo a  $480^\circ\text{C}$ , y el perfil del  $\text{K/SiO}_2$  presenta el máximo a  $460^\circ\text{C}$ , el perfil correspondiente al catalizador  $\text{K/CeO}_2$  en el que ambos elementos se encuentran juntos, presenta el máximo a  $370^\circ\text{C}$ . Es decir, se obtiene una mejora en la actividad con respecto a la correspondiente a ambos elementos separados, representada por un desplazamiento del perfil de TPO de aproximadamente  $100^\circ\text{C}$ . Esto demuestra la existencia de un sinergismo entre cerio y potasio. Las Figuras 9 y 10 muestran los resultados de la técnica de Pulsos de  $\text{CO}_2$  de alta frecuencia. Comparando la amplitud de los pulsos en las diferentes experiencias se puede observar que el  $\text{CeO}_2$  no interacciona con el  $\text{CO}_2$ , ya que la amplitud de los pulsos inyectados sobre el  $\text{CeO}_2$  es igual a la amplitud de los pulsos inyectados sobre la celda vacía (Figura 9). Esto indica que la cinética de la formación de carbonato de cerio es suficientemente baja como para no poder observarse su formación en las condiciones experimentales usadas. Hilaire et al (16) encontraron que este carbonato es inestable en una atmósfera oxidante. No obstante, más allá de que se descomponga en ausencia de  $\text{CO}_2$  en la fase gas, debería observarse una modulación de la señal alimentada si el carbonato se formara en forma transiente. El  $\text{Ba/CeO}_2$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$  interacciona muy poco con el  $\text{CO}_2$ , lo que teniendo en cuenta lo observado con el  $\text{CeO}_2$ , indica que el bario interacciona muy levemente con el  $\text{CO}_2$ . Se debe tener en cuenta que el Ba se encuentra como  $\text{BaCO}_3$  en el catalizador calcinado a  $400^\circ\text{C}$ , como se observó por DRX y FTIR, por lo que la interacción observada con este catalizador podría estar asociado a la presencia de pequeñas cantidades de bario no carbonatado en la superficie. El  $\text{K/CeO}_2$ , en cambio, presenta buen nivel de interacción con  $\text{CO}_2$ , lo cual se puede observar comparando la amplitud de los pulsos de  $\text{CO}_2$  inyectados sobre la celda vacía y sobre el  $\text{K/CeO}_2$ . Además, la interacción es de tipo reversible, indicada por el estado pseudoestacionario que se alcanza. El  $\text{K/SiO}_2$ , en cambio, interacciona con  $\text{CO}_2$  en forma mucho menos marcada, ya que los pulsos de  $\text{CO}_2$  inyectados sobre  $\text{K/SiO}_2$  presentan una amplitud levemente menor que los inyectados sobre  $\text{SiO}_2$  (Figura 10). Esto conduciría a pensar que, o bien el potasio se encuentra como  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en el catalizador de sílice o bien, la interacción con el  $\text{CO}_2$  del catalizador  $\text{K/CeO}_2$  está relacionada con sitios donde ambos elementos, potasio y cerio, están presentes, ya que ambos elementos por separado no interaccionan. Esta es otra manifestación del efecto sinérgico entre el K y el  $\text{CeO}_2$ . En trabajos previos (17) se propuso que la reacción de



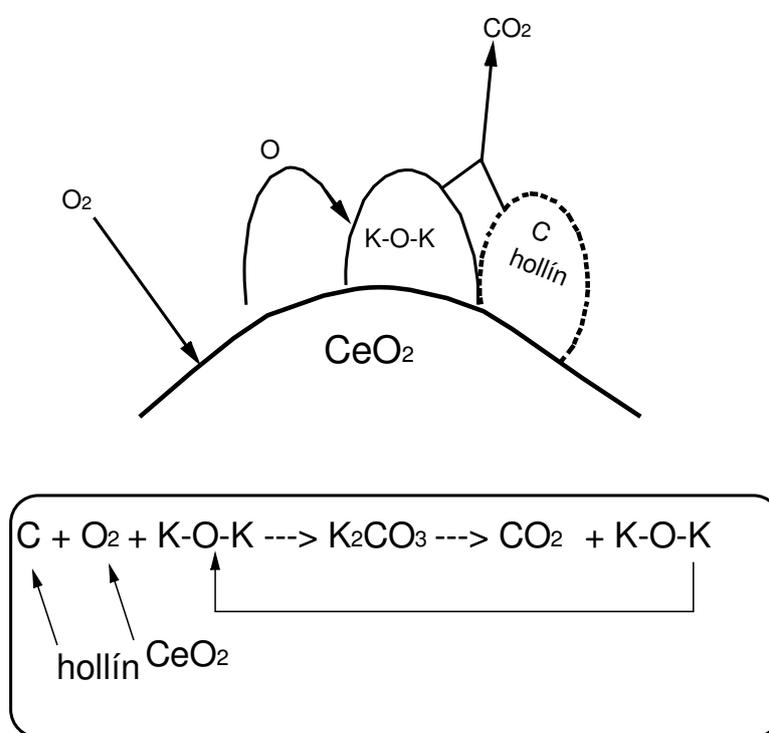
**Fig. 9.** Pulsos de CO<sub>2</sub> a 500°C.



**Fig. 10.** Pulsos de CO<sub>2</sub> a 500°C.

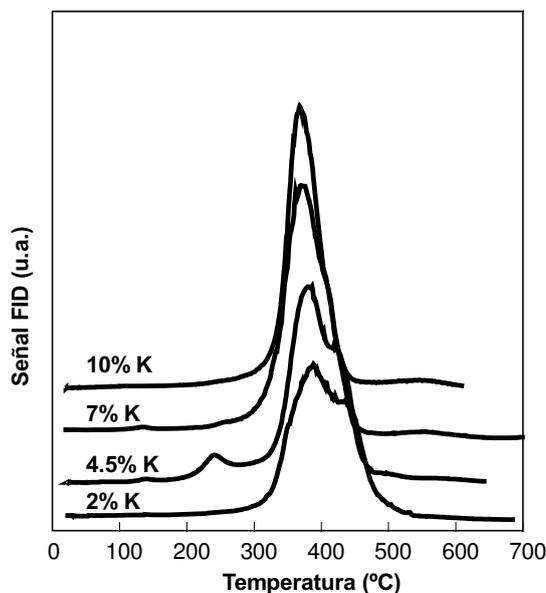
combustión del hollín en presencia de K/CeO<sub>2</sub> podría ocurrir a través de un mecanismo de reacción en el que intervienen intermediarios tipo carbonato. Dicho mecanismo se esquematiza en la Figura 11. En el mismo se plantea que el intermediario se forma a partir del carbono del hollín, del oxígeno que provee el CeO<sub>2</sub> y del potasio del catalizador. Dicho intermediario se descompone, liberando CO<sub>2</sub> y regenerándose el catalizador. Entonces, si el catalizador es capaz de formar un intermediario tipo carbonato, sería de esperar que el mismo sea capaz de adsorber al CO<sub>2</sub> de manera reversible, con posibilidad de descomponerse rápidamente. Si esto no ocurriera, se tendría el envenenamiento del catalizador en lugar de la formación de un intermediario de reacción. Esto es lo que efectivamente se observa en las experiencias de pulsos de CO<sub>2</sub>, es decir, interacción con el

catalizador, y su posterior liberación a la fase gas. Si bien el compuesto tipo carbonato, durante las experiencias de pulsos se forma a partir de la adsorción de CO<sub>2</sub>, mientras que durante la combustión se formaría a partir del carbono del hollín y del oxígeno aportado por el CeO<sub>2</sub> (17), las experiencias de pulsos de alta frecuencia son reveladores de la capacidad de formar compuestos con el CO<sub>2</sub> a la temperatura de reacción, lo que ha correlacionado satisfactoriamente con la actividad de los catalizadores, como se verá más adelante, y como se ha sugerido previamente en el grupo de trabajo. Se debe notar que la interacción entre el CO<sub>2</sub> y el catalizador no es un proceso de adsorción física, sino que tiene una naturaleza química, no manifestándose en muchos casos a temperatura ambiente, pero si a la temperatura de reacción (17).



**Fig. 11.** Esquema de mecanismo de reacción propuesto con intermediario tipo carbonato (17).

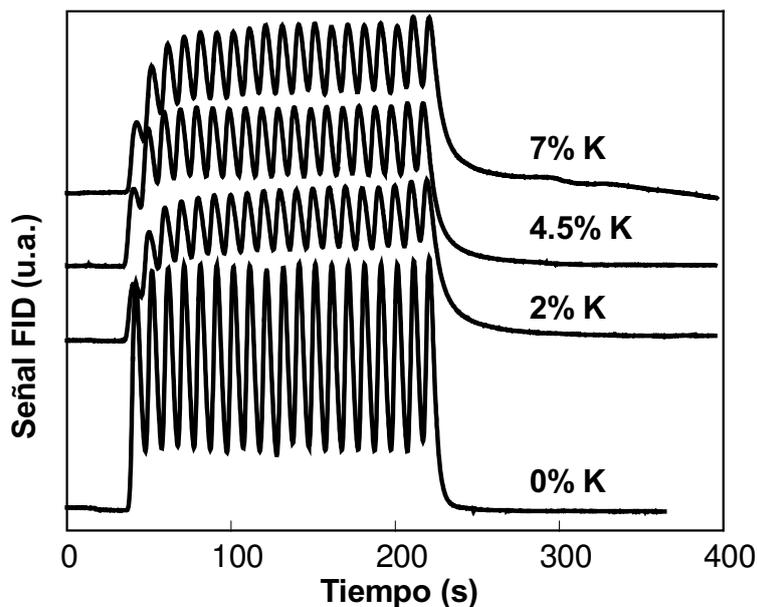
La Figura 12 muestra los perfiles de TPO correspondientes a distintas cargas de potasio en el catalizador KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>. Se observa que al aumentar la carga de K aumenta la actividad, yendo desde un máximo en el perfil de TPO a 394°C para el catalizador con 2% de K hasta un máximo a 368°C para el catalizador con un 10% de K.



**Fig. 12.** Perfiles de TPO de los catalizadores  $K(x)/CeO_2$  calc. a  $400^\circ C$  mezclados con hollín (20:1).

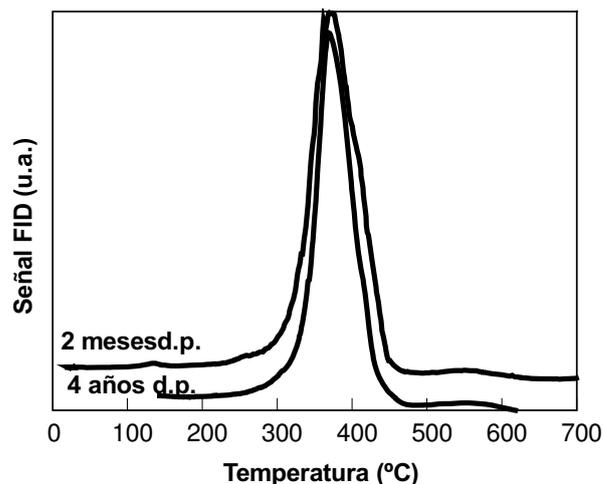
También se observa que no hay una diferencia tan importante de actividad para las distintas cargas de K utilizadas en este análisis, y que, para las mayores cargas de K, la actividad se mantiene prácticamente constante ( $T_{Max} = 369^\circ C$ ,  $T_{Max} = 368^\circ C$ , y  $T_{m\acute{a}x} = 369^\circ C$  para 7%, 10%, 15% de K respectivamente, este último no mostrado). Por otra parte, las experiencias de pulsos de  $CO_2$  realizadas con catalizadores con distintas cargas de K (Figura 13) indicaron que no hay diferencia de interacción con  $CO_2$  entre 2% y 7% de K. Otro dato interesante es que el área BET para el  $K/CeO_2$  disminuye de 7.6 a 3.3 y a 2.31  $m^2/g$  para 0, 4.5 y 7% de K respectivamente (Tabla 1). Es conocido el efecto fundente de las sales de potasio, lo que puede estar provocando esta sinterización del  $CeO_2$ , además del bloqueo de poros pequeños ocasionado por la deposición de K. Al pasar de 4.5 a 7% de K, el área BET sufre una disminución del 9% mientras que la diferencia de actividad es poco significativa ( $\Delta T_{M\acute{a}x} = 9^\circ C$ ). La disminución de área está relacionada con la disminución de los radios de poros o por bloqueo de poros mas pequeños, por lo que no es de esperar un cambio en la superficie externa al depositar el K, y por lo tanto, tampoco de actividad. Debido al bajo punto de fusión del  $KNO_3$  ( $333^\circ C$ ) y a sus propiedades de movilidad, es probable que durante la calcinación a  $400^\circ C$  el potasio se distribuya muy bien sobre la superficie. Esto concuerda con el hecho de que no se detectaron compuestos de K mediante DRX. Los resultados de pulsos de  $CO_2$  muestran muy claramente el efecto

sinérgico entre el Ce y el K. No obstante el grado de interacción observado, según la amplitud de oscilación de los pulsos, no se modifica al aumentar la cantidad de K. Esto se debe a que si bien existe más K, el área superficial es menor, y por lo tanto los puntos de interacción K/Ce serán proporcionalmente menores. Por este motivo la interacción con  $\text{CO}_2$  es similar para distintas cargas de K, y la actividad de los catalizadores es la misma.

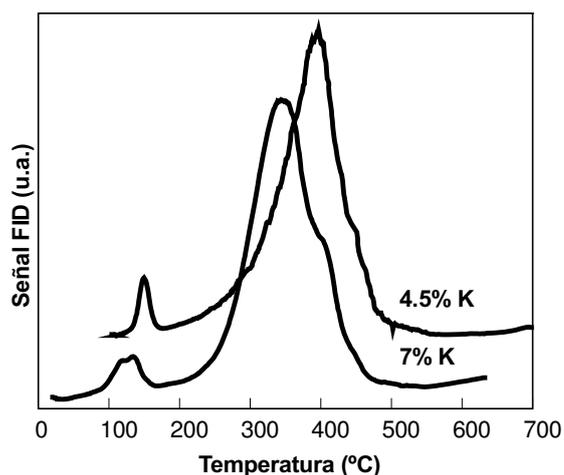


**Fig. 13.** Pulsos de  $\text{CO}_2$  a  $500^\circ\text{C}$ . Catalizador  $\text{K}(x)/\text{CeO}_2$ , preparado a partir de  $\text{KNO}_3$ .

El catalizador  $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$  es muy estable durante el almacenamiento. En la Figura 14 se muestran los perfiles de TPO para un mismo catalizador  $\text{K}(7)/\text{CeO}_2$  obtenidos 2 meses y 4 años después de la preparación del catalizador respectivamente. Los espectros de IR realizados a estas muestras también resultaron ser iguales (Figura 8). En cambio, cuando se prepara el catalizador  $\text{K}/\text{CeO}_2$  usando  $\text{KOH}$  como precursor y calcinando también a  $400^\circ\text{C}$ , el catalizador cambia su actividad con el transcurso del tiempo, lo que muestra la complejidad del sistema en análisis y lo dificultoso de lograr un análisis riguroso acerca de la influencia de la composición en la actividad. El perfil de TPO con el catalizador recién preparado muestra un único máximo. En la Figura 15 se muestran los perfiles de TPO para los catalizadores  $\text{K}(4.5)/\text{CeO}_2$  y  $\text{K}(7)/\text{CeO}_2$ , donde las experiencias de TPO se realizaron 2 días y 6 días después de la preparación de los catalizadores respectivamente.

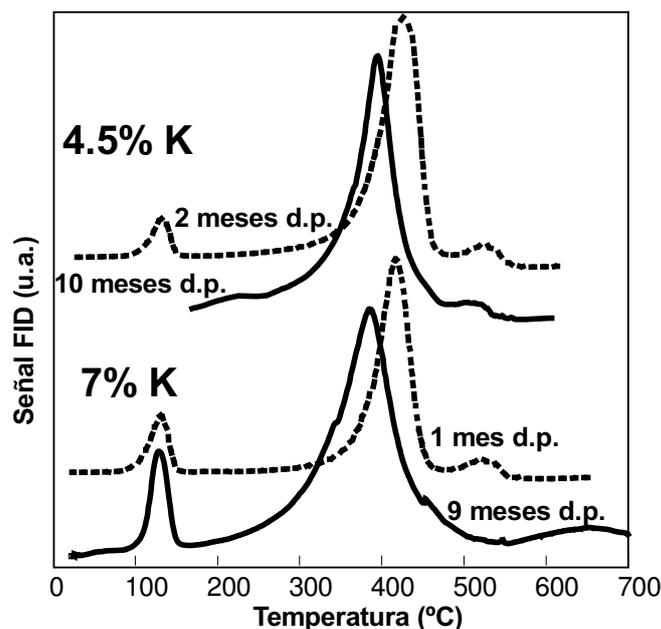


**Fig. 14.** Perfiles de TPO para catalizadores K(7)/CeO<sub>2</sub> calc. a 400°C preparados con KNO<sub>3</sub>. Estabilidad en el tiempo de almacenamiento.



**Fig. 15.** Perfiles de TPO para catalizadores K(x)/CeO<sub>2</sub> calc. a 400°C preparados con KOH. (catalizadores recién preparados)

En la Figura 16 se observan los perfiles de TPO para el catalizador K(4.5)/CeO<sub>2</sub>, realizados 2 meses y 10 meses después de la preparación. También se muestran los perfiles de TPO para el catalizador K(7)/CeO<sub>2</sub>, realizados 1 mes y 9 meses después de la preparación. Transcurridos 8 meses entre las dos experiencias de TPO, ambos catalizadores se activaron con un  $\Delta T_{\text{Máx}} = 25^\circ\text{C}$  y  $\Delta T_{\text{Máx}} = 33^\circ\text{C}$  para K(4.5)/CeO<sub>2</sub> y K(7)/CeO<sub>2</sub> respectivamente. Además aparece un segundo máximo en el perfil de TPO, que desaparece cuando el catalizador envejece.

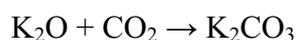


**Fig. 16.** Perfiles de TPO para catalizadores  $K(x)/CeO_2$  calc. a  $400^\circ C$  preparados con KOH. Variación de la actividad con el tiempo.

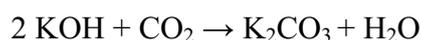
La conclusión importante a que se arriba con estos resultados, es que durante el almacenamiento del catalizador, los cambios que se producen en su actividad no son dramáticos, y más aún, puede obtenerse un comportamiento mejorado. Esto desde el punto de vista de la aplicabilidad de los materiales es una verificación importante.

A continuación se plantean posibles explicaciones de estos resultados, a modo de especulación dado que no se ha hecho una investigación específica para aclarar este aspecto del envejecimiento. Se debe tener en cuenta que las variables a las que estuvo sometido el catalizador durante el almacenamiento no fueron controladas (humedad, contacto con aire, temperatura). En el análisis se usan datos obtenidos en este trabajo y que se mostrarán más adelante, como por ejemplo el efecto de desbalancear la relación K/Ce (determinada por XPS) y obtenerse menores valores de actividad. En resumen se observó que el catalizador  $K(OH)/CeO_2$  se desactiva transcurridos varios días desde su preparación (en el orden de un mes) y luego se reactiva transcurridos varios meses después de su preparación (en el orden de 9 meses). Este catalizador  $K(OH)/CeO_2$  recién preparado presenta señales de IR correspondientes a compuestos tipo carbonato de potasio superficiales (Figura 8), formados durante la calcinación (con el  $CO_2$  impureza del aire utilizado), o incluso formados a partir del  $CO_2$  ambiente durante el manipuleo de la muestra. Las señales del KOH no se observan, indicando que se encuentra muy bien

disperso sobre la superficie catalítica, o bien que se descompone dando lugar a la formación de óxidos ( $K_2O$ ) o peróxidos ( $K_2O_2$ ). Los puntos de fusión del KOH y del  $K_2CO_3$  son  $380^\circ C$  y  $891^\circ C$  respectivamente, y por lo tanto la temperatura Tamman del KOH será menor que la del  $K_2CO_3$ . Cabe aclarar que la misma es sólo *orientativa* de la facilidad con que se dispersan los elementos sobre la superficie del soporte. Suponiendo que como se mencionó, el KOH se descompusiera total o parcialmente durante la calcinación, se tendría  $K_2O$  inmediatamente después de terminada esta etapa. Tanto el  $H_2O$  como el  $CO_2$  competirán por adsorberse (y eventualmente absorberse) sobre la superficie del  $K_2O$ , característica que presentan todos los óxidos alcalinos, a través de las siguientes reacciones:



Estos dos procesos ocurrirán a diferente velocidad, y dependiendo de las estabilidades relativas en condiciones ambientales, la superficie se modificará en forma continua. Si en estas condiciones la formación de KOH es más rápida, para tiempos cortos habrá mayor cantidad de KOH sobre la superficie; y para tiempos mayores (varios meses), habrá mayor proporción de  $K_2CO_3$  sobre la superficie debido a la siguiente reacción:



Estos cambios podrían ser la causa de los cambios de actividad observados durante el almacenamiento. Cuando se tiene mayor cantidad de OH en la superficie, la actividad del catalizador podría disminuir debido a que el KOH está muy disperso y cubre el  $CeO_2$  en alta proporción, desbalanceando la relación  $K/CeO_2$  y bajando la actividad. En mayores tiempos, cuando se tiene gran cantidad de  $K_2CO_3$ , la relación  $K/CeO_2$  vuelve a disminuir, debido a que el  $K_2CO_3$  se dispersa menos en la superficie, y por lo tanto la actividad se recupera.

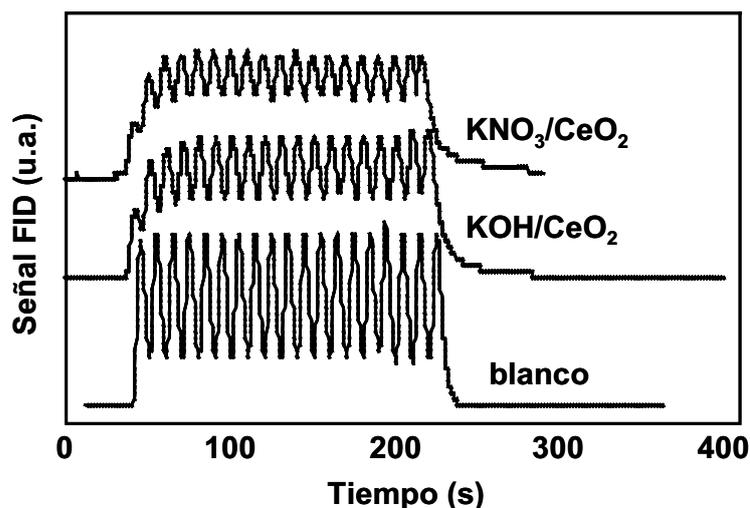
De acuerdo a esta posible explicación, en donde se plantea la descomposición del KOH, el segundo máximo de TPO que se observa en los catalizadores menos activos, se atribuiría a que, cuando todo el  $CeO_2$  ha quedado cubierto por el KOH, parte de la reacción ocurre sólo

por efecto del potasio, dado que el efecto sinérgico se ha perdido como consecuencia del cubrimiento del cerio por parte del potasio.

Si bien se pueden plantear explicaciones alternativas, dado que el tratamiento de los catalizadores durante los meses de almacenamiento no se controló, ni se fue monitoreando el estado de su superficie en el tiempo, no se ahondará en este análisis.

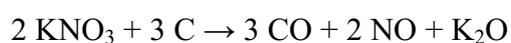
No obstante esta explicación, está de acuerdo con el análisis que se realiza en este capítulo, respecto de los efectos de diferentes variables en la composición superficial y la estructura del catalizador, y su impacto en la actividad.

Las experiencias de pulsos de CO<sub>2</sub> realizadas sobre KOH/CeO<sub>2</sub> y KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>, ambos recién preparados, indican que ambos catalizadores interaccionan con CO<sub>2</sub> con prácticamente la misma dinámica (Figura 17). De modo que según el mecanismo propuesto en el que intervienen como intermediarios compuestos tipo carbonato, dicho mecanismo podría tomar lugar con cualquiera de los dos catalizadores.

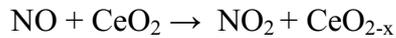


**Fig. 17.** Pulsos de CO<sub>2</sub> a 500°C. Catalizadores: KOH/CeO<sub>2</sub> y KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>, calcinados a 400°C.

Al utilizar KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>, el hollín, además de quemarse con el oxígeno que provee el cerio, también se oxida, por ejemplo, a través de la reacción:



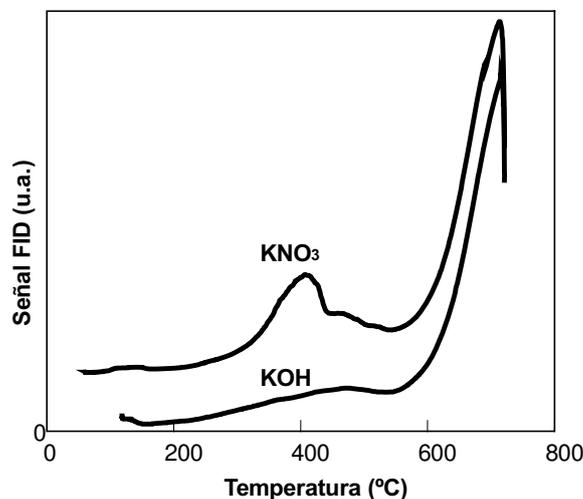
o bien, al descomponer el nitrato de potasio generando óxidos de nitrógeno, estos pueden ser oxidados por el óxido de cerio y finalmente oxidar al carbón del hollín.



Para analizar si realmente esto ocurre se hicieron experiencias iguales a las de TPO pero usando un inerte como carrier. Las experiencias se realizaron con los catalizadores KOH/CeO<sub>2</sub> y KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>. En la Figura 18 se observa que, mientras al usar KOH/CeO<sub>2</sub> hay una pequeña fracción de hollín que se oxida cerca de 600°C, debida al O propio del CeO<sub>2</sub>, al usar KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> aparece además otra pequeña fracción de hollín quemado a menor temperatura que en el caso anterior (alrededor de 400°C), debida a la reacción entre el hollín y el KNO<sub>3</sub>. El KNO<sub>3</sub> no oxida todo el hollín ya que la reacción rédox se detiene cuando todo el KNO<sub>3</sub> se ha reducido. En un sistema real, al haber un flujo continuo de NO<sub>x</sub>, el KNO<sub>3</sub> se recuperaría como tal. De todos modos, para que la reacción entre el hollín y el KNO<sub>3</sub> contribuya a la combustión de hollín en presencia de oxígeno, la velocidad de la reacción vía reacción rédox con los nitratos debería ser igual o mayor que la velocidad de la reacción, en donde participa el oxígeno que provee el CeO<sub>2</sub>. La información experimental mostrada en este trabajo, indica que el mecanismo de oxidación del hollín vía la intervención de los nitratos, no es de mayor importancia que el camino en que se usa el oxígeno de la red del soporte. De lo contrario, se observaría una mayor actividad al usar KNO<sub>3</sub> que con KOH. Dependiendo del momento en que se comparan los catalizadores (tiempo de almacenamiento) se puede decir que la actividad es similar para catalizadores preparados a partir de ambos precursores. Observar que, si se comparan las actividades en presencia de O<sub>2</sub> del KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> (Fig. 14) y del KOH/CeO<sub>2</sub> (Fig. 15 y 16), la conclusión dependerá de si se toma la actividad del catalizador recién preparado o la del catalizador envejecido. Así por ejemplo, las temperaturas del máximo del perfil de TPO resultaron ser:

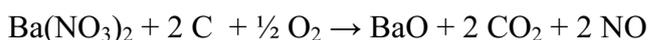
$$- T_{M)KNO_3/CeO_2} = 369^\circ\text{C} \text{ (Fig. 12)}$$

- $T_{M})_{\text{KOH/CeO}_2} = 344^\circ\text{C}$  para el catalizador recién preparado (Fig. 15)
- $T_{M})_{\text{KOH/CeO}_2} = 384^\circ\text{C}$  para el catalizador envejecido (Fig. 16)



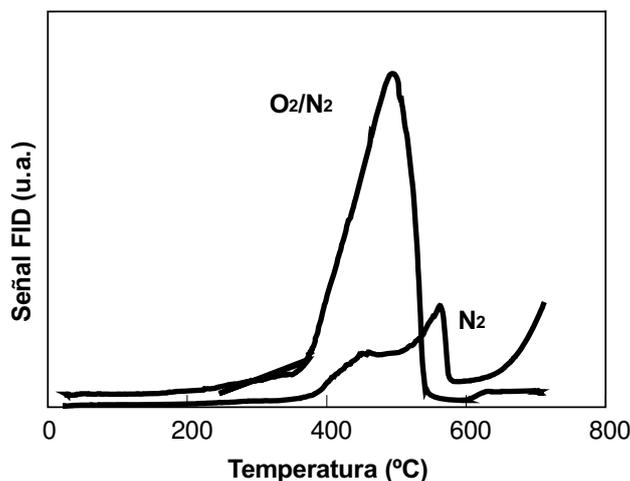
**Fig. 18.** Experiencias a temperatura programa con catalizadores  $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$  y  $\text{KOH}/\text{CeO}_2$  calc. a  $400^\circ\text{C}$  y mezclados con hollín (20:1). Carrier: He.

Como se mencionó en la introducción, el bario se agregó a la formulación catalítica para funcionar como trampa de  $\text{NO}_x$ . Es bien conocido que el bario (al menos bajo la forma de óxido o de carbonato) forma nitratos en presencia de  $\text{NO}_2$  (14,15). A fin de restablecer la capacidad de adsorción de  $\text{NO}_x$ , los nitratos deben descomponerse. Si se desea que dicho restablecimiento sea *operando*, es decir, que la regeneración de la trampa no sea *ex situ*, los nitratos deben descomponerse ya sea térmicamente, o bien, si la temperatura necesaria para descomponerse es más alta que la temperatura de operación en el ambiente del escape se deben hacer inyecciones periódicas de algún elemento reductor. Puede ocurrir que los nitratos descompongan oxidando al hollín simultáneamente, a través de la siguiente reacción:



Para ver si realmente esto ocurre, se preparó un catalizador  $\text{Ba}(22)/\text{CeO}_2$ , a partir de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , y se lo calcinó a  $400^\circ\text{C}$ , para simular el estado en que se encontrará el bario en presencia de  $\text{NO}_x$ . El catalizador  $\text{Ba}(22)/\text{CeO}_2$  preparado a partir de  $\text{Ba}(\text{AcO})_2$ , es decir el que se vino analizando hasta el momento, efectivamente adsorbe  $\text{NO}_2$ , como se mostrará

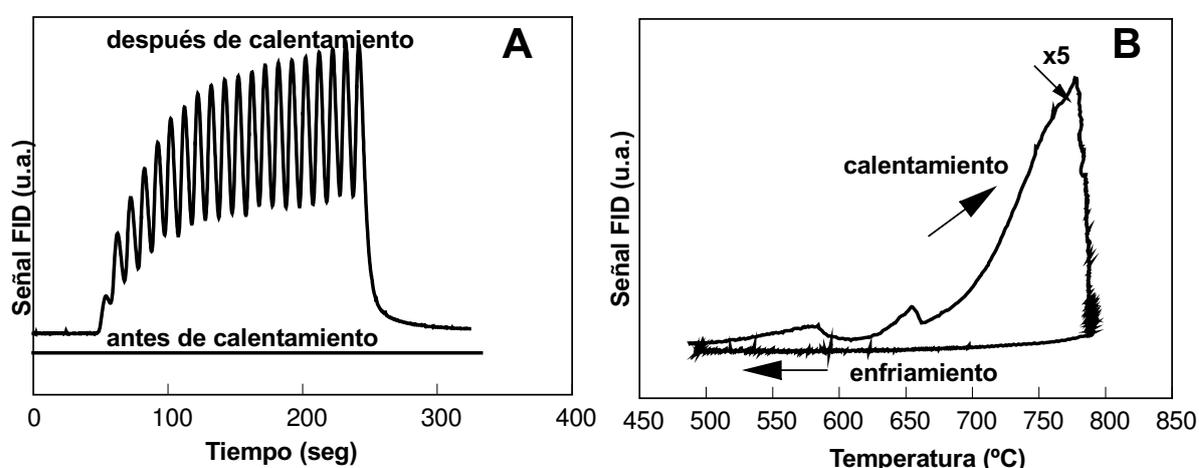
más adelante. A partir del  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{CeO}_2$  se realizó una experiencia igual a la de TPO pero usando un gas inerte como carrier, en este caso se usó  $\text{N}_2$ . La Figura 19 muestra los perfiles de temperatura programada en ausencia de  $\text{O}_2$  y en presencia de  $\text{O}_2$ , para comparación.



**Fig. 19.** Experiencias a temperatura programa con el sólido  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{CeO}_2$  mezclado con hollín (20:1) usando como carrier  $\text{N}_2$  u  $\text{O}_2/\text{N}_2$ .

En el caso de la experiencia realizada en ausencia de  $\text{O}_2$  se puede observar que parte del hollín se quema a través de los oxígenos del  $\text{CeO}_2$ , como se mostró previamente en la Figura 4 usando  $\text{Ba}(\text{AcO})_2$ . En la Figura 19 se observa un quemado adicional a mayor temperatura. Esa porción extra de hollín quemado se debe a la contribución de los nitratos. Por lo tanto el  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  efectivamente puede participar oxidando al hollín, pero lo hace a alta temperatura. No obstante, en presencia de  $\text{NO}_x$  en la fase gas, se regenerará en forma continua el  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , por lo que el camino de reacción recién descrito con intervención de los nitratos, podría aportar en forma significativa a la velocidad de reacción. Otro aspecto a tener en cuenta es que la descomposición del  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  por reacción con hollín podría competir con la formación de  $\text{BaCO}_3$  a partir del  $\text{CO}_2$  liberado durante la combustión. La Figura 20 muestra la experiencia de pulsos de  $\text{CO}_2$  inyectados sobre  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{CeO}_2$  a 500 °C. Se inyectó una primera serie de pulsos a 500 °C, luego se calentó a 780 °C y luego se lo dejó enfriar a 500 °C, donde se inyectó una segunda serie de pulsos de  $\text{CO}_2$ . Durante la primera serie de pulsos se observa que el catalizador adsorbe (y eventualmente absorbe) irreversiblemente todo el  $\text{CO}_2$  inyectado, no observándose ninguna señal a la salida de la celda. Esto indicaría que la evolución  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaCO}_3$  está fuertemente favorecida desde el punto de vista cinético en ausencia de  $\text{NO}_x$ . Durante el

calentamiento a 780°C se libera una muy pequeña cantidad de CO o CO<sub>2</sub>, mostrado en la Figura 20 (B). Luego del calentamiento, la experiencia de pulsos indica que ahora el catalizador ya no puede retener completamente el CO<sub>2</sub>, sino que luego de un transiente de los primeros pulsos, alcanza un estado pseudoestacionario, con poca interacción. Dado que la calcinación se realiza con aire que contiene una pequeña cantidad de CO<sub>2</sub> como impureza, lo que sucede durante el tratamiento térmico, es que todo el Ba, o la mayor parte de él, se transforma en carbonato, y por tanto se pierde la capacidad de retención de todo el CO<sub>2</sub> inyectado.



**Fig. 20.** A: Pulsos de CO<sub>2</sub> a 500°C antes y después de calentamiento hasta 800°C. B: Calentamiento desde 500°C hasta 800°C y enfriamiento desde 800°C hasta 500°C. Escala de Fig. A = 5 x escala de Fig. B. Catalizador Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>.

La forma química que adoptará el Ba, dependerá obviamente de la composición de la fase gas. En presencia de CO<sub>2</sub>, el nitrato se transforma en carbonato. Contrariamente, cuando se parte del catalizador BaCO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> y se lo somete a flujo de NO<sub>2</sub> se observa que el mismo forma nitratos (como se verá más adelante). En presencia de ambos compuestos, tal como sucede en los gases de escape del motor, habrá competencia entre ambos gases por los sitios básicos de bario.

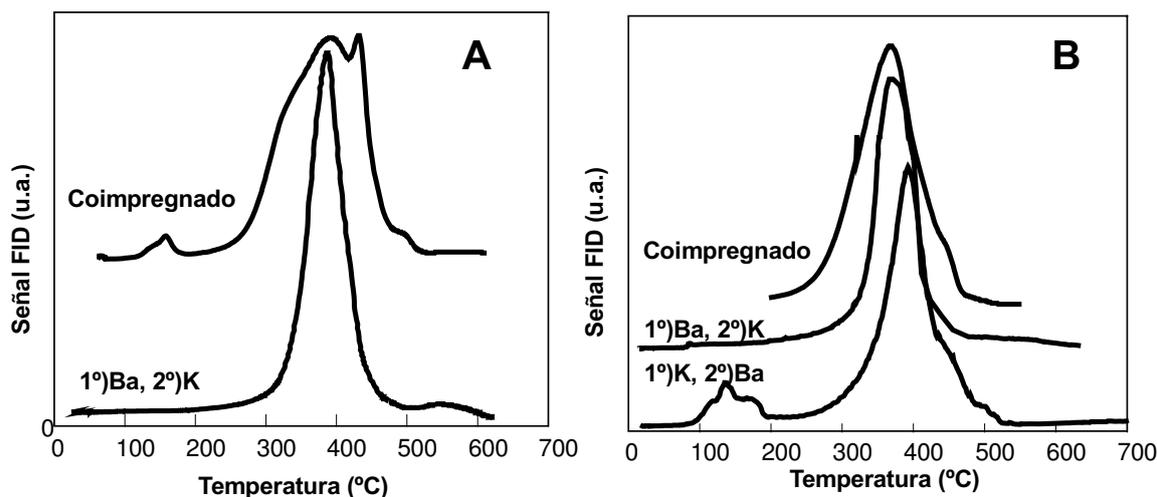
Finalmente, por cuestiones de estabilidad, se decide preparar el catalizador Ba,K/CeO<sub>2</sub>, usando KNO<sub>3</sub> como precursor. Se recuerda que el precursor de bario utilizado es Ba(AcO)<sub>2</sub>. A no ser que se aclare lo contrario, los catalizadores mencionados habrán sido preparados a partir de KNO<sub>3</sub> y Ba(AcO)<sub>2</sub>.

### ***Optimización del orden de agregado de los precursores durante la preparación del catalizador***

Una vez analizados ambos componentes por separado se procede a preparar el catalizador Ba,K/CeO<sub>2</sub>. La Figura 21A muestra los perfiles de TPO para el catalizador Ba(16)K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C preparado por coimpregnación y por impregnaciones sucesivas de las soluciones precursoras sobre el CeO<sub>2</sub>. En el caso de impregnaciones sucesivas, primeramente se preparó el catalizador Ba(16)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C, y luego éste se impregnó con KNO<sub>3</sub> y se calcinó a 400°C. Ambos catalizadores resultaron ser igualmente activos. La Figura 21B muestra los perfiles de TPO para el catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C preparado por coimpregnación y por impregnaciones sucesivas de las soluciones precursoras en distintos órdenes. En un caso, primeramente se preparó el catalizador Ba(22)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C, y luego éste se impregnó con KNO<sub>3</sub> y se calcinó a 400°C; y en el otro caso, primeramente se preparó el catalizador K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C, y luego éste se impregnó con Ba(AcO)<sub>2</sub> y se calcinó a 400°C. Se observa que, el catalizador preparado por coimpregnación presenta una actividad muy similar a aquel preparado impregnando primeramente el bario y luego el potasio. El orden inverso de agregado de los precursores, condujo a un catalizador levemente menos activo que aquellos. Al depositar el bario sobre el potasio, podría quedar parte del K inactivo durante la reacción de combustión, y por lo tanto observarse menos actividad. Se debe recordar, que se ha mostrado que el bario no tiene actividad para quemar el hollín. Resumiendo, el orden de actividad en función del método de preparación utilizado resultó ser:

Coimpregnado ~ [1°) Ba, 2°) K] > [1°) K, 2°) Ba]

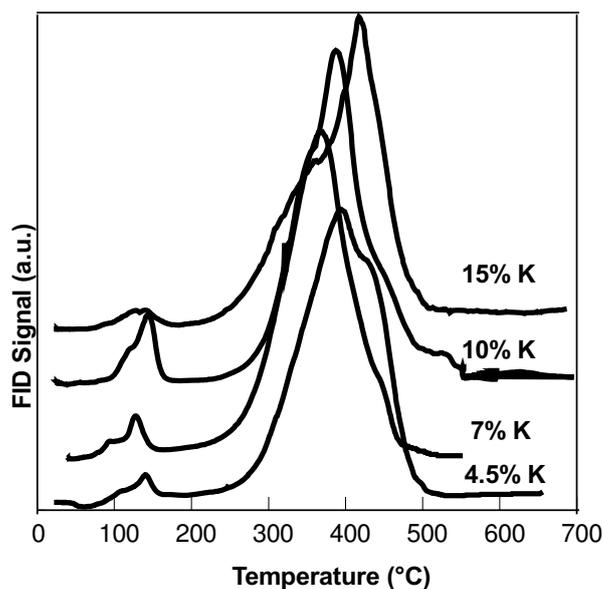
*A no ser que se aclare lo contrario, en las próximas secciones los resultados que se muestran corresponden a catalizadores que han sido preparados mediante coimpregnación de los precursores de Ba y de K.*



**Fig. 21.** Perfiles de TPO de los catalizadores Ba(16)K(7)/CeO<sub>2</sub> (A) y Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> (B) calc. a 400°C y mezclados con hollín (20:1). Influencia del orden de agregado de los precursores.

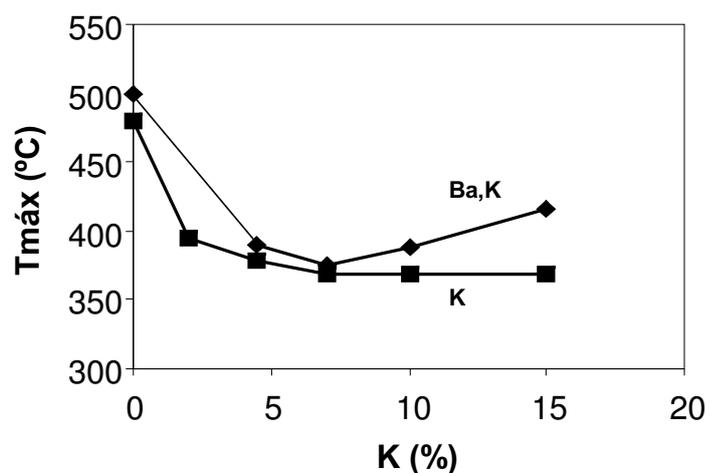
### *Optimización de la composición del catalizador*

Se prepararon catalizadores con 22% de bario y distintas cargas de potasio. La alta carga de bario adoptada tiene por finalidad lograr una buena capacidad de entrapar los NO<sub>x</sub>. Los perfiles de TPO de estos catalizadores con diferentes contenidos de potasio se muestran en la Figura 22. Se observa que hay una carga óptima de potasio. Al analizar las mismas cargas de potasio en los catalizadores K/CeO<sub>2</sub>, no se observaron cambios en la actividad para contenidos de K por encima del 7%. El óptimo observado en el catalizador B(22),K(7)/CeO<sub>2</sub> es debido a que hay una relación superficial óptima K/Ce. Para relaciones mayores, el área expuesta del CeO<sub>2</sub> es demasiado pequeña. Esto hará más lento el mecanismo de intercambio de oxígenos del CeO<sub>2</sub> y la actividad observada será similar a la del potasio depositado en un material inerte como la sílice. Para relaciones K/Ce menores a la óptima, será baja la cantidad de sitios de actividad sinérgica por poca disponibilidad de K, y la actividad se irá acercando a la del CeO<sub>2</sub>. El hecho de que esta carga óptima de K sea menor en el caso del catalizador Ba(22)K/CeO<sub>2</sub> comparada con el caso del catalizador K/CeO<sub>2</sub> es debido a que en presencia de bario, el porcentaje de área expuesta del CeO<sub>2</sub> y disponible para generar los sitios K-CeO<sub>2</sub> será menor y por lo tanto el óptimo se encuentra a menores cargas de K, con lo que se logra la relación K/Ce superficial en el rango de mayores actividades. Observar que el óptimo para el catalizador Ba(22)K/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C se encuentra para 7%K, mientras que para el catalizador



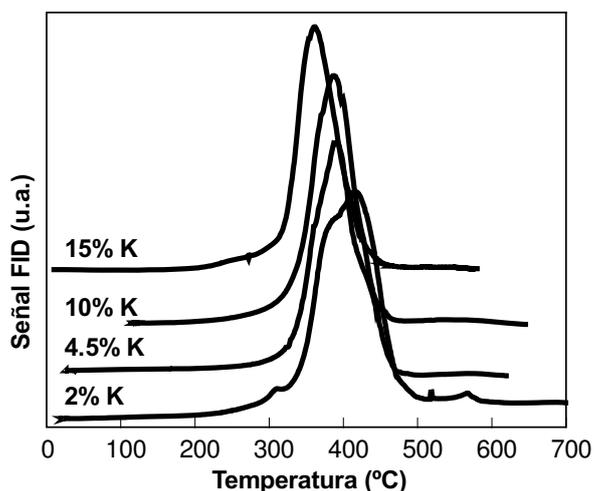
**Fig. 22.** Perfiles de TPO de los catalizadores Ba(22)K(x)/CeO<sub>2</sub> calc. a 400°C y mezclados con hollín (20:1). Precursores: Ba(AcO)<sub>2</sub> y KNO<sub>3</sub>.

K/CeO<sub>2</sub>, el óptimo estará cercano a 10% de K. Observar también que los catalizadores Ba(22)K/CeO<sub>2</sub> y K/CeO<sub>2</sub> presentan actividades muy similares para las cargas óptimas:  $T_{M\acute{a}x}$  Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> = 375°C y  $T_{M\acute{a}x}$  K(10)/CeO<sub>2</sub> = 369°C. La Figura 23 muestra la dependencia de la  $T_{m\acute{a}x}$  para ambos catalizadores en función del contenido de K.



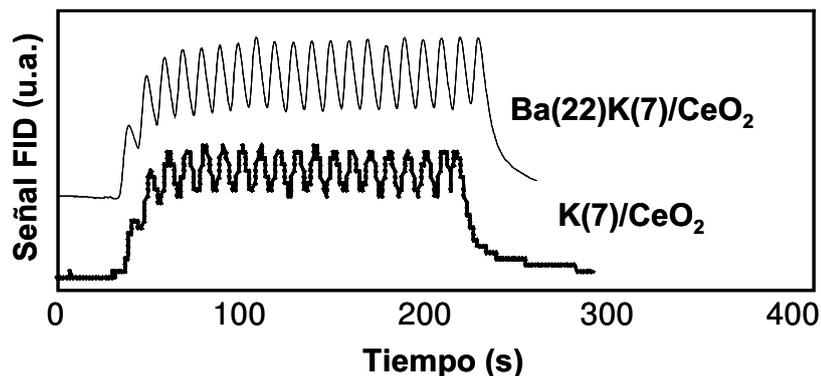
**Fig. 23.** Temperaturas de máxima velocidad de reacción en función del contenido de K. Catalizadores: K/CeO<sub>2</sub> y Ba(22)K/CeO<sub>2</sub>.

Para verificar el hecho de que la presencia de bario en el catalizador lleva a una disminución de la carga óptima de K (con respecto al catalizador sin bario), se preparó el catalizador Ba(2)K/CeO<sub>2</sub>. Los perfiles de TPO para diferentes cargas de K se muestran en la Figura 24.



**Fig. 24.** Perfiles de TPO de los catalizadores Ba(2)K(x)/CeO<sub>2</sub> calc. a 400°C y mezclados con hollín (20:1).

Se obtiene un resultado muy similar al catalizador que no tiene bario (mostrados en la figura 12), con una mejora en la actividad a medida que aumenta el contenido de potasio. La Figura 25 muestra los resultados de la técnica de pulsos de CO<sub>2</sub> inyectados sobre el catalizador K(7)/CeO<sub>2</sub> y Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>. Se mostró que ambos tienen igual área BET (Tabla 1), pero de acuerdo a lo discutido en párrafos anteriores, el K(7)/CeO<sub>2</sub> tendrá una mayor relación efectiva K/Ce que el Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>. Luego, si como se mencionó antes la interacción con el CO<sub>2</sub> está relacionada con los sitios activos de K en contacto con CeO<sub>2</sub> expuesto, el catalizador K(7)/CeO<sub>2</sub> debería adsorber más CO<sub>2</sub> (menor amplitud de los pulsos) que Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>, y eso es lo que se encuentra con las experiencias de pulsos. Resultando por lo tanto, que a mayor interacción con CO<sub>2</sub>, mayor actividad. Por lo tanto, *se adopta para trabajar el catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C*, ya que tiene una alta carga de bario, que conllevará una alta capacidad de entrapar NO<sub>x</sub>, y una carga optimizada de potasio, como para tener una relación óptima K/Ce y consecuentemente una óptima actividad para la combustión del hollín. El difractograma de rayos X de este catalizador (Figura 3) muestra las señales correspondientes al CeO<sub>2</sub> y al



**Fig. 25.** Pulsos de CO<sub>2</sub> a 500°C.

BaCO<sub>3</sub>. Por otro lado, de igual manera que lo observado en el difractograma del K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C, no se observan señales de ningún compuesto de potasio. En el espectro de IR de este catalizador (Figura 26) se observan las señales correspondientes al BaCO<sub>3</sub>, como ya se observaron en la Figura 2 para el Ba(22)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C, y del KNO<sub>3</sub> como ya se observaron en la Figura 8 para el K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C. Además aparecen dos señales a aproximadamente 1030 y 880cm<sup>-1</sup> que son atribuidas a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> superficiales. También se observa en la misma figura el espectro del mismo catalizador luego de un ensayo de TPO, en donde se llegó hasta 600°C. Comparando con el espectro del mismo catalizador antes de TPO, se observan prácticamente las mismas señales, excepto por señales que aparecen alrededor de 1120cm<sup>-1</sup>, y un ensanchamiento en la región de 1400 cm<sup>-1</sup> atribuibles a especies tipo carbonato superficiales. Estas especies tipo carbonatos fueron formadas con el CO<sub>2</sub> producido durante la combustión.

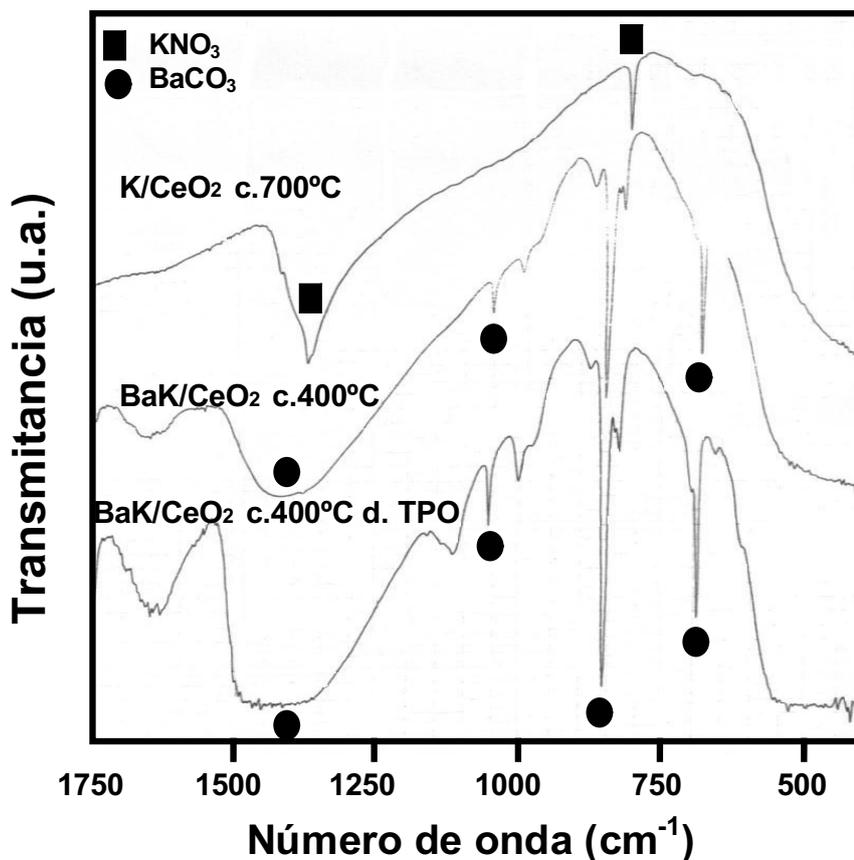


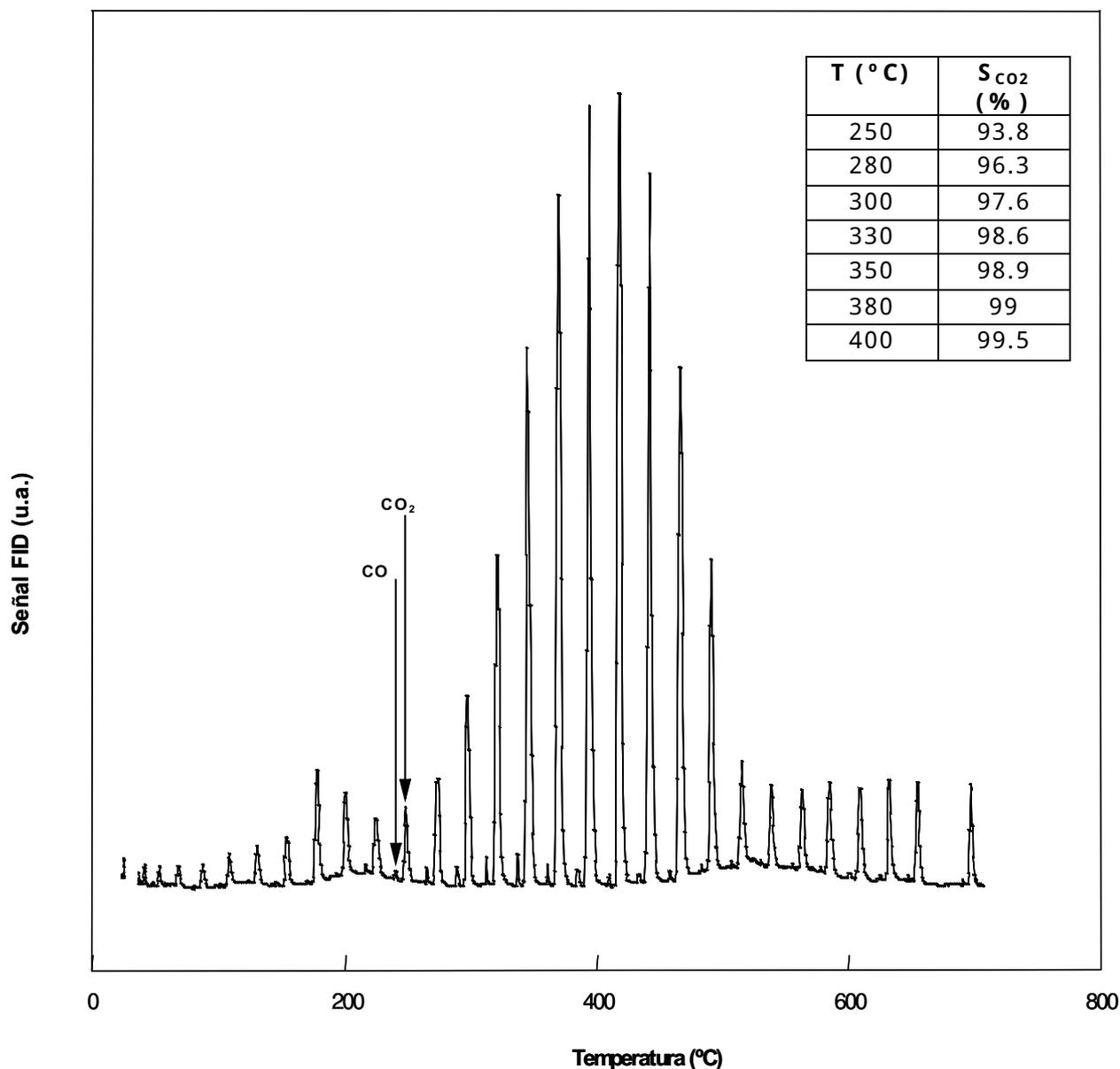
Fig. 26. Espectros de IR para los sólidos indicados en la figura.

### *Determinación de la Selectividad a CO<sub>2</sub>*

La experiencia (2.10) se muestra en la Figura 27. En la misma se observan los picos que salen en cada inyección. Se observan dos picos: el primero correspondiente a CO y el segundo correspondiente a CO<sub>2</sub>. El menor valor de selectividad a CO<sub>2</sub> en el rango de quemado se observó a 250°C y fue de 94%. Se observa que la selectividad de este catalizador es muy buena.

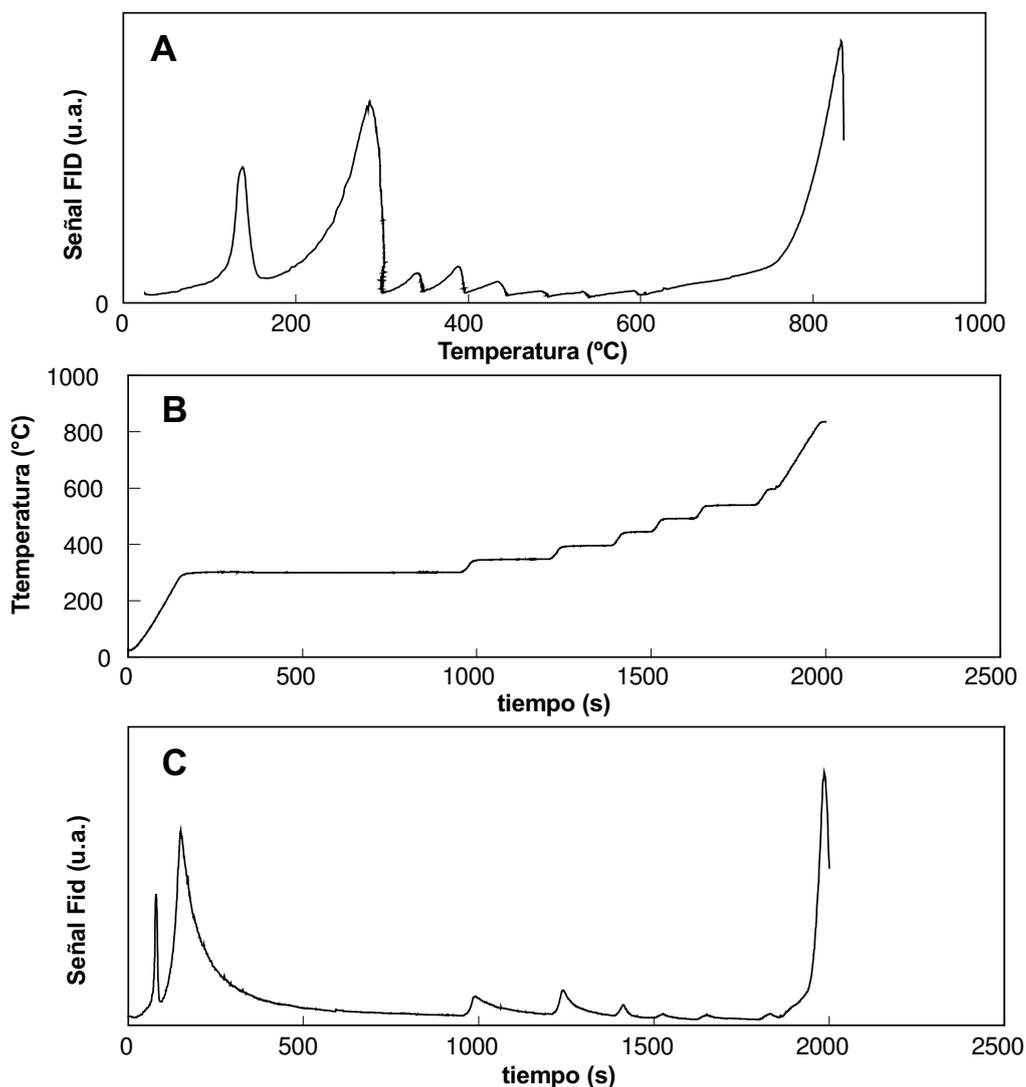
### *Cantidad de hollín quemado a diferentes temperaturas*

Se determinó la cantidad de hollín quemado cuantificando los resultados de los ensayos de oxidación a temperatura programada. El área bajo la curva (señal FID vs tiempo) es proporcional a la cantidad de carbón. La respuesta del detector se calibró inyectando pulsos de CO<sub>2</sub> de concentración conocida. Se realizaron ensayos de TPO hasta una dada



**Fig. 27.** Selectividad de la oxidación de hollín a CO<sub>2</sub>

temperatura final intermedia, manteniendo luego esta temperatura durante un determinado tiempo. Los valores de % de hollín quemados hasta ese punto, se muestran en la Figura 28 y Tabla 2. No se consideraron picos correspondientes a desorciones de CO<sub>2</sub> a baja temperatura, ni las señales obtenidas arriba de 600°C, que se asignan a descomposiciones de carbonatos. Para una relación catalizador-hollín 20:1, el porcentaje de “hollín” presente en la mezcla corresponde a 4.76%. Como se determinó que aproximadamente un 10% de ese “hollín” no corresponde a carbón, se esperaba que el porcentaje de carbón calculado



**Fig. 28.** Experiencias de combustión de hollín con programación escalonada de temperatura, (A) Señal FID Vs Temperatura, (B) Programa de temperatura, (C) Señal FID Vs tiempo.

mediante el área bajo el perfil de TPO entre 180°C y 600°C sea aproximadamente 4.3%. Existe un conjunto de dificultades experimentales para recuperar el valor de carbón quemado: la desorción de  $\text{CO}_2$ , la composición del hollín (porcentaje de carbón), pérdida de hollín en el manipuleo y realización de la mezcla mecánica, formación de carbonatos estables durante la reacción.

Los datos de la Tabla 2 muestran que el % de C cargado en el reactor es menor al nominal.

Más allá de esto, y dada la consistencia de estos resultados, se remarca el hecho que a 300°C, y manteniendo la temperatura un tiempo suficiente, se puede quemar todo el hollín.

**Tabla 2.** Porcentajes de hollín quemado a diferentes temperaturas

Temperatura de quemado T (°C)	Tiempo a la temperatura T (min)	C quemado (%)
300	13	3.08
347	3.8	3.36
395	2.5	3.56
444	1.5	3.59
492	1.7	3.59
539	2.5	3.59

### ***Conclusiones acerca del catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> fresco***

En la introducción se mencionaron los roles del K y del CeO<sub>2</sub> en cuanto a la actividad para la combustión del hollín. En esta primera parte del capítulo, se mostró que existe un rango de relaciones de concentraciones superficiales K/Ce que conduce a una actividad máxima, es decir, existe una relación K/Ce (o un rango de relaciones) que optimizan el comportamiento catalítico, desde el punto de vista de la actividad. En cuanto a la composición del catalizador, se adopta para trabajar el catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C, ya que tiene una alta carga de bario, que conllevará una alta capacidad de entrapar NO<sub>x</sub>, y una carga optimizada de potasio, como para tener una relación adecuada K/Ce y consecuentemente una óptima actividad para la combustión del hollín.

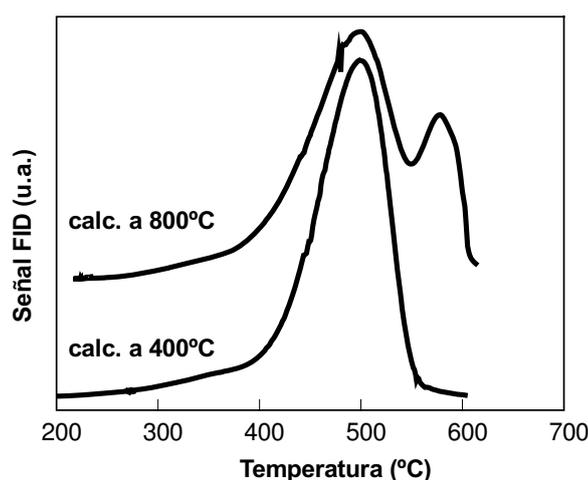
También se mostró que hay correlación entre actividad y capacidad de interaccionar con el CO<sub>2</sub>. Esto sería consistente con el mecanismo propuesto, en donde la reacción de combustión de hollín se lleva a cabo mediante intermediarios tipo carbonato. Esta interacción con el CO<sub>2</sub> podría estar relacionada con el K o bien con K y CeO<sub>2</sub> actuando de manera sinérgica.

### 4.3.2 Estabilidad Térmica

Un buen catalizador para funcionar en el ambiente de un escape de motor diesel, además de ser activo, debe ser estable térmicamente. Durante el arranque en frío del motor, hasta que el filtro catalítico adquiriera la temperatura normal de funcionamiento, es posible que se acumulen partículas de hollín en el mismo, debido a su imposibilidad de quemarlas a bajas temperaturas. Cuando se alcanza la temperatura normal de funcionamiento, estas partículas acumuladas comenzarán a quemarse, siendo posible que ocurra un disparo de la reacción, y se alcancen temperaturas muy altas, superiores a 1000°C.

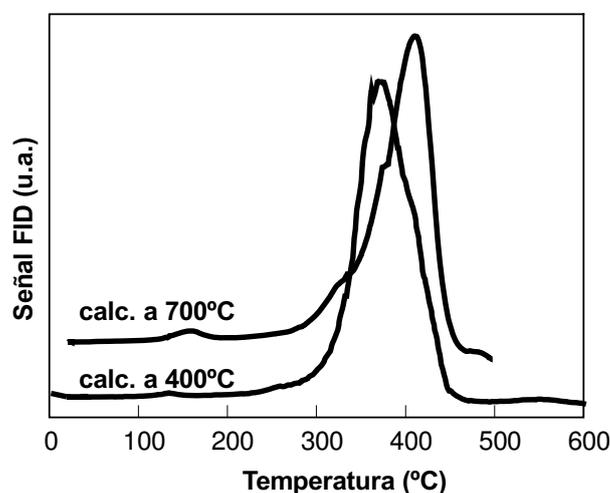
La estabilidad térmica se analiza pretratando los catalizadores a altas temperaturas. Se analizan con detalle el sistema Ba,K/CeO<sub>2</sub> y solo en forma exploratoria los catalizadores Ba/CeO<sub>2</sub>, y K/CeO<sub>2</sub>.

La Figura 29 muestra los perfiles de TPO para un catalizador Ba(22)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C y a 800°C. Se observa que, mientras el catalizador calcinado a 400°C muestra un máximo a 500°C, el catalizador calcinado a 800°C presenta 2 máximos: un máximo también a 500°C y otro a 578°C. Las áreas BET fueron de 5.4 y 4.6 m<sup>2</sup>/g para los catalizadores calcinados a 400°C y 800°C respectivamente (Tabla 1). Al calcinar a 800°C, el bario se estaría dispersando dejando una menor fracción de superficie de CeO<sub>2</sub> no cubierta. El hollín en contacto directo con el CeO<sub>2</sub> quema generando el primer pico del perfil de TPO. Otra fracción de hollín, depositada directamente sobre el Ba, estaría generando el segundo pico del TPO.



**Fig. 29.** Perfiles de TPO de catalizadores Ba(22)/CeO<sub>2</sub> calc. a 400°C y a 800°C, mezclados con hollín (20:1).

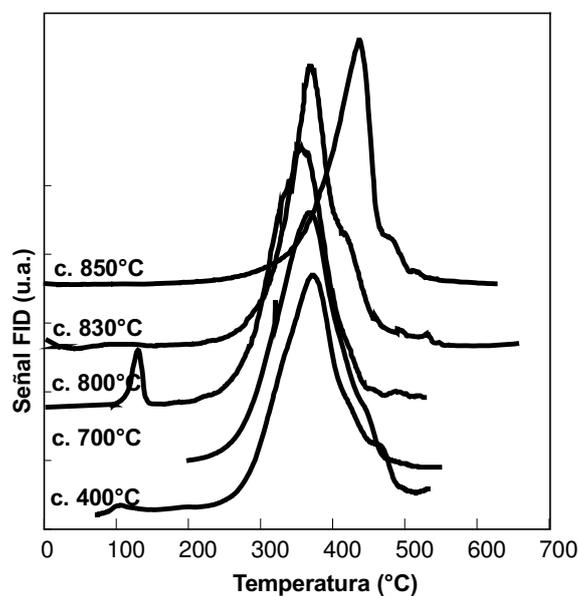
La Figura 30 muestra los perfiles de TPO del catalizador K(7)/CeO<sub>2</sub> c.700°C y del mismo catalizador calcinado a 400°C. Se observa que, luego de calcinar a 700°C el catalizador se desactiva respecto al mismo calcinado a 400°C ( $T_{Máx\ 700°C} = 410°C$  y  $T_{Máx\ 400°C} = 369°C$ ). El espectro de IR del catalizador calcinado a 700°C muestra las señales a 1385 cm<sup>-1</sup> y 825 cm<sup>-1</sup> correspondientes al KNO<sub>3</sub> (Figura 26). Esto es destacable ya que el KNO<sub>3</sub> volumétrico descompone a 400°C, indicando que en este catalizador la interacción del KNO<sub>3</sub> con el CeO<sub>2</sub> es muy fuerte. Probablemente en el catalizador calcinado a 700°C el potasio se dispersa más que en el calcinado a 400°C aumentando la relación K/Ce, disminuyendo el efecto sinérgico.



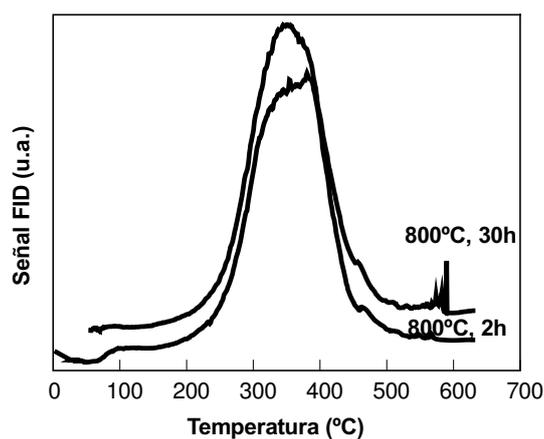
**Fig. 30.** Perfiles de TPO de catalizadores K(7)/CeO<sub>2</sub> calc. a 400°C y a 700°C, mezclados con hollín (20:1).

Sin embargo, cuando se analiza la estabilidad térmica del Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>, se observa que el mismo presenta excelente estabilidad hasta 830°C inclusive (Figura 31). Los perfiles mostrados en la Figura 31 corresponden a tratamientos secuenciales del catalizador a diferentes temperaturas, según lo detallado en la tabla 2.1, experiencia 3.3.1.8. A partir de una temperatura de calcinación de 850°C se observa desactivación. Incluso, luego de tratar con aire a 800°C durante 30 horas, el catalizador conserva la actividad (Figura 32). Es decir que, mientras el Ba(22)/CeO<sub>2</sub> y el K(7)/CeO<sub>2</sub> se desactivan al calcinar a alta temperatura, el Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> no se desactiva para temperaturas de calcinación inferiores a 850°C. Las desactivaciones de Ba(22)/CeO<sub>2</sub> y el K(7)/CeO<sub>2</sub> fueron atribuidas a la desfavorable modificación de dispersión sobre el soporte del BaCO<sub>3</sub> y del KNO<sub>3</sub>

respectivamente. Los resultados obtenidos con el catalizador B(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> indican que la interacción de los dos componentes disminuye el efecto negativo de la alta temperatura. Es probable, aunque no se disponen de datos adicionales para corroborarlo, que la interacción de los componentes de K y de Ba genere fases de mayor estabilidad térmica.

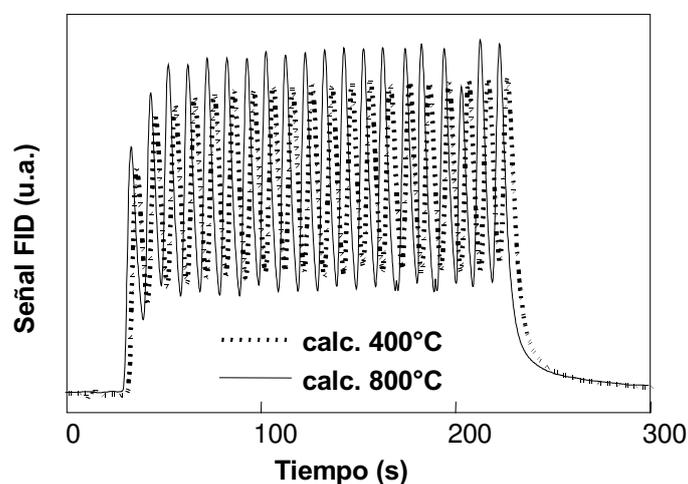


**Fig. 31.** Perfiles de TPO de catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> mezclados con hollín (20:1). Efecto de la temperatura de calcinación.



**Fig. 32.** Perfiles de TPO de catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calc. a 800°C, mezclados con hollín (20:1). Tiempos de tratamiento térmico: 2 h y 30 h.

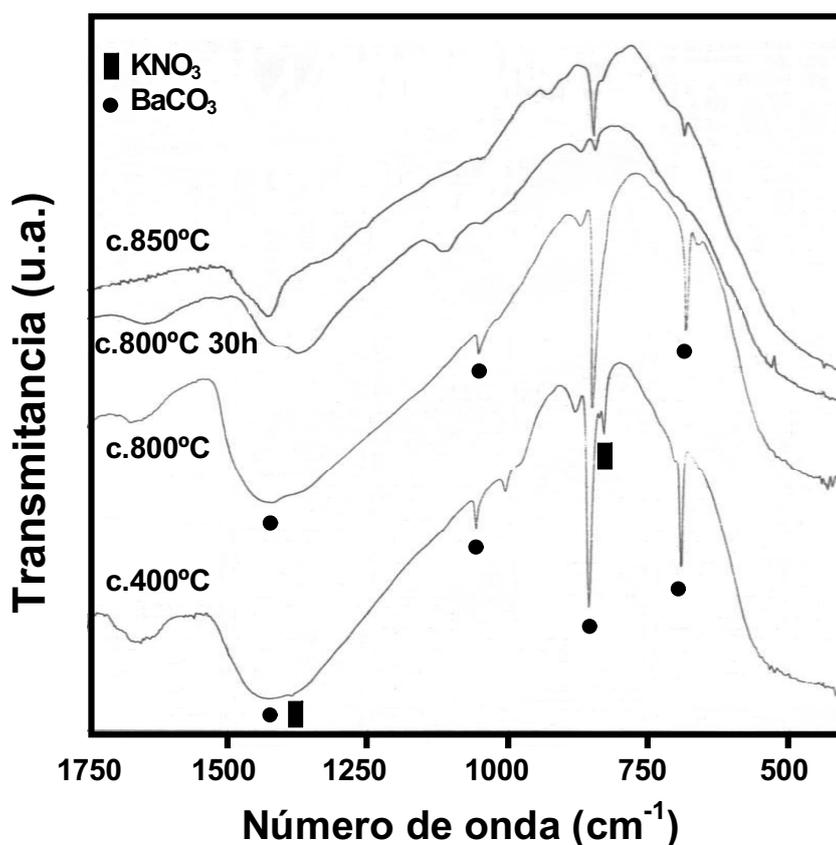
En la Tabla 1 se puede observar que al calcinar a 800°C el catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> disminuye el área BET respecto al mismo catalizador calcinado a 400°C. El área disminuye de 2.38 m<sup>2</sup>/g para el catalizador calcinado a 400°C a 1.64 y 0.56 m<sup>2</sup>/g para los catalizadores calcinados a 700°C y 800°C respectivamente. Sin embargo, aunque la superficie específica disminuye, la actividad de estos tres catalizadores es la misma, en concordancia con el concepto de la baja dependencia de la actividad para la combustión de hollín con la superficie específica. Las experiencias de pulsos de CO<sub>2</sub> (Figura 33) inyectados sobre el catalizador calcinado a 800°C y sobre el mismo calcinado a 400°C indican un nivel de interacción menor para el catalizador calcinado a 800°C.



**Fig. 33.** Pulsos de CO<sub>2</sub> a 400°C. Catalizadores: Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calc. a 400°C y Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calc. a 800°C.

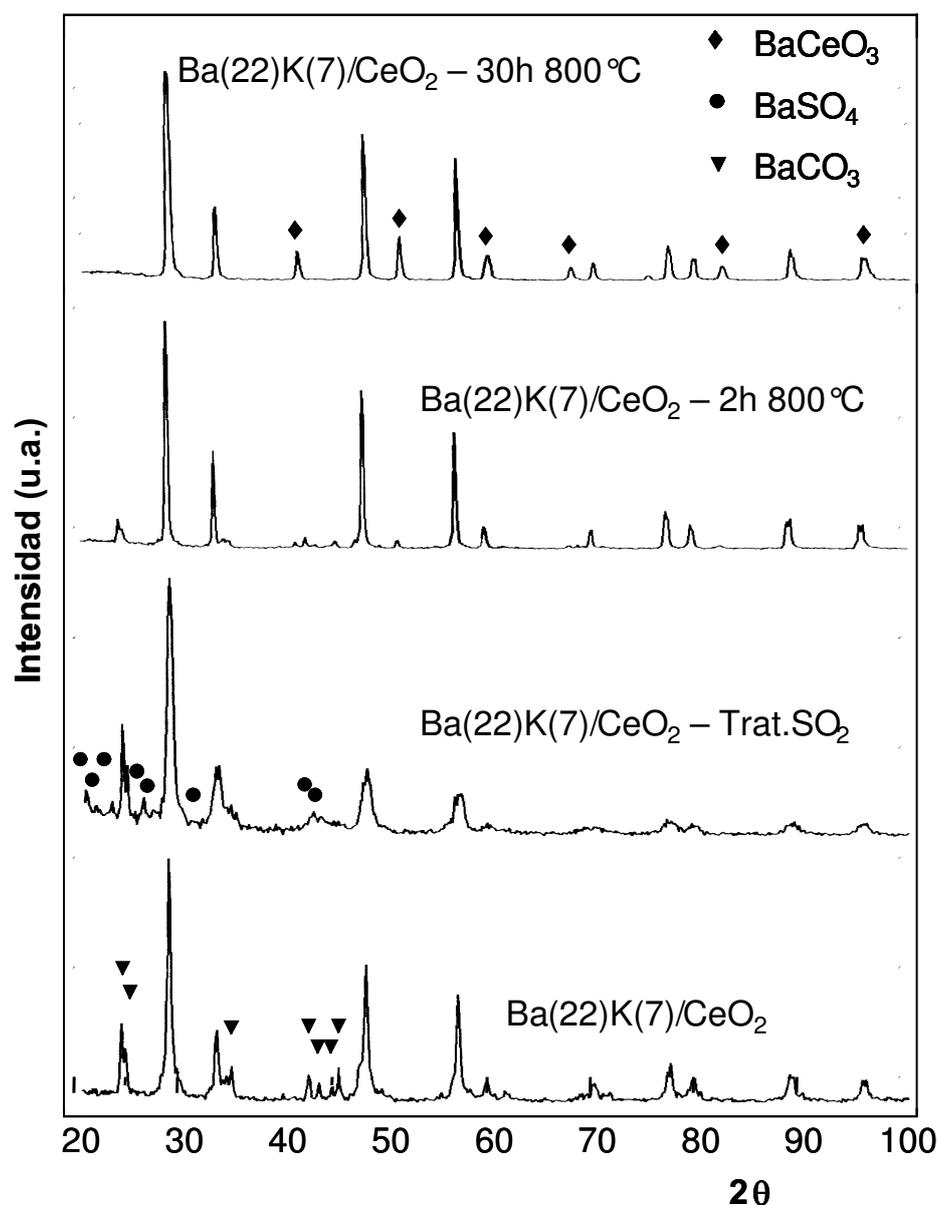
El catalizador calcinado a 800°C posee igual actividad que el calcinado a 400°C, no obstante verse una menor interacción con CO<sub>2</sub>. Esta aparente discrepancia, entre el nivel de interacción entre el catalizador con el CO<sub>2</sub> y la actividad, debe analizarse teniendo en cuenta los resultados de superficie específica. El CO<sub>2</sub> inyectado interacciona con todo el catalizador, es decir tanto con la superficie externa, como con la interna. Por otro lado, la actividad para combustión de hollín está relacionada sólo con la superficie externa. Al observarse una disminución de superficie específica, es de esperar, que aún sin que se produzcan cambios en la composición superficial, se obtenga una menor interacción con el CO<sub>2</sub>. Dicho de otro modo, si realizáramos la misma experiencia de pulsos de CO<sub>2</sub>, pero cargando la misma cantidad de superficie en lugar de cargar la misma cantidad de masa,

obtendríamos seguramente un nivel de interacción similar o igual. Por lo tanto, según estos resultados, el tratamiento a 800°C produce cambios en la morfología del catalizador, con disminución de superficie específica, ya sea por sinterización de pequeños poros, como por su bloqueo. No obstante, la composición de la superficie externa permanece dentro del rango que conduce a una buena actividad. Para analizar las causas de desactivación, los catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinados a 400°C, 800°C, y 850°C, y tratado en aire 30 horas a 800°C se analizaron por espectroscopia IR (Figura 34) y por DRX (Figura 35). En la Figura 34 se observa que el espectro de IR del catalizador calcinado a 400°C presenta las señales correspondientes al BaCO<sub>3</sub> y al KNO<sub>3</sub>, y también se observaron señales a aproximadamente a 1030 y 880 cm<sup>-1</sup> que fueron atribuidas a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> superficiales, como ya se analizó anteriormente. La Tabla 5 presenta las señales de IR correspondientes. En el espectro IR del catalizador calcinado a 800°C no se observan las señales del KNO<sub>3</sub> y aparece una señal ancha alrededor de 1370 cm<sup>-1</sup>, que podría ser asignada a especies carbonato superficiales. También se observan las señales del BaCO<sub>3</sub> y las atribuidas a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 1030 y 880cm<sup>-1</sup>. En el catalizador tratado a 800°C durante 30 horas se observa también la señal alrededor de 1370 cm<sup>-1</sup> y otra a aproximadamente 1120 cm<sup>-1</sup>, que fueron atribuidas a especies carbonato superficiales anteriormente al analizar el catalizador luego de TPO (Figura 26). Además se observa que las señales de BaCO<sub>3</sub> van desapareciendo. Según estos resultados, alrededor de 800°C se está descomponiendo el BaCO<sub>3</sub> y el KNO<sub>3</sub>. A partir del CO<sub>2</sub> desprendido en la descomposición del BaCO<sub>3</sub> se estarían formando especies CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> superficiales. Se calculó la evolución de la relación de las señales 1433cm<sup>-1</sup>/1370cm<sup>-1</sup> (BaCO<sub>3</sub>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) al pasar del espectro del catalizador calcinado a 800°C (2 horas) al espectro del catalizador tratado 30 horas a 800°C. Esta relación disminuye, indicando que realmente se están formando especies CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a expensas del CO<sub>2</sub> producido en la descomposición del BaCO<sub>3</sub>. Finalmente, en el espectro del catalizador calcinado a 850°C se observa todavía BaCO<sub>3</sub>, lo que indica que las 2 horas de la calcinación no alcanzaron para descomponerlo completamente y no se observa ninguna señal correspondiente a especies CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> superficiales y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (no aparecen las señales a 1370cm<sup>-1</sup> y a 1120cm<sup>-1</sup> ni las señales a 1030 cm<sup>-1</sup> y 880cm<sup>-1</sup> respectivamente). Por lo tanto, estas especies no son estables a 850°C. Los difractogramas de rayos X (Figura 35) muestran que las señales del BaCO<sub>3</sub>, que se encuentran bien definidas en el catalizador calcinado a 400°C, disminuyen su intensidad relativa en el catalizador calcinado a 800°C y directamente no se observan en



**Fig. 34.** Espectros de IR de catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> con diferentes tratamientos térmicos.

el catalizador tratado 30 horas a 800°C. En este último, en cambio, aparecen las señales correspondientes a la perovskita BaCeO<sub>3</sub> (JCPDS# = 35-1318). También se observan las señales de esta perovskita en el catalizador calcinado a 850°C (no mostrado). Consecuentemente, el BaCO<sub>3</sub> se estaría descomponiendo junto con la formación de BaCeO<sub>3</sub>. El difractograma del catalizador calcinado a 700°C (no mostrado) es igual al del catalizador calcinado a 400°C. Al observar los difractogramas de los catalizadores calcinados a 800°C, 810°C, 830°C y 850°C (no mostrados), se observa claramente que la relación de señales BaCO<sub>3</sub>/BaCeO<sub>3</sub> disminuye progresivamente al aumentar la temperatura de calcinación, observándose claramente la señal de BaCeO<sub>3</sub> en los catalizadores calcinados a 830°C y a 850°C. La formación de la perovskita BaCeO<sub>3</sub> podría ser una de las causas de pérdida de actividad debido a que disminuye la cantidad de CeO<sub>2</sub> en la superficie y consecuentemente se produciría un aumento de la relación K/CeO<sub>2</sub> por encima de los valores óptimos.



**Fig. 35.** Difractogramas para Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C, 800°C (durante diferentes tiempos) y luego del tratamiento en SO<sub>2</sub> durante 90 h.

Debido a la volatilidad del KNO<sub>3</sub>, debe considerarse que la volatilización de los compuestos de K al tratar los catalizadores a altas temperaturas, contribuya también a la desactivación térmica debido a la disminución de la relación K/CeO<sub>2</sub> por debajo de los valores óptimos. El contenido total de K, medido por AA luego de disolver el catalizador, fue de 5.4% para el catalizador calcinado a 400°C y 1.3% para el calcinado hasta 850°C. Se

observa que efectivamente se pierde K al tratar los catalizadores a altas temperaturas. Debido a que el contenido total de K luego de la calcinación a 850°C fue 1.3% se observó una disminución en la actividad (Figura 31).

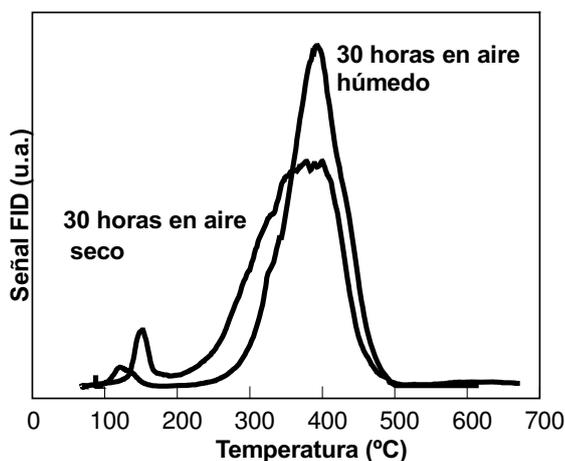
Las Tablas 3 y 4 muestran los resultados de XPS para el catalizador Ba(2)K(7)/CeO<sub>2</sub>. La relación K/Ce disminuye desde 2.2 a 0.6 cuando la temperatura de calcinación aumenta de 400°C a 800°C, mientras que la relación Ba/Ce aumenta levemente desde 0.6 a 0.7 (Tabla 3). La disminución de la relación K/Ce al tratar el catalizador a 800°C indica una pérdida de K en la superficie. Sin embargo, esta relación K/Ce = 0.6 es aún suficiente para mantener una buena actividad, tal como se mostró en la Figura 31. Considerando los resultados de TPO obtenidos para los catalizadores Ba(2)K(x)/CeO<sub>2</sub> (Figura 24), que tienen aproximadamente la misma actividad entre 2% y 7% de K, se puede concluir que una disminución de la relación K/Ce a aproximadamente 1/3 de su valor original (2.2→0.6) no debería tener un efecto importante en la actividad, así como tampoco lo tiene una disminución de aproximadamente 1/3 de su carga de K inicial (7%→2%). Se remarca la relativa insensibilidad de la actividad de estos catalizadores en función del contenido de potasio, tal como se mostró en los sistemas K/CeO<sub>2</sub>, y Ba(2)K(x)/CeO<sub>2</sub>. A temperaturas mayores de calcinación (superiores a 800°C) o tratamientos más largos, el contenido de K seguirá disminuyendo hasta llegar a un valor inferior al requerido para mantener la relación K/CeO<sub>2</sub> necesaria para mantener la actividad catalítica, y comienza a observarse desactivación.

El catalizador calcinado a 800°C muestra una energía de enlace de 779.6 eV (Tabla 4) que podría ser asignada al Ba en una estructura perovskita (18,19). Eberhardt y col. (20) reportaron que la reacción entre CeO<sub>2</sub> y BaCO<sub>3</sub> para formar el óxido mixto BaCeO<sub>3</sub> ocurre arriba de 780°C. Este fenómeno, como ya se mencionó, podría ser otra causa de desactivación, ya que el K por sí solo, tiene relativamente baja actividad para la combustión del hollín, siendo necesaria la presencia del CeO<sub>2</sub>, con su capacidad rédox para proporcionar el oxígeno en el mecanismo de reacción. Por lo tanto, el catalizador calcinado a 850°C se está desactivando por dos motivos. Uno es la pérdida de K por volatilización. Ésta conduce, a una disminución de la relación superficial K/Ce, que podría llegar a ser suficientemente baja como para poder mantener la actividad catalítica. El otro motivo es la formación de BaCeO<sub>3</sub>. Por lo tanto, se producirá una disminución de cantidad de superficie activa provista por el CeO<sub>2</sub>. Estos dos fenómenos, son la causa de la

desactivación de estos materiales a altas temperaturas. Con respecto a la desactivación térmica relacionada con la formación de la perovskita, en trabajos anteriores (21) se reportó un comportamiento similar en catalizadores  $\text{Co,K/La}_2\text{O}_3$  luego de ser calcinados a  $700^\circ\text{C}$ . Se observó un incremento en la concentración de las especies perovskitas superficiales cuando se aumentó el contenido de K, siguiendo la misma tendencia en el volumen. Esas especies  $\text{LaCoO}_3$  limitarían la interacción del lantano con el  $\text{CO}_2$ . Este resultado permitió correlacionar la presencia de perovskitas superficiales con la menor actividad observada en estos catalizadores. Para el  $\text{Ba(22)K(7)/CeO}_2$ , la pérdida de  $\text{CeO}_2$  debida a la formación de la perovskita  $\text{BaCeO}_3$  contribuye a la desactivación del catalizador.

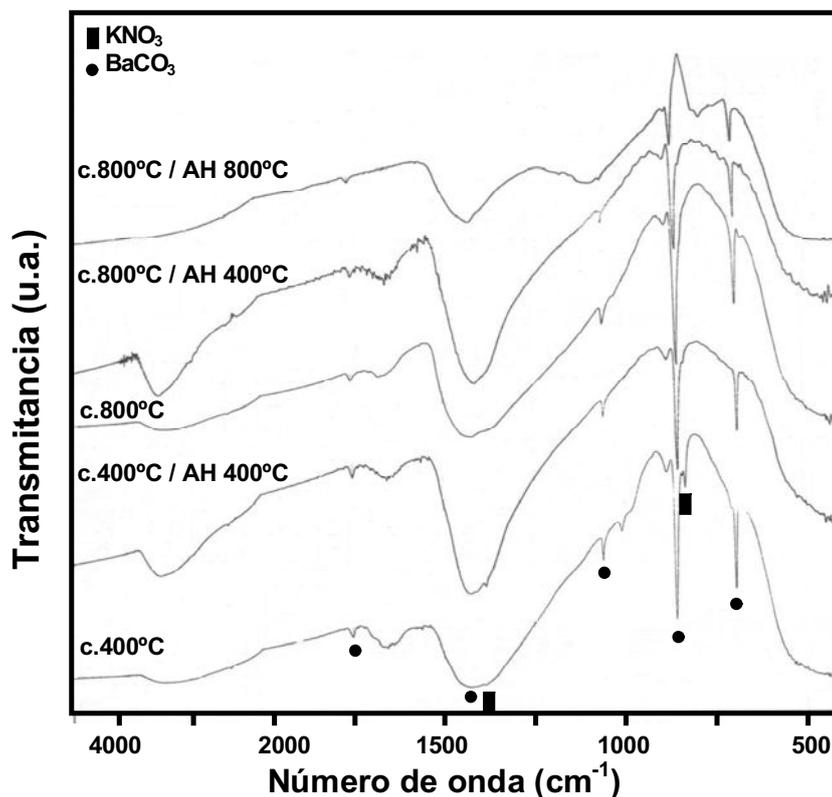
#### 4.3.3 Estabilidad en atmósfera húmeda

La Figura 36 muestra los perfiles de TPO para los catalizadores  $\text{Ba(22)K(7)/CeO}_2$  tratado en aire seco y tratado en aire húmedo, siendo ambos tratamientos de 30 horas y a  $400^\circ\text{C}$ . Se observa que la introducción de agua, en el tratamiento a  $400^\circ\text{C}$  no ocasiona pérdida de actividad.



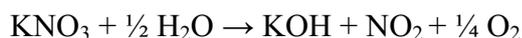
**Fig. 36.** Perfiles de TPO de catalizadores  $\text{Ba(22)K(7)/CeO}_2$  mezclados con hollín (20:1). Tratamientos: 30 h en aire seco y 30 h en aire húmedo.

Los espectros de IR (Figura 37) muestran que la señal a  $825\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $\text{KNO}_3$ , que se observa claramente en el catalizador tratado en aire seco, está ausente en el



**Fig. 37.** Espectros de IR de catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> con diferentes tratamientos térmicos, en aire seco y aire húmedo (AH).

catalizador tratado con aire húmedo, mientras que la señal a 1385 cm<sup>-1</sup> está presente en ambos catalizadores. Esto indicaría una pérdida parcial de KNO<sub>3</sub>. Si se considera que la señal a 1385cm<sup>-1</sup> se debe a nitratos libres, podría no existir el potasio en la forma de nitratos luego de este tratamiento. Por otra parte, en el espectro del catalizador tratado en aire húmedo aumenta la intensidad de las señales alrededor de 3400 cm<sup>-1</sup>. Esta zona es característica de grupos OH y podría asignarse a especies KOH superficiales. Debido a la baja definición de estas señales, se puede pensar en que los KOH no son volumétricos. En principio las señales de OH también pueden estar asociadas al cerio o al bario. La ausencia de KNO<sub>3</sub> en el catalizador tratado en aire húmedo, se debe a que se está transformando según la siguiente reacción:

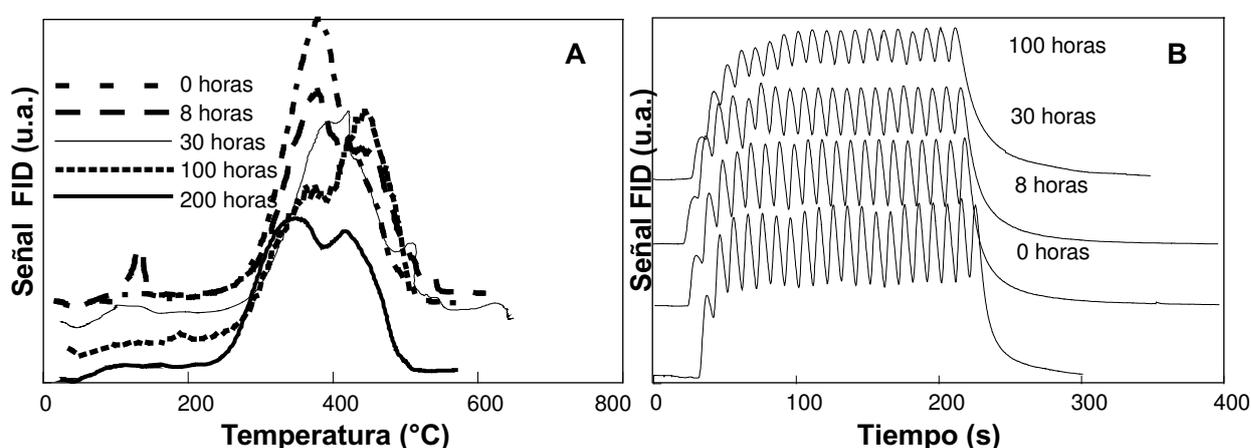


La transformación de KNO<sub>3</sub> en KOH conduce a un catalizador con buena actividad, tal como se discutió mas arriba. Por lo tanto, la reacción planteada sería consistente con los

resultados de actividad obtenidos.

Los difractogramas de rayos X para ambos catalizadores (no mostrados) presentaron exactamente las mismas fases que el catalizador calcinado a 400°C. Es decir que, si se formaran hidróxido de cerio o de bario, serían compuestos superficiales, ya que se siguen observando las fases cristalinas  $\text{CeO}_2$  y  $\text{BaCO}_3$ .

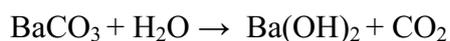
El catalizador calcinado a 400°C fue sometido a tratamiento en aire húmedo a 400°C, secuencialmente durante 8, 30, 100 y 200 horas. Los perfiles de TPO obtenidos con los catalizadores luego de cada tratamiento en aire húmedo se muestran en la Figura 38 A. A su vez, luego de cada tratamiento se realizaron ensayos de pulsos de  $\text{CO}_2$  (Figura 38 (B)).



**Fig. 38.** Perfiles de TPO (A) y Pulsos de  $\text{CO}_2$  a 400°C (B) de catalizadores  $\text{Ba}(22)\text{K}(7)/\text{CeO}_2$  calc. a 400°C y tratados en aire húmedo a 400°C durante diferentes tiempos.

Se puede observar que la actividad a baja temperatura es prácticamente la misma para todos los tratamientos (observar el lado de baja temperatura de los perfiles de TPO). El lado de alta temperatura de los perfiles de TPO se desplaza hacia mayores temperaturas a medida que aumentan las horas de tratamiento aunque no hay cambio sistemático. La única diferencia clara que se puede observar con los distintos tratamientos, es que el hombro que aparece sobre el lado de mayor temperatura del perfil de TPO del catalizador tratado en aire seco, se transforma progresivamente en un segundo pico. Este segundo pico se observa más claramente en el catalizador tratado durante 200 horas en aire húmedo. De todos modos, la temperatura del primer máximo no se modifica sustancialmente para los

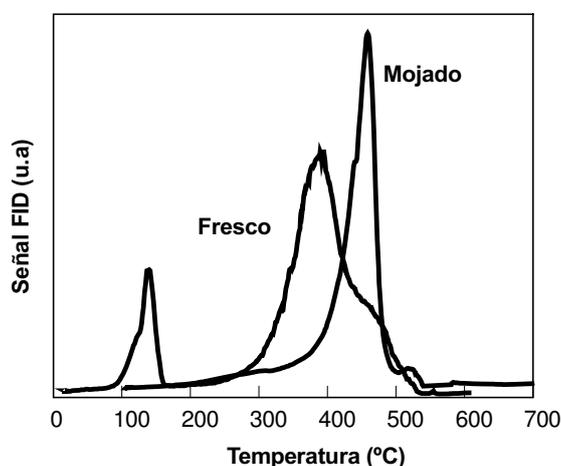
distintos tratamientos. La amplitud de los pulsos de CO<sub>2</sub> disminuye sistemáticamente al aumentar las horas de tratamiento en aire húmedo, indicando que el agua ocasiona una mayor interacción con CO<sub>2</sub>. Durante el tratamiento con aire húmedo, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O podrían estar compitiendo por los sitios básicos del bario, cambiando, al menos superficialmente, el estado inicial del bario desde carbonato a hidróxido. Así, a medida que procede el tratamiento en aire húmedo, ocurriría la transformación:



El Ba(OH)<sub>2</sub> así formado interaccionará con CO<sub>2</sub> durante las experiencias de pulsos. Como los difractogramas de rayos X y los espectros de IR muestran la presencia de BaCO<sub>3</sub> la transformación a Ba(OH)<sub>2</sub> podría sólo estar ocurriendo sobre la superficie de las partículas de BaCO<sub>3</sub>. En principio podría pensarse que una contribución similar al incremento en la interacción con CO<sub>2</sub> podría deberse a la transformación de KNO<sub>3</sub> a KOH. Sin embargo, anteriormente se observó que la interacción con CO<sub>2</sub> de KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> y de KOH/CeO<sub>2</sub> es prácticamente la misma (Figura 17). Los resultados de BET indican un aumento del área superficial luego de las 100 horas de tratamiento en aire húmedo ( desde 2.4 m<sup>2</sup>/g para el catalizador calcinado a 400°C en aire seco hasta 5.6 m<sup>2</sup>/g para el catalizador tratado 100 horas en aire húmedo a 400°C) (Tabla 1). Por lo tanto, a pesar de las especulaciones hechas acerca del aumento de interacción con CO<sub>2</sub> debido a la hidroxilación de la superficie, no debe descartarse el hecho de que un aumento de área superficial, lógicamente también conllevará un aumento de la interacción con CO<sub>2</sub> (para una misma masa cargada), tal como se discutió más arriba.

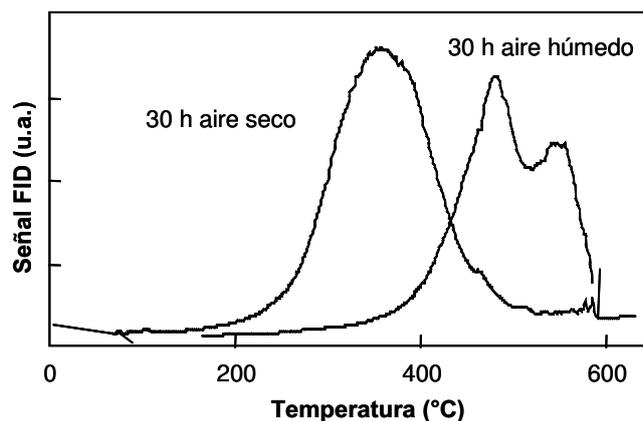
Durante el arranque de un motor, y hasta que se alcanza la temperatura de régimen, es posible que condense agua sobre el filtro catalítico. A los fines de simular las condiciones del arranque en frío, un catalizador fresco fue tratado en agua a temperatura ambiente, con una relación másica agua/catalizador = 15. Al agua de “lavado” se le analizó K por A.A. En el agua de lavado se detectó una cantidad de K correspondiente a una pérdida del 7% del contenido de K original. Esto significa que, luego de este tratamiento de “lavado” la carga de K original disminuyó desde 7% hasta 6.5%. Este resultado es promisorio debido a que bajo condiciones reales, el agua podrá condensar sobre el catalizador conduciendo a una cierta pérdida de K, pero de ningún modo será equivalente a

un gran volumen de agua fluyendo a través del catalizador, lavando la fase activa. No obstante, esta pequeña pérdida de K, condujo a una cierta desactivación del catalizador, tal como se muestra en la Figura 39. Se observa que el catalizador lavado sufrió una desactivación correspondiente al desplazamiento del máximo de TPO desde 383°C para el catalizador fresco hasta 458°C. Se debe tener en cuenta que disminuciones en el contenido de K mucho mayores que las observadas en esta experiencia, no condujeron a pérdidas de actividad, como por ejemplo en los estudios de estabilidad térmica. Con esta información, se puede inferir que el proceso de 'lavado' del catalizador, removi6 selectivamente el K que se encuentra en la superficie externa, con lo que el impacto en la actividad es mucho más marcado.



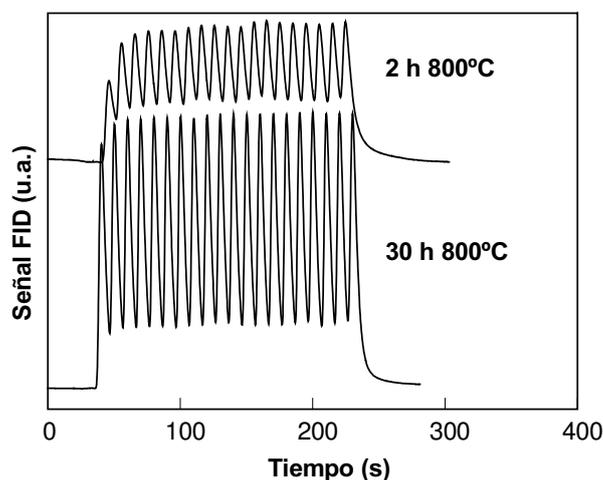
**Fig. 39.** Perfiles de TPO de catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calc. a 400°C. Tratamientos: fresco y mojado.

La Figura 40 muestra los resultados de TPO obtenidos con el catalizador calcinado a 800°C, luego del tratamiento de los catalizadores durante 30 horas a 800°C con aire seco y con aire húmedo. El catalizador tratado 90 horas en aire húmedo presenta un perfil similar al tratado 30 horas (no mostrado). Un corrimiento del máximo del perfil de TPO hacia mayores temperaturas (desde 370°C hasta 454°C), además de la aparición de un segundo máximo de TPO indica que el catalizador se desactiva luego del tratamiento en aire húmedo a altas temperaturas. Es interesante notar que, incluso luego de 30 horas en aire seco a 800°C el catalizador es estable (Figura 32).



**Fig. 40.** Perfiles de TPO de catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>. Tratamientos: 30 h a 800°C en aire seco y aire húmedo.

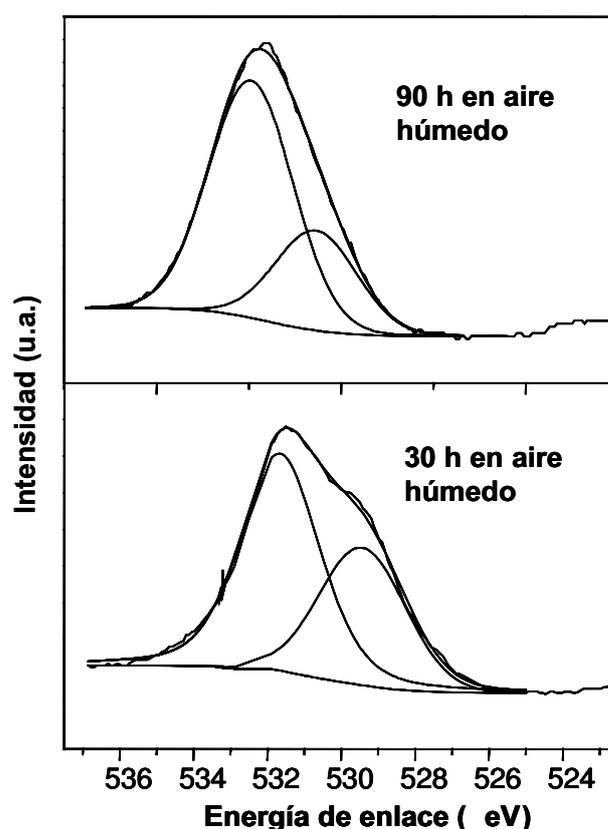
Los pulsos de CO<sub>2</sub> (Figura 41) muestran que disminuye la interacción con CO<sub>2</sub> de los catalizadores debido al tratamiento durante 30 horas a alta temperatura de ambos, el catalizador tratado en aire seco y el tratado en aire húmedo (no mostrado). La diferencia observada entre el catalizador tratado 2 horas y el tratado 30 horas en aire seco a 800°C es lógica ya que, como se vio, el catalizador pierde superficie específica luego del tratamiento a alta temperatura, y, el catalizador tratado durante 30 horas habrá perdido más superficie específica que el catalizador tratado durante 2 horas.



**Fig. 41.** Pulsos de CO<sub>2</sub> a 500°C. Catalizadores: Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calc. a 800°C durante 2 h y 30 h en aire seco.

La Tabla 3 muestra los resultados de XPS para los distintos tratamientos en aire húmedo a 800°C. La relación K/Ce aumenta desde 0.6 hasta 5 cuando el catalizador fresco es tratado en aire húmedo a 800°C durante 90 horas. Por otra parte, la relación O/Ce aumenta desde 5.5 hasta 18.8, y la relación Ba/Ce también aumenta desde 0.7 hasta 1.2. La Figura 42 muestra los espectros de XPS en la región O 1s después de los tratamientos en aire húmedo a 800°C. El espectro del O 1s para el catalizador tratado en aire húmedo a 800°C durante 30 horas exhibe dos contribuciones: a 529.5 eV y a 531.8 eV, mientras que luego de 90 horas de tratamiento, estas dos contribuciones corresponden a 530.8 eV y 532.4 eV, respectivamente. Luego del tratamiento en aire húmedo a 800°C se midió una baja energía de enlace, similar a la asignada al bario en la estructura perovskita (Tabla 4). Después del tratamiento en aire a alta temperatura (800°C), hay una disminución en las cantidades de BaCO<sub>3</sub> y KNO<sub>3</sub>, y una disminución en la interacción con CO<sub>2</sub>. El tratamiento en aire seco a 800°C, conduce a una pérdida de K, como fue indicado por la disminución de la relación superficial K/Ce de 2.6 a 0.6. Debido a que la composición de K es aún suficiente para estar en la casi-meseta de la curva composición-actividad (Fig. 23), prácticamente no se observa desactivación luego del tratamiento en aire seco. El tratamiento en aire húmedo a 800°C conduce a una dramática disminución de la actividad. La superficie catalítica experimenta una fuerte reorganización, tal como lo indican los cambios significativos en las relaciones superficiales O/Ce, Ba/Ce y K/Ce. Estas modificaciones conducen a una modificación en la relación superficial K/Ce, resultando en una pérdida del efecto sinérgico y consecuentemente de actividad.

En presencia de aire húmedo, el incremento drástico en la relación superficial K/Ce es un efecto muy interesante. Una de las principales contribuciones en el espectro de XPS en la región O 1s, obtenida con el catalizador tratado en aire húmedo a 800°C durante 30 horas, que se presenta a 529.5 eV es característica de enlaces metal-oxígeno y podría corresponder a Ce-O (22) y a Ba-O (23). La segunda, a 531.8 eV, es típica del oxígeno en un grupo carbonato, soportando la presencia de BaCO<sub>3</sub> en la superficie (24,25). En el caso del catalizador tratado en aire húmedo a 800°C durante 90 horas, aparece un pico a alta energía de enlace, 532.4 eV., que corresponde a grupos hidroxilos superficiales. Más aún, el pico a 529.5 eV casi desaparece, lo cual sugiere la hidroxilación de la superficie catalítica. La relación calculada O/CCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mostrada en la Tabla 3 es igual a 4.2 y 7.2 para los catalizadores tratados en aire húmedo por 30 horas y 90 horas respectivamente. Esta



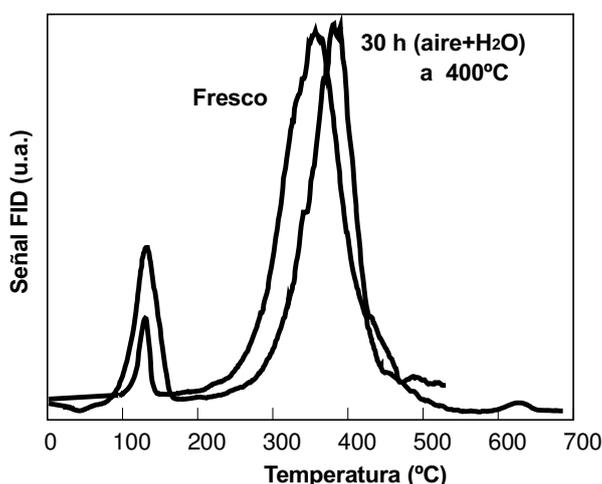
**Fig. 42.** Espectros de XPS en la región O1s para Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calc. a 800°C después de tratamientos en aire húmedo a 800°C durante 30 h y 90 h.

relación es mayor que la esperada para la composición de carbonatos estequiométricos ( $O/CCO_3^{-2} = 3$ ). Estos valores mayores encontrados para las muestras húmedas deberían ser atribuidos a la presencia de otras especies de oxígeno junto con los carbonatos, en consistencia con la hidroxilación parcial de los catalizadores. Estos resultados soportan la explicación dada antes. Cuando la hidroxilación del catalizador aumenta, como se indica mediante la relación O/Ce, aumenta la interacción con CO<sub>2</sub>. El efecto de la hidroxilación podría ser más importante cuando el tratamiento es llevado a cabo a altas temperaturas debido a una mayor velocidad de interacción entre el agua y el CeO<sub>2</sub>, como lo relevado por el alto incremento en la relación O/Ce (comparar las relaciones O/Ce para los diferentes tratamientos a 800°C en aire húmedo).

Otro importante efecto del tratamiento a aire húmedo a 800°C es el incremento en la concentración superficial de K (ver las relaciones K/At y K/Ce en la Tabla 3). La

relación Ce/At disminuye desde 0.07 a 0.029 al aumentar el tiempo de tratamiento, lo cual podría ser debido principalmente al hecho de que el  $\text{CeO}_2$  queda cubierto por una capa de otros compuestos. De acuerdo a las relaciones superficiales determinadas, el K permanecería sobre la superficie. La principal consecuencia de estos cambios es que ambas funciones catalíticas, K y  $\text{CeO}_2$ , se desbalancean, encontrándose una pérdida de actividad catalítica, como se mostró en la Figura 40. El incremento en la relación Ba/Ce desde 0.6 a 1.2 podría indicar que luego del largo tratamiento (90 horas) a  $800^\circ\text{C}$ , los compuestos de bario se dispersan sobre la superficie del cerio, cubriendo las funciones catalíticas necesarias para la oxidación del hollín.

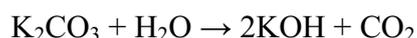
La Figura 43 muestra los perfiles de TPO para el catalizador calcinado a  $800^\circ\text{C}$  durante 2 horas (fresco) y para el mismo luego de ser tratado 30 horas en aire húmedo, pero a  $400^\circ\text{C}$ .



**Fig. 43.** Perfiles de TPO de catalizadores Ba(22)K(7)/ $\text{CeO}_2$  calc.  $800^\circ\text{C}$ . Tratamientos: fresco y 30 h en aire húmedo a  $400^\circ\text{C}$ .

Se observa una leve desactivación, a diferencia de los que se observó previamente, cuando se realizó el tratamiento en aire húmedo a  $800^\circ\text{C}$  y se obtuvo una severa desactivación (ver Figura 40). Los difractogramas de rayos X mostraron exactamente las mismas fases cristalinas para el catalizador calcinado a  $800^\circ\text{C}$ , para el mismo tratado 30 horas en aire seco a  $400^\circ\text{C}$  y para el mismo tratado 30 horas en aire húmedo a  $400^\circ\text{C}$ . En la Figura 37 se pueden comparar los espectros de IR para el catalizador calcinado a  $800^\circ\text{C}$  (fresco), y para los tratados en aire húmedo a  $400^\circ\text{C}$  y a  $800^\circ\text{C}$ . Comparando los espectros del catalizador fresco y del tratado en aire húmedo a  $400^\circ\text{C}$  se puede observar que la señal que aparece a

1030  $\text{cm}^{-1}$  asociada a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ya no está presente luego del tratamiento en aire húmedo a 400°C. En cambio, aparecen señales alrededor de 3400  $\text{cm}^{-1}$  que fueron asignadas a grupos hidroxilos superficiales. Es decir que, siguiendo el mismo razonamiento al realizado con el catalizador calcinado a 400°C y tratado en aire húmedo a 400°C, durante el tratamiento húmedo ocurre la transformación de los compuestos de potasio presentes a KOH, por ejemplo:

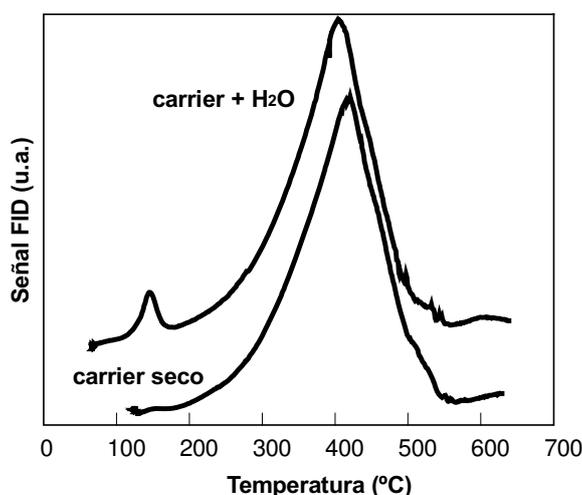


Los óxidos de K ( $\text{K}_2\text{O}$ ) que pueden existir luego del tratamiento a 800°C, también reaccionarán con el agua:



Si bien, el tratamiento en aire húmedo a 400°C, podría producir alguna reorganización de la superficie similar a la observada con el tratamiento en aire húmedo a 800°C, es evidente que estas transformaciones serán más lentas a 400°C que a 800°C, por lo tanto el catalizador sufre una leve desactivación comparada con la desactivación producida con el tratamiento a 800°C. Si la especie de K presente en la superficie del catalizador tratado en agua a 400°C es el KOH, el cual es activo para la oxidación del hollín, como ya se mostró, la leve desactivación es atribuida a una reorganización superficial menor. Si ahora se comparan los espectros de los catalizadores fresco y tratado en aire húmedo a 400°C y a 800°C se observa que, el espectro del catalizador tratado en aire húmedo a 800°C ya prácticamente no presenta señales a 1370  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{CO}_3^{2-}$  superficiales (como aparecen en el fresco) ni tampoco las señales asignadas a KOH superficiales, alrededor de 3400  $\text{cm}^{-1}$ . La ausencia de señales de compuestos de potasio estaría relacionada con la pérdida de K por volatilidad y consecuentemente con la fuerte desactivación sufrida por el catalizador luego del tratamiento en aire húmedo a 800°C.

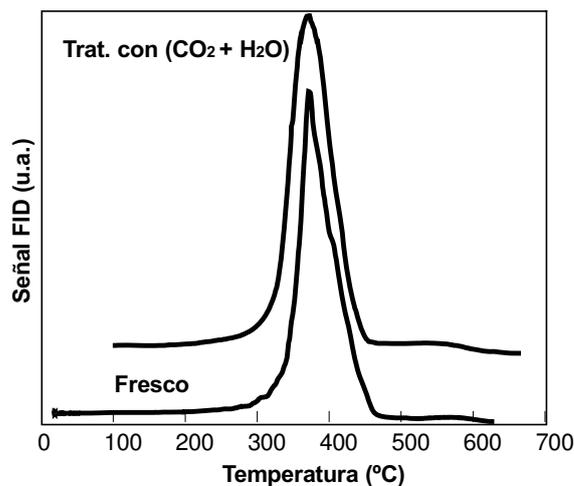
También se realizaron experiencias de TPO haciendo pasar el gas carrier a través de un burbujeador con agua a 50°C, de modo de obtener una concentración de aproximadamente 12% de agua en el gas carrier, previo a su ingreso al reactor. La Figura 44 muestra los perfiles de TPO con carrier seco (ensayo estándar) y con carrier húmedo, para el catalizador KOH/CeO<sub>2</sub>. La finalidad de estos ensayos es analizar los cambios de actividad ocurridos durante la reacción de combustión, por ejemplo, ya sea por cambio en la composición superficial o en el contacto catalizador-hollín. No se observa diferencia de actividad entre ambos ensayos.



**Fig. 44.** Perfiles de TPO de catalizadores K(4.5)/CeO<sub>2</sub> calc. a 400°C, mezclados con hollín (5:1). Gas carrier: aire seco y aire húmedo.

#### 4.3.4 Estabilidad en presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O

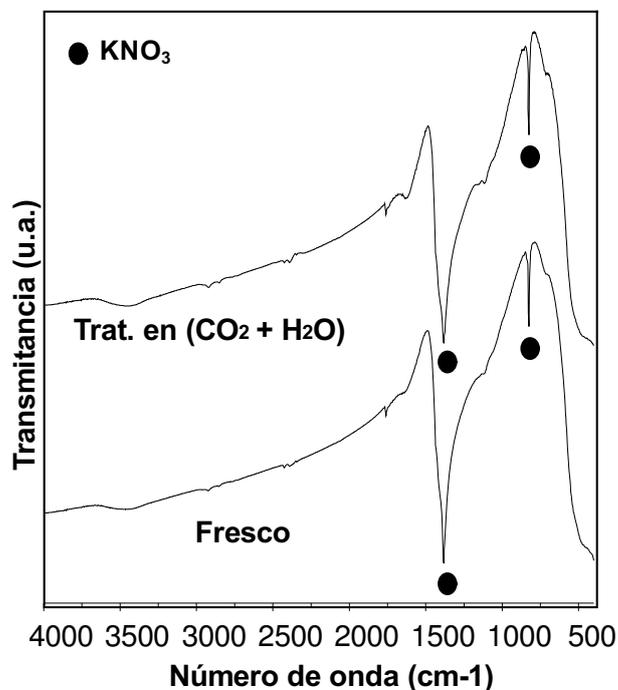
Debido a que en el ambiente del escape de un diesel, además de H<sub>2</sub>O habrá también una alta concentración de CO<sub>2</sub>, se trató un catalizador KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C, con una corriente de 10% de CO<sub>2</sub> a 400°C. Previo a ingresar a la celda de tratamiento, la corriente de CO<sub>2</sub> en aire se hizo pasar a través de un burbujeador con agua a 25°C, de modo de lograr una concentración de aproximadamente 12% de agua en la corriente de tratamiento. En la Figura 45 se muestran los perfiles de TPO del catalizador tratado en (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) y del mismo catalizador fresco (sin tratamiento). Los perfiles de TPO mostraron que ambos catalizadores presentan aproximadamente la misma actividad. Los



**Fig. 45.** Perfiles de TPO de catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calc. 400°C. Tratamientos: fresco y 2 h en (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) a 400°C.

difractogramas de rayos X para ambos catalizadores (fresco y tratado) solamente mostraron las señales correspondientes al CeO<sub>2</sub> (no mostrados). Los espectros de IR también resultaron iguales para ambos tratamientos (Figura 46). Las únicas señales significativas observadas fueron las señales a 825 cm<sup>-1</sup> y 1385 cm<sup>-1</sup>, correspondientes al KNO<sub>3</sub>. Es decir que el catalizador KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C es perfectamente estable en presencia de las concentraciones usadas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (condiciones muy similares a las reales) no mostrando desactivación durante un ensayo de TPO. En las condiciones de la experiencia, hay competencia entre CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O por los mismos sitios básicos de K. Si bien no se observaron señales alrededor de 3400 cm<sup>-1</sup>, no puede descartarse el hecho de que se estén formando una pequeña cantidad de KOH superficiales con un orden de tamaño tal como para no ser observados por IR ni por DRX. Con el mismo criterio, no se podría descartar el hecho de que se estén formando compuestos tipo carbonato superficiales. No obstante, este resultado muestra que la interacción del catalizador con estos compuestos simultáneamente (H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>) no produce modificaciones en la actividad. El uso de un catalizador sin Ba en estas experiencias es indiferente, ya que, por un lado el bario en el catalizador se encuentra como BaCO<sub>3</sub>, es decir que ya está saturado en CO<sub>2</sub> y la presencia del mismo no produciría ninguna modificación en este elemento del catalizador. Por otro lado, la presencia de H<sub>2</sub>O sobre este elemento del catalizador ya se estudió con las

experiencias mostradas anteriormente. Si el catalizador K/CeO<sub>2</sub> utilizado hubiera sufrido algún tipo de cambio estructural, entonces sí habría sido conveniente realizar el tratamiento con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O del catalizador completo (con Ba y K), para analizar las posibles competencias entre CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y los diferentes sitios básicos del catalizador.

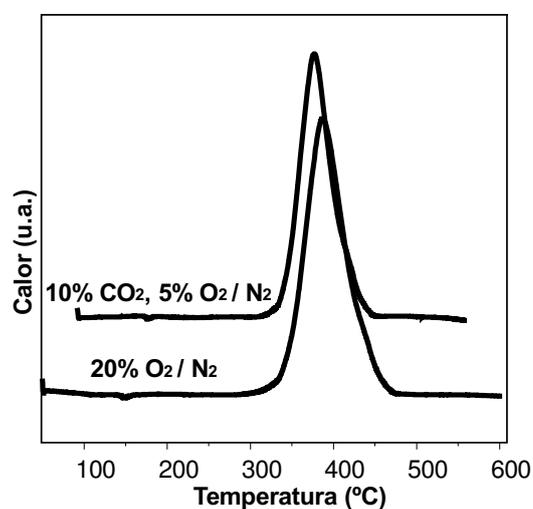


**Fig. 46.** Espectros de IR de catalizadores K/CeO<sub>2</sub>. Tratamientos: fresco y 2 h en (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) a 400°C.

#### 4.3.4.1 Actividad en presencia de CO<sub>2</sub>

Teniendo en cuenta el mecanismo de reacción planteado, en el cual intervienen intermediarios tipo carbonato, se plantea la cuestión acerca de si la presencia de grandes concentraciones de CO<sub>2</sub> en el ambiente de reacción (en el orden del 10%) harán más lenta la reacción, o peor aún, impidan la descomposición del intermediario de reacción, lo cual llevaría al envenenamiento del catalizador. Para ello, se realizó TPO de un catalizador KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> calcinado a 400°C, usando como carrier una corriente que contiene, además de O<sub>2</sub>, un 10% de CO<sub>2</sub>. Debido a la imposibilidad de poder detectar tan elevadas concentraciones de CO<sub>2</sub> con el detector acoplado a la unidad de TPO, se realizó el ensayo en la unidad de DSC (calorímetro de barrido diferencial). Siendo que el calor evolucionado durante dicho ensayo es mayormente el calor evolucionado por la combustión del hollín, el perfil de DSC puede ser usado para obtener la información acerca del efecto cinético del

CO<sub>2</sub>. La Figura 47 muestra los perfiles de DSC del catalizador usando el carrier con y sin CO<sub>2</sub>, para comparación. Se observa que los perfiles de DSC son iguales, independientemente de la presencia de CO<sub>2</sub> durante la reacción de combustión. Es decir que aún con las altas concentraciones de CO<sub>2</sub> usadas (similares a las concentraciones presentes en un sistema real), la reacción de combustión se lleva a cabo sin ninguna dificultad. El uso de un catalizador sin Ba en estas experiencias es indiferente, ya que el bario en el catalizador se encuentra como BaCO<sub>3</sub>, es decir que ya está saturado en CO<sub>2</sub> y la presencia del mismo no produciría ninguna modificación en este elemento del catalizador. Por otro lado, el bario no participa en la reacción de combustión.



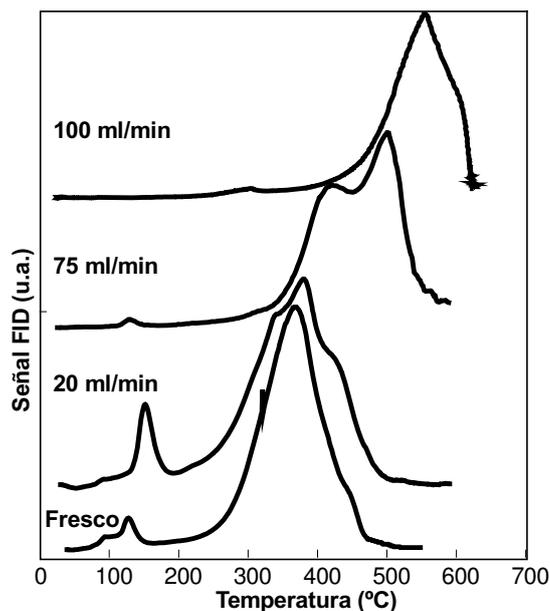
**Fig. 47.** Perfiles de DSC de catalizadores K/CeO<sub>2</sub>. Gas carrier: 20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y mezcla 10% CO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

#### 4.3.5 Estabilidad en presencia de SO<sub>2</sub>

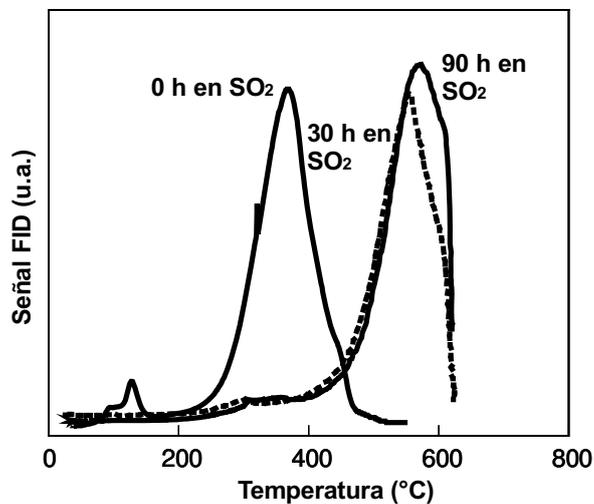
Debido a que los combustibles derivados del petróleo contienen S en su estructura química, el SO<sub>2</sub> está inevitablemente presente entre los productos de combustión. Es bien conocido que el SO<sub>2</sub> es responsable de la desactivación de innumerables sistemas catalíticos. Para estudiar la desactivación del catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> por SO<sub>2</sub>, se lo somete a diferentes tratamientos con este compuesto a 400°C. Con el fin de producir el envenenamiento aceleradamente, se utilizó una corriente de 1000 ppm de SO<sub>2</sub>, lo que representa niveles de concentración dos órdenes de magnitud mayores que las concentraciones de SO<sub>2</sub> de los sistemas reales. La Figura 48 muestra los perfiles de TPO

para distintos tratamientos en  $\text{SO}_2$ , y para el catalizador fresco. Todos los tratamientos se realizaron a  $400^\circ\text{C}$ , durante 30 horas, y con diferentes caudales. Se observa claramente el aumento de la desactivación del catalizador al aumentar el caudal de la corriente de  $\text{SO}_2$  utilizada para envenenar al catalizador. Este resultado fue en principio sorprendente ya que, al usar concentraciones tan grandes de  $\text{SO}_2$  (1000 ppm) y teniendo en cuenta la masa de catalizador utilizada en cada tratamiento, se hubiera esperado la rápida desactivación del catalizador aún usando bajos caudales. Teniendo en cuenta los caudales, concentraciones y tiempos usados en las experiencias, la cantidad de  $\text{SO}_2$  que se hizo circular en todas ellas superó notablemente la cantidad de  $\text{SO}_2$  requerida para la total saturación del catalizador. Por lo tanto, se deduce que el envenenamiento del catalizador con  $\text{SO}_2$  es un proceso relativamente lento. A no ser que se especifique lo contrario, los tratamientos en  $\text{SO}_2$  que serán mencionados a continuación habrán sido realizados con un alto caudal, de 100cc/min, a  $400^\circ\text{C}$  y con una concentración de  $\text{SO}_2$  de 1000 ppm.

El catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calcinado a  $400^\circ\text{C}$  fue tratado en esas condiciones durante 30 y 90 horas. La Figura 49 muestra los perfiles de TPO de las mezclas con hollín de los catalizadores fresco y tratados con  $\text{SO}_2$ . Se observa que estos tratamientos ocasionaron una fuerte desactivación del catalizador. Luego de 30 horas de tratamiento, el máximo del perfil de TPO se desplazó aproximadamente  $200^\circ\text{C}$ . Luego de 90 horas de tratamiento el perfil resultó ser muy similar al perfil obtenido luego de 30 horas de tratamiento. Además, el máximo del perfil de TPO luego del tratamiento de 30 horas casi coincide con el máximo correspondiente a la combustión térmica no catalítica (la mezcla de SiO<sub>2</sub> con hollín produjo un máximo en el perfil de TPO a aproximadamente la misma temperatura, Figura 6) indicando la casi completa desactivación del catalizador. Es por eso que los perfiles son casi iguales para los catalizadores tratados 30 horas y 90 horas en  $\text{SO}_2$ .



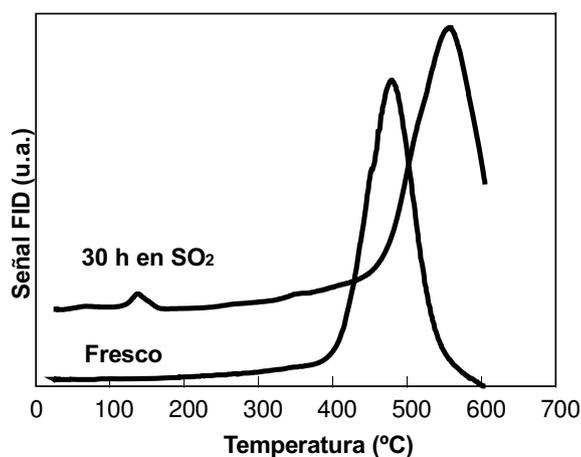
**Fig. 48.** Perfiles de TPO de catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calc. 400°C y tratados con SO<sub>2</sub> (1000 ppm, 30 h) con diferentes caudales.



**Fig. 49.** Perfiles de TPO de catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> calc. 400°C y tratados con SO<sub>2</sub> (1000 ppm, 100 ml/min) durante diferentes tiempos.

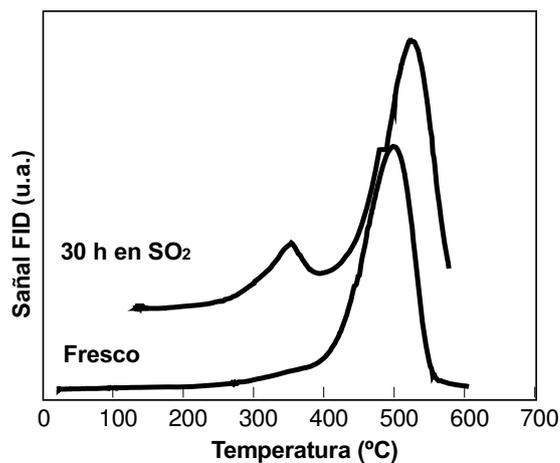
Para analizar si alguno o todos los elementos del catalizador son responsables de la desactivación del catalizador luego de ser tratado en SO<sub>2</sub>, se trataron cada uno de los componentes individuales soportados y el soporte mismo con SO<sub>2</sub>. Las Figuras 50, 51 y

52 muestran los perfiles de TPO obtenidos con las muestras frescas y tratadas 30 horas en  $\text{SO}_2$  para el  $\text{CeO}_2$ , para el  $\text{Ba}(22)/\text{CeO}_2$  y para el  $\text{K}(7)/\text{CeO}_2$ , todos ellos calcinados a  $400^\circ\text{C}$ . En todos los casos se observó una fuerte desactivación luego de las 30 horas de tratamiento en  $\text{SO}_2$ , aunque la desactivación ya fue importante luego de pocas horas (6 u 8, no mostradas) de tratamiento con  $\text{SO}_2$ . El catalizador  $\text{K}/\text{CeO}_2$  tratado 30 horas en  $\text{SO}_2$  mostró una desactivación similar a la ocurrida luego de tratar 30 horas en  $\text{SO}_2$  al catalizador  $\text{Ba}(22)\text{K}(7)/\text{CeO}_2$  (Figura 49).

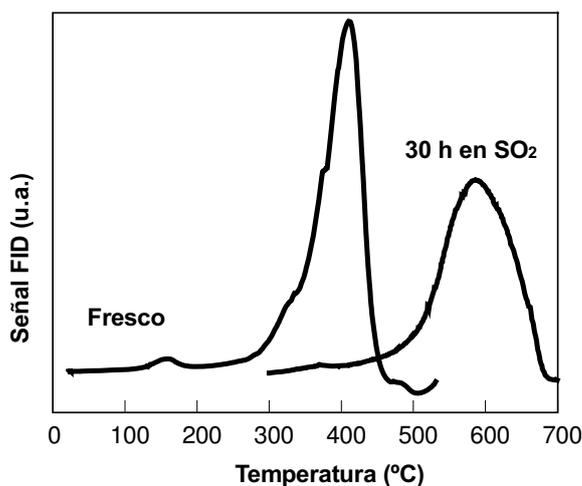


**Fig. 50.** Perfiles de TPO del sólido  $\text{CeO}_2$  calc.  $400^\circ\text{C}$  y tratado con  $\text{SO}_2$  (1000 ppm, 100 ml/min).

El difractograma de rayos X para el catalizador  $\text{Ba}(22)\text{K}(7)/\text{CeO}_2$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$  y tratado 90 horas en  $\text{SO}_2$  (Figura 35) muestra las fases  $\text{CeO}_2$  y  $\text{BaCO}_3$ . Sin embargo, pudo ser observada la presencia de  $\text{BaSO}_4$  a nivel de trazas (JCPDS #24-1035). También se pueden ver estas señales en el difractograma del  $\text{Ba}(22)/\text{CeO}_2$  tratado 30 horas en  $\text{SO}_2$  (Figura 53). El difractograma para  $\text{CeO}_2$  tratado 30 horas en  $\text{SO}_2$  se mostró igual al correspondiente a  $\text{CeO}_2$  fresco. Análogamente, el difractograma para  $\text{K}(7)/\text{CeO}_2$  tratado 30 horas en  $\text{SO}_2$  se mostró igual al correspondiente a  $\text{K}(7)/\text{CeO}_2$  fresco. Esto indica que los compuestos  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$  que efectivamente se forman como se mostrará a continuación, se encuentran bien dispersos en el catalizador.



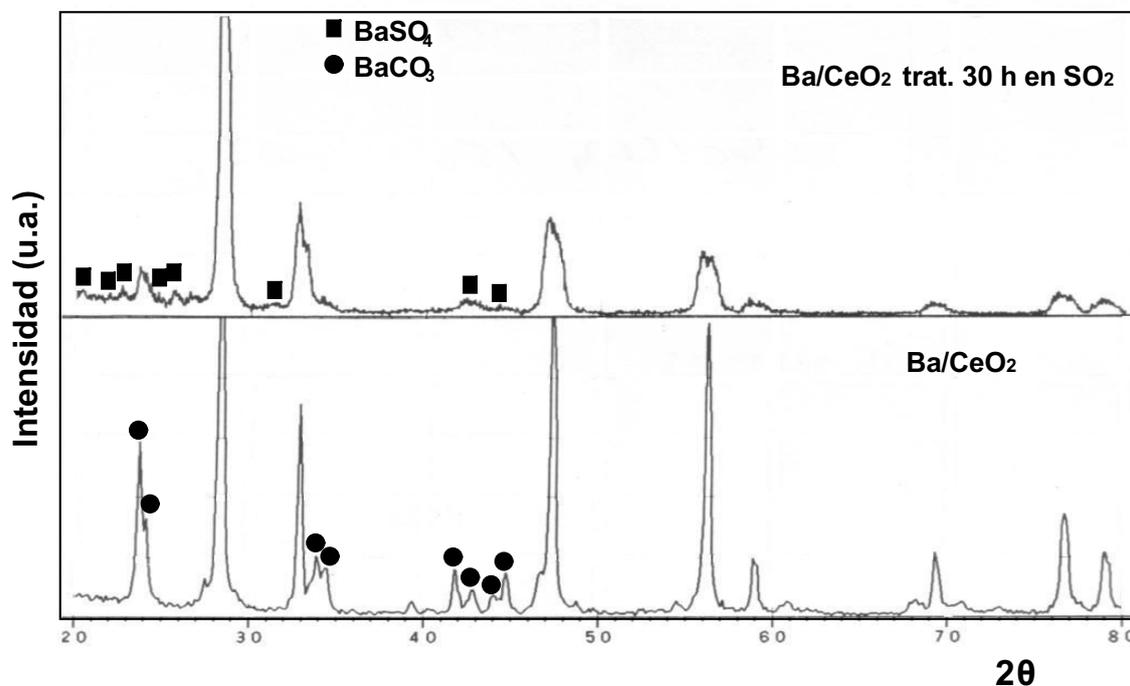
**Fig. 51.** Perfiles de TPO del sólido Ba(22)/CeO<sub>2</sub> calc. 400°C y tratado con SO<sub>2</sub> (1000 ppm, 100 ml/min).



**Fig. 52.** Perfiles de TPO del catalizador K(7)/CeO<sub>2</sub> calc. 400°C y tratado con SO<sub>2</sub> (1000 ppm, 100 ml/min).

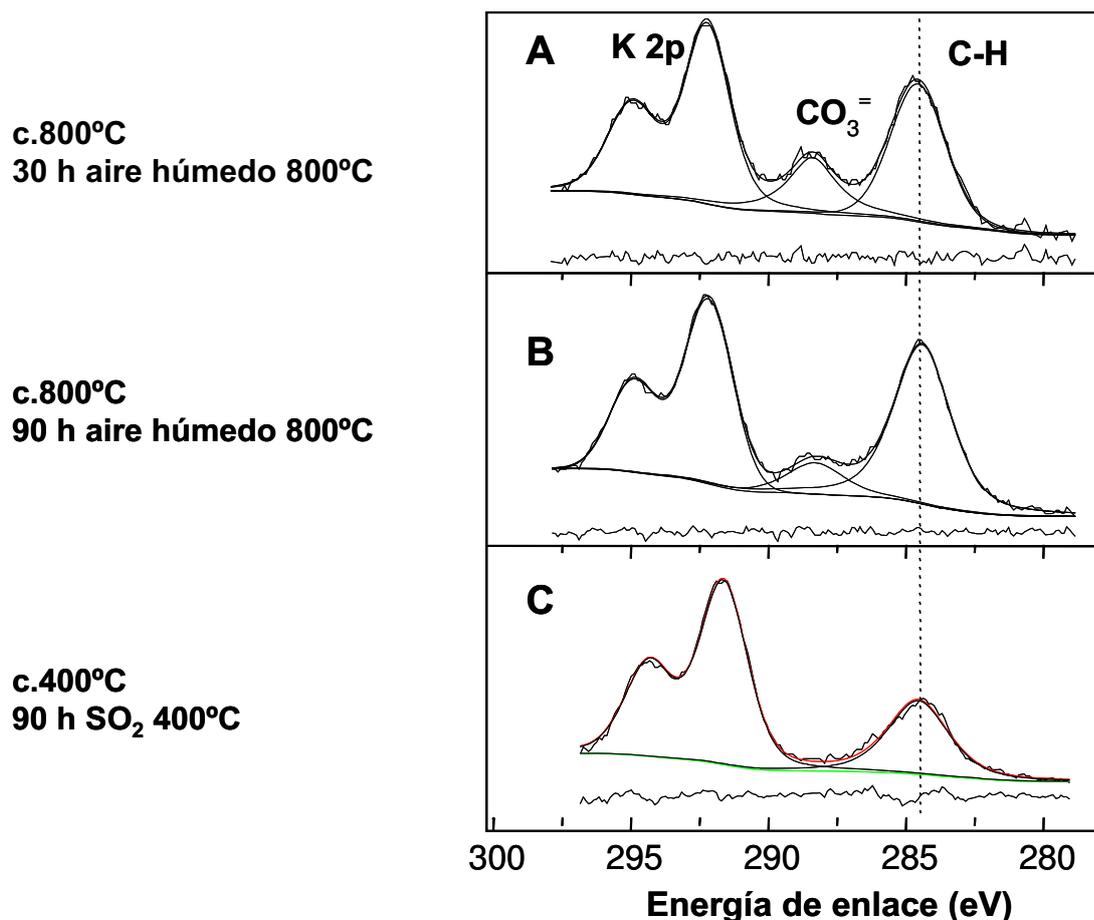
La Tabla 3 muestra los análisis de XPS para algunas de las muestras tratadas en SO<sub>2</sub>. Comparando las relaciones superficiales para el catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> fresco, tratado 30 horas y tratado 90 horas en SO<sub>2</sub> se observa que no hay importantes modificaciones en la relación superficial K/Ce, mientras que la relación superficial Ba/Ce aumenta desde 0.6 hasta 0.8-1. El azufre es detectado sobre la superficie del catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> con una relación S/Ce alrededor de 3. La energía de enlace del S 2p (~

168 eV) corresponde a sulfatos (24) (Tabla 5). Esta señal es detectada en  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{K(7)/CeO}_2$  y  $\text{Ba(22)K(7)/CeO}_2$  tratados en  $\text{SO}_2$ . Para el catalizador conteniendo bario, se observó una señal coincidente con la del  $\text{BaSO}_4$  a 780.3 eV (24).



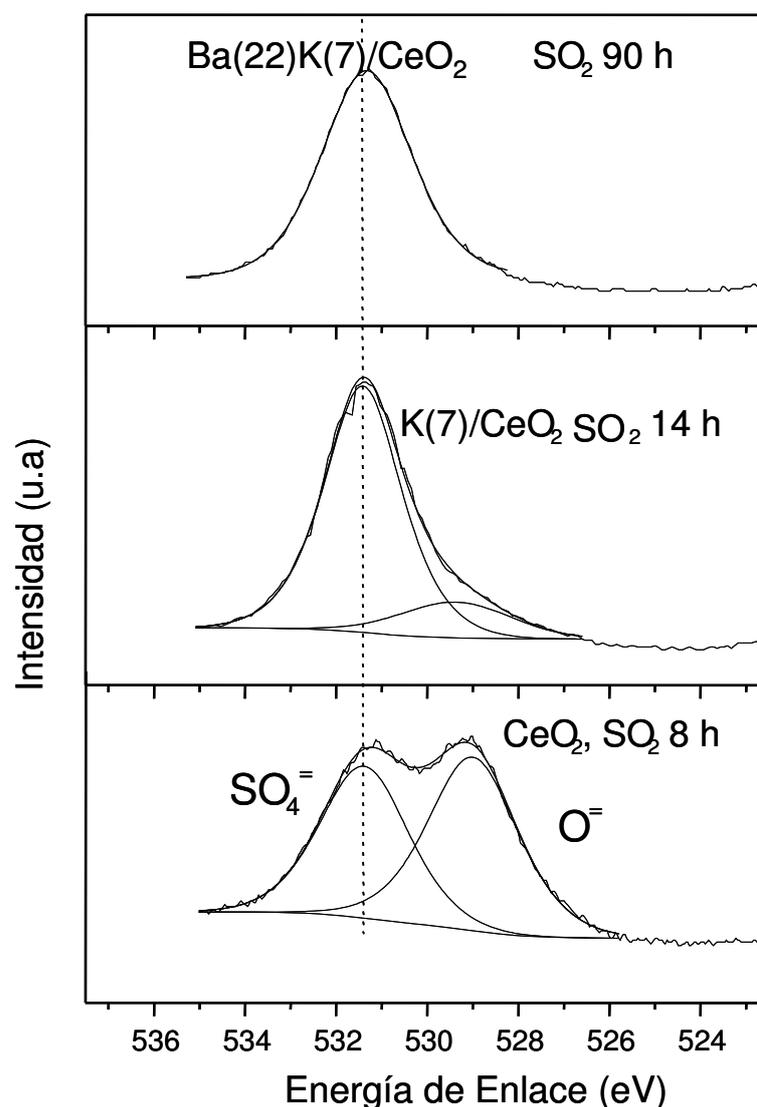
**Fig. 53.** Espectros de DRX de los sólidos  $\text{Ba(22)/CeO}_2$  calc. a  $400^\circ\text{C}$  fresco y tratado en  $\text{SO}_2$ .

La Figura 54 muestra la región K 2p del espectro de XPS para el catalizador  $\text{Ba(22)K(7)/CeO}_2$  calcinado a  $800^\circ\text{C}$ , luego de los tratamientos en aire húmedo a  $800^\circ\text{C}$  durante 30 horas y 90 horas, y para el  $\text{Ba(22)K(7)/CeO}_2$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$  y tratado en  $\text{SO}_2$  90 horas. La Tabla 4 muestra las energías de enlace para K 2p. La energía de enlace del K 2p es  $292.4 \pm 0.2$  eV que se correlaciona con  $\text{K}^{+1}$ . El espectro del C 1s (Figura 54) indica dos clases de especies de carbono. El pico de baja energía es tomado como carbono adventitious (impureza) y tiene asignado el valor de 284.6 eV como referencia. El pico a 288 eV puede ser asignado a especies carbonato (24). Los catalizadores tratados en aire húmedo (Figuras 54 A y 54 B) presentan la señal que corresponde a carbonatos. En cambio, se puede observar que luego del tratamiento en  $\text{SO}_2$  el pico del C 1s del carbonato desaparece.



**Fig. 54.** Variación de la región C 1s – K 2p de XPS para catalizadores Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>: (A) calc. a 800°C y tratado en aire húmedo a 800°C durante 30 h; (B) calc. a 800°C y tratado en aire húmedo a 800°C durante 90 h y (C) calc. a 400°C y trat. en aire + SO<sub>2</sub> durante 90 h.

Los espectros de XPS en la región O 1s para los catalizadores tratados en SO<sub>2</sub> (Figura 55) fueron ajustados para analizar las proporciones de las diferentes especies de oxígeno presentes en cada catalizador, asignándose la energía de enlace de 529 eV al oxígeno de la red del óxido, y asignándose la energía de enlace de 531.6 eV al oxígeno de especies sulfato (24, 26). En la Tabla 4 se muestran los resultados del ajuste de los espectros. Para el CeO<sub>2</sub> tratado 8 horas en SO<sub>2</sub>, ambos picos están en similar proporción, mientras que para K(7)/CeO<sub>2</sub> tratado 14 horas en SO<sub>2</sub>, la intensidad del pico de mayor energía de enlace (sulfato) es el 84 % de la señal total. En el caso del catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> tratado 90 horas en SO<sub>2</sub>, el único pico observado corresponde a sulfato superficial, y no se detectaron señales provenientes de óxidos. Las diferentes proporciones de oxígenos (oxígeno de red de óxidos y oxígeno en sulfatos) reportados en la Tabla 4 están relacionados con los diferentes tiempos de tratamiento en SO<sub>2</sub>.



**Fig. 55.** Espectros de XPS de la región O1s para los sólidos calc. a 400°C después de tratamientos en SO<sub>2</sub>. Sólidos y horas de tratamiento: K(7)/CeO<sub>2</sub> (14 h), CeO<sub>2</sub> (8 h) y Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> (90 h).

El incremento de las relaciones superficiales O/Ce con la sulfatación mostrado en la Tabla 3 concuerda con la formación de sulfatos sobre la superficie catalítica. El análisis de los datos de las energías de enlace para el O 1s indica que la formación de sulfatos ocurre con desaparición de los carbonatos, según los resultados de los espectros de XPS del C 1s (Fig. 54), donde el pico asignado a CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> desaparece. Esto indica que los sulfatos superficiales fueron formados a esta temperatura a partir de carbonatos. Por ejemplo, el SO<sub>2</sub> podría reaccionar a través de la siguiente reacción:

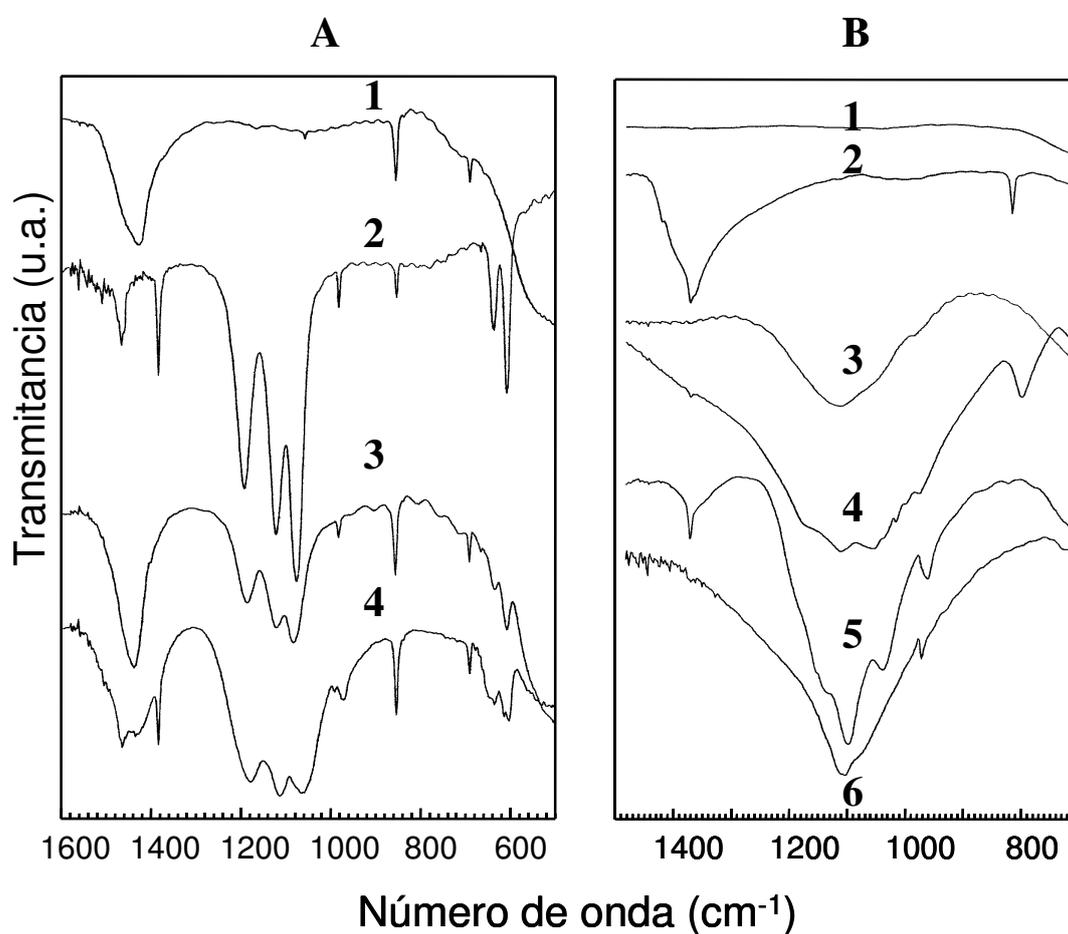


para el catalizador que contiene Ba. Esta reacción también indica que el efecto del SO<sub>2</sub> sería diferente al estar presente el CO<sub>2</sub> en la fase gas, probablemente aumentando la resistencia a la formación de sulfatos debido a la competencia entre ambos componentes (SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>). Los resultados de DRX indican que los sulfatos están altamente dispersos. Luego, la formación de sulfatos es un proceso que, al menos en la escala de tiempo usada (hasta 90 horas) ocurre sólo sobre la superficie del soporte. En el caso del Ba, los resultados indican que el sulfato se dispersa fácilmente sobre la superficie catalítica, ya que el BaCO<sub>3</sub> está presente como grandes partículas en el catalizador fresco, mientras que luego de la sulfatación, se observa una señal muy débil mediante DRX y ningún pico de carbonato es detectado por XPS, lo cual podría ser explicado por la dispersión del sulfato de bario.

La Tabla 5 muestra las frecuencias vibracionales de IR para sulfatos detectados en las muestras tratadas en SO<sub>2</sub>. La Figura 56 B muestra el espectro de IR del CeO<sub>2</sub> y del K(7)/CeO<sub>2</sub>, frescos y tratados con SO<sub>2</sub>. También se incluyeron los espectros del Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y del K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para comparación. El sólido K(7)/CeO<sub>2</sub> fresco muestra las bandas características de nitratos a 1384 cm<sup>-1</sup> y 826 cm<sup>-1</sup> (Tabla 5). El K(7)/CeO<sub>2</sub> sulfatado muestra los picos que corresponden a K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 1120, 980 y 620 cm<sup>-1</sup> (esta última señal no aparece en la Figura 56 B debido al rango mostrado) y también se observa la contribución de las señales del KNO<sub>3</sub>. Una banda ancha en la región 1000-1200 cm<sup>-1</sup> puede corresponder a la formación de Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> volumétrico, como lo sugiere el espectro mostrado en la Figura 56 B para este compuesto. Por lo tanto, durante el tratamiento con SO<sub>2</sub> tanto potasio como cerio reaccionan para formar sulfatos de potasio y de cerio respectivamente. La muestra de CeO<sub>2</sub> puro tratada con SO<sub>2</sub> muestra bandas en la misma región que Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (principal banda ancha en la región 1000-1200 cm<sup>-1</sup>). Waqif et al. (27) también encontraron la formación de sulfato de cerio superficial y volumétrico cuando el CeO<sub>2</sub> fue tratado en presencia de SO<sub>2</sub> en exceso de O<sub>2</sub> a 400°C. La Figura 56 A muestra los espectros de IR para Ba(22)/CeO<sub>2</sub> fresco y tratado en SO<sub>2</sub>. Es evidente que la muestra tratada en SO<sub>2</sub> forma BaSO<sub>4</sub>. También aparecen las bandas a 1437, 1059, 858 y 694 cm<sup>-1</sup> correspondientes al BaCO<sub>3</sub>, tanto en la muestra fresca como en la sulfatada (Figura 56 A).

**Tabla 5.** Frecuencias vibracionales características de IR

Especies	Frecuencias vibracionales IR (cm <sup>-1</sup> )
BaCO <sub>3</sub>	1437 (s), 1059 (w), 858 (m), 694 (m)
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1416 (s), 1358 (s), 818 (m), 730 (m)
KNO <sub>3</sub>	1433 (sh), 1384 (s), 1354 (sh), 1273 (sh), 826 (m)
BaSO <sub>4</sub>	1470 (m), 1190 (s), 1130 (s), 1080 (s), 980 (w), 860 (w), 640 (m), 610 (s)
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1120 (s), 980 (w), 620 (s)

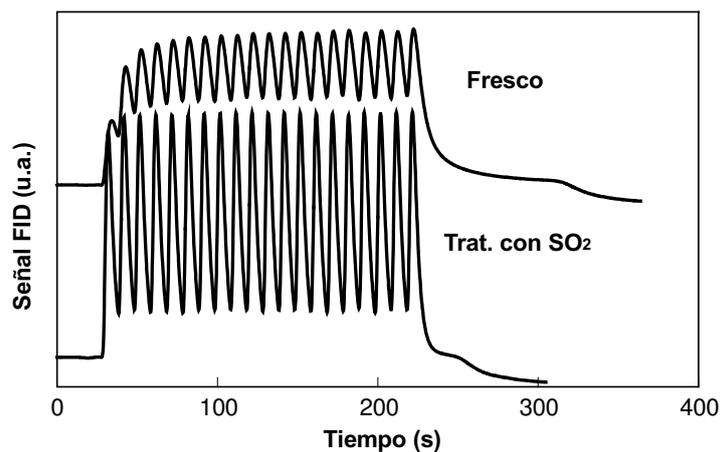


**Fig. 56.** Espectros de IR de (A) (1) Ba(22)/CeO<sub>2</sub>; (2) BaSO<sub>4</sub>; (3) Ba(22)/CeO<sub>2</sub> trat. SO<sub>2</sub>; (4) Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> trat. SO<sub>2</sub> y (B) (1) CeO<sub>2</sub>; (2) K(7)/CeO<sub>2</sub>; (3) CeO<sub>2</sub> trat. SO<sub>2</sub>; (4) Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; (5) K/CeO<sub>2</sub> trat. SO<sub>2</sub>; (6) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

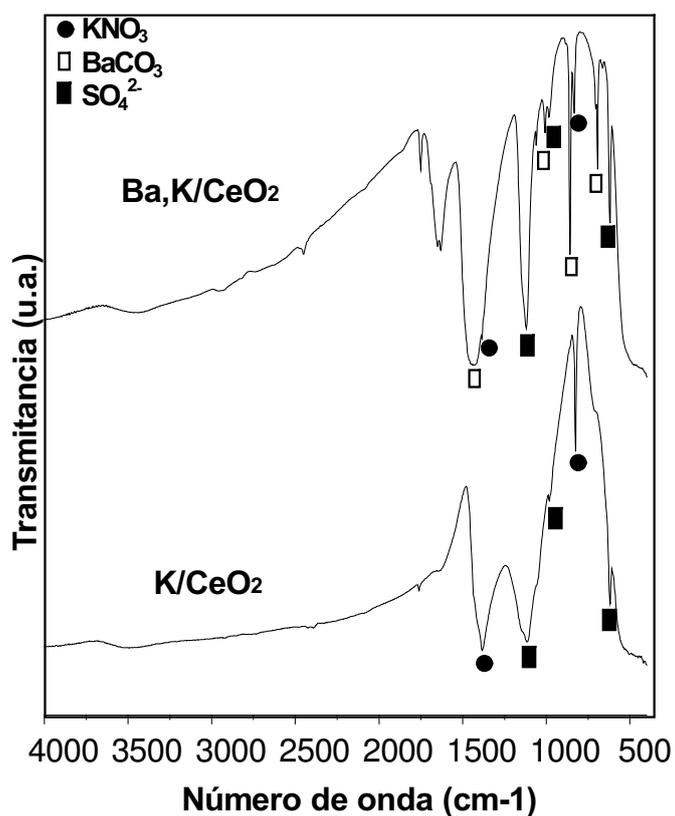
En el caso del sólido Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> tratado en SO<sub>2</sub> (Figura 56 A) las señales a 620, 980 y 1120 cm<sup>-1</sup> indican la presencia de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. También se observan claramente las señales del BaSO<sub>4</sub> (Tabla 5). Notar también que la región 900-1200 cm<sup>-1</sup>, característica de  $\nu_{S-O}$  (28), es más ancha que el espectro del BaSO<sub>4</sub> o del Ba(22)/CeO<sub>2</sub> tratado en SO<sub>2</sub>. Según Lercher y col. (29), las señales a 1060 y 1120 cm<sup>-1</sup> podrían ser asignadas a especies sulfatos superficiales. En la misma línea, las bandas que aparecen en la región 1420-1350 cm<sup>-1</sup> podrían ser asignadas a vibraciones superficiales S=O en sulfatos covalentes, como fue reportado por Kustov y col. (28). Los resultados mostrados en la Figura 56 claramente indican que en Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> se forman sulfatos de bario, de potasio y de cerio luego del tratamiento con SO<sub>2</sub> a 400°C. Estos resultados correlacionan con los estudios superficiales previamente mostrados.

La Figura 57 muestra los resultados de las experiencias de pulsos de CO<sub>2</sub> inyectados sobre el catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> fresco y sobre el sulfatado. Se observa claramente que el catalizador luego de ser sulfatado pierde su capacidad de interacción con CO<sub>2</sub>. Ambos catalizadores, fresco y sulfatado, tienen aproximadamente la misma superficie específica (Tabla 1), por lo tanto, el aumento de la amplitud de los pulsos luego del tratamiento con SO<sub>2</sub> refleja indudablemente la pérdida de la capacidad del catalizador para interaccionar con el CO<sub>2</sub>. La formación de sulfatos saca ambas funciones activas del ciclo catalítico. El Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> no es buen componente rédox, y el K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tiene una capacidad para interaccionar con el CO<sub>2</sub> mucho menor, como fue mostrado en la experiencia de pulsos de CO<sub>2</sub>, y por lo tanto se inhibe el camino de reacción que involucra intermediarios tipo carbonato. El resultado de estos cambios es una dramática disminución de la actividad catalítica.

El estudio de la estabilidad frente al azufre, también se llevó a cabo usando una corriente de SO<sub>2</sub> más diluída, con el objeto de acercar el análisis a las concentraciones que realmente existen en los gases de escape de motores diesel. Los catalizadores K(7)/CeO<sub>2</sub> y Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> se sometieron a un tratamiento con SO<sub>2</sub> de 100 ppm, en lugar de los 1000 ppm con que se realizaron los tratamientos anteriores. La Figura 58 muestra los espectros de IR de los catalizadores mencionados luego de ser tratados 40 horas con 50 cc/min de una corriente de 100 ppm de SO<sub>2</sub> en aire a 400°C. Las señales que se observan más claramente son las del K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1020, 980 y 620 cm<sup>-1</sup>), aunque aún se observan las señales del KNO<sub>3</sub> (1384 y 826 cm<sup>-1</sup>). La Figura 59 muestra los perfiles de TPO para los

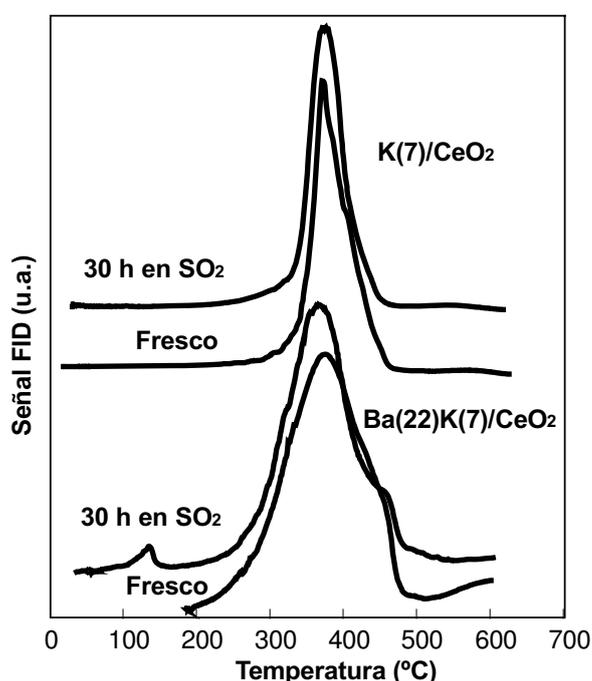


**Fig. 57.** Pulsos de  $\text{CO}_2$  a  $500^\circ\text{C}$  para  $\text{Ba}(22)\text{K}(7)/\text{CeO}_2$  calc. a  $400^\circ\text{C}$ . Tratamientos: fresco y tratado en  $\text{SO}_2$  durante 90 h.



**Fig. 58.** Espectros de IR para  $\text{K}(7)/\text{CeO}_2$  y  $\text{Ba}(22)\text{K}(7)/\text{CeO}_2$  tratados en  $\text{SO}_2$  a  $400^\circ\text{C}$  (40 h, 100 ppm, 50 ml/min).

catalizadores frescos y para los mismos luego del tratamiento en  $\text{SO}_2$ . Se observa que no hay desactivación. Seguramente, la cantidad de sitios activos K-Ce perdidos por sulfatación todavía no es tan grande como para desactivar al catalizador. Esto indicaría que, en las condiciones reales, donde la velocidad espacial para el  $\text{SO}_2$  es menor aún que los valores usados en estos ensayos, el catalizador no se desactivará tan rápidamente, ya que, tardará más tiempo en formar sulfatos, y una vez formados, transcurriría otro lapso de tiempo adicional hasta que la cantidad de sulfatos formados sea suficiente como para desactivar al catalizador.



**Fig. 59.** Perfiles de TPO para catalizadores  $\text{K}(7)/\text{CeO}_2$  y  $\text{Ba}(22)\text{K}(7)/\text{CeO}_2$  frescos y trat. en  $\text{SO}_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (40 h, 100 ppm, 50 ml/min).

#### 4.3.5.1 Antecedentes acerca de la regeneración del catalizador envenenado con $\text{SO}_2$

Hilaire y col. (48) estudiaron el efecto del envenenamiento con  $\text{SO}_2$  sobre una serie de catalizadores de Pd soportados sobre  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . El envenenamiento de estos catalizadores de tres vías por  $\text{SO}_2$  ocurre principalmente a través de la formación de especies sulfato sobre el componente que almacena oxígeno (*oxygen storage component*). Estas especies sulfato pueden sufrir oxidación y reducción en el mismo rango de

temperatura que el observado para los soportes  $\text{CeO}_2$  y  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ; sin embargo, la velocidad de transferencia de oxígeno, medida por oxidación y velocidades de reacción de water-gas-shift es significativamente menor debido a la presencia de especies sulfato. El envenenamiento con azufre impide que el  $\text{CeO}_2$  pueda transferir oxígeno al metal, de tal modo que sólo se observa la función Pd. Las propiedades de oxidación-reducción del  $\text{CeO}_2$  probablemente permiten que el  $\text{SO}_2$  sea oxidado a grupos sulfato sobre la superficie del  $\text{CeO}_2$ , y estos grupos sulfato bloquean la transferencia de oxígeno o impiden la oxidación y reducción del  $\text{CeO}_2$ . En este trabajo se encontró que el catalizador envenenado puede reestablecer su estado inicialmente activo en aire, pero sólo arriba de 950 K. La reducción a alta temperatura puede reactivar los catalizadores soportados sobre  $\text{CeO}_2$  a menores temperaturas, pero no debajo de los 700 K.

Luo y col. (49) estudiaron las especies formadas por exposición a  $\text{SO}_2$  del catalizador Pd/ $\text{CeO}_2$  bajo varias condiciones. Para la adsorción de  $\text{SO}_2$  entre 298 y 473 K, una especie molecular  $\text{SO}_2$  se adsorbe sobre la superficie, posiblemente como un sulfito superficial, y esta especie se convierte a sulfato arriba de 473 K. La exposición de Pd/ $\text{CeO}_2$  arriba de 473 K en presencia de  $\text{O}_2$  resulta en la formación de sulfatos volumétricos. Estos sulfatos se descomponen para formar  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  durante TPD en He, con picos de  $\text{O}_2$  y  $\text{SO}_2$  a 1023 K asignados a sulfatos de  $\text{Ce}^{+4}$  y picos a 1123 K asignados a sulfatos de  $\text{Ce}^{+3}$ . Cuando el  $\text{H}_2$  está presente en el gas carrier de TPD, los sulfatos son reducidos y una significativa fracción de azufre es removida como  $\text{H}_2\text{S}$ , con el resto permaneciendo como  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ . Cuando CO está presente en el gas carrier de TPD, todos los sulfatos son reducidos a  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ , con formación simultánea de  $\text{CO}_2$ . La formación de  $\text{CO}_2$  a partir de la reducción de los sulfatos ocurre en el mismo rango de temperatura que la producción de  $\text{CO}_2$  a partir de la reducción del Pd/ $\text{CeO}_2$ , excepto que se forma más  $\text{CO}_2$  a partir del catalizador envenenado con  $\text{SO}_2$ .

Luo y col. (50): Los sulfatos se reducen fácilmente a  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ , que en cambio puede ser reoxidados fácilmente a sulfato, explicando el incremento aparente en la OSC que es observado en estudios de pulsos  $\text{CO-O}_2$  de catalizadores envenenados con  $\text{SO}_2$ . Bajo condiciones oxidantes, el sulfato es estable hasta aproximadamente 1073 K, arriba de esa temperatura se descompone a  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ . Cuando el sulfato es reducido en  $\text{H}_2$ , se forma algo de  $\text{H}_2\text{S}$  junto con  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ .

#### 4.3.5.2 Ensayos preliminares de regeneración

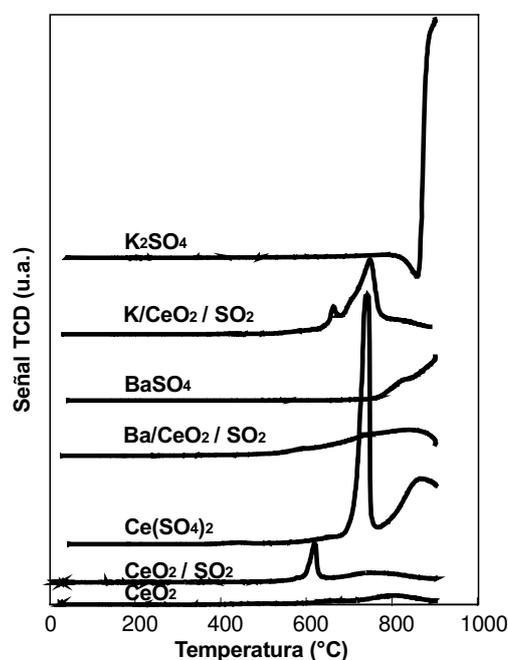
Con el propósito de intentar regenerar el catalizador, se trató al mismo con un agente reductor para eliminar los sulfatos. Previamente, se sometieron a estos ensayos los componentes individuales del catalizador. Los ensayos de reducción se llevaron a cabo mediante Reducción a Temperatura Programada (TPR) usando una corriente de 5%v/v de H<sub>2</sub> en Ar. La Figura 60 muestra los perfiles de TPR para CeO<sub>2</sub>, Ba(22)/CeO<sub>2</sub> y K(7)/CeO<sub>2</sub>, todos ellos frescos y sulfatados durante 30 horas, y para Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub> y K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, como referencia.

En los perfiles de TPR de todas las muestras tratadas con SO<sub>2</sub> se observa la aparición de picos a altas temperaturas (mayores de 600°C). En el rango de temperaturas mostrado se observan dos picos para el K/CeO<sub>2</sub> sulfatado. Es probable que en un primer paso los sulfatos se están reduciendo a sulfitos, y en un segundo paso se estén reduciendo estos últimos. Las posibles transformaciones serían las siguientes:

Primer pico de reducción:

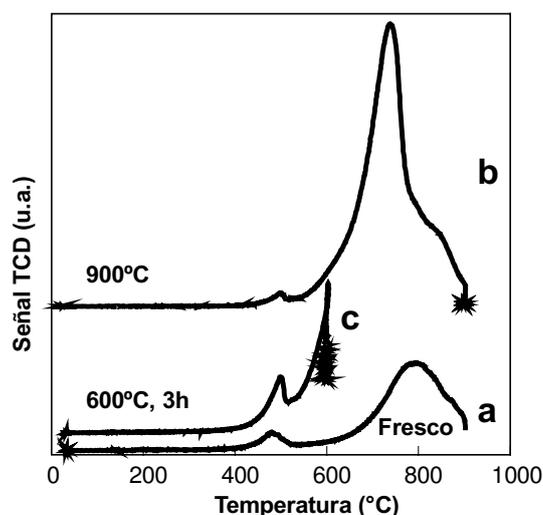


Segundo pico de reducción:



**Fig. 60.** Perfiles de TPR de los sólidos mostrados en la figura .

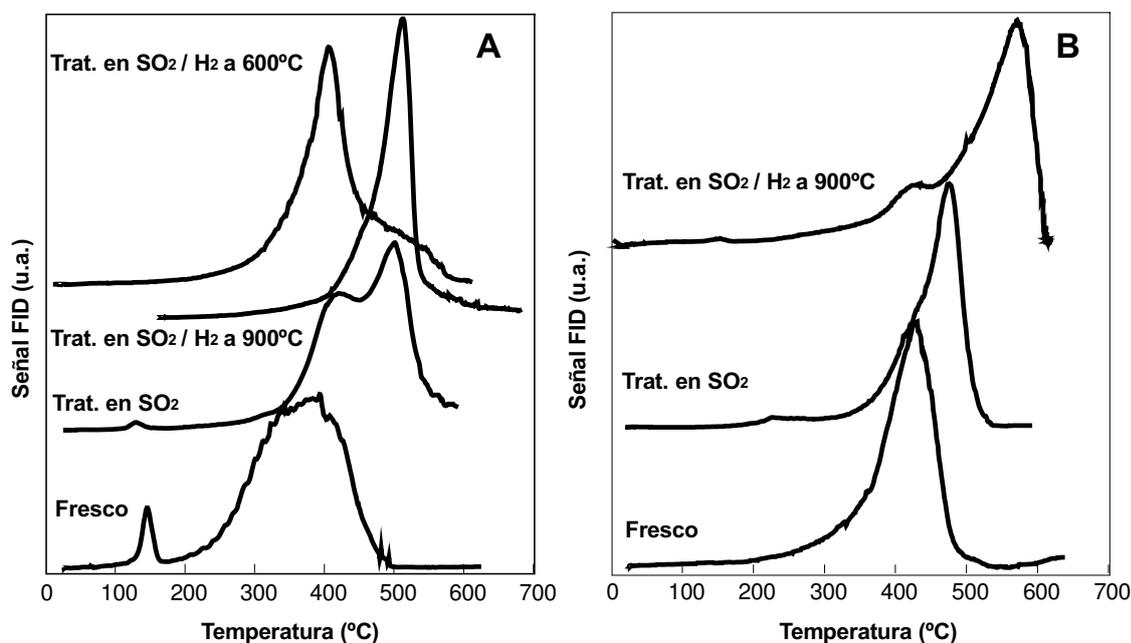
Mas allá del mecanismo de reducción de los sulfatos, se observa que se hace necesario usar temperaturas superiores a 600°C para conseguir algún efecto con este tratamiento. Un catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> sulfatado fue sometido a dos ensayos de reducción con H<sub>2</sub> diluído (como los realizados con los componentes individuales del catalizador recién mostrados). En uno de ellos se lleva hasta 600°C y se mantiene esta temperatura durante tres horas. En el otro, se lleva hasta 900°C. En la Figura 61 se muestran los perfiles de TPR para estos dos ensayos y para el catalizador fresco, para comparación.



**Fig. 61.** Perfiles de TPR de (a) Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>; (b) Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> trat. e SO<sub>2</sub>, T<sub>final</sub> = 900°C y (c) Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> trat. e SO<sub>2</sub>, T<sub>final</sub> = 600°C (3 h).

La Figura 62 muestra los perfiles de TPO para el catalizador sulfatado y para el mismo luego de realizar los dos ensayos de TPR. El catalizador sulfatado presenta dos máximos de TPO: 422°C y 502°C. Luego del tratamiento de reducción a 900°C el catalizador presenta un único máximo a 506°C. Es decir que la actividad es incluso inferior a la del catalizador sulfatado, sin tratamiento reductor. Se debe tener en cuenta que la temperatura tan alta usada en esta etapa, aún cuando se reduzcan todos los sulfatos, conducirá a una desactivación térmica, tal como se mostró más arriba. El tratamiento de reducción a 600°C, en cambio, condujo a un único máximo en el perfil de TPO a 408°C. Es decir que este tratamiento sí condujo a un catalizador más activo que el catalizador sulfatado de partida, aunque no tan activo como el catalizador fresco. Los espectros de IR para los catalizadores sometidos a ambos tratamientos de reducción (no mostrados) siguen mostrando las señales de sulfatos. Sin embargo, es posible que los mismos se estén

reduciendo parcialmente, y que al hacerlo, se recuperen sitios de actividad sinérgica de modo que la reacción ocurra por completo en dichos sitios, mediante formación de intermediarios tipo carbonato.



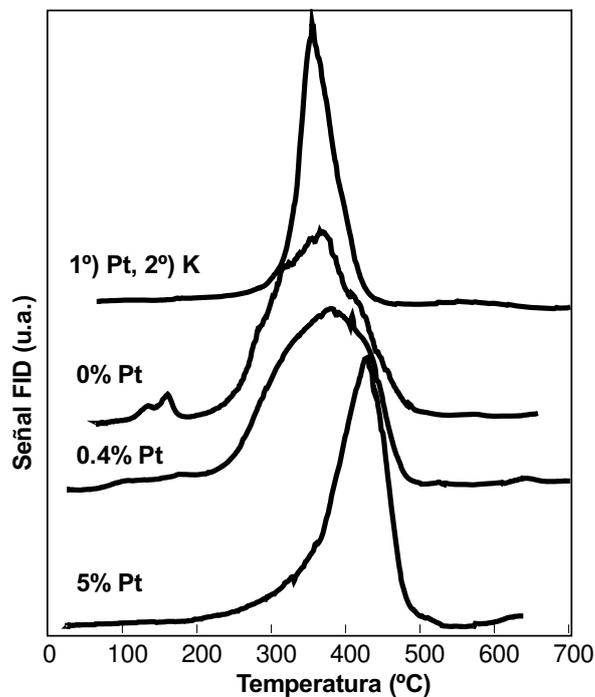
**Fig. 62.** Perfiles de TPO de catalizadores frescos, trat. en  $\text{SO}_2$  y trat. en  $\text{SO}_2$  y luego en  $\text{H}_2/\text{He}$  para (A.)  $\text{BaK}/\text{CeO}_2$  y (B)  $\text{BaKPt}/\text{CeO}_2$ .

En línea con los intentos de reducir a los sulfatos formados, se preparó un catalizador con Pt, teniendo en mente que el Pt facilitará la quimisorción disociativa del  $\text{H}_2$  y así facilitaría la reducción a menor temperatura. Una vez preparado el catalizador  $\text{Ba}(22)\text{K}(7)\text{Pt}(5)/\text{CeO}_2$ , se le realizó el mismo tratamiento en  $\text{SO}_2$  y el mismo ensayo de TPR que al catalizador sin Pt. La Figura 62 muestra los perfiles de TPO para el catalizador sin Pt (A) y con Pt (B). En cada uno de los casos se muestran los perfiles para el catalizador fresco, el mismo sulfatado, y el sulfatado y sometido a TPR. Por un lado se observa que el catalizador con Pt es menos activo que el catalizador sin Pt. Observar que  $T_{\text{Máx sin Pt}} = 382^\circ\text{C}$  mientras que  $T_{\text{Máx con Pt}} = 415^\circ\text{C}$ . Por otro lado se observa que el porcentaje de desactivación luego del mismo tratamiento con  $\text{SO}_2$  es mayor para el catalizador con Pt que para el catalizador sin Pt. La diferencia entre los máximos de TPO para el catalizador fresco y para el sulfatado ( $T_{\text{Máx sulf.}} - T_{\text{Máx fresco}}$ ) es de  $40^\circ\text{C}$  para el

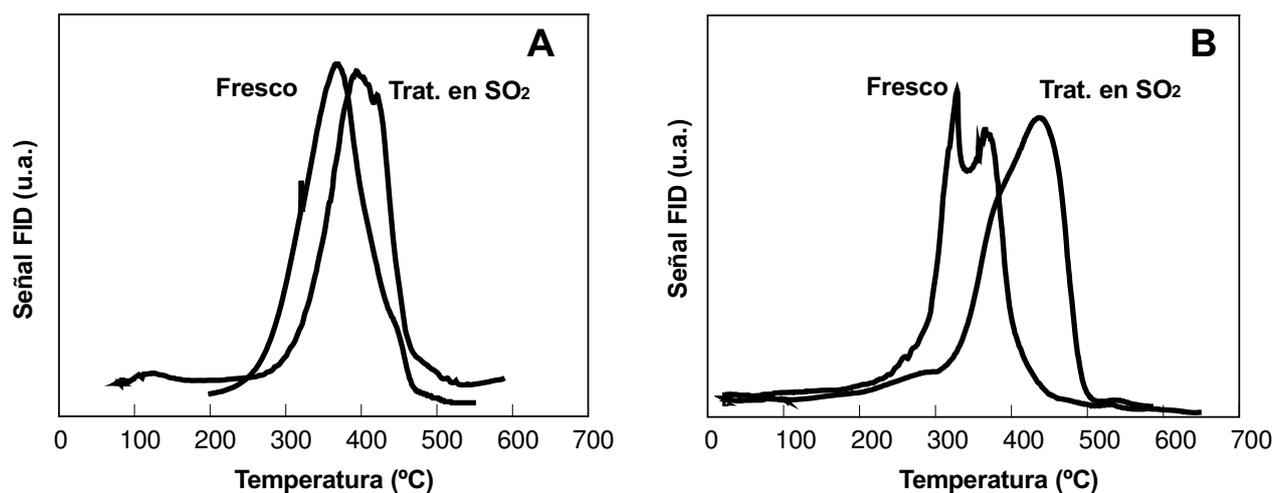
catalizador con Pt, y de aproximadamente 30°C para el catalizador sin Pt. Finalmente, se observa que luego del tratamiento con H<sub>2</sub>, el catalizador con Pt resulta totalmente desactivado. Por lo tanto, el agregado de Pt al catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>, no produjo el resultado esperado, y condujo a un catalizador menos activo que el original. Es muy probable que la forma en que se preparó el catalizador con Pt, y el alto contenido del metal, sean la causa de la menor actividad inicial del catalizador. Para analizar el efecto de la preparación y de la carga de Pt, se preparó el mismo catalizador con una carga menor de Pt (0.4%) y se preparó otro catalizador (en este caso sin Ba) mediante impregnaciones sucesivas, agregando primero el Pt y luego el K. La Figura 63 muestra los perfiles de TPO para los catalizadores Ba(22)K(7)Pt(x)/CeO<sub>2</sub> con  $x = 0, 0.4$  y 5, preparados por coimpregnación, y para el catalizador K(7)Pt(0.4)/CeO<sub>2</sub> preparado por impregnaciones sucesivas. En primer lugar y comparando los catalizadores preparados por coimpregnación, se observa que al aumentar la carga de Pt el catalizador es menos activo. De todos modos, se observa que cuando la carga de Pt es baja (0.4%) los catalizadores con y sin Pt no presentan actividades muy diferentes. En segundo lugar, se observa que cuando se prepara el catalizador agregando primero el Pt y luego el K, el mismo resulta más activo que cuando se lo prepara por coimpregnación. Por lo tanto, la menor actividad del catalizador con 5% de Pt es causada por un lado, por la cobertura del CeO<sub>2</sub> por parte del platino, y por otro debido a la interacción entre el K y el Pt durante la etapa de impregnación.

Otra opción que se ensayó a los fines de disminuir la desactivación del catalizador, fue agregarle al mismo un elemento capaz de funcionar como trampa de SO<sub>2</sub>. Así, se preparó un catalizador con Ni, que es conocido como un compuesto que interacciona con el azufre, motivo por el cual es usado en los lechos de retención de azufre. La Figura 64 muestra los perfiles de TPO para el catalizador sin Ni (Fig. 64A) y para el catalizador con Ni (Fig. 64B). En ambos casos se muestran los perfiles de TPO para los catalizadores fresco y sulfatado. El catalizador preparado con Ni resultó ser tan activo como el catalizador preparado sin Ni. Pero luego del mismo tratamiento con SO<sub>2</sub>, el catalizador con Ni presentó un mayor porcentaje de desactivación. Se debe tener en cuenta que al agregar otro componente en la formulación del catalizador (Pt, Ni, etc), una fracción adicional del soporte es cubierta, dejando una superficie considerablemente menor para interaccionar

con el K y generar el necesario efecto sinérgico. Por este motivo, una pequeña desactivación, sumada a la cobertura del soporte por parte del nuevo componente, conduce a un efecto más notable en la actividad.



**Fig. 63.** Perfiles de TPO de catalizadores Ba(22)K(7)Pt(x)/CeO<sub>2</sub>. Influencia del orden de impregnaciones y del contenido de Pt.



**Fig. 64.** Perfiles de TPO de catalizadores frescos y trat. en SO<sub>2</sub>. Catalizadores: (A) Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> y (B) Ba(22)K(7)Ni(20)/CeO<sub>2</sub>.

### ***Conclusiones acerca de la estabilidad del catalizador BaK/CeO<sub>2</sub>***

El catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> es estable frente a tratamientos térmicos de hasta 830°C. Para mayores temperaturas de tratamiento (850°C), el catalizador se desactiva. Las causas de desactivación son: pérdida de K por volatilización y formación de una estructura perovskita BaCeO<sub>3</sub>, la cual disminuye la disponibilidad en la superficie del CeO<sub>2</sub> con sus propiedades redox. Ambas pérdidas conducen a un desbalance de las funciones catalíticas.

Frente a aire húmedo a 400°C, el catalizador es estable. Aunque el catalizador calcinado a 800°C y tratado en aire húmedo a 800°C se desactiva. Las causas de la desactivación podrían ser, para tratamientos más cortos (30 horas) la pérdida superficial de K y además, para tratamientos más largos (90 horas), una profunda reorganización superficial, que conduciría a un desbalance de las funciones catalíticas (elevada relación K/Ce).

Los ensayos de simulación de arranque en frío (tratamiento en agua líquida a temperatura ambiente) fueron muy promisorios, ya que el catalizador presentó una leve desactivación teniendo en cuenta la severidad del tratamiento. La pérdida de actividad fue ocasionada probablemente por una eliminación selectiva de K en la superficie externa del catalizador.

Luego de tratar al catalizador durante 2 horas en flujo de 10% de CO<sub>2</sub> y aprox. 3% de H<sub>2</sub>O el catalizador no se desactiva.

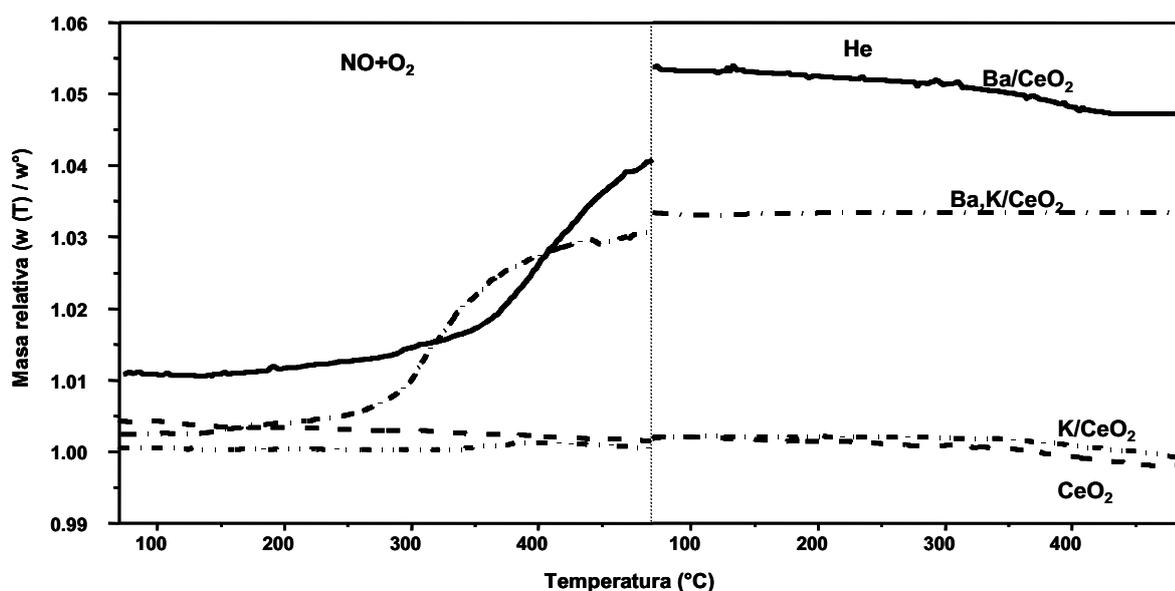
En presencia de altas velocidades espaciales de SO<sub>2</sub> (altos caudales y altas concentraciones) el catalizador se desactiva con formación de sulfatos de bario, de potasio y de cerio. Los motivos de la desactivación son la pérdida de las funciones del K (movilidad y actividad) y la pérdida de la propiedad “buffer de O” que presenta el CeO<sub>2</sub>. A su vez, se pierde la capacidad de formar intermediarios tipo carbonato, la cual podría estar relacionada con el K o con la presencia de K y CeO<sub>2</sub> actuando sinérgicamente.

Con respecto a los intentos de regeneración, ninguno de los intentos resultó satisfactorio: reducción con H<sub>2</sub> diluido, agregado de Pt para mejorar las propiedades de reducibilidad y agregado de Ni para actuar como trampa de SO<sub>2</sub>. Los ensayos mostrados fueron preliminares y cada una de las alternativas merece una mayor investigación.

Finalmente, el catalizador presenta buena actividad en presencia de aproximadamente 12% de agua en el gas carrier y en presencia de 10% de CO<sub>2</sub> en el gas carrier.

#### 4.3.6 Interacción del catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> con NO<sub>x</sub>

Previamente en el grupo de trabajo, se estudió la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> de los sólidos CeO<sub>2</sub>, K/CeO<sub>2</sub>, Ba/CeO<sub>2</sub> y BaK/CeO<sub>2</sub> (30). Se llevaron a cabo los estudios gravimétricos que se describen a continuación. Después de saturar cada sólido en NO + O<sub>2</sub> a 70°C, (1) la muestra se calentó en el mismo flujo hasta 490°C a 5°/min, (2) se enfrió en el mismo flujo hasta 70°C, (3) se calentó en flujo de He hasta 490°C, y (4) se enfrió en He hasta 70°C. La Figura 65 muestra los cambios de peso para los diferentes sólidos, debidos a la adsorción de NO + O<sub>2</sub>. El CeO<sub>2</sub> adsorbe una cierta cantidad de NO<sub>x</sub> a 70°C, y el agregado de bario al CeO<sub>2</sub>, ocasiona una mayor adsorción de NO<sub>x</sub> a esta baja temperatura (notar el valor inicial en la Fig. 65). La presencia de potasio provoca el efecto contrario. Parecería ser que el potasio cubre la superficie del CeO<sub>2</sub>, evitando que el mismo adsorba.



**Fig. 65.** Adsorción de NO<sub>x</sub> en microbalanza para el sistema Ba,K/CeO<sub>2</sub>. Alimentación gaseosa: NO (4%) y O<sub>2</sub> (18%) (balance en He). (30)

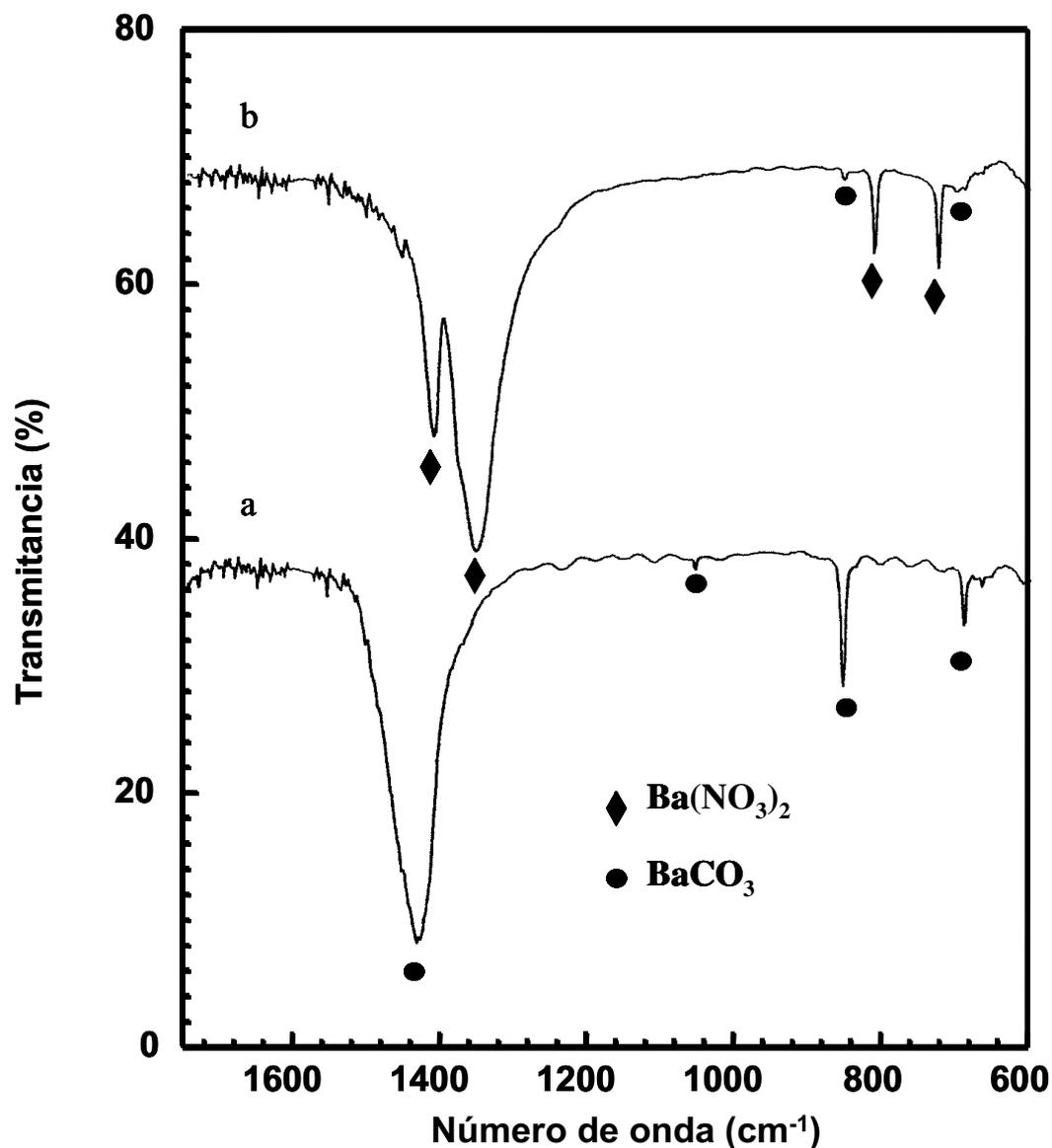
El Ba/CeO<sub>2</sub> presenta un importante incremento de peso durante el calentamiento en NO + O<sub>2</sub>, y el peso final permanece casi constante durante el tratamiento en He, sugiriendo la incorporación no reversible de NO<sub>x</sub> al sólido. También se observó que al aumentar la carga de Ba aumenta la capacidad de adsorción de NO<sub>x</sub>. Sin embargo, si la alimentación de NO + O<sub>2</sub> se cambia a NO, la capacidad de almacenamiento disminuye drásticamente (resultados no mostrados).

Para considerar el efecto del  $\text{NO}_2$ , se realizaron las mismas experiencias, con la diferencia de que la mezcla de  $\text{NO} + \text{O}_2$  se hizo pasar a través de un lecho de  $\text{Pt}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  antes de ingresar a la microbalanza. Es conocido que el Pt cataliza la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$ . En esta ocasión particular, la cantidad de  $\text{NO}_2$  almacenado y el perfil de cambio de peso fueron comparables con aquellos obtenidos con la corriente de  $\text{NO} + \text{O}_2$ . Estos resultados sugieren que la especie  $\text{NO}_x$  adsorbida fue  $\text{NO}_2$ , la cual reaccionaría con el Ba para formar especies nitrato estables. El  $\text{CeO}_2$  actuaría como un catalizador de oxidación promoviendo la formación de  $\text{NO}_2$  para la corriente de  $\text{NO} + \text{O}_2$ . La relación  $\text{NO}_2/\text{NO}$  aguas abajo fue 1300. La presencia de  $\text{O}_2$ , entonces, mejora la capacidad de adsorción de  $\text{NO}_x$  debido a la formación de  $\text{NO}_2$  que es adsorbido en la superficie O---M conduciendo a la formación de especies nitrato. Además, el  $\text{NO}_2$  podría difundir a través de la partícula del catalizador produciendo compuestos nitrato volumétricos.

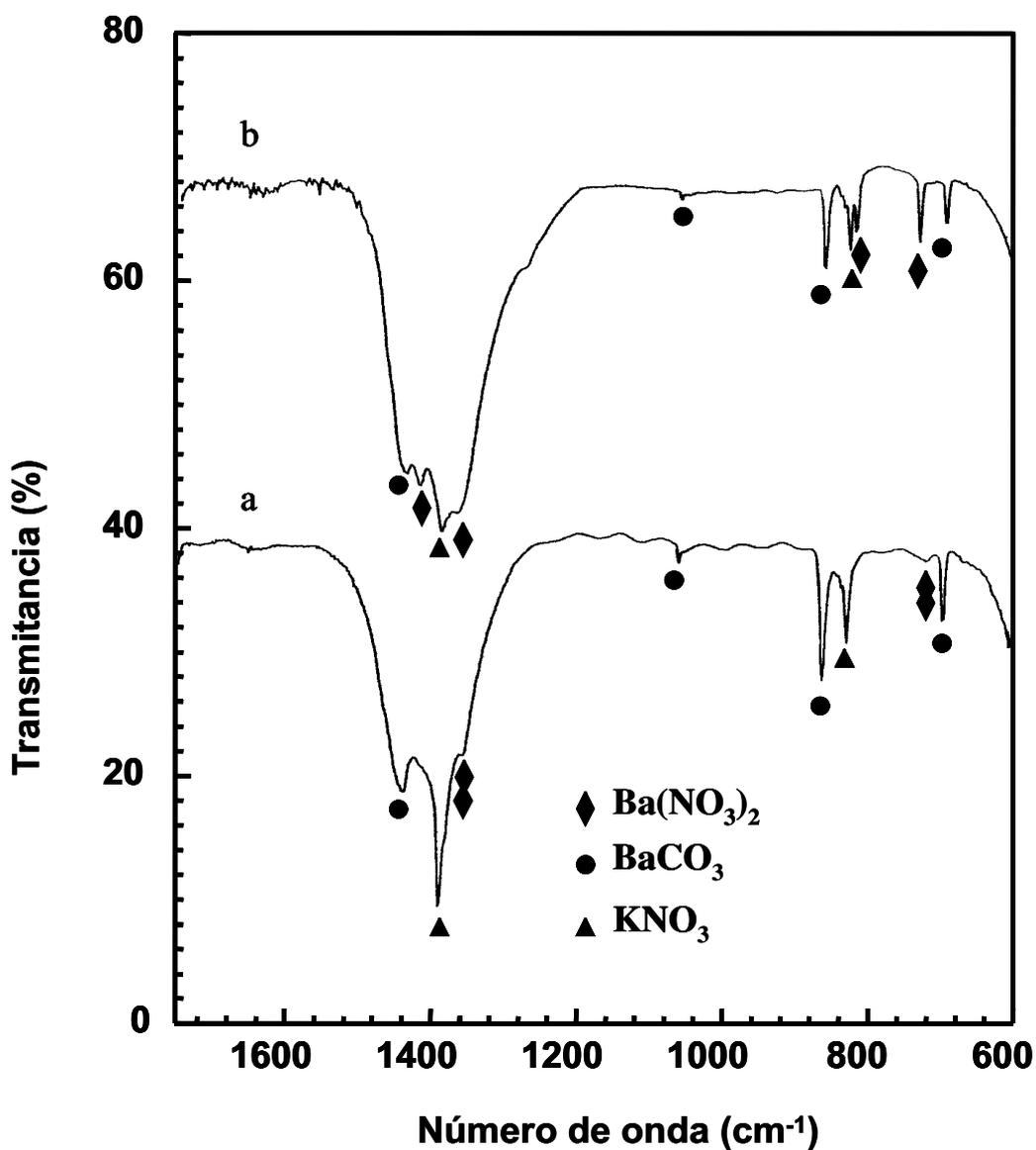
La muestra conteniendo potasio ( $\text{BaK}/\text{CeO}_2$ ) tiene un comportamiento similar, aunque no tan pronunciado. Su capacidad de almacenamiento es menor que la observada para el  $\text{Ba}/\text{CeO}_2$ . Tanto el bario como el potasio son capaces de interactuar con el  $\text{NO}_2$  formando especies nitrato. Pero el catalizador conteniendo potasio, se preparó justamente a partir de  $\text{KNO}_3$  como precursor, y como se mencionó anteriormente, el  $\text{KNO}_3$  no se descompuso durante la calcinación. Es por eso que el cambio de peso para el sólido  $\text{K}/\text{CeO}_2$  fue despreciable. De todos modos, y como se discutió anteriormente en este capítulo, en otra ocasión se observó mediante FTIR la presencia de compuestos tipo  $\text{K}_2\text{CO}_3$  superficiales, especialmente en el catalizador  $\text{BaK}/\text{CeO}_2$ . La formación del  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , seguramente estará favorecida por la descomposición del acetato de bario durante la calcinación del catalizador (recordar que se preparó por coimpregnación de los precursores de Ba y de K). Esto llevó a observar una mayor capacidad de almacenamiento para el  $\text{BaK}/\text{CeO}_2$  debido a que el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  puede adsorber  $\text{NO}_2$  formando  $\text{KNO}_3$ , como se verá más adelante.

Las Figuras 66 y 67 muestran los espectros de IR para los sólidos  $\text{Ba}/\text{CeO}_2$  y  $\text{BaK}/\text{CeO}_2$  frescos y después de ser tratados en la microbalanza con  $\text{NO}_x$ . El espectro de  $\text{Ba}/\text{CeO}_2$  fresco reveló la presencia de  $\text{BaCO}_3$ . Esta especie también fue detectada mediante DRX. Mientras que en el espectro de IR del sólido tratado en microbalanza, se observó la presencia de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  como fase principal, a pesar de que todavía se detectó

algo de  $\text{BaCO}_3$ . Es decir que el calentamiento en  $\text{NO} + \text{O}_2$  produce la siguiente transformación:  $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . El incremento de peso observado, se debe entonces a la diferencia de factores gravimétricos entre el  $\text{BaCO}_3$  y el  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Este compuesto final es estable durante el calentamiento en He hasta  $490^\circ\text{C}$ .



**Fig. 66.** Espectros de IR de  $\text{Ba}/\text{CeO}_2$  (a) fresco y (b) después de experiencia en microbalanza ( $\text{NO} + \text{O}_2$  seguido de tratamiento en He con calentamientos hasta  $490^\circ\text{C}$ , es decir, pasos 1-4). (30)



**Fig. 67.** Espectros de IR de BaK/CeO<sub>2</sub> (a) fresco y (b) después de experiencia en microbalanza (NO + O<sub>2</sub> seguido de tratamiento en He con calentamientos hasta 490°C, es decir, pasos 1-4). (30)

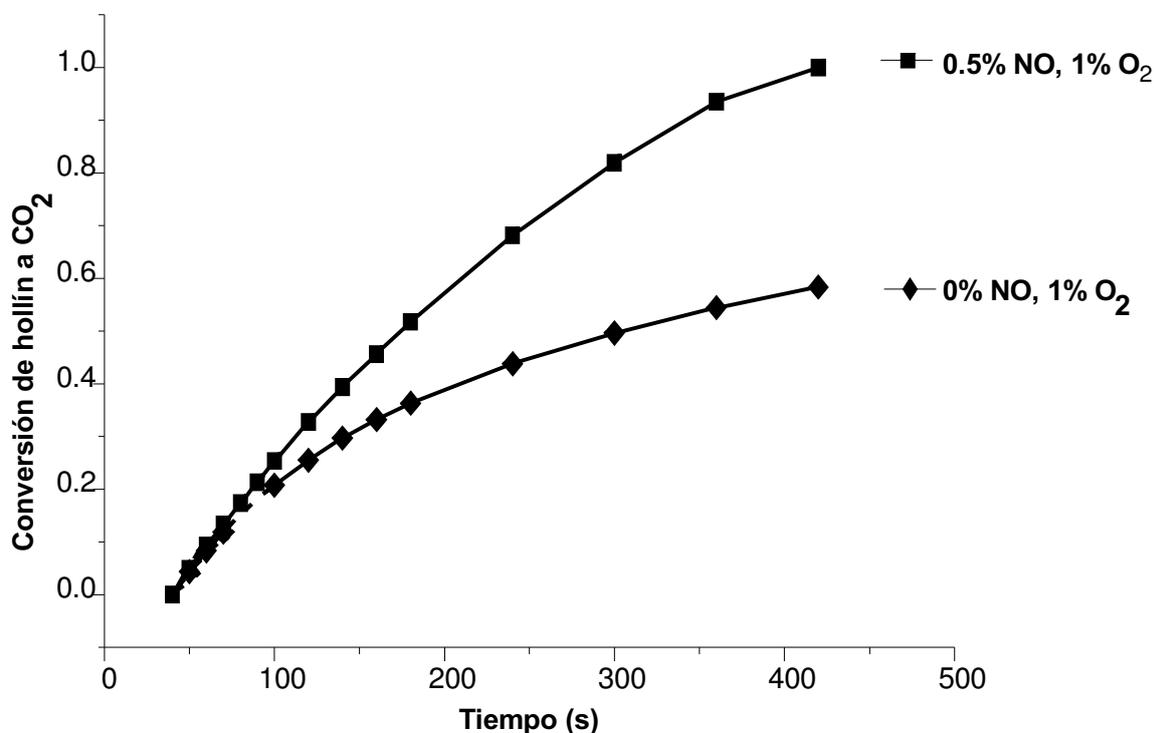
El espectro del catalizador K/CeO<sub>2</sub> usado en esta experiencia (no mostrado) confirmó que el KNO<sub>3</sub> está presente en la superficie causando una adsorción despreciable de NO<sub>2</sub>.

El espectro del BaK/CeO<sub>2</sub> (Figura 66) indicó la presencia de BaCO<sub>3</sub> y KNO<sub>3</sub>. Después del tratamiento en microbalanza, el espectro indicó la presencia de KNO<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y BaCO<sub>3</sub>. Los autores interpretaron que una fracción del BaCO<sub>3</sub> quedó ocluida por especies de potasio durante el tratamiento con NO + O<sub>2</sub>, siendo esta la principal causa del menor incremento de peso observado en comparación con el sólido Ba/CeO<sub>2</sub>.

#### 4.3.6.1 Actividad del catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> en presencia de NO<sub>x</sub>

##### 4.3.6.1.1 Experiencias isotérmicas en reactor de lecho fijo

Para analizar la actividad para la combustión del hollín en presencia de NO<sub>x</sub> se realizaron experiencias isotérmicas en un reactor de lecho fijo, donde se usaron concentraciones variables de O<sub>2</sub> en ausencia y en presencia de 0.5% de NO. Para realizar las experiencias se usó una mezcla de un catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> y hollín en proporción 20:1. El reactor cargado con la mezcla catalizador-hollín se llevó a 400°C en flujo de He. Al llegar a 400°C, se cambió el flujo de He por el flujo de NO + O<sub>2</sub>. La Figura 68 muestra experiencias realizadas fijando la concentración de O<sub>2</sub> en 1%.

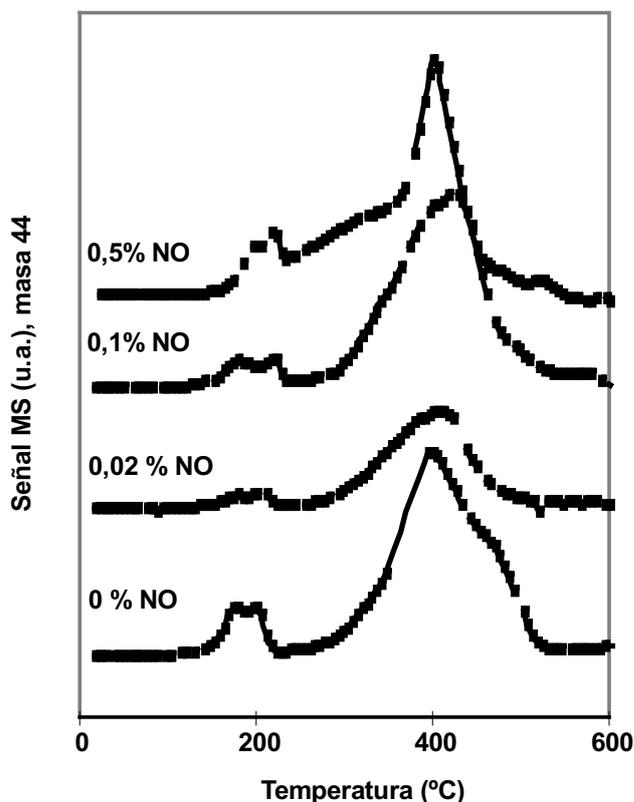


**Fig. 68.** Combustión de hollín con Ba(16)K(7)/CeO<sub>2</sub> a 400°C. Efecto de la presencia de NO. (44)

Se puede observar que existe un claro efecto beneficioso de la presencia de NO en la alimentación, lo cual es conocido. El NO en presencia de O<sub>2</sub> (y en función de la temperatura y de la presión parcial de O<sub>2</sub>) forma NO<sub>2</sub>, el cual es un oxidante mas fuerte que el oxígeno.. Anteriormente en este mismo capítulo, se analizó la factibilidad de que nitratos de bario y de potasio participen de la reacción de combustión, durante su descomposición, a través de una reacción rédox con el carbón del hollín.

#### 4.3.6.1.2 Reacción a temperatura programada en presencia de NO + O<sub>2</sub>

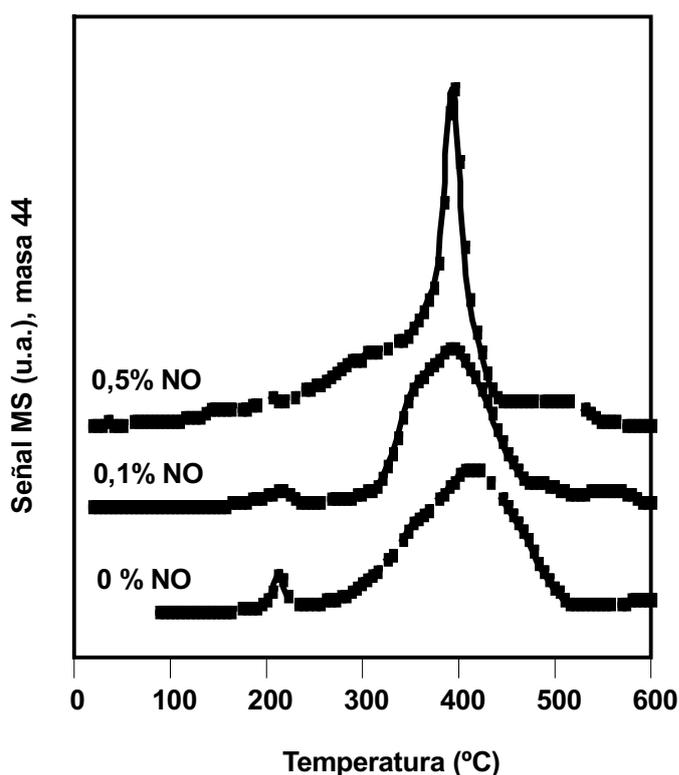
Para analizar la actividad para la combustión del hollín en presencia de NO<sub>x</sub> también se realizaron experiencias a temperatura programada en un reactor de lecho fijo, donde se usaron siempre concentraciones de O<sub>2</sub> de 5%, en ausencia y en presencia de concentraciones variables de NO, desde 0.02% hasta 0.5% de NO. Para realizar las experiencias se usó una mezcla de un catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> y hollín en proporción 20:1. La Figura 69 muestra las experiencias realizadas usando las concentraciones de O<sub>2</sub> y NO mostradas.



**Fig. 69.** Reacción a temperatura programada con 5% O<sub>2</sub>. Efecto del agregado de NO. Catalizador: Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>.

El cambio más notable, es en la zona de baja temperatura, aproximadamente entre 220°C y 330°C, donde la velocidad de reacción es sustancialmente mayor para 0.5% de NO comparado con la experiencia sin NO, en concordancia con lo obtenido en las experiencias isotérmicas.

En la Figura 70 se analiza mediante las mismas experiencias un catalizador BaKPt/CeO<sub>2</sub>, que ha sido preparado a partir de la impregnación de Pt sobre el catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> recién analizado.

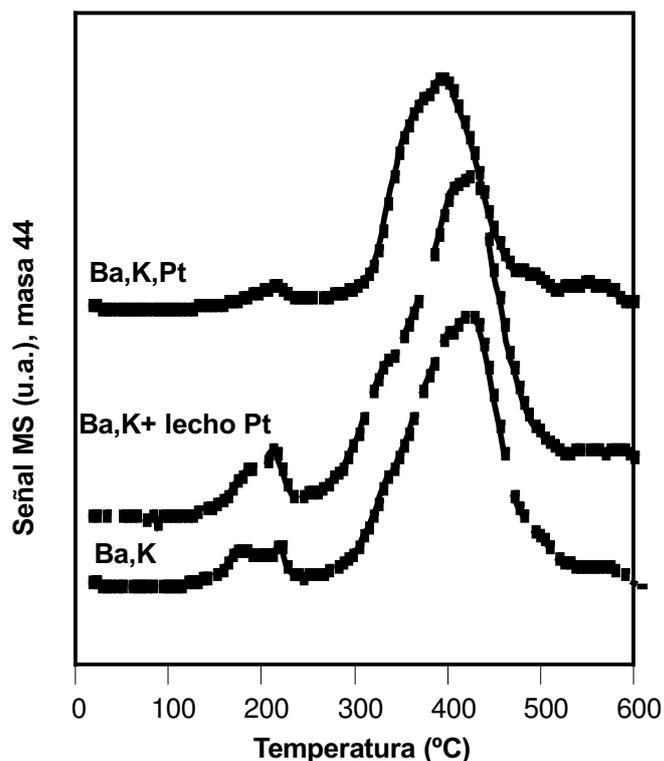


**Fig. 70.** Reacción a temperatura programada con 5% O<sub>2</sub>. Efecto del agregado de NO (0.5%). Catalizador: Ba(22)K(7)Pt(0.4)/CeO<sub>2</sub>.

Se observa que la presencia de NO conduce a una mayor actividad del catalizador, tanto con 0.1 como 0.5% NO. Esta activación se observa aún más pronunciada en presencia de 0.5% de NO, fundamentalmente a bajas temperaturas. No obstante, en estos análisis dinámicos, el efecto del agregado de NO no es tan notable como en el caso de las experiencias isotérmicas. El CeO<sub>2</sub> tiene cierta actividad para oxidar el NO a NO<sub>2</sub> (31), pero indudablemente la presencia de un metal noble contribuye significativamente con esta reacción. Además, el Pt es el elemento de elección en las trampas de regeneración continua (CRT), en las cuales se usa justamente con la finalidad de oxidar NO a NO<sub>2</sub>, como se vio

en el Capítulo 1. En ausencia de NO, las experiencias de TPO mostraron que el agregado de Pt llevó a una disminución de la actividad respecto del catalizador sin Pt, con un  $\Delta T_{M\acute{a}x.} = 11^{\circ}C$  (Fig. 63), y las experiencias recién realizadas mostraron un  $\Delta T_{M\acute{a}x.} = 18^{\circ}C$  (figuras 69 y 70). En presencia de 0.5% de NO, en cambio, el catalizador con Pt es más activo que el catalizador sin Pt, siendo  $\Delta T_{M\acute{a}x.} = 11^{\circ}C$ , y en presencia de 0.1% de NO esta diferencia de actividades es más pronunciada aún, siendo  $\Delta T_{M\acute{a}x.} = 32^{\circ}C$ .

Teniendo en cuenta los resultados mostrados, y para mejorar la eficiencia del catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> (sin Pt), se realizaron las mismas experiencias pero anteponiendo un lecho con Pt, previo al lecho donde se encuentra la mezcla catalizador-hollín. La Figura 71 muestra los resultados de estas experiencias, en donde también se agregó para comparación la misma experiencia (sin lecho de Pt) realizada con el catalizador BaKPt/CeO<sub>2</sub>. La concentración de NO fue 0.1%.

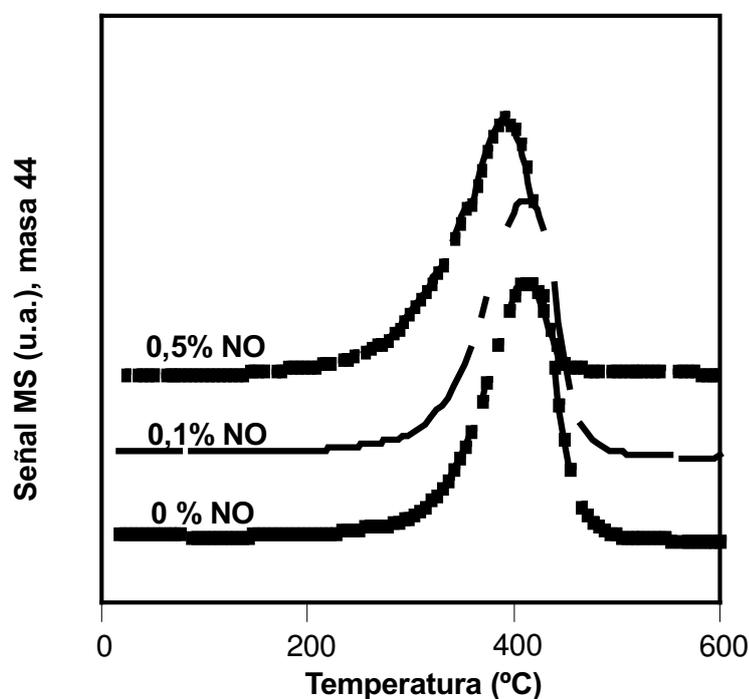


**Fig. 71.** Reacción a temperatura programada con 5% O<sub>2</sub>. Efecto del Pt en la combustión en presencia de NO (0.5%). Catalizadores: Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub>, Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> (con lecho de Pt previo al reactor) y Ba(22)K(7)Pt(0.4)/CeO<sub>2</sub>.

Se observa un resultado muy interesante. Por un lado el sistema con un lecho previo de Pt no fue lo suficientemente efectivo como para observarse un aumento en la velocidad de reacción. De hecho, el sistema con y sin lecho de Pt condujeron a la misma  $T_{M\acute{a}x.}$ . Sin

embargo, el catalizador con Pt resultó en una mejora en la velocidad de reacción (menor  $T_{M\acute{a}x.}$ ). Este hecho ya fue documentado en bibliografía (32), y se debe a un efecto sinérgico del Pt con el óxido de cerio.

En la Figura 72 se observan las experiencias realizadas a partir de un catalizador preparado impregnando Co sobre el catalizador Ba,K/CeO<sub>2</sub>. El agregado de Co se realizó debido a que en trabajos previos se mostró que el Co impide que se formen nitratos de bario estables y favorece la formación de compuestos “tipo nitrato” más inestables. Consecuentemente, estos compuestos descomponen a menor temperatura. La formación y descomposición en el mismo rango de temperaturas de compuestos tipo nitratos es una característica ideal de una trampa de NO<sub>x</sub>. Este catalizador se analizará más adelante.



**Fig. 72.** Reacción a temperatura programada con 5% O<sub>2</sub>. Efecto del agregado de NO (0.5%). Catalizador: Ba(22)K(7)Co(12)/CeO<sub>2</sub>.

Se observa un comportamiento intermedio entre el catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> y el catalizador BaKPt/CeO<sub>2</sub>. Al pasar de 0 a 0.1% de NO, no se observa la activación encontrada para el BaKPt/CeO<sub>2</sub>, ya que el metal de transición no tiene la actividad que tiene el Pt para transformar NO en NO<sub>2</sub>. Sin embargo, al pasar de 0.1% de NO a 0.5% de NO, el catalizador con Co se activa, adquiriendo la misma actividad que el catalizador con Pt (igual  $T_{M\acute{a}x.}$ ) en presencia de la misma concentración de NO. Finalmente, comparando el

catalizador con Co con el catalizador sin Co se puede hacer el mismo análisis que se hizo con el agregado de Pt. En ausencia de NO, las experiencias mostraron que el agregado de Co llevó a una disminución de la actividad respecto del catalizador sin Co, con un  $\Delta T_{\text{Máx.}} = 18^\circ\text{C}$ . En presencia de 0.5% de NO, en cambio, el catalizador con Co es más activo que el catalizador sin Co, siendo  $\Delta T_{\text{Máx.}} = 11^\circ\text{C}$ .

#### ***4.3.6.2 Actividad y estabilidad del BaK/CeO<sub>2</sub> frente al SO<sub>2</sub> en presencia de altas concentraciones de NO<sub>x</sub>***

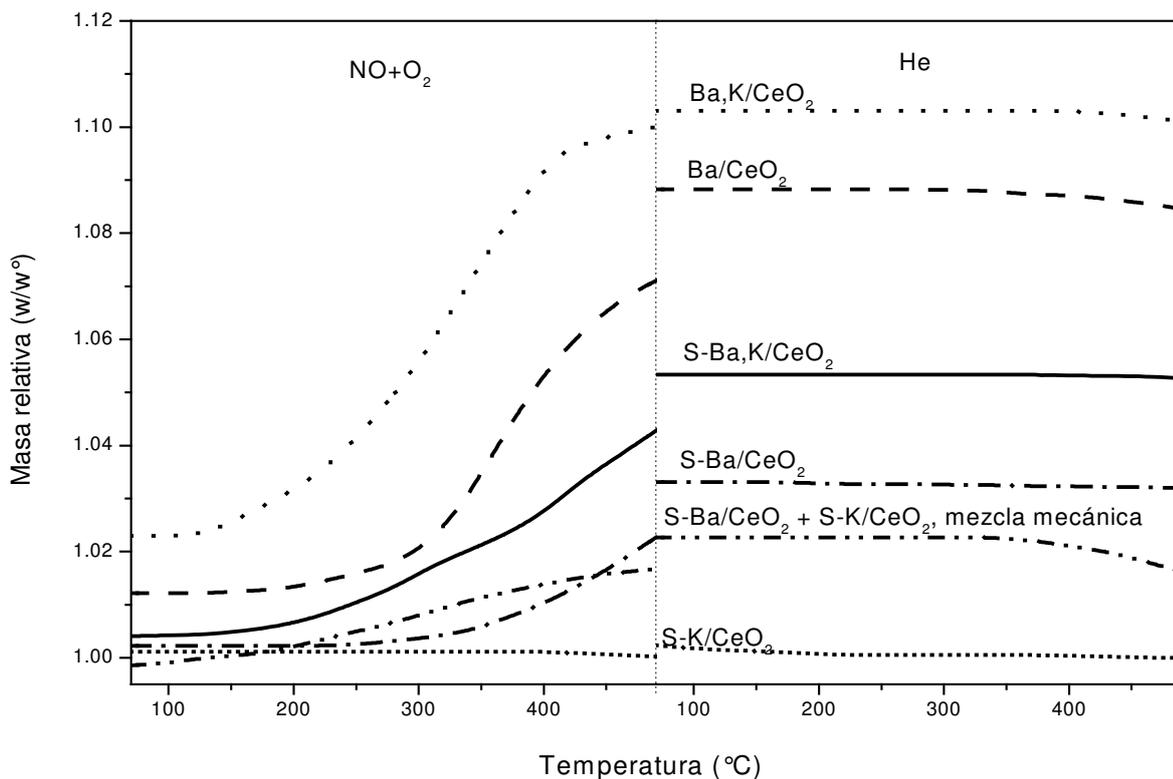
Anteriormente se analizó la actividad de los catalizadores BaK/CeO<sub>2</sub> en presencia de NO<sub>x</sub>. A continuación se analizarán resultados de actividad para la combustión de hollín en presencia de concentraciones bastante mayores de NO<sub>2</sub>. Es importante tener en cuenta este detalle, ya que como se verá a continuación, en función de la concentración de NO<sub>2</sub> presente en el ambiente de reacción el catalizador puede experimentar activación o desactivación.

##### ***4.3.6.2.1 Interacción con NO<sub>x</sub> de Ba/CeO<sub>2</sub>, K/CeO<sub>2</sub> y BaK/CeO<sub>2</sub> tratados en SO<sub>2</sub>***

La Figura 73 muestra los experimentos de microbalanza hechos con los catalizadores Ba/CeO<sub>2</sub> y Ba,K/CeO<sub>2</sub> antes y después del tratamiento con SO<sub>2</sub> (45). También son incluidos en la figura los resultados obtenidos con K/CeO<sub>2</sub> sulfatado y los obtenidos con la mezcla mecánica de K/CeO<sub>2</sub> sulfatado y Ba/CeO<sub>2</sub> sulfatado. El gráfico está dividido en dos partes, separadas por una línea punteada. La parte izquierda corresponde al calentamiento en flujo de NO + O<sub>2</sub> y la parte derecha al calentamiento en flujo de He. Ni el enfriamiento en atmósfera oxidante ni el enfriamiento en atmósfera inerte han sido representados en la Figura 73. Por lo tanto la discontinuidad observada en las curvas entre la parte izquierda y la derecha es debida a la isoterma a 490°C por 10 minutos seguida por el enfriamiento en flujo de NO + O<sub>2</sub>.

A 70°C tanto el Ba/CeO<sub>2</sub> como el Ba,K/CeO<sub>2</sub> adsorben NO + O<sub>2</sub>, siendo mayor la adsorción para el catalizador que contiene K. La Tabla 6 contiene las capacidades de adsorción de NO<sub>2</sub>. Durante el calentamiento bajo atmósfera oxidante, se observan incrementos en peso debido a la interacción de los sólidos con NO + O<sub>2</sub>. Observar que las especies nitrato formadas son estables bajo atmósfera inerte (parte derecha de la Figura 73). Durante todas las experiencias, el sólido conteniendo K exhibe una mayor interacción con NO + O<sub>2</sub> que el sólido que no contiene K. Esta mayor adsorción del catalizador con K

se debe a la contribución al proceso de adsorción por parte del K que no está bajo la forma de nitrato. Anteriormente en este capítulo se mostró que el sólido  $\text{K/CeO}_2$  no interactuó con  $\text{NO}_x$  durante el calentamiento en flujo de  $\text{NO} + \text{O}_2$  hasta  $490^\circ\text{C}$  ya que todo el potasio estaba bajo la forma de  $\text{KNO}_3$  en el catalizador fresco. Para los sólidos tratados en  $\text{SO}_2$  se observan interacciones con  $\text{NO} + \text{O}_2$  significativamente menores (Figura 73 y Tabla 6). Además, la interacción es mayor para el sólido conteniendo potasio. En el caso del sólido  $\text{K/CeO}_2$  tratado con  $\text{SO}_2$ , se observa una baja interacción con  $\text{NO} + \text{O}_2$  (Figura 73). El comportamiento de la mezcla mecánica de  $\text{K/CeO}_2$  sulfatado y  $\text{Ba/CeO}_2$  sulfatado fue un promedio de aquellos de los componentes individuales del catalizador. Esto es porque la mezcla fue preparada a partir de iguales cantidades de  $\text{K/CeO}_2$  sulfatado y  $\text{Ba/CeO}_2$  sulfatado, resultando tener la mitad de las cargas de Ba y K comparada con la muestra  $\text{Ba,K/CeO}_2$ .



**Fig. 73.** Efecto de la sulfatación sobre la capacidad de adsorción de  $\text{NO}_x$  de sólidos  $\text{Ba,K/CeO}_2$ . S indica sólido sulfatado. (45)

**Table 6:** Capacidades de almacenamiento de NO<sub>2</sub> (45)

Catalizador <sup>a</sup>	w/w <sup>o</sup> a 300°C <sup>b</sup>	w/w <sup>o</sup> a 490°C <sup>b</sup>	% NO <sub>2</sub> almacenado a 300°C <sup>c</sup>	% NO <sub>2</sub> almacenado a 490°C <sup>c</sup>
Ba,K/CeO <sub>2</sub>	1,103	1,101	77,74	76,16
Ba/CeO <sub>2</sub>	1,088	1,084	66,57	63,76
S-Ba,K/CeO <sub>2</sub>	1,053	1,053	40,16	40,01
S-Ba /CeO <sub>2</sub>	1,033	1,032	24,90	24,04
S-Ba/CeO <sub>2</sub> + S-K/CeO <sub>2</sub> (mezcla mecánica)	1,023	1,015	17,09	11,08
S-K/CeO <sub>2</sub>	1,000	1,000	0,35	0,03

<sup>a</sup> S indica muestras sulfatadas.

<sup>b</sup> Datos de masas relativas de la Figura 73, después de tratamiento en NO+O<sub>2</sub>, en atmósfera de He .

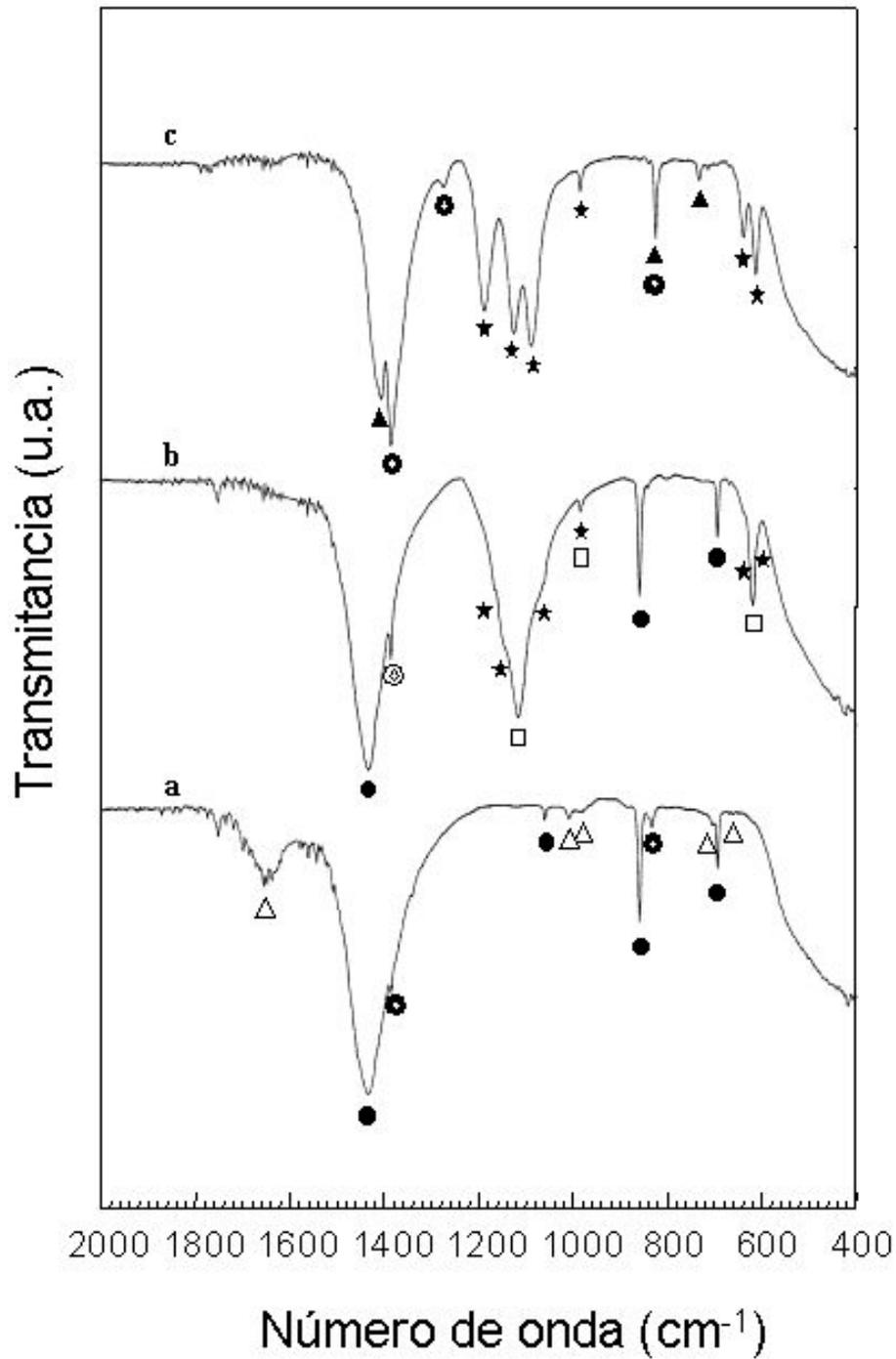
<sup>c</sup> Calculado con respecto a la capacidad de adsorción total de Ba and K.

### Caracterización catalítica mediante FTIR, XRD

#### -Muestras frescas y sulfatadas

El espectro de FTIR del sólido fresco Ba/CeO<sub>2</sub> (Figura 2) exhibe todas las bandas asociadas con el BaCO<sub>3</sub> (1437 cm<sup>-1</sup> (s), 1059 cm<sup>-1</sup> (w), 858 cm<sup>-1</sup> (m) y 694 cm<sup>-1</sup> (m), Tabla 5). El catalizador Ba/CeO<sub>2</sub> sulfatado (Figura 75a) muestra, además de BaCO<sub>3</sub>, las bandas asociadas con BaSO<sub>4</sub> (1470 cm<sup>-1</sup> (m), 1190 cm<sup>-1</sup> (s), 1130 cm<sup>-1</sup> (s), 1080 cm<sup>-1</sup> (s), 980 cm<sup>-1</sup> (w), 860 cm<sup>-1</sup> (w), 640 cm<sup>-1</sup> (m) y 610 cm<sup>-1</sup> (s)). Esto implica que, aunque el sólido es envenenado con azufre durante el tratamiento con SO<sub>2</sub>, no todo el bario presente en el catalizador es convertido en BaSO<sub>4</sub>.

La Figura 74 curva a, muestra el espectro de FTIR del sólido Ba,K/CeO<sub>2</sub>. Las especies detectadas son BaCO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> y pequeñas cantidades de especies carbonato de potasio.



**Fig. 74.** Espectros IR de Ba,K/CeO<sub>2</sub> (a) fresco (b) sulfatado y (c) sulfatado y nitrado. Símbolos: ★ BaSO<sub>4</sub>, ● BaCO<sub>3</sub>, ▲ Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, □ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, △ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ● KNO<sub>3</sub> y ⊙ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> libres.  
(46)

El  $\text{KNO}_3$  está presente porque se usó esta sal para la preparación del catalizador, y la formación de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  es debida a la alta presión parcial de  $\text{CO}_2$  generada durante la calcinación del sólido precursor conteniendo acetato de bario. El catalizador sulfatado (Figura 74, curva b) muestra las bandas características de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{BaSO}_4$ . Aunque la especie nitrato está aún presente (señal a  $1384\text{ cm}^{-1}$ ), el potasio aparece como  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , en contraste con el catalizador fresco, en donde estaba en la forma de  $\text{KNO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Así, tanto el potasio como el bario reaccionan con el  $\text{SO}_2$  conduciendo a la formación de sulfatos, como se discutió anteriormente.

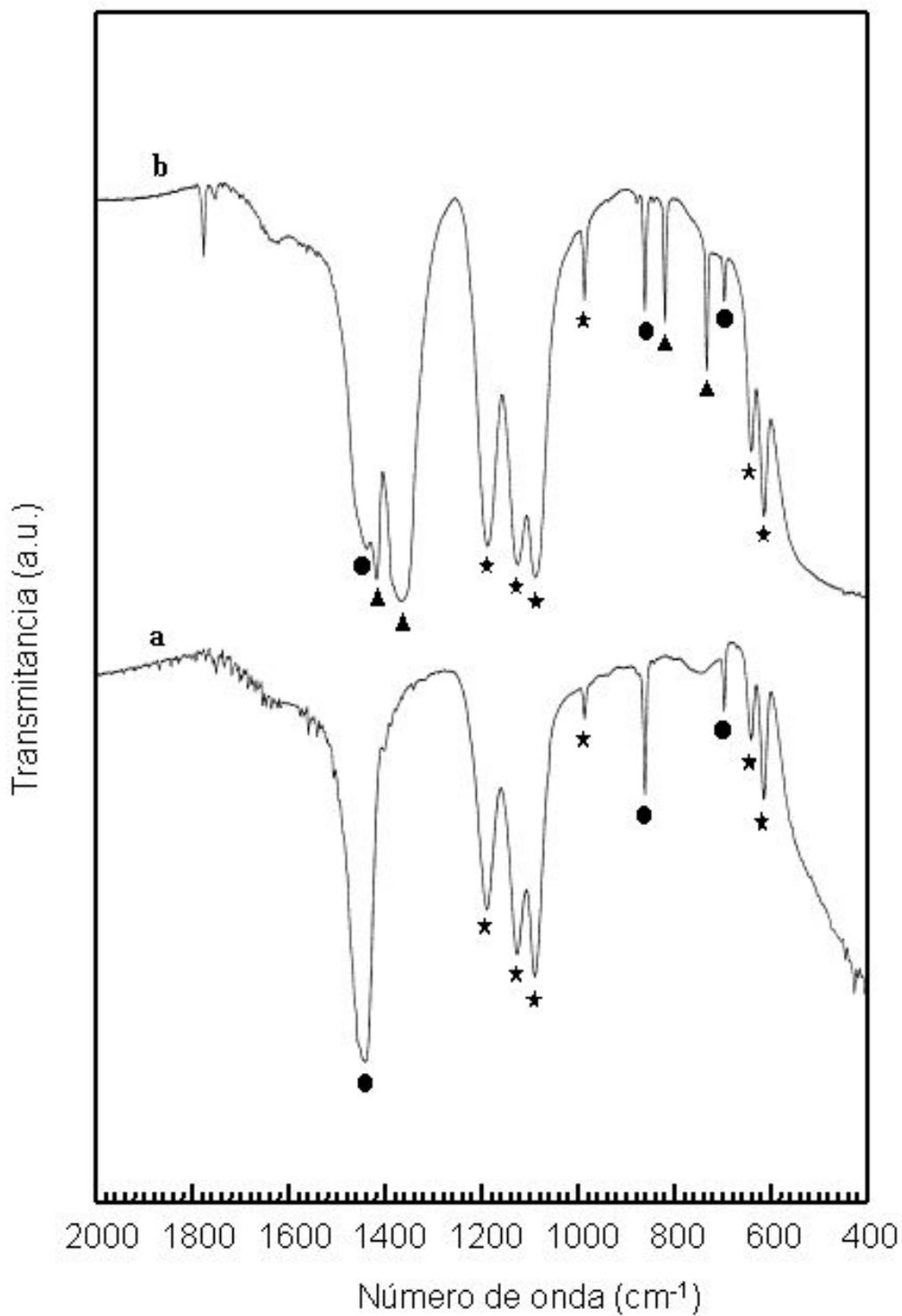
#### *-Muestras nitradas*

Anteriormente en este capítulo se evaluó la interacción de  $\text{Ba/CeO}_2$  y  $\text{Ba,K/CeO}_2$  con  $\text{NO}_2$ , encontrando que se formó  $\text{Ba(NO}_3)_2$  luego de la interacción del sólido con  $\text{NO}_2$  en la microbalanza (Figuras 66 y 67).

En el caso del  $\text{Ba/CeO}_2$  tratado con  $\text{SO}_2$ , el espectro de FTIR del sólido extraído de la microbalanza después del tratamiento con  $\text{NO}_2$  muestra que se forma el  $\text{Ba(NO}_3)_2$  (Figura 75, curva b). Sin embargo, las bandas correspondientes a  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{BaSO}_4$  están aún presentes. Más aún, notar que la relación de intensidades de las principales bandas de  $\text{BaCO}_3$  a  $\text{BaSO}_4$  disminuye después del tratamiento con  $\text{NO}_2$ , indicando que el  $\text{Ba(NO}_3)_2$  es formado a partir del  $\text{BaCO}_3$  remanente en el sólido, y no a partir de la descomposición del  $\text{BaSO}_4$ .

Para el catalizador  $\text{Ba,K/CeO}_2$  tratado en  $\text{SO}_2$ , el espectro de FTIR del sólido extraído de la microbalanza después del tratamiento con  $\text{NO}_2$  muestra la presencia de  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Ba(NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$  (Figura 74, curva c). Este espectro tiene dos características interesantes a ser remarcadas: la ausencia de señales de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y la mejor definición de los picos de  $\text{BaSO}_4$ . Sin embargo, el espectro IR de la mezcla mecánica de  $\text{K/CeO}_2$  sulfatado y  $\text{Ba/CeO}_2$  sulfatado, después del tratamiento con  $\text{NO}_2$  (no mostrado) indicó que el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  permaneció en la superficie y además se observaron nuevas bandas en el rango  $1400\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a especies sulfato.

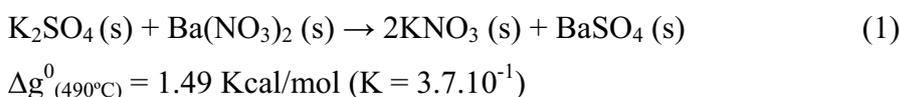
Este conjunto de resultados de caracterización permite analizar el proceso de adsorción de  $\text{NO}_x$ . En el sólido  $\text{Ba/CeO}_2$  fresco, el Ba se encuentra bajo la forma de  $\text{BaCO}_3$ . Luego del tratamiento en microbalanza con  $\text{NO}_x$ , se forman nitratos pero una considerable fracción de Ba permanece como  $\text{BaCO}_3$ . La adición de K al  $\text{Ba/CeO}_2$  incrementa la capacidad de adsorción de  $\text{NO}_x$ , la cual está relacionada a la presencia de



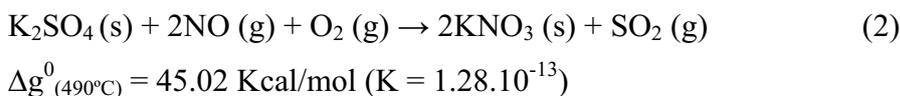
**Fig. 75.** Espectro IR de Ba/CeO<sub>2</sub> (a) después se sulfatación y (b) después de sulfatación y nitrición. Símbolos : ★ BaSO<sub>4</sub>, ● BaCO<sub>3</sub>, y ▲ Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. (46)

$K_2CO_3$  que reacciona con  $NO_2$  formando  $KNO_3$  (además del  $Ba(NO_3)_2$  formado debido a la interacción entre el  $NO_2$  y  $BaCO_3$ ). Cuando el  $Ba/CeO_2$  es sulfatado, una fracción de  $BaCO_3$  es convertida en  $BaSO_4$ . El  $BaCO_3$  remanente es aún capaz de retener  $NO_x$ , pero la capacidad total de la trampa disminuye (ver Figura 73). El espectro IR del catalizador  $Ba/CeO_2$  tratado con  $SO_2$  y luego con  $NO_x$ , muestra las bandas características de carbonatos, nitratos y sulfatos. Sin embargo, la señal de carbonatos disminuye significativamente, indicando que los nitratos son formados a partir de los carbonatos como se mencionó antes. De hecho, es sabido que el  $BaSO_4$  es estable en presencia de  $NO_2$ , y la reacción entre ellos no está termodinámicamente favorecida (33).

El espectro IR del  $Ba,K/CeO_2$  tratado con  $SO_2$  y luego con  $NO_2$  (Figura 74) mostró la presencia de  $BaSO_4$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $KNO_3$  y trazas de  $BaCO_3$ . No se observaron señales de  $K_2SO_4$  (notar la mejor definición de la señal a  $640\text{ cm}^{-1}$ ). Sin embargo, cuando el  $K/CeO_2$  sulfatado es tratado con  $NO_2$ , no se forma  $KNO_3$  (es decir,  $K_2SO_4$  no reacciona con  $NO_2$ ) (Fig.76 d). Consideraciones termodinámicas indican que la constante de equilibrio a  $490^\circ\text{C}$  de la reacción:



es 12 órdenes de magnitud mayor que la constante de equilibrio a la misma temperatura de la reacción:



Por lo tanto para el sólido  $K/CeO_2$ , donde el  $K$  está como  $KNO_3$ , el tratamiento con  $SO_2$  conduce a la formación de  $K_2SO_4$ , que no reacciona con  $NO+O_2$ , como se vio por FTIR (Figura 76 d) y como fue confirmado mediante cálculos termodinámicos.

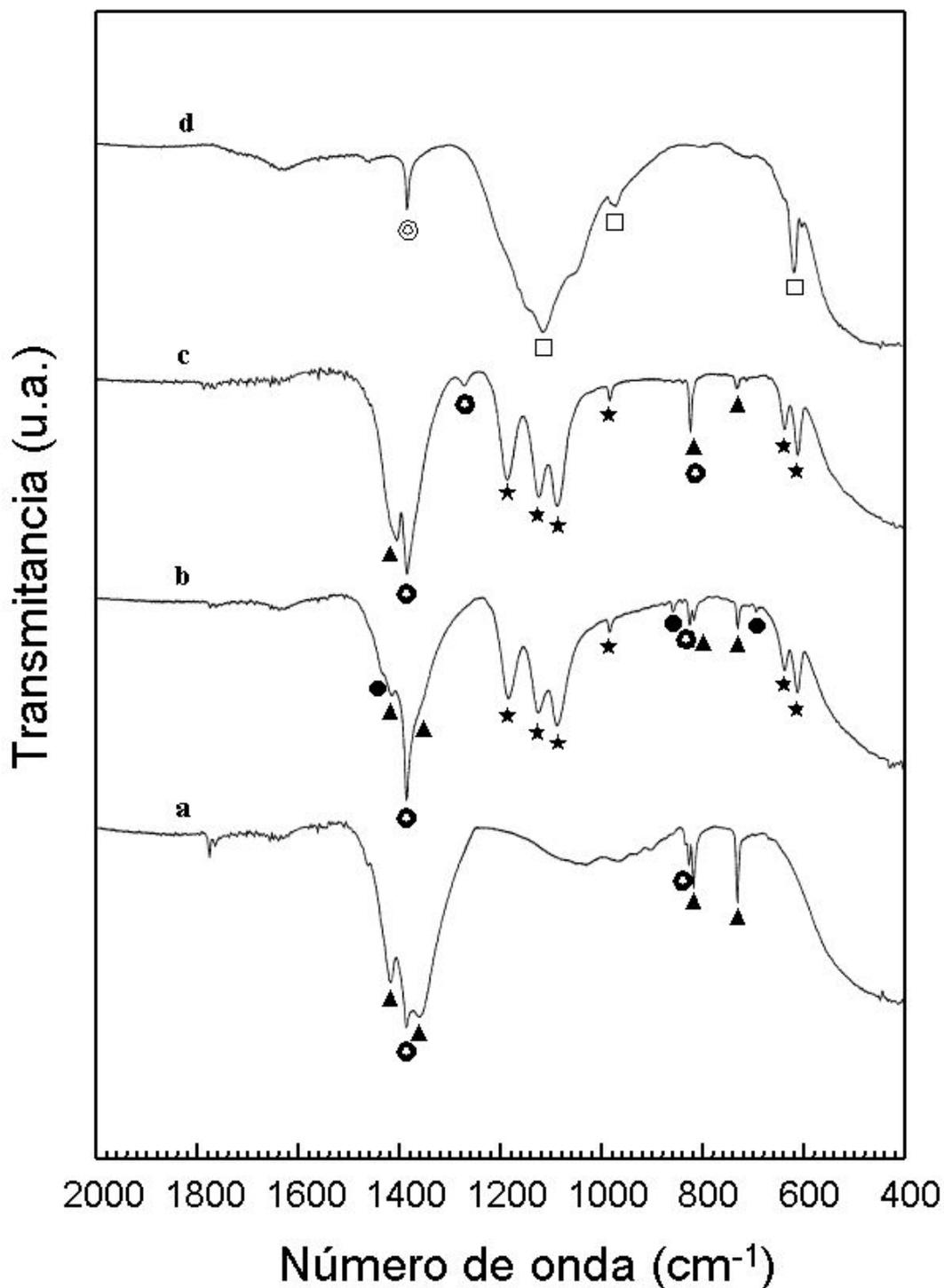
En el caso del sólido  $Ba,K/CeO_2$  sulfatado (que contiene  $BaSO_4$  y  $K_2SO_4$ ), el tratamiento con  $NO_2$  descompone el  $K_2SO_4$  a través de la formación de  $KNO_3$  y más  $BaSO_4$  formado por la reacción entre el  $SO_2$  liberado y el  $Ba(NO_3)_2$  (comparar los espectros de los sólidos  $Ba,K/CeO_2$  sulfatado y  $Ba,K/CeO_2$  sulfatado y nitrado de la Figura 74). Esto significa que

ocurre la reacción (1). Más aún, el espectro de IR de la mezcla mecánica de Ba/CeO<sub>2</sub> sulfatado y K/CeO<sub>2</sub> sulfatado, después del proceso de nitración, mostró que el K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aún estaba presente, indicando que un contacto más cercano entre el K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y el Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (caso del catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> sulfatado y nitrado) favoreció la descomposición del K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Se realizó análisis químico de S antes y después de balanza, resultando un contenido de 2% S antes de la experiencia en balanza, y 1.3% S luego de las etapas de nitración y descomposición en helio. Esto significa que en presencia de NO parte del azufre deja el catalizador, bajo la forma de SO<sub>2</sub> no readsorbido. En función de las experiencias de hidrogenación realizadas para regenerar el catalizador, estos resultados son muy interesantes, dado que muestran que la desactivación por azufre, puede revertirse y desplazarse por la presencia de los óxidos de nitrógeno.

Por lo tanto el Ba,K/CeO<sub>2</sub> sulfatado atrapa mayores cantidades de NO<sub>2</sub> que el Ba/CeO<sub>2</sub> sulfatado debido a la reacción mencionada, que implica que no sólo el BaCO<sub>3</sub> interacciona con NO<sub>2</sub> sino también el K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aunque parte del Ba permanece sulfatado luego del tratamiento con NO<sub>2</sub> (Figura 74) dado que el BaSO<sub>4</sub> formado es más estable, todo el K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es transformado a KNO<sub>3</sub>, conduciendo a mayores aumentos de peso que durante la nitración del Ba/CeO<sub>2</sub> sulfatado. Esto indica que el K no es envenenado irreversiblemente por el SO<sub>2</sub> cuando el Ba está presente. El sólido Ba,K/CeO<sub>2</sub> sulfatado atrapa mayores cantidades de NO<sub>2</sub> que el Ba/CeO<sub>2</sub> sulfatado también porque en el primero la cantidad de BaCO<sub>3</sub> remanente luego de la sulfatación es mayor que en el último (ver los espectros de FTIR de las Figuras 75 a y 74 b). Durante la exposición a NO+O<sub>2</sub>, el BaCO<sub>3</sub> es transformado en BaSO<sub>4</sub> a través de la reacción con K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ya mostrada.

El uso de potasio como adsorbedor no es nuevo. De hecho, existe un proceso comercial llamado SCONO<sub>x</sub> para la remoción simultánea de CO, VOC's y NO<sub>x</sub> (34). El catalizador comercial es un monolito cerámico, con un catalizador basado en Pt y un recubrimiento de carbonato de potasio, que actúa así en la combustión de CO y VOC's mientras adsorbe los NO<sub>x</sub> en efluentes de fuentes estacionarias. El catalizador SCONO<sub>x</sub> debe ser regenerado periódicamente, lo cual se logra haciendo pasar una mezcla gaseosa que contiene metano, dióxido de carbono e hidrógeno (34). El sistema completo incluye un catalizador SCONO<sub>x</sub> (lecho de guarda, *guard bed*), con el propósito de remover trazas de compuestos de azufre, para evitar el envenenamiento del catalizador SCONO<sub>x</sub>. Como en el



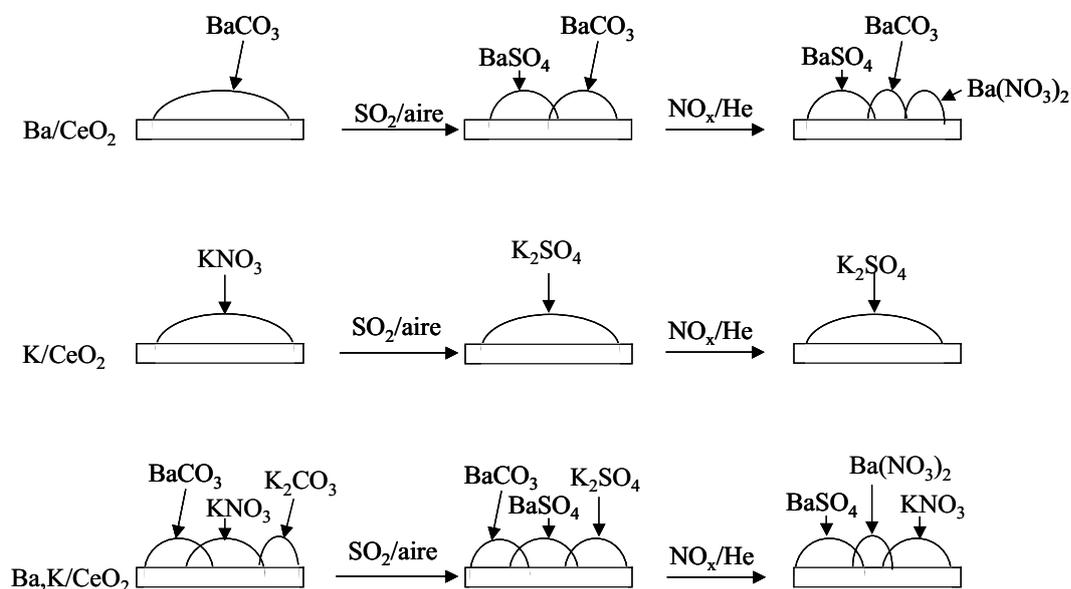
**Fig. 76.** Espectros IR de las muestras usadas en la experiencias mostradas en la Figura 81 (combustión de hollín en presencia de NO<sub>x</sub>): (a) Ba,K/CeO<sub>2</sub> fresco y (b) Ba,K/CeO<sub>2</sub> sulfatado. El espectro (c) Ba,K/CeO<sub>2</sub> sulfatado y nitrado y el espectro (d) K/CeO<sub>2</sub> sulfatado y nitrado son mostrados para comparación. Símbolos: ▲ Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ★ BaSO<sub>4</sub>, ● BaCO<sub>3</sub>, ○ KNO<sub>3</sub>, □ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ⊙ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> libre (46)

caso de este catalizador, el *guard bed* es regenerado, ocurriendo ambas regeneraciones al mismo tiempo.

El potasio se introdujo en el catalizador con el propósito de mejorar el contacto entre la superficie catalítica y las partículas de hollín (35). Sin embargo, como se acaba de describir, se encontró un rol interesante del K durante la adsorción de  $\text{NO}_x$  en el proceso de entrapamiento. Independientemente de estar bajo la forma de carbonato o sulfato, el potasio puede adsorber fácilmente  $\text{NO}_x$  formando especies nitrato (en el caso del  $\text{K}_2\text{SO}_4$  esto ocurre sólo cuando el Ba está presente).

Para resumir las especies formadas luego de los procesos de sulfatación y nitración, se realizó el gráfico de la Figura 77 (45). Los puntos remarcables que surgen en la figura son:

- el  $\text{BaCO}_3$  está aún presente en el sólido  $\text{Ba/CeO}_2$  sulfatado y nitrado, mientras que no lo está después de los mismos tratamientos en el catalizador  $\text{Ba,K/CeO}_2$ ,
- el  $\text{KNO}_3$  es transformado cuantitativamente en  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en el sólido  $\text{K/CeO}_2$  mientras que en el caso del sólido que contiene Ba ( $\text{Ba,K/CeO}_2$ ) el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  formado luego de la sulfatación es completamente transformado nuevamente en  $\text{KNO}_3$ .

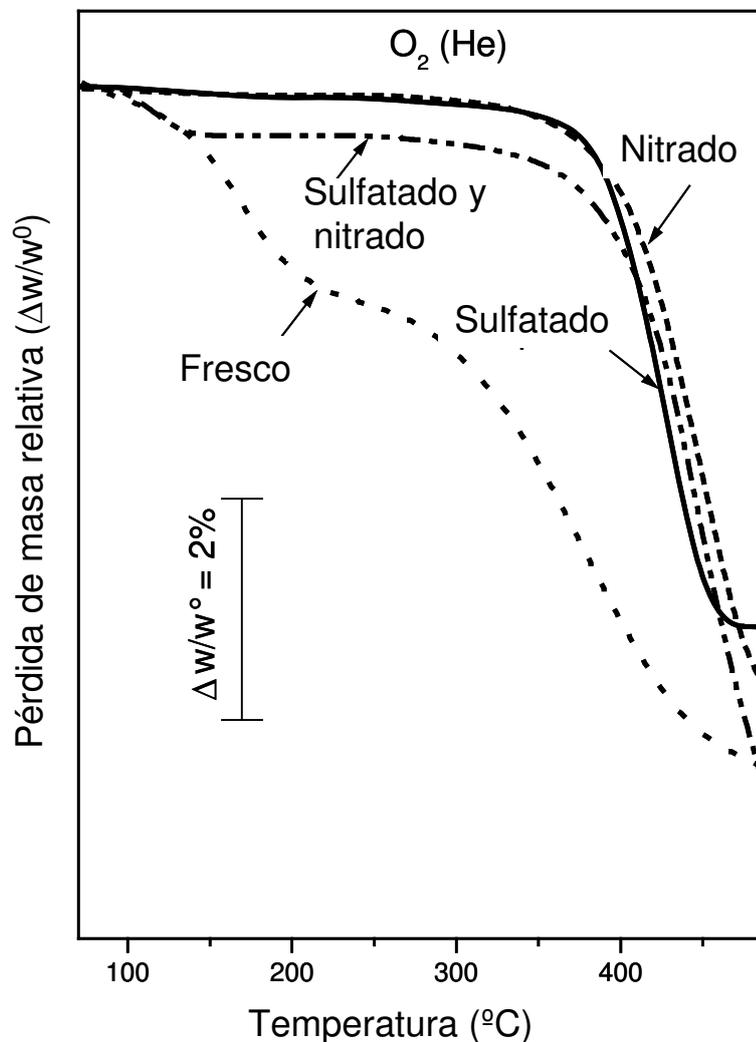


**Fig. 77.** Esquema de especies formadas durante los procesos de sulfatación y nitración acorde a los resultados de FTIR. (45)

#### 4.3.6.2.2 *Combustión catalítica en O<sub>2</sub>/He de hollín con los catalizadores Ba,K/CeO<sub>2</sub> nitrado y sulfatado*

El sólido Ba,K/CeO<sub>2</sub> mezclado con hollín se calentó en O<sub>2</sub>/He en la microbalanza. El perfil correspondiente (Figura 78) muestra una pérdida de peso en dos etapas: la primera corresponde a la pérdida de CO<sub>2</sub> adsorbido, como se observó en un trabajo previo y en los perfiles de TPO ya mostrados, y la segunda corresponde a la combustión del hollín. Se puede observar que el catalizador fresco pierde más CO<sub>2</sub> adsorbido que los otros. Anteriormente se discutió que, considerando la proporción de catalizador y hollín, se esperaría una pérdida de peso del orden de 4.3%, suponiendo que todo el CO<sub>x</sub> evolucionado durante la combustión se liberara sin quedar adsorbido en el catalizador. Sin embargo, debido a que parte del CO<sub>2</sub> se reabsorbe en el catalizador, la cantidad de CO<sub>x</sub> liberada es menor, dependiendo de la temperatura final del experimento. Se calcularon las pérdidas de peso durante la combustión del hollín en la microbalanza. Los valores determinados resultan mayores que la pérdida de peso esperada por causa de la combustión de hollín. Esto es así porque, a diferencia de los valores obtenidos con las experiencias de TPO en donde lo que se mide es la cantidad de CO<sub>x</sub> liberados, en las experiencias de microbalanza lo que se determina es pérdida (o ganancia) de peso, y eso incluye por ejemplo, la pérdida de agua, y la pérdida de peso debido a la descomposición de nitratos por reacción con el hollín. Las pérdidas de peso aproximadas resultaron ser: 4.46% para el sólido fresco Ba,K/CeO<sub>2</sub>, 4.86% para el catalizador sulfatado, 5.43% para el catalizador nitrado y 6% para el catalizador sulfatado y nitrado. Mediante el área bajo la curva del perfil de TPO se había determinado para el catalizador fresco, que el mismo podía liberar una cantidad de CO<sub>x</sub> (combustión de hollín más adsorción de CO<sub>x</sub>) en el orden de 3.6%. Los mayores valores de pérdida de peso encontrados con los catalizadores tratados en azufre y/o nitrados, indican que estos compuestos al menos parcialmente, se están descomponiendo durante la experiencia, lo que muestra una inestabilidad de las fases formadas, que de alguna manera permitirían encontrar estrategias de regeneración de los catalizadores. Con respecto a los valores de T<sub>Máx</sub> todos los sólidos pretratados (nitrados, sulfatados o sulfatados y nitrados) queman el hollín a mayores temperaturas que el sólido no tratado (Figura 79). Era esperable que el catalizador sulfatado presente un máximo a

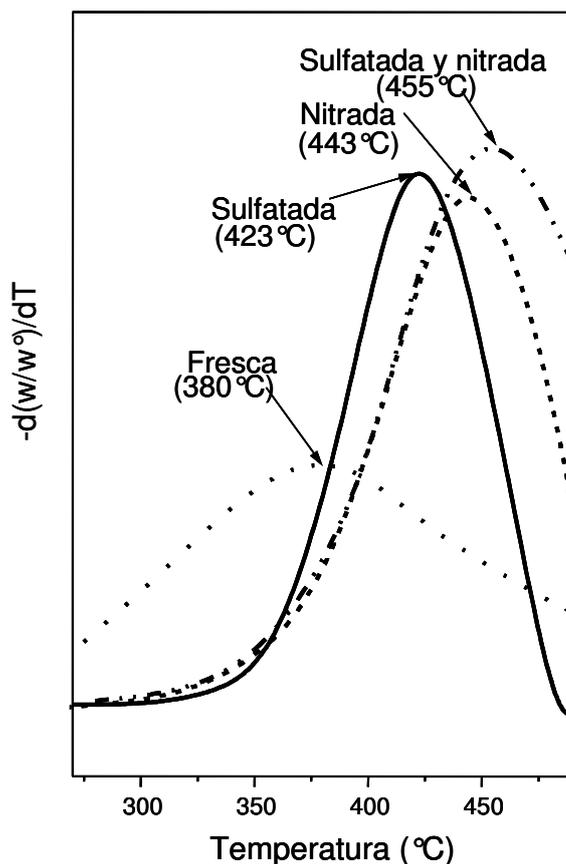
mayor temperatura que el fresco. Sin embargo, asombra el hecho de que el catalizador nitrado presente un máximo a mayor temperatura que el catalizador sulfatado.



**Fig. 78.** Combustión de hollín con  $\text{Ba,K/CeO}_2$  (20:1) sometido a diferentes tratamientos. (46)

Anteriormente en este capítulo, se mostró que la presencia de  $\text{NO} + \text{O}_2$  en el ambiente de reacción resultó beneficioso para la combustión del hollín (Fig. 68). Sin embargo el tratamiento previo en 4% de  $\text{NO} + 18\%$  de  $\text{O}_2$  conduce a la formación de grandes cantidades de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , y es probable que el mismo se disperse con más facilidad sobre la

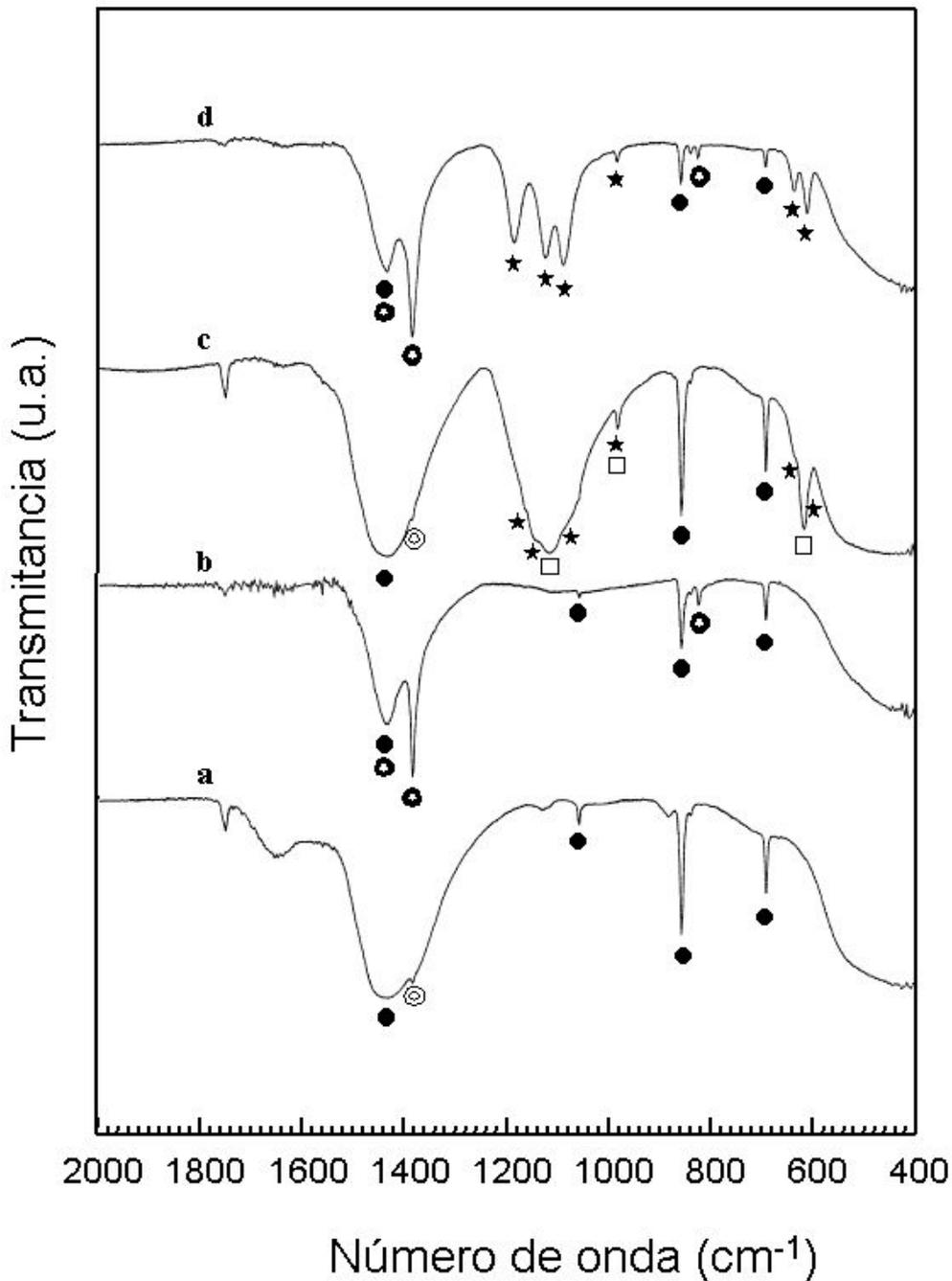
superficie, cubriendo así gran parte del soporte y/o K. Este efecto, resultará en una pérdida de actividad importante, al eliminar una de las funciones catalíticas esenciales para la combustión del hollín. Finalmente, en el catalizador nitrado y sulfatado, ocurrirá un fenómeno similar al ocurrido en el catalizador nitrado: las funciones catalíticas pueden quedar cubiertas ya sea por nitrato de bario, así como por sulfato de bario.



**Fig .79.** Combustión de hollín con Ba,K/CeO<sub>2</sub> (20:1) sometido a diferentes tratamientos. Derivadas de las curvas mostradas en la Fig. 78. (46)

Para estudiar las especies formadas después de la combustión del hollín con O<sub>2</sub> (He), los sólidos extraídos de la microbalanza después de los experimentos representados en la Figura 78 fueron analizados por FTIR. La Figura 80 muestra el espectro obtenido para el catalizador Ba,K/CeO<sub>2</sub> con diferentes pre-tratamientos. Después de la combustión del hollín, las especies detectadas en el sólido fresco son BaCO<sub>3</sub> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> libres. El espectro IR del sólido fresco Ba,K/CeO<sub>2</sub> (Figura 74 a) muestra las bandas características de BaCO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Comparando este espectro con el obtenido para el catalizador fresco,

después del quemado del hollín, se puede observar la ausencia de señales de  $K_2CO_3$  y  $KNO_3$  mientras que los picos de  $BaCO_3$  aparecen intensificados.



**Fig. 80.** Espectros IR de Ba,K/CeO<sub>2</sub> con diferentes pretratamientos después de ser usado en la combustión del hollín. Pretratamientos: (a) fresco, (b) nitrado, (c) sulfatado y (d) sulfatado y nitrado. Símbolos: ★ BaSO<sub>4</sub>, ● BaCO<sub>3</sub>, ○ KNO<sub>3</sub>, □ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ⊙ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> libres. (46)

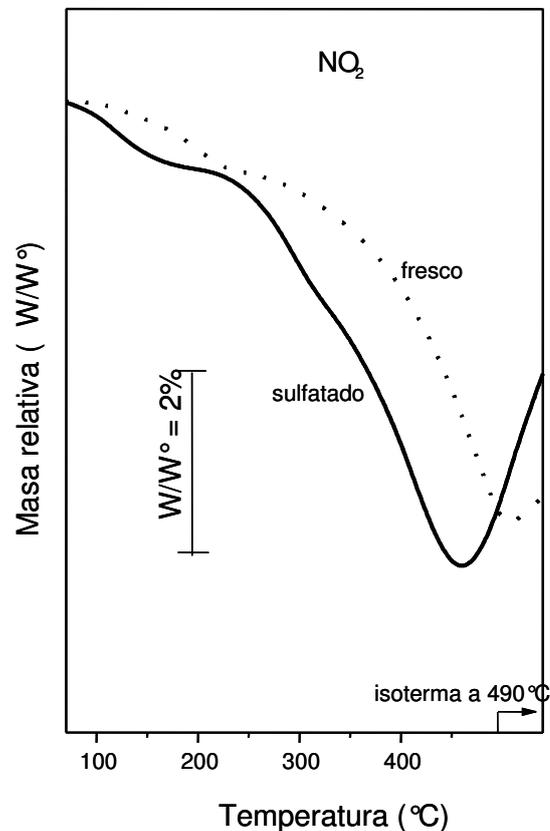
Para el catalizador Ba,K/CeO<sub>2</sub> nitrado, después de la combustión del hollín (Figura 80b) las únicas especies detectadas por FTIR son BaCO<sub>3</sub> y KNO<sub>3</sub>. Aunque el Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> está presente en el sólido Ba,K/CeO<sub>2</sub> nitrado (36), después de que esta muestra catalizó la combustión del hollín con O<sub>2</sub>, no se ven señales de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Figura 80b). Después de la combustión del hollín, el catalizador Ba,K/CeO<sub>2</sub> tratado con SO<sub>2</sub> presenta las especies BaCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub> y NO<sub>3</sub><sup>-1</sup>, como se vio por FTIR (Figura 80c). Ni el BaSO<sub>4</sub> ni el K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> están carbonatados después de la combustión del hollín, siendo la única diferencia la mayor cantidad de BaCO<sub>3</sub> en el sólido después del quemado del hollín (comparar con la Fig. 74 b).

En el caso del catalizador Ba,K/CeO<sub>2</sub> tratado con SO<sub>2</sub>, nitrado y luego mezclado con hollín y calentado el flujo de O<sub>2</sub> (He), el espectro FTIR (figura 80d) muestra la presencia de BaSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> y BaCO<sub>3</sub>. Este espectro es similar al obtenido para el sólido antes del mezclado con hollín y quemado (Fig. 74 c), siendo la diferencia más importante la ausencia de señales de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y la presencia de BaCO<sub>3</sub> después de la combustión del hollín.

#### ***4.3.6.2.3 Combustión catalítica de hollín en O<sub>2</sub>+NO con los catalizadores Ba,K/CeO<sub>2</sub> fresco y sulfatado***

La Figura 81 muestra la formación de nitratos y combustión de hollín simultáneas, ya sea en presencia o en ausencia de sulfatos. Cuando el catalizador Ba,K/CeO<sub>2</sub> sulfatado es tratado en NO + O<sub>2</sub>, el peso aumenta monotónicamente (Figura 73). Sin embargo, cuando el mismo sólido es mezclado con hollín y tratado con NO (4%) + O<sub>2</sub> (18%) (Figura 81), el peso disminuye hasta 450°C y luego, desde esta temperatura hasta 490°C, el peso aumenta. Este comportamiento indica que la combustión del hollín y el atrapamiento de NO<sub>2</sub> ocurren simultáneamente, o al menos, en el mismo rango de temperatura. En el caso del sólido fresco Ba,K/CeO<sub>2</sub> mezclado con hollín, el mínimo de la curva se corre a mayores temperaturas, en comparación con el sólido sulfatado. Después de la isoterma a 490°C de 10 minutos, hay una pequeña diferencia en el cambio de peso entre el catalizador fresco y el sulfatado. Este comportamiento sugiere que diferentes reacciones se están llevando a cabo simultáneamente involucrando CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y los compuestos superficiales y la fase gas.

El hecho de que la pérdida de peso total para el catalizador fresco sea menor que para el sulfatado, es consistente con los resultados mostrados en la Figura 73, es decir, con una



**Fig. 81.** Combustión de hollín en presencia de  $\text{NO}_x$  Catalizador: Ba,K/CeO<sub>2</sub>. (46)

mayor capacidad de adsorción de  $\text{NO}_2$  del catalizador fresco. A mayor ganancia de peso por adsorción de  $\text{NO}_2$ , e igual pérdida de peso por combustión, menor pérdida neta de peso. Lo interesante de esta experiencia, es que, en presencia de  $\text{NO} + \text{O}_2$ , el catalizador sulfatado *podría* estar quemando el hollín a menor temperatura que el catalizador fresco (tener en cuenta que el máximo de pérdida de peso podría no coincidir con el máximo de velocidad de reacción). En flujo de  $\text{NO}_2$ , en el catalizador fresco se formarán grandes cantidades de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  que en parte, colaborarán con la oxidación de hollín, pero en parte, cubrirán las funciones catalíticas. En cambio, en el catalizador sulfatado, se formará menor cantidad de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  a expensas de mayor formación de  $\text{KNO}_3$ , como se discutió anteriormente (reacción 1). A diferencia del caso en que el catalizador se pretrató primeramente con  $\text{NO} + \text{O}_2$ , y luego se lo sometió a reacción con hollín (Fig. 79), se

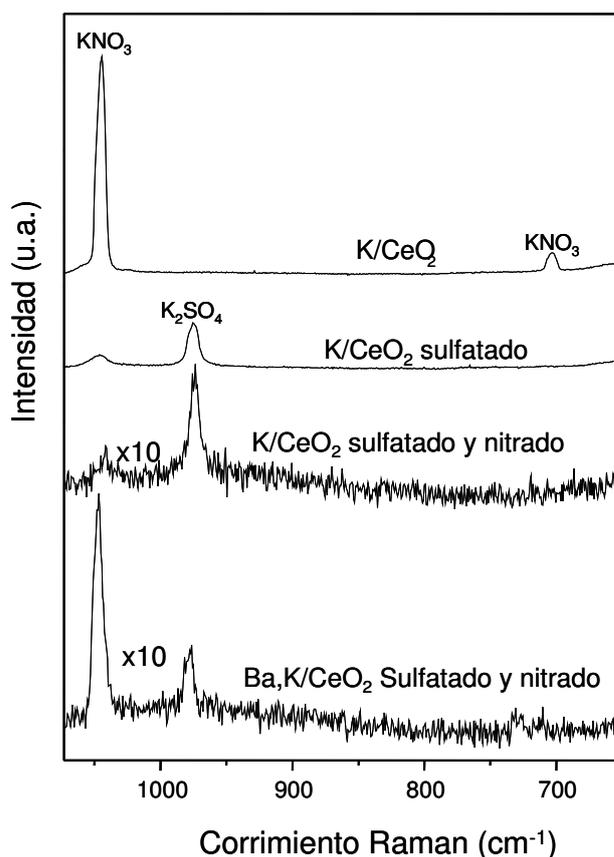
observó un leve aumento de la velocidad de reacción en flujo de  $\text{NO} + \text{O}_2$  (aunque no condujo a un aumento con respecto a la muestra fresco en flujo de  $\text{O}_2/\text{He}$ ). Anteriormente se había discutido, que la presencia de ciertos niveles de  $\text{NO}_2$  (0.5%) resultaba beneficioso para la eliminación de hollín, debido a la contribución de los nitratos en la oxidación (Fig. 68). Pero en este caso, con un 4% de  $\text{NO}$ , y en mayor medida en el caso en que la muestra fue pretratada con  $\text{NO} + \text{O}_2$ , este tratamiento condujo a la formación de grandes cantidades de nitrato de bario cubriendo las funciones activas del catalizador. Otro aspecto importante a tener en cuenta en cuanto al catalizador sulfatado es que, en flujo de  $\text{NO} + \text{O}_2$ , la regeneración del catalizador (por la reacción entre  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) será continua, a diferencia de lo que ocurre cuando el catalizador sulfatado se pretrata con  $\text{NO} + \text{O}_2$ .

La Figura 76 (a-b) muestra una comparación entre los espectros de FTIR de los sólidos  $\text{Ba,K/CeO}_2$  fresco y sulfatado después de la combustión de hollín en presencia de  $\text{NO}_2$ . Los catalizadores  $\text{Ba,K/CeO}_2$  y  $\text{K/CeO}_2$  sulfatados y nitrados están también incluidos en la Figura 76 (c-d). En el caso del sólido fresco  $\text{Ba,K/CeO}_2$  mezclado con hollín y tratado en atmósfera de  $\text{NO}_2$ , las únicas especies detectadas por FTIR son  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$  (Figura 76a). Por otra parte, cuando el sólido  $\text{Ba,K/CeO}_2$  es primero nitrado y luego mezclado con hollín y tratado en atmósfera oxidante (Figura 80b), las especies detectadas son  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ .

Considerando el sólido sulfatado  $\text{Ba,K/CeO}_2$  después de la combustión de hollín con  $\text{NO}_2$  se puede observar que las especies detectadas en el correspondiente espectro FTIR (Figura 76b) son  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y trazas de  $\text{BaCO}_3$ . Notar los espectros FTIR similares obtenidos para el  $\text{Ba,K/CeO}_2$  sulfatado y para el  $\text{Ba,K/CeO}_2$  sulfatado y nitrado después de esta reacción, siendo la única diferencia la mayor cantidad de  $\text{BaCO}_3$  que está presente en el primer sólido (comparar figuras 76 b y c).

Como se mencionó antes, después de que el sólido  $\text{Ba,K/CeO}_2$  sulfatado es mezclado con hollín y tratado en flujo de  $\text{NO}_2$ , las especies detectadas por FTIR son  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{BaCO}_3$ . Como se puede observar comparando las figuras 80d y 76b, si el catalizador  $\text{Ba,K/CeO}_2$  sulfatado es primero nitrado y luego mezclado con hollín y quemado en  $\text{O}_2$  ( $\text{He}$ ), las bandas correspondientes a  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  que aparecían en el catalizador sulfatado y nitrado desaparecen. Sin embargo, si el catalizador sulfatado es mezclado con hollín y luego tratado con flujo de  $\text{NO}_2$  en la microbalanza, la presencia de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  es claramente observable.

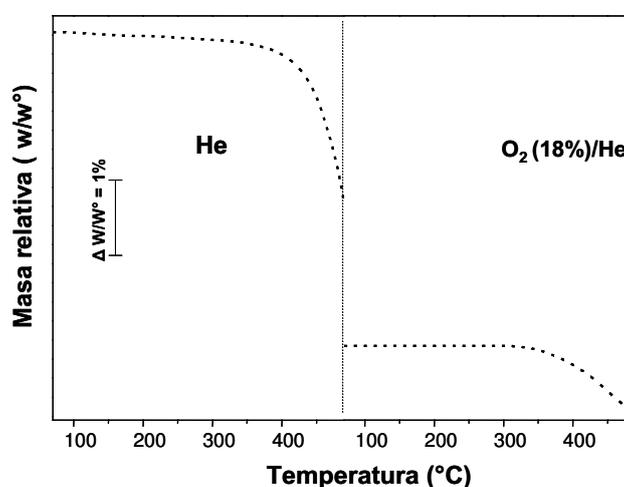
La Figura 76 muestra el espectro del sólido  $\text{K/CeO}_2$  tratado en  $\text{SO}_2$  luego del tratamiento con  $\text{NO}_2$  en la microbalanza (la curva de adsorción de  $\text{NO} + \text{O}_2$  de este sólido está en la Figura 73), donde se observa la presencia de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . La señal a  $1384\text{ cm}^{-1}$  muestra la presencia de especies  $\text{NO}_3^-$  libres. La presencia de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  no puede ser descartada ya que el mismo presenta señal ancha en la región  $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de las señales de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  indican que en ausencia de bario, el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  no es transformado en  $\text{KNO}_3$  cuando el sólido es tratado con  $\text{NO}_2$ . Para confirmar esto, se realizaron experiencias de espectroscopía Raman (LRS). La Figura 82 muestra los espectros de LRS de  $\text{K/CeO}_2$  y  $\text{Ba,K/CeO}_2$ . Se puede ver claramente que luego de la sulfatación seguida de nitración, se forma  $\text{KNO}_3$  sólo en el sólido que contiene bario, es decir,  $\text{Ba,K/CeO}_2$ , mientras que en el sólido  $\text{K/CeO}_2$ , sólo se observan trazas de nitratos.



**Fig. 82.** Análisis LRS de la nitración de las muestras sulfatadas:  $\text{Ba,K/CeO}_2$  sulfatado y nitrado,  $\text{K/CeO}_2$  sulfatado y nitrado,  $\text{K/CeO}_2$  sulfatado y  $\text{K/CeO}_2$ . (46)

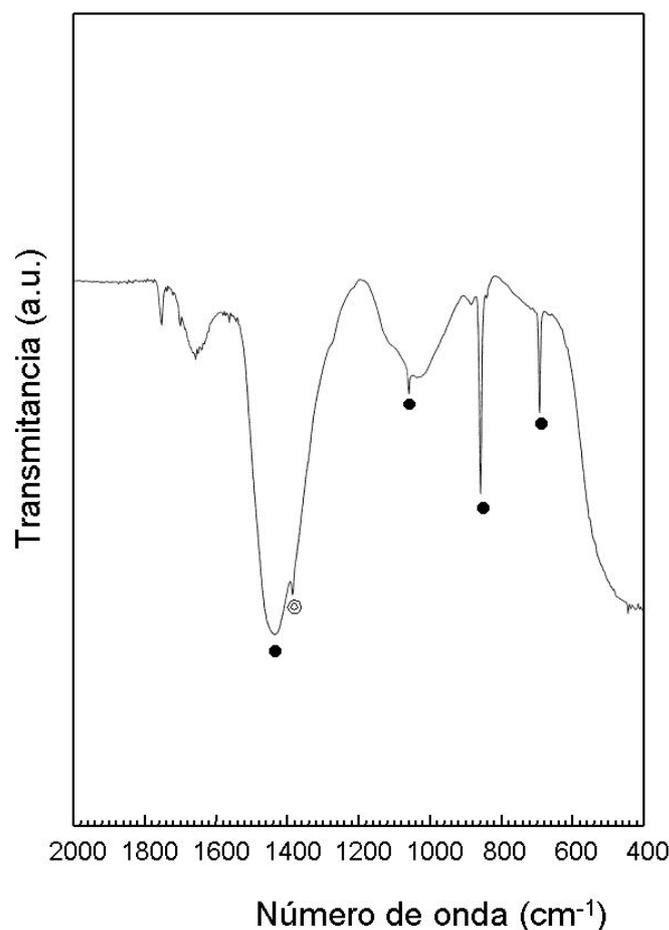
#### 4.3.6.2.4 Oxidación de hollín en ausencia de $O_2$ en la alimentación

Para estudiar la combustión de hollín en ausencia de  $O_2$  en la alimentación, se realizó un experimento con el sólido  $Ba,K/CeO_2$  nitrado (Figura 83). Comparando el comportamiento del sólido bajo dos condiciones diferentes: con y sin  $O_2$  en la alimentación (Figuras 78 y 83 respectivamente), se puede observar que, en ausencia de  $O_2$ , se obtiene una pérdida de peso de aproximadamente 10%, la cual es mayor que el 5% esperado debido a la combustión del hollín. Esto indica que la combustión de hollín ocurre simultáneamente con otra reacción de descomposición, muy probablemente involucrando descomposiciones de nitratos (36).



**Fig. 83.** Oxidación de hollín sobre  $Ba,K/CeO_2$  nitrado sin  $O_2$  gaseoso. (46)

La Figura 84 muestra el espectro FTIR del sólido nitrado mezclado con hollín y calentado bajo atmósfera inerte. Se observan bandas intensas correspondientes a  $BaCO_3$ , además de la señal a  $1384\text{ cm}^{-1}$  (especies  $NO_3^-$  libres). El sólido  $Ba,K/CeO_2$  nitrado exhibe las señales correspondientes a  $Ba(NO_3)_2$ ,  $BaCO_3$  y  $KNO_3$ . Entonces, el calentamiento del sólido con el hollín en ausencia de  $O_2$  produce la descomposición de  $Ba(NO_3)_2$  y  $KNO_3$  además de la formación de grandes cantidades de carbonatos (comparar Figura 80 y Figura 84).

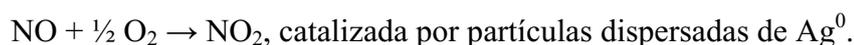
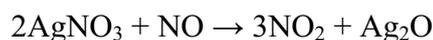
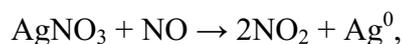


**Fig. 84.** Espectro IR de la muestra después de la experiencia mostrada en la Figura 83 (oxidación de hollín sin oxígeno gaseoso). Catalizador: Ba,K/CeO<sub>2</sub> nitrado. Símbolos: ● BaCO<sub>3</sub> y ⊙ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> libre. (46)

#### 4.3.6.2.5 *Discusión acerca de la combustión de hollín en distintas atmósferas*

El sólido Ba,K/CeO<sub>2</sub> fresco presenta un máximo a 380°C en las experiencias de TGA, que es un valor similar al reportado para los sistemas conteniendo Co, tales como Co,K/CeO<sub>2</sub> y BaCoO<sub>3</sub> (36,37). Sin embargo, cuando el catalizador es primero tratado con NO<sub>2</sub>, el pico de TGA se desplaza a 443°C, que es la tendencia opuesta a la observada con los catalizadores que contienen Co, en los cuales la nitración disminuye la temperatura de la combustión del hollín. Sin embargo las especies nitrato participan en la reacción de combustión del hollín, muy probablemente oxidando las partículas. Observar que, mientras los nitratos son térmicamente estables hasta 490°C (Figura 73), son eliminados en presencia de hollín. De hecho, luego de que la mezcla de hollín y Ba,K/CeO<sub>2</sub> nitrado es

calentada hasta 490°C en presencia de O<sub>2</sub>, las especies Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> son eliminadas (ver Figura 80). Cuando el mismo experimento es llevado a cabo en ausencia de O<sub>2</sub>, tanto Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como KNO<sub>3</sub> desaparecen (Figura 84), indicando así que estos nitratos pueden proveer el oxígeno necesario para la oxidación del hollín. En los sistemas comerciales CRT, el NO es oxidado a NO<sub>2</sub> para disminuir la temperatura necesaria para la combustión del hollín a través de la reacción entre C (hollín) y NO<sub>2</sub>. Se está proponiendo una trampa de NO<sub>x</sub> y regeneración del filtro simultáneas a través de la reacción entre nitratos y hollín. En una publicación reciente (38), Villani y col. propusieron otra alternativa, que consiste en el uso de AgNO<sub>3</sub> a través de las reacciones:



El NO<sub>2</sub> formado ayuda a oxidar las partículas de hollín como en un filtro CRT.

Es sorprendente que el envenenamiento con SO<sub>2</sub> tiene un efecto débil, aumentando la temperatura del pico de TGA de 380°C (catalizador fresco) a 423°C. Cuando se llevan a cabo sulfatación y nitración, el pico de TGA se desplaza a 455°C, bastante diferente de los resultados reportados para Co,Ba,K/CeO<sub>2</sub> (36), en los cuales la presencia de especies nitrato favorece la combustión del hollín desplazando el pico de TPO a menores temperaturas. Así, se puede concluir que desde el punto de vista de un sistema en el cual la combustión del hollín y la adsorción de NO<sub>x</sub> ocurren en simultáneo, un óxido metálico como el óxido de cobalto es beneficioso, probablemente debido a la función redox de este óxido (36).

### ***Conclusiones acerca de la interacción del catalizador con NO<sub>x</sub>***

El catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> interacciona con NO<sub>x</sub> formando nitratos de bario y de potasio, obviamente para los casos en los que el K no esté como KNO<sub>3</sub>. Estos nitratos son estables en atmósfera de NO<sub>x</sub> y en He.

La presencia de bajas concentraciones de  $\text{NO}_x$  (0.5% NO y 1-5% de  $\text{O}_2$ ) conduce a una mejora en la actividad de catalizadores BaK/CeO<sub>2</sub> para la combustión de hollín. Este efecto es más pronunciado en presencia de un metal noble, como el Pt. Esto es así ya que la mejora en actividad se debe a la formación de nitratos, que contribuyen a la oxidación del hollín reaccionando con el mismo. Si bien el CeO<sub>2</sub> es activo para oxidar el NO a NO<sub>2</sub> (siendo el NO<sub>2</sub> el precursor de los nitratos), la actividad que presenta el Pt para esta reacción es aún mayor.

Sin embargo, la presencia de altas concentraciones de  $\text{NO}_x$  (4% NO, 18%  $\text{O}_2$ ) condujo a la desactivación del catalizador fresco. Esto probablemente es debido a la formación de grandes cantidades de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> que cubrirían las funciones catalíticas. El tratamiento de K/CeO<sub>2</sub> y Ba/CeO<sub>2</sub> con una mezcla gaseosa conteniendo 1000 ppm de SO<sub>2</sub> en aire conduce a la formación de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y BaSO<sub>4</sub>, respectivamente. Estos sulfatos no pueden adsorber  $\text{NO}_x$  cuando son expuestos a un flujo de NO (4%) +  $\text{O}_2$  (18%).

Sin embargo, cuando el sólido Ba,K/CeO<sub>2</sub> es sulfatado, el KNO<sub>3</sub> es totalmente convertido en K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pero queda cierta cantidad de BaCO<sub>3</sub>. El BaSO<sub>4</sub> no puede ser convertido nuevamente en carbonato o nitrato, pero en el sólido Ba,K/CeO<sub>2</sub> sulfatado, el K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se convierte a KNO<sub>3</sub> cuando es expuesto a la alimentación conteniendo  $\text{NO}_x$ . Esto es debido a la reacción  $\text{K}_2\text{SO}_4 (\text{s}) + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 (\text{s}) \rightarrow 2\text{KNO}_3 (\text{s}) + \text{BaSO}_4 (\text{s})$  que está termodinámicamente favorecida, a diferencia de la reacción  $\text{K}_2\text{SO}_4 (\text{s}) + 2\text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{KNO}_3 (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g})$ . El Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> que participa en la reacción es formado por la nitración del BaCO<sub>3</sub> remanente. Debido a esto, el catalizador Ba,K/CeO<sub>2</sub> sulfatado es reactivado en presencia de  $\text{NO}_x$ . Más aún, cuando se quema el hollín en presencia de  $\text{NO}_x$ , el catalizador sulfatado resulta más activo que el catalizador fresco. Esto se debe a que en el catalizador fresco se formarán grandes cantidades de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> cubriendo las funciones catalíticas, mientras que esto no ocurrirá en el catalizador sulfatado, debido a la reacción del Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> con el K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mencionada en el párrafo anterior.

Después de quemar el hollín con el catalizador Ba,K/CeO<sub>2</sub> nitrado, las bandas asociadas con Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> desaparecieron en el espectro de FTIR, sugiriendo que ocurrió una reacción entre las partículas de hollín y los nitratos. Un resultado similar se obtuvo en ausencia de  $\text{O}_2$  en la fase gas, mientras que el KNO<sub>3</sub> reacciona con hollín sólo cuando el oxígeno está ausente.

### 4.3.7 Agregado de Co

#### 4.3.7.1 Introducción

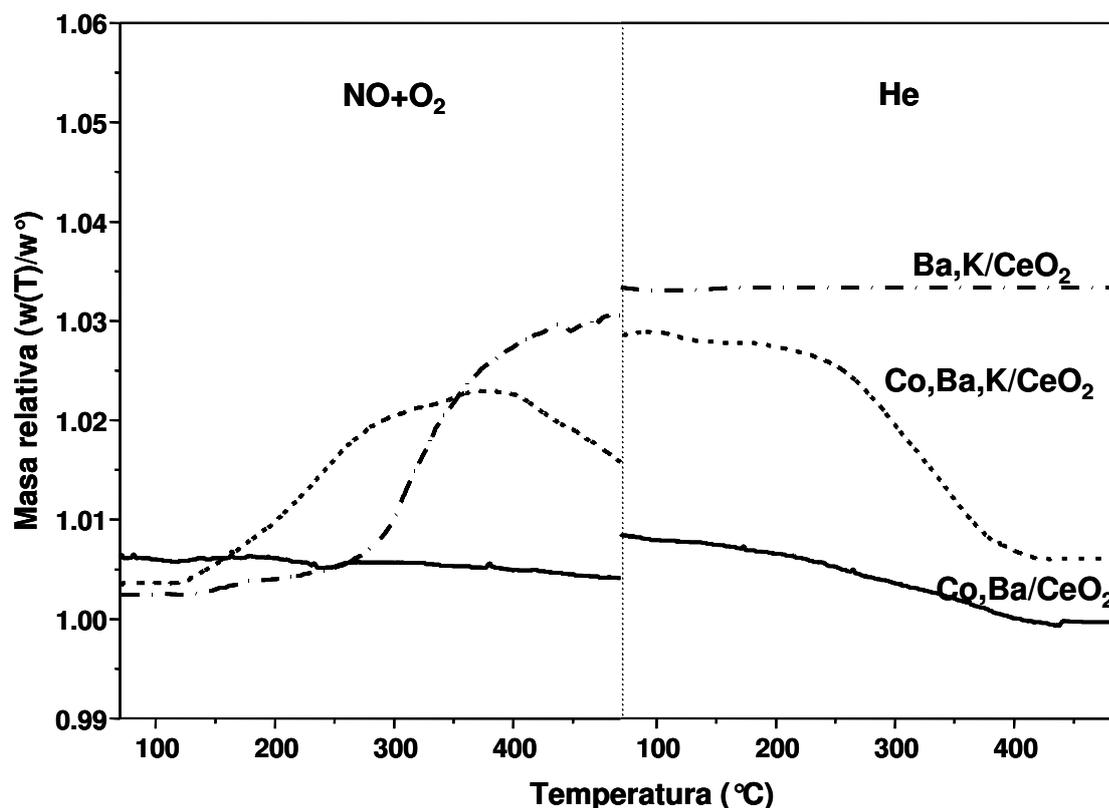
Los nitratos formados en el material que actúa como trampa de  $\text{NO}_x$ , deben poseer la inestabilidad suficiente como para poder descomponerse ya sea térmicamente o durante breves intervalos mediante inyecciones de combustible o algún otro material reductor. De no ser así, una vez saturado el material que actúa de trampa, dejaría de funcionar como tal. El cobalto agregado al catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> tiene la característica de facilitar la descomposición de dichos nitratos. Esto fue observado previamente en el grupo de trabajo (30). Anteriormente se mencionó que el NO<sub>2</sub> se adsorbe fuertemente en la superficie del BaK/CeO<sub>2</sub>, a través de la formación de especies nitrato de bario y de potasio, que son estables en He hasta 490°C. Sin embargo, cuando el cobalto es incorporado al sistema (BaKCo/CeO<sub>2</sub>) los nitratos de bario se vuelven inestables a aproximadamente 370°C, en atmósfera de NO + O<sub>2</sub> y también de He.

En base a estos resultados promisorios se decidió preparar el catalizador BaKCo/CeO<sub>2</sub> y evaluar su estabilidad térmica y frente a SO<sub>2</sub>.

Los resultados que se muestran a continuación son los obtenidos previamente por el grupo de trabajo (30).

##### 4.3.7.1.1 Performance del catalizador BaKCo/CeO<sub>2</sub> como trampa de NO<sub>x</sub>

Se preparó el catalizador BaKCo/CeO<sub>2</sub> impregnando con Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> el catalizador BaK/CeO<sub>2</sub>. Los resultados de DRX indican que las principales señales son las correspondientes al CeO<sub>2</sub>. También se detectaron aunque con baja intensidad las señales correspondientes a BaCoO<sub>2.93</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y BaCO<sub>3</sub>. La Figura 85 muestra las experiencias de adsorción de NO + O<sub>2</sub>, descritas anteriormente, y que se resumen a continuación. Después de saturar el sólido en NO + O<sub>2</sub> a 70°C, (1) la muestra se calentó en el mismo flujo hasta 490°C a 5°/min, (2) se enfrió en el mismo flujo hasta 70°C, (3) se calentó en flujo de He hasta 490°C, y (4) se enfrió en He hasta 70°C. También se muestra en la misma figura para comparación los resultados obtenidos con el catalizador BaK/CeO<sub>2</sub>, y con el CoBa/CeO<sub>2</sub>. Las fases cristalinas encontradas mediante DRX para este último fueron CeO<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>) y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

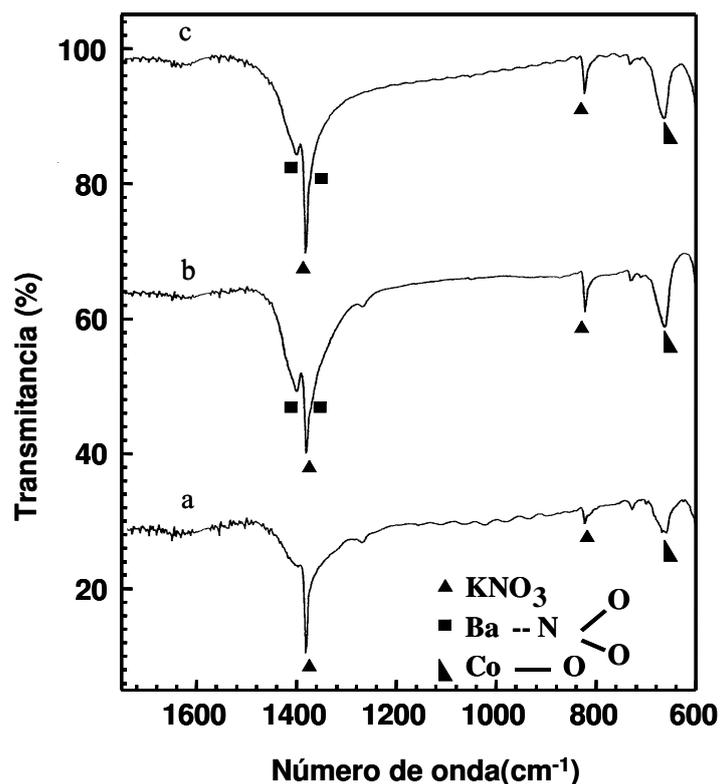


**Fig. 85.** Efecto de la adición de Co en experiencias de microbalanza. Alimentación gaseosa: NO (4%) y O<sub>2</sub> (18%) (balance en He). (30)

Similarmente a lo observado al estudiar los sólidos CeO<sub>2</sub>, Ba/CeO<sub>2</sub>, K/CeO<sub>2</sub> y BaK/CeO<sub>2</sub>, el catalizador BaCo/CeO<sub>2</sub> presenta cierta adsorción a 70°C, probablemente sobre el soporte, la cual disminuyó con el agregado de K. Al aumentar la temperatura, se observó una adsorción prácticamente nula sobre BaCo/CeO<sub>2</sub>. Esto es debido a que el Ba se encuentra principalmente bajo la forma de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en el catalizador fresco. Más aún, como el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fue identificado mediante DRX para esta muestra, se podría decir que la capacidad para actuar como trampa de NO<sub>x</sub> de la espinela es despreciable.

En el BaKCo/CeO<sub>2</sub>, las especies nitrato formadas durante el calentamiento en NO + O<sub>2</sub> descomponen parcialmente entre 390 y 490°C. Aunque hay un incremento de peso durante el enfriamiento en NO + O<sub>2</sub> (representado por la discontinuidad de la curva en la Figura 85). La inestabilidad de las especies nitrato es también observada en flujo de He. De esta forma, la presencia del metal de transición reduce la estabilidad de los nitratos a altas temperaturas. Además, la capacidad de almacenamiento de esta muestra a 300°C (no mostrada) es comparable con la de Pt,Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reportada por Laurent y col. (47)

Probablemente, la interacción superficial entre el Co y el Ba en la estructura perovskita impide la formación de especies nitrato estables. La Figura 86 muestra el espectro IR para el BaKCo/CeO<sub>2</sub> fresco (a) para el mismo después del tratamiento en microbalanza (hasta el enfriamiento en NO + O<sub>2</sub>, es decir, pasos 1 y 2 solamente), y para el mismo después del tratamiento completo en microbalanza (pasos 1 a 4).



**Fig. 86.** Espectros de IR de BaKCo/CeO<sub>2</sub> (a) fresco y (b) después de experiencia en microbalanza (NO + O<sub>2</sub> con un calentamiento hasta 490°C, es decir, pasos 1 y 2) y (c) después experiencia en microbalanza (NO + O<sub>2</sub> seguido de tratamiento en He con calentamientos hasta 490°C, es decir, pasos 1-4). (30)

En el espectro del catalizador fresco se observan las bandas asociadas a KNO<sub>3</sub> y se esperaría una pequeña contribución de especies Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> debido a la señal a 730 cm<sup>-1</sup>. Las otras tres bandas características (1416, 1358 y 818 cm<sup>-1</sup>) están ocluidas por las señales del KNO<sub>3</sub>. En concordancia con los resultados de DRX, un hombro a 1437 cm<sup>-1</sup> puede ser asignado a una pequeña cantidad de BaCO<sub>3</sub>. El peso alcanzado después de las experiencias de microbalanza (pasos 1 a 4) fue esencialmente el mismo que aquel del sólido de partida

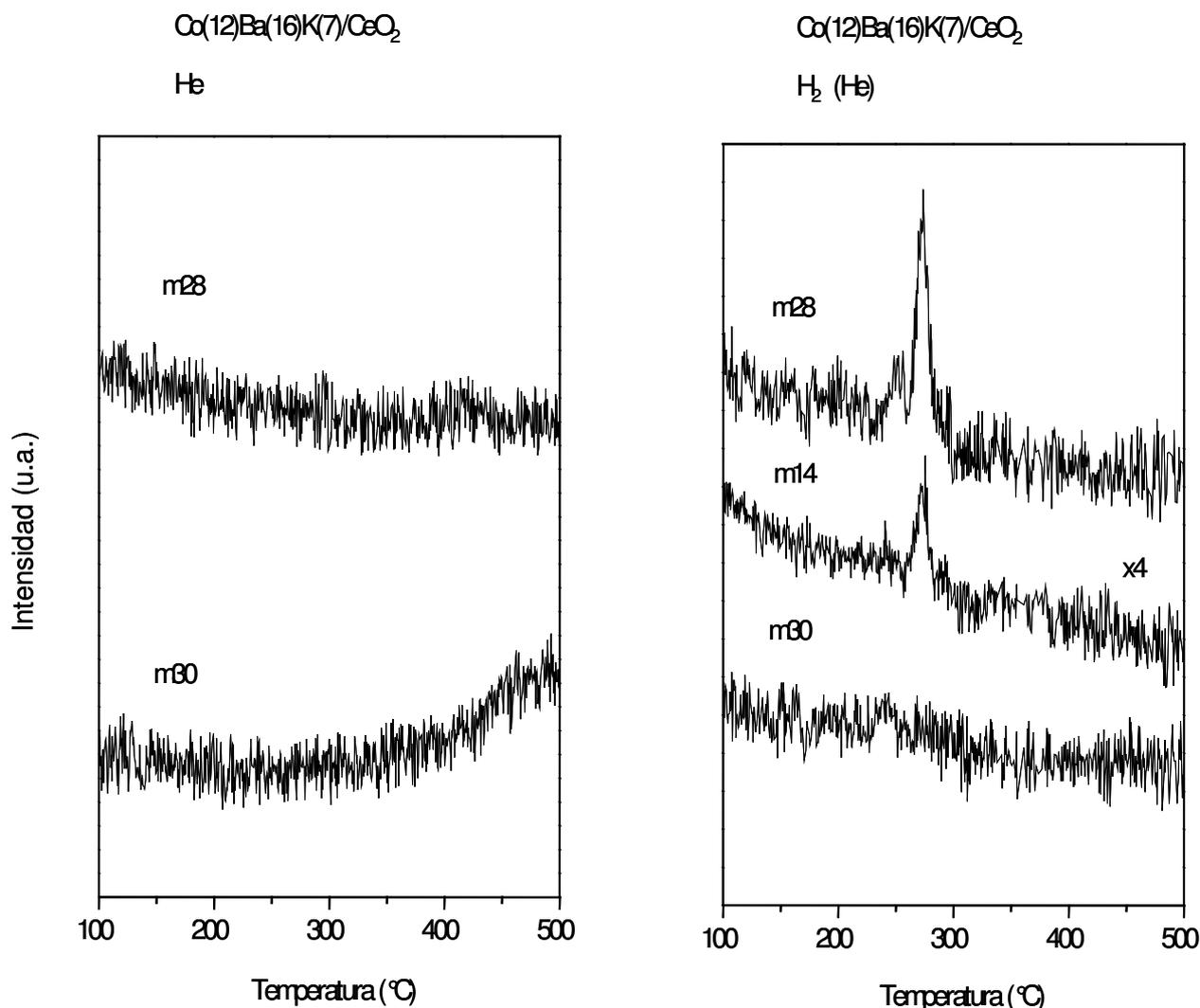
(85), lo cual llevaría a esperar diferencias no significativas entre los espectros de IR antes y después de las experiencias de microbalanza (Figuras 86a y 86c, respectivamente). Las principales señales vibracionales del  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  no se resolvieron mejor después del tratamiento en  $\text{NO} + \text{O}_2$  (Figura 86c), en comparación con aquellas de la muestra fresca (Figura 86a). Sin embargo, aparecieron una nueva banda a  $1405 \text{ cm}^{-1}$  y un hombro a  $1352 \text{ cm}^{-1}$ , y estarían asociados especies nitro superficiales unidas mediante el nitrógeno ( $\text{O-Ba-NO}_2$ ), donde el  $\text{NO}_2$  actuaría como una base de Lewis. El Ba estaría químicamente unido ya sea al Co o al Ce formando un óxido mixto, de tal modo que la reacción entre el BaO y el  $\text{NO}_2$  para producir  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  no estaría permitida. Según los resultados de DRX, el  $\text{BaCoO}_{2.93}$  estaba presente en el sólido fresco, y esta fase sería responsable por esta interacción. Más aún, el espectro IR de esta muestra después de los pasos 1 a 2 (Figura 86b), es decir, inmediatamente después del tratamiento en  $\text{NO} + \text{O}_2$ , mostró que la intensidad relativa de la banda a  $1405 \text{ cm}^{-1}$  asociada a las especies  $\text{NO}_2$  unidas mediante N, fue mayor que la correspondiente al catalizador  $\text{BaKCo/CeO}_2$  después de la experiencia completa de microbalanza (pasos 1 a 4) (Figura 86c).

#### 4.3.7.1.2 Estabilidad de las especies nitrato bajo atmósfera reductora

Como se mencionó, una trampa debería ser capaz de adsorber  $\text{NO}_x$  bajo una atmósfera oxidante y de liberarlo como  $\text{N}_2$  durante excursiones del motor bajo condiciones reductoras. De acuerdo a esto, son importantes la capacidad de almacenamiento del sólido y su habilidad para desorber y descomponer los  $\text{NO}_x$  atrapados. Para estudiar el catalizador  $\text{BaKCo/CeO}_2$  bajo tales condiciones, se llevó a cabo un experimento, primero adsorbiendo  $\text{NO}_x$  en exceso de  $\text{O}_2$  a  $370^\circ\text{C}$  y luego, cambiando la atmósfera a condiciones reductoras (10% de  $\text{H}_2$  en He), analizando la composición de la fase gas con un espectrómetro de masas en línea. Los resultados se muestran en la Figura 87. Se puede inferir que el sólido  $\text{BaKCo/CeO}_2$  se comporta como una trampa de  $\text{NO}_x$ , reteniendo los  $\text{NO}_x$  en una atmósfera oxidante y reduciendo los  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$  en flujo de  $\text{H}_2$  diluido. El  $\text{N}_2$  liberado es claramente observado a través de los fragmentos de masa 28 y 14, además de la ausencia de fragmentos de  $\text{NO}_x$  (masa 30). En base a lo observado, el  $\text{NO}_2$  atrapado en los sitios de bario fue reducido por el  $\text{H}_2$ , como reportaron Balcol y col. (39).

Para comparación, se muestra la evolución en atmósfera de He (parte izquierda de la Figura 87. Este resultado muestra que (i) la liberación de  $\text{NO}_x$  (perfil de masa 30)

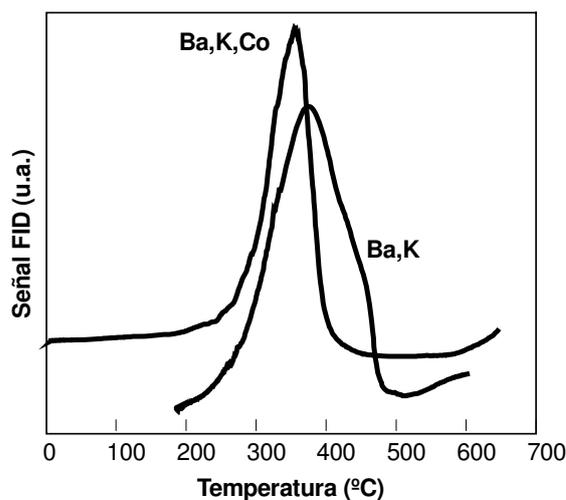
comenzó a alrededor de 350°C, en clara concordancia con las experiencias de microbalanza (Fig. 85) y (ii) se observó una curva plana para el perfil de masa 28, indicando que no hubo evolución de N<sub>2</sub> durante el calentamiento en atmósfera de He).



**Fig. 87.** Análisis de espectrometría de masas de productos durante el calentamiento en corriente de He (Izq.) e H<sub>2</sub> (10%)/He (Der.). Catalizador: BaKCo/CeO<sub>2</sub> (preparado con Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y mediante impregnaciones sucesivas), pretratados en NO+O<sub>2</sub> a 370°C. (30)

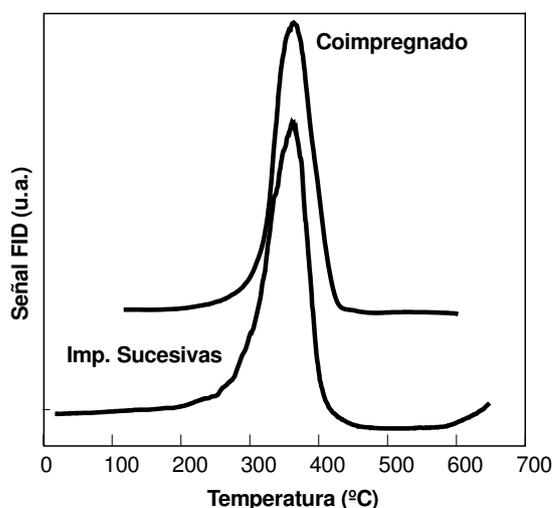
#### 4.3.7.2 Preparación, caracterización y medida de actividad de catalizadores BaKCo/CeO<sub>2</sub>

Se preparó el catalizador con Co, de la misma manera que el catalizador recién estudiado, es decir, impregnando Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre el catalizador BaK/CeO<sub>2</sub>, con la única diferencia de que el anterior tenía un 16% de Ba mientras que este tiene un 22% de Ba. La Figura 88 muestra los perfiles de TPO del catalizador con Co y del catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> de partida.



**Fig. 88.** Perfiles de TPO para catalizadores BaK/CeO<sub>2</sub> y BaKCo/CeO<sub>2</sub>. Efecto del agregado de Co. (BaKCo/CeO<sub>2</sub> preparado por impregnaciones sucesivas y con Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Se observa que el catalizador con Co tiene similar o levemente mejor actividad que el catalizador de partida sin Co. El Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, al tener propiedades rédox, cumpliría el rol del CeO<sub>2</sub>, tomando y proveyendo oxígenos a la superficie, razón por la cual su presencia podría no estar desactivando al catalizador. Se preparó el catalizador también por coimpregnación de los precursores de Ba, de K y de Co. La Figura 89 muestra los perfiles de TPO de los catalizadores preparados con Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> por coimpregnación y por impregnaciones sucesivas (el primer catalizador evaluado), es decir impregnando Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre el catalizador BaK/CeO<sub>2</sub>.



**Fig. 89.** Perfiles de TPO para catalizadores BaKCo/CeO<sub>2</sub> preparados con Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Efecto del modo de impregnación: impregnaciones sucesivas y coimpregnación.

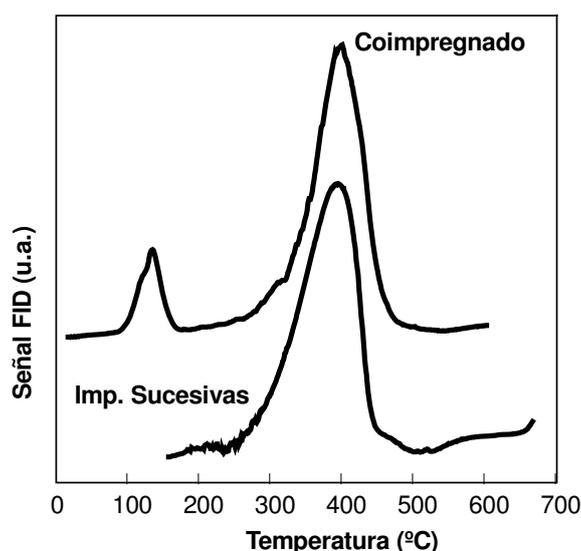
De la Figura 89 se puede observar que ambos catalizadores presentan la misma actividad. Al caracterizar este nuevo catalizador (preparado por coimpregnación) mediante DRX y mediante IR, se observa que, a diferencia del primer catalizador estudiado (preparado por impregnaciones sucesivas) el bario se encuentra bajo la forma de  $\text{BaCO}_3$  (Tabla 7).

**Tabla 7.** Fases encontradas mediante FTIR y DRX para catalizadores  $\text{Ba(22)K(7)Co(12)/CeO}_2$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$ .

Precursor de Co	Modo impregnación	IR	DRX
Acetato	Coimpregnado	$\text{BaCO}_3$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{BaCO}_3$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$
Acetato	Impreg. sucesivas	$\text{BaCO}_3$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{BaCO}_3$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$
Nitrato	Coimpregnado	$\text{BaCO}_3$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{KNO}_3$	$\text{BaCO}_3$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$
Nitrato	Impreg. sucesivas	$\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{KNO}_3$	$\text{BaCoO}_{2.93}$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$

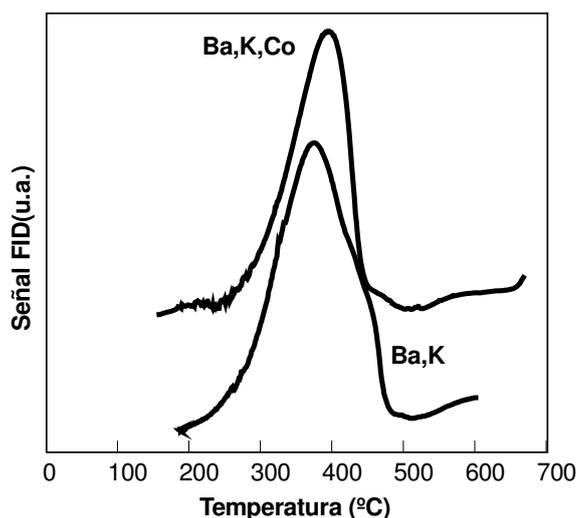
Como se discutió anteriormente, el inconveniente de tener al bario como  $\text{BaCO}_3$  es que éste formará nitratos estables en presencia de  $\text{NO} + \text{O}_2$ , lo cual es indeseable para el funcionamiento del catalizador como trampa de  $\text{NO}_x$ , como ya se discutió.

Luego se decide preparar el catalizador de cobalto usando otro precursor del mismo: acetato de cobalto. La figura 90 muestra los perfiles de TPO de los catalizadores  $\text{BaKCo/CeO}_2$  preparados con  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , por coimpregnación de los precursores de Ba, de K y de Co, y por impregnaciones sucesivas, es decir, impregnando el precursor de cobalto sobre el catalizador  $\text{BaK/CeO}_2$ .



**Fig. 90.** Perfiles de TPO para catalizadores  $\text{BaKCo/CeO}_2$  preparados con  $\text{Co}(\text{AcO})_2$ . Efecto del modo de impregnación: impregnaciones sucesivas y coimpregnación.

Se observa que los catalizadores preparados a partir de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  son menos activos que los catalizadores preparados a partir de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . La Tabla 7 (Fig 85) muestra los resultados de la caracterización de estos materiales. Por un lado, en los catalizadores preparados a partir  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  el bario se encuentra bajo la forma de  $\text{BaCO}_3$ , lo cual es menos deseable en cuanto al funcionamiento del catalizador como trampa de  $\text{NO}_x$ , como ya se discutió. Por otro lado, en estos catalizadores, a diferencia de los catalizadores preparados a partir de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , el potasio no se encuentra como  $\text{KNO}_3$ . Posiblemente se encuentre como  $\text{K}_2\text{CO}_3$  o como  $\text{K}_2\text{O}$ . La Figura 91 muestra los perfiles de TPO para el catalizador con Co preparado a partir de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , y para el catalizador sin Co de partida. Se observa una pequeña desactivación del catalizador de partida con el agregado de Co. Probablemente la diferencia de actividad pueda atribuirse a la presencia o ausencia de  $\text{KNO}_3$ . Este compuesto, presente en el catalizador de partida, como ya se mencionó anteriormente en este capítulo, se encuentra bien disperso sobre la superficie del catalizador. Esta característica, está relacionada con la baja temperatura Tamman que presenta el  $\text{KNO}_3$  (punto de fusión =  $333\text{ }^\circ\text{C}$ ). Esto hace que el  $\text{KNO}_3$  se disperse mejor que el  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , conduciendo a una relación K/Ce en el rango óptimo. Esto sería consistente con los resultados de actividad para el catalizador preparado a partir de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , que sí mantienen la actividad del catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> de partida.



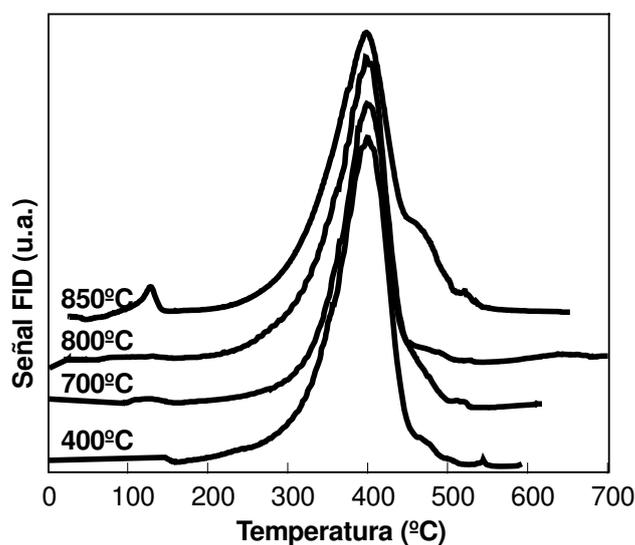
**Fig. 91.** Perfiles de TPO para catalizadores BaK/CeO<sub>2</sub> y BaKCo/CeO<sub>2</sub>. Efecto del agregado de Co. BaKCo/CeO<sub>2</sub> preparado por impregnaciones sucesivas y con  $\text{Co}(\text{AcO})_2$

#### 4.3.7.3 Estabilidad térmica del catalizador BaKCo/CeO<sub>2</sub>

Se evaluó la estabilidad térmica de un catalizador preparado a partir de Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> y de otro preparado a partir de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Para evaluar la estabilidad térmica se procedió del siguiente modo: el catalizador fresco (calcinado a 400°C) se trató secuencialmente durante 2 horas a 700°C, 2 horas más a 800°C, y dos horas más a 850°C. Luego de cada tratamiento se tomaron muestras. La Figura 92 muestra los perfiles de TPO para los sucesivos tratamientos efectuados sobre el catalizador preparado a partir de Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Se observa una excelente estabilidad térmica de este catalizador. El catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> resiste este mismo tratamiento hasta 830°C, pero a 850°C se observó una apreciable desactivación. Esta desactivación fue asociada a la pérdida de K por volatilidad.

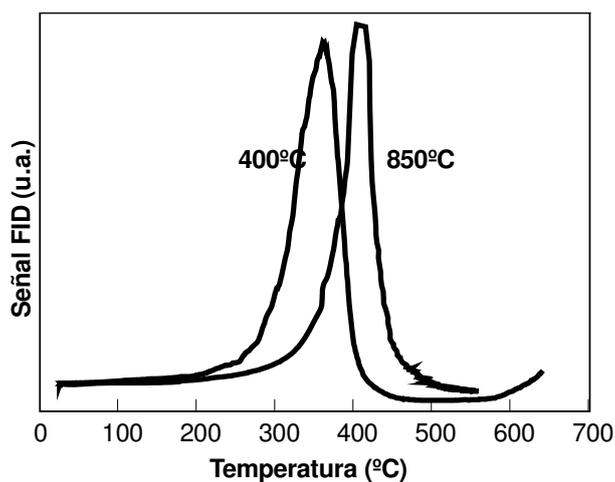


**Fig. 92.** Perfiles de TPO para catalizadores BaKCo/CeO<sub>2</sub> preparados con Co(AcO)<sub>2</sub> y mediante impregnaciones sucesivas. Efecto del tratamiento térmico.

La Figura 93 muestra los perfiles de TPO para el catalizador preparado a partir de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calcinado a 850°C, y para el mismo catalizador fresco. A diferencia de lo que ocurre con el catalizador preparado a partir de acetato, este pierde actividad con el tratamiento a 850°C.

Ambos catalizadores tratados hasta 850°C fueron analizados por A.A. para detectar el contenido de K de los mismos. Se observó que la carga final de K fue de 1,9% y de 2,9% para los catalizadores preparados a partir de nitrato y de acetato de cobalto respectivamente. La mayor estabilidad térmica del catalizador preparado a partir de

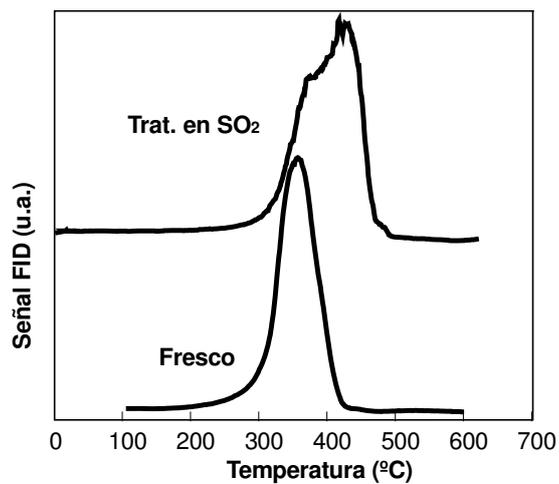
$\text{Co}(\text{AcO})_2$ , probablemente sea atribuida a la presencia del K bajo una forma más estable (por ej.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) que en el caso del catalizador preparado a partir de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , en donde el K se encuentra como  $\text{KNO}_3$ . El resultado obtenido con el catalizador preparado a partir de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  es consistente con lo observado para el catalizador  $\text{BaK}/\text{CeO}_2$ , que sufre desactivación luego del tratamiento hasta  $850^\circ\text{C}$ , con una pérdida cuantitativamente similar de K, y en el cual el K también se encontraba inicialmente bajo la forma de  $\text{KNO}_3$ .



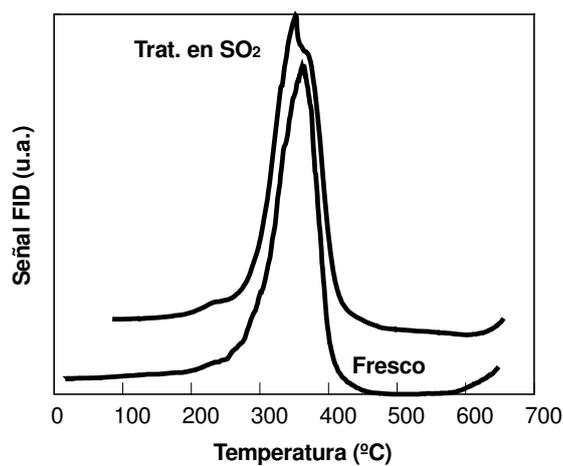
**Fig. 93.** Perfiles de TPO para catalizadores  $\text{BaKCo}/\text{CeO}_2$  preparados con  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  y mediante impregnaciones sucesivas. Efecto del tratamiento térmico.

#### 4.3.7.4 Estabilidad frente al $\text{SO}_2$ de catalizadores $\text{BaKCo}/\text{CeO}_2$

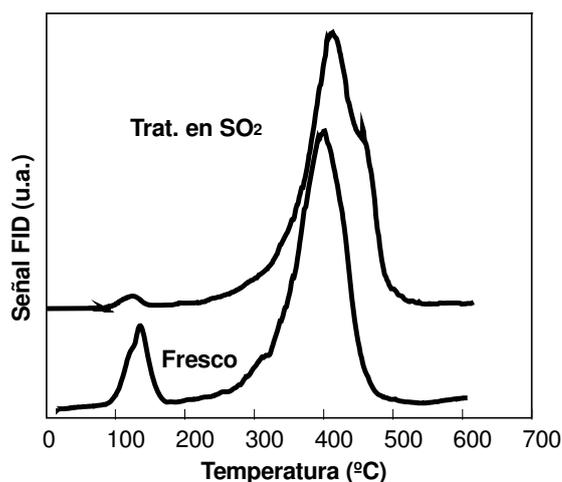
Para analizar la estabilidad de los catalizadores  $\text{BaKCo}/\text{CeO}_2$  frente al  $\text{SO}_2$ , los mismos fueron sometidos a tratamiento a  $400^\circ\text{C}$  con  $50\text{ ml/min}$  de una corriente de  $100\text{ ppm}$  de  $\text{SO}_2$  durante 40 horas. Las Figuras 94 a 97 muestran los perfiles de TPO para cada uno de los cuatro catalizadores frescos de cobalto preparados (variando el orden de agregado de los precursores y variando el precursor de Co) y para los mismos tratados con  $\text{SO}_2$ .



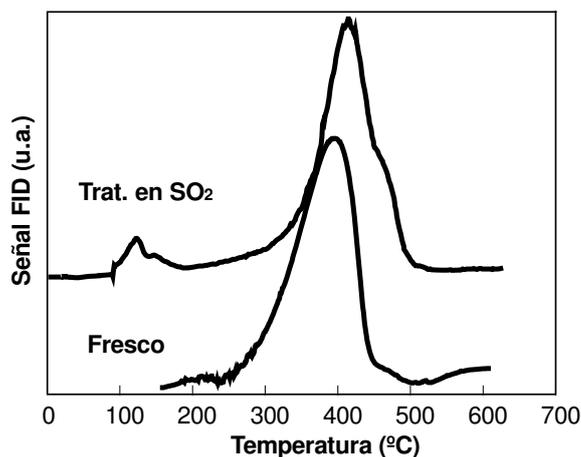
**Fig. 94.** Perfiles de TPO para catalizadores BaKCo/CeO<sub>2</sub> preparados con Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y mediante coimpregnación. Efecto del tratamiento en SO<sub>2</sub>.



**Fig. 95.** Perfiles de TPO para catalizadores BaKCo/CeO<sub>2</sub> preparados con Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y mediante impregnaciones sucesivas. Efecto del tratamiento en SO<sub>2</sub>.



**Fig. 96.** Perfiles de TPO para catalizadores BaKCo/CeO<sub>2</sub> preparados con Co(AcO)<sub>2</sub> y mediante coimpregnación. Efecto del tratamiento en SO<sub>2</sub>.

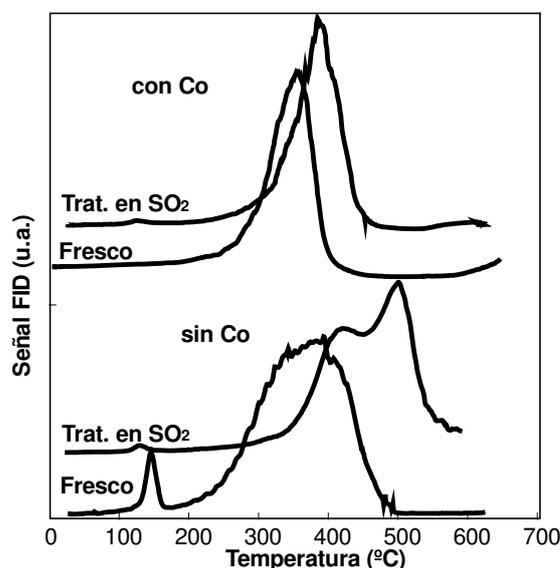


**Fig. 97.** Perfiles de TPO para catalizadores BaKCo/CeO<sub>2</sub> preparados con Co(AcO)<sub>2</sub> y mediante impregnaciones sucesivas. Efecto del tratamiento en SO<sub>2</sub>.

Se observa que tres de los cuatro catalizadores de Co preparados y envenenados con SO<sub>2</sub> presentan el mismo valor de T<sub>Máx.</sub> Todos ellos presentan una leve aunque apreciable desactivación luego del tratamiento con SO<sub>2</sub>. El mismo tratamiento de SO<sub>2</sub> efectuado sobre el catalizador sin Co no ocasionó ninguna desactivación del catalizador. Es probable que, durante el tratamiento con SO<sub>2</sub>, las partículas de Co, que se encontraban, o bien agregadas, o bien formando Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con propiedades rédox, se transformen en sulfato de cobalto, y este último se disperse sobre la superficie catalítica cubriendo parcialmente al CeO<sub>2</sub> o al potasio. El mismo tratamiento de SO<sub>2</sub> sobre el BaK/CeO<sub>2</sub> también ocasionó formación

parcial de sulfatos, como se mostró anteriormente en este capítulo. Según estos resultados, los sulfatos formados en el BaK/CeO<sub>2</sub> no se dispersaron tanto sobre la superficie del catalizador, como los sulfatos de cobalto. De todos modos esta cuestión merece una mayor investigación. El catalizador preparado por impregnaciones sucesivas, y a partir de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) no sólo que no se envenenó, sino que incluso pareciera que sufrió una leve activación. Este catalizador mostró un comportamiento diferente a los otros, tal como lo mostraron los resultados de caracterización. Solamente en este catalizador se formó la fase BaCoO<sub>3</sub>. Por lo tanto se puede considerar que la sulfatación de los componentes del óxido mixto sea más lenta. Otra posible explicación sería la formación de una mezcla eutéctica de bajo punto de fusión. Zhao y col. (40) estudiaron la actividad de KVO<sub>3</sub>/SiC para la oxidación de hollín en condiciones similares a las reales. Sobre la superficie del catalizador fresco sólo estuvo presente KVO<sub>3</sub>, pero después de ser usado, se formó una mezcla de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y KVO<sub>3</sub>, sugiriéndose que durante la reacción, el óxido mixto cambia en sulfato simple y óxido simple, los cuales son más estables y catalíticamente activos bajo condiciones prácticas. El incremento de actividad del catalizador usado puede ser atribuida a la formación parcial de una mezcla eutéctica de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con un menor punto de fusión, y consecuentemente mayor movilidad hacia las partículas de carbón, que KVO<sub>3</sub>. También detectaron la formación de mezclas eutécticas formadas a partir de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y metales de transición (entre ellos Co), siendo la mayoría de ellas activas para la combustión del carbón. Se supone que un catalizador para la oxidación de hollín se vuelve más activo cuando está en su forma líquida, ya que el contacto entre el catalizador y el carbón es sustancialmente mejor que en la forma sólida. Volviendo al catalizador BaKCo/CeO<sub>2</sub>, el único que se activa con SO<sub>2</sub>, es el único en el cual se observó la presencia del óxido mixto de Ba y Co. Se podría pensar que una transformación similar a la propuesta por Zhao y col. podría estar ocurriendo en el sistema BaKCo/CeO<sub>2</sub> en presencia de SO<sub>2</sub>. Claro que esta alternativa merece también más investigación. Sin embargo, luego de un tratamiento más severo con SO<sub>2</sub> (400°C, 1000 ppm de SO<sub>2</sub> durante 30 horas a 75 ml/min), el catalizador mostró una leve desactivación. En la Figura 98 se muestran los perfiles de TPO para el catalizador con Co y para el catalizador de partida sin Co. De todos modos esta desactivación no descartaría la idea de la formación de la mezcla eutéctica, ya que por un lado, si bien el catalizador se desactiva, esta desactivación es menor que en el caso del catalizador sin Co ( $\Delta T_{\text{Máx}} = 15^{\circ}\text{C}$  para el catalizador con Co y  $\Delta T_{\text{Máx}} = 30^{\circ}\text{C}$  para

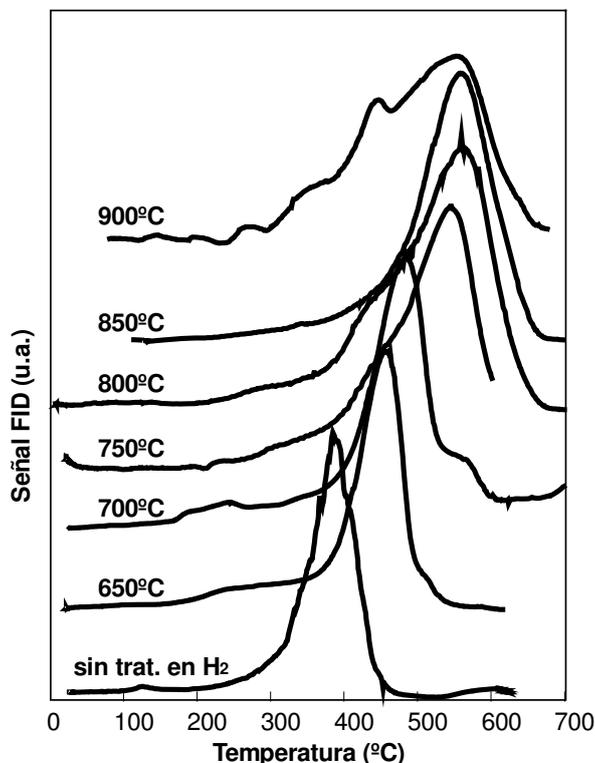
el catalizador sin Co). Por otro lado, es lógico que, a medida que aumenta el grado de envenenamiento del catalizador, la movilidad de la mezcla eutéctica podría cumplir el rol del K en cuanto a actividad catalítica, pero el rol del  $\text{CeO}_2$  se perdería a medida que se vaya formando sulfato de cerio.



**Fig. 98.** Perfiles de TPO para catalizadores  $\text{BaK/CeO}_2$  y  $\text{BaKCo/CeO}_2$  (preparado con  $\text{Co(NO}_3)_2$  y mediante impregnaciones sucesivas). Efecto del Co en el tratamiento en  $\text{SO}_2$ .

Finalmente, el catalizador de Co recién mencionado y tratado en  $\text{SO}_2$  se lo sometió a un tratamiento con  $\text{H}_2$  con la intención de analizar su posible regeneración por reducción de sulfatos. El tratamiento en  $\text{H}_2$  fue el mismo que se aplicó con los catalizadores sin Co. Se realizaron tratamientos con diferentes temperaturas finales. La Figura 99 muestra los perfiles de TPO de los catalizadores tratados en  $\text{H}_2$ . Se observa que el tratamiento en  $\text{H}_2$  conduce a la desactivación del catalizador, que aumenta con la temperatura de tratamiento empleada. Más allá de que se logre o no reducir a los sulfatos, el perfil de TPR (no mostrado) muestra un pico de baja temperatura, que no aparece en los catalizadores sin Co, y que seguramente corresponde a la reducción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Coincidentemente, el espectro de IR obtenido con el catalizador luego de ser tratados en  $\text{H}_2$  (no mostrado), muestra la desaparición de las bandas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que estaban presentes antes del tratamiento en  $\text{H}_2$ . El tratamiento en  $\text{H}_2$ , combina tanto alta temperatura, lo que ocasiona la dispersión de los materiales sobre la superficie, como la reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , lo que ocasiona la presencia

sobre la superficie catalítica de una especie no activa (ya que al reducirse pierde su carácter rédox). Consecuentemente, la presencia de una especie no activa, y dispersa sobre la superficie catalítica, indudablemente conduce a un catalizador menos activo.



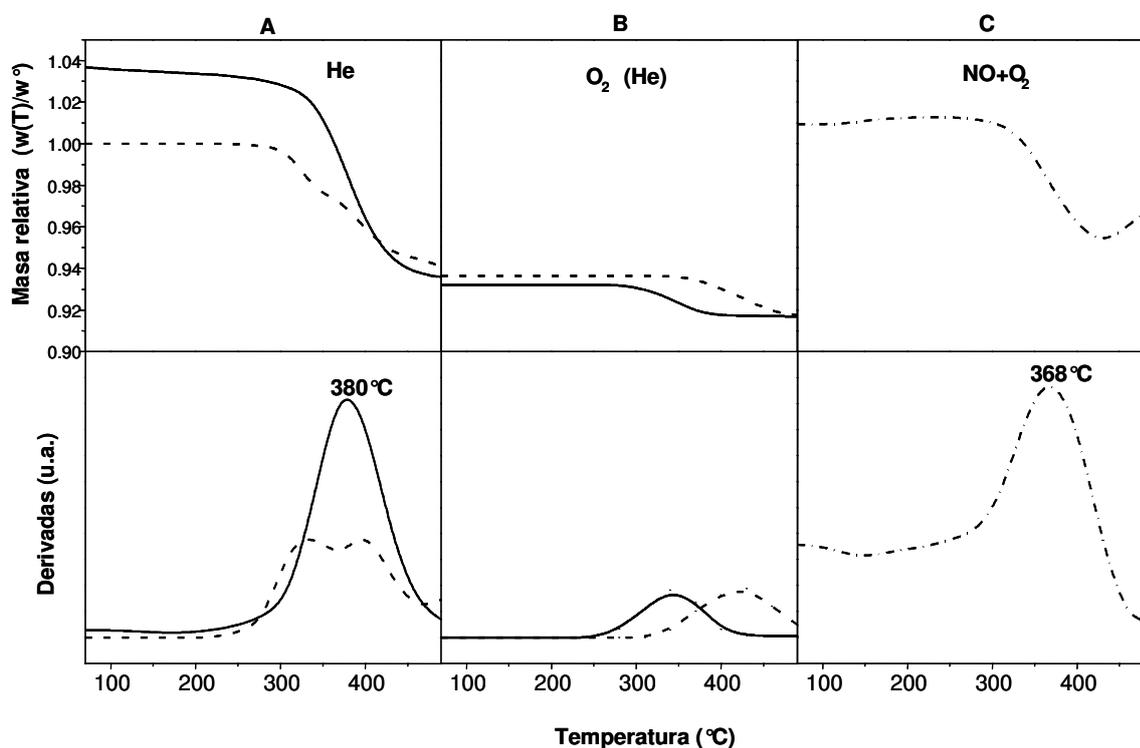
**Fig. 99.** Perfiles de TPO para catalizadores BaKCo/CeO<sub>2</sub> trat. en SO<sub>2</sub> y luego en H<sub>2</sub>/He hasta diferentes temperaturas. Los catalizadores fueron preparados con Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y mediante impregnaciones sucesivas.

#### 4.3.7.5 Reacción del hollín con las especies NO<sub>x</sub> adsorbidas

Para finalizar el estudio del catalizador con cobalto, se muestran las siguientes experiencias obtenidas previamente por el grupo de trabajo (30).

Se preparó una mezcla en contacto íntimo de 20 partes de catalizador BaKCo/CeO<sub>2</sub> con una parte de hollín. El catalizador fue preparado impregnando Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre el catalizador BaK/CeO<sub>2</sub>. La mezcla se calentó en He hasta 490°C en la microbalanza. Durante este calentamiento las partículas de hollín se quemaron parcialmente (Figura 100A, línea de puntos). Al oxígeno reactivo lo estaría proveyendo la superficie catalítica, teniendo en cuenta las características relevantes de materiales basados en cerio: la capacidad de almacenar oxígeno de la red del CeO<sub>2</sub> y el alto poder oxidante del Ce<sup>4+</sup> (cupla rédox Ce<sup>3+/4+</sup>). El quemado del hollín ocurre en dos etapas (como puede verse claramente

en la derivada de la curva, mostrada en la parte inferior de la Figura 100 A, similar a lo observado durante experiencias de TPO. Este comportamiento estaría asociado a la contribución de especies de cobalto superficiales como sitios activos para la combustión del hollín (41, 42). El hollín remanente se quema totalmente cuando se agrega  $O_2$  a la corriente de He (Figura 100B, línea de puntos). Las vacancias de oxígeno superficiales originadas durante la oxidación catalítica del hollín en He son rápidamente regeneradas vía la incorporación de oxígeno de la fase gas como oxígeno de red a través de la formación de superóxidos ( $O_2^-$ ) o peróxidos ( $O_2^{2-}$ ) recuperándose los sitios activos para la reacción.



**Fig. 100.** Estudio de la reacción entre el hollín y las especies  $NO_x$  adsorbidas. (A) flujo de He, (B)  $O_2$  (18%) en He, y (C) NO (4%) +  $O_2$  (18%) (balance en He). Línea sólida: catalizador pretratado con NO (4%) +  $O_2$  (18%) hasta  $370^\circ C$  y luego mezclado con hollín (20:1). Línea de puntos y línea cortada: catalizador mezclado con hollín. Las derivadas son mostradas en la parte de abajo. (30)

Cuando el catalizador  $BaKCo/CeO_2$  previamente tratado en  $NO + O_2$  ( $370^\circ C$ ) se mezcla con hollín en proporción 20:1, y se lo trata en la microbalanza en flujo de He hasta  $490^\circ C$ , el quemado del hollín ocurre en una sola etapa (Figura 100A línea llena). En ausencia de  $O_2$ , las partículas de hollín serían oxidadas por reacción con las especies nitrato. Los principales productos gaseosos en este caso fueron NO y  $CO_2$ . Sólo se

detectaron cantidades traza de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ , donde el último producto fue detectado mediante un analizador espectrómetro de masas. Este resultado sugiere que las especies nitrato descompusieron a  $\text{NO}_2$ , el cual se convirtió en  $\text{NO}$  luego de la reacción con las partículas de hollín en ausencia de  $\text{O}_2$ , como fue reportado por Luré y col. (43).

La naturaleza mecanística de la oxidación del hollín, donde el catalizador actúa como una fuente de agentes oxidantes demanda un gran número de puntos de contacto entre las partículas de hollín y las partículas de catalizador, específicamente sitios superficiales oxidantes. Estos sitios son reducidos durante el quemado de hollín en ausencia de  $\text{O}_2$ , y fenómenos físicos tales como transferencia de masa y de energía se vuelven muy importantes, disminuyendo la velocidad de reacción global.

Uner y col. (2) estudiaron catalizadores conteniendo cobalto, y propusieron que la actividad pronunciada de los catalizadores óxidos de cobalto parece originarse en la reducibilidad propia del óxido. En presencia de otro óxido reducible como el  $\text{CeO}_2$ , se reportó que el oxígeno necesario para la reacción de oxidación lo provee el segundo óxido. Por ejemplo, el óxido de cobalto coprecipitado sobre una estructura de  $\text{CeO}_2$  tiene un pico de combustión de hollín a muy baja temperatura, comparado con catalizadores similares soportados sobre  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se postula que un mecanismo de spillover sobre la interfase óxido de cobalto-óxido de cerio es el mecanismo impulsor de la oxidación del hollín.

En presencia de  $\text{O}_2$ , el quemado del hollín remanente es completado a temperaturas menores que en el catalizador fresco (Figura 100B línea llena). Esta menor temperatura fue alrededor de  $320^\circ\text{C}$  sugiriendo que aún quedan oxígenos activos en la superficie catalítica.

Para comparación, se incluyeron los cambios de peso cuando el catalizador fresco + hollín (20:1) se calentó en  $\text{NO} + \text{O}_2$  (Figura 100C). La temperatura a la cual la velocidad de cambio de peso se vuelve máxima es algo menor que aquella del catalizador (previamente tratado con  $\text{NO} + \text{O}_2$  a  $370^\circ\text{C}$ ) + hollín (comparar Figuras 100A y 100C). Sin embargo, las tendencias de ambas curvas son similares, excepto que el hollín se quemó completamente debido a la presencia de oxidante en la fase gaseosa. Después de esto, se observó un incremento en peso debido a la incorporación de  $\text{NO}_2$  al sólido (Figura 100C).

### ***Conclusiones acerca del agregado de Co***

Como se mencionó anteriormente, la mezcla  $\text{NO} + \text{O}_2$  interacciona fuertemente con  $\text{BaK/CeO}_2$  a través de la formación de especies nitrato de bario (y eventualmente de potasio), que son estables en atmósfera de  $\text{NO} + \text{O}_2$  y en atmósfera de He hasta  $490^\circ\text{C}$ . Estas especies de  $\text{NO}_2$  superficiales migran al interior del sólido formando nitratos volumétricos.

Cuando el Co es incorporado al sistema bajo la forma de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (catalizador  $\text{BaKCo/CeO}_2$ ) los nitratos de bario se vuelven inestables a aproximadamente  $370^\circ\text{C}$ , bajo atmósfera de  $\text{NO} + \text{O}_2$  y bajo atmósfera de He.

En el catalizador  $\text{BaKCo/CeO}_2$  se detectó la formación de la perovskita  $\text{BaCoO}_{2.93}$ . Esta perovskita sería la responsable de la inestabilidad de las especies nitrogenadas, debido a la formación de especies nitro unidas por el N ( $\text{O-Ba--NO}_2$ ), donde el  $\text{NO}_2$  actúa como base de Lewis. Aunque en atmósfera de He, sólo se liberan óxidos de nitrógeno durante la descomposición de los estos nitros, éstos se reducen fácilmente en atmósfera reductora, haciendo este sistema muy interesante para ser usado como una trampa catalítica de  $\text{NO}_x$ . Las partículas de hollín pueden ser oxidadas por especies nitrato entrampadas en el catalizador, siendo esta reacción probablemente catalizada por el cobalto.

Al analizar distintas alternativas de preparación: diferentes precursores de Co y diferentes modos de impregnación, se llegó a la conclusión de que solamente el catalizador preparado a partir de la impregnación de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  sobre el catalizador  $\text{BaK/CeO}_2$ , resultó ser promisorio para ser utilizado como trampa de  $\text{NO}_x$ , debido a que fue el único que presentó la perovskita  $\text{BaCoO}_3$ . Recordar que la inestabilidad de los nitratos fue atribuida a la presencia de esta especie. Por otra parte, se mostró que este catalizador resultó tener una mayor resistencia a la desactivación por  $\text{SO}_2$ . Las causas de esta mayor resistencia requieren una mayor investigación, aunque podría especularse con la formación de una mezcla eutéctica de bajo punto de fusión, que le conferiría al sistema una buena movilidad. También se podría especular con el hecho de que la sulfatación de los componentes del óxido mixto sea más lenta.

En cuanto a los intentos de regeneración de estos materiales sulfatados mediante reducción con  $\text{H}_2/\text{He}$ , los resultados no fueron satisfactorios, ya que los tratamientos de reducción a diferentes temperaturas condujeron a la reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a una especie no activa, que podría dispersarse sobre la superficie cubriendo las funciones catalíticas.

El catalizador preparado a partir de  $\text{Co}(\text{AcO})_2$  resultó tener una mayor estabilidad térmica que el preparado a partir de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , probablemente debido a la mayor estabilidad del compuesto de K presente en el catalizador. Sin embargo, la gran estabilidad térmica de este catalizador no compensaría el resto de las propiedades que posee el catalizador preparado impregnando el  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  sobre el catalizador BaK/CeO<sub>2</sub>: mayor resistencia a la desactivación por SO<sub>2</sub>, excelentes propiedades para actuar como trampa de NO<sub>x</sub> y una buena estabilidad térmica comparable a la del catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> de partida.

**Referencias**

- (1) A. F. Ahlstrom y C. U. I. Odenbrand. *Applied Catalysis* 60 (1990) 143
- (2) D. Uner, M. K. Demirkol y B. Dernaika. *Applied Catalysis B* 61 (2005) 334
- (3) N. F. Galdeano, A. L. Carrascull, M. I. Ponzi, I. D. Lick y E. N. Ponzi. *Thermochimica Acta* 421 (2004) 117
- (4) E. Abi-Aad, A. Bennani, J. P. Bonnelle y A. Abouskais. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1) (1995) 99
- (5) R. Korner, M. Ricken, J. Nolting y I. Rless. *J. Solid State Chem.* 78 (1989) 136
- (6) K. Otsuka, M. Hatano y A. Morikawa. *J. Catal.* 79 (1983) 493
- (7) T. Sayle, S. Parker y R. C. A. Catlow. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 977
- (8) J. Faber, M. Seitz y M. Mueller. *J. Phys. Chem. Solids* 37 (1976) 909
- (9) J. Van Doorn, J. Varloud, P. Mériaudeau y V. Perrichon. *Applied Catalysis B* 1 (1992) 117
- (10) D. W. McKee y P. L. Walker, Jr. And P. A. Throver (editores), *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol 16, M. Dekker, New York (1981) 1
- (11) E. A. Heintz y W. E. Parker, *Carbon* 4 (1966) 473
- (12) M.L. Pisarello, V.G. Milt, M.A. Peralta y C.A. Querini, E.E. Miró, *Catalysis Today* 75 (2002) 465
- (13) E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia y C.A. Querini, *Cat. Today* 53 (1999) 631
- (14) F. Rodrigues, L. Juste, C. Potvin, J.F. Tempere, G. Blanchard y G. Djéga-Mariadassou, *Catal. Letters* Vol 72 (2001) 1
- (15) V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró y M. A. Ulla, *J. Catal.* 220 (2003) 424
- (16) Hilaire S., X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte y J. Wagner, *Appl. Catal.A: General* 258 (2004) 271
- (17) M.L. Pisarello, V.G. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini y E.E. Miró, *Cat. Today* 75 (2002) 465
- (18) M. Viviani, M. T. Buscaglia, P. Nanini, R. Parodi, G. Gemme y A. Dacca, *Journal of European Ceramic Society* 19 (1999) 1047
- (19) Y. Fukuda, M. Nagoshi, T. Suzuki, Y. Namba, Y. Syono y M. Tachiki, *Physical Review B.* 39 (1989) 11494
- (20) M. Eberhardt, R. Riedel, U. Göbel, J. Theis y E.S. Lox, *Topics in Catalysis* 30/31

- (2004) 135
- (21) J.M. Moggia, V.G. Milt, M.A. Ulla y L.M. Cornaglia, *Surface and Interface Analysis*, 35 (2003) 216
- (22) Paparazzo E., *Surf. Sci.* 234 (1990) L253
- (23) H. Van Doveren y J.A.Th.Verhoeven, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 21 (1980) 265
- (24) A.B. Christie, J. Lee, I. Sutherland y J.M. Walls, *Appl. Surf. Sci.* 15 (1983) 224
- (25) X. Li, J. Chen, P. Lin, M. Meng, Y. Fu y J. Tu, Q. Li, *Catal. Communications* 5 (2004) 25
- (26) C.D. Wagner, D.A. Zatko y R.H Raymond, *Anal. Chem.* 52 (1980) 1445
- (27) M. Waqif, P. Bazin, O. Saur, J. C. Lavalley, G. Blanchard y O. Touret, *Appl. Catal. B: Environmental* 11 (1997) 193
- (28) A.L. Kustov, M. Yu. Kustova, R. Fehrmann y P. Simonsen, *Appl. Catal. B: Environmental* 58 (2005) 97
- (29) Ch. Sedlmair, K. Seshan, A. Jentys y J.A. Lercher, *Cat. Today* 75 (2002) 413
- (30) V. G. Milt, C. A. Querini, E. E. Miró y M. A. Ulla. *J. Catal.* 220 (2003) 424
- (31) A. Trovarelli. *Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials*. Diparta,emto di Scienze e Tecnologie Chimiche. Uiversita di Udine. Udine, Italy. (1996)
- (32) N. Hawker. *Platinum Metals Rev.* 39 (1995) 2
- (33) H. Mahzoul, L. Limousy, J. F. Brillhac y P. Gilot. *J. Anal. Appl.Pyrolysis* 56 (2000) 179
- (34) R. J. MacDonald y L. Debbage, *The SCONOX Catalytic Absorption System for Natural Gas Fired Power Plants*, *Power-Gen International* 97, *Goal Line Environmental Technologies* (1997)
- (35) C. A. Querini, M. A. Ulla, F. Requejo, J. Soria y U. Sedrán, E. E. Miró, *Appl. Catal. B: Environmental* 15 (1998) 5
- (36) V. G. Milt, C. A. Querini, E. E. Miró y M. A. Ulla, *J. Catal.* 220 (2003) 424
- (37) V. G. Milt, M. A. Ulla y E. E. Miró, *Appl. Catal. B: Environmental* 57 (2005) 13
- (38) K. Villani, R. Brosius y J.A. Martens, *J. Catal.* 236 (2005) 172
- (39) S. Balcon, C. Potvin, L. Salin, J. F. Tempere y G. Djéga-Mariadassou, *Catal. Lett.* 60 (1999) 39
- (40) Z. Zhao, A. Obuchi, J. Uchisawa, A. Ogata y S. Kushiyama. *Chemistry Letter* (1998)

367

- (41) E. E. Miró, F. Ravelli, M. A. Ulla, L. M. Cornaglia y C. A. Querini. *Catalysis Today* 53 (1999) 631
- (42) P. G. Harrison, I. K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, M. Céspedes, E. E. Miró y M. A. Ulla, *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 47
- (43) B. A. Luré y A. V. Mikhno, *Kinet. Catal.* 38 (1997) 490
- (44) M. Céspedes y E. Miró. Trabajo no publicado
- (45) V. G. Milt, M. A. Peralta, M. A. Ulla y E. E. Miró. *Catal. Comm.* 8 (2007) 765
- (46) V. G. Milt, M. A. Peralta, M. A. Ulla y E. E. Miró. Trabajo en preparación
- (47) F. Laurent, C. J. Pope, H. Mahzoul, L. Delfosse y P. Gilot, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 1793
- (48) S. Hilaire, S. Sharma, R. J. Gorte, J. M. Vohs y H.-W. Jen. *Catalysis Letter* 70 (2000) 131
- (49) T. Luo, J. M. Vohs y R. J. Gorte. *Journal of Catalysis* 210 (2002) 397
- (50) T. Luo y R. J. Gorte. *Applied Catalysis B* 53 (2004) 77

## **CAPÍTULO 5**

### **ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES K/LA<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN DE DIESEL**

#### **5.1 Introducción**

En este capítulo se estudia el catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado para ser utilizado en la combustión del hollín y también para actuar como trampa de NO<sub>x</sub>. Como se explicó en el Capítulo 4, el potasio es un conocido elemento activo para la combustión del hollín. El La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por su parte tiene buena capacidad para adsorber los NO<sub>x</sub> (1). En trabajos anteriores (1,2) se mostró que el catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un catalizador activo para la combustión del hollín.

El catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> luego de una calcinación a 400°C presenta las fases cristalinas La(OH)<sub>3</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de acuerdo a los difractogramas de rayos X y confirmado por espectroscopia IR, como se verá a continuación. Esta compleja distribución de fases cristalinas se debe a la fuerte dependencia con la exposición al medio ambiente, especialmente al CO<sub>2</sub> y al H<sub>2</sub>O. Como ambos compuestos gaseosos son productos de la reacción de combustión de hollín, transformaciones entre dichas fases van a ocurrir durante la evaluación catalítica y durante el período de funcionamiento del sistema catalítico real, lo cual hace que este sistema catalítico sea muy interesante para su estudio, y particularmente complejo.

#### **5.2 Experimental**

##### ***5.2.1 Preparación de los catalizadores***

Los catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prepararon como fue indicado en 2.1. Se recuerda que, a no ser que se aclare lo contrario, los catalizadores mencionados en este capítulo habrán sido preparados a partir de solución de hidróxido de potasio y habrán sido calcinados a 400°C.

También se recuerda que aquellos catalizadores cuya actividad se midió inmediatamente después de su preparación se denominaron “catalizadores recién preparados”. Aquellos catalizadores cuya actividad se midió pocos días después de su

preparación se denominaron “catalizadores frescos”. Aquellos catalizadores cuya actividad se midió varios meses después de su preparación se denominaron “catalizadores envejecidos”.

### **5.2.2 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)**

Para analizar las transformaciones de fases que ocurren durante el calentamiento del catalizador, los sólidos K/SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La(OH)<sub>3</sub> y K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron sometidos a ensayos de DSC, como se describió en 2.8. Se usó aire sintético como carrier, una velocidad de calentamiento de 10°/min, y se llegó a 600°C.

### **5.2.3 Verificación de la existencia de dos máximos de combustión en el perfil de TPO**

La actividad del catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se determinó mediante TPO de la mezcla íntima catalizador-hollín en proporción 20:1, como se indicó en 2.4.1. Por otra parte, el catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se sometió a la secuencia de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> indicada en 2.7.1. Por comparación de los máximos obtenidos en ambas experiencias (TPO y TPD), se determinaron cuáles máximos del perfil de TPO corresponden a la combustión del hollín y cuáles correspondían a la descomposición de algún compuesto tipo carbonato.

### **5.2.4 Influencia de la composición en la actividad para la combustión de hollín**

Se prepararon catalizadores K(x)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con x = 4.5, 7 y 10, como se indicó en 2.1. La actividad de cada uno de estos catalizadores se midió mediante TPO de la mezcla íntima catalizador-hollín en proporción 20:1, como se indicó en 2.4.1.

### **5.2.5 Influencia del tipo de precursor de K en la actividad para la combustión del hollín**

Se analizó y comparó la actividad mediante TPO de catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de tres precursores diferentes: KOH, KNO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, como se indicó en 2.1. Los ensayos de TPO se realizaron a partir de la mezcla íntima catalizador-hollín en proporción 20:1, como se indicó en 2.4.1.

### **5.2.6 Estabilidad térmica**

El catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se calcinó a 800°C, como se indicó en 2.3.1. A continuación se evaluó su actividad catalítica mediante TPO. Los ensayos de TPO se realizaron a partir

de la mezcla íntima catalizador-hollín en proporción 20:1, como se indicó en 2.4.1.

### ***V.2.7 Estabilidad frente al aire húmedo***

La estabilidad frente al aire húmedo se evaluó con el catalizador KOH(4.5)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 400°C. Este catalizador se pretrató con aire húmedo durante 64 horas a 400°C. Para ello, previo a su ingreso al reactor, el aire de línea utilizado se hizo circular a través de un burbujeador con agua a temperatura ambiente, para obtener una concentración de agua en la corriente de aire de entrada de aproximadamente 3%, como se indicó en 2.3.2. A continuación se evaluó la actividad catalítica del catalizador pretratado mediante TPO. El ensayo de TPO se realizó a partir de la mezcla íntima catalizador-hollín en proporción 20:1, como se indicó en 2.4.1.

### ***5.2.8 Estabilidad frente al mojado con agua del catalizador***

El catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se colocó sobre un papel de filtro y se “lavó” con tres alícuotas de 5 ml de agua destilada, como se indicó en 2.3.3. Al líquido recogido se le realizó AA para detectar la posible pérdida de potasio, y al catalizador “lavado” se lo secó y a continuación se le realizó TPO. El ensayo de TPO se realizó a partir de la mezcla íntima catalizador-hollín en proporción 20:1, como se indicó en 2.4.1.

### ***5.2.9 Actividad en presencia de H<sub>2</sub>O***

Al catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en mezcla íntima con hollín en proporción 20:1, se le midió actividad mediante TPO como se indicó en 2.4.1, pero previo al ingreso al reactor, el carrier se hizo circular a través de un burbujeador con agua a 50°C, para obtener una concentración de agua en la corriente gaseosa de entrada de aproximadamente 12%, como se indicó en 2.4.1.1.

### ***5.2.10 Adsorción de CO<sub>2</sub> en microbalanza***

Para analizar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y formación de carbonatos se realizaron experiencias en una microbalanza Cahn 2000. Para ello, primeramente los sólidos se secaron en He a 400°C durante 2 horas y luego se enfriaron hasta 70°C, dejando que se estabilice el peso a esta temperatura. Después, se alimentó CO<sub>2</sub> y se mantuvo la temperatura a 70°C hasta no detectar cambio de peso. Luego el catalizador se calentó hasta

490°C a 5°/min, se mantuvo la temperatura de 490°C durante 10 minutos, y luego se enfrió lentamente hasta 70°C. A esta temperatura, se cambió la alimentación a He, repitiendo el proceso descrito pero con corriente de He.

### **5.2.11 Actividad en presencia de CO<sub>2</sub>**

Al catalizador KNO<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en mezcla íntima con hollín en proporción 20:1, se le evaluó “actividad” mediante DSC, como se indicó 2.4.2. Se usó como carrier una mezcla de 10% de CO<sub>2</sub>, 5% de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. El resto de las condiciones experimentales fueron similares a las descritas en 2.4.1

### **5.2.12 Estabilidad del catalizador frente a (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O)**

El catalizador KNO<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se trató en una corriente de (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) durante 2 horas a 400°C, como se indicó en 2.3.4. Para el tratamiento se usó una mezcla gaseosa de 5% O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Previo a su ingreso a la celda de tratamiento, la mezcla gaseosa utilizada se hizo circular a través de un burbujeador con agua a 50°C, para obtener una concentración de agua en la corriente gaseosa de entrada de aproximadamente 12%. El catalizador así tratado se mezcló con hollín íntimamente, en proporción 20:1 y a la mezcla se le realizó TPO, como se indicó en 2.4.1.

### **5.2.13 Estabilidad frente al SO<sub>2</sub>**

La estabilidad frente al SO<sub>2</sub> se evaluó con el catalizador KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 400°C y con el soporte La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos catalizadores se pretrataron a 400°C con 1000 ppm de SO<sub>2</sub> de modo de desactivarlos rápidamente, durante diferentes tiempos (8, 30 y 60 horas), como se indicó en 2.3.5. A continuación se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores pretratados mediante TPO. Los ensayos de TPO se realizaron a partir de la mezcla íntima catalizador-hollín en proporción 20:1, como se indicó en 2.4.1.

### **5.2.14 Intentos de regeneración: Tratamiento con H<sub>2</sub>**

Con el objetivo de intentar regenerar los catalizadores envenenados con SO<sub>2</sub>, el catalizador más envenenado (60 horas de exposición a SO<sub>2</sub>) se trató con 5% v/v de H<sub>2</sub> mediante Reducción a Temperatura Programada (TPR), como se indicó en 2.6. Cada catalizador así tratado se mezcló con hollín íntimamente, en proporción 20:1 y a la mezcla

se le realizó TPO, como se indicó en 2.4.1.

#### **5.2.15 Reacción a Temperatura Programada en presencia de $NO_x$**

El catalizador  $K/La_2O_3$  se mezcló íntimamente con hollín y se sometió a reacción a temperatura programada usando como carrier mezclas con 5% de  $O_2$  en ausencia y en presencia de 0.1% de  $NO$  (balance en  $N_2$ ) y usando un espectrómetro de masa como detector, como se indicó en 2.4.3.

#### **5.2.16 Medida de actividad (isotérmica) en presencia de $NO_x$**

Al catalizador  $K/La_2O_3$ , en mezcla íntima y en contacto flojo con hollín, en proporción 20:1, se le midió actividad en un reactor de lecho fijo operado a  $400^\circ C$ , como se indicó en 2.4.4. Para ello, se realizaron experiencias con 6% de  $O_2$  en ausencia de  $NO$  y en presencia de 0.5% de  $NO$ .

#### **5.2.17 Adsorción de $NO_x$ y actividad de los catalizadores tratados con $NO_x$**

Los catalizadores  $K/La_2O_3$  fresco y sulfatado durante 60 horas, fueron sometidos a adsorción de  $NO + O_2$  en una microbalanza, a temperatura programada hasta  $490^\circ C$ , como se describió en 2.5. Luego, cada catalizador así tratado se mezcló con hollín íntimamente, en proporción 20:1 y a la mezcla se le realizó TPO, como se indicó en 2.4.1.

#### **5.2.18 Determinación de la Selectividad a $CO_2$**

Se midió la selectividad a  $CO_2$  mediante TPO, como se indicó en 2.10, usando una mezcla de catalizador-hollín en contacto íntimo (20:1).

#### **5.2.19 Caracterización catalítica**

Los catalizadores frescos y tratados se caracterizaron mediante FTIR, DRX, Pulsos de  $CO_2$  de alta frecuencia, BET y XPS como se indicó en los puntos 2.11.1, 2.11.2, 2.11.4, 2.11.5 y 2.11.3 respectivamente.

#### **5.2.20 Análisis Químico**

Se determinó el contenido de S de los catalizadores  $K/La_2O_3$  tratado en  $SO_2$  y al mismo luego ser tratado con  $NO + O_2$  en microbalanza. La determinación se realizó según

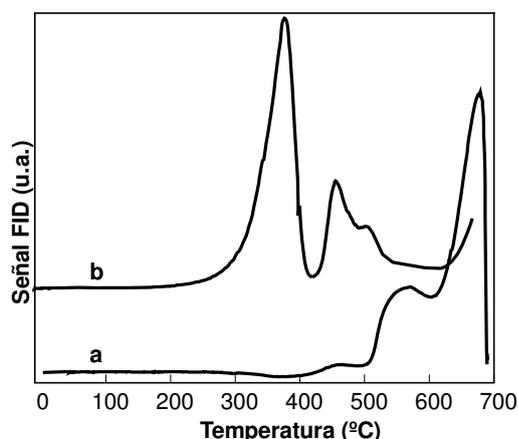
lo indicado en 2.12.2.

Se determinó el contenido de K de catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 400°C, calcinado a 400°C y lavado con agua y calcinado a 800°C. La determinación se realizó según lo indicado en 2.12.1.

## 5.3 Resultados y Discusión

### 5.3.1 Actividad para la combustión del hollín y caracterización del catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La actividad del catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se midió mediante TPO de la mezcla íntima catalizador-hollín en proporción 20:1, como se describió en 2.4.1 (Figura 1). También se puede ver en la misma figura el perfil de TPO para la mezcla con hollín del soporte La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este último presenta un máximo de combustión de hollín a aproximadamente 580°C, es decir que el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por sí solo no es activo para esta reacción, ya que dicha temperatura corresponde al quemado no catalítico del hollín, como se observó en el Capítulo 4. Los otros dos máximos que se observan en el perfil de TPO del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (uno muy pequeño a aproximadamente 470°C y otro grande que sale arriba de 600°C) corresponden a la descomposición de compuestos tipo carbonato, como se analizará posteriormente (5.3.2). En cuanto al perfil de TPO del catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la Figura 1 se pueden observar cuatro máximos (la experiencia se cortó antes de que termine de salir el cuarto máximo). Se observa una muy buena actividad, indicada por una baja temperatura del máximo del pico principal.



**Fig. 1.** Perfiles de TPO para los sólidos mezclados con hollín: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) y K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c.400°C (b)

La actividad de este catalizador sería comparable con la actividad de los catalizadores soportados sobre  $\text{CeO}_2$  que se mostraron en el capítulo anterior. Las velocidades de reacción a  $370^\circ\text{C}$  son  $0.35 \text{ g C/g cat.h}$  y  $0.21 \text{ g C/g cat.h}$  para  $\text{K}(7)/\text{CeO}_2$  y  $\text{K}(7)/\text{La}_2\text{O}_3$  respectivamente. La temperatura del primer máximo para el catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  mostrado en la Figura 1 es aproximadamente  $380^\circ\text{C}$ , mientras que las temperaturas de los máximos correspondientes a los catalizadores soportados sobre  $\text{CeO}_2$  rondan en ese mismo valor.

El estudio de la naturaleza de los distintos picos que aparecen en el perfil, puede aportar información sobre el mecanismo de reacción sobre este catalizador. Si el segundo pico también corresponde a la combustión del hollín, la actividad del catalizador pasa a tener una dependencia compleja con la temperatura y seguramente el nivel de carga de hollín. La verificación de la existencia de dos máximos de combustión en el perfil de TPO se analizará en el siguiente punto (5.3.2).

Para determinar la selectividad del catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  se procedió de acuerdo a 2.10. El catalizador utilizado fue  $\text{KOH}(4.5)/\text{La}_2\text{O}_3$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$ . La Tabla 1 muestra los valores obtenidos en la experiencia. Más adelante, en este capítulo, se muestra que el catalizador adsorbe  $\text{CO}_2$  en el rango de temperaturas de reacción. Esto significa que la selectividad de este catalizador es todavía mayor que los valores mostrados en la Tabla 1. Como puede observarse, la selectividad de este catalizador es muy buena.

**Tabla 1.** Relación porcentual  $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{CO})$ .

T ( $^\circ\text{C}$ )	$\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ (%)
260	91
280	91
305	90
335	90
360	90
380	95
410	97

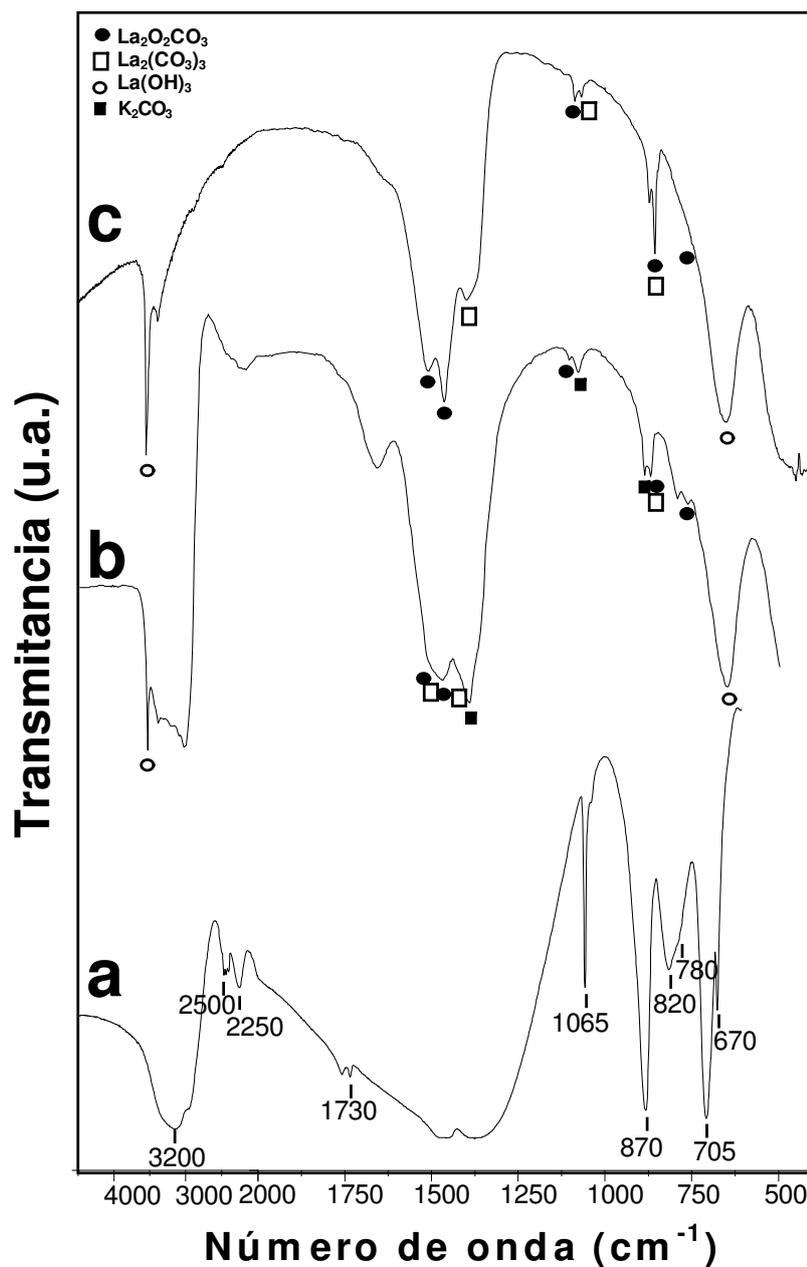
El catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el soporte calcinado a 400°C se caracterizaron mediante DRX. Para el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 400°C se observan las fases cristalinas LaOOH (JCPDS #19-656), La(OH)<sub>3</sub> (JCPDS #36-1481), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS #5-602) y trazas de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (JCPDS #37-804). Para el K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observan las mismas fases excepto la fase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Más adelante se muestran los difractogramas de rayos X para estos sólidos (Figura 13c (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y Figura 13e (K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)).

Los espectros de IR para los mismos sólidos (Figura 2) también muestran las fases: La(OH)<sub>3</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, aunque con esta técnica no se podría descartar además la presencia de La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>), ya que éste presenta bandas de absorción a igual número de onda en que se observan algunas señales de distintos tipos de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Con respecto a este último, se observan bandas correspondientes a La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tipo II y tipo Ia. El tipo I presenta bandas que se superponen con las bandas del tipo Ia, por lo que tampoco se puede descartar la presencia de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tipo I. En la Figura 2, también se agregó el espectro del K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Comparando este último con el espectro del K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se puede observar la presencia en el catalizador de bandas correspondientes al K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Estos resultados de caracterización para los compuestos de lantano son consistentes con los publicados en bibliografía (3-6).

La ausencia de señales de IR y de DRX correspondientes al KOH estaría indicando que el mismo se encuentra muy disperso sobre la superficie catalítica. A la misma conclusión se arribó al estudiar los catalizadores de K soportados sobre CeO<sub>2</sub>, lo cual sería consistente con los bajos puntos de fusión que presentan los compuestos de K, y consecuentemente, con la baja temperatura Tamman de los mismos.

En el grupo de trabajo (2) se llevaron a cabo las experiencias de DSC mostradas en la Figura (3). La misma incluye los perfiles obtenidos para K/SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La(OH)<sub>3</sub> y para el catalizador K(4.5)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mientras los sólidos K(x)/SiO<sub>2</sub> presentan un perfil casi plano, para los sólidos La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e La(OH)<sub>3</sub> se observaron varios picos endotérmicos. Comparando las curvas para La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e La(OH)<sub>3</sub> se puede asignar el pico que sale a aproximadamente 350°C, a la deshidratación de La(OH)<sub>3</sub> a LaOOH (6). Los picos más pequeños que salen a mayor temperatura pueden ser asignados a la descomposición La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> → La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la cual comienza típicamente a 460°C (7), y a la deshidratación LaO(OH) → La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

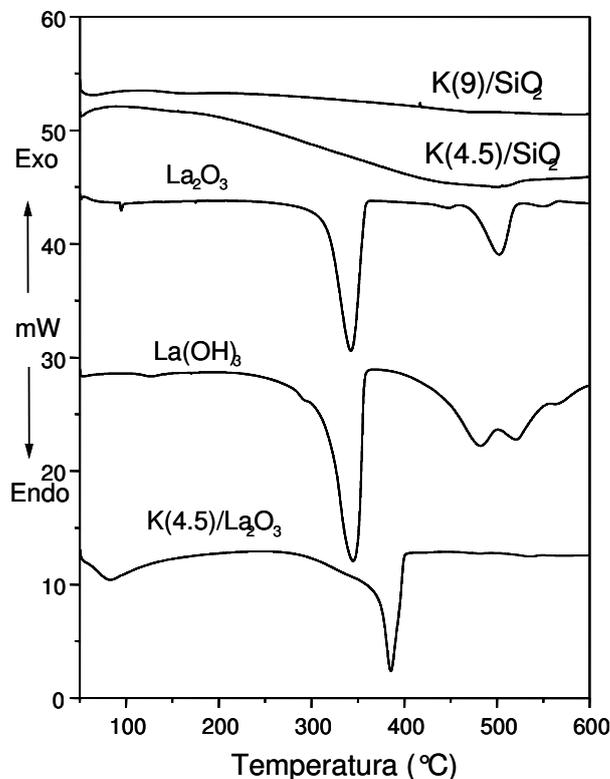


**Fig. 2.** Espectros de IR para los sólidos  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (a),  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  (b) y  $\text{La}_2\text{O}_3$  calc.  $400^\circ\text{C}$  (c)

La ausencia de señales correspondientes a especies de K no es sorprendente, ya que el  $\text{KOH}$  (2) y el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (8) son compuestos muy estables. Más aún, no se detectó ningún cambio de peso cuando se calentó  $\text{KOH}/\text{SiO}_2$  hasta  $900^\circ\text{C}$  en una experiencia de TGA.

La principal señal observada para el  $\text{K(4.5)/La}_2\text{O}_3$  es un pico endotérmico, que sale a aproximadamente  $380^\circ\text{C}$ , y que puede ser asignado a la deshidratación de especies tipo hidróxido, como  $\text{La}(\text{OH})_3$  y  $\text{LaO}(\text{OH})$ . Este pico está corrido a mayores temperaturas con

respecto al  $\text{La}_2\text{O}_3$ , probablemente debido al incremento de basicidad superficial originada por la presencia de K.



**Fig. 3** Perfiles de DSC para los sólidos  $\text{K}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$  y  $\text{K}(4.5)/\text{La}_2\text{O}_3$  calc. a  $400^\circ\text{C}$ . (2)

### 5.3.2 Verificación de la existencia de dos máximos de combustión en el perfil de TPO

Uno de los principales objetivos de este capítulo es analizar aspectos sobre el mecanismo de la reacción de combustión de hollín para el catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ . Como se mostró en la Figura 1, el catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  presenta dos máximos importantes en los perfiles de oxidación a temperatura programada (TPO) que podrían corresponder a la combustión del hollín, o bien a procesos de descomposición de carbonatos formados durante la reacción. Para poder discriminar los procesos que ocurren relacionados con cada pico del perfil de TPO se realizaron diferentes experiencias. Previo a detallar las mismas, y para tener una idea más clara acerca de los objetivos a que apuntan dichas experiencias, a continuación se plantean algunas posibles razones de la existencia de dos máximos en el

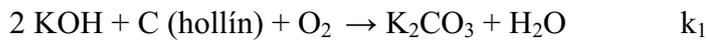
perfil de TPO. Es necesario enfatizar, que el comportamiento del sistema catalítico basado en  $\text{La}_2\text{O}_3$  es extremadamente complejo, debido a la gran variedad de compuestos superficiales que puede formar este óxido, y de su fuerte dependencia de variables como temperatura y composición del medio (agua, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno). Estas variables producen cambios superficiales tanto durante el almacenamiento, calcinación, y operación del catalizador, por lo que en este capítulo se plantea como objetivo una discusión de este comportamiento, dejando abiertas cuestiones que requieren de investigaciones adicionales.

#### ***5.3.2.1 Posibles causas de la existencia de los dos primeros máximos en los perfiles de oxidación a temperatura programada:***

- I. Alguno de los dos máximos podría deberse a la evolución de  $\text{CO}_2$  proveniente exclusivamente de la descomposición térmica de alguna especie presente en el catalizador fresco, por ejemplo, la descomposición de una especie tipo carbonato.
- II. El segundo máximo podría deberse a la evolución de  $\text{CO}_2$  proveniente de la descomposición térmica de alguna especie tipo carbonato, formada a partir de la adsorción, y eventualmente absorción, por parte del catalizador, del  $\text{CO}_2$  liberado como producto de la combustión del hollín, durante el intervalo que da origen al primer máximo del perfil de TPO.
- III. La combustión exotérmica del hollín en las condiciones experimentales usadas podría estar ocurriendo en simultáneo con algún cambio de fase endotérmico, que esté absorbiendo parte del calor liberado en la reacción. Dicho cambio de fase podría ser, por ejemplo, la descomposición térmica de hidróxido o de carbonato de lantano. Al ocurrir esta descomposición endotérmica, la temperatura en la muestra podría disminuir y conducir a una menor velocidad de reacción. Se debe remarcar que la termocupla al no estar ubicada directamente en el lecho de catalizador, no puede sensor este cambio de temperatura. Finalizado el proceso endotérmico de descomposición, la temperatura retoma el valor que corresponde a la rampa de calentamiento, y la velocidad de oxidación del hollín vuelve a aumentar generando un segundo pico.
- IV. Podrían existir dos especies de potasio activas diferentes. Considerando que el potasio es un componente activo del catalizador para la combustión del hollín, dicho elemento podría estar unido a grupos superficiales  $-\text{OH}$ , o  $-\text{CO}_3$ , por ejemplo. En trabajos

anteriores con este y otros catalizadores (9) se propuso que la reacción de combustión se podría llevar a cabo mediante intermediarios tipo carbonato. También se discutió dicho mecanismo en el capítulo anterior. Suponiendo que ambas especies activas actúen mediante dicho mecanismo, las reacciones que conducirían a la formación del intermediario tipo carbonato (por ejemplo de K) serían las siguientes:

- en el caso en que el K se encuentre unido a grupos superficiales tipo –OH (la especie activa en este caso sería KOH):



- en el caso en que el K se encuentre unido a grupos superficiales tipo –CO<sub>3</sub>, y en el caso en que el intermediario se forme por reacción química con el catalizador, el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> primeramente debe descomponerse para dar origen a la especie activa K<sub>2</sub>O:



Entonces, podría ocurrir que inicialmente ambas especies (OH<sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) estén presentes, y que presenten máximos de velocidad de reacción a diferentes temperatura (aparición de dos máximos en el perfil de TPO, un máximo correspondiente a una especie activa I (KOH) y otro máximo correspondiente a una especie activa II (K<sub>2</sub>O)). El motivo por el cual un sitio es menos activo, y genera un pico de mayor temperatura, está asociado con la etapa de descomposición del carbonato, para generar la especie activa. Existen varias otras alternativas, respecto de este punto:

i) que inicialmente el potasio se encuentre bajo la forma de KOH, y la reacción de combustión comience con una cinética correspondiente a k<sub>1</sub>. Al avanzar la reacción el CO<sub>2</sub> liberado durante la combustión del hollín, podría ir generando el otro tipo de sitio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y la reacción continuaría con una cinética acorde a k<sub>2</sub> y k<sub>3</sub>;

ii) que el intermediario de reacción no forme enlaces químicos con el catalizador (fisorción del intermediario tipo carbonato), y que por lo tanto, en caso de que el K se encuentre inicialmente en el catalizador como carbonato, no sea necesaria su descomposición para permitir la formación del intermediario. No obstante, se debe tener en

cuenta que a las temperaturas de reacción, la fisisorción no sería la situación más favorable.

iii) que la especie activa KOH actúe en la reacción mediante el mecanismo en el cual interviene un intermediario tipo carbonato de potasio, y que la especie activa  $K_2CO_3$  participe en la reacción a través de otro mecanismo de reacción (debido a su basicidad o a su movilidad, por ejemplo). Debido a la diferente actividad y velocidad en cada mecanismo, se generan dos picos de quemado

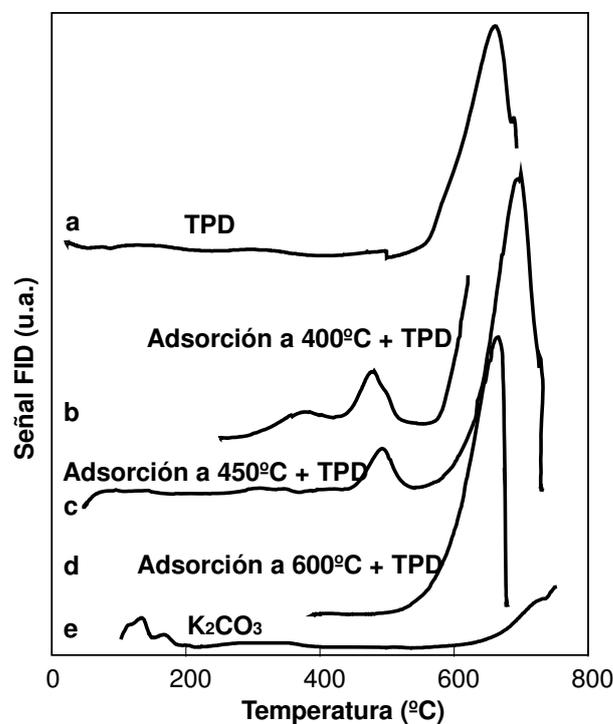
iv) que se forme un intermediario de reacción tipo carbonato, pero de lantano. En este caso, el rol del potasio ya no sería la formación propiamente dicha del intermediario, sino, facilitar su formación.

La superficie del soporte podría ir cubriéndose paulatinamente, a medida que transcurre la reacción de combustión, con especies estables tipo carbonatos, las cuales impedirían la formación del intermediario tipo carbonato de lantano de naturaleza química diferente a la de los compuestos estables formados. La combustión del hollín comenzaría en un tipo de sitio donde participarían de manera sinérgica el potasio (debido a su actividad y movilidad) y el lantano (mediante la formación del intermediario). Luego, a medida que la superficie del soporte se fuera cubriendo con el mismo  $CO_2$  liberado durante la combustión habría cada vez menos sitios K-La (con lantano no carbonatado), y la velocidad de reacción en dicho tipo de sitio iría disminuyendo hasta hacerse igual a cero cuando todo el soporte quedara cubierto. Finalmente, la porción remanente de hollín no quemado se quemaría en un tipo de sitio diferente, donde solamente participaría el potasio como elemento activo, o bien si la temperatura fuese lo suficientemente alta como para descomponer el compuesto que envenena el soporte, la reacción se reanudaría en el mismo tipo de sitio que dio origen al primer máximo de TPO.

### ***5.3.2.2 Asignación de los máximos del perfil de TPO***

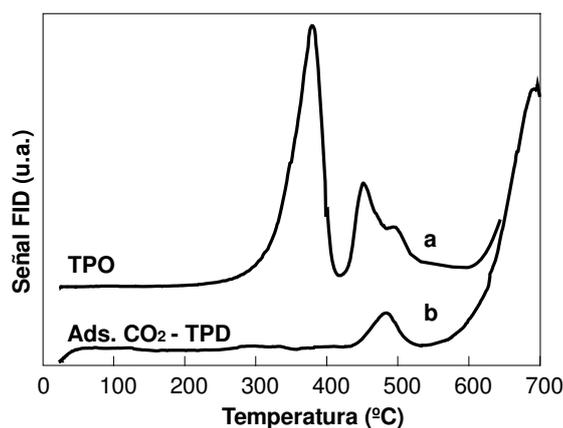
Para determinar si los máximos corresponden a la combustión del hollín o a transformaciones de fases, tales como descomposición de carbonatos, el catalizador fresco luego de estar en contacto con una corriente de  $CO_2$  alternativamente a 400°C, 450°C y 600°C durante 30 minutos, fue sometido a desorción a temperatura programada (TPD) (Figura 4), en idénticas condiciones a las de TPO (como se describió en 2.7.1). El objetivo de este tipo de experiencia fue determinar cuáles máximos del perfil de TPO correspondían

a la descomposición de compuestos tipo carbonato, formados en el catalizador debido a las condiciones experimentales a las que se encuentra expuesto (presión parcial de  $\text{CO}_2$ , temperatura). En la misma figura, se muestra el perfil de TPD del catalizador, realizado sin previa adsorción de  $\text{CO}_2$ . Se puede observar que la/las especies inicialmente presentes en el catalizador son aquellas que desorben a temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$  (Figura 4, curva a). Las otras especies que se observaron durante las experiencias de TPD con previa adsorción de  $\text{CO}_2$ , y que generan un pico de desorción por debajo de  $500^\circ\text{C}$  corresponden por lo tanto a especies formadas por interacción del óxido de lantano con  $\text{CO}_2$  a las temperaturas usadas en la experiencia. Notar que cuando se adsorbe  $\text{CO}_2$  a  $400^\circ\text{C}$  y a  $450^\circ\text{C}$ , se genera el mismo pico de desorción, mientras que al adsorber a  $600^\circ\text{C}$  no se generó esa señal, lo que indica que la presión de descomposición de los carbonatos formados es mayor que la usada en la adsorción. Por lo tanto, este fenómeno de adsorción del  $\text{CO}_2$  también ocurrirá durante la evaluación catalítica, y consecuentemente también se observará una contribución en el perfil de TPO del proceso de desorción del mismo  $\text{CO}_2$  que se generó durante la reacción.



**Fig. 4.** Perfiles de TPD para el catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  (a-d) y para el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (e). En las experiencias b a d se adsorbió previamente  $\text{CO}_2$  durante 30 minutos a  $400^\circ\text{C}$  (b),  $450^\circ\text{C}$  (c) y  $600^\circ\text{C}$  (d)

La Figura 5a muestra el perfil de TPO de la mezcla catalizador-hollín (20:1) para el K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observan los 4 máximos antes mencionados de producción de CO<sub>2</sub> a 380°C, 450°C, 495°C y el último a temperaturas superiores a 600°C. El perfil de TPD del catalizador tratado en CO<sub>2</sub> a 450°C durante 30 minutos (Figura 4c) también se muestra en la Figura 5 (Figura 5b). Comparando las Figuras 5a y 5b, se puede concluir que los dos máximos de mayor temperatura (495 y arriba de 600°C) en el perfil de TPO corresponden a la descomposición de compuestos tipo carbonato ya que dichos máximos también salen en el perfil de TPD. Luego, los dos primeros máximos que salen en el perfil de TPO corresponden a la combustión del hollín. El máximo que sale en el perfil de TPD a aproximadamente 480°C-490°C puede asignarse a la descomposición de La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> para formar La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, como se discutió anteriormente al analizar los perfiles de DSC (5.3.1 y Figura 3). Este máximo no se registra al realizar TPD del catalizador, sin previa adsorción de CO<sub>2</sub> (Figura 4a). Por lo tanto el La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> se formaría durante la combustión del hollín, a partir del CO<sub>2</sub> liberado durante la misma. Es más, como se observará más adelante, no siempre se observa esta evolución de CO<sub>2</sub>, ya sea porque no siempre se forma La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en cantidad suficiente como para ser detectado, o bien porque la evolución de CO<sub>2</sub> debido a la descomposición del La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ocurre en simultáneo con la combustión de la fracción de hollín que se quema dando origen al segundo máximo en el perfil de TPO. Finalmente, el máximo que sale arriba de 600°C se asigna a la descomposición de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig. 5** Perfiles de TPO (a) y de TPD previa adsorción de CO<sub>2</sub> a 450°C (b) para el catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cuando se caracterizó mediante DRX y mediante IR (Figura 2b) el mismo catalizador al que luego se le efectuó TPD (Figura 4) se encontró que las principales fases presentes en el catalizador son compuestos de lantano tipo hidróxido y oxicarbonato. Los compuestos tipo hidróxido no puede detectarse con el detector FID usado, mientras que el  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  sí. Por lo tanto el único máximo detectado en el TPD (sin previa adsorción de  $\text{CO}_2$ ) corresponderá a la descomposición del  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  a  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Estas asignaciones coinciden con las asignaciones que realizaron con el mismo catalizador Milt y col (2).

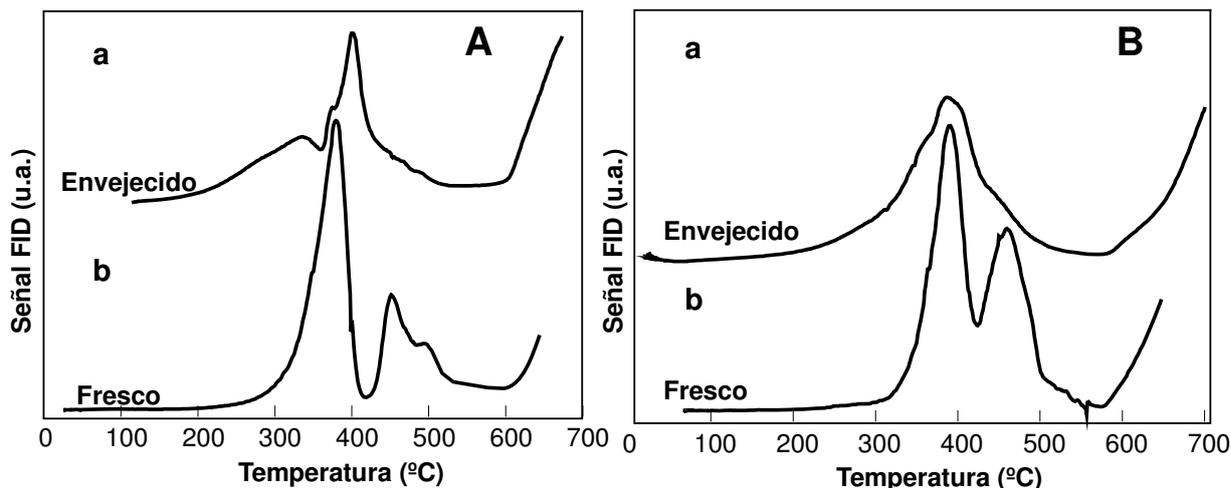
### **5.3.3 Aspectos mecanísticos**

Habiéndose determinado que los dos primeros máximos en el perfil de TPO corresponden a la combustión de hollín, surge el interrogante acerca de la causa de la existencia de dos máximos de combustión. Con el propósito de responder a esta pregunta, se realizaron varias experiencias. Algunas de las experiencias que se muestran a continuación se realizaron a partir de catalizadores tratados con  $\text{SO}_2$  o con  $\text{NO}_x$ . Si bien se deja para más adelante la discusión acerca los procesos de envenenamiento con estos compuestos, resulta útil a esta altura mostrar algunos resultados, ya que nos brindan información acerca del mecanismo de reacción.

#### **5.3.3.1 Evolución del perfil de TPO con el tiempo**

##### **5.3.3.1.1 Catalizador fresco versus catalizador envejecido**

Se realizó un ensayo de TPO con la mezcla de hollín y un catalizador  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  preparado un día antes (catalizador fresco). Ocho meses después se le realizó el mismo ensayo de TPO a la misma mezcla de hollín y catalizador, y se compararon ambos perfiles de TPO. En la Figura 6A se muestran los resultados. También, y para verificar los resultados obtenidos, se muestra en la figura resultados del mismo tipo de experimento, utilizando otro lote de catalizador (Figura 6B). El ensayo de TPO con el catalizador preparado un día antes presenta un perfil con dos máximos de velocidad de combustión. En el caso del catalizador envejecido se obtuvo aparentemente un único máximo de velocidad de combustión. Además, el perfil del catalizador envejecido se ensancha, la altura del máximo disminuye, y el área bajo la curva (debajo de  $550^\circ\text{C}$ ) es menor que el área bajo ambos máximos del perfil del catalizador fresco. El resultado es muy similar con ambos lotes de catalizador.



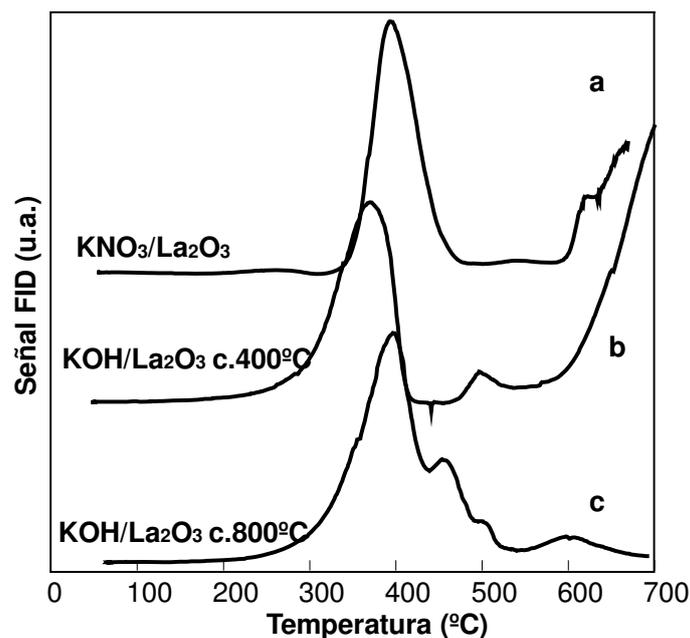
**Fig. 6.** Perfiles de TPO para dos partidas de catalizador  $K/La_2O_3$  mezclado con hollín. (a) catalizador envejecido; (b) catalizador fresco; (A) y (B) dos preparaciones de catalizador con la misma composición.

Si se observa con detalle la forma de los perfiles de TPO para los catalizadores envejecidos, es claro que la envolvente global contiene en realidad más de un pico. En este caso, a diferencia de lo observado con el catalizador fresco, los tamaños relativos de los dos picos, serían tales que generan un solo pico global. En la Figura 6A se puede observar un hombro en el lado de menor temperatura del perfil, mientras que en la Figura 6B se puede observar un hombro en el lado de mayor temperatura.

### 5.3.3.1.2 Catalizador recién preparado

Se realizó un ensayo de TPO con la mezcla de hollín y un catalizador  $K/La_2O_3$ , inmediatamente después de haber terminado su calcinación (catalizador recién preparado) (Figura 7, curva b). En este caso se observó un único máximo en el perfil de TPO, y más angosto y alto que en el caso del catalizador envejecido. A su vez, en la Figura 7 se muestra el perfil de TPO correspondiente a otro catalizador  $K/La_2O_3$ , también recién preparado, pero a partir de un precursor diferente de potasio: nitrato de potasio (Figura 7a). En este caso también se observó un único máximo en el perfil de TPO.

También se realizó TPO con la mezcla de hollín y un catalizador recién preparado  $K/La_2O_3$ , pero que fue calcinado a  $800^\circ C$  (Figura 7c). En este caso y a diferencia del caso en que el catalizador fue calcinado a  $400^\circ C$ , se observaron dos máximos de combustión.



**Fig.7.** Perfiles de TPO de catalizadores “recién preparados” mezclados con hollín. (a) Preparado a partir de  $\text{KNO}_3$  y calcinado a  $400^\circ\text{C}$ ; (b) preparado a partir de  $\text{KOH}$  y calcinado a  $400^\circ\text{C}$ ; (c) preparado a partir de  $\text{KOH}$  y calcinado a  $800^\circ\text{C}$

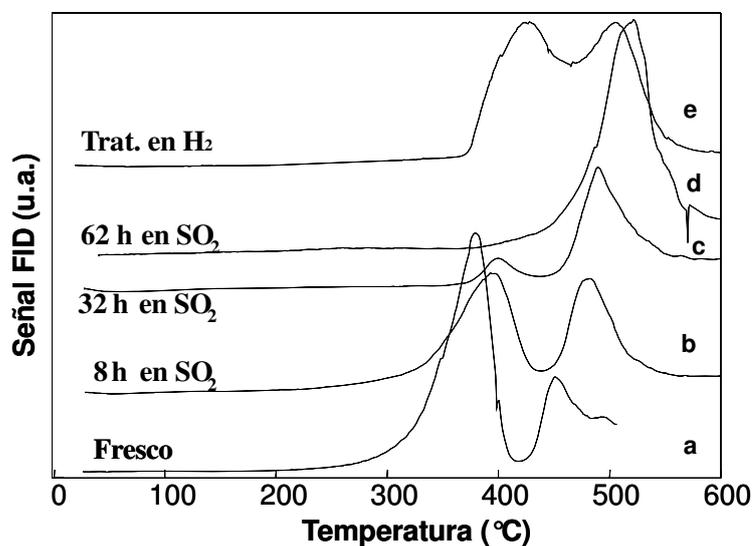
### 5.3.3.2 Catalizadores envenenados con $\text{SO}_2$

Los perfiles de TPO correspondientes a las mezclas de hollín con los catalizadores tratados en  $\text{SO}_2$  durante 8, 32 y 62 horas mostraron dos máximos de combustión (Figura 8). A medida que aumentan las horas de tratamiento en  $\text{SO}_2$  (mayor grado de envenenamiento), ambos máximos se desplazaron hacia mayores temperaturas. Además, la relación de áreas entre el segundo y el primer máximo aumenta con el grado de envenenamiento, y para el caso del catalizador más envenenado (62 horas en  $\text{SO}_2$ ) el máximo de menor temperatura es prácticamente imperceptible o bien está ausente. En la misma figura se muestra el perfil de TPO correspondiente al caso del catalizador tratado con  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (Figura 8e) con el objetivo de regenerarlo, como se verá más adelante al tratar el tema de desactivación del catalizador. Se pudo observar que el perfil de TPO del catalizador tratado con  $\text{H}_2$  presentó dos máximos de combustión, de áreas similares.

### 5.3.3.3 Catalizadores tratados con $\text{NO}_x$

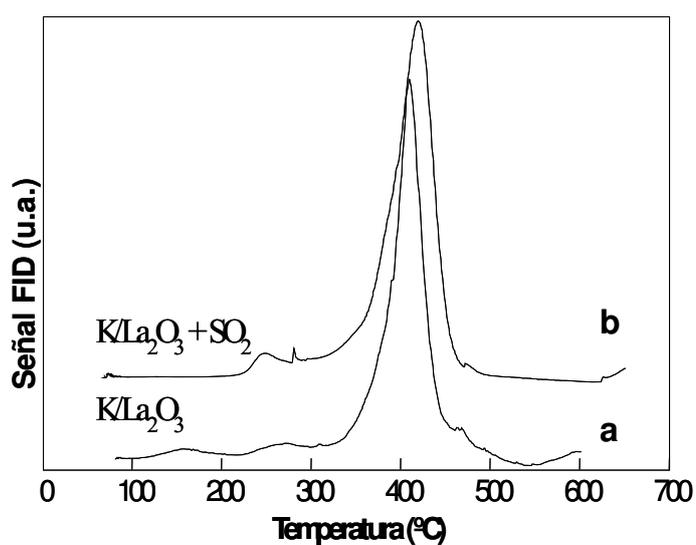
Antes y después del tratamiento con  $\text{SO}_2$  durante 62 horas, los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento con  $\text{NO}_x$  con el propósito de analizar el funcionamiento

como trampa como se verá más adelante (5.3.15). Luego del tratamiento con  $\text{NO}_x$  estos catalizadores se mezclaron con hollín y se realizaron ensayos de TPO con dichas mezclas



**Fig. 8** Perfiles de TPO de catalizadores  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  mezclados con hollín. (a) Fresco; (b) trat. con  $\text{SO}_2$  8 h; (c) trat. con  $\text{SO}_2$  32 h; (d) trat. con  $\text{SO}_2$  62 h y (e) trat. con  $\text{SO}_2$  62 h y luego en  $\text{H}_2$ .

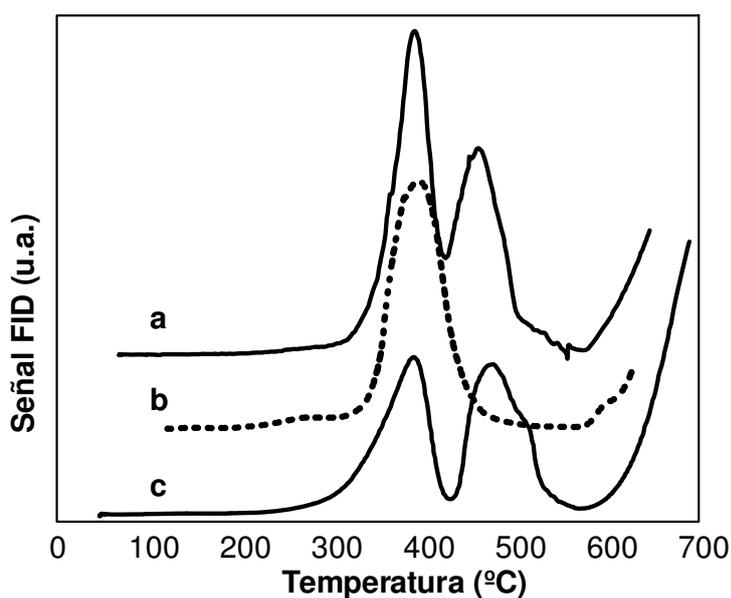
(Figura 9). Los perfiles de TPO mostraron un único máximo de combustión a baja temperatura, incluso en el catalizador pretratado 62 hs en  $\text{SO}_2$ , lo cual es un resultado particularmente interesante, y que se discutirá en detalle más adelante.



**Fig. 9** Perfiles de TPO de catalizadores  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  mezclados con hollín. (a) Catalizador fresco y trat. con  $\text{NO}_x$ ; (b) catalizador envenenado con  $\text{SO}_2$  y luego trat. con  $\text{NO}_x$

#### 5.3.3.4 Diferentes precursores de potasio

Los ensayos de TPO realizados con mezclas de hollín y catalizadores frescos preparados con hidróxido, o carbonato de potasio, mostraron dos máximos de combustión, y el catalizador preparado a partir de nitrato de potasio mostró un máximo. Las actividades de estos catalizadores a baja temperatura fueron similares (Figura 10). En todos los casos, los ensayos se realizaron luego de pocos días de haber preparado los catalizadores (catalizadores frescos). La Figura 7 también mostró el efecto del precursor pero en catalizadores recién preparados.



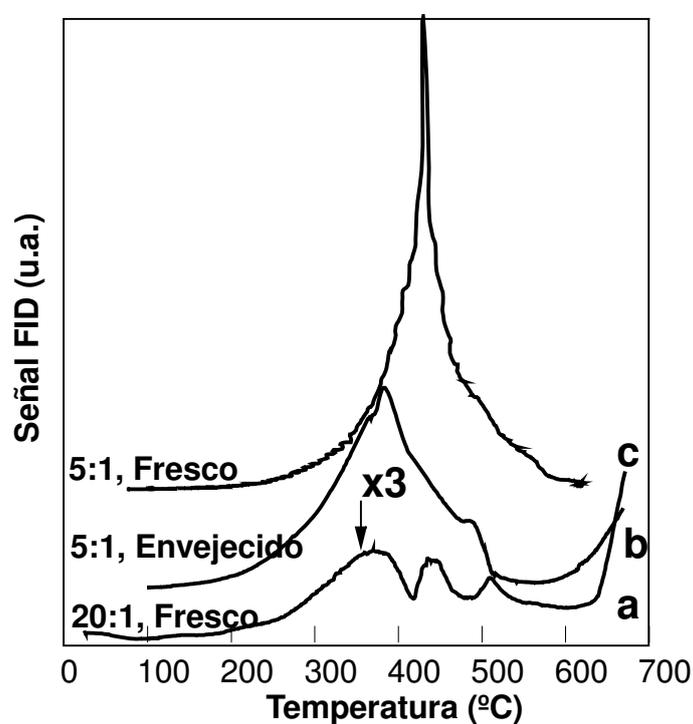
**Fig. 10** Perfiles de TPO de catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezclados con hollín. Catalizadores preparados a partir de (a)KOH; (b)KNO<sub>3</sub>; (c)K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. 'Catalizadores Frescos'.

#### 5.3.3.5 Efecto de la relación catalizador-hollín y del envejecimiento del catalizador

En la Figura 11 se muestran los perfiles de TPO de mezclas realizadas a partir de 1 parte de hollín con alternativamente 20 partes de catalizador fresco (curva a), 5 partes de catalizador fresco (curva c) y 5 partes de catalizador envejecido (curva b). Por un lado se observa que el perfil de la mezcla 5:1 presentan un único máximo, a diferencia de la mezcla 20:1 que presenta dos máximos. En este caso, ambas mezclas y ambos ensayos fueron realizados el mismo día con la misma partida de catalizador, (curvas a y c). Por otro lado, comparando las mezclas 5:1 se pudo observar que en el caso del catalizador

envejecido el perfil fue más bajo y ancho que en el caso del catalizador fresco. Estas dos experiencias (curvas b y c) se realizaron con la misma mezcla catalizador-hollín, con 14 meses de diferencia. También pudo observarse que para el caso de la mezcla 5:1 con el catalizador fresco, el máximo aparentemente se desplazó a mayor temperatura con respecto al caso del catalizador envejecido.

Para facilitar la visualización de los tres perfiles juntos, la escala utilizada para la curva a correspondiente a la mezcla 20:1 fue 3 veces mayor que la escala utilizada para las curvas b y c correspondientes a las mezclas 5:1.



**Fig. 11** Perfiles de TPO de catalizadores  $K/La_2O_3$  mezclados con hollín. (a) 20:1; (b) 5:1, catalizador envejecido; (c) 5:1, catalizador fresco

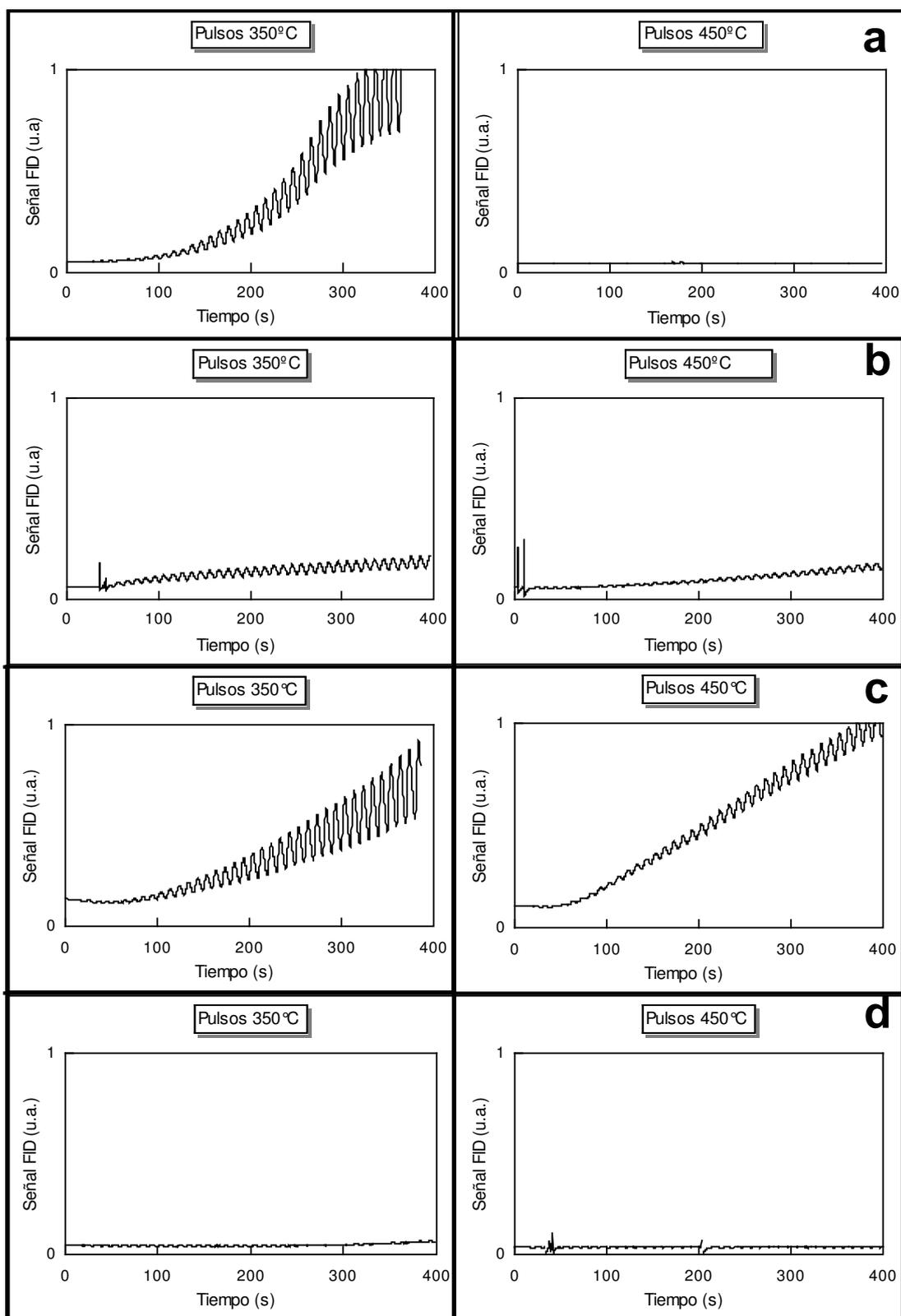
### **5.3.3.6 Experiencias de Pulsos de CO<sub>2</sub>**

#### **5.3.3.6.1 Pulsos de CO<sub>2</sub> sin previo calentamiento**

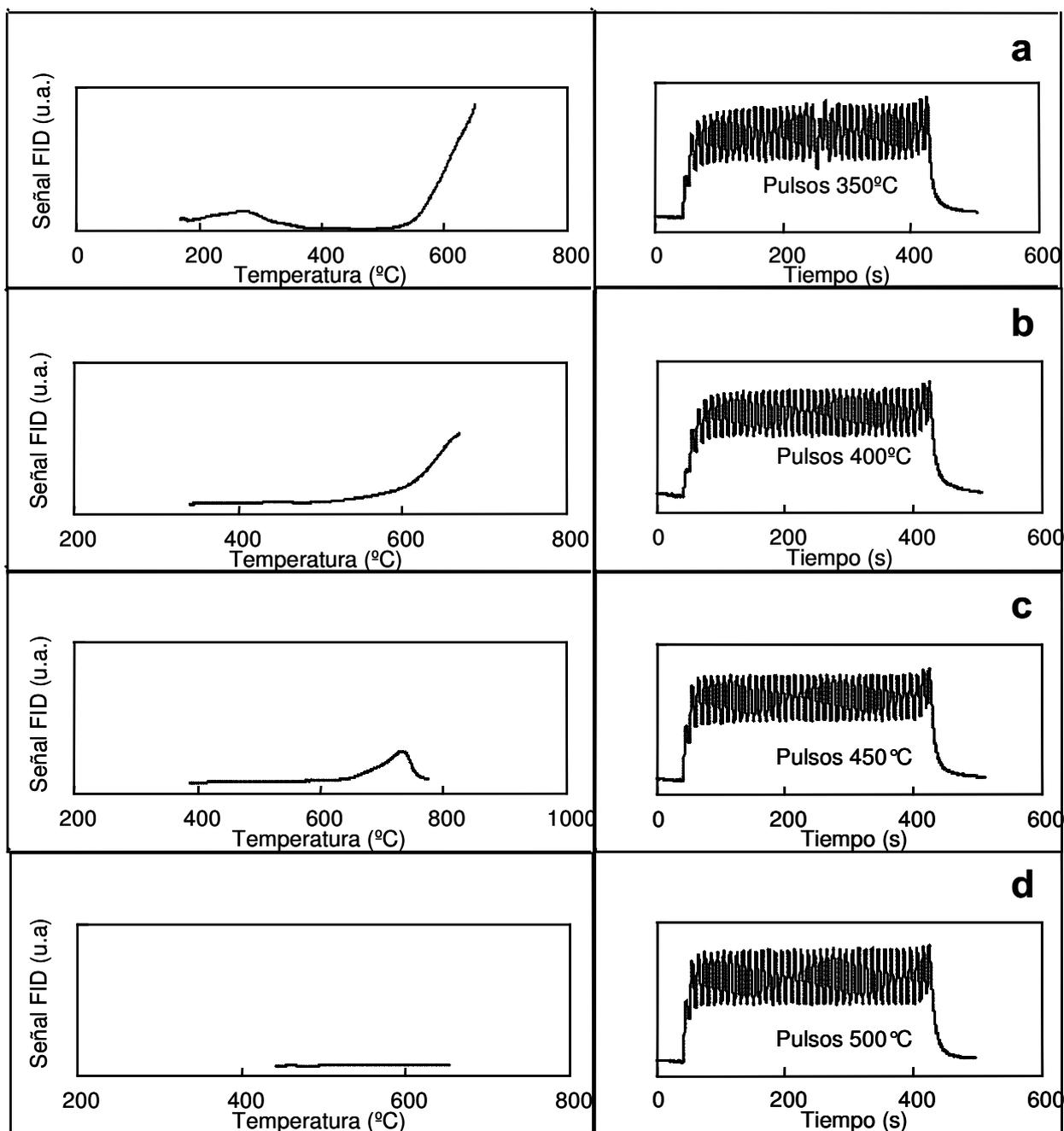
Las experiencias de Pulsos de CO<sub>2</sub> realizadas a 350°C y a 450°C (como se describió en 2.11.4) mostraron que el soporte (Figura 12a) adsorbe el CO<sub>2</sub> irreversiblemente durante los 400 segundos que duró la experiencia, siendo el nivel de interacción a 450°C mucho mayor que a 350°C. Esto podría deberse a que a 450°C la cinética del proceso de adsorción-desorción es mayor que a 350°C. A 350°C se puede observar claramente que además de la contribución irreversible hay una contribución reversible, ya que sobre el final de la experiencia se observa una tendencia del valor medio a alcanzar un estado estacionario. Las mismas experiencias realizadas con los catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de diferentes precursores de potasio (hidróxido (Figura 12d), nitrato (Figura 12b) y carbonato (Figura 12c) mostraron el mismo tipo de comportamiento, con el siguiente orden de nivel de interacción: KOH > KNO<sub>3</sub> > K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La misma experiencia realizada con catalizadores K/SiO<sub>2</sub> preparados a partir de los tres precursores de potasio mencionados, mostró que prácticamente no hay interacción (o es despreciable) entre los catalizadores K/SiO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en las condiciones experimentales usadas (resultados no mostrados).

#### **5.3.3.6.2 Pulsos de CO<sub>2</sub> con previo calentamiento a 620°C**

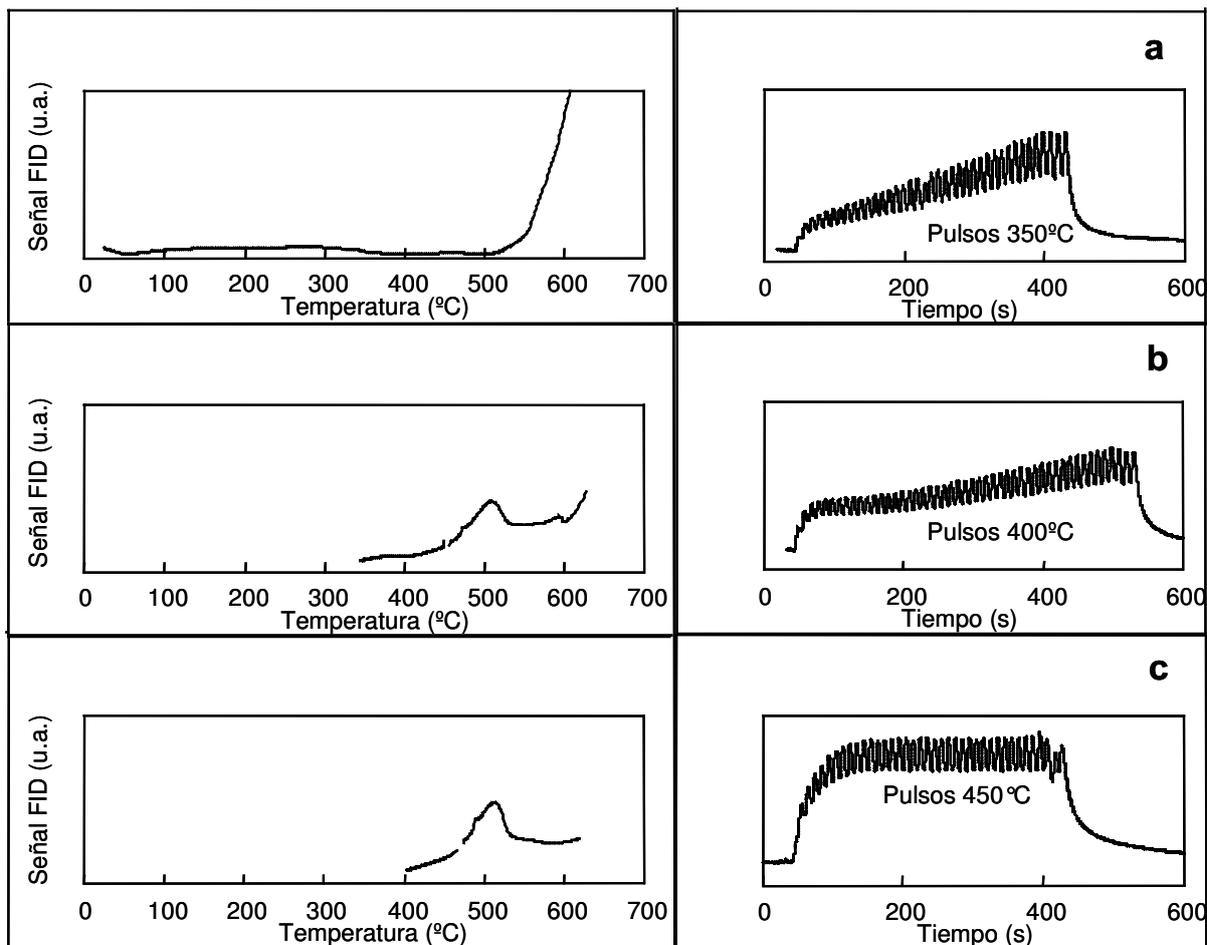
También se realizaron experiencias de pulsos de CO<sub>2</sub> previo calentamiento hasta 620°C, como se describió en 2.11.4. En la Figura 13 se observa que luego de ser calentado a 620°C el soporte pierde casi totalmente su capacidad de interacción irreversible con CO<sub>2</sub>, y lo que interacciona, lo hace de manera reversible. La amplitud de estas oscilaciones es del 80% de la correspondiente al blanco. En el caso de los catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figuras 14 y 15) se observa que los mismos pierden capacidad de interacción con CO<sub>2</sub> luego de calentamiento a 620°C. A 350°C la interacción neta es de tipo irreversible y a 450°C, la misma es del tipo reversible alcanzándose el estado pseudoestacionario. La Figura 14 muestra los resultados de esta experiencia para el catalizador preparado a partir de KOH como precursor. En el caso del catalizador preparado a partir de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se observa un comportamiento similar al del catalizador preparado a partir de KOH (no mostrado). La Figura 15 muestra los resultados para el catalizador preparado a partir de KNO<sub>3</sub>. Las experiencias de pulsos de CO<sub>2</sub> enviados con previo calentamiento muestran el siguiente



**Fig. 12** Pulsos de CO<sub>2</sub> a 350°C (izquierda) y a 450°C (derecha) sobre (a) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calc. a 400°C; y sobre los catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de (b) KNO<sub>3</sub>; (c) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y (d) KOH.

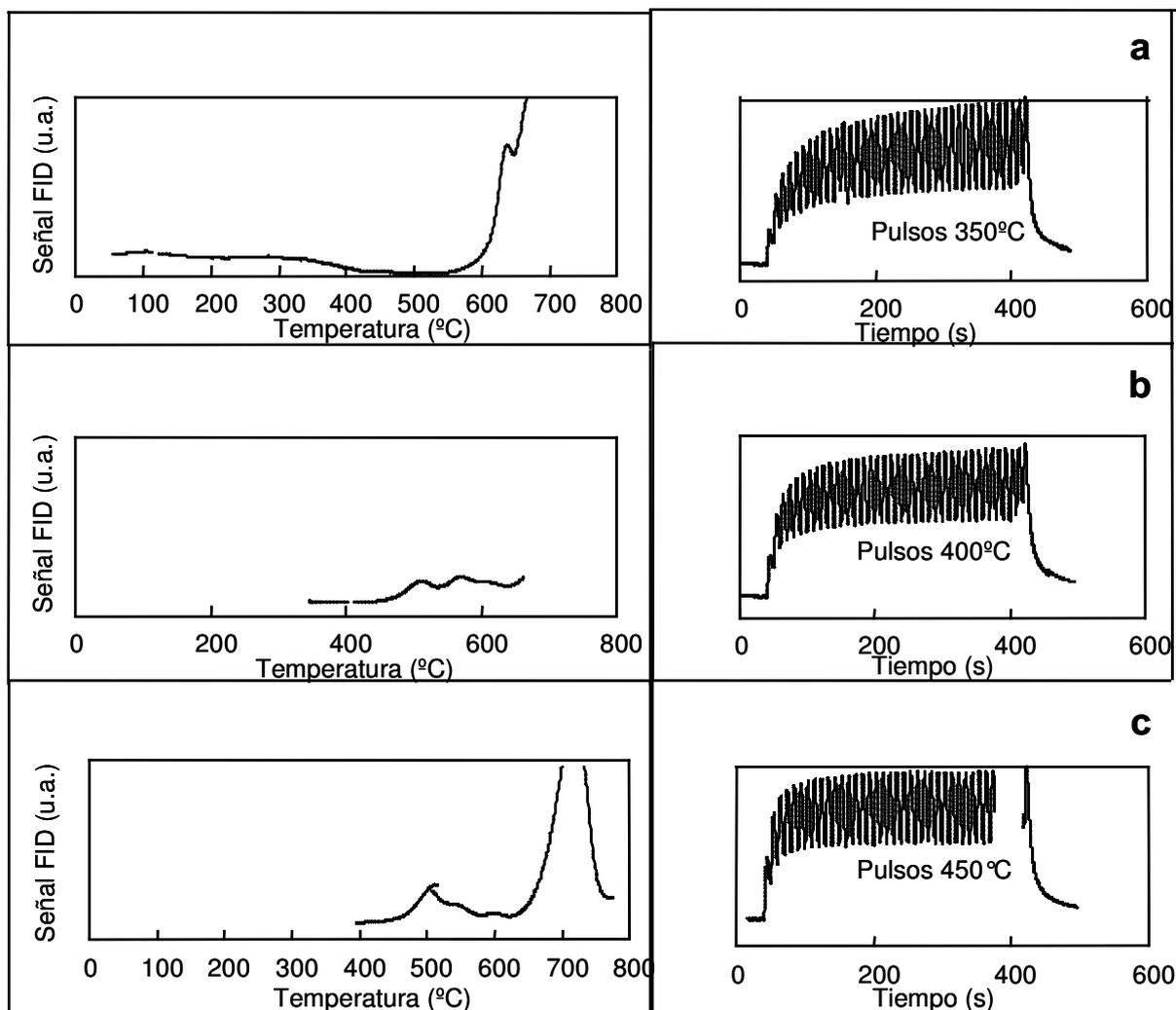


**Fig. 13** Pulsos de CO<sub>2</sub> para el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 400°C. En la parte izquierda se muestran los calentamientos previos a las experiencias de pulsos de CO<sub>2</sub> que se muestran en la parte derecha. Los pulsos se enviaron a (a) 350°C; (b) 400°C; (c) 450°C y (d) 500°C



**Fig. 14** Pulsos de  $\text{CO}_2$  para el  $\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$ . En la parte izquierda se muestran los calentamientos previos a las experiencias de pulsos de  $\text{CO}_2$  que se muestran en la parte derecha. Los pulsos se enviaron a (a)  $350^\circ\text{C}$ ; (b)  $400^\circ\text{C}$  y (c)  $450^\circ\text{C}$

orden de nivel de interacción con  $\text{CO}_2$ :  $\text{KOH} > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{KNO}_3$ . Además, comparando el calentamiento entre dos ciclos consecutivos (parte izquierda de la figura) para los casos del  $\text{La}_2\text{O}_3$  c. $400^\circ\text{C}$  (Figura 13) y  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  c. $400^\circ\text{C}$  (Figuras 14 y 15), se observa que el  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  luego de interactuar con  $\text{CO}_2$  forma  $(\text{La}_2\text{CO}_3)_3$  (máximo alrededor de  $500^\circ\text{C}$ ), mientras que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  c. $400^\circ\text{C}$  no lo hace.

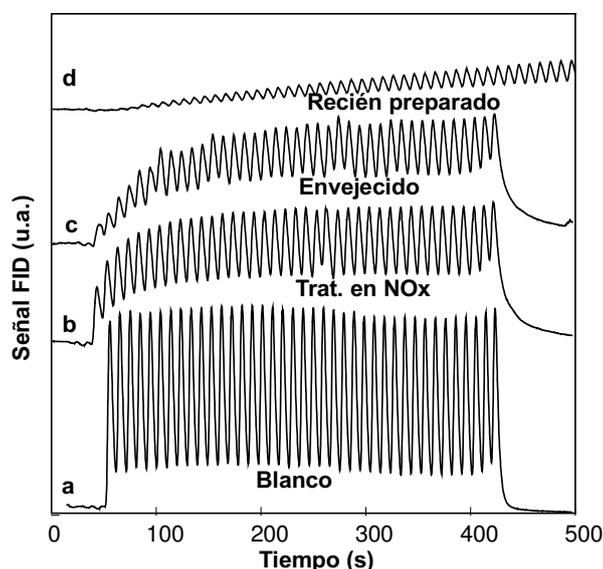


**Fig. 15** Pulsos de  $\text{CO}_2$  para el  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$ . En la parte izquierda se muestran los calentamientos previos a las experiencias de pulsos de  $\text{CO}_2$  que se muestran en la parte derecha. Los pulsos se enviaron a (a)  $350^\circ\text{C}$ ; (b)  $400^\circ\text{C}$  y (c)  $450^\circ\text{C}$

### 5.3.3.6.3 Pulsos de $\text{CO}_2$ sin previo calentamiento sobre el catalizador envejecido, sobre el catalizador tratado con $\text{NO}_2$ , y sobre el catalizador recién preparado

La Figura 16 muestra experiencias de pulsos de  $\text{CO}_2$  sin previo calentamiento sobre un catalizador envejecido y sobre el catalizador luego de ser tratado con  $\text{NO}_x$ . En ambos casos se observa un nivel de interacción no muy alto y reversible, a diferencia de lo que ocurre con los catalizadores frescos. También en la misma figura se observa esta

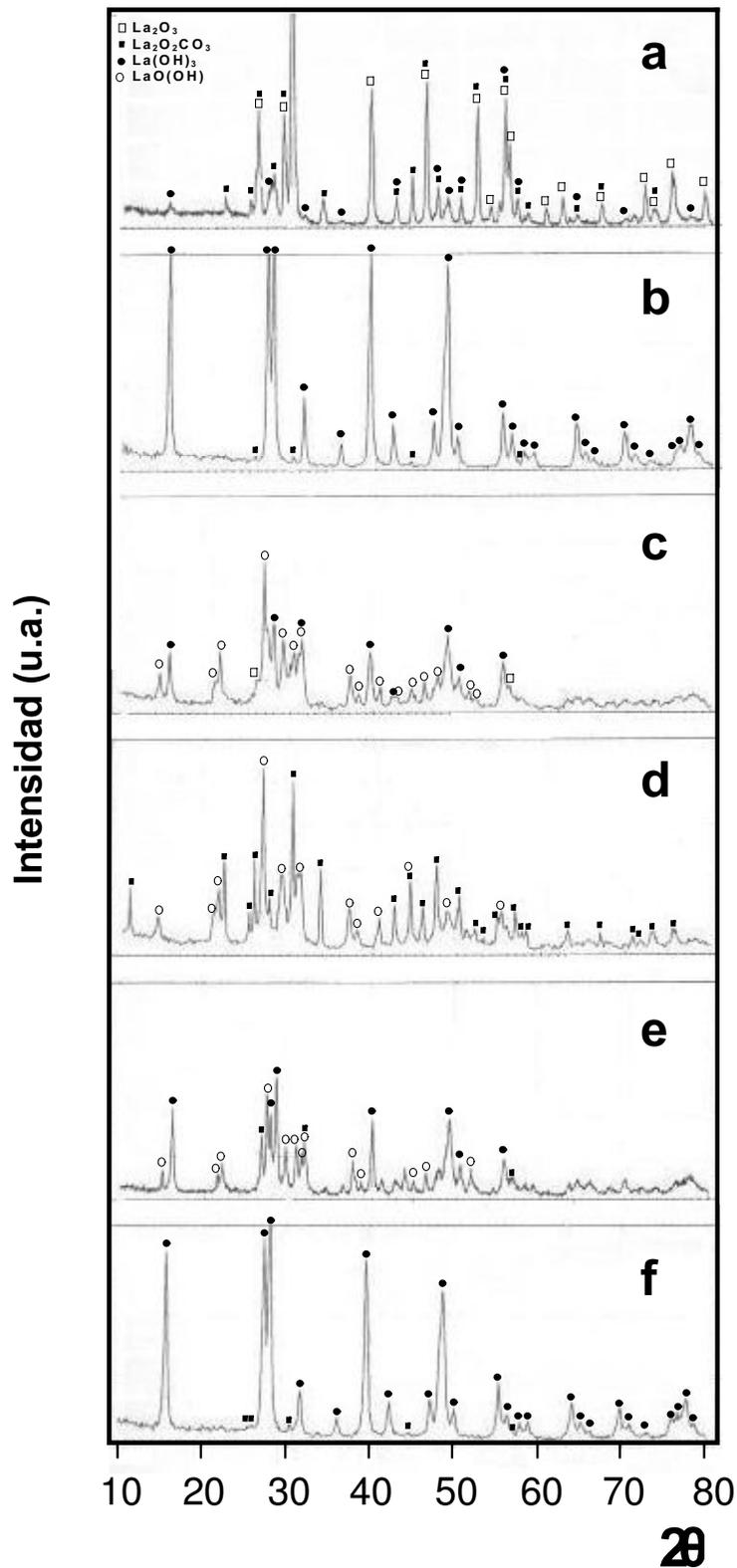
experiencia para el caso del catalizador recién preparado. En este caso, se observa una interacción neta del tipo irreversible, similarmente al caso de los catalizadores frescos.



**Fig. 16** Pulsos de  $\text{CO}_2$  a  $350^\circ\text{C}$  para el catalizador  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$ . (a) celda sin catalizador; (b) catalizador trat. con  $\text{NO}_x$ ; (c) catalizador envejecido y (d) catalizador recién preparado.

### 5.3.3.7 Difracción de Rayos X

En la Figura 17 se pueden observar los difractogramas correspondientes al soporte  $\text{La}_2\text{O}_3$  recién comprado (Figura 17a), al mismo envejecido (Figura 17b), y al envejecido y luego calcinado (Figura 17c). Comparando al  $\text{La}_2\text{O}_3$  recién comprado con el envejecido, se puede observar que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  en condiciones ambientes, tiene una fuerte tendencia a hidroxilarse y una tendencia mucho menor a formar especies tipo carbonato. Se observan trazas de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  tanto en el soporte envejecido, como en el recién comprado. Luego de calcinar a  $400^\circ\text{C}$  el  $\text{La}(\text{OH})_3$  se descompuso, tal como se mostró con las experiencias de DSC (5.3.1), donde se ve un mínimo a  $380^\circ\text{C}$ , asignado a la descomposición de  $\text{La}(\text{OH})_3$  que pasa a  $\text{LaOOH}$ . Con el transcurso del tiempo se da la transformación  $\text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3$ . El difractograma del soporte envejecido y calcinado se realizó 8 días después de la calcinación, tiempo suficiente para que ocurra la transformación  $\text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3$ . En la misma figura se observan los difractogramas de los catalizadores  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  recién preparado (Figura 17d), 8 meses después de su preparación (Figura 17e) y 3 años después de la misma (Figura 17f). El catalizador recién preparado presenta las fases



**Fig. 17** Difractogramas de rayos de X de los sólidos: (a)  $\text{La}_2\text{O}_3$  recién comprado; (b)  $\text{La}_2\text{O}_3$  envejecido; (c)  $\text{La}_2\text{O}_3$  envejecido y luego calcinado a  $400^\circ\text{C}$ ; (d)  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  recién preparado; (e)  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  envejecido 8 meses; (f)  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  envejecido 3 años.

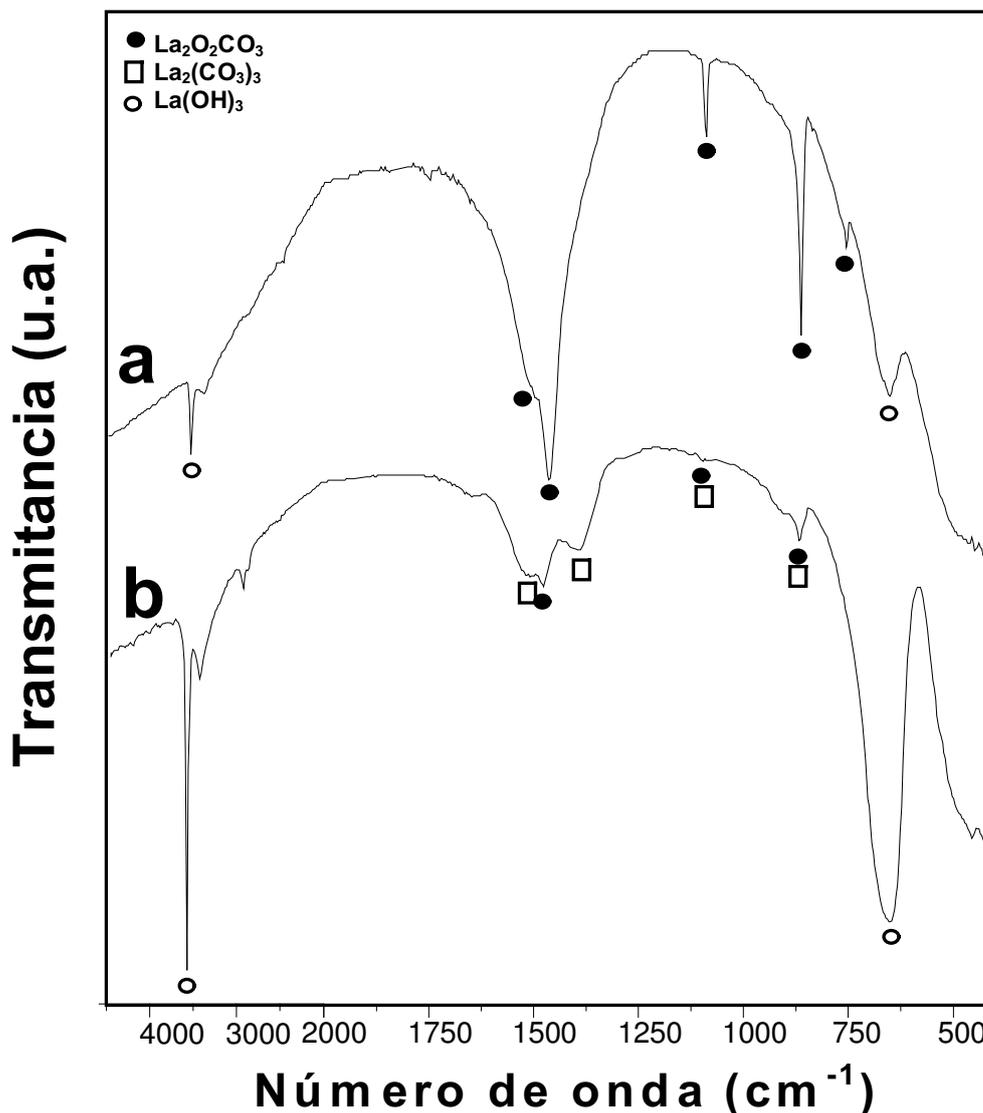
La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y LaOOH y el catalizador más viejo presenta el difractograma del La(OH)<sub>3</sub> casi puro, con trazas de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. En las condiciones ambientes, evidentemente, los compuestos formados por la interacción con el H<sub>2</sub>O son más estables o se forman más rápido que los compuestos formados por la interacción del catalizador con el CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, en función de estos estudios se pueden proponer que las evoluciones que ocurren con el tiempo son las siguientes:



La última evolución se postula ya que, con el tiempo, disminuyen las intensidades relativas de las señales correspondientes al La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Como el La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> no se descompone a temperatura ambiente, o bien reacciona con el CO<sub>2</sub> ambiente formando La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> o bien reacciona con el H<sub>2</sub>O ambiente formando La(OH)<sub>3</sub>. Adicionalmente, no se observan las señales de DRX del La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3). Esto coincide con la bibliografía, que indica que los compuestos predominantes en condiciones ambientes son La(OH)<sub>3</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3-6), por lo que se concluye que el La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reacciona con el H<sub>2</sub>O para dar lugar a la formación de La(OH)<sub>3</sub>.

#### 5.3.3.8 Espectroscopía Infrarroja

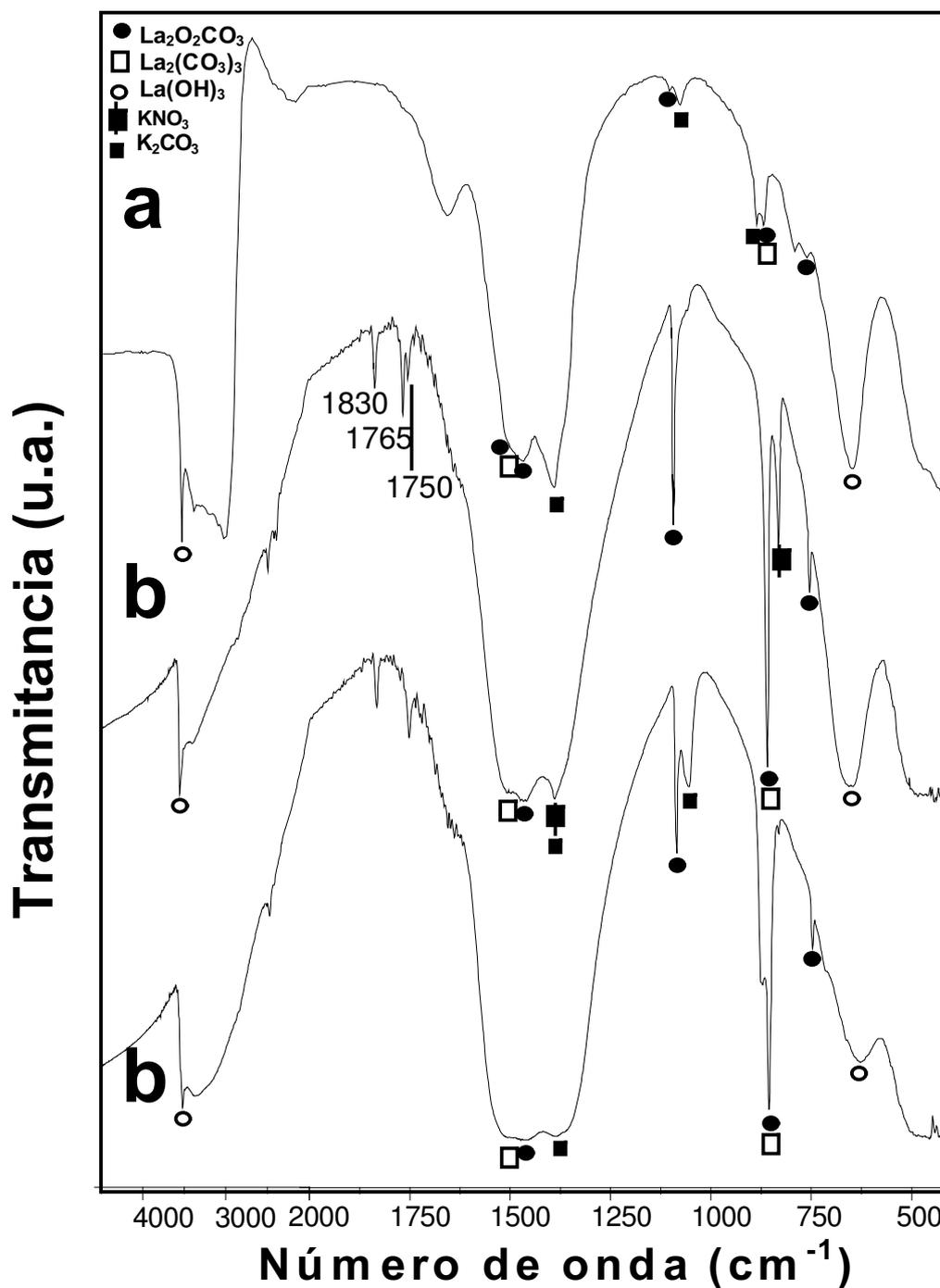
La espectroscopia infrarroja confirma los resultados observados por DRX. Así, en la Figura 18 se puede observar el aumento de intensidad de las señales de La(OH)<sub>3</sub> ( 3620 y 644 cm<sup>-1</sup>) y una disminución de las señales asociadas a La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1520, 1470, 1093, 863 y 752 cm<sup>-1</sup>) al pasar del espectro del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recién comprado al espectro del mismo envejecido. No obstante en el espectro del soporte envejecido también están presentes las señales correspondientes a La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y/o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> fuertemente adsorbido sobre la superficie del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1500, 1388, 1070 y 863 cm<sup>-1</sup>).



**Fig. 18** Espectro de IR de (a) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recién comprado; (b) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> envejecido.

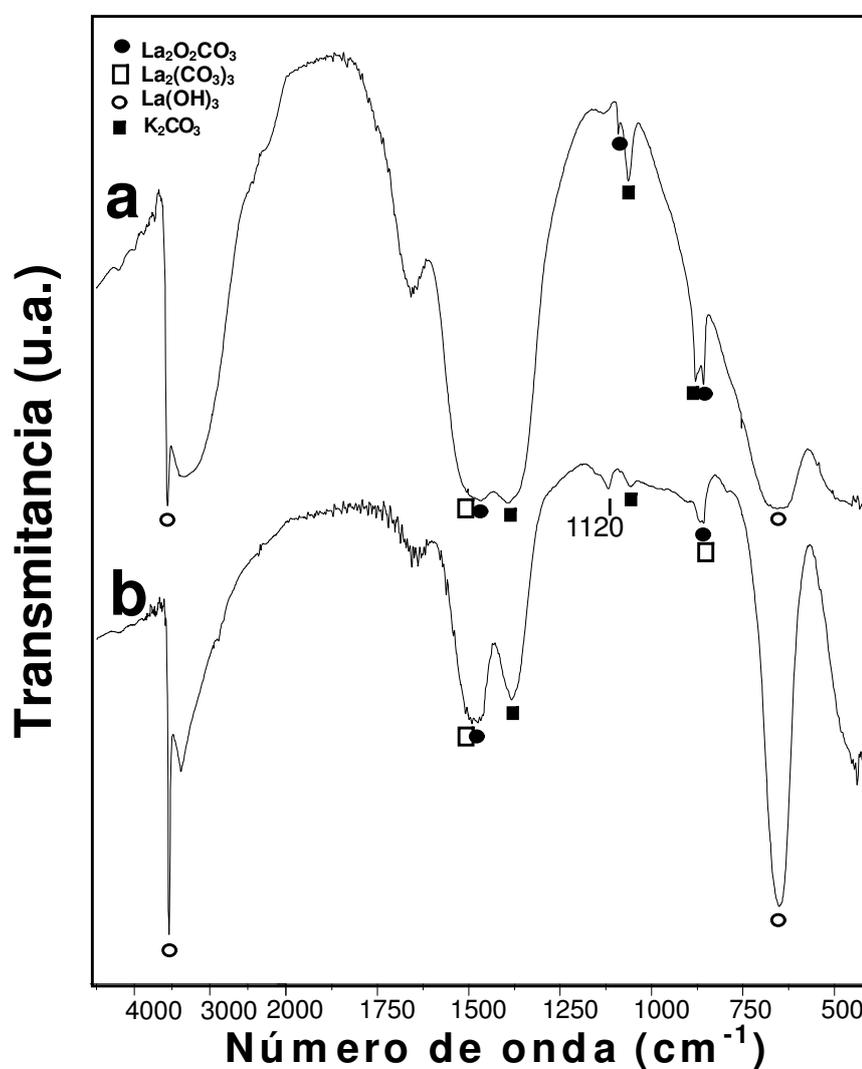
En la Figura 19 se pueden observar los espectros de catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de diferentes precursores de K (KOH, KNO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). En todos los espectros se observan las señales correspondientes al La(OH)<sub>3</sub> y a compuestos de lantano tipo carbonato. Además, se observa una banda relativamente ancha alrededor de 1380 cm<sup>-1</sup>. Esta banda, en el caso del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 18) fue atribuida a especies superficiales La<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Sin embargo, en el caso del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esta banda parece estar centrada en 1390 cm<sup>-1</sup>. En el caso del catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la banda está centrada alrededor de 1380 cm<sup>-1</sup>, probablemente debido a la presencia de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. El espectro del K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> puro incluido en la Figura 2 presenta las siguientes señales características: 1490, 1370, 1060, 880, 830 y 740 cm<sup>-1</sup>. Si se

comparan los espectros para los tres precursores de K (Figura 19) se observa que estas bandas aparecen en todos los casos, aunque son más importantes en el caso del catalizador preparado a partir de  $K_2CO_3$  (curva c), y menos marcadas en el caso del catalizador preparado a partir de  $KNO_3$  (curva b).

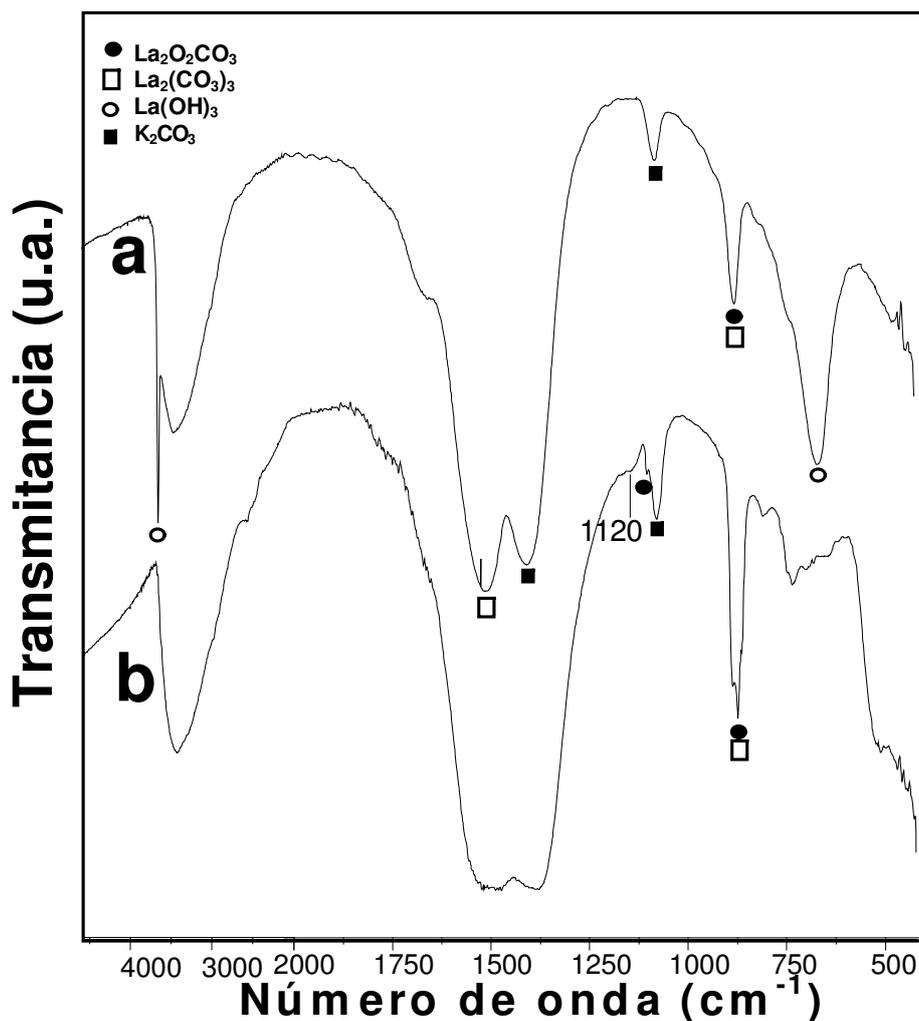


**Fig. 19** Espectro de IR de catalizadores K/ $La_2O_3$  preparados a partir de (a) KOH; (b)  $KNO_3$  y (c)  $K_2CO_3$ .

En las Figuras 20 y 21 se muestran los espectros del catalizador fresco (cada figura corresponde a un lote de catalizador diferente, ambos preparados a partir de KOH) y los espectros tomados luego de TPO. En ambas figuras se observa que la señal a  $1120\text{ cm}^{-1}$  no aparece (o aparece menos intensamente) antes de TPO y sí lo hace luego de este experimento. Esta señal junto a la contribución de la señal a  $1370\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a especies carbonatos superficiales con diferentes interacciones con la superficie. Estos carbonatos se forman con el  $\text{CO}_2$  liberado durante la combustión, y son estables al menos hasta  $700^\circ\text{C}$ , que fue la temperatura final del ensayo de TPO (Figura 20). Ambas señales, también fueron observadas en los catalizadores soportados sobre  $\text{CeO}_2$ , y también fueron asignadas en su momento a  $\text{CO}_3^{2-}$  superficiales.



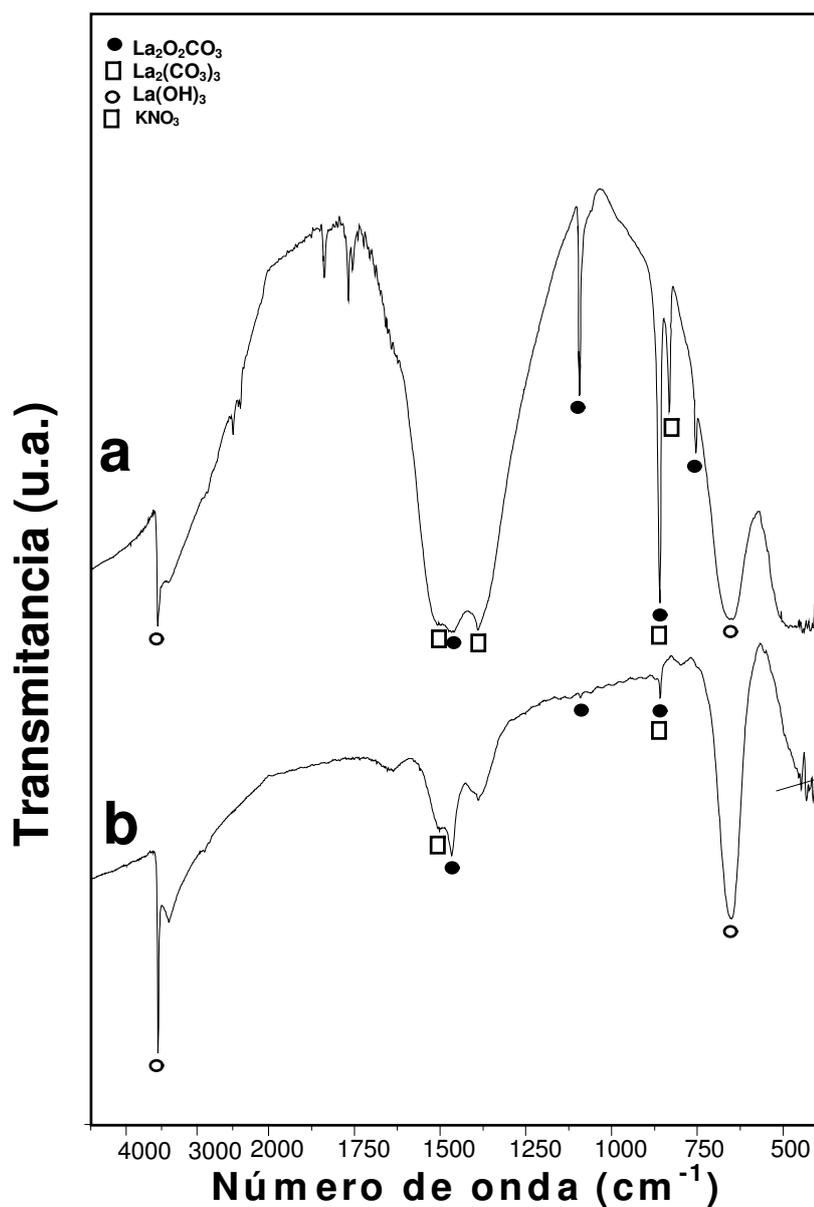
**Fig. 20** Espectro de IR del catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) fresco y (b) luego de TPO hasta  $700^\circ\text{C}$ .



**Fig. 21** Espectro de IR del catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) fresco y (b) luego de TPO hasta 420°C.

Otro aspecto que merece ser destacado en las Figuras 20 y 21 surge de la comparación de las señales correspondientes a La(OH)<sub>3</sub>. En los catalizadores frescos (antes de TPO) se observan claramente las señales de La(OH)<sub>3</sub> (3620 cm<sup>-1</sup> y 644 cm<sup>-1</sup>). Luego TPO hasta 420°C (Figura 21) estas señales desaparecen, lo cual es consistente con la descomposición del La(OH)<sub>3</sub> a LaOOH a 380°C, y del LaOOH a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 400 y 550°C. En cambio, luego de TPO hasta 700°C (Figura 20), las señales de La(OH)<sub>3</sub> son bien intensas. Esto es así ya que, luego de la experiencia de TPO, se ha formado La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de la descomposición del La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Al exponer el catalizador al ambiente se vuelve a formar La(OH)<sub>3</sub>. Los resultados obtenidos en este estudio permiten concluir que el La(OH)<sub>3</sub> se forma más rápidamente a partir de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (caso TPO hasta 700°C) que a partir de

$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (caso TPO hasta  $420^\circ\text{C}$ , donde el  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  no se descompone). Este comportamiento, es decir que la intensidad de las bandas de  $\text{La}(\text{OH})_3$  sean nulas o débiles luego de TPO hasta  $420^\circ\text{C}$  y sean intensas luego de TPO hasta altas temperaturas ( $650^\circ\text{C}$ - $720^\circ\text{C}$ ) fue observado sistemáticamente en numerosas experiencias. Así por ejemplo, se obtuvo el mismo resultado a partir de un catalizador preparado a partir de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ : luego de TPO hasta  $430^\circ\text{C}$  desaparecieron las bandas de  $\text{La}(\text{OH})_3$ , y luego de TPO hasta alta temperatura, las mismas fueron intensas. Para el catalizador  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ , después de TPO hasta  $720^\circ\text{C}$  se observó una mayor relación bandas  $\text{OH}^-$ /bandas carbonatos que antes de TPO (Figura 22).



**Fig. 22** Espectro de IR del catalizador K/ $\text{La}_2\text{O}_3$  (a) fresco y (b) luego de TPO hasta  $720^\circ\text{C}$ .

La Figura 22 muestra los espectros para el catalizador  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  fresco y para el mismo luego de TPO hasta  $720^\circ\text{C}$ . En el espectro del catalizador fresco aparecen señales a  $1830\text{ cm}^{-1}$ ,  $1765\text{ cm}^{-1}$  y  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Todas estas señales, desaparecen luego de TPO. También la señal a  $825\text{ cm}^{-1}$  del  $\text{KNO}_3$  desaparece luego de TPO, indicando que el mismo no es estable arriba de  $720^\circ\text{C}$ , a diferencia de lo que ocurría con los catalizadores soportados sobre  $\text{CeO}_2$ , donde evidentemente había una mayor interacción entre el  $\text{KNO}_3$  y el soporte. La señal a  $1385\text{ cm}^{-1}$  puede asignarse a especies nitrato libres. La señal a  $1765\text{ cm}^{-1}$  también fue observada en el espectro del  $\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$  tratado con  $\text{NO}_x$ , como se verá en 5.3.12, y probablemente se deba a una especie nitrato/nitrito superficial, ya que la misma, sólo aparece en el espectro del catalizador fresco cuando se usa  $\text{KNO}_3$  como precursor. Las señales a  $1830$  y  $1750\text{ cm}^{-1}$  podrían ser asignadas a especies carbonatos y carboxilatos superficiales.

### 5.3.3.9 *Discusión acerca de aspectos mecanísticos*

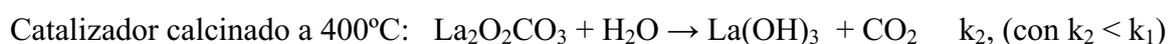
#### *i) Los dos primeros máximos de TPO corresponden a la combustión de hollín*

El hecho de que los dos primeros máximos del perfil de TPO correspondan exclusivamente a la descomposición térmica de una especie tipo carbonato, ya sea una especie inicialmente presente en el catalizador o bien formada a partir de la adsorción del  $\text{CO}_2$  liberado durante la combustión de hollín (durante el primer máximo de TPO), se descarta observando las temperaturas de los máximos de los perfiles de TPD del catalizador y de TPO de la mezcla catalizador + hollín (Figura 5), como se discutió en 5.3.2. En la experiencia de TPD el primer máximo sale alrededor de los  $480^\circ\text{C}$  (Figura 5b) mientras que en la experiencia de TPO el primer máximo sale alrededor de los  $380^\circ\text{C}$  y el segundo máximo sale alrededor de los  $450^\circ\text{C}$  (Figura 5a). También es posible observar en el perfil de TPO de la Figura 5a un máximo alrededor de  $490^\circ\text{C}$ , después de que salieron los dos primeros máximos del perfil de TPO. Este máximo a  $490^\circ\text{C}$  (coincidente con el primer máximo del perfil de TPD) correspondería a la descomposición de alguna especie tipo carbonato, mientras que los máximos observados a menor temperatura corresponderían al  $\text{CO}_2$  liberado como producto de la combustión del hollín. Por último, el desplazamiento de los dos primeros máximos en los perfiles de TPO a medida que aumenta el grado de envenenamiento con  $\text{SO}_2$  de los catalizadores (Figura 8) llevaría a pensar que

ambos máximos corresponden a la combustión del hollín y no a la descomposición de alguna especie tipo carbonato, en cuyo caso la temperatura de dichos máximos en principio no se desplazaría.

*ii) Evoluciones exotérmicas y endotérmicas simultáneas*

En base a las experiencias de TPO realizadas con los catalizadores que no han sido sometidos a un tratamiento químico posterior ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ), no puede descartarse el hecho de que la combustión del hollín en las condiciones experimentales usadas, podría estar ocurriendo en simultáneo con algún cambio de fase endotérmico, que esté absorbiendo parte del calor que se está liberando como producto de la combustión del hollín. Como consecuencia de esto, como se explicó en 5.3.2.1 (III), se observarían dos máximos de combustión. Como se vio en 5.3.1, la evolución endotérmica posible en el rango de temperaturas correspondiente al primer máximo ( $\sim 300^\circ\text{C}$ - $400^\circ\text{C}$ ) sería la descomposición de  $\text{La}(\text{OH})_3$ , que ocurre alrededor de los  $380^\circ\text{C}$ . Esta propuesta no explica todas las evoluciones que sufren los perfiles de TPO con el tiempo. La cantidad de  $\text{La}(\text{OH})_3$  en el catalizador aumenta con el tiempo y consecuentemente mayor será el calor consumido en la descomposición de este hidróxido. Esto explica la diferencia que presentan los perfiles de TPO en función del tiempo de almacenamiento, con un único máximo para el catalizador recién preparado, y dos máximos para el catalizador fresco. Otro aspecto que podría explicarse siguiendo el mismo razonamiento es el hecho de que, para el catalizador recién preparado calcinado a  $800^\circ\text{C}$ , cuando se efectuó TPO inmediatamente después de haber finalizado su calcinación, se obtuvieron dos máximos de combustión, a diferencia de lo que ocurrió con los catalizadores calcinados a  $400^\circ\text{C}$  (Figura 7). Con la calcinación a  $800^\circ\text{C}$ , se descomponen tanto hidróxidos y oxihidróxidos como carbonatos y oxicarbonatos, dando lugar a  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Al exponer el catalizador a las condiciones ambientes, el  $\text{La}(\text{OH})_3$  se forma rápidamente a partir del  $\text{La}_2\text{O}_3$  como se propuso más arriba. Es decir, las reacciones que ocurrirían al exponer el catalizador recién calcinado a la humedad ambiente serían las siguientes:



Esta idea es consistente con lo observado para el catalizador  $K/La_2O_3$  calcinado a  $400^\circ C$  en las Figuras 20 y 21, y discutido más arriba. Lo recién expuesto sirve para justificar el hecho de que el catalizador calcinado a  $800^\circ C$  se hidroxila más rápido que el calcinado a  $400^\circ C$ . La consecuencia de esto es que, a mayor cantidad de calor absorbido por la evolución endotérmica (descomposición de  $La(OH)_3$  en simultáneo con la combustión) mayor retardo en la velocidad de reacción y consecuentemente aparecen dos máximos en el perfil de TPO.

Sin embargo, en principio no parecería posible explicar de la misma forma la evolución del perfil de TPO con el tiempo al pasar del catalizador fresco, (dos máximos) al catalizador envejecido (un máximo global) (Figura 6), ya que cuanto más viejo es el catalizador, más  $La(OH)_3$  tiene. Aparentemente podría ser otra la causa de la aparición de dos máximos de combustión.

### *iii) Diferentes especies o compuestos de K*

Una alternativa que en principio no puede descartarse para explicar la existencia de dos máximos de combustión es la presencia de dos especies de potasio activas diferentes como se detalló en 5.3.2.1 (IV). Por ejemplo, una especie activa en que el K se encuentra como KOH y otra en que se encuentra como  $K_2CO_3$ . Los espectros de IR para los catalizadores preparados a partir de diferentes precursores de K (Figura 19) indicaron semejanzas en cuanto a las especies de La presentes y la presencia de ciertas especies  $K_2CO_3$ ; y diferencias en cuanto a la presencia de  $KNO_3$ , y  $K_2CO_3$ , o en las cantidades de las especies. Sin embargo, en la Figura 10 se observa que los catalizadores preparados a partir de diferentes precursores de potasio presentan actividades similares. De todos modos, las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo no nos permiten saber con exactitud qué especies se encuentran presentes en la superficie del catalizador. Y aunque los precursores de potasio utilizados sean diferentes, las superficies de los catalizadores preparados a partir de los tres diferentes precursores podrían presentar, aunque en diferentes proporciones, los mismos tipos de especies (KOH y  $K_2CO_3$ ). Por otra parte, como se observa en la Figura 12, los tres tipos de catalizadores presentan distintos niveles de interacción con  $CO_2$ , sin embargo dicha diferencia no se refleja en diferencias de actividades. Con todo lo dicho, en principio no parecería ser que la especie de K presente en el catalizador tuviera influencia en cuanto a la aparición de dos máximos en el perfil de

TPO. Además, catalizadores preparados a partir de  $\text{Co/La}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Na/La}_2\text{O}_3$ , también presentaron dos máximos de combustión (el perfil del  $\text{Na/La}_2\text{O}_3$  se muestra más adelante, Figura 29). Por lo que parecería ser que la presencia de dos máximos estaría más bien relacionada con el soporte y no con el K.

*iv) Cubrimiento paulatino del soporte*

Finalmente, las experiencias de Pulsos de  $\text{CO}_2$  dan muy buenas evidencias acerca del mecanismo propuesto en 5.3.2.1 (IV, iv). Dicho mecanismo propone que la reacción ocurre primeramente en un tipo de sitio donde intervienen sinérgicamente el potasio (debido a su movilidad y actividad) y el lantano no carbonatado (debido a la formación de intermediarios tipo carbonato). Durante el transcurso de la evaluación catalítica, la superficie del soporte se iría cubriendo con  $\text{CO}_2$  liberado como producto de la combustión, formándose compuestos *estables* tipo carbonato que impedirían la formación del intermediario *inestable* entre los componentes activos y el hollín. Una vez que la superficie del soporte queda totalmente cubierta de carbonatos estables, la reacción continua en sitios donde interviene solamente el potasio como especie activa. Durante la reacción de combustión, el catalizador interacciona con el  $\text{CO}_2$  liberado en la misma combustión, de igual manera en que interacciona con el  $\text{CO}_2$  inyectado en las experiencias de pulsos de  $\text{CO}_2$ . El mecanismo propuesto estuvo basado en las experiencias de pulsos realizadas a temperaturas similares ( $350^\circ\text{C}$  y  $450^\circ\text{C}$ ) a las que aparecen los máximos de combustión en el perfil de TPO ( $380$  y  $450^\circ\text{C}$ ). En las experiencias de pulsos de  $\text{CO}_2$ , tanto a  $350^\circ\text{C}$  como a  $450^\circ\text{C}$  el soporte no promovido interacciona con  $\text{CO}_2$  tanto irreversiblemente como reversiblemente (Figura 12a). Primeramente se analiza la interacción a  $350^\circ\text{C}$ . La interacción del tipo irreversible se manifiesta en el crecimiento de la amplitud de los pulsos en función de la cantidad de  $\text{CO}_2$  inyectada. Si la amplitud crece con el tiempo, significa que parte del  $\text{CO}_2$  ha sido retenido por el catalizador en los pulsos iniciales. A medida que los sitios responsables de esta retención irreversible se van saturando, la amplitud de la señal crece indicando que aumenta la cantidad de  $\text{CO}_2$  que no es retenida. Luego de los primeros 300 segundos se observa que la amplitud de los pulsos tiende a un valor constante, e inferior al valor de referencia (amplitud de un pulso inyectado sobre la celda vacía; no mostrado en la Figura 12). Esto es indicativo de una adsorción del tipo reversible, en donde el catalizador está adsorbiendo y desorbiendo  $\text{CO}_2$  a la misma velocidad con la

que se lo inyecta. Una amplitud del tipo reversible es consistente con el mecanismo de reacción planteado, con la formación de un intermediario tipo carbonato de lantano. Por otra parte, la interacción irreversible observada al inicio de la experiencia es consistente con lo propuesto acerca de que la superficie del soporte se iría cubriendo paulatinamente. Es decir, que existen sitios de adsorción irreversible de  $\text{CO}_2$ , responsables de la carbonatación del soporte, y sitios de adsorción reversible, que eventualmente serían los responsables de la formación del intermediario tipo carbonato de lantano, formado durante la combustión del hollín. A  $450^\circ\text{C}$ , se observa un mayor grado de interacción del  $\text{CO}_2$  con el soporte. Esto es así, ya que, a mayor temperatura será más rápido el proceso de adsorción y desorción, además de cambiar la naturaleza de los compuestos superficiales en el lantano. A  $350^\circ\text{C}$ , el catalizador  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  también interacciona irreversiblemente y obviamente se tendrá también la contribución reversible del soporte (o soporte + K). El nivel de interacción entre el catalizador ( $\text{K/La}_2\text{O}_3$ ) y el  $\text{CO}_2$  (Figuras 12 b, c y d) es mayor que con el soporte  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Figura 12 a) a  $350^\circ\text{C}$ , y por eso se requiere mayor tiempo de experiencia para observar la tendencia de los pulsos a alcanzar un estado pseudoestacionario, como se observó para el lantano a  $350^\circ\text{C}$  a partir de los 300 segundos de experiencia (Figura 12a). El mayor nivel de interacción está asociado a una mayor cantidad de sitios con mayor fuerza de adsorción. El soporte calcinado a  $400^\circ\text{C}$  presenta una superficie específica de  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que el catalizador  $\text{K(OH)/La}_2\text{O}_3$  tiene una superficie de  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ . Los resultados de IR indicaron la formación de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  luego de la experiencia de TPO (Figuras 20 y 21) lo que muestra que el K está interaccionando con el  $\text{CO}_2$  formando carbonato. También podría ocurrir que el K modifique las propiedades electrónicas del  $\text{La}_2\text{O}_3$  (aumentando la basicidad del soporte) y consecuentemente aumentando la capacidad de interacción con el  $\text{CO}_2$ . Los tres catalizadores  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  preparados a partir a  $\text{KOH}$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  respectivamente tienen valores similares de superficie específica. El orden de interacción con el  $\text{CO}_2$  encontrado para los catalizadores según el precursor usado fue el siguiente:  $\text{KOH} > \text{KNO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3$ . Observar que para el catalizador preparado a partir de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  el nivel de interacción se hace similar al del soporte sin K. Esto es lógico ya que el K se encontraría saturado en  $\text{CO}_2$  no pudiendo interaccionar con el mismo, al menos químicamente. El catalizador preparado a partir de  $\text{KOH}$  interacciona más fuertemente que el preparado a partir de  $\text{KNO}_3$  lo que es consistente con lo observado mediante IR. En la Figura 19 se mostraron los espectros de

los catalizadores preparados a partir de diferentes precursores de K, observándose una menor intensidad de las bandas de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $1380\text{ cm}^{-1}$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$ ) para el catalizador preparado a partir de  $\text{KNO}_3$ , indicando un menor nivel de interacción con  $\text{CO}_2$  para este catalizador. Por otro lado, los resultados de pulsos también son consistentes con el mecanismo de reacción planteado, en el cual se propone que el segundo máximo sale a causa de la carbonatación del catalizador. Esto se observó en la Figura 10, donde los catalizadores  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  quemaron el hollín dando lugar a un único máximo de TPO. Es decir que tanto los resultados de pulsos de  $\text{CO}_2$ , como los de IR, como los de TPO con el catalizador  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ , indicaron una menor capacidad de interacción con  $\text{CO}_2$  para el catalizador  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ , ya sea porque el K o porque el soporte interaccionen menos con el  $\text{CO}_2$ . En las experiencias de Pulsos de  $\text{CO}_2$  a  $450^\circ\text{C}$ , se observó un mayor nivel de interacción en todos los casos, debido al aumento de las velocidades globales (constantes cinéticas y velocidades de transferencia de masa) de los procesos de adsorción y desorción además de las modificaciones que ocurren en la superficie en función de la temperatura

La Figura 13 muestra que al efectuar pulsos sobre el soporte  $\text{La}_2\text{O}_3$  a  $400^\circ\text{C}$ , previo calentamiento hasta  $620^\circ\text{C}$ , el mismo interacciona con el  $\text{CO}_2$  y de manera *reversible*. Anteriormente se observó que el  $\text{La}(\text{OH})_3$  descompone a  $\text{LaO}(\text{OH})$  entre  $300$  y  $400^\circ\text{C}$ , y el  $\text{LaO}(\text{OH})$  descompone a  $\text{La}_2\text{O}_3$  entre  $400$  y  $550^\circ\text{C}$  (5.3.2.2). Entonces, es probable que los sitios de adsorción de  $\text{CO}_2$  irreversible del soporte (aquellos que lo desactivan) estén asociados a la presencia de grupos oxidrilos. Al estar presentes los mismos, es decir, durante las experiencias de pulsos realizadas sin previo calentamiento (Figura 12a), se observa una fuerte interacción (con una fuerte componente irreversible) con  $\text{CO}_2$ . En cambio, en ausencia de grupos oxidrilos, es decir, durante las experiencias de pulsos realizadas con previo calentamiento a  $620^\circ\text{C}$  (Figura 13), se observa interacción con  $\text{CO}_2$ , sin componente irreversible. Esto explicaría por qué el catalizador recién preparado presenta un único máximo en el perfil de TPO. Al haber poca cantidad de  $\text{La}(\text{OH})_3$  en el catalizador recién preparado, el cubrimiento con  $\text{CO}_2$  y la consecuente desactivación del soporte será más lenta que para el catalizador fresco, ya que luego de unas pocas horas de exposición del catalizador al ambiente, el  $\text{La}(\text{OH})_3$  se forma rápidamente en el mismo.

El hecho que el  $\text{La}(\text{OH})_3$  descomponga a  $\text{LaOOH}$  entre  $300$  y  $400^\circ\text{C}$ , y el  $\text{LaO}(\text{OH})$  descomponga a  $\text{La}_2\text{O}_3$  entre  $400$  y  $550^\circ\text{C}$ , podrían justificar la gran diferencia de

interacción con  $\text{CO}_2$  observada para el soporte a  $350^\circ\text{C}$  y a  $450^\circ\text{C}$  (Figura 12a). Como se explicó antes, es lógico que a mayor temperatura la velocidad de interacción con el  $\text{CO}_2$  sea mayor. Pero además, la especie responsable de la interacción con el  $\text{CO}_2$  es el  $\text{La}(\text{OH})_3$  a  $350^\circ\text{C}$  y a  $450^\circ\text{C}$  es el  $\text{LaOOH}$ . Con este análisis, se puede inferir además que el  $\text{LaOOH}$  interacciona más fuertemente con el  $\text{CO}_2$  que el  $\text{La}(\text{OH})_3$ .

Las experiencias de Pulsos de  $\text{CO}_2$  con previo calentamiento a  $620^\circ\text{C}$  para el soporte y para el catalizador  $\text{K}(\text{OH})/\text{La}_2\text{O}_3$  se presentan en las Figura 13 y Figura 14 respectivamente. Por un lado, se observa que el catalizador  $\text{K}(\text{OH})/\text{La}_2\text{O}_3$  interacciona más intensamente con  $\text{CO}_2$  que el soporte. En el caso del soporte (Figura 13), no hay diferencia de nivel de interacción entre las series de pulsos indicando que la superficie del soporte se encuentra estabilizada. En cambio, para el  $\text{K}(\text{OH})/\text{La}_2\text{O}_3$ , la interacción disminuye desde la primera serie de pulsos (a  $350^\circ\text{C}$ ), hasta la tercera (a  $450^\circ\text{C}$ ), a pesar del aumento de temperatura entre series consecutivas. También se puede ver durante la primera serie de pulsos interacción de tipo irreversible, y en menor medida en la segunda, no observándose este comportamiento en la tercera serie. Estos resultados indicarían que probablemente, durante la primera serie de pulsos se esté formando  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Como el mismo no se descompone con el calentamiento a  $620^\circ\text{C}$ , durante la segunda serie de pulsos se formará una menor cantidad de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Finalmente, durante la tercera serie de pulsos, el K ya se encuentra totalmente carbonatado, y es por eso que no se observa interacción del tipo irreversible. Sin embargo, el nivel de interacción reversible alcanzado es mayor que para el soporte (Figura 13). De aquí se puede concluir alguna de estas dos posibilidades: 1) Que no sólo el soporte sino también el K es capaz de interaccionar reversiblemente con el  $\text{CO}_2$ . Es decir que ambos participan de la formación de intermediarios tipo carbonato. Es más, el nivel de interacción reversible alcanzado para el  $\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$  es similar al nivel de interacción logrado con  $\text{KOH}/\text{CeO}_2$  y  $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$ . Se debe remarcar además, que el  $\text{CeO}_2$  no interacciona con el  $\text{CO}_2$  en este tipo de experiencias, por lo que se propuso para esos catalizadores que el K forma intermediarios tipo carbonato. En este caso, con el  $\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$ , consecuentemente se puede proponer también que el K pueda formar intermediarios tipo carbonato. 2) Que el K esté favoreciendo que se forme un intermediario de reacción tipo carbonato (ya sea de lantano o algún otro tipo de carbonato). No obstante, no se puede proponer la estructura química del intermediario con la información disponible. Lo que sí se puede afirmar, es que la presencia de K aumenta la capacidad de

interacción con  $\text{CO}_2$ , lo que se verificará también en experiencias posteriores (5.3.9). Si se observan los calentamientos efectuados entre dos series de pulsos consecutivas, en el caso del  $\text{KOH/La}_2\text{O}_3$  (Figura 14) se observa una señal alrededor de los  $500^\circ\text{C}$ , que anteriormente fue adjudicada a la descomposición de  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ , mientras que no se observa esta evolución para el soporte sin K (Figura 13). Es decir que, aparentemente, el K efectivamente estaría contribuyendo a la adsorción de  $\text{CO}_2$  por parte del soporte. Esto sería un indicio de que podría ser correcto el hecho de que el K estaría cambiando las propiedades electrónicas del soporte. Un indicio más de que la señal que sale alrededor de  $500^\circ\text{C}$  se debe exclusivamente a  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  y no a  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , surge la de observación de los calentamientos entre series sucesivas de pulsos para el  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  (Figura 15). Si bien se observa un pequeñísimo nivel de interacción irreversible durante los primeros segundos de la experiencia, luego se observa un patrón de adsorción similar al del soporte (Figura 13) y diferente al del  $\text{KOH/La}_2\text{O}_3$  (Figura 14), en donde se formaba  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . A pesar de que no se formaría  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , se sigue observando la señal a  $500^\circ\text{C}$  (durante el calentamiento posterior a la serie de pulsos), indicando que esta señal efectivamente correspondería a la descomposición de  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ . Todo esto indicaría que efectivamente el K está aumentando el nivel de interacción del soporte con el  $\text{CO}_2$ .

El catalizador  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  (luego de calentamiento hasta  $620^\circ\text{C}$ ) presenta un comportamiento similar al encontrado para el  $\text{KOH/La}_2\text{O}_3$ . También se observa en este caso, el pico a  $500^\circ\text{C}$  durante el calentamiento después de cada serie de pulsos. (resultados no mostrados). La diferencia de comportamiento observada para el catalizador preparado a partir de  $\text{KNO}_3$  con respecto a los catalizadores preparados a partir de  $\text{KOH}$  y de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , se puede explicar en función del conjunto de resultados ya presentados. Durante el calentamiento hasta  $620^\circ\text{C}$  ocurre la transformación  $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{O}$ , y el catalizador así logrado (luego de calentamiento hasta  $620^\circ\text{C}$ ), posee menor capacidad de interacción con el  $\text{CO}_2$  que los otros dos catalizadores. Mediante IR se observó que luego de TPO hasta  $700^\circ\text{C}$  (Figura 22) desaparecieron las señales correspondientes al  $\text{KNO}_3$ , indicando su descomposición a una temperatura menor a  $700^\circ\text{C}$ . En cambio, tanto el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como el  $\text{KOH}$  son estables hasta  $620^\circ\text{C}$ , y es por eso que sin bien disminuye el nivel de interacción con el  $\text{CO}_2$  luego del calentamiento hasta  $620^\circ\text{C}$ , esta disminución no es tan apreciable como en el caso del catalizador preparado a partir de  $\text{KNO}_3$ .

En la Figura 16 se observa que el catalizador KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratado con NO<sub>x</sub> adsorbe menos intensamente que el catalizador fresco (Figura 12d). Al interactuar con menor intensidad que el catalizador fresco y de manera reversible, durante la evaluación catalítica no se cubriría la superficie del soporte, quedando lantano no carbonatado disponible, por lo que puede darse el efecto sinérgico con el K, originándose un único máximo en el perfil de TPO, que es lo que realmente ocurre en el catalizador tratado con NO<sub>x</sub> (Figura 9). Anteriormente se planteó que la interacción de tipo irreversible con el CO<sub>2</sub> podía estar relacionada con compuestos tipo hidróxido de lantano. Esto sería consistente con la ausencia de bandas de IR de La(OH)<sub>3</sub> para el catalizador tratado en NO<sub>x</sub>, como se verá más adelante (5.3.12).

Con respecto al catalizador envejecido, en la Figura 16 se observa que el mismo interactúa con menor intensidad que el catalizador fresco. Sin embargo, debido a que el catalizador envejecido presenta gran cantidad de La(OH)<sub>3</sub> (Figura 17), se esperaría un mayor nivel de interacción. Para el catalizador envejecido, se observa una saturación más rápida de los sitios de adsorción irreversible respecto del catalizador fresco (debido a una menor cantidad de sitios de adsorción irreversible, como consecuencia de una mayor cantidad de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> superficiales ya formados en el catalizador).

Los resultados obtenidos con la técnica de pulsos de CO<sub>2</sub> son compatibles con el mecanismo de reacción propuesto y a su vez son compatibles con los perfiles de TPO. Los perfiles de los catalizadores recién preparado y envejecido presentan un único máximo de combustión. Se propusieron tres tipos de sitios de adsorción. Uno de ellos no participa del mecanismo de reacción, y simplemente adsorbe CO<sub>2</sub> para formar especies carbonato superficiales. Los otros sí participan del mecanismo de reacción, uno del tipo reversible, que es el responsable de la formación del intermediario de reacción, y el otro del tipo irreversible, que es responsable de la “desactivación” del catalizador por formación de compuestos tipo carbonato de lantano, ocasionando la existencia de dos máximos en el perfil de TPO. También se propuso que el tipo de sitio irreversible está asociado a la presencia de compuestos tipo hidróxido de lantano (La(OH)<sub>3</sub> y LaOOH). Esto explica por qué el catalizador recién preparado presenta un único máximo en el perfil de TPO, dado que en este catalizador hay muy poca cantidad de La(OH)<sub>3</sub> por lo que el cubrimiento con CO<sub>2</sub> y consecuente desactivación del soporte será más lento que para el catalizador fresco,

ya que luego de unas pocas horas de exposición al ambiente, el  $\text{La}(\text{OH})_3$  se forma rápidamente en el mismo.

En el caso del catalizador recién preparado, pero calcinado a  $800^\circ\text{C}$  (Figura 7), se observan dos máximos de combustión. La explicación ya se sugirió anteriormente, al analizar los espectros de IR (5.3.3.8). En el catalizador recién preparado calcinado a  $800^\circ\text{C}$ , las especies  $\text{La}(\text{OH})_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , se descompusieron quedando el  $\text{La}_2\text{O}_3$  como especie predominante. Luego, al exponer el catalizador al ambiente, la formación de  $\text{La}(\text{OH})_3$  será más rápida a partir del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , que a partir del  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Consecuentemente, el catalizador recién preparado pero calcinado a  $800^\circ\text{C}$ , llegará más rápidamente al nivel de hidroxilación correspondiente al denominado catalizador “fresco”, con el consecuente aumento del nivel de interacción irreversible con el  $\text{CO}_2$ .

El perfil de TPO del catalizador envejecido, como ya se mencionó anteriormente, si bien aparenta tener un único máximo, en realidad son dos máximos. La diferencia observada con el perfil de catalizador fresco se debe a que, según lo que se planteó anteriormente, al aumentar la cantidad de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en el catalizador envejecido, la superficie de este catalizador se satura rápidamente en  $\text{CO}_2$ . Al existir una menor cantidad de sitios capaces de interactuar con  $\text{CO}_2$ , también disminuye la velocidad de reacción. Como consecuencia de esto, la relación segundo máximo a primer máximo es mayor en el catalizador envejecido, y por lo tanto también es diferente la forma del perfil de TPO.

En la Figura 9 se observó que luego de tratar a los catalizadores  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  con  $\text{NO}_x$ , los perfiles de TPO presentan un único máximo de combustión. Esto podría deberse a que los nitratos formados durante el tratamiento con  $\text{NO}_x$ , impidan o desaceleren el proceso de formación de carbonatos estables sobre la superficie del soporte (competencia entre  $\text{NO}_2$  y  $\text{CO}_2$  por los mismos sitios básicos del catalizador). Y, si no se forma suficiente cantidad de carbonatos estables sobre la superficie catalítica, la combustión del hollín se lleva a cabo originándose un único máximo del perfil de TPO, como ya se explicó.

Con respecto a los catalizadores envenenados con  $\text{SO}_2$ , al aumentar el grado de envenenamiento (mayor cantidad de horas de tratamiento en  $\text{SO}_2$ ), la superficie del catalizador estará más cubierta de sulfatos. Luego, durante la evaluación catalítica, el soporte no sulfatado se irá cubriendo de carbonatos, siendo necesaria una menor cantidad de  $\text{CO}_2$  para cubrir esta fracción de superficie. Consecuentemente, el soporte se cubrirá más rápido al estar previamente sulfatado, y el primer máximo de combustión tendrá una

menor área, con respecto al catalizador fresco. A mayor grado de envenenamiento del catalizador, más rápido se cubrirá el soporte y mayor será la relación 2ºpico/1ºpico. Por otra parte, al ser menor la cantidad de ambos tipos de sitios (K-La y K), por envenenamiento con  $\text{SO}_2$ , ambos máximos se desplazarán hacia mayores temperaturas.

Por último, quedaría explicar por qué son diferentes los perfiles de las mezclas catalizador:hollín = 5:1 cuando el catalizador está recién preparado y cuando el catalizador tiene cierto tiempo (Figura 11). Al realizar mezclas de 5 partes de catalizador con una parte de hollín se observa un área mayor bajo la curva del perfil de TPO, en comparación con la mezcla 20:1 realizada a partir del mismo catalizador, dado que se ha cargado la misma masa total. Por otra parte, mientras al usar 20:1 se observan 2 máximos de TPO, al usar 5:1 se observa un único máximo. Esto se podría explicar teniendo en cuenta los siguientes aspectos. En el capítulo III, se comprobó que al usar relación 5:1, no todas las partículas de hollín están en contacto con catalizador. Como se mencionó en 5.3.1, la cinética de los catalizadores  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  es muy similar a la de los catalizadores  $\text{K/CeO}_2$ , y por eso, los resultados obtenidos en el capítulo III para el  $\text{K/CeO}_2$  pueden hacerse extensivos a los catalizadores  $\text{K/La}_2\text{O}_3$ . En las experiencias realizadas con esta relación 5:1, los resultados no son totalmente reproducibles. No obstante, desde el punto de vista cinético, es de esperar que el perfil se desplace a la derecha, como consecuencia de la alta cantidad de carbón, lo que produce un mayor consumo de oxígeno y por lo tanto una velocidad de reacción que se ve afectada por esta menor presión parcial de un reactivo. Se debe enfatizar además, que en estas condiciones, la temperatura real de la muestra puede ser significativamente mayor a la registrada en la termocupla, como consecuencia del disparo de la reacción, como se analiza en el capítulo respectivo. La razón por la cual se observa un único máximo en el perfil de TPO al usar relación 5:1 tiene que ver con la relación de las áreas del primer y segundo pico de combustión. La gran cantidad de carbón presente, hace que los picos se junten en una envolvente global que no permite distinguir los picos individuales. No obstante, el mecanismo propuesto también permite interpretar este fenómeno, aún cuando en el caso de estas experiencias, los resultados y análisis deben realizarse con mucha reserva, debido a los problemas de transferencia de masa y energía asociados en esta experiencia. Cuanto más rápido se sature la superficie del lantano con  $\text{CO}_2$ , mayor será la relación de áreas 2ºpico/1ºpico. Este sería el caso al usar una relación 5:1, debido a que al ser mayor la cantidad de  $\text{CO}_2$  liberada la superficie del lantano se

saturará más rápido. En estas condiciones comienza a tener relevancia el aporte del quemado correspondiente al 2° pico, y dada la gran cantidad de carbón remanente, éste tendrá mayor área y altura, generando una curva que engloba al 1° pico. En el caso de la mezcla 5:1 del catalizador envejecido, la relación de áreas 2°pico/1°pico es menor que en el catalizador fresco. Este resultado es consistente con lo que se viene planteando: menor cantidad de compuestos tipo carbonato inicialmente presentes en el catalizador envejecido. Consecuentemente, durante la evaluación catalítica, será necesario adsorber una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> para cubrir (“desactivar”) al soporte en el caso del catalizador envejecido respecto del caso del catalizador fresco.

### **5.3.3.10 Conclusiones acerca del mecanismo de reacción**

De acuerdo a los datos experimentales obtenidos, se propuso un mecanismo para la combustión de hollín que explica la existencia de dos máximos de combustión en el perfil de TPO del catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Teniendo en cuenta este mecanismo la combustión del hollín comienza en sitios en los que se encuentra el K en contacto con el lantano bajo una forma no carbonatada (por ejemplo, en el caso en que el catalizador no esté o haya estado en contacto con NO<sub>x</sub>, el lantano se encontrará bajo la forma de La(OH)<sub>3</sub> o de LaO(OH). El lantano podría formar un intermediario de reacción tipo carbonato, a partir del C del hollín y de oxígeno. El potasio podría estar modificando las propiedades electrónicas del lantano, aumentando la basicidad del mismo. Por otra parte, la movilidad del potasio ayuda a generar los sitios activos donde se encuentra el hollín en contacto con el lantano. Por otro lado, el potasio también interviene en la formación de intermediarios de reacción tipo carbonato. Con las técnicas empleadas no es posible conocer la naturaleza exacta del intermediario de reacción, pero es indudable el hecho de que el K está influyendo en la formación de este intermediario, ya sea directamente (por formación de un compuesto tipo carbonato) o indirectamente (al favorecer la formación de dicho intermediario, por modificación de las propiedades del lantano).

Durante el transcurso de la reacción, el CO<sub>2</sub> liberado como producto de la combustión del hollín se va adsorbiendo paulatinamente sobre el soporte formando un *compuesto estable* tipo carbonato de lantano que va cubriendo la superficie del soporte. Al cubrirse totalmente la superficie ya no quedan sitios de reacción K-La (La no carbonatado). El hollín remanente termina de quemarse en sitios aislados de K.

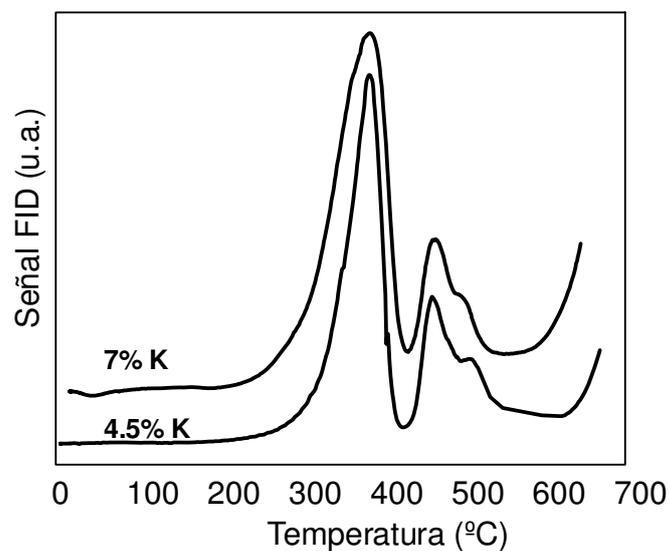
Para aportar evidencias adicionales que soporten esta propuesta, se debe realizar un estudio adicional al presentado en esta tesis, incluyendo determinaciones de actividad y de caracterización, que quedan planteadas como trabajo futuro.

#### ***5.3.4 Influencia de la composición y estabilidad con el tiempo para diferentes precursores de potasio***

Debido a la inestabilidad con el tiempo que caracteriza a los catalizadores de lantano, como se vio hasta ahora, no se realizará un análisis tan exhaustivo acerca de la influencia de la composición en la actividad, como se realizó en el capítulo anterior para los catalizadores soportados sobre  $\text{CeO}_2$ .

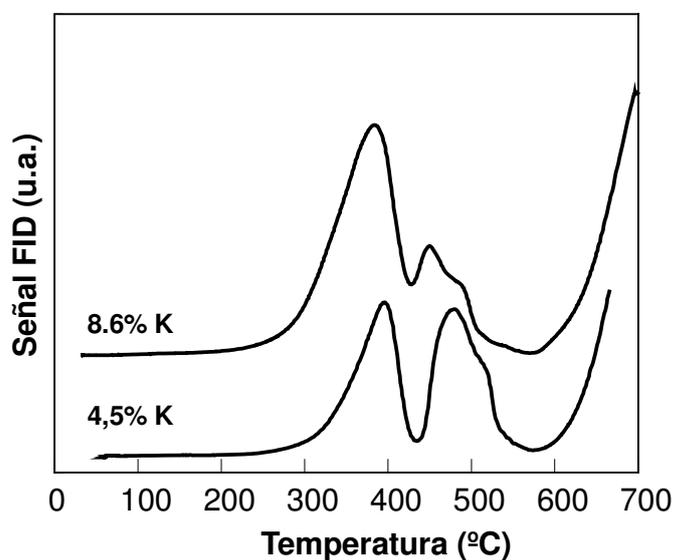
La Figura 23 muestra los perfiles de TPO para los catalizadores preparados a partir de KOH, con cargas de 4.5% de K y 7% de K. Ambos catalizadores se prepararon 1 día y 3 días antes de realizar las experiencias de TPO, respectivamente. Esta aclaración no es trivial dada la gran variación en el tiempo que sufren los perfiles de TPO, al menos para los catalizadores  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  preparados a partir de KOH, como se analizó hasta el momento. Se observa que no hay diferencia de actividad, al menos entre 4.5% y 7% de K. Un parámetro que se usa para comparar actividades es la temperatura del máximo del perfil de TPO. Sin embargo, de acuerdo a lo que se vino discutiendo hasta el momento, la actividad para este tipo de catalizadores, no estaría dada solamente por la temperatura de los máximos sino también por la relación de áreas entre ambos máximos. A mayor relación de áreas primer máximo / segundo máximo, mayor actividad, ya que habrá una mayor proporción de hollín quemado a menor temperatura. En la Figura 23 se observa que, no solamente son similares las temperaturas de los máximos, sino que además son similares las relaciones de áreas. Probablemente el K se encuentre muy disperso en el catalizador (como se discutió en 5.3.1) y con ambas composiciones de K utilizadas, se esté dentro del rango de relaciones superficiales  $\text{K/La}$  que asegura un óptimo nivel de actividad. Se debe tener en cuenta también la característica de movilidad del K, lo que permite generar los sitios reactivos en

las interfaces lantano-hollín, motivo por el cual la actividad no se ve tan directamente influenciada por la cantidad de K.



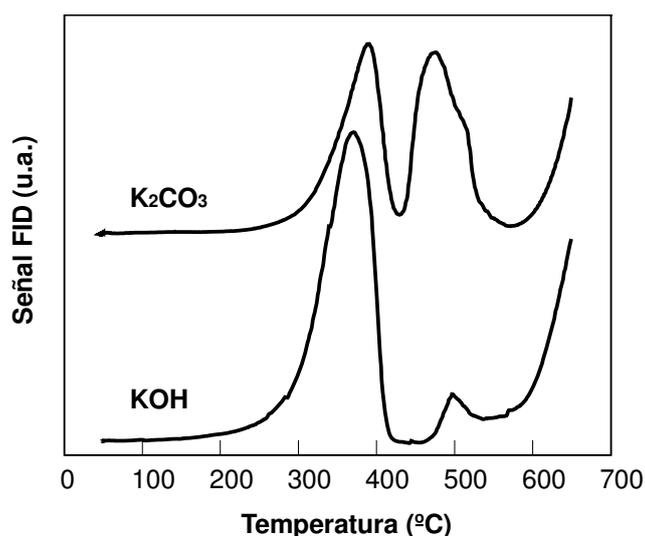
**Fig. 23** Perfiles de TPO para catalizadores KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calc. a 400°C mezclados con hollín.

La Figura 24 muestra los perfiles de TPO para los catalizadores preparados a partir de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, con cargas de 4.5% de K y 8.6% de K.



**Fig. 24** Perfiles de TPO para catalizadores K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calc. a 400°C mezclados con hollín.

La diferencia más importante que puede observarse, es que cambia la relación de tamaño entre los dos picos de combustión. Al aumentar el contenido de K aumenta la cantidad de hollín que quema a menor temperatura. La menor movilidad del  $K_2CO_3$  (temperatura de fusión de  $890^\circ C$ ) hace que la dependencia de la actividad con la composición, sea mucho más marcada. Al discutir el mecanismo de reacción, se había mencionado que el catalizador  $KOH/La_2O_3$  presenta un único máximo cuando se mide la actividad inmediatamente después de ser preparado (catalizador “recién preparado”). En la Figura 25 se pueden comparar los perfiles de TPO de los catalizadores recién preparados  $KOH/La_2O_3$  y  $K_2CO_3/La_2O_3$ . Ambos catalizadores tienen igual carga de K (4.5%). El catalizador  $K_2CO_3/La_2O_3$  presenta dos máximos, a diferencia del  $KOH/La_2O_3$ . Este resultado es consistente con la experiencia anterior, donde la movilidad del K tiene un impacto muy importante en la actividad.



**Fig. 25** Perfiles de TPO para catalizadores “recién preparados”  $K/La_2O_3$  calc. a  $400^\circ C$  mezclados con hollín, preparados a partir de  $KOH$ ; o de  $K_2CO_3$ .

En el grupo de trabajo se realizaron experiencias de TGA y XPS para catalizadores  $K(x)/La_2O_3$  con  $x = 4.5, 7.5$  y  $10$ , calcinados a  $400^\circ C$  y a  $700^\circ C$  (2). La Tabla 1 muestra los resultados de XPS obtenidos para dos cargas de K. En base a las experiencias de TGA se concluyó que, cuando el K es incorporado al  $La_2O_3$ , la basicidad de la superficie aumenta de modo tal que el  $K(4.5)/La_2O_3$  adsorbe más  $CO_2$  que el  $La_2O_3$ . El  $CO_2$  adsorbido difunde en el sólido produciendo carbonatos de lantano volumétricos. Al

aumentar la carga de K ( $x \geq 7.5$ ), este tiende a cubrir la superficie catalítica (ver Tabla 1), de modo tal que los  $K_2CO_3$  estables formados inhiben la difusión del  $CO_2$  en el volumen del sólido.

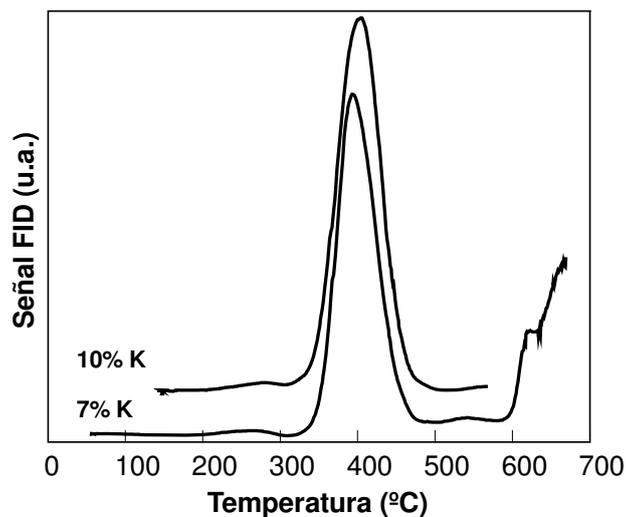
**Tabla 1.** Efecto de la carga de K y de la temperatura de calcinación en la concentración superficial de K. (2)

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	K/La
K(4.5)/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	0.75
K(4.5)/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	0.90
K(7.5)/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	1.30
K(7.5)/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	2.70

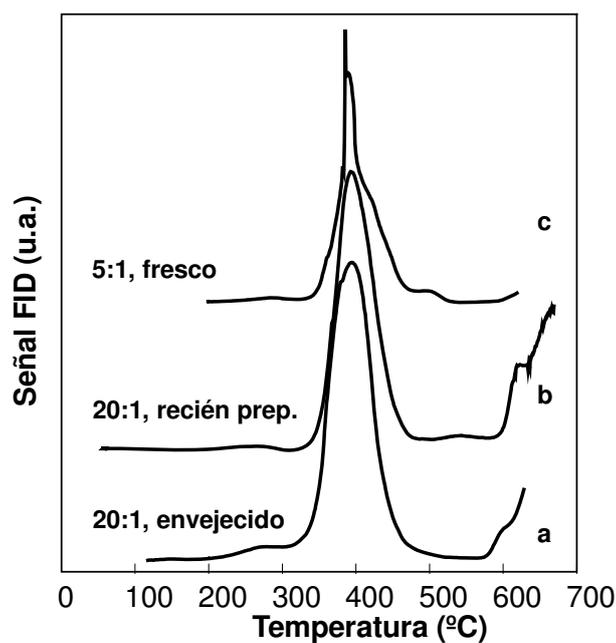
Estos resultados serían consistentes con lo que se planteó anteriormente, acerca de que en el catalizador KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el K se encuentra disperso sobre la superficie del catalizador. En la Figura 23 se mostraron resultados de actividad para 4.5 y 7 % de K. El K(7) tiene una relación de concentraciones superficial K/La mayor que el K(4.5) (Tabla 1), no obstante ambos tienen actividades similares. Como ya se discutió, la gran movilidad de los compuestos de K, compensa las diferencias de composiciones. En el otro extremo de composiciones, sería de esperar una menor actividad cuando la concentración de K se incrementa a valores muy altos, cubriendo completamente el soporte y perdiéndose el efecto sinérgico, similarmente a lo que ocurre al aumentar la temperatura de calcinación para el K(7.5)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Figura 26 muestra los perfiles de TPO para los catalizadores preparados a partir de KNO<sub>3</sub>, con cargas de 7% de K y 10% de K. Ambos catalizadores se prepararon el mismo día en que se realizaron las experiencias de TPO (catalizadores recién preparados). Si bien se observa una leve diferencia de actividades, las mismas son similares. Además, al igual que para los catalizadores recién preparados a partir de KOH, los catalizadores recién preparados a partir de KNO<sub>3</sub> también presentan un único máximo en el perfil de TPO.

Lo sorprendente de los catalizadores KNO<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la gran estabilidad que presentan en el tiempo. La Figura 27 muestra los perfiles de TPO para el mismo catalizador, en un caso realizado el mismo día de su preparación (catalizador recién preparado) y en el otro caso 5 meses después de su preparación. En el caso del catalizador



**Fig. 26** Perfiles de TPO para catalizadores “recién preparados” K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calc. a 400°C mezclados con hollín, preparados a partir de KNO<sub>3</sub>.

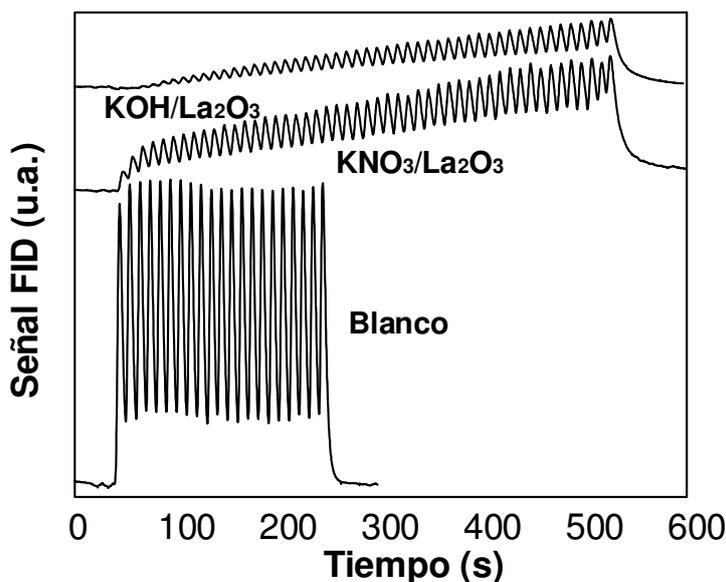


**Fig. 27** Perfiles de TPO para catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calc. a 400°C mezclados con hollín, preparados a partir de KNO<sub>3</sub>. (a) 20:1, catalizador con 5 meses de antigüedad; (b) 20:1; catalizador recién preparado; (c) 5:1, catalizador con 15 días de antigüedad.

KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, solamente un día (y en algunos casos horas) después de su preparación se observaron dos máximos en el perfil de TPO. En cambio, en el catalizador KNO<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, incluso pasados 5 meses desde su preparación, se sigue observando un único máximo

(Figura 27). En la misma Figura 27, también se observa el perfil de TPO para el catalizador preparado 15 días antes de la experiencia de TPO (fresco), mezclado con hollín en relación 5:1. Para el catalizador  $\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$  fresco se había encontrado que el perfil de TPO de la mezcla 5:1 se desplazaba a mayor temperatura con respecto a la mezcla 20:1 (Figura 11). En el caso del  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ , el perfil de la mezcla 5:1 no se desplaza respecto de la mezcla 20:1. Los resultados de la Figura 27 muestran la baja tendencia que presentan los catalizadores  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  a la carbonatación del soporte, y consecuentemente, la gran estabilidad que presentan los mismos con el tiempo.

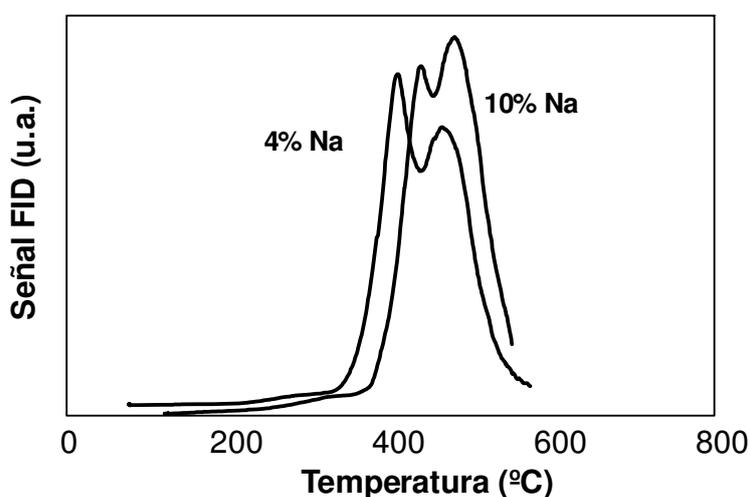
Para completar el análisis, la Figura 28 muestra las experiencias de Pulsos de  $\text{CO}_2$  realizadas con los catalizadores recién preparados  $\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ . Los resultados de esta experiencia son una evidencia más acerca de la menor tendencia a la carbonatación (mayor amplitud de los pulsos de  $\text{CO}_2$ ) que presenta el catalizador preparado a partir de  $\text{KNO}_3$  respecto al catalizador preparado a partir de  $\text{KOH}$ .



**Fig. 28** Pulsos de  $\text{CO}_2$  sobre catalizadores recién preparados a partir de  $\text{KNO}_3$  o de  $\text{KOH}$ .

Finalmente, la mayor resistencia a la carbonatación por parte del catalizador  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  también es consistente con los resultados de IR (Figura 19), en donde se observó que ciertas señales correspondientes a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  que estaban presentes en los espectros de los catalizadores preparados a partir de  $\text{KOH}$  y de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , no estaban presentes en el catalizador preparado a partir de  $\text{KNO}_3$ , como se discutió en 5.3.3.8.

En términos generales, parecería ser que la variación de la carga de K, no sólo provoca el desplazamiento de los máximos sino que también provoca un cambio en la relación de áreas segundo máximo/primer máximo. La Figura 29 muestra los perfiles de TPO para catalizadores Na/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con cargas de 4 y 10% de Na. El catalizador con 10% de Na presenta una menor actividad que el catalizador con 4% de Na. Esta menor actividad se refleja por un lado, en el desplazamiento del máximo hacia mayor temperatura y por el otro, en un aumento de la relación de áreas segundo máximo/primer máximo. No se pretende entrar en discusión acerca de los catalizadores Na/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sino simplemente mostrar una evidencia más acerca de lo que se está discutiendo.

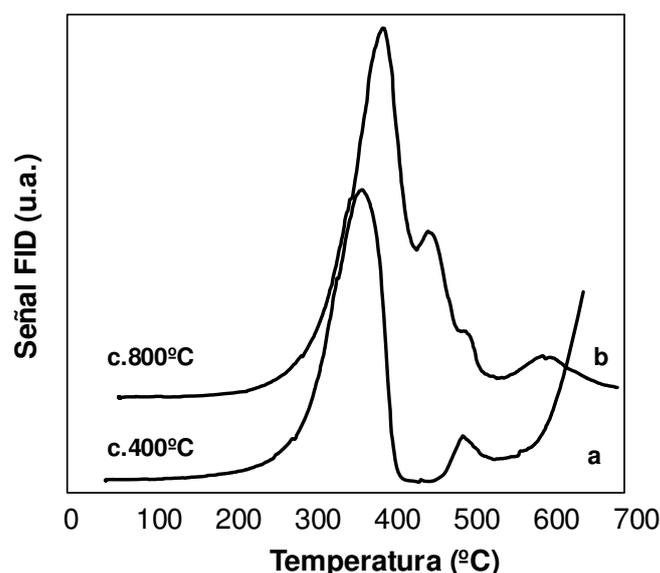


**Fig. 29** Perfiles de TPO de catalizadores Na/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezclados con hollín.

### 5.3.5 Estabilidad térmica

Se evaluó la estabilidad térmica para el catalizador KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con un 4.5% de K. Para ello, el catalizador se calcinó a 400°C y a 800°C. Luego se evaluó la actividad de los mismos mediante TPO. Ambas calcinaciones se realizaron a partir de la misma partida de catalizador. Para descartar el problema de la estabilidad de estos catalizadores con el tiempo, ambas calcinaciones se realizaron el mismo día. A su vez, sus actividades fueron evaluadas (TPO) inmediatamente después de terminada su calcinación. La Figura 30 muestra los perfiles de TPO para ambos catalizadores. Se observa que la calcinación a 800°C conduce a un catalizador menos activo que la calcinación a 400°C. La diferencia se

manifiesta mediante un pequeño desplazamiento del primer máximo a mayor temperatura para el catalizador calcinado a 800°C, y mediante un aumento de la relación de áreas segundo máximo / primer máximo. Esta pasa de ser prácticamente igual a cero (único máximo de TPO) para el calcinado a 400°C a tener un valor finito, para el catalizador calcinado a 800°C. Esta diferencia de actividad puede atribuirse a dos causas. Una de ellas ya fue mencionada en 5.3.3.9 (iv), y sugerida también anteriormente al analizar los espectros de IR (5.3.3.8) -Básicamente, la razón es que en el catalizador recién preparado calcinado a 800°C, las especies  $\text{La}(\text{OH})_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  descompusieron quedando el  $\text{La}_2\text{O}_3$  como especie predominante. Luego, al exponer el catalizador al ambiente, la formación de  $\text{La}(\text{OH})_3$  es más rápida y consecuentemente aumenta el nivel de interacción irreversible con el  $\text{CO}_2$ . La otra causa de pérdida de actividad es la pérdida de K por volatilización del mismo. Mediante Espectroscopia de Absorción Atómica se determinó que la carga de 4.5% de K del catalizador calcinado a 400°C, pasó a ser 1.75% de K en el catalizador calcinado a 800°C. Sin embargo, es sorprendente el hecho que habiendo perdido tanto K haya experimentado una desactivación tan baja.

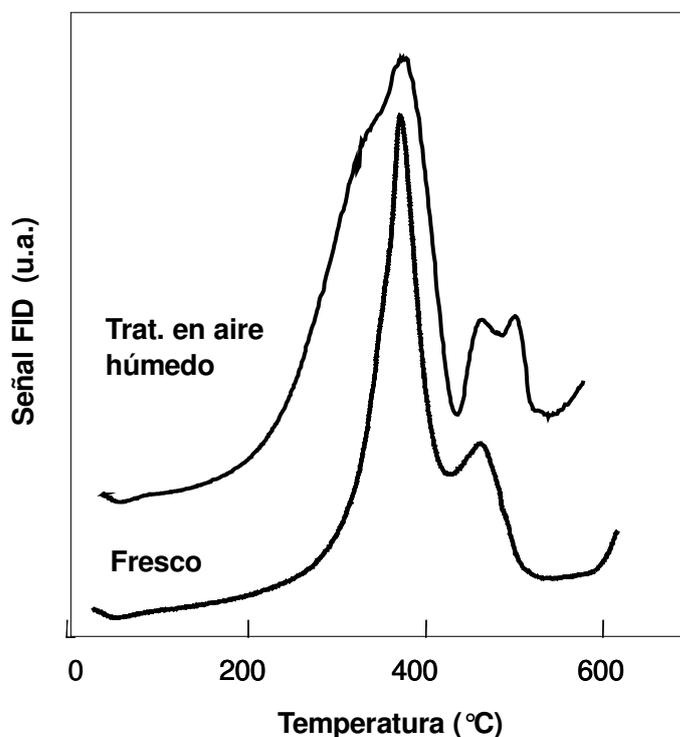


**Fig. 30** Perfiles de TPO de catalizadores recién preparados  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  mezclados con hollín. (a) Catalizador calcinado a 400°C y (b) 800°C.

### 5.3.6 Estabilidad frente al aire húmedo

Para analizar la estabilidad que presenta el catalizador en una atmósfera húmeda, en el grupo de trabajo se trató al catalizador  $\text{K}(\text{OH})(4.5)/\text{La}_2\text{O}_3$  durante 64 horas a 400°C

con una corriente de aire saturado en  $H_2O$ , como se indicó en (2.3.2). La Figura 31 (1) muestra los perfiles de TPO para los catalizadores fresco y tratado en aire húmedo. Se puede observar que aún luego de 64 horas de tratamiento el catalizador conserva su actividad.

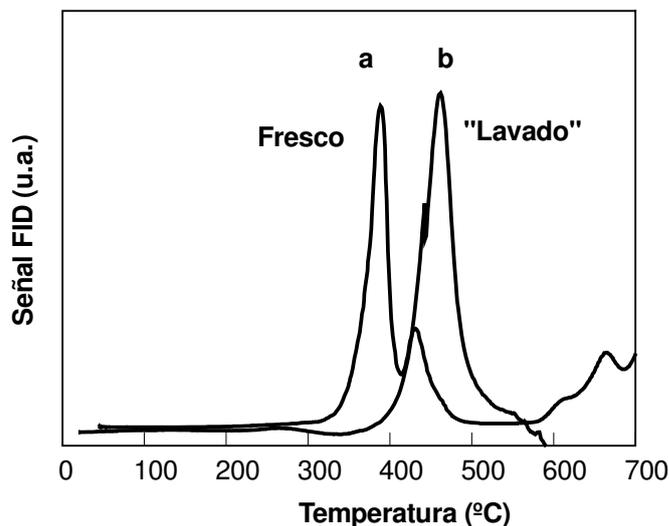


**Fig. 31.** Perfiles de TPO de catalizadores  $K(OH)/La_2O_3$  calc. a  $400^\circ C$  mezclados con hollín. Catalizadores: fresco y tratado 64 h con aire húmedo a  $400^\circ C$ . (1)

### 5.3.7 Estabilidad frente al agua a temperatura ambiente

El catalizador  $KOH/La_2O_3$  fue sometido al procedimiento de “lavado” descrito en 2.3.3, y al líquido recogido se le analizó K mediante A.A.. Los resultados de A.A. arrojaron que el catalizador, que inicialmente tenía una carga de 4.5% de K, pasó a tener un 3.3% de K luego del proceso de lavado. En la Figura 32 se muestran los perfiles de TPO de los catalizadores fresco y “lavado”. Se observa una importante desactivación. Anteriormente se vio que al tratar el catalizador a  $800^\circ C$ , el mismo perdió un porcentaje mayor de K (pasó a tener un 1.75% de K) (5.3.5) y sin embargo la desactivación observada fue leve. En el capítulo anterior se observó un fenómeno similar para el catalizador  $K/CeO_2$ . Una posibilidad es que durante el procedimiento de mojado, el agua esté

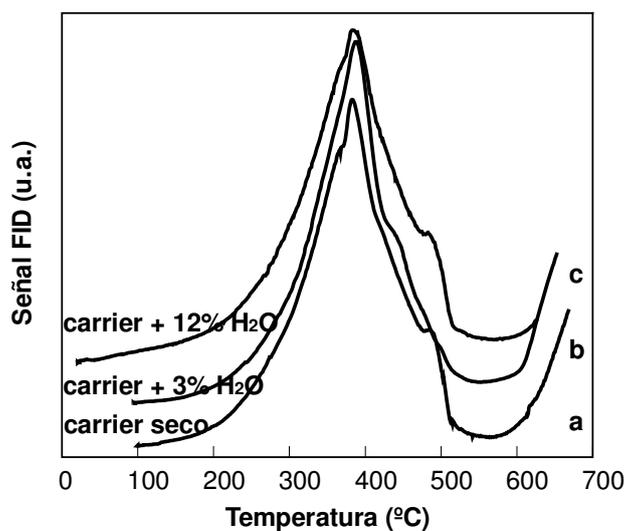
disolviendo principalmente el K de la superficie externa del catalizador, simplemente por cuestiones de transferencia de masa, y porque el agua de los poros quedará ocluida, y al secarse el catalizador, volverá a depositar el K eventualmente disuelto. Consecuentemente, la disminución de K de la superficie externa será mucho mayor que la disminución total de K, y la actividad en la reacción de oxidación de hollín se verá notablemente reducida.



**Fig. 32.** Perfiles de TPO de catalizadores  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  calc. a  $400^\circ\text{C}$  mezclados con hollín. (a) Fresco; (b) “lavado”

### 5.3.8 Actividad en presencia de agua

Para analizar la actividad en presencia de agua en el ambiente de reacción, se realizaron experiencias de TPO haciendo pasar el gas carrier a través de un burbujeador con agua a  $25^\circ\text{C}$  y a  $50^\circ\text{C}$ , de modo de obtener una concentración de aproximadamente 3% y 12% de agua en el gas carrier respectivamente, previo a su ingreso al reactor. La Figura 33 muestra los perfiles de TPO con carrier seco (ensayo estándar) y con carrier húmedo, para el catalizador  $\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$ , con una carga de 4.5% de K. La finalidad de estos ensayos es analizar el efecto de la presión parcial de agua en la cinética de la reacción de oxidación. Las experiencias se realizaron con relaciones catalizador hollín iguales a 5:1. Como resultado de estas experiencias, no se observó diferencia de actividad entre los tres ensayos.



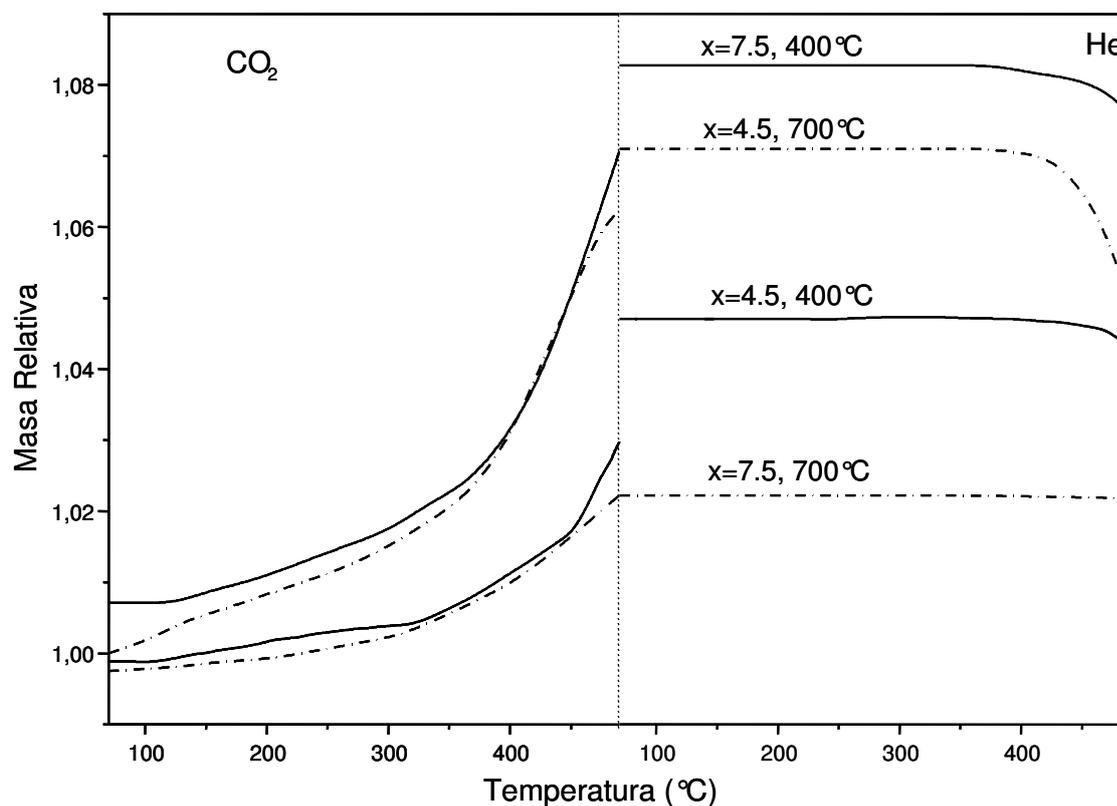
**Fig. 33** Perfiles de TPO de catalizadores KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezclados con hollín en relación 5:1. (a) carrier seco; (b) carrier con un 3% de H<sub>2</sub>O y (c) carrier con un 12% de H<sub>2</sub>O

### 5.3.9 Adsorción de CO<sub>2</sub>

Para evaluar la interacción del catalizador con CO<sub>2</sub>, en el grupo de trabajo se realizaron experiencias de microbalanza (como se indicó en el capítulo 2) donde se detectaron los cambios de peso versus temperatura. Las experiencias se realizaron para los catalizadores K(x)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con x = 4.5 y 7.5, calcinados a 400°C y a 700°C (Figura 34). Para el catalizador K(4.5)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 400°C, se observa un incremento de peso a medida que progresa el calentamiento en CO<sub>2</sub>, e incluso después del enfriamiento en CO<sub>2</sub> el peso obtenido fue mayor que a 490°C (notar la discontinuidad del gráfico a ambos lados de la línea de puntos). Esto indica que el equilibrio no se ha alcanzado y que el CO<sub>2</sub> continúa difundiendo y formando carbonatos durante el enfriamiento. Tanto el potasio como el lantano son capaces de adsorber CO<sub>2</sub> para formar las correspondientes especies carbonatos. El K(4.5)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 700°C, sigue la misma tendencia. Notar que para el catalizador K(4.5)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a mayor contenido de La(OH)<sub>3</sub> (calcinado a 700°C), mayor es la interacción con el CO<sub>2</sub> como se discutió anteriormente. También se puede observar que la pérdida de peso empieza a aproximadamente 400°C en He, lo que significa que la descomposición del carbonato efectivamente se está llevando a cabo a esa temperatura.

En el caso del K(7.5)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 400°C se observa una mayor interacción con CO<sub>2</sub> que para el menor contenido de K (4.5%). Sin embargo, se observó un

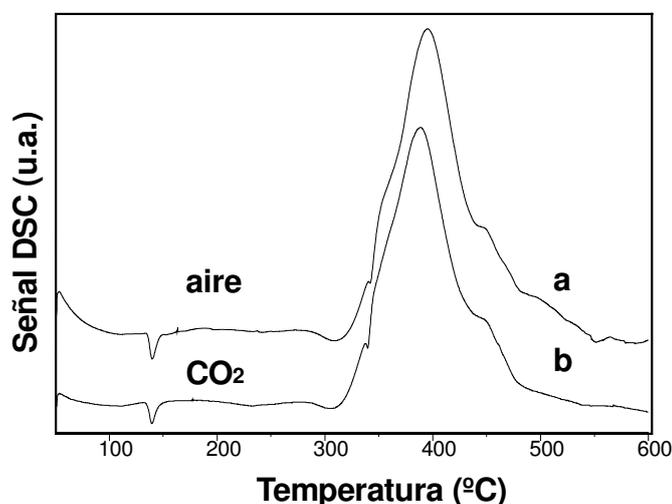
comportamiento completamente diferente cuando este catalizador fue calcinado a 700°C: la interacción de este catalizador con el CO<sub>2</sub> fue la menor de todos los sólidos estudiados. En este momento es conveniente recordar las concentraciones superficiales observadas mediante XPS (Tabla 1): notar que para las tres curvas superiores de la Figura (34) la interacción con el CO<sub>2</sub> aumenta con la concentración superficial de K. Sin embargo, en el caso del catalizador K(7.5)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 700°C, la relación superficial es 2.7, un valor muy alto comparado con los otros valores de la Tabla 1. Esto significa que cuando la concentración superficial de K es demasiado alta, el K tiende a cubrir toda la superficie catalítica y el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> superficial inhibe la migración de CO<sub>2</sub> en la red del lantano para formar carbonatos volumétricos.



**Fig. 34** Experiencias en microbalanza para K(x)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con x = 4.5 y 7.5, calcinados a 400°C y a 700°C, tratados en flujo de CO<sub>2</sub> en He. (2)

### 5.3.10 Actividad en presencia de $\text{CO}_2$

Teniendo en cuenta el mecanismo de reacción planteado, en el cual intervienen intermediarios tipo carbonatos, puede surgir la duda acerca de si la presencia de grandes concentraciones de  $\text{CO}_2$  en el ambiente de reacción en el orden del 10%, valores similares a los reales en el ambiente de un escape, harán más lenta la reacción o incluso la inhibirán, al impedir la descomposición del intermediario de reacción. Para ello, se realizó TPO de un catalizador  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$ , usando como carrier una corriente que contiene, además de  $\text{O}_2$ , un 10% de  $\text{CO}_2$ . Debido a la imposibilidad de poder detectar tan elevadas concentraciones de  $\text{CO}_2$  con el detector acoplado a la unidad de TPO, se realizó el ensayo de TPO en la unidad de DSC (calorímetro de barrido diferencial). La Figura 35 muestra los perfiles de DSC del catalizador usando el carrier con  $\text{CO}_2$  y usando aire sintético, para comparación. Se observa que los perfiles de DSC son iguales, independientemente de la presencia de  $\text{CO}_2$  durante la reacción de combustión. Es decir que aún con las altas concentraciones de  $\text{CO}_2$  usadas (similares a las concentraciones presentes en un sistema real), la reacción de combustión se lleva a cabo sin ninguna dificultad.

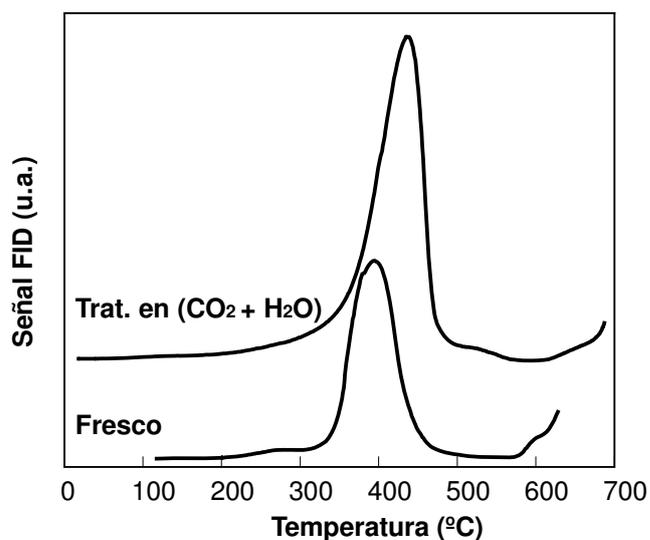


**Fig. 35** Perfiles de DSC de catalizadores  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  calc. a  $400^\circ\text{C}$  mezclados con hollín, usando como carrier (a) aire sintético y (b) mezcla compuesta por 10% de  $\text{CO}_2$ , 5% de  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ .

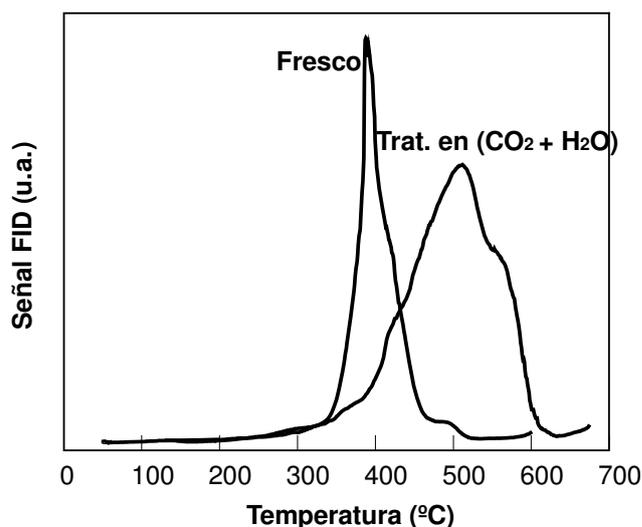
### 5.3.11 Estabilidad frente al ( $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ )

Debido a que en el ambiente del escape de un diesel, coexistirán una alta concentración de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{H}_2\text{O}$  se trató un catalizador  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$ , con una corriente de 10% de  $\text{CO}_2$ , 5% de  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ , a  $400^\circ\text{C}$ , pero previo a ingresar a la

celda de tratamiento, la corriente se hizo pasar a través de un burbujeador con agua a 50°C, de modo de lograr una concentración de aproximadamente 12% de agua. En las Figura 36 y 37 se muestran los perfiles de TPO del catalizador tratado en ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) y del mismo catalizador fresco (sin tratamiento) para las mezclas con hollín en proporción 20:1 y 5:1 respectivamente. Los perfiles de TPO para las mezclas 20:1 (Figura 36) mostraron que el catalizador se desactiva luego del tratamiento en ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Esta desactivación resultó ser aún mayor para las mezclas 5:1 (Figura 37).



**Fig. 36** Perfiles de TPO de catalizadores  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  calc. a 400°C mezclados con hollín (20:1). (a) Catalizador fresco; (b) catalizador tratado con ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).

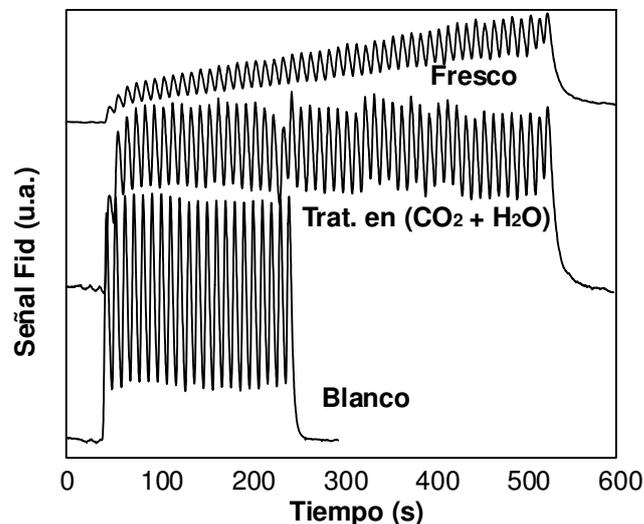


**Fig. 37** Perfiles de TPO de catalizadores  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  calc. a 400°C mezclados con hollín (5:1). (a) Catalizador fresco; (b) catalizador tratado con ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).

Los catalizadores fresco y tratado en ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) se caracterizaron mediante DRX y mediante IR. Mediante DRX (resultados no mostrados) se observó que mientras el catalizador fresco presenta las señales correspondientes a  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e  $\text{La}(\text{OH})_3$ , luego del tratamiento en ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) la única fase cristalina encontrada fue  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Mediante IR (no mostrado) para el catalizador fresco se observaron las bandas de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$  y de  $\text{KNO}_3$ , mientras que luego del tratamiento en ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), se observó una notable disminución de las bandas de  $\text{La}(\text{OH})_3$ , en consistencia con lo observado mediante DRX, y la desaparición de la señal a  $825 \text{ cm}^{-1}$  del  $\text{KNO}_3$ , aunque sí se observa la banda a  $1385 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda puede asociarse a la presencia de especies nitrato libres.

La pérdida de actividad luego del tratamiento en ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) puede atribuirse a dos factores: 1) La ausencia de las bandas de  $\text{KNO}_3$  puede atribuirse a la transformación en otra especie de potasio, o bien la pérdida de K por volatilización o por disolución. Con respecto a la transformación de  $\text{KNO}_3$  en otro compuesto, el estudio del efecto del precursor, mostró que los compuestos de K que posiblemente se formarían en esta atmósfera son activos, por lo que esta causa no se considera para explicar la observación. Con respecto a la pérdida de K por volatilización, esta opción también se descartaría, ya que la calcinación habitual del catalizador se realiza a la misma temperatura y durante el mismo tiempo empleados en el tratamiento en ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Un efecto de condensación de agua y arrastre del K podría ser la causa, dado que el tratamiento en ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) se realiza desde temperatura ambiente, hasta  $400^\circ\text{C}$ . No obstante, como se analizó antes (5.3.6), el catalizador es estable aún después de 64 horas de tratamiento a  $400^\circ\text{C}$ , y en este caso el tratamiento fue de sólo dos horas; 2) El otro factor relacionado con la pérdida de actividad luego del tratamiento en ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) puede deberse a la excesiva carbonatación del soporte, como se observó mediante DRX y mediante IR. Como ya se explicó, si el soporte está inicialmente muy carbonatado, durante la evaluación catalítica se cubrirá rápidamente la superficie del mismo. Este hecho será más pronunciado al usar la mezcla 5:1, debido a que se liberará una mayor cantidad de  $\text{CO}_2$ . Efectivamente, se observa que la desactivación es más pronunciada al usar la mezcla 5:1 (Figura 37) que al usar la mezcla 20:1 (Figura 36). Finalmente, la Figura 38 muestra las experiencias de Pulsos de  $\text{CO}_2$  realizadas con los catalizadores fresco y tratado en ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Con estas experiencias, se verifica una vez más que, al haber una menor cantidad de  $\text{La}(\text{OH})_3$  y de K en el catalizador tratado en ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), también será menor el nivel de interacción con  $\text{CO}_2$  de ambos tipos: irreversible y

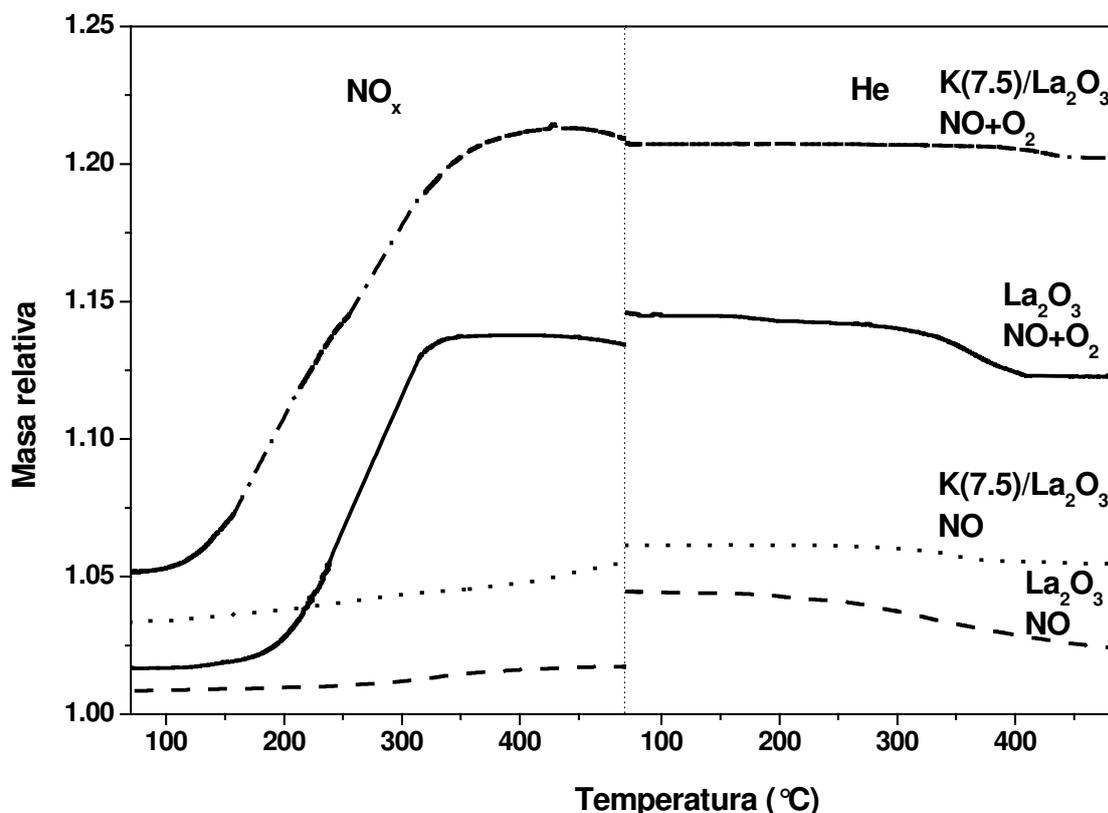
reversible. Se observa que para el catalizador tratado el nivel de interacción de tipo irreversible es prácticamente nulo, como lo es también la cantidad de  $\text{La}(\text{OH})_3$  presente en el catalizador.



**Fig. 38** Pulsos de  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  calc. a  $400^\circ\text{C}$ , Catalizador fresco; catalizador tratado con  $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ ; y blanco.

### 5.3.3.12 Interacción del catalizador $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ con $\text{NO}_x$

Antes de analizar la actividad del catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  en presencia de  $\text{NO}_x$  se muestran resultados obtenidos previamente en el grupo de trabajo (1). Para estudiar la capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  del soporte  $\text{La}_2\text{O}_3$  y del catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  preparado a partir de  $\text{KOH}$ , se llevaron a cabo los siguientes estudios gravimétricos (2.5). Después de saturar cada sólido en  $\text{NO} + \text{O}_2$  a  $70^\circ\text{C}$ , (1) la muestra se calentó en el mismo flujo hasta  $490^\circ\text{C}$  a  $5^\circ/\text{min}$ , (2) se enfrió en el mismo flujo hasta  $70^\circ\text{C}$ , (3) se calentó en flujo de  $\text{He}$  hasta  $490^\circ\text{C}$ , y (4) se enfrió en  $\text{He}$  hasta  $70^\circ\text{C}$ . También se realizó la misma experiencia en ausencia de  $\text{O}_2$  en la alimentación. La Figura 39 muestra los cambios de peso obtenidos al realizar estas experiencias con  $\text{La}_2\text{O}_3$  calcinado a  $700^\circ\text{C}$  y con  $\text{K}(7.5)/\text{La}_2\text{O}_3$  calcinado a  $700^\circ\text{C}$ . Para los mismos sólidos calcinados a  $400^\circ\text{C}$  se obtuvieron resultados similares, aunque para el soporte se obtuvo una mayor ganancia de peso (resultados no mostrados).

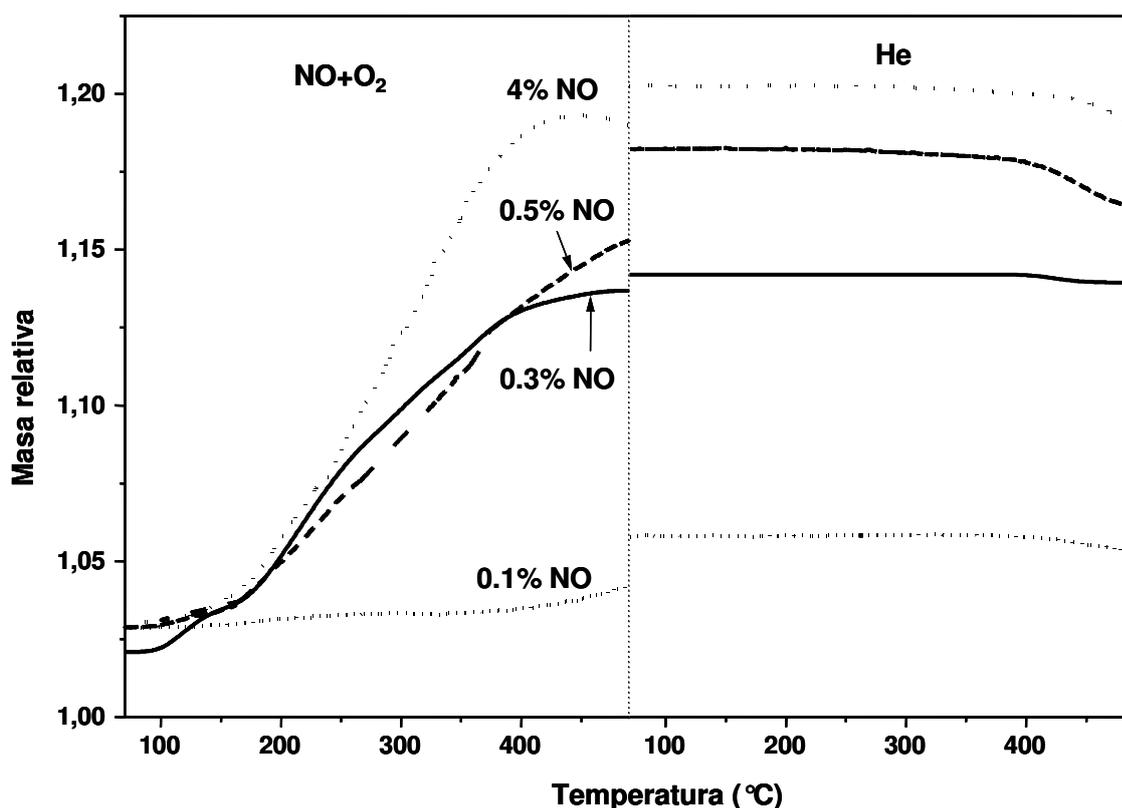


**Fig. 39** Adsorción de NO<sub>x</sub> en microbalanza para La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K(7.5)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 700°C. Efecto de la presencia de oxígeno (NO y NO + O<sub>2</sub>). (1)

Primeramente se analizan las dos curvas superiores, es decir, en presencia de O<sub>2</sub> en la alimentación. En la Figura 39, se puede observar que a 70°C, ambos sólidos adsorben NO<sub>x</sub>, siendo mayor la adsorción para el sólido conteniendo K. Al aumentar la temperatura se puede observar claramente que hay un incremento de peso para ambos sólidos, debido a la adsorción de NO<sub>x</sub>. Estos incrementos de pesos son irreversibles, debido probablemente a la formación de especies estables nitrato. Tanto el potasio como el lantano pueden reaccionar con el NO<sub>2</sub> formando especies nitrato.

La misma figura muestra el efecto de la presencia de O<sub>2</sub> en la alimentación. Cuando sólo está presente el NO (4%), aunque la adsorción de NO es irreversible, ésta es mucho menor que cuando el O<sub>2</sub> está presente en la alimentación (y consecuentemente se forma NO<sub>2</sub>).

También se llevaron a cabo experiencias con diferentes concentraciones de NO en la alimentación (0.1, 0.3, 0.5 y 4% de NO), manteniendo la concentración de O<sub>2</sub> en 18%. La Figura 40 muestra los perfiles obtenidos. Notar que a 70°C la adsorción relativa es prácticamente la misma en todos los casos, pero al final del tratamiento la adsorción de NO<sub>x</sub> fue mayor para las mayores concentraciones de NO.



**Fig. 40** Efecto de la concentración de NO<sub>x</sub> en la adsorción. Catalizador: K(7)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mezcla gaseosa: NO (0.1, 0.3, 0.5 y 4%), O<sub>2</sub> (18%) (balance en He). (1)

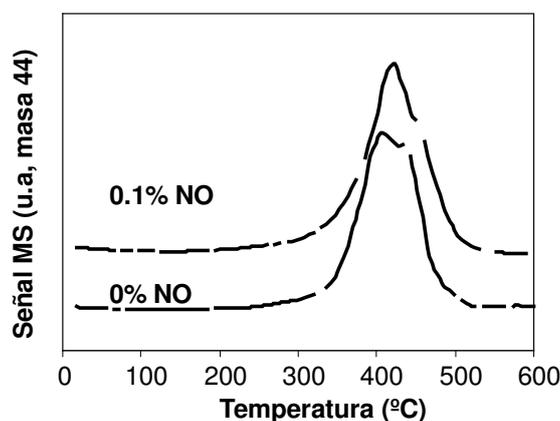
Huang y col. (9) estudiaron la adsorción y descomposición de NO sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ellos encontraron que, luego de que La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue pretratado a 700°C en He, su exposición a NO a temperatura ambiente causó una breve reacción formando N<sub>2</sub>O, y que luego la experiencia de TPD dio lugar a tres picos de NO a 127°C, 427°C y 527°C, asignados a la descomposición de especies nitrito, nitrato monodentado y nitrato bidentado a 127°C, desorción de especies NO<sup>-</sup> y (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> a 427°C y descomposición de especies nitrato monodentado en NO y O<sub>2</sub> a 527°C. La quimisorción de O<sub>2</sub> previo a la admisión de NO inhibe la formación de N<sub>2</sub>O y bloquea los sitios para la desorción de NO a 427°C, pero mejora el pico a 527°C.

Volviendo a los experimentos mostrados en las Figuras 39 y 40, la presencia de  $O_2$ , mejora la adsorción de  $NO_x$ , y esto es debido a la formación de  $NO_2$  en la fase gas y a la formación de especies nitrato sobre la superficie del catalizador. Teniendo en cuenta los resultados de Huang y col. (9), la mayor parte de las especies formadas deberían ser nitratos monodentados, ya que sólo una pequeña fracción se descompuso en He durante las experiencias de microbalanza hasta  $490^\circ C$ . Más aún, estimaciones hechas con la cantidad de  $NO_x$  consumida y el área superficial del sólido indican que el  $NO_x$  reacciona fácilmente con lantano para formar un compuesto nitrato volumétrico.

### 5.3.3.13 Actividad del catalizador $K/La_2O_3$ en presencia de $NO_x$

*Reacción a temperatura programada en presencia de  $NO + O_2$  y Experiencias isotérmicas en reactor de lecho fijo*

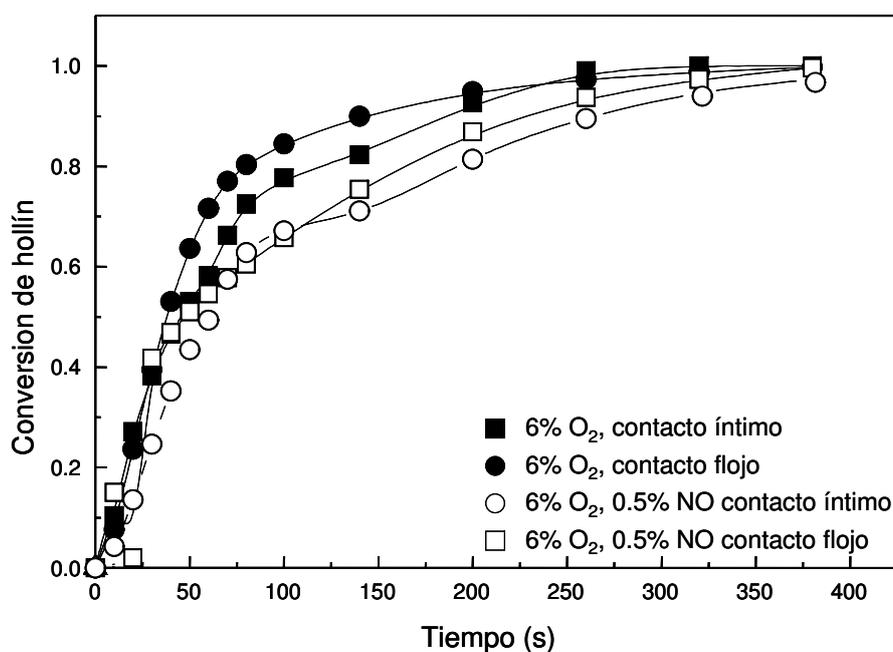
Para analizar la actividad para la combustión del hollín en presencia de  $NO_x$  se realizaron experiencias a temperatura programada en un reactor de lecho fijo, como se indicó en (2.4.3), donde se usaron concentraciones de  $O_2$  de 5%, en ausencia y en presencia de 0.1% de  $NO$ . Para realizar las experiencias se usó una mezcla de un catalizador  $KOH(4.5)/La_2O_3$  y hollín en proporción 20:1. La Figura 41 muestra las experiencias realizadas.



**Fig. 41** Perfiles de reacción a temperatura programada para el catalizador  $KOH(4.5)/La_2O_3$  calc. a  $400^\circ C$  mezclado con hollín. (a) 5%  $O_2$  y (b) 5%  $O_2$ , 0.1%  $NO$  ( en He)

En la Figura 41 se puede observar una leve disminución de la actividad al agregar 0.1 % de  $NO$  en la alimentación. Anteriormente se planteó que durante la evaluación catalítica (TPO), la reacción de combustión en ausencia de  $NO$ , se llevaría a cabo en dos tipos de

sitios, siendo el más activo de ellos, aquel en el que el potasio se encuentra en contacto con  $\text{La}(\text{OH})_3$  (o  $\text{LaO}(\text{OH})$ ). Una posible explicación para la leve disminución de la actividad en presencia de  $\text{NO}$ , podría estar relacionada a que la superficie del lantano puede adsorber  $\text{NO}_x$  y formar  $\text{La}(\text{NO}_3)_2$  como se vio en 5.3.12 (además de la formación de  $\text{KNO}_3$ ). En experiencias anteriores (5.3.3.6.1) se mostró que el catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  preparado a partir de  $\text{KNO}_3$  interacciona menos intensamente con el  $\text{CO}_2$  que el catalizador preparado a partir de  $\text{KOH}$ . Durante la preparación del catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  a partir de  $\text{KNO}_3$ , se forma algo de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , y consecuentemente tendrá menor interacción con el  $\text{CO}_2$  y como consecuencia de ello tendrá menor tendencia a formar el intermediario de reacción tipo carbonato de lantano. Estos resultados son consistentes con otro tipo de experiencias realizadas en el grupo de trabajo (1). Para analizar la actividad para la combustión del hollín en presencia de  $\text{NO}_x$  se realizaron experiencias isotérmicas en un reactor de lecho fijo, donde se usaron concentraciones de 6% de  $\text{O}_2$ , en ausencia y en presencia de 0.5% de  $\text{NO}$ . Para realizar las experiencias se usaron dos tipos de mezcla catalizador-hollín (contacto íntimo y contacto flojo, como se explicó en el capítulo III) en proporción 20:1. El reactor cargado con la mezcla catalizador-hollín se llevó a  $400^\circ\text{C}$  en flujo de  $\text{He}$ . Al llegar a  $400^\circ\text{C}$ , se cambió el flujo de  $\text{He}$  por el flujo de  $\text{NO} + \text{O}_2$ . La Figura 42 muestra las experiencias realizadas con el catalizador  $\text{K}(4.5)/\text{La}_2\text{O}_3$ .



**Fig. 42:** Efecto de la presencia de  $\text{NO}$  en la conversión de hollín con  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ . (1)

En la Figura 42 se puede observar que las actividades en presencia de NO son algo menores que las actividades en ausencia de NO.

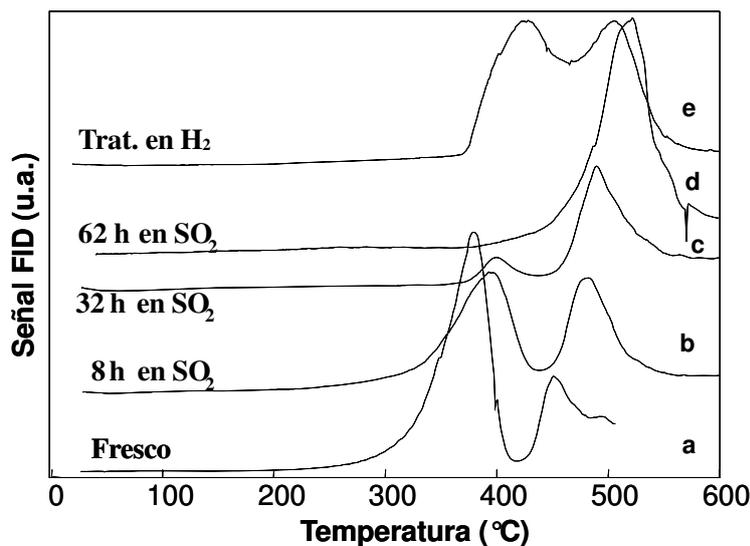
#### **5.3.3.14 Envenenamiento del catalizador con SO<sub>2</sub>. Intentos de regeneración**

Para estudiar el envenenamiento del catalizador en presencia de SO<sub>2</sub>, se optó por un test de desactivación acelerada. Para ello, el catalizador se trató a 400°C en una corriente de 100 ml/min de 1000 ppm de SO<sub>2</sub> en aire, como se describió en 2.3.5. La duración del tratamiento fue, alternativamente, 8, 32 y 62 horas. Cumplidas las horas del tratamiento en SO<sub>2</sub> el catalizador se trató en aire a 400°C durante dos horas. La actividad de los catalizadores envenenados se midió mediante TPO, como se describió en 2.4.1.

Con el propósito de intentar regenerar al catalizador y como se describió en (2.6), se lo trató en una corriente de 40 ml/min de 5% de H<sub>2</sub> en Ar, desde 20°C hasta la temperatura final con un rampa de 10°/min. La temperatura final fue 600°C o alternativamente 900°C.

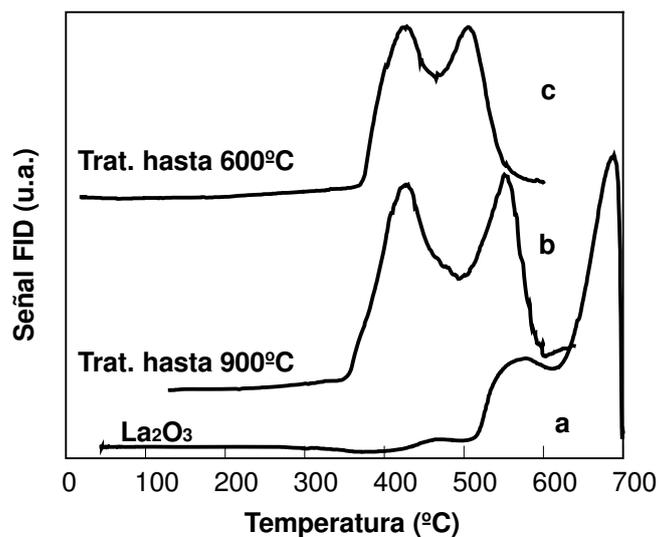
El catalizador usado para realizar los estudios de estabilidad tiene una carga de 4.5% de K y fue preparado a partir de KOH.

La Figura 43 muestra los perfiles de TPO correspondientes al catalizador fresco y a los catalizadores tratados con SO<sub>2</sub> durante 8, 32 y 62 horas. Al comparar los diferentes tratamientos se puede observar que, al aumentar el tiempo de tratamiento en SO<sub>2</sub> ambos máximos de combustión de hollín se desplazan hacia mayores temperaturas. También se puede observar que la relación entre el área correspondientes al segundo máximo y el área correspondiente al primer máximo cambia, aumentando con las horas de tratamiento en SO<sub>2</sub>, e incluso desapareciendo el primer máximo en el caso del catalizador tratado 62 horas en SO<sub>2</sub>. La Figura 43 muestra también el perfil de TPO del catalizador tratado 62 horas en SO<sub>2</sub> y luego tratado en H<sub>2</sub> hasta 600°C (curva e). Aunque la actividad de este último no fue tan buena como la correspondiente al catalizador fresco, se puede observar que el catalizador recupera parcialmente actividad, reapareciendo el primer máximo de TPO. Cuando el tratamiento en H<sub>2</sub> se llevó a cabo hasta 900°C (curva b, Figura 44), se obtuvo un perfil de TPO similar al obtenido con el catalizador tratado en H<sub>2</sub> hasta 600°C (curva c, Figura 44), con el primer máximo a la misma temperatura pero con el segundo máximo desplazado hacia mayor temperatura. La temperatura del segundo máximo prácticamente coincide con la temperatura del máximo correspondiente a la combustión de hollín con



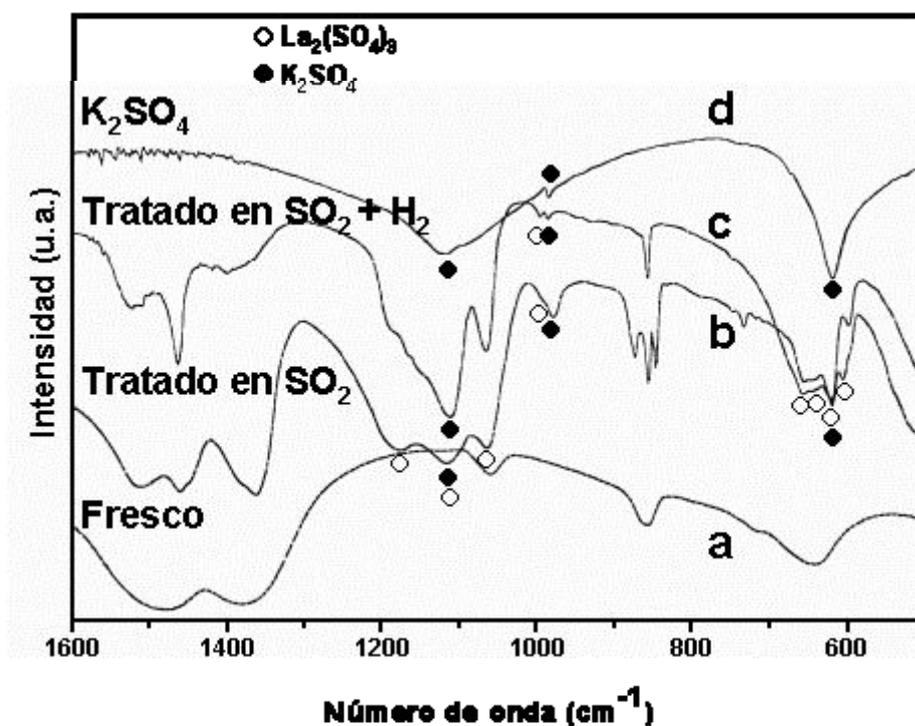
**Fig.43** Perfiles de TPO de catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) fresco; (b) tratado en SO<sub>2</sub> 8 h; (c) tratado en SO<sub>2</sub> 32 h; (d) tratado en SO<sub>2</sub> 62 h y (e) tratado en SO<sub>2</sub> 62 h y luego tratado con H<sub>2</sub> diluido.

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva a, Figura 44). Por lo tanto, el tratamiento en H<sub>2</sub> a mayor temperatura no mejora la actividad catalítica. Más aún, la actividad disminuye, lo cual podría interpretarse en función de una disminución en la concentración de K debido a la volatilidad del mismo. Si bien, como se mencionó al analizar la estabilidad térmica del catalizador (5.3.5) el tratamiento a 800°C no ocasionó una pérdida importante de actividad, sí se observó una disminución importante del contenido de K en el catalizador. El tratamiento del mismo a una mayor temperatura (900°C) conducirá indudablemente a una muy alta pérdida de K, que tendrá un importante efecto en la actividad. Al analizar el mecanismo de reacción (5.3.3) se mencionó que el sitio de mayor temperatura podría deberse a sitios aislados de K. Al tratar el catalizador a 900°C se observa que el segundo máximo corresponde a la combustión no catalítica del hollín (alrededor de 550°C), lo cual sería consistente con la pérdida de K por volatilización.



**Fig. 44** Perfiles de TPO de para las mezclas con hollín de (a)  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; y para los catalizadores envenenados con  $\text{SO}_2$  durante 62 h y luego tratados en  $\text{H}_2$  diluido a (b) 900°C y (c) 600°C.

La Figura 45 muestra los espectros de IR de los catalizadores fresco, tratado en  $\text{SO}_2$  (62 horas) y tratado en  $\text{SO}_2$  con posterior tratamiento en  $\text{H}_2$ . También se muestra el espectro de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  como referencia.

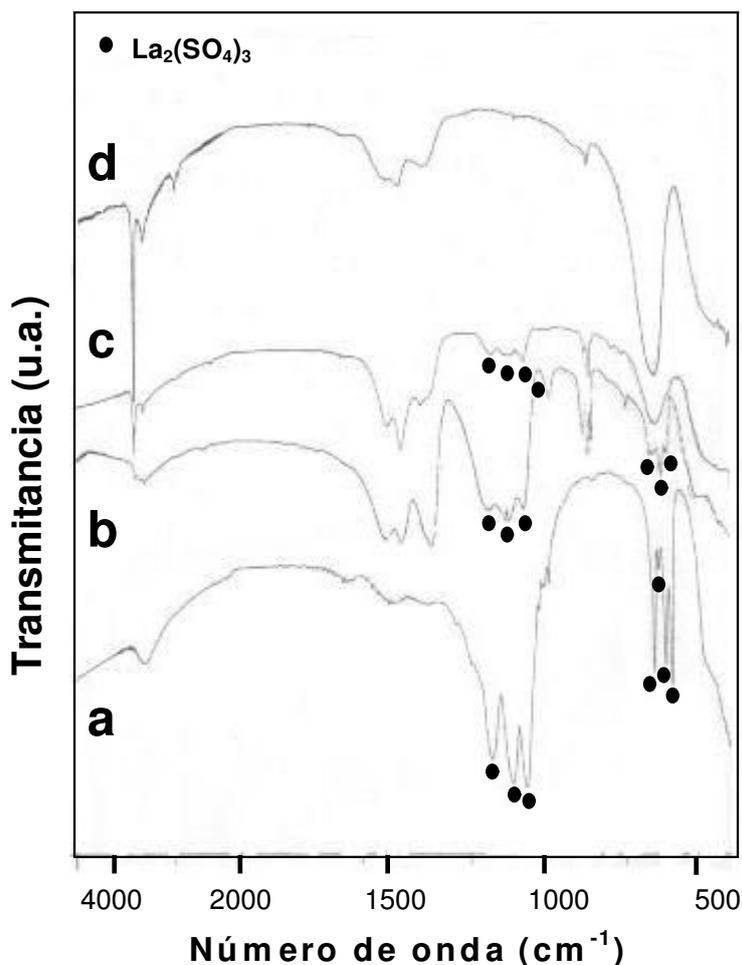


**Fig. 45** Espectros de IR de (a)  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  fresco; (b) tratado en  $\text{SO}_2$  62 h; (c) tratado en  $\text{SO}_2$  62 h y luego en  $\text{H}_2$  diluido y (d)  $\text{K}_2\text{SO}_4$

El catalizador fresco presenta bandas anchas a aproximadamente 1480, 1380, 1060 y 860  $\text{cm}^{-1}$ . Debido al ancho de las bandas, es muy probable que las mismas resulten de la superposición de distintos compuestos tipo carbonato, tales como  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  o especies carbonato fuertemente adsorbidas sobre  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . También se observan las bandas a 645 y 3620  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Todas estas asignaciones ya fueron discutidas anteriormente (5.3.3.8). El espectro del  $\text{K}_2\text{SO}_4$  presenta señales a 620, 980 y 1120  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente. Estas señales aparecen en el catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  tratado en  $\text{SO}_2$  (curva b, Figura 45). El  $\text{La}_2\text{O}_3$  tratado en  $\text{SO}_2$  (curva c, Figura 46) presenta tres señales en la región 1000-1250  $\text{cm}^{-1}$  y que son aproximadamente coincidentes con las señales encontradas en la misma región para el  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  tratado en  $\text{SO}_2$  (curva b, Figura 46). Las señales en esta región son características de grupos sulfatos (10-12). En la misma figura se presenta el espectro del  $\text{La}_2\text{O}_3$  fresco, para comparación (curva d, Figura 46). En el espectro de un  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  sintetizado en nuestro laboratorio (curva a, Figura 46) aparecen señales a aproximadamente 600, 620, 635 y 655  $\text{cm}^{-1}$ , otra señal aparece a 990  $\text{cm}^{-1}$ , y tres señales a 1065, 1115 y 1175  $\text{cm}^{-1}$ . Estas señales aparecen en el  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  tratado en  $\text{SO}_2$  (curva b, Figura 45) y no están presentes en el catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  fresco (curva a, Figura 45), de modo que corresponderían a  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Por lo tanto, se formarían  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en el catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  luego de ser tratado en  $\text{SO}_2$ . En el catalizador envenenado con  $\text{SO}_2$  y luego tratado en  $\text{H}_2$ , las señales correspondientes al  $\text{K}_2\text{SO}_4$  están aún presentes (curva c, Figura 45). La región comprendida entre 1000 y 1250  $\text{cm}^{-1}$  toma una forma muy similar a la forma del espectro del  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (curva d, Figura 45). Aparentemente este tratamiento podría contribuir a descomponer de manera apreciable sólo al  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  pero no al  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , cuya descomposición requeriría mayores temperaturas.

Los catalizadores fresco, tratado en  $\text{SO}_2$ , y tratado en  $\text{H}_2$  se analizaron mediante DRX (resultados no mostrados). Mientras la fase cristalina principal encontrada mediante DRX en el catalizador fresco es el  $\text{La}(\text{OH})_3$  (JCPDS #36-1481), las fases principales encontradas en el catalizador sulfatado 62 h fueron dos tipos de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (JCPDS #23-322 y JCPDS #37-804) (resultados no mostrados). Luego de tratar al catalizador sulfatado con  $\text{H}_2$ , la fase principal observada es nuevamente el  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Con los sucesivos tratamientos en  $\text{SO}_2$  aumenta la relación de fases  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 / \text{La}(\text{OH})_3$ , ya sea debido a la transformación del  $\text{La}(\text{OH})_3$  en  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (a partir de  $\text{CO}_2$  contenido en el aire que se usó

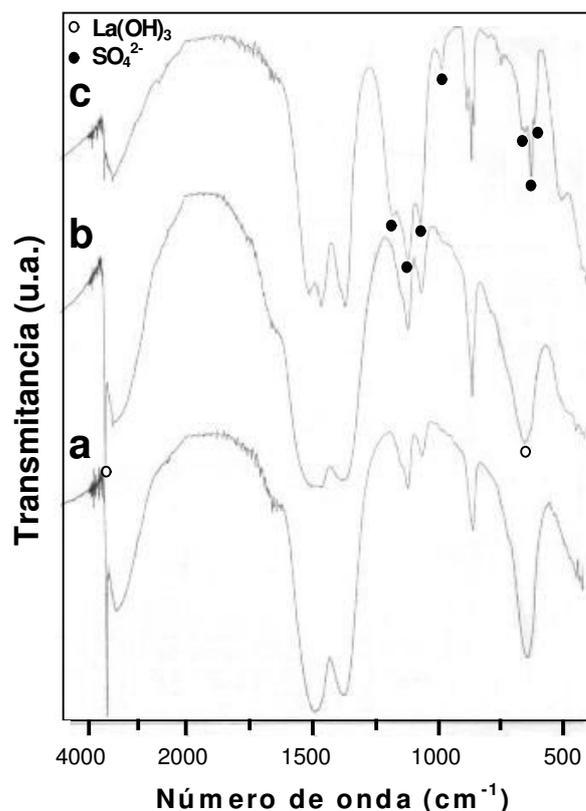


**Fig. 46** Espectros de IR de (a) La<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sintetizado; (b) catalizador tratado en SO<sub>2</sub> 62 h; (c) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratado en SO<sub>2</sub> 8 h y (d) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

para realizar la mezcla con SO<sub>2</sub>), o bien debido a las transformaciones sucesivas La(OH)<sub>3</sub> → LaOOH → La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (este último paso, con el CO<sub>2</sub> de la mezcla de tratamiento). Este aumento de relación La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / La(OH)<sub>3</sub> tiene que ver con que al aumentar las horas de tratamiento en SO<sub>2</sub>, también aumenta obviamente las horas de exposición a 400°C (temperatura usada para dicho tratamiento). Finalmente, luego de tratar al catalizador sulfatado con H<sub>2</sub>, la reaparición de La(OH)<sub>3</sub> podría estar relacionada con su formación a partir del La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> presente en el catalizador sulfatado, al exponer el mismo a las condiciones ambientales. Observar que la cantidad de La(OH)<sub>3</sub> presente en el catalizador luego del tratamiento con H<sub>2</sub> (donde la temperatura final fue 600°C) es mayor que luego del tratamiento con SO<sub>2</sub> (donde la temperatura final fue 400°C). Esto es consistente con lo observado anteriormente para los catalizadores frescos (5.3.3.8), en

donde el espectro de IR tomado luego de TPO hasta 650°C indicaba mayor cantidad de  $\text{La}(\text{OH})_3$ , que el espectro de IR tomado luego de TPO hasta 420°C. Esto había sido atribuido a una mayor velocidad de hidroxilación a partir de  $\text{La}_2\text{O}_3$  que a partir de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Todo esto indica que no todo el lantano se sulfató durante las 62 horas de tratamiento en  $\text{SO}_2$ . Lamentablemente no pudo distinguirse mediante DRX la presencia de ningún compuesto formado por reacción con el  $\text{SO}_2$ .

En la Figura 47 se pueden comparar los espectros de IR correspondientes a los catalizadores con distintos tratamientos en  $\text{SO}_2$ . En concordancia con los resultados de DRX se puede observar que, al aumentar las horas de tratamiento en  $\text{SO}_2$  aumenta la relación  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 / \text{La}(\text{OH})_3$ . La observación de que al aumentar las horas de tratamiento en  $\text{SO}_2$  aumenta la relación  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 / \text{La}(\text{OH})_3$  surge de comparar la señal a  $3610 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al  $\text{La}(\text{OH})_3$ , con las intensidades de las dos señales que salen en la zona  $1360 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a compuestos de lantano tipo carbonatos. La relación entre las señales correspondientes a hidróxidos y las señales correspondientes a compuestos tipo carbonato disminuye al aumentar las horas de tratamiento en  $\text{SO}_2$ . La comparación entre ambos tipos de señales, es decir, las correspondientes a hidróxidos y a compuestos tipo carbonatos, también se podría llevar a cabo con la señal que sale a  $860 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a carbonatos u oxicarbonatos. En cambio, la señal observada en la zona  $1060 - 1080 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a tipo-carbonatos o la señal observada a  $640 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a hidróxido, no pueden ser tomadas para realizar la comparación, ya que coinciden con señales de sulfatos. Sólo como curiosidad, otro resultado que puede observarse sólo en el espectro de IR del catalizador tratado 62 horas en  $\text{SO}_2$  es la formación de un triplete en torno a la señal de  $860 \text{ cm}^{-1}$ . Además, mediante DRX (resultados no mostrados) se observó que, todos los catalizadores presentan, en mayor o menor medida, al  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (PDF # = 37-804) mientras que sólo el tratado 62 horas en  $\text{SO}_2$  presenta al  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (PDF # = 37-322). Probablemente, el tratamiento prolongado a 400°C favorece la formación de un  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  que se caracteriza por un triplete en torno a  $860 \text{ cm}^{-1}$  y por una estructura cristalina cuyo PDF # = 37-322.

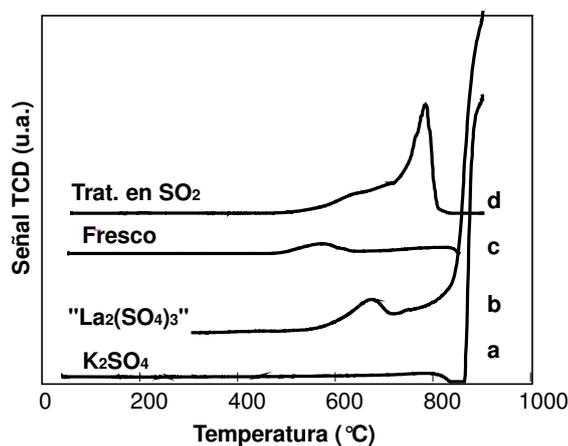


**Fig. 47** Espectros de IR de los catalizadores tratados en  $\text{SO}_2$  (a) 8 h; (b) 32 h y (c) 62 h.

A partir de todos estos datos de actividad y de caracterización se puede realizar el siguiente análisis. Como ya se mencionó en este capítulo, un mecanismo de reacción propuesto para el catalizador  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  consiste en la participación de dos tipos de sitios en los que se encuentra K en contacto con La. En el tipo de sitio más activo el La se encuentra bajo la forma de un compuesto tipo hidróxido y en el otro tipo de sitio bajo la forma de un compuesto tipo carbonato. El hollín comienza a quemarse en el primer tipo de sitio. Durante el transcurso de la combustión, el  $\text{CO}_2$  liberado como producto de la misma se adsorbe sobre el lantano, hasta saturar su superficie por completo, momento en que la reacción culmina en los sitios K-La(tipo OH) por agotamiento de los mismos. El hollín remanente termina de quemarse a mayores temperaturas en los sitios K-La(tipo-carbonato). Al comparar los diferentes tratamientos (Figura 43) se puede observar que, al aumentar el tiempo de tratamiento en  $\text{SO}_2$  ambos máximos correspondientes a la combustión del hollín se desplazan hacia mayores temperaturas. También se puede observar que la relación entre las intensidades del segundo y primer máximo cambia, aumentando con las horas de

tratamiento en  $\text{SO}_2$ . Esto es debido a que, al ir envenenándose el catalizador, disminuye progresivamente el número de sitios de baja temperatura disponibles. El hollín que queda sin quemar, lo hace en los sitios de mayor temperatura, cuyo número también disminuye progresivamente. La disminución progresiva del número de sitios activos estaría asociada con dos cuestiones. Por un lado, la formación de sulfatos, tanto de potasio como de lantano, impedirá la formación de intermediarios tipo carbonatos, debido a que la acidez del grupo  $\text{SO}_2$  es mayor que la del  $\text{CO}_2$ , y por lo tanto no estará favorecida la formación de carbonatos intermediarios. La otra cuestión tiene que ver con los grupos hidróxidos y tipo-carbonatos. Mediante ambas técnicas (IR y DRX) se verificó que, al aumentar las horas de tratamiento en  $\text{SO}_2$ , disminuye la presencia de grupos hidróxidos asociados a los sitios más activos. Cabe aclarar que la actividad no necesariamente estaría relacionada con la presencia de grupos OH (o nitrato) en sí, sino con la ausencia de lantano carbonatado. En el catalizador tratado 62 horas en  $\text{SO}_2$ , se observó una presencia despreciable de hidróxidos. Esto resulta compatible con la ausencia del primer máximo de combustión. Para este catalizador, prácticamente habría un único tipo de sitios activos, que a su vez irán disminuyendo en número en la medida en que el lantano y/o el potasio continúen sulfatándose. Con respecto al catalizador sulfatado y tratado en  $\text{H}_2$ , la recuperación parcial de actividad también podría estar asociada con las dos cuestiones recién mencionadas. Por un lado, esta recuperación parcial de actividad va acompañada, también por una recuperación de grupos hidróxidos, como se observó por DRX (no mostrado) y FTIR (Figura 45). Por otro lado, el tratamiento con  $\text{H}_2$  podría estar contribuyendo con la descomposición de sulfato de lantano, como se observó en la Figura 45. Sin embargo, esto último no es concluyente. Los espectros de IR conducirían a pensar que el  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  podría estar descomponiéndose, ya que el espectro de IR del catalizador tratado en  $\text{H}_2$  toma la forma del espectro del  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en las regiones donde absorben los sulfatos, como se mencionó más arriba. Sin embargo, el espectro de IR del  $\text{La}_2\text{O}_3$  tratado en  $\text{SO}_2$ , después de ser tratado en  $\text{H}_2$  (con el mismo tratamiento que el realizado sobre el  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  que se está estudiando) sigue presentando las señales de sulfatos (no mostrado). Para aportar más evidencia a la cuestión se comparó el tratamiento en  $\text{H}_2$  en experiencia de temperatura programada (TPR) para el catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  sulfatado, con el mismo tratamiento realizado a partir del catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  fresco, del  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y del " $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ ". Este último, fue sintetizado en nuestro laboratorio, a partir de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por lo que no se

puede decir nada acerca de su pureza. Sólo se puede decir que el espectro de IR (curva a, Figura 46) muestra señales en la región en que absorben los sulfatos, y que además, estas señales aparecen luego en los catalizadores  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  tratados con  $\text{SO}_2$ . La Figura 48 muestra los perfiles de TPR mencionados.

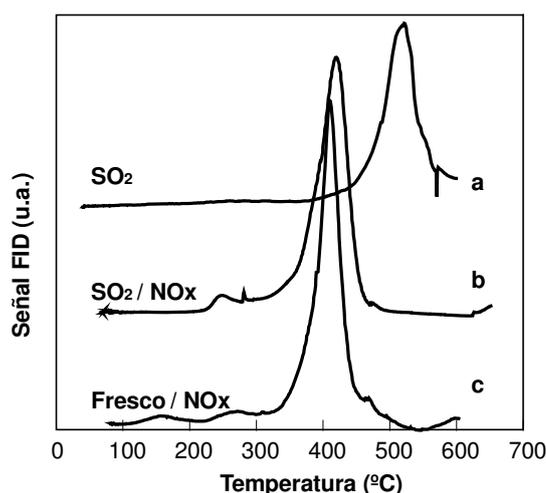


**Fig. 48** Perfiles de TPR para (a)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; (b)  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  sintetizado; (c)  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  fresco y (d) catalizador sulfatado 62 h

Comenzando el análisis para el  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  sintetizado, se lo comparó con un perfil de TPR de  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  de bibliografía. En el perfil de bibliografía se observan dos picos, asignados el primero a la reducción de sulfato a sulfito y el segundo a la reducción de sulfito a óxido. El primer pico es ancho y bajo con respecto al segundo. El perfil de  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  sintetizado en nuestro laboratorio también presenta dos máximos, y también con la misma relación de forma y tamaño entre ambos picos, aunque a diferentes temperaturas. El perfil de TPR del  $\text{K}_2\text{SO}_4$  muestra que el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  podría sufrir algún cambio recién arriba de los  $850^\circ\text{C}$ , temperatura cercana a la necesaria para que el  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  sufra algún cambio apreciable. Comparando los perfiles de TPR de los catalizadores fresco y sulfatado, se puede observar que, en el catalizador sulfatado, arriba de  $600^\circ\text{C}$  ocurre algún tipo de transformación, que podría estar asociada a grupos sulfato o a  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Recordar que el catalizador fresco contenía principalmente  $\text{La}(\text{OH})_3$  y el catalizador sulfatado 62 horas contenía principalmente  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

### 5.3.3.15 Tratamiento con NO<sub>x</sub> de los catalizadores envenenados con SO<sub>2</sub>

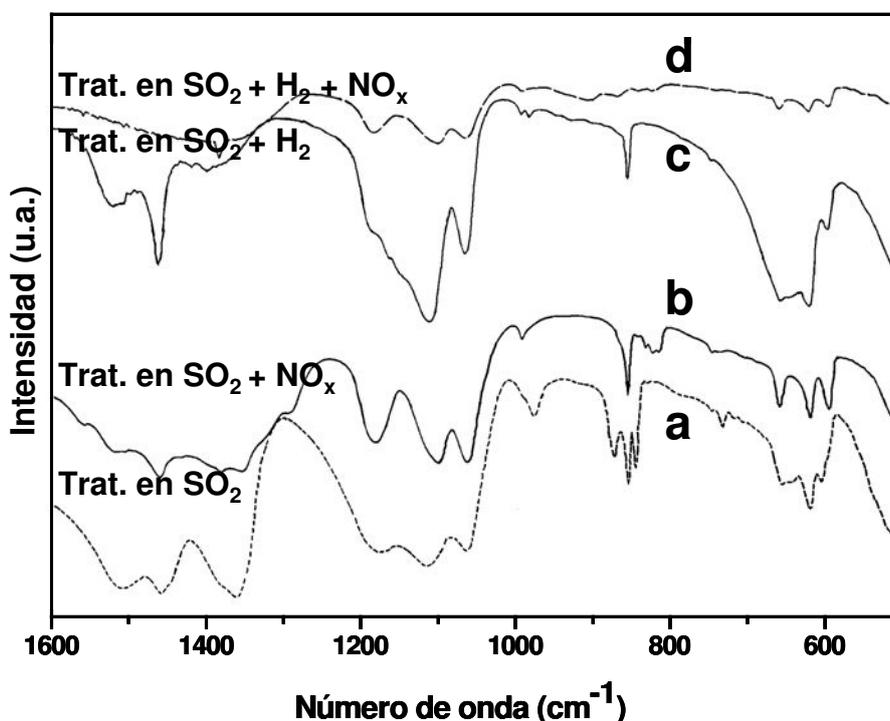
Los catalizadores fresco, tratado en SO<sub>2</sub> y tratado en SO<sub>2</sub> con posterior tratamiento con H<sub>2</sub> fueron sometidos al tratamiento en microbalanza con NO<sub>x</sub>, como fue detallado en la 2.5. Posteriormente, cada catalizador se mezcló con hollín y a la mezcla se le realizó TPO. La Figura 49 muestra la actividad del catalizador tratado en SO<sub>2</sub> y luego tratado con NO<sub>x</sub>. Comparando el perfil del catalizador sulfatado (curva a, Figura 49), con el sulfatado/tratado con NO<sub>x</sub> (curva b, Figura 49), se puede ver que hay una recuperación importantísima de actividad. Más aún, se destaca el hecho de presentar un solo máximo de quemado, que aparece a una temperatura un poco mayor a la temperatura a la que aparece el primer máximo en el catalizador fresco sin ningún tratamiento. En la Figura 49 también se puede ver que la actividad del catalizador tratado en SO<sub>2</sub> y luego tratado con NO<sub>x</sub>, es prácticamente igual a la actividad del catalizador fresco y luego tratado en NO<sub>x</sub> (curva c, Figura 49).



**Fig. 49** Perfiles de TPO de catalizadores (a) tratado en SO<sub>2</sub>; (b) tratado en SO<sub>2</sub> y luego NO<sub>x</sub>; (c) fresco tratado en NO<sub>x</sub>.

La Figura 50 muestra los espectros de IR del catalizador tratado en SO<sub>2</sub>, antes y después de ser tratado con NO<sub>x</sub> (curvas a y b respectivamente, Figura 50). La señal correspondiente a K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que sale a 1120 cm<sup>-1</sup>, y que está presente en el catalizador tratado en SO<sub>2</sub>, está ausente en el mismo catalizador luego de ser tratado con NO<sub>x</sub>. El mismo resultado se observa con el catalizador tratado en SO<sub>2</sub> y luego en H<sub>2</sub>, al comparar los espectros de éste obtenidos antes y después de ser tratado con NO<sub>x</sub> (curvas c y d respectivamente, Figura 50). Aparentemente, durante el tratamiento con NO<sub>x</sub> el K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se

descompone y se forma  $\text{KNO}_3$ . Para aclarar esta cuestión, se puede hacer un análisis más detallado separando los espectros de IR en zonas.



**Fig.50** Espectros de IR del catalizador tratado en  $\text{SO}_2$ , antes (a) y después (b) de ser tratado con  $\text{NO}_x$ ; y del catalizador tratado en  $\text{SO}_2$  y luego en  $\text{H}_2$  antes (c) y después (d) de ser tratado con  $\text{NO}_x$

Rango  $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ : La forma del espectro del catalizador sulfatado y luego tratado en  $\text{NO}_x$ , en el rango  $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ , es igual a la del espectro del  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  (curva a, Fig. 46). Observando la zona  $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ , en el caso del catalizador sulfatado, aparecen tres picos de absorción, siendo el más intenso el pico del medio ( $1120\text{ cm}^{-1}$ ). Esto se debe a que el pico del medio tiene contribución de los dos sulfatos (de potasio y de lantano), mientras que los otros dos tienen principalmente la contribución del  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ . Este detalle se puede observar al seguir el transcurso de la sulfatación mediante la Figura 47. Observar que en el espectro del catalizador  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  tratado 8 horas en  $\text{SO}_2$ , todavía no se distinguen los tres picos del  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  (como sí se distinguen en el  $\text{La}_2\text{O}_3$  tratado 8 horas con  $\text{SO}_2$ , Figura 46). En cambio, se distingue bien la presencia de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Recién se distinguen bien los tres picos en el espectro del catalizador  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  tratado 62 horas en  $\text{SO}_2$ .

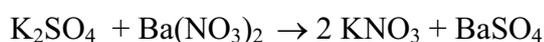
El espectro del catalizador sulfatado y luego tratado en  $\text{NO}_x$  presenta, al igual que el espectro del  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  (curva a, Fig. 46), un pico a aproximadamente  $1180\text{ cm}^{-1}$  y otros

dos picos, prácticamente idénticos, indicando que probablemente sólo quede en el catalizador  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  y no  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

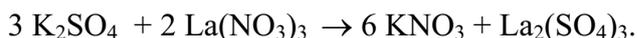
Rango 980-990  $\text{cm}^{-1}$ : Tanto el catalizador sulfatado como el catalizador sulfatado y luego tratado en  $\text{H}_2$ , presentan la señal a 980  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , y la señal a 990  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ . Luego del tratamiento en  $\text{NO}_x$ , ambos catalizadores ( el sulfatado y el sulfatado y luego tratado en  $\text{H}_2$ ) presentan solamente la señal a 990  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Rango 580-680  $\text{cm}^{-1}$ : Se puede hacer un razonamiento análogo al hecho en la rango 1000-1250  $\text{cm}^{-1}$ . En el espectro del catalizador sulfatado, y en el del catalizador sulfatado y tratado en  $\text{H}_2$ , aparecen varios picos de absorción superpuestos, siendo el más intenso el pico a 620  $\text{cm}^{-1}$ , que tiene contribución de los dos sulfatos (de potasio y de lantano), mientras que los otros picos tienen solamente contribución del  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ . Luego de tratar ambos catalizadores con  $\text{NO}_x$ , se observan los tres picos más intensos del  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  en esta zona.

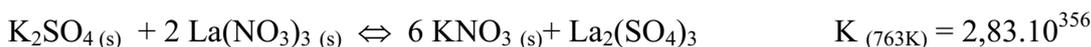
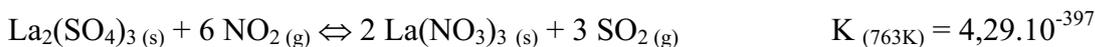
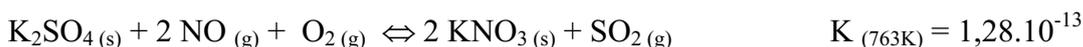
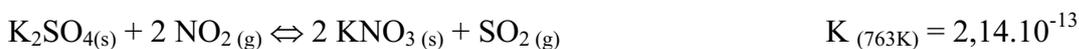
También se puede realizar una comparación del área bajo el espectro en la zona 1000-1250  $\text{cm}^{-1}$  y en la zona 580-680  $\text{cm}^{-1}$  para los catalizadores antes y después de ser tratados en  $\text{NO}_x$ . Si bien no se cargaron exactamente las mismas masas de cada catalizador, este análisis puede ser útil para tener una contribución más a la idea que se está exponiendo. Estas áreas bajo los espectros del catalizador sulfatado y del catalizador sulfatado y luego tratado en  $\text{H}_2$ , son mucho mayores que las áreas bajo los espectros de los mismos catalizadores, luego de ser tratados con  $\text{NO}_x$ . Esto es consistente con la ausencia de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , es decir, una contribución menor a la absorción en ese rango de números de onda, luego del tratamiento en  $\text{NO}_x$ . Como se mencionó, aparentemente, durante el tratamiento con  $\text{NO}_x$  el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  se descompone y se forma  $\text{KNO}_3$  (en los catalizadores tratados con  $\text{NO}_x$  sólo aparece un pico muy pequeño correspondiente a la señal más intensa del  $\text{KNO}_3$ , la de 1385  $\text{cm}^{-1}$ ). En el capítulo anterior se reportaron resultados similares. En ese caso, el catalizador usado fue  $\text{Ba,K/CeO}_2$ . Después de tratar al catalizador  $\text{Ba,K/CeO}_2$  con  $\text{SO}_2$  se formaron  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{BaSO}_4$ . Luego, después del tratamiento con microbalanza con  $\text{NO}_x$ , se encontró que el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  se descomponía a expensas de una mayor formación de  $\text{BaSO}_4$ , según la siguiente reacción (13):



El  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  se formó durante la misma experiencia en microbalanza con  $\text{NO}_x$  utilizada en este trabajo. En el presente capítulo se podría asumir que se está llevando a cabo un proceso similar en el catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  tratado en  $\text{SO}_2$ . Después del tratamiento con  $\text{NO}_x$  el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  se descompondría a expensas de una mayor formación de  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ :



Similarmente, el  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  se formaría durante el tratamiento antes detallado de microbalanza con  $\text{NO}_x$ . Para tener una idea más precisa de lo que podría estar ocurriendo durante el tratamiento con  $\text{NO}_x$  se calcularon las siguientes constantes de equilibrio:



A partir de los valores calculados se podría decir que, la descomposición del  $\text{K}_2\text{SO}_4$  se ve favorecida por la presencia de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . Por otro lado, las descomposiciones de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y de  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  debido a las reacciones individuales con  $\text{NO}_x$  no están favorecidas. Si bien es cierto que, por estar en condiciones de flujo, las reacciones de equilibrio podrían desplazarse hacia productos, y por otra parte no se conocen las cinéticas de las reacciones planteadas, el hecho de que la descomposición del  $\text{K}_2\text{SO}_4$  se vea favorecida por la presencia de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  es consistente con los resultados de IR, donde, después del tratamiento con  $\text{NO}_x$ , los espectros toman la forma del espectro del  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Para dar mayor sustento a esta idea de recuperación de actividad por descomposición de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a expensas de mayor formación de  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ , se realizó determinación de azufre por análisis químico, como se describió en (2.12.2) del catalizador

sulfatado y del catalizador sulfatado y tratado en  $\text{NO}_x$ . Se encontró que ambos catalizadores poseen exactamente la misma cantidad de azufre (5.6% de S). Es decir, que la reactivación del catalizador se da sin pérdida de azufre, como fue planteado.

En el punto 5.3.3.12 se mostraron los resultados de las experiencias en microbalanza con  $\text{NO}_x$  para el  $\text{La}_2\text{O}_3$  y para el catalizador  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  fresco. También se llevó a cabo esta experiencia para el catalizador sulfatado (resultados no mostrados).

Anteriormente se había observado, tanto para  $\text{La}_2\text{O}_3$  como para el catalizador  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  fresco, un continuo aumento de peso, al menos hasta aproximadamente  $460^\circ\text{C}$ , lo cual significa que los catalizadores realmente interaccionan con  $\text{NO}_x$  formando compuestos estables que no comienzan a descomponer antes de esa temperatura. Con estos resultados para el  $\text{La}_2\text{O}_3$  se verifica que con el  $\text{NO}_x$  realmente forma  $\text{La}(\text{NO})_3$ , como se mencionó antes. Al comparar las ganancias de peso para el catalizador fresco y para el sulfatado, se observa en este último una ganancia neta mayor (siendo las ganancias máximas observadas 60% para el sulfatado y 22% para el fresco). Debe tenerse en cuenta que el peso aumenta por adsorción de  $\text{NO}_x$ , pero también disminuye por descomposición de compuestos tipo hidróxido de lantano (otras descomposiciones se dan a mayores temperaturas). Como mostraron los resultados de caracterización, en el catalizador fresco el lantano se encuentra principalmente como  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Mientras que en el catalizador sulfatado 62 horas, el lantano se encuentra principalmente como  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  o como  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , y ninguno de estos dos compuestos descompone en el rango de temperaturas usado (hasta  $490^\circ\text{C}$ ). Por este motivo en el catalizador sulfatado el peso aumenta continuamente, mientras que en el catalizador fresco, el peso aumenta continuamente hasta  $460^\circ\text{C}$ , momento en que comienza a disminuir suavemente.

Finalmente resta explicar porqué el catalizador fresco y tratado en  $\text{NO}_x$ , presenta un único máximo de combustión, a una temperatura un poco mayor (aproximadamente  $30^\circ\text{C}$ ) a la temperatura del primer máximo para el catalizador no tratado en  $\text{NO}_x$ . En el catalizador no tratado con  $\text{NO}_x$ , la aparición del segundo máximo está asociada con el agotamiento de sitios K-La (tipo-hidróxido) debido a la carbonatación de la superficie del lantano. Es decir, el  $\text{CO}_2$  liberado durante la combustión desplaza los grupos OH de la superficie del soporte lantano. En el catalizador tratado en  $\text{NO}_x$ , la superficie del soporte lantano se encuentra cubierta total o parcialmente de grupos nitratos, como se sugirió en las experiencias con microbalanza. Luego, durante la combustión, el  $\text{CO}_2$  liberado tendrá

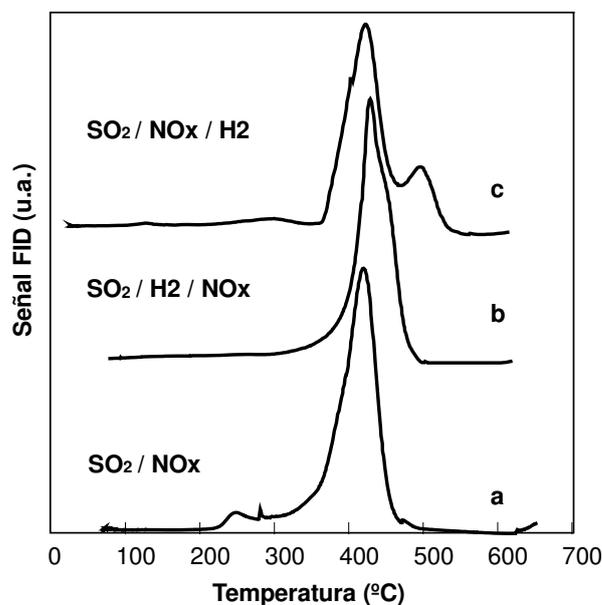
que desplazar estos grupos para cubrir la superficie del lantano. Experiencias de Pulsos de  $\text{CO}_2$  mostraron que, el catalizador tratado en  $\text{NO}_x$  presenta un nivel de interacción con el  $\text{CO}_2$  mucho menor que el catalizador no tratado (Figura 16). Por lo tanto, durante la combustión, será mucho más difícil cubrir de  $\text{CO}_2$  la superficie del catalizador tratado con  $\text{NO}_x$ . Además el espectro de IR del catalizador tratado en  $\text{NO}_x$  en la microbalanza muestra la ausencia de las señales del  $\text{La}(\text{OH})_3$  y la presencia de una señal a  $1765\text{ cm}^{-1}$ , que anteriormente fue asignada a especies nitrato/nitrito superficiales.

El catalizador sulfatado y tratado con  $\text{NO}_x$  muestra la misma actividad que el catalizador fresco y tratado con  $\text{NO}_x$ . Esto es debido a que, el potasio se encuentra bajo la forma de  $\text{KNO}_3$ , y el lantano se encuentra en parte como sulfato y en parte como nitrato. Seguramente, la cantidad de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  es suficiente como para lograr la relación K-La necesaria para obtener el efecto sinérgico.

#### *Actividad del catalizador tratado con $\text{NO}_x$ y luego con $\text{H}_2$*

Al catalizador sulfatado y tratado con  $\text{NO}_x$ , se lo trató también con  $\text{H}_2$ . En las secciones previas se sugirió que el tratamiento con  $\text{NO}_x$  descompone el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a expensas de formación de  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ ; y también se sugirió que el tratamiento en  $\text{H}_2$  contribuye a la descomposición del  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  o al menos en forma superficial. Se podría pensar entonces, que la combinación de ambos tratamientos en serie constituiría una técnica promisoriosa de regeneración. Sin embargo, después de realizarle TPO al catalizador sulfatado y tratado con  $\text{NO}_x$  y luego con  $\text{H}_2$  (TPR hasta  $600^\circ\text{C}$ ), se puede ver, como muestra la Figura 51, que la actividad no mejora. Más aún, aparece un segundo máximo de combustión a mayor temperatura, lo cual es obviamente indeseable. El tratamiento en  $\text{H}_2$  se llevó a cabo hasta  $600^\circ\text{C}$ . Durante este tratamiento el  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  se descompone a  $\text{La}_2\text{O}_3$  (observar que en la experiencia de microbalanza el catalizador comienza a perder peso arriba de  $460^\circ\text{C}$ ). El  $\text{La}_2\text{O}_3$  puede haber sufrido ya sea carbonatación, o hidroxilación durante el enfriamiento. Luego, los sitios ya no estarán formados por  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  sino por  $\text{La}(\text{OH})_3$  o  $\text{LaOOH}$  y/o compuestos tipo-carbonato de lantano, estando nuevamente en la situación del catalizador fresco, sin ningún tratamiento. Para verificar que la causa que llevó al catalizador tratado en  $\text{H}_2$  a la desactivación fue la descomposición del  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , se procedió a invertir el orden de los tratamientos, es decir, primero se trató al catalizador sulfatado en  $\text{H}_2$ , y luego se lo trató en  $\text{NO}_x$ . El perfil de TPO de este catalizador se observa en la Figura 51. Se

puede observar que efectivamente, el perfil de TPO resultó igual al del catalizador sulfatado tratado solamente en  $\text{NO}_x$ . Como la fracción de superficie final de lantano que no quedó sulfatada, quedó nitrada, la tendencia a la carbonatación será pequeña, como ya se mencionó, y consecuentemente, todo el hollín terminará de quemar en el sitio K-La(nitrado) antes de que la superficie de lantano no sulfatada se sature en  $\text{CO}_2$ .



**Fig. 51** Perfiles de TPO del catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> envenenado con SO<sub>2</sub> y tratado (a) en NO<sub>x</sub>; (b) en H<sub>2</sub> y luego NO<sub>x</sub> y (c) en NO<sub>x</sub> y luego H<sub>2</sub>.

El rol del lantano en reacciones de oxidación no está muy claro. Las vacancias de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podrían inducir la difusión del oxígeno desde el volumen hacia la superficie (14). En este sistema catalítico, el potasio jugaría un rol más importante, ya que aún con gran parte del lantano sulfatado, el catalizador sigue siendo activo. El rol del potasio está relacionado con las propiedades de mojado y movilidad, lo cual mejora el contacto catalizador-hollín, siendo el contacto un requisito muy importante para la combustión catalítica del hollín.

### 5.3.15.1 Conclusiones sobre la estabilidad del catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los catalizadores preparados a partir de KNO<sub>3</sub> son estables en el tiempo, a diferencia de los catalizadores preparados a partir de KOH. Los cambios en actividad que sufren los catalizadores preparados a partir de KOH, se debe a que en estos últimos, la adsorción y eventual absorción de CO<sub>2</sub> formando compuestos tipo carbonato que desactivan al catalizador está fuertemente favorecida, por la presencia de grupos hidroxilos superficiales. En cambio, esta adsorción de CO<sub>2</sub> no está tan favorecida en presencia de

grupos nitrato superficiales. Por este motivo, la actividad de los catalizadores preparados a partir de  $\text{KNO}_3$  no cambia en el tiempo.

El tratamiento en  $\text{NO}_x$  de los catalizadores  $\text{KOH/La}_2\text{O}_3$  conduce a la formación de nitratos superficiales e incluso volumétricos, y debido a esto, los catalizadores presentan un único máximo en el perfil de TPO, por la misma razón explicada en el párrafo anterior.

La menor capacidad de interacción con  $\text{CO}_2$  que presentan los catalizadores al exponerse en flujo de  $\text{NO}_x$ , por un lado conduce a la no desactivación del mismo por formación de carbonatos estables, pero por otro lado, conduce también a que la formación del intermediario de reacción esté menos favorecida. Como resultado de esto último, la actividad a baja temperatura ( $\sim 380^\circ\text{C}$ ) de los catalizadores  $\text{KOH/La}_2\text{O}_3$ , ya sea tratados en  $\text{NO}_x$  o bien en flujo de  $\text{NO}_x$  es un poco menor que la actividad del catalizador que no ha sido expuesto a  $\text{NO}_x$ . Sin embargo, todo el hollín termina de quemar dando origen a un único máximo en el perfil de TPO.

El catalizador  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  presenta una leve desactivación, luego de calcinarlo a  $800^\circ\text{C}$ , incluso, con una gran pérdida de K.

El tratamiento en aire húmedo a  $400^\circ\text{C}$  no provoca ningún cambio en la actividad del catalizador, así como tampoco la presencia de agua en el ambiente de reacción. Solamente la presencia de grandes cantidades de agua mojando el catalizador a temperatura ambiente condujo a la desactivación del mismo, seguramente, por una remoción de K de la superficie externa del catalizador.

La presencia de  $\text{CO}_2$  en el ambiente de reacción no conduce a la desactivación del catalizador. Solamente el tratamiento en ( $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ ) a  $400^\circ\text{C}$  condujo a la desactivación del catalizador, con transformación de todo el lantano en  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , y consecuente pérdida de la capacidad de interacción con  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, la formación del intermediario de reacción tipo carbonato no estará favorecida como en el caso del catalizador fresco.

El catalizador se desactiva después de ser expuesto a una corriente de 1000 ppm de  $\text{SO}_2$  a  $400^\circ\text{C}$ . Con este tratamiento se forman  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ . Después de ser expuesto a una corriente de  $\text{NO}_x$  en el rango de temperatura correspondiente a la combustión del hollín el catalizador experimenta descomposición de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , que ocurre a expensas de mayor formación de  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ . El TPO realizado después de este tratamiento con  $\text{NO}_x$  muestra que la actividad catalítica, no sólo se recupera prácticamente en forma completa, sino que además el perfil de TPO muestra un único máximo de combustión de hollín, en

lugar de los dos máximos presentados en el catalizador fresco. Por otro lado, el tratamiento en H<sub>2</sub> (TPR) posiblemente contribuiría a la descomposición del La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. La combinación de ambos tratamientos en serie no mejora la actividad del catalizador. El tratamiento con NO<sub>x</sub> recupera al potasio como un elemento activo. Por otra parte existe lantano no sulfatado luego del tratamiento con SO<sub>2</sub>, en cantidad suficiente como para lograr la relación K/La necesaria para obtener el efecto sinérgico y por consiguiente una buena actividad, por lo que la reducción con H<sub>2</sub>, mediante la cual se podría recuperar lantano como elemento activo, no aporta una mejora en la actividad. Es por esto que, el sólo tratamiento en NO<sub>x</sub>, donde el potasio es recuperado como elemento activo, es suficiente para recuperar, e incluso mejorar la actividad catalítica.

**Referencias**

- (1) V. G. Milt, M. L. Pissarello, E. E. Miró y C. A. Querini, *Applied Catalysis B* 41 (2003) 397
- (2) V. G. Milt, C. A. Querini y E. E. Miró. *Thermochimica Acta.* 404 (2004) 177
- (3) V.G. Milt, R. Spretz, M. A. Ulla, E. A y Lombardo. *Catt. Letters* 42 (1996) 57
- (4) S. Irusta, L. M. Cornaglia y E. A. Lombardo. *Materials Chemistry and Physics* 86 (2004) 440
- (5) R. P. Turcotte, J. O. Sawyer y L. Eyring. *Inorganis Chemistry Vol 8 No.2* (1969) 238
- (6) R. P. Taylor y G. L. Schrader, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1016
- (7) K. C. Patil, G. V. Chandrashekhar, M. V. George y C. N. R. Rao, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 257
- (8) T.P. Whaley, in: *The Chemistry of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium and Francium.* Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, vol 13, Pergamon Press, Oxford, (1973)
- (9) M.L. Pisarello, V.G. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini y E.E. Miró, *Catalysis Today* 75 (2002) 465
- (10) I. Rosso; S. Fiorilli; B. Onida; G. Saracco y E. Garrone. *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 11980
- (11) M. Waqif; P. Bazin; O. Saur; J. C. Lavalley; G. Blanchard y O. Touret,. *Applied Catalysis B: Environmental* 11 (1997) 193
- (12) I. Rosso; E. Garrone; F. Geobaldo; B. Onida; G. Saracco y V. Specchia. *Applied Catalysis B.* 30 (2001) 61
- (13) V. G. Milt, M. A. Peralta, M. A. Ulla y E. E. Miró. *Catal. Comm.* 8 (2007) 765
- (14) Douglas J. Ilet y M. Saiful Islam. *Chemical Society. Faraday Transactions* 89 (20) (1993) 3833

# CAPÍTULO 6

## APLICACIONES: VENTAJAS DEL USO DEL LANTANO FRENTE AL DISPARO DE LA REACCIÓN

### 6.1. Introducción

En esta tesis se están estudiando catalizadores para soportar sobre filtros catalíticos, que representa una de las alternativas para evitar que el hollín y los óxidos de nitrógeno contenidos en los gases de escape de motores diesel, sean emitidos al medio ambiente. El catalizador soportado sobre el filtro, debe permitir que el mismo sea regenerado continuamente a fin de evitar aumentos de pérdida de carga, que conduzcan al mal funcionamiento del motor. Sin embargo, en determinadas condiciones, al acumularse una gran cantidad de hollín sobre el catalizador podría ocurrir el disparo de la reacción, alcanzando temperaturas cercanas a los 1500°C, lo que produciría la falla del sistema filtro-catalizador. En este capítulo se mostrará que las propiedades encontradas en los catalizadores soportados en lantano, pueden ser adecuadas para amortiguar este problema de disparo de reacción. En el capítulo anterior se estudió el catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el cual se forman compuestos de lantano que descomponen en el rango de temperaturas en que ocurre la combustión del hollín, absorbiendo parte del calor liberado durante la combustión del mismo. La ventaja de utilizar el K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> radica en la simultaneidad de la combustión de hollín exotérmica con las transformaciones de fase endotérmicas, que conducen a una menor liberación global de calor en el sistema hollín – catalizador – filtro, preservándose así las características y aumentando la vida útil del filtro - catalizador, al evitar que se produzca el disparo de la reacción de hollín o bien disminuir su efecto.

Teniendo en cuenta estas propiedades del lantano, se comparan los comportamientos de los catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el K/CeO<sub>2</sub> frente a un eventual disparo de la reacción.

### 6.2 Experimental

#### 6.2.1 Medida de actividad

La actividad de los catalizadores se midió mediante TPO, como se indicó en 2.4.1, de la mezclas íntimas catalizador hollín en proporciones 20:1, 10:1 y 5:1. Los catalizadores

utilizados fueron K/CeO<sub>2</sub> y K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ambos calcinados a 400°C, y preparados a partir de KOH y KNO<sub>3</sub>, según lo indicado en 2.1

### **6.2.2 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)**

Las evoluciones endotérmicas (descomposiciones de fases, en este caso) y exotérmicas (combustión del hollín) durante la aplicación de una rampa de temperatura programada se midieron mediante calorimetría diferencial de barrido (2.8). Se usó como gas reactivo aire sintético o alternativamente una mezcla formada por 5%O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, con un caudal de 90 ml/min. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min. Al igual que en la técnica de TPO, se utilizó una masa de 10 mg de catalizador o 10 mg de mezcla catalizador + hollín. Las mezclas catalizador + hollín fueron las mismas que las utilizadas durante las experiencias de TPO.

### **6.2.3 Caracterización catalítica**

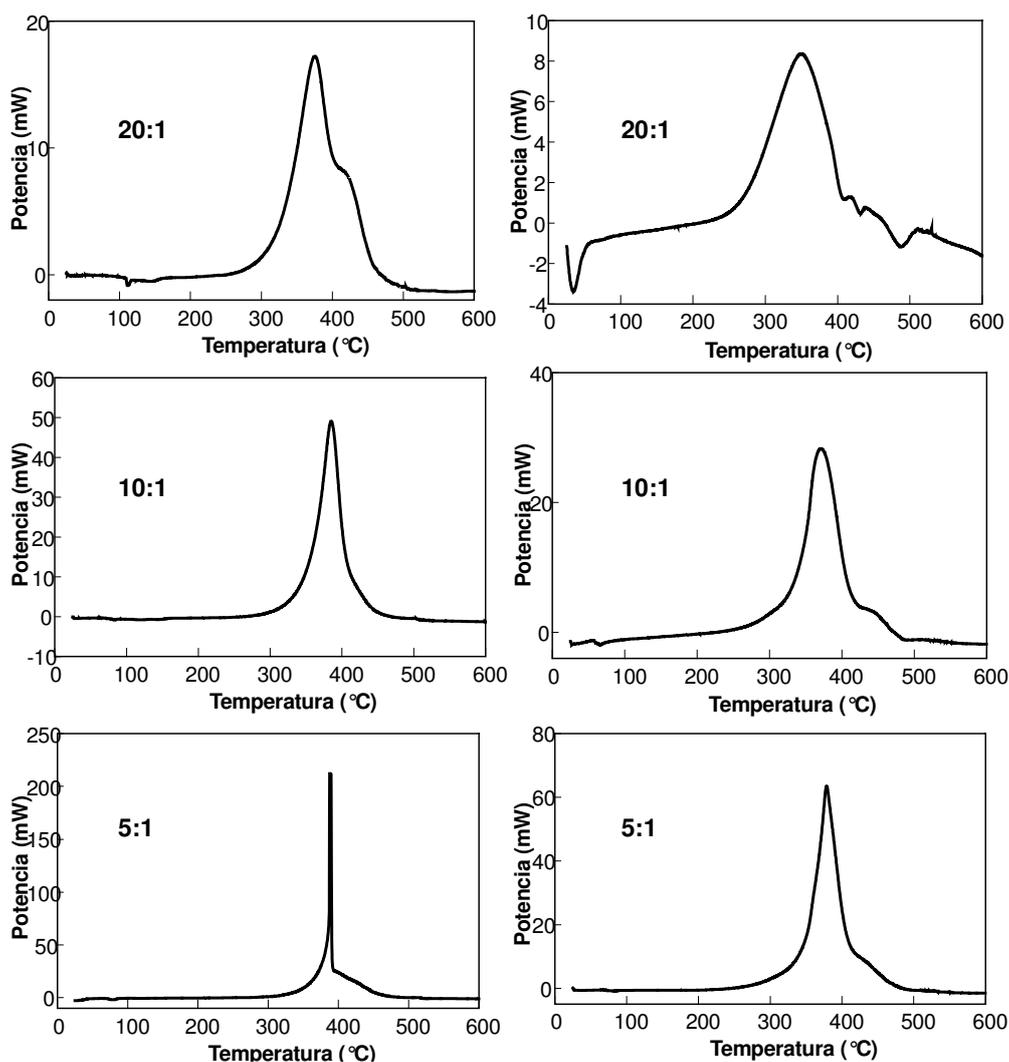
Los distintos catalizadores utilizados se caracterizaron mediante FTIR, DRX y Pulsos de CO<sub>2</sub> de alta frecuencia, como se indicó en los puntos 2.11.1, 2.11.2 y 2.11.4 respectivamente.

## **6.3 Resultados y Discusión**

### ***Calores evolucionados durante la combustión de hollín y Actividad en condiciones de un eventual disparo de la reacción***

En el capítulo 3 se determinaron las condiciones operativas bajo las cuales se debía trabajar para, entre otras cosas, evitar un eventual disparo de la reacción. Así, se llegó a la conclusión de que era conveniente trabajar con relaciones catalizador:hollín iguales a 20:1, y que para relaciones 5:1 se estaba en condiciones de un eventual disparo de la reacción de combustión de hollín. Como justamente lo que se busca en este capítulo es analizar la estabilidad de los catalizadores en condiciones de un eventual disparo, se trabajó tanto con relaciones 5:1 como con 10:1 y 20:1. En las Figuras 1 y 2 se muestran experiencias de DSC para los catalizadores K(4.5)/CeO<sub>2</sub> y K(4.5)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente. En ambas figuras se muestran los calores evolucionados durante la combustión de mezclas catalizador: hollín en proporciones 20:1, 10:1 y 5:1. Comparando los perfiles de las

mezclas 20:1, se puede observar que el perfil de calor para el catalizador K/CeO<sub>2</sub> (Figura 1) resulta más angosto y alto que el perfil para el catalizador K(4.5)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 2). Observar que el valor máximo de la ordenada, en las correspondientes unidades de calor, es de aproximadamente 18 unidades para el K/CeO<sub>2</sub> y aproximadamente 8 unidades para el K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



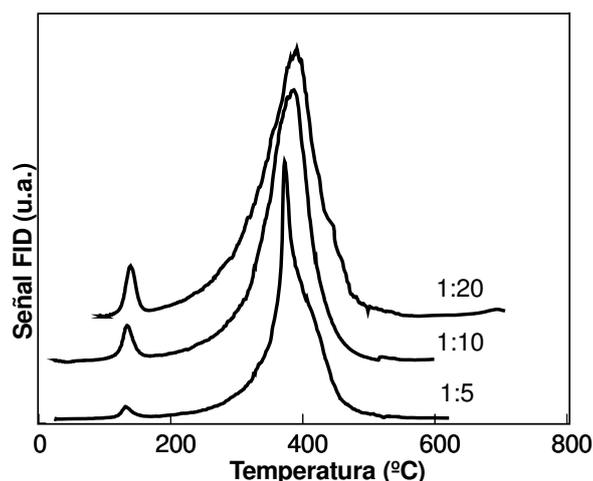
**Fig. 1** Perfiles de DSC para el catalizador KOH/CeO<sub>2</sub> calc. a 400°C mezclado con hollín en proporciones 20:1, 10:1 y 5:1

**Fig. 2** Perfiles de DSC para el catalizador KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calc. a 400°C mezclado con hollín en proporciones 20:1, 10:1 y 5:1

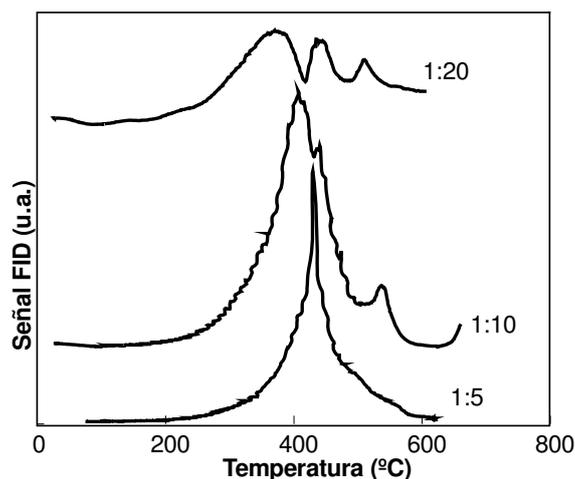
Comparando los perfiles de DSC de ambos catalizadores, para las mezclas 5:1, es posible detectar que el disparo de la reacción ocurre en el caso del catalizador K/CeO<sub>2</sub> (Figura 1) y

no ocurre en el caso del catalizador  $K/La_2O_3$  (Figura 2). El disparo se visualiza mediante la forma del perfil de DSC. El perfil de la mezcla 5:1 para el catalizador  $K/CeO_2$  es bien esbelto, consistente con una liberación abrupta de calor durante la reacción de combustión. En estas condiciones, la velocidad de generación de calor por combustión es mucho más alta que la velocidad de disipación de calor. El perfil de liberación de calor presenta una pendiente infinita, lo que significa que la velocidad estaría aumentando a temperatura constante. Obviamente, lo que está ocurriendo es un aumento de temperatura localizado en la muestra, y no detectada por el sensor. Esto claramente indica que el sistema está operando en un régimen controlado por la transferencia de energía, con un fuerte calentamiento local y consecuente aumento de la velocidad de reacción. Comparar las alturas de los perfiles (5:1) para ambos catalizadores: en el orden de las 200 unidades (mW) para el catalizador  $K/CeO_2$  y en el orden de las 60 unidades para el  $K/La_2O_3$ . Notar que además de la altura, la forma del perfil para la mezcla 5:1 del  $K/CeO_2$  es característica de los casos en que se produce disparo, y es diferente del perfil generado en el caso del catalizador  $K/La_2O_3$ . En este perfil, se alcanza de manera brusca un máximo, y luego de este máximo la señal desciende también de manera muy rápida.

Las Figuras 3 y 4 muestran los perfiles de TPO para las mezclas utilizadas en las experiencias de DSC de las Figuras 1 y 2 respectivamente.



**Fig. 3** Perfiles de TPO para el catalizador  $KOH/CeO_2$  mezclado con hollín en proporciones 20:1, 10:1 y 5:1



**Fig. 4** Perfiles de TPO para el catalizador KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezclado con hollín en proporciones 20:1, 10:1 y 5:1

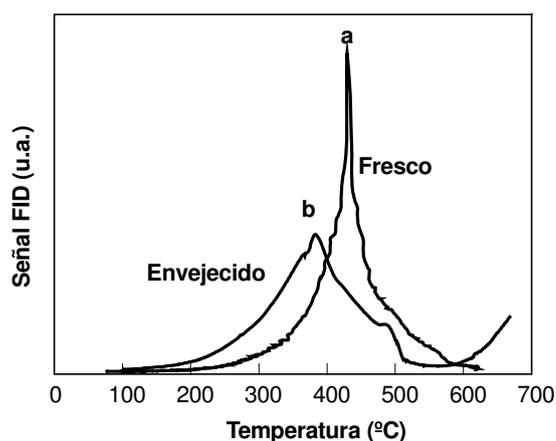
Los perfiles de TPO de las distintas mezclas no se encuentran en escala para poder visualizar claramente en un mismo gráfico tanto las mezclas 5:1 como las mezclas 20:1. El desplazamiento de los perfiles de TPO, observado para el catalizador KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hacia mayores temperaturas al aumentar la relación catalizador:hollín (Figura 4) es consistente con el mayor consumo de oxígeno para las mezclas con mayor proporción de hollín. Esto es así ya que en todas las experiencias se ha cargado la misma cantidad de mezcla. Por lo tanto, para la menor relación catalizador:hollín se está cargando mayor cantidad de hollín, y habrá mayor consumo de oxígeno, disminuyendo su presión parcial y por lo tanto desplazándose el perfil hacia mayores temperaturas. En cambio, no resulta consistente el desplazamiento de los perfiles de TPO hacia menores temperaturas con la disminución de la relación catalizador:hollín, como se observó en el caso del catalizador KOH/CeO<sub>2</sub> (Figura 3). En el Capítulo 3 se advirtió que, en caso de que la reacción se dispare, la temperatura medida por la termocupla no será igual a la temperatura real del lecho catalítico. Esto se puede verificar, comparando los desplazamientos de los perfiles de DSC (Figura 1) y TPO (Figura 3,) para las distintas relaciones catalizador:hollín. En el perfil de DSC, se observa que, al aumentar la relación catalizador:hollín, el perfil se desplaza hacia mayores temperaturas, contrariamente a lo que se observó mediante TPO, y confirmando el hecho de que, en caso de ocurrir el disparo de la reacción, las temperaturas registradas en la experiencia de TPO no corresponden a las temperaturas reales del sistema reaccionante.

En este momento cabe recordar las experiencias de DSC que se mostraron en el capítulo anterior (5.3.1). Al realizar la misma experiencia de DSC con el catalizador

$\text{K}(\text{OH})/\text{La}_2\text{O}_3$ , se observó la evolución de un pico endotérmico con un máximo de absorción de calor a  $380^\circ\text{C}$ , y que fue atribuido a la descomposición del  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Esta evolución endotérmica se está llevando a cabo en el mismo rango de temperaturas en que ocurre la combustión exotérmica del hollín. Consecuentemente, la cantidad total de calor liberado durante la combustión (calor de reacción menos calor de cambios de fase) será menor en el caso del  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  en comparación con el  $\text{K}/\text{CeO}_2$ , el cual no sufre ningún proceso endotérmico en este rango de temperatura, tal como se observó en los perfiles de DSC hasta  $600^\circ\text{C}$ . Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, el disparo de la reacción se produce por la alta velocidad relativa con que evoluciona el calor total. Es decir que, aún para una misma cantidad total de calor liberado, la forma en que se distribuyan en el tiempo (temperatura) los diferentes procesos exotérmicos y endotérmicos será decisiva para que la reacción se dispare o no. No se tendrá el mismo resultado de temperatura máxima si una misma evolución endotérmica tiene lugar con un máximo a  $380^\circ\text{C}$  o un máximo a  $450^\circ\text{C}$ . La cantidad de calor liberado en ambos casos sería la misma, sin embargo, en un caso el proceso endotérmico puede estar ocurriendo en simultáneo con el proceso exotérmico, y en el otro antes o después del mismo, con lo cual no se atempera el fenómeno y se tiene como resultado un importante aumento de temperatura.

Por otra parte, el hecho de que el  $\text{K}/\text{CeO}_2$  queme el hollín dando lugar a un único máximo en el perfil de TPO, y a la misma temperatura a la cual el  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  quema sólo una fracción del hollín, demuestra que la combustión se lleva a cabo más rápidamente sobre el  $\text{K}/\text{CeO}_2$  que sobre el  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ . Consecuentemente, la liberación del calor de combustión también será más rápida sobre el  $\text{K}/\text{CeO}_2$  que sobre el  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ . Este hecho es consistente con que el perfil de DSC del  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$  es más ancho que el del  $\text{K}/\text{CeO}_2$  como puede observarse en las Figuras 1 y 2 respectivamente.

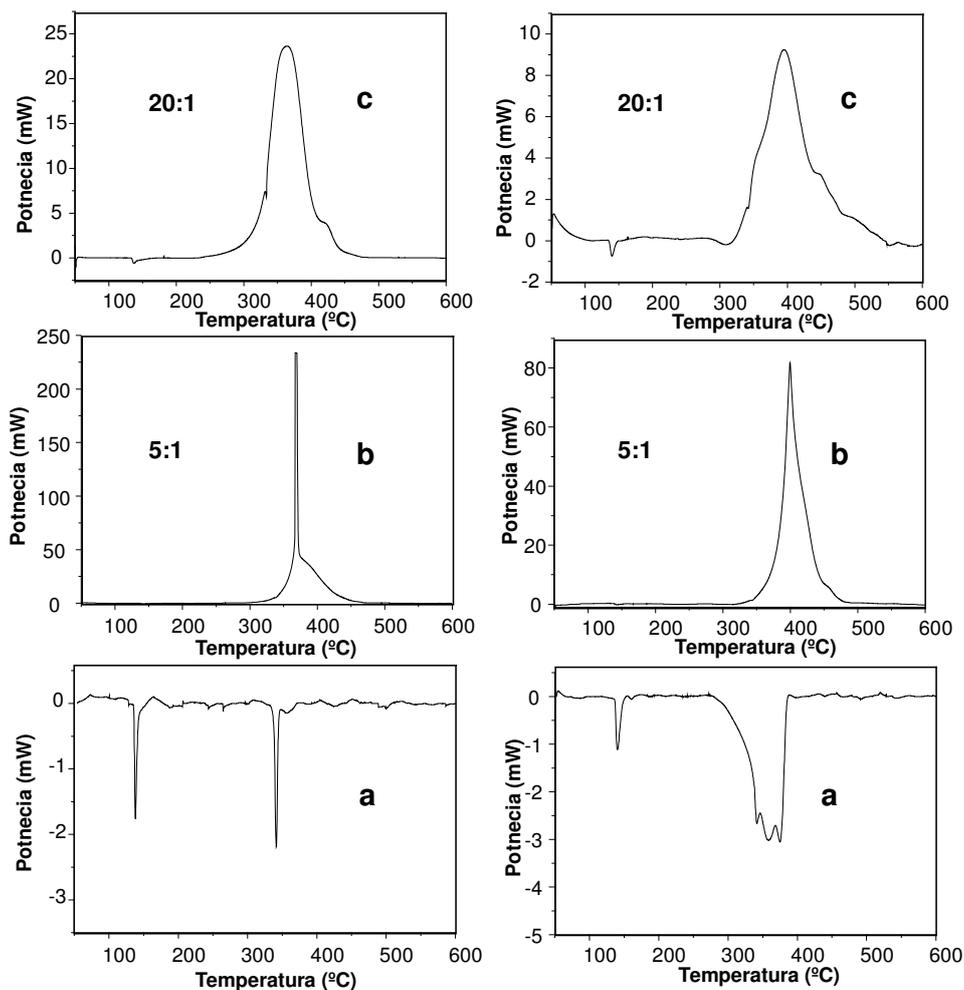
En la Figura 5 se muestran los perfiles de TPO realizados a partir de la misma mezcla 5:1 del catalizador  $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ , pero en diferentes tiempos. Es decir, que los ensayos de TPO se llevaron a cabo con la mezcla de catalizador fresco y con la mezcla de catalizador envejecido. Al envejecer, el catalizador presenta una mayor proporción de  $\text{La}(\text{OH})_3$  (respecto de compuestos tipo carbonato, como se vio en el capítulo anterior). A mayor cantidad de  $\text{La}(\text{OH})_3$  (catalizador envejecido) se observa un mayor efecto “amortiguador” del disparo: el perfil es más ancho y bajo, y la distribución de calor será también más ancha.



**Fig. 5** Perfiles de TPO del catalizador KOH/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezclado con hollín (5:1) (a) fresco y (b) envejecido

Si bien, el perfil de TPO no brinda información directa sobre las evoluciones energéticas como lo hace el perfil de DSC, puede dar una idea acerca de cómo será la distribución de calor. Esto es así, ya que, los calores evolucionados que se observaron en las experiencias de combustión fueron mucho mayores que los calores evolucionados en las experiencias en que se cargó catalizador sin hollín.

También se realizaron experiencias de combustión con catalizadores K/CeO<sub>2</sub> y K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de KNO<sub>3</sub>. Las Figuras 6 y 7 muestran los perfiles de DSC obtenidos con las mezclas 5:1, 20:1 y con el catalizador solo. Para poder visualizar los perfiles en una misma figura, los mismos no se presentaron en la misma escala (observar los valores de las ordenadas para cada curva). Nuevamente, se puede observar que, el disparo de la reacción ocurre con el catalizador K/CeO<sub>2</sub> y no ocurre con el catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comparando estos perfiles con los obtenidos con los catalizadores preparados a partir de KOH (Figuras 1 y 2), se puede observar que las curvas de DSC son más esbeltas para los catalizadores preparados a partir de KNO<sub>3</sub>. Con respecto a los perfiles de los catalizadores (sin hollín), se pueden observar las evoluciones debido a la descomposición del La(OH)<sub>3</sub> en torno a los 380°C, como ya se discutió antes, y también, se observa una evolución alrededor de 340°C, y que aparece tanto en el perfil del K/CeO<sub>2</sub>

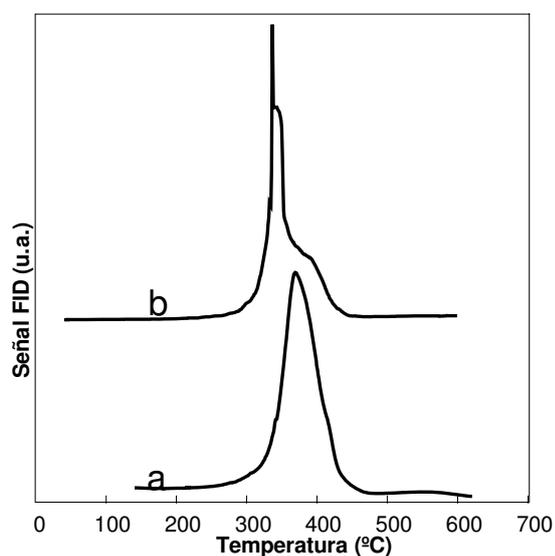


**Fig. 6** Perfiles de DSC para mezclas 20:1 (c), 5:1 (b) y catalizador solo: K/CeO<sub>2</sub> (a)

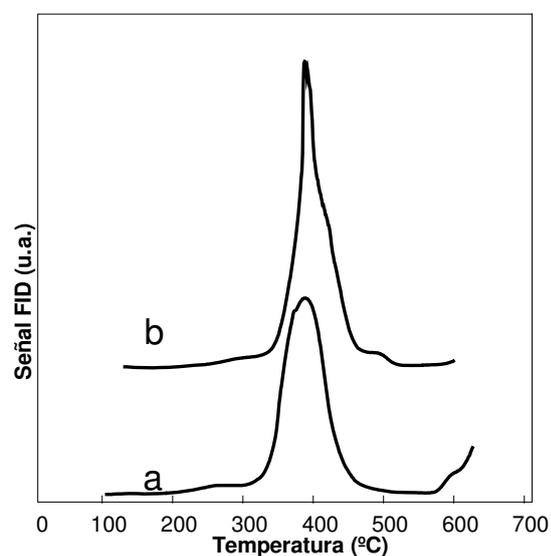
**Fig. 7** Perfiles de DSC para mezclas 20:1 (c), 5:1 (b) y catalizador solo: K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a)

como en el perfil del K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El KNO<sub>3</sub> funde a 344°C, por lo tanto esta evolución se asigna a la fusión del KNO<sub>3</sub>. Este pico alrededor de 340°C no se observó al preparar los catalizadores con KOH. La evolución observada a menos de 150°C se asigna a la desorción de agua. Al observar la evolución endotérmica correspondiente a la fusión del KNO<sub>3</sub>, se podría pensar que la misma podría llegar a tener un rol similar al rol del La(OH)<sub>3</sub>, en cuanto a evitar el disparo de la reacción al usar K/CeO<sub>2</sub>. Sin embargo, al menos en este caso, eso no ocurre, ya sea porque el catalizador K/CeO<sub>2</sub> es más activo que el K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o porque el máximo de dicha evolución endotérmica (fusión del KNO<sub>3</sub>) se encuentra más alejado del máximo de velocidad de reacción, con respecto a la descomposición del La(OH)<sub>3</sub>, o bien por ambos factores actuando juntos.

En las Figuras 8 y 9 se muestran los perfiles de TPO correspondientes a las experiencias de las Figuras 6 y 7 respectivamente.



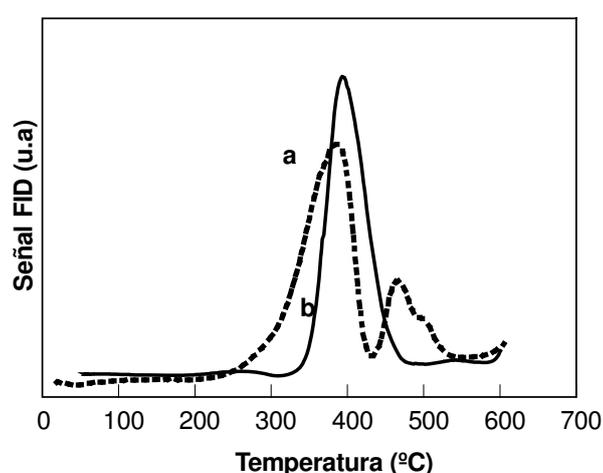
**Fig. 8** Perfiles de TPO para mezclas 5:1 (b) y 20:1 (a); catalizador  $K/CeO_2$ .



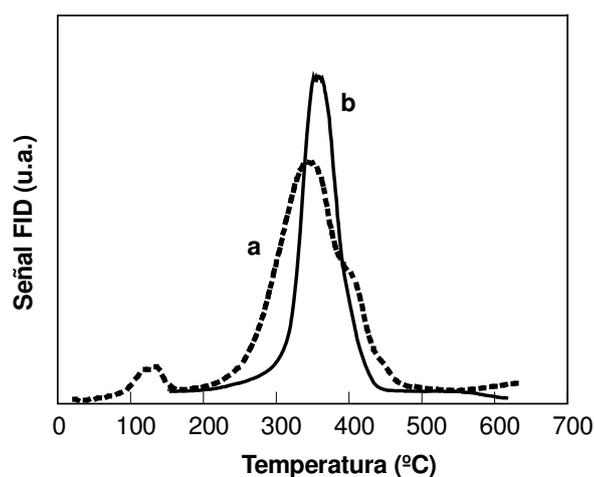
**Fig. 9** Perfiles de TPO para mezclas 5:1 (b) y 20:1 (a), catalizador  $K/La_2O_3$ .

En el perfil de la mezcla 5:1 del  $K/CeO_2$  se puede observar la forma del pico característica del proceso de disparo (la misma forma observada en el perfil de DSC). Esto confirma lo que se mencionó antes, acerca de que es posible, con la técnica de TPO, tener información certera acerca de la ocurrencia o no del disparo de la reacción. En las Figuras 8 y 9 también se puede observar que los perfiles de TPO para las mezclas 5:1 de los catalizadores  $K/CeO_2$  y  $K/La_2O_3$  son mucho más esbeltos que los correspondientes a los catalizadores preparados a partir de KOH (comparar Figuras 8 y 9 con 3 y 4). Esta observación no es menor, ya que podría significar que, será más probable que la reacción se dispare al utilizar un catalizador preparado a partir de  $KNO_3$  que a partir de KOH. La Figura 10 muestra los perfiles de TPO para dos catalizadores frescos  $K/La_2O_3$  preparados a partir de KOH y de  $KNO_3$ . En la Figura 10 se puede observar que el perfil de TPO para el catalizador preparado a partir de KOH es más ancho y bajo que el perfil correspondiente al catalizador preparado a partir de  $KNO_3$ . Observar que la reacción de combustión comienza a menor temperatura con el  $KOH/La_2O_3$ , y que por lo tanto a la temperatura del máximo, la velocidad de reacción será menor, por la menor cantidad de carbón residual.

Consecuentemente, el perfil de evolución de calor también será más suave, y es de esperar que sea más difícil el disparo de la reacción con el catalizador preparado a partir de KOH. Se realizó el mismo análisis con el catalizador K/CeO<sub>2</sub>. En la Figura 11 se muestran los perfiles de TPO para los catalizadores preparados a partir de KOH y de KNO<sub>3</sub>. Con los catalizadores K/CeO<sub>2</sub> se observa el mismo efecto que con los catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es decir que los catalizadores preparados a partir de KOH presentan un perfil de TPO más suave que aquellos preparados a partir de KNO<sub>3</sub>, y es de esperar que el disparo de la reacción sea menos probable con los catalizadores preparados a partir de KOH.



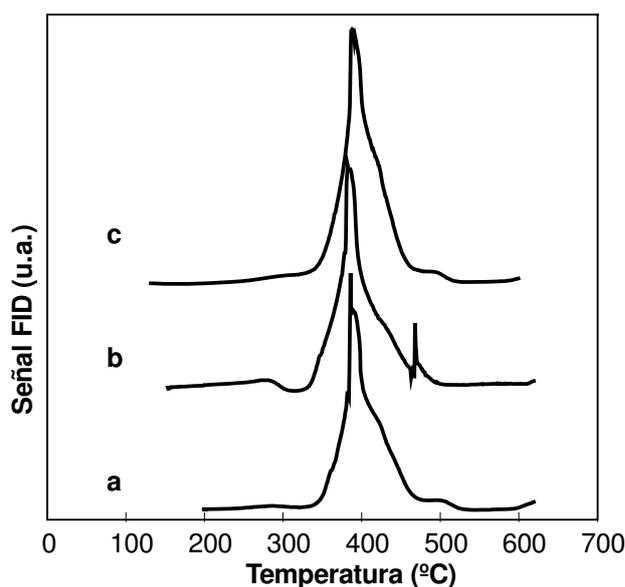
**Fig. 10** Perfiles de TPO de mezclas 20:1 de catalizadores K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de (a) KOH y (b) KNO<sub>3</sub>



**Fig.11** Perfiles de TPO de mezclas 20:1 de catalizadores K/CeO<sub>2</sub> preparados a partir de (a) KOH y (b) KNO<sub>3</sub>.

Estos resultados obtenidos tanto para el  $\text{K/CeO}_2$  como para el  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  son consistentes con los resultados observados en las experiencias de DSC (Figuras 6 y 7) en donde los perfiles de los catalizadores preparados a partir de  $\text{KNO}_3$  fueron más esbeltos que aquellos obtenidos con los catalizadores preparados a partir de  $\text{KOH}$  (Figuras 1 y 2).

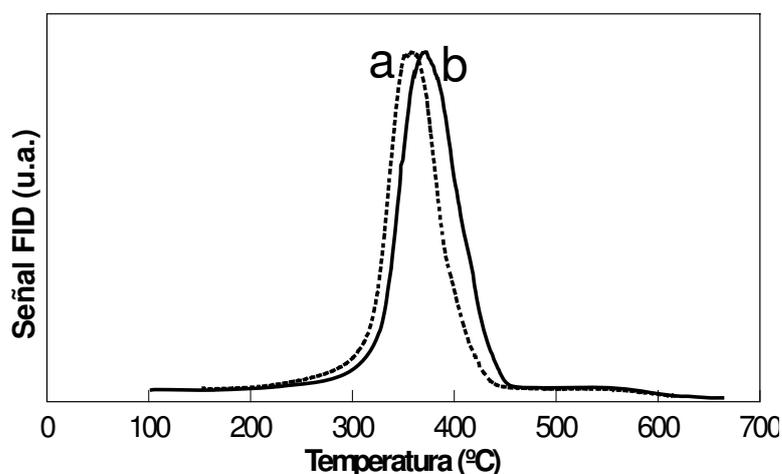
Las experiencias mostradas en la Figura 12 nos brindan alguna evidencia más acerca de la influencia del  $\text{La(OH)}_3$  en la “amortiguación” del disparo. En la Figura 12 se muestran los perfiles de TPO para la mezcla 5:1 del catalizador  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  preparado a partir de  $\text{KNO}_3$ . La mezcla catalizador-hollín utilizada fue la misma en todos los casos, pero los ensayos de TPO se realizaron, en un caso 15 días después de la preparación del catalizador con carrier seco, en otro caso 15 días después de la preparación del catalizador con carrier húmedo y en el otro caso 3 meses después de la preparación. En primer lugar se puede observar que al introducir agua en el carrier, el perfil de TPO se ensancha. Este efecto de ensanchamiento, puede interpretarse en función de la discusión previa, teniendo en cuenta que se formará mayor cantidad de  $\text{La(OH)}_3$  en el catalizador, a partir del agua introducida junto con el carrier. Si bien la mezcla no experimenta disparo aún con carrier seco (Figura 12a), la formación extra de  $\text{La(OH)}_3$  con el carrier húmedo contribuye aún más a la



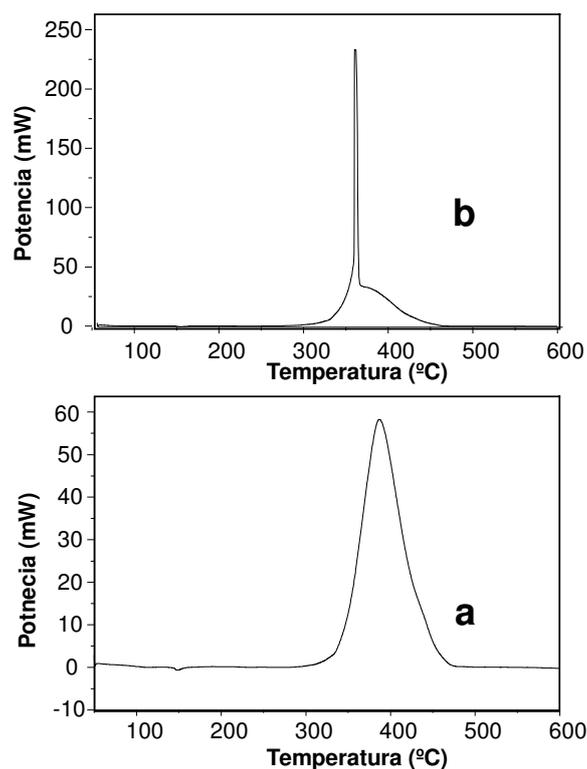
**Fig. 12** Perfiles de TPO para el catalizador  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  (5:1). (a) catalizador fresco, carrier seco; (b) catalizador fresco, carrier húmedo y (c) catalizador envejecido

“amortiguación” del disparo de la reacción (Figura 12b). Luego, el perfil correspondiente al catalizador envejecido (Figura 12c) es similar al perfil obtenido al usar carrier húmedo (recordar que el catalizador envejecido presenta una gran cantidad de  $\text{La}(\text{OH})_3$ ). Esto confirmaría una vez más, la acción “amortiguante” del  $\text{La}(\text{OH})_3$  en el disparo de la reacción.

La Figura 13 muestra los perfiles de TPO correspondientes a las mezclas de dos catalizadores  $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$  con hollín en proporción 20:1. Los catalizadores fueron preparados de igual manera. Uno de ellos resultó ser extraordinariamente activo, con un máximo en el perfil de TPO a  $351^\circ\text{C}$ . El otro mostró un máximo a  $369^\circ\text{C}$  (que es la temperatura del máximo esperada y repetitiva para ese catalizador con esa composición). Ambos presentaron la misma fase de DRX ( $\text{CeO}_2$ ), las mismas señales de IR ( $1385\text{ cm}^{-1}$  y  $825\text{ cm}^{-1}$ , ambas correspondientes al  $\text{KNO}_3$ ) (Tabla 6.1) y el mismo nivel de interacción con  $\text{CO}_2$  en experiencias de pulsos de  $\text{CO}_2$  a  $400^\circ\text{C}$ . Comparando los perfiles de DSC para las mezclas 5:1 de estos catalizadores (Figura 14) se puede observar que el catalizador que resultó ser más activo (fuera de lo normal) no experimentó disparo de la reacción, mientras que el otro catalizador sí lo hizo. Por alguna razón, y debido al método de preparación utilizado, el catalizador que presentó un máximo de TPO en  $351^\circ\text{C}$  (el que no experimenta disparo) resultó ser sólo un poco más activo de lo habitual (el máximo habitual está alrededor de  $370^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, este leve desplazamiento del perfil de TPO hacia menores temperaturas hace que la velocidad máxima de la combustión ocurra bien cerca (



**Fig 13** Perfiles de TPO de catalizadores  $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$  mezclados con hollín (20:1)



**Fig 14** Perfiles de DSC de catalizadores  $\text{KNO}_3/\text{CeO}_2$  mezclados con hollín (5:1)

casi en simultáneo) con la fusión endotérmica de  $\text{KNO}_3$  que ocurre con un máximo del perfil de DSC alrededor de los  $340^\circ\text{C}$ . Entonces, se estaría en la misma condición en que se encuentra el  $\text{K/La}_2\text{O}_3$ , en donde el máximo de la velocidad de combustión se produce en simultáneo con la descomposición de  $\text{La}(\text{OH})_3$ . En cambio, en el otro catalizador (máximo de TPO en  $369^\circ\text{C}$ ) al estar desplazados los perfiles de TPO y consecuentemente de DSC, hacia mayores temperaturas con respecto al primer catalizador, el calor liberado durante el transcurso de la combustión ya no se ve amortiguado por el calor absorbido durante la fusión del  $\text{KNO}_3$ , que ya ocurrió a menores temperaturas. Consecuentemente, la reacción no se dispara.

La Tabla 6.1 muestra la caracterización de los catalizadores usados en las experiencias arriba mencionadas.

**Tabla 6.1.** Fases encontradas en los catalizadores usados en las experiencias de TPO y de DSC

Catalizador	DRX	IR
KOH/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La(OH) <sub>3</sub> La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	La(OH) <sub>3</sub> La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
KNO <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La(OH) <sub>3</sub> La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Trazas de KNO <sub>3</sub>	La(OH) <sub>3</sub> La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> KNO <sub>3</sub>
KOH/CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	
KNO <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (no se dispara)	CeO <sub>2</sub> , KNO <sub>3</sub> (trazas)	KNO <sub>3</sub>
KNO <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (se dispara)	CeO <sub>2</sub> , KNO <sub>3</sub> (trazas)	KNO <sub>3</sub>
KNO <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> envejecido	CeO <sub>2</sub> , KNO <sub>3</sub> (trazas)	KNO <sub>3</sub>

## 6.4 Conclusiones

En base a las experiencias realizadas con ambos catalizadores, se observa una tendencia general a que el disparo de la reacción, que se produce en condiciones en que existe una gran proporción de hollín en contacto con el catalizador ocurra en presencia de K/CeO<sub>2</sub> y no ocurra en presencia de K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un primer aspecto a destacar es el hecho de que, si bien ambos catalizadores poseen cinéticas intrínsecas (a temperaturas cercanas a las que se produce el disparo) similares, esa pequeña diferencia de actividades y fundamentalmente la coexistencia de procesos endotérmicos, es determinante en cuanto al disparo de la reacción. A medida que transcurre la combustión en presencia de K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, también ocurre la descomposición de La(OH)<sub>3</sub> (con un máximo alrededor de 380°C). Esta evolución endotérmica, consume parte del calor liberado durante la combustión del hollín. Aún cuando el calor consumido para la descomposición del La(OH)<sub>3</sub> es más pequeño que el calor liberado durante la combustión, es suficiente para atemperar el sistema. El hecho de que una evolución endotérmica a temperaturas cercanas a las que ocurre el disparo de la reacción evite la ocurrencia del mismo, se pudo verificar con un caso de catalizador K/CeO<sub>2</sub> extraordinariamente activo, en donde la fusión del KNO<sub>3</sub> cumplió el mismo rol del La(OH)<sub>3</sub> (disminuir el calor total liberado a temperaturas donde la reacción comenzaba a acelerarse en forma descontrolada). Esta propiedad resulta de gran importancia en

condiciones en que, eventualmente, se acumule una gran cantidad de hollín sobre el filtro catalítico produciendo el disparo de la reacción o “runaway”. Frente a una situación de este tipo, el filtro con catalizador  $\text{K/CeO}_2$  podría fallar, mientras que el filtro con catalizador  $\text{K/La}_2\text{O}_3$ , podría amortiguar el disparo de la reacción de combustión, evitando la falla del filtro y aumentando la vida útil del mismo.

Otra observación importante, es que el eventual disparo de la reacción no se ve influenciado solamente por la cantidad neta de calor liberado, sino que también por la forma en que se distribuye ese calor en el tiempo. Esto se ve claramente al comparar los perfiles de DSC y de TPO para catalizadores preparados a partir de  $\text{KNO}_3$  y de  $\text{KOH}$ . Si bien los catalizadores  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  nunca experimentaron disparo, se pudo observar (perfiles de DSC y de TPO) que el  $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  estuvo más cerca de experimentar disparo que el  $\text{KOH/La}_2\text{O}_3$  (con una forma más suave de ambos tipos de perfiles). También se observó esta forma más suave de los perfiles al preparar los catalizadores  $\text{K/CeO}_2$  a partir de  $\text{KOH}$ . Sin embargo, los catalizadores  $\text{K/CeO}_2$  aún preparados a partir de  $\text{KOH}$  experimentan disparo.

Se resume el capítulo recalcando que, el disparo de la reacción estará determinado por la velocidad de liberación de calor neto a temperaturas cercanas al máximo, la cual está relacionada con la cantidad de calor liberado (influenciada por cambios de fase) y con la velocidad de liberación de calor de combustión (influenciada por la velocidad de reacción). Frente a condiciones de un eventual disparo de la reacción, el  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  podría evitarlo mientras que el  $\text{K/CeO}_2$  no.

## **CAPÍTULO 7**

### **CONCLUSIONES Y PROYECCIONES FUTURAS**

En esta tesis se estudiaron dos catalizadores que resultaron ser activos para la combustión del hollín. Ambos catalizadores presentan máximos de combustión a temperaturas inferiores a las temperaturas de trabajo para motores de carga pesada y similares a las temperaturas de trabajo para motores de carga liviana. A continuación, se resumen las principales observaciones y conclusiones de este estudio, algunas cuestiones específicas que surgieron en el desarrollo de la tesis y que necesitan trabajos de investigación adicional para ser respondidas, y por último, líneas de investigación que pueden ser encaradas en función de los resultados aquí reportados.

#### **CONCLUSIONES**

##### ***-Acerca del catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> fresco***

Se mostró que existe un rango de relaciones de concentraciones superficiales K/Ce que conduce a una actividad para la combustión de hollín máxima, es decir, existe una relación K/Ce (o un rango de relaciones) que optimizan el comportamiento catalítico, desde el punto de vista de la actividad.

También se mostró que hay correlación entre actividad y capacidad de interaccionar con el CO<sub>2</sub>. Esto sería consistente con el mecanismo propuesto, en donde la reacción de combustión de hollín se lleva a cabo mediante intermediarios tipo carbonato. Esta interacción con el CO<sub>2</sub> podría estar relacionada con el K o bien con K y CeO<sub>2</sub> actuando de manera sinérgica.

La selectividad a CO<sub>2</sub> del catalizador Ba(22)K(7)/CeO<sub>2</sub> es excelente, presentando valores de aproximadamente 99% en el rango de temperaturas de reacción.

##### ***-Acerca de la estabilidad del catalizador BaK/CeO<sub>2</sub>***

El catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> es estable frente a tratamientos térmicos de hasta 830°C. Para mayores temperaturas de tratamiento (850°C), el catalizador se desactiva. Las causas de desactivación son: pérdida de K por volatilización y formación de una estructura perovskita BaCeO<sub>3</sub>, la cual disminuye la disponibilidad en la superficie del CeO<sub>2</sub> con sus propiedades rédox. Ambas pérdidas conducen a un desbalance de las funciones catalíticas.

Frente a aire húmedo a 400°C, el catalizador es estable. Aunque el catalizador calcinado a 800°C y tratado en aire húmedo a 800°C se desactiva. Las causas de la desactivación son para tratamientos más cortos (30 horas) la pérdida superficial de K, y en tratamientos más largos (90 horas), una profunda reorganización superficial (cambio de relaciones Ba/Ce, O/Ce, K/Ce), que conduce a un desbalance de las funciones catalíticas (elevada relación K/Ce).

Los ensayos de simulación de arranque en frío (tratamiento en agua líquida a temperatura ambiente) fueron muy promisorios, ya que el catalizador presentó una leve desactivación teniendo en cuenta la severidad del tratamiento. La pérdida de actividad fue ocasionada probablemente por una eliminación selectiva de K en la superficie externa del catalizador.

Luego de tratar al catalizador durante 2 horas en flujo de 10% de CO<sub>2</sub> y aprox. 3% de H<sub>2</sub>O el catalizador no se desactiva. Además, el catalizador presenta buena actividad en presencia de aproximadamente 12% de agua en el gas carrier y en presencia de 10% de CO<sub>2</sub> en el gas carrier.

En presencia de altas velocidades espaciales de SO<sub>2</sub> (altos caudales y altas concentraciones) el catalizador se desactiva con formación de sulfatos de bario, de potasio y de cerio. Los motivos de la desactivación son la pérdida de las funciones del K (movilidad) y la pérdida de la propiedad “buffer de O” que presenta el CeO<sub>2</sub>. A su vez, se pierde la capacidad de formar intermediarios tipo carbonato, la cual podría estar relacionada con el K o con la presencia de K y CeO<sub>2</sub> actuando sinérgicamente.

Con respecto a los intentos de regeneración, ninguno de los intentos resultó satisfactorio: reducción con H<sub>2</sub> diluido, agregado de Pt para mejorar las propiedades de reducibilidad y agregado de Ni para actuar como trampa de SO<sub>2</sub>.

#### ***-Acerca de la interacción del catalizador con NO<sub>x</sub>***

El catalizador BaK/CeO<sub>2</sub> interacciona con NO<sub>x</sub> formando nitratos de bario y de potasio. Estos nitratos son estables en atmósfera de NO<sub>x</sub> y en He, al menos hasta 490°C.

La presencia de bajas concentraciones de NO<sub>x</sub> (0.5% NO y 1-5% de O<sub>2</sub>) conduce a una mejora en la actividad de catalizadores BaK/CeO<sub>2</sub> para la combustión de hollín. Este efecto es más pronunciado en presencia de un metal noble, como el Pt ya que el mismo acelera la formación de nitratos, que contribuyen a la oxidación del hollín reaccionando

con el mismo.

Cuando el Ba,K/CeO<sub>2</sub> es sulfatado, tanto el Ba como el K forman los respectivos sulfatos, pero queda cierta cantidad de BaCO<sub>3</sub>. El BaSO<sub>4</sub> no puede ser convertido nuevamente en carbonato o nitrato, pero en el sólido Ba,K/CeO<sub>2</sub> sulfatado, el K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se convierte a KNO<sub>3</sub> cuando es expuesto a la alimentación conteniendo NO<sub>x</sub>. Esto es debido a la reacción  $K_2SO_4 (s) + Ba(NO_3)_2 (s) \rightarrow 2KNO_3 (s) + BaSO_4 (s)$  que está termodinámicamente favorecida, a diferencia de la reacción  $K_2SO_4 (s) + 2NO (g) + O_2 (g) \rightarrow 2KNO_3 (s) + SO_2 (g)$ . Debido a esto, el catalizador Ba,K/CeO<sub>2</sub> sulfatado es reactivado en presencia de NO<sub>x</sub>.

#### ***-Acerca del agregado de Co***

La mezcla NO + O<sub>2</sub> interacciona fuertemente con BaK/CeO<sub>2</sub> a través de la formación de especies nitrato de bario y de potasio, que son estables en atmósfera de He hasta 490°C. Estas especies de NO<sub>2</sub> superficiales migran al interior del sólido formando nitratos volumétricos. Cuando el Co es incorporado al sistema (catalizador BaKCo/CeO<sub>2</sub>) los nitratos se vuelven inestables a aproximadamente 370°C, bajo atmósfera de NO + O<sub>2</sub> y bajo atmósfera de He. En el catalizador BaKCo/CeO<sub>2</sub> se detectó la formación de la perovskita BaCoO<sub>2.93</sub>. Esta perovskita sería la responsable de la inestabilidad de las especies nitrato, debido a la formación de especies nitrato unidas por el N (O-Ba--NO<sub>2</sub>), donde el NO<sub>2</sub> actúa como base de Lewis. Estas especies nitrato se reducen fácilmente en atmósfera reductora, haciendo este sistema muy interesante para ser usado como una trampa catalítica de NO<sub>x</sub>.

#### ***-Acerca del mecanismo de reacción del catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***

De acuerdo a los datos experimentales obtenidos, se propuso un mecanismo para la combustión de hollín que explica la existencia de dos máximos de combustión en el perfil de TPO del catalizador K/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Teniendo en cuenta este mecanismo la combustión del hollín comienza en sitios en los que se encuentra el K en contacto con el lantano bajo una forma no carbonatada (por ejemplo, en el caso en que el catalizador no esté o haya estado en contacto con NO<sub>x</sub>, el lantano se encontrará bajo la forma de La(OH)<sub>3</sub> o de LaO(OH)). El lantano podría formar un intermediario de reacción tipo carbonato, a partir del C del hollín y de oxígeno. El potasio podría estar modificando las propiedades electrónicas del lantano, aumentando la basicidad del mismo. Por otra parte, la movilidad

del potasio ayuda a generar los sitios activos donde se encuentra el hollín en contacto con el lantano. Por otro lado, el potasio también interviene en la formación de intermediarios de reacción tipo carbonato. Con las técnicas empleadas no es posible conocer la naturaleza exacta del intermediario de reacción, pero es indudable el hecho de que el K está influyendo en la formación de este intermediario, ya sea directamente (por formación de un compuesto tipo carbonato) o indirectamente (al favorecer la formación de dicho intermediario, por modificación de las propiedades del lantano).

Durante el transcurso de la reacción, el  $\text{CO}_2$  liberado como producto de la combustión del hollín se va adsorbiendo paulatinamente sobre el soporte formando un *compuesto estable* tipo carbonato de lantano que va cubriendo la superficie del soporte. Al cubrirse totalmente la superficie ya no quedan sitios de reacción K-La (La no carbonatado), lo que conduce a un catalizador levemente menos activo. El hollín remanente termina de quemarse en sitios aislados de K.

#### ***-Acerca de la estabilidad del catalizador $\text{K/La}_2\text{O}_3$***

Los catalizadores preparados a partir de  $\text{KNO}_3$  son estables en el tiempo (de almacenamiento), a diferencia de los catalizadores preparados a partir de KOH. Los cambios en actividad que sufren los catalizadores preparados a partir de KOH, se deben a que en estos últimos, la adsorción y eventual absorción de  $\text{CO}_2$  formando compuestos tipo carbonato que desactivan al catalizador está fuertemente favorecida, por la presencia de grupos hidroxilos superficiales. En cambio, esta adsorción de  $\text{CO}_2$  no está tan favorecida en presencia de grupos nitrato superficiales. Por este motivo, la actividad de los catalizadores preparados a partir de  $\text{KNO}_3$  no cambia en el tiempo.

El tratamiento en  $\text{NO}_x$  de los catalizadores  $\text{KOH/La}_2\text{O}_3$  conduce a la formación de nitratos superficiales e incluso volumétricos, y debido a esto, los catalizadores presentan un único máximo en el perfil de TPO, por la misma razón explicada en el párrafo anterior.

La menor capacidad de interacción con  $\text{CO}_2$  que presentan los catalizadores al exponerse en flujo de  $\text{NO}_x$ , por un lado conduce a la no desactivación del mismo por formación de carbonatos estables, pero por otro lado, conduce también a que la formación del intermediario de reacción esté menos favorecida. Como resultado de esto último, la actividad a baja temperatura ( $\sim 380^\circ\text{C}$ ) de los catalizadores  $\text{KOH/La}_2\text{O}_3$ , ya sea tratados en  $\text{NO}_x$  o bien en flujo de  $\text{NO}_x$  es un poco menor que la actividad del catalizador que no ha

sido expuesto a  $\text{NO}_x$ . Sin embargo, todo el hollín termina de quemar dando origen a un único máximo en el perfil de TPO.

El catalizador  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  presenta una leve desactivación, luego de calcinarlo a  $800^\circ\text{C}$ , incluso, con una gran pérdida de K.

El tratamiento en aire húmedo a  $400^\circ\text{C}$  no provoca ningún cambio en la actividad del catalizador, así como tampoco la presencia de agua en el ambiente de reacción. Solamente la presencia de grandes cantidades de agua mojando el catalizador a temperatura ambiente condujo a la desactivación del mismo, seguramente, por una remoción de K de la superficie externa del catalizador.

La presencia de  $\text{CO}_2$  en el ambiente de reacción durante la experiencia de evaluación de actividad (TPO) no conduce a la desactivación del catalizador.

El catalizador se desactiva después de ser expuesto a una corriente de 1000 ppm de  $\text{SO}_2$  a  $400^\circ\text{C}$ . Con este tratamiento se forman  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ . Después de ser expuesto a una corriente de  $\text{NO}_x$  en el rango de temperaturas correspondiente a la combustión del hollín el catalizador experimenta descomposición de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , que ocurre a expensas de mayor formación de  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ . Después de tratamiento con  $\text{NO}_x$  del catalizador sulfatado, la actividad catalítica, no sólo se recupera prácticamente en forma completa, sino que además el perfil de TPO muestra un único máximo de combustión de hollín, en lugar de los dos máximos presentados en el catalizador fresco. Por otro lado, el tratamiento en  $\text{H}_2$  (TPR) posiblemente contribuiría a la descomposición del  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ . La combinación de ambos tratamientos en serie no mejora la actividad del catalizador. El tratamiento con  $\text{NO}_x$  recupera al potasio como un elemento activo. Por otra parte existe lantano no sulfatado luego del tratamiento con  $\text{SO}_2$ , en cantidad suficiente como para lograr la relación K/La necesaria para obtener el efecto sinérgico y por consiguiente una buena actividad, por lo que la reducción con  $\text{H}_2$ , mediante la cual se podría recuperar lantano como elemento activo, no aporta una mejora en la actividad. Es por esto que, el sólo tratamiento en  $\text{NO}_x$ , donde el potasio es recuperado como elemento activo, es suficiente para recuperar, e incluso mejorar la actividad catalítica.

#### ***-Acerca del disparo de la reacción***

En base a las experiencias realizadas con ambos catalizadores, se observa una tendencia general a que el disparo de la reacción ocurre en presencia de  $\text{K/CeO}_2$  y no

ocurre en presencia de  $K/La_2O_3$ . Si bien ambos catalizadores poseen cinéticas intrínsecas (a temperaturas cercanas a las que se produce el disparo) similares, esa pequeña diferencia de actividades y fundamentalmente la coexistencia de procesos endotérmicos (descomposición de  $La(OH)_3$ ), son determinantes en cuanto al disparo de la reacción. Aún cuando el calor consumido para la descomposición del  $La(OH)_3$  es más pequeño que el calor liberado durante la combustión, es suficiente para atemperar el sistema. Esta propiedad resulta de gran importancia en condiciones en que, eventualmente, se acumule una gran cantidad de hollín sobre el filtro catalítico produciendo el disparo de la reacción o “runaway”. Frente a una situación de este tipo, el filtro con catalizador  $K/CeO_2$  podría fallar, mientras que el filtro con catalizador  $K/La_2O_3$ , podría amortiguar el disparo de la reacción de combustión, evitando la falla del filtro y aumentando la vida útil del mismo.

### CUESTIONES PENDIENTES

A) Los catalizadores  $Ba(22)K(7)/CeO_2$  calcinados a  $400^\circ C$  y a  $800^\circ C$  mostraron diferente nivel de interacción con  $CO_2$  a pesar de presentar la misma actividad. Como se mencionó en su momento, probablemente esta diferencia se deba a la diferencia de superficies específicas entre ambos sólidos. Para verificar esto habría que realizar experiencias de Pulsos de  $CO_2$  cargando, en lugar de iguales masas, iguales cantidades de superficie específica para ambos sólidos.

B) Calcinar nuevamente el catalizador “lavado” (tratado en agua líquida) y evaluar su actividad. Si el  $K$  se redistribuye sobre la superficie catalítica con la calcinación, y el catalizador recupera actividad, se estaría entonces verificando que la causa de pérdida de actividad es la eliminación selectiva de  $K$  en la superficie externa del catalizador, y que luego, durante el tratamiento térmico, se redistribuye sobre la superficie.

C) Realizar tratamientos más prolongados del catalizador en  $CO_2$ , y evaluar su actividad, para verificar la posibilidad de reutilización del mismo. También con esta finalidad se podrían realizar ciclos de reacción consecutivos con el mismo catalizador.

D) Estudios de regeneración:

-Utilizar mayores concentraciones de  $H_2$ , o bien utilizar otro agente reductor.

-Repetir los ensayos de regeneración con un catalizador con menor contenido de  $Pt$ , ya que se mostró que el agregado de una alta carga del mismo desactiva al catalizador  $Ba(22)K(7)/CeO_2$ .

Las estrategias de regeneración deberían estar más bien dirigidas a la regeneración del Ba y del  $\text{CeO}_2$ . Esto es así ya que, como se mostró, en presencia de Ba no sulfatado y  $\text{NO}_x$ , la función K del catalizador se regenera continuamente a expensas de mayor formación de  $\text{BaSO}_4$ .

E) Realizar experiencias de adsorción y evaluación de actividad en presencia de  $\text{NO}_x$  y de  $\text{CO}_2$  para analizar la competencia de estos por los mismos sitios básicos del catalizador y los consecuentes cambios de actividad.

F) Respecto del mecanismo de reacción en los catalizadores soportados en lantano, para aportar evidencias adicionales que soporten esta propuesta, se debe realizar un estudio adicional al presentado en esta tesis, incluyendo determinaciones de actividad y de caracterización.

G) En los catalizadores soportados en  $\text{La}_2\text{O}_3$ , realizar experiencias de adsorción y evaluación de actividad en presencia de  $\text{NO}_x$  y de  $\text{CO}_2$  para analizar la competencia de estos por los mismos sitios básicos del catalizador y los consecuentes cambios de actividad.

## PROYECCIÓN FUTURA

Los estudios realizados permitieron obtener conclusiones importantes respecto de la reacción de combustión catalítica de hollín, específicamente con dos sistemas catalíticos. La buena actividad, y un buen comportamiento respecto de la estabilidad, justifica que estos sistemas catalíticos sean ensayados en una etapa posterior, soportándolos en filtros catalíticos o espumas cerámicas, y ensayados en bancos de prueba en condiciones reales. Esto implica abordar la problemática de la deposición de estos óxidos en los soportes adecuados, y su posterior ensayo a escala de laboratorio y bancos de prueba.

Por otro lado, y en cuestiones más básicas, es necesario seguir avanzando en el entendimiento de los mecanismos de reacción, para lo cual se debe diseñar y ejecutar nuevas experiencias, agregando técnicas experimentales no usadas en el presente estudio.

# ANEXO I

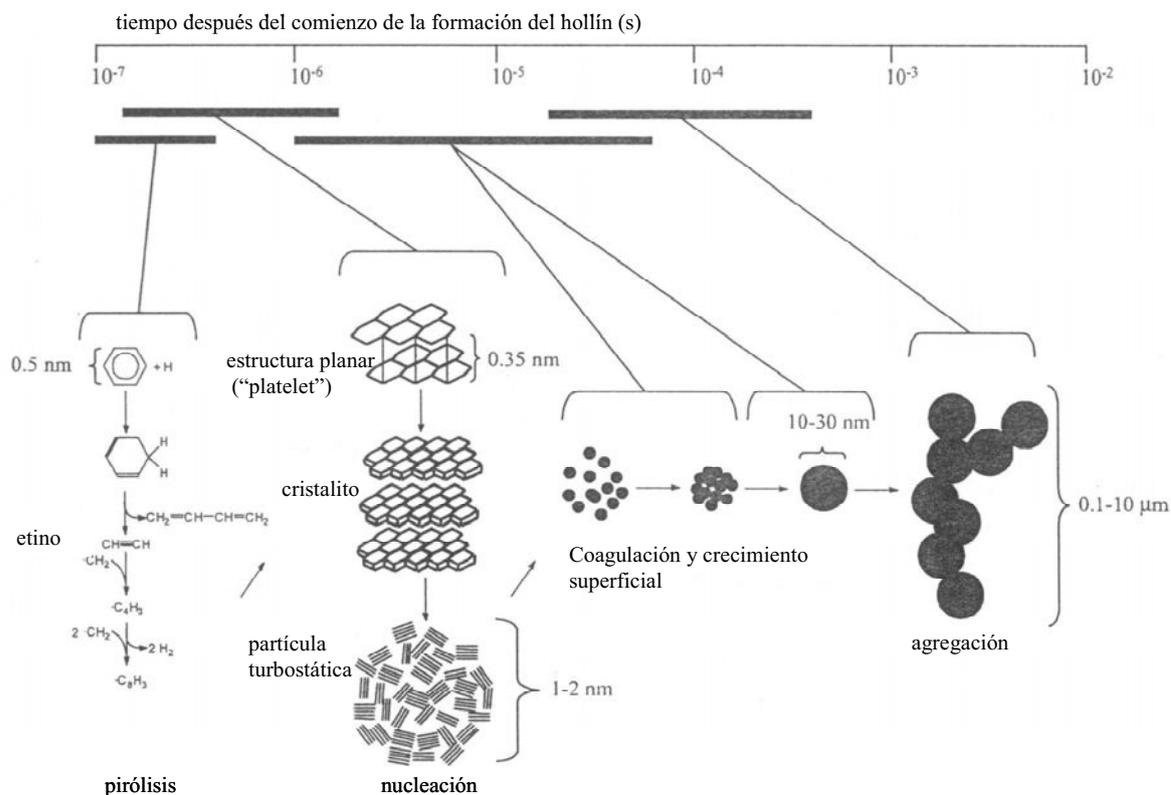
## CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL PARTICULADO

El hollín de diesel puede ser concebido como un material carbonoso, con una alta relación hidrógeno-carbón, conteniendo muchos defectos en una estructura tipo grafito (1). La composición de las partículas de hollín depende de la calidad del combustible, de la performance del motor y del modo de operación. Las características del motor que influyen en la composición del hollín son: carga del motor, velocidad y temperaturas.

### Formación del hollín

Smith (2) revisó los pasos fundamentales involucrados en la formación del particulado diesel. La Figura 1 resume los principales resultados. Como parte del proceso de combustión, el diesel es pulverizado en el cilindro a alta presión. Las gotas del diesel pulverizadas no se mezclan completamente a nivel molecular con el oxígeno que abunda, lo que resulta en combustión incompleta (3). El mecanismo de las especies reactivas es extremadamente complejo, y diferentes caminos conducen a estructuras policíclicas que son las estructuras de construcción de las partículas de hollín.

Uno de los principales caminos consiste en que ciertas moléculas del combustible se pirolizan en pequeñas moléculas no saturadas, donde el principal constituyente es el etino, el cual se polimeriza a polietileno para luego formar estructuras policíclicas. Estas estructuras policíclicas son llamadas *estructuras planares* o *platelets* y son, de hecho, pequeñas láminas tipo grafito las cuales se consideran como los bloques de construcción primarios de las partículas de hollín. Las estructuras planares se agrupan para formar *cristalitos*, los cuales luego se agrupan para formar *partículas turbostráticas*, como se ve en la Figura 1 (por definición una partícula turbostrática es una partícula donde los bloques de construcción (en este caso estructuras planares) están concentrados en una orientación azarosa alrededor del centro de la partícula (4)). El tamaño de las partículas aumenta debido a la *coagulación* de las partículas y del crecimiento superficial promovido por la adición de moléculas precursoras desde la fase gaseosa. El crecimiento superficial llena el espacio entre las partículas coaguladas, y debido a esto las partículas coaguladas



**Fig. 1:** Mecanismo esquemático de la formación de las partículas de hollín

permanecen esféricas. Ishiguro y col. (5) mostraron que el crecimiento superficial de las estructuras planares no las orienta en una manera turbostráctica, en cambio, son orientadas perpendicularmente al radio de la partícula, lo cual le da a la partícula de hollín una pared externa rígida, que es termodinámicamente más estable que el corazón interno turbostráctico. Cuando el crecimiento superficial se detiene, el crecimiento de las partículas esféricas se detiene. Estas partículas son luego llamadas partículas de hollín primarias. Esas partículas de hollín continúan uniéndose y forman *agregados tipo cadena*. Diferentes agregados pueden incluso unirse para formar grandes *aglomerados*.

Según Johnson y col. (6) el material particulado está compuesto primariamente de carbón e hidrocarburos resultantes de la combustión incompleta de combustible diesel y aceite lubricante. Las partículas de carbón elementales son esféricas con diámetros en el rango de 0.01 a 0.08 µm. Estas se combinan para formar aglomerados con diámetros aerodinámicos típicamente entre 0.1 y 1 µm. Más del 90% tienen un diámetro menor que 0.3 µm (7).

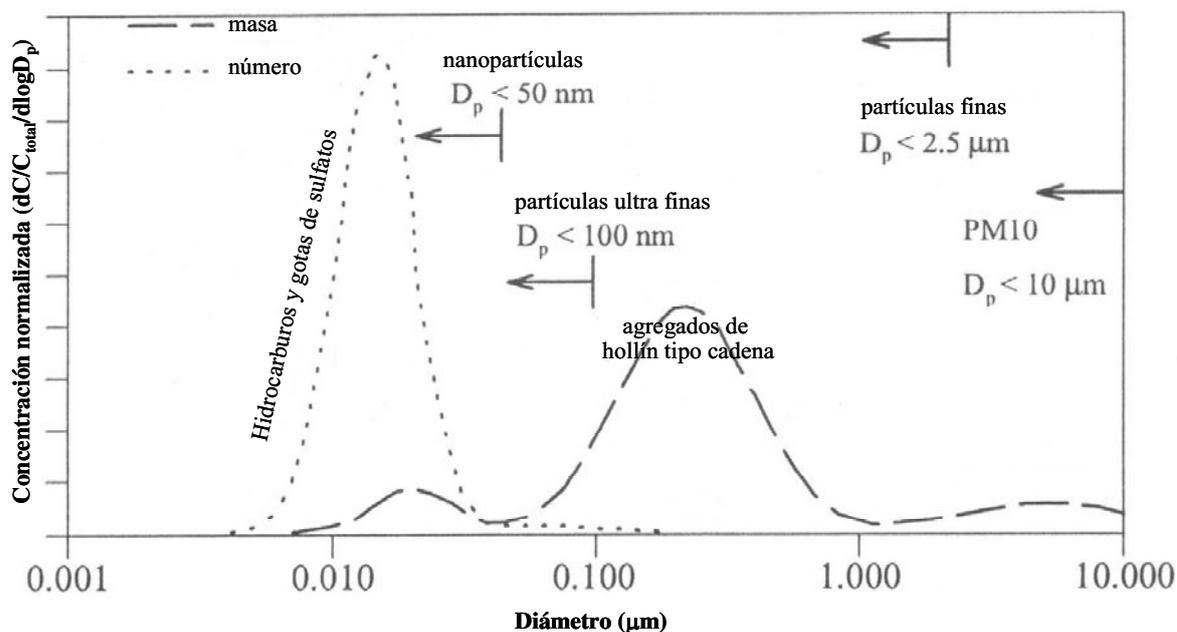
El componente carbón sólido del material particulado del diesel se forma en el proceso de combustión y es relativamente estable. Por otro lado, el componente hidrocarburo está primariamente en la fase gaseosa a altas temperaturas y su presencia en la fase particulado es dependiente de la presión de vapor. Cuando la presión de vapor de equilibrio de una especie se aproxima a su presión parcial, lo cual puede ocurrir durante el enfriamiento en el caño de escape por ejemplo, los hidrocarburos se vuelven cada vez más adsorbidos sobre las partículas de carbón. Cuando la relación de presión parcial a presión de vapor se aproxima a la unidad, el proceso de adsorción se reemplaza por condensación, caracterizada por capas múltiples de hidrocarburos adsorbidos y gotas de hidrocarburos unidas.

### **Distribución de tamaño de partículas**

Según el trabajo de revisión de Kittelson (8) sobre nanopartículas, la composición del material particulado diesel depende de dónde y cómo fue colectado. En el caño de escape, donde las temperaturas son altas, la mayoría de los materiales volátiles (hidrocarburos, ácido sulfúrico) están en la fase gas. Cuando el gas de escape se enfría y es diluido por el aire ambiente, la nucleación, condensación y adsorción transforman los materiales volátiles en material particulado sólido y líquido. Durante los ensayos de emisiones de motores, este proceso es simulado en el *túnel de dilución* para tomar muestras realísticas para medición de partículas (9). Los detalles de los procesos de colección y enfriamiento determinarán las cantidades relativas de material que se adsorberá o condensará sobre las partículas existentes y de material que se nucleará para formar nuevas partículas. Cuando son emitidas al ambiente, las propiedades de las partículas continúan cambiando debido a la condensación y a la radiación solar (10). La Figura 2 muestra cómo es una distribución típica de tamaños de partículas de un gas de escape diesel.

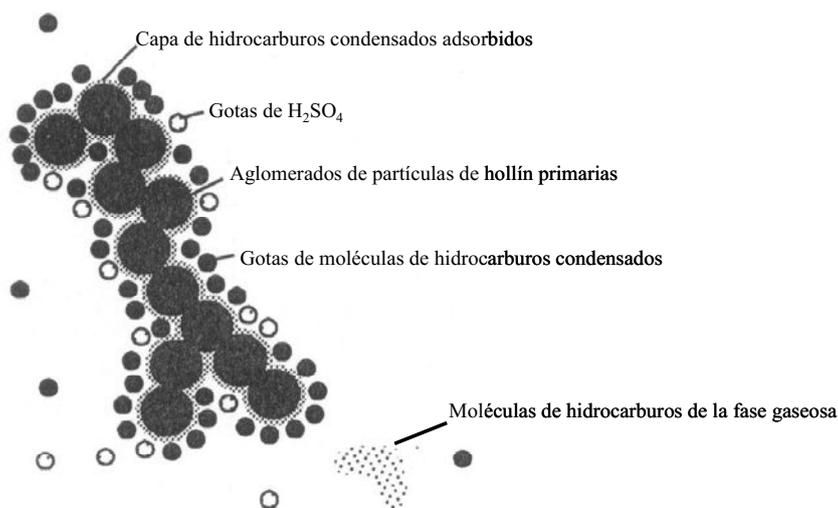
La Figura 3 muestra una estructura esquemática de una partícula diesel. Debido a que las propiedades medidas de las partículas diesel dependen de cómo, cuándo y dónde son medidas, se pueden encontrar efectos inesperados. Por ejemplo, es posible medir una eficiencia de filtración negativa cuando la misma se define como

$$\text{Eficiencia de filtración} = \frac{\text{partículas después de la trampa (downstream)}}{\text{partículas antes de la trampa (upstream)}} \times 100$$



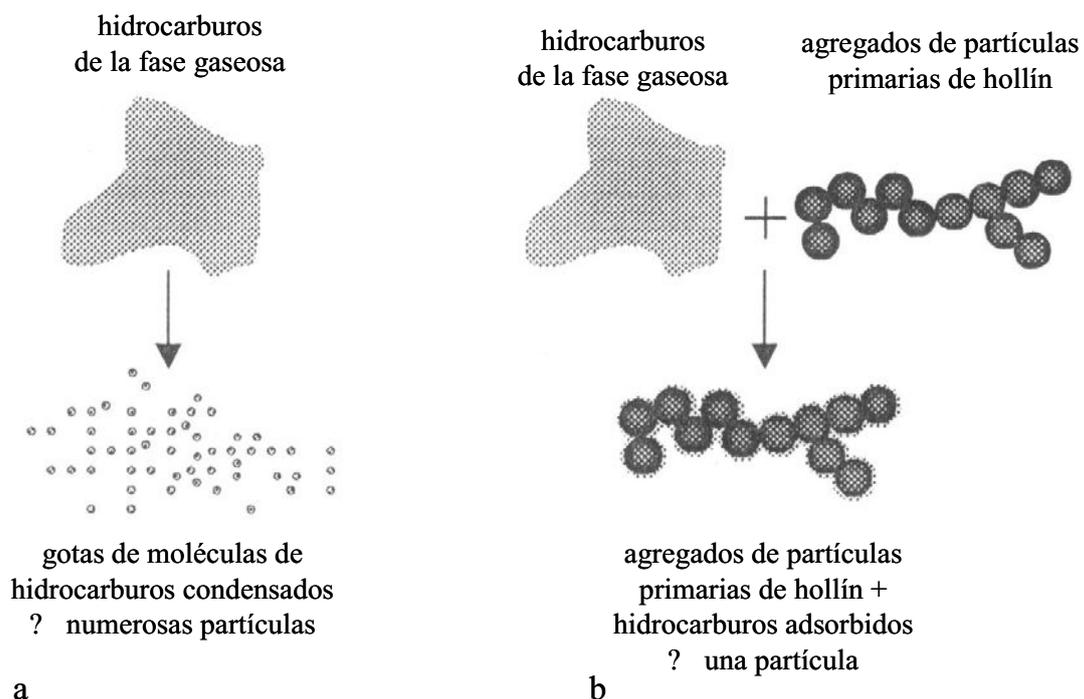
**Fig. 2** Esquema de distribución de tamaños de partículas emanadas del motor.

Esto fue reportado por Baumgard y Johnson (10) quienes encontraron valores negativos para la eficiencia de filtración de número de partículas de  $-30$  a  $-460\%$  al usar una trampa, lo cual se debió a la formación de partículas después de atravesar la trampa durante la dilución del gas de escape.



**Fig. 3** Estructura esquemática de un agregado tipo cadena de partículas primarias de hollín y compuestos asociados.

Un efecto contraproducente es que es posible incrementar el número de partículas mientras se reduce la masa total de particulado. Este efecto se relaciona con los hidrocarburos que está presentes en el gas de escape (8). A medida que los gases de escape se enfrían los hidrocarburos se condensan mediante dos caminos: i) la nucleación que conduce a la formación de nuevas partículas y ii) la adsorción sobre partículas existentes. La Figura 4 muestra las dos formas de condensación de hidrocarburos. Una menor masa de particulado diesel puede así conducir a un incremento en el número de nanopartículas.



**Fig. 4** Ilustración de los mecanismos de condensación que pueden operar en un gas de escape de diesel: a, nucleación; b, adsorción.

### Composición química del particulado diesel

La composición química de las partículas de hollín ha sido estudiada en varios artículos (11,12). El análisis elemental de las partículas de hollín (13) muestra que, además de carbón, también contienen hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre y otros elementos en trazas. Un hollín de diesel representativo contiene aproximadamente 70 p% C, 20 p% O, 3 p% S, 1.5 p% H, < 1 p% N y < 1 p% de elementos traza. Según Otto y col. (14) la cantidad de hidrocarburos volátiles puede variar entre 10 y 90 % en peso. Las partículas frescas de hollín contienen mayor cantidad de hidrocarburos volátiles que las partículas envejecidas

en el caño de escape. En una investigación hecha por Hunter y col. (15) existen numerosos compuestos orgánicos en las partículas de hollín de diesel. Debido a que el combustible diesel contiene azufre, se encuentran también cantidades relativamente grandes de azufre en las partículas de hollín. El contenido de nitrógeno del hollín de diesel tiene su origen en los óxidos de nitrógeno formados durante el proceso de combustión. A través de reacciones entre óxidos de nitrógeno e hidrocarburos aromáticos, se pueden producir nitro y nitroso compuestos (16). Algunos de estos compuestos son altamente mutagénicos. Los elementos traza, principalmente metales, tienen su origen en el combustible o aceite lubricante. Estos elementos traza son incorporados a las partículas de hollín durante el proceso de combustión, y afectan al mismo ya que actúan como catalizadores durante la combustión.

La presencia de otros metales es atribuida a aditivos del combustible (17). Aunque estos elementos están en niveles de ppm, su presencia es importante ya que se sabe que estas impurezas aumentan el número de defectos y los sitios de alta coordinación de la estructura del hollín para la reacción de oxidación y ocasionan que la combustión ocurra a menores temperaturas.

*Sulfatos y cenizas metálicas.* Los sulfatos en el gas de escape se originan a partir de compuestos orgánicos de azufre del combustible diesel. El azufre es quemado en el motor para formar  $\text{SO}_2$ , y aproximadamente 2 % del mismo es convertido a  $\text{SO}_3$  (18). El  $\text{SO}_3$  reacciona rápidamente con agua para formar gotas de ácido sulfúrico (p.e.  $330^\circ\text{C}$ ). Una pequeña fracción másica del material particulado diesel está formada por cenizas inorgánicas originadas en el combustible, aceite lubricante y derivadas del uso del motor. Van Doorn (19) analizó la composición del particulado diesel producido por un quemador de combustible diesel. El material particulado contenía 1% de cenizas inorgánicas. La composición de las cenizas está dada en la Tabla 1.

Con los pequeños motores diesel modernos la contribución de las cenizas al material particulado será baja. Este no será el caso con los grandes motores diesel usados en barcos o para generar electricidad (*MW-engines*), ya que tales motores suelen usar fuel oil pesado (HFO).

**Tabla 1** Composición química de cenizas inorgánicas en el material particulado diesel producido por un quemador de combustible diesel. Los contenidos de Al, Si y Mg no fueron determinados debido a que el material particulado fue colectado sobre un filtro de cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ).

Elemento	Cenizas (%)	Elemento	Cenizas (%)
Al	-	Ni	1.6
Ca	14.2	Zn	2.2
Mg	-	Cu	2.3
V	2.2	Mn	0.5
Cr	1.3	Pb	14.2
Ti	2.0	Si	-
Fe	27.9	S (inorgánico)	9.1
K	11.0	P	1.9
Na	9.6		
Co	0.04	Total	100

### *Tóxicos*

Los gases de escape de un motor diesel contienen al menos 450 sustancias, muchas de las cuales son consideradas tóxicas (20). Las siguientes sustancias forman parte de una lista de componentes de gases de escape de motores diesel y sus derivados listados por la Californian Environmental Agency como contaminantes tóxicos del aire:

acetaldehído, acroleína, anilina, compuestos de antimonio, arsénico, benceno, compuestos de berilio, bifenilo, bis[2-etilhexil]ftalato, 1,3butadieno, cadmio, cloro, clorobenceno, compuestos de cromo, compuestos de cobalto, isómeros de creósol, compuestos de cianuro, dibutilftalato, dioxinas, dibenzofuranos, plomo inorgánico, compuestos de manganeso, compuestos de mercurio, metanol, metil etil cetona, naftaleno, níquel, 4-nitrobifenilo, fenol, fósforo, HC policíclicos, propionaldehído, compuestos de selenio, estireno, tolueno, isómeros de isleño, etil benceno, formaldehído.

### Características físicas del hollín de diesel

Las características físicas del hollín de diesel son alteradas durante el proceso de combustión (21). Otto y col. mostraron que el área específica del hollín de diesel incrementó desde 100 m<sup>2</sup>/g iniciales hasta más de 300 m<sup>2</sup>/g al 70% de quemado. Ahlstrom y col. (21) utilizaron en sus investigaciones el hollín recogido en la corriente de salida de un motor diesel perteneciente a Volvo Truck Coporation de Gothenburg, Suecia. Este hollín tiene una tremenda estructura macroporosa, la densidad volumétrica tiene un valor de 0.0761 g/cm<sup>3</sup>. Luego de desorber los hidrocarburos de las partículas de hollín a diferentes temperaturas, midieron el área específica del hollín. La misma se incrementó desde 35 hasta 270 m<sup>2</sup>/g cuando la temperatura de desgasado se incrementó desde 100 hasta 600°C. En este trabajo los autores encontraron que el incremento en el área específica principalmente depende de la desorción de agua e hidrocarburos volátiles. Según Cuthbertson y col. (22) la desorción de hidrocarburos a temperaturas alrededor de 200°C es debida a combustible diesel no quemado. Los hidrocarburos adsorbidos a mayores temperaturas tienen su origen principalmente en aceite lubricante. Además, las medidas de Ahlstrom y col. (21) muestran que se libera SO<sub>2</sub> a medida que el hollín se va calentando. El hollín de diesel contiene azufre bajo la forma de SO<sub>2</sub> quimisorbido y bajo la forma de sulfatos y sulfitos. También se desorbe CO/CO<sub>2</sub> durante el calentamiento. La cantidad de C desorbido como CO/CO<sub>2</sub> corresponde sólo al 2 % del contenido de carbón en el hollín de diesel. Es difícil saber si las pequeñas cantidades de CO/CO<sub>2</sub> realmente provienen de especies adsorbidas o si son producidas mediante reacciones entre carbón y compuestos que contienen oxígeno en el hollín de diesel. Se puede concluir que tanto las características químicas como las físicas de las partículas de hollín cambian durante el proceso de combustión (21).

Como se mencionó, durante la oxidación del hollín el mismo cambia su superficie específica. Así, queda una estructura más porosa, y el oxígeno puede tener un acceso más fácil a través de los poros. Además, no se puede excluir que durante la oxidación de hidrocarburos se generen altas temperaturas localizadas (superior a la temperatura de oxidación del hollín) (23).

El hollín de diesel tiene características físicas y químicas que difieren bastante de las correspondientes al grafito y al carbón activado (21). La oxidación catalítica de hollín es similar a la del grafito, pero el hollín es más reactivo. Esto se podría deber a un

ordenamiento menos pronunciado de cristalitos (racimos de capas apiladas de planos basales de grafito) y mayor concentración de impurezas, resultando en mayores áreas superficiales activas y mayores velocidades de reacción (24).

En algunos estudios se utilizaron materiales carbonosos comerciales tales como negro de carbón amorfo. Se encontró a estos materiales como buenos sustitutos del hollín seco colectado de escapes de motores diesel (25).

**Referencias**

- (1) J. P. A. Neeft, M. MakKee y J. A. Moulijn. Fuel Vol 77 N° 3 (1998) 111
- (2) O. I. Smith. Prog. Energy Combust. Sci. 7 (1981) 275
- (3) B. S. Haynes y H. G. Wagner. Prog Energy Combust Sci. 7 (1981) 229
- (4) O. A. Neumüller, editor. Römpps Chemie-Leixikon (1987)
- (5) T. Ishiguro, Y. Takatori y K. Akihama. Combust. Flame 108 (1997) 231
- (6) J. Johnson y D. Kittelson. Applied Catalysis B 10 (1996) 117
- (7) A. F. Ahlstrom y C.U.I.Odenbrand. Carbon Vol 27 N° 3 (1989) 475
- (8) D. B. Kittelson. J. Aerosol Sci. 29 (1998) 575
- (9) H. Klingenberg. Automobile Exhaust Emission Testing. Berlín (1996)
- (10) K. J. Baumgard y J. H. Johnson. SAE paper 960131 (1996)
- (11) M. Mashaliy, F. Nevejans, P. Sandra y M. Verzele. Proc. Int. Symp. Capillary Chromatogr. 6 (1985) 340
- (12) K.-H. Lies, A. Hartung, A. Postulka, H. Gring y J. Schulze. Dev toxicol. Environ. Sci. 13 (1987) 65
- (13) E. Goldenberg y P. Degobert, Revue de L'Institut Francais du Petrole 41 (6)(1986) 797
- (14) K. Otto, M.H. Sieg, M. Zinbo y L. Bartsiewicz. SAE Congress and Exposition. SAE 800336 (1980) 277
- (15) G. Hunter, J. Scholl, F. Hibbler, S. Bagley, D. Leddy, D. Abata y J. Johnson. SAE spec. Publ. SAE 811192 (1981) 15
- (16) D. S. Ross, G. P. Hum y R. J. Schmitt. Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 1130
- (17) D. Uner, M. K. Demirkol y B. Dernaika. Appl. Catal. B 61 (2005) 334
- (18) B. J. Cooper y J. E. Thoss. SAE Paper 890404 (1989) 171
- (19) J. Van Doorn, J. Varloud, P. Mériaudeau y V. Perrichon. Applied Catálisis B 1 (1992) 117
- (20) B. A. A. L. Van Setten. Tesis Doctoral: Development of a liquid Catalyst for diesel soot oxidation. From powder to prototype. (2001)
- (21) A. F. Ahlstrom y C.U.I.Odenbrand. Carbon Vol 27 N° 3 (1989) 475
- (22) A. Cheng y P. Harriot. Carbon 24 (2) (1986) 143
- (23) G. Neri, L. Bonaccorsi, A. Donato, C. Milone, M. G. Musolino y A. M. Visco. Appl. Catal. B 11 (1997) 217

(24) J. P. A. Neeft y M. Makkee, J. A. Moulijn. *Appl. Catal. B* 8 (1996) 57

(25) P. Ciambelli y P. Parrella, Vaccaro. *Studies Surf. Sci. Catal.* 71(1991) 475

## **ANEXO II**

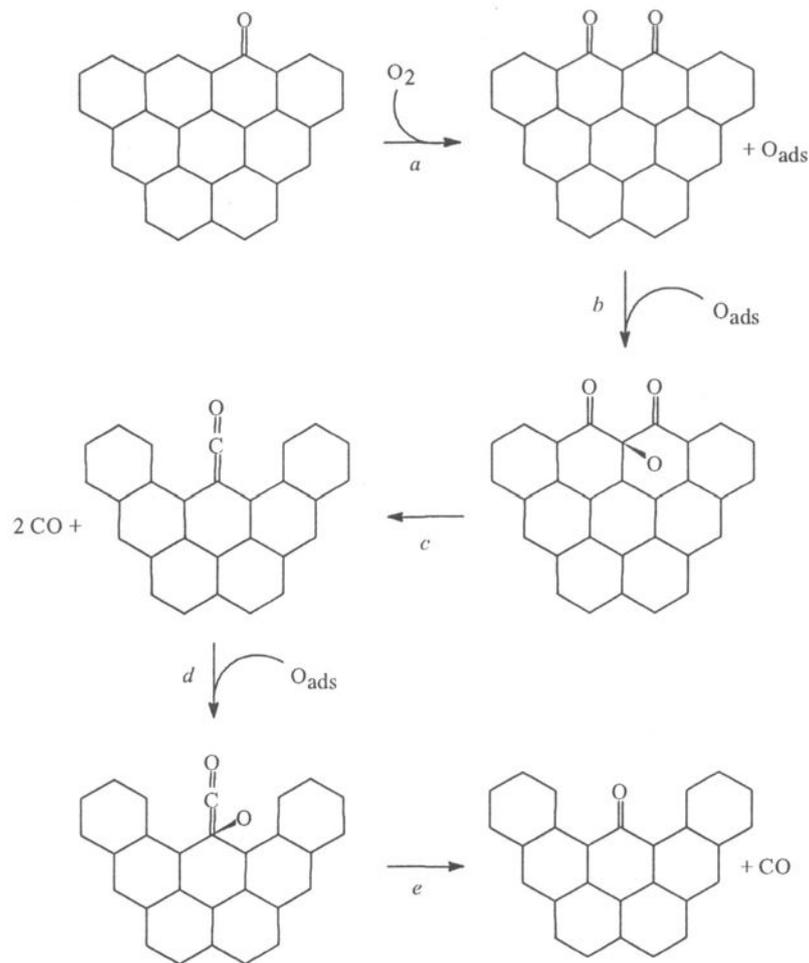
### **MECANISMOS DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE HOLLÍN**

#### **Mecanismo de la reacción de oxidación de hollín no catalítica (1)**

La reactividad de diferentes materiales carbonosos es una función de propiedades tales como tamaño de cristal, orientación cristalina, concentración de vacancias, y concentración, tipo y localización de impurezas (2). Estas propiedades controlan la fracción de material carbonoso que es susceptible para la reacción carbón-oxígeno, también conocida como el área superficial activa. Moulijn y col. (3-6) propusieron un mecanismo de reacción para la reacción carbón-oxígeno. El mecanismo no explica todas las observaciones hechas durante la combustión de materiales carbonosos pero es considerado por los autores ser un paso hacia un mecanismo de oxidación de carbón unificado. El mecanismo conteniendo complejos simplificados de oxígeno y estructuras de grafito se muestra en la Figura 1.

El grafito, que contiene un complejo de oxígeno superficial tipo cetona, reacciona con oxígeno para formar un grupo semiquinona superficial y un átomo de oxígeno adsorbido físicamente (etapa a). La fuerza del enlace C-C en el complejo semiquinona es sólo un poco menor que la fuerza del enlace C-C en el grafito. Es improbable que el complejo semiquinona se descomponga, y es por eso que este complejo es llamado complejo de oxígeno superficial estable. Debido a la electronegatividad de los átomos de oxígeno en el complejo semiquinona, el átomo de C entre los grupos CO se vuelve un blanco para enlazarse con oxígeno. Se forma un complejo semiquinona con oxígeno fuera del plano (etapa b), y esto resulta en la disminución de la fuerza del enlace C-C de los átomos de C vecinos. El complejo se descompone (etapa c) y se forma grafito con un grupo carbonilo. El átomo de C vecino al grupo carbonilo se vuelve un blanco para enlazarse con el oxígeno debido a la electronegatividad del átomo de oxígeno en el grupo carbonilo. Se forma un complejo carbonilo con oxígeno fuera del plano (etapa d), y esto resulta en la disminución de la fuerza del enlace C-C del átomo de C vecino. Se libera CO (etapa e) y el ciclo de reacción puede empezar nuevamente con la etapa a. En estado estacionario la velocidad de reacción no es influenciada por los valores de constante de

velocidad de las etapas individuales, sino por la cantidad de complejos de carbón formados sobre el área superficial activa.



**Fig. 1** Mecanismo de reacción de la oxidación no catalítica de carbón.

Existen sólo unos pocos estudios acerca de la combustión del hollín (7). Estos estudios muestran que las velocidades de combustión con hollín de diesel son mucho mayores que con grafito o carbón activado. Otto y col. (8) obtuvieron resultados que muestran que las velocidades de combustión con hollín de diesel fueron aproximadamente 100 veces mayor que con grafito. Su investigación también muestra que la reacción entre hollín de diesel y oxígeno se puede describir satisfactoriamente mediante una cinética de primer orden con respecto al oxígeno.

Las reacciones entre  $\text{C}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  han sido estudiadas intensamente. Los resultados reportados muestran una gran dispersión en las velocidades de reacción observadas, energías de activación y órdenes de reacción con respecto al oxígeno. Las energías de

activación para la reacción entre carbón y oxígeno reportadas se encuentran en el intervalo de 3-80 Kcal/mol (9). El orden de reacción con respecto al oxígeno varía entre 0 y 1. Se han propuesto diferentes mecanismos para las reacciones entre C, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. La opinión general es que la formación de un complejo superficial de oxígeno juega un rol importante en el proceso de gasificación. En el esquema de reacción a ser considerado existen varias reacciones paralelas y consecutivas. Además, existen procesos de adsorción y desorción que son muy importantes. En algunos casos las reacciones de combustión y gasificación están limitadas por difusión y las energías de activación observadas son bajas; los órdenes de reacción con respecto al oxígeno son cercanos a uno. Según Cheng y Harriot (9), no se observaron limitaciones difusivas a temperaturas inferiores a 650 °C cuando se quemaron partículas (50-100 μm) de carbón activado en una atmósfera conteniendo 7.5 % O<sub>2</sub>. A mayores temperaturas las reacciones de combustión se volvieron limitadas por transferencia de masa.

En el caso de hollín de diesel, el panorama es aún más complicado. El análisis elemental muestra que el hollín contiene hidrocarburos, azufre y metales. A bajas temperaturas las reacciones de combustión están limitadas por adsorción competitiva de dióxido de azufre y oxígeno sobre la superficie. A mayores temperaturas esta inhibición es menos pronunciada pero la combustión se ve afectada por la presencia de elementos catalíticamente activos como los metales de transición. Tales metales son incorporados a las partículas de hollín a medida que son producidos. Debido a esto, la dispersión de los metales en la fase hollín será alta. Esto también implica que la actividad catalítica debido a estos metales será alta. McKee (10-12) ha llevado a cabo un número de investigaciones concernientes a la combustión catalítica del carbón. En estos estudios se impregnó grafito o carbón activado con diferentes compuestos metálicos. Los resultados muestran que varios de estos metales tienen altas actividades para la combustión del carbón.

La combustión del hollín formado en la fase gas, a menudo es correlacionada con una expresión derivada por Nagel y Stickland-Constable (13). Esta expresión es semi-empírica y está basada en el concepto de que hay dos tipos de sitios disponibles sobre la superficie del carbón para el ataque del oxígeno. Para los sitios más reactivos, la velocidad es controlada por la fracción de sitios no cubierta por especies oxigenadas y es entonces, de orden entre 0 y 1 para el O<sub>2</sub>. Para los sitios menos reactivos la velocidad es de primer orden para O<sub>2</sub>. La energía de activación para la combustión del hollín es de

aproximadamente 140 KJ/mol a temperaturas de entre 1100 y 2500 K. Otto y col. (8) obtuvieron valores similares para la energía de activación cuando el hollín de diesel se quemó a temperaturas de entre 623 y 673 K.

### **Mecanismos de la reacción de oxidación de hollín catalítica**

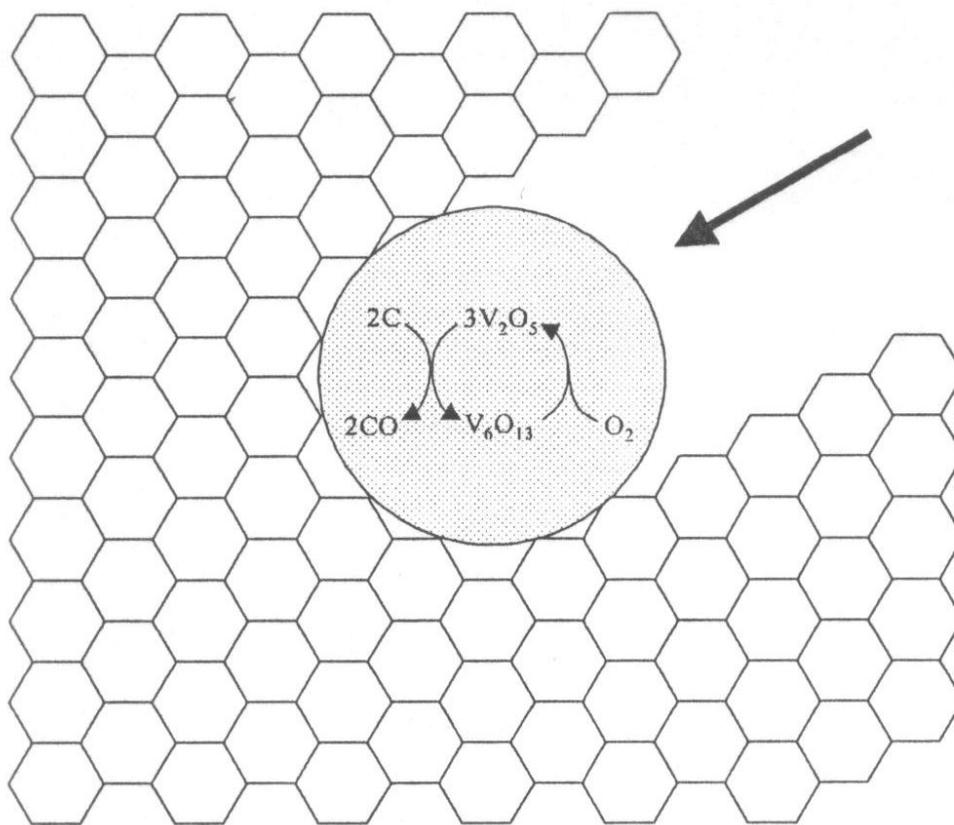
A continuación se presentan algunas generalidades extraídas del trabajo de tesis de B. Van Setten (1) acerca de los diferentes mecanismos posibles para la oxidación de hollín. Luego se presentan particularidades planteadas por diferentes autores. En sus trabajos los autores proponen combinaciones de los diferentes mecanismos planteados por B. Van Setten (1) y en algunos casos de plantean nuevas alternativas de mecanismos de reacción.

#### **Generalidades**

***Procesos a escala atómica.*** Se han propuesto dos procesos generales para la acción catalítica a escala atómica. Se pueden clasificar como mecanismos de transferencia electrónica o mecanismos de transferencia de oxígeno:

***Transferencia electrónica:*** El mecanismo de transferencia electrónica fue originalmente propuesto por Long y Sykes (14). Se piensa que este mecanismo (para el cual no existe una prueba firme) actúa alterando la distribución de electrones  $\pi$  en las láminas de grafito, haciendo de esta forma que el sustrato carbón sea más susceptible a la oxidación.

***Transferencia de oxígeno.*** Se piensa que el mecanismo de transferencia de oxígeno, originalmente propuesto por Newman y col. (15) es el mecanismo general para la oxidación catalítica (16). Amariglio y Duval (17) sugirieron que sólo metales que pueden oscilar entre dos estados de oxidación pueden catalizar la oxidación de las láminas de grafito. En la Figura 2 se muestra una ilustración de tal oscilación del ciclo redox.



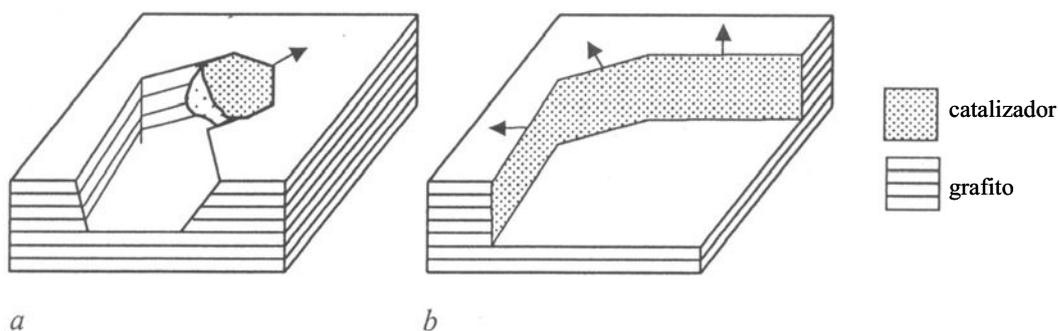
**Fig. 2.** Ilustración del comportamiento de una partícula de  $\text{V}_2\text{O}_5$  durante la oxidación de una lámina de grafito.

*Técnicas de análisis pioneras.* La superficie de los cristales de grafito ofrecen características ideales para el análisis del proceso de oxidación de carbón por medio de la microscopía electrónica. La microscopía hizo posible ver el efecto de la *orientación cristalográfica* e *irregularidades introducidas* en la oxidación. El trabajo pionero de Hennig (18) en 1960s con microscopía de transmisión electrónica (TEM) dejó claro que la reacción catalizada de grafito es dominada por *gotas* de catalizador que se pusieron en contacto *físicamente* con *bordes, escalones o vacancias* en las láminas de grafito. Se introdujeron irregularidades por ejemplo, con una mezcla de oxígeno-cloro, y se hicieron visibles (incluso en el caso de monocapas de láminas de grafito) a los análisis TEM ex-situ decorándolas con núcleos de oro (es decir, *etch-decoration, ex-situ TEM*). Se reconoció en aquel entonces con ese catalizador, que tener un contacto físico *mejorado* con el grafito dará altas velocidades de reacción. Por ejemplo, se encontró que el  $\text{V}_2\text{O}_5$  era “anormalmente” activo debido al *estado fundido* del catalizador durante la reacción. El desarrollo del *microscopio electrónico de atmósfera controlada* de Baker (19) hizo posible

la observación directa de la acción catalítica in-situ en una escala de más de 30 láminas de grafito. Este método, proveyó un entendimiento razonablemente bueno de los procesos catalíticos que ocurren sobre las láminas superficiales de grafito.

**Catálisis de contacto directo.** La mayoría de los catalizadores requiere *contacto físico directo* con los materiales carbonosos para acelerar la oxidación. El catalizador puede activar los átomos de carbón, o puede actuar como un donador de oxígeno activado y renovable. El requerimiento de contacto físico pone restricciones sobre el desarrollo de tales catalizadores, ya que el catalizador no debería ser sólo intrínsecamente activo, sino que también debería ser capaz de establecer contacto físico íntimo con el carbón por medio de un mecanismo meso o macroscópico:

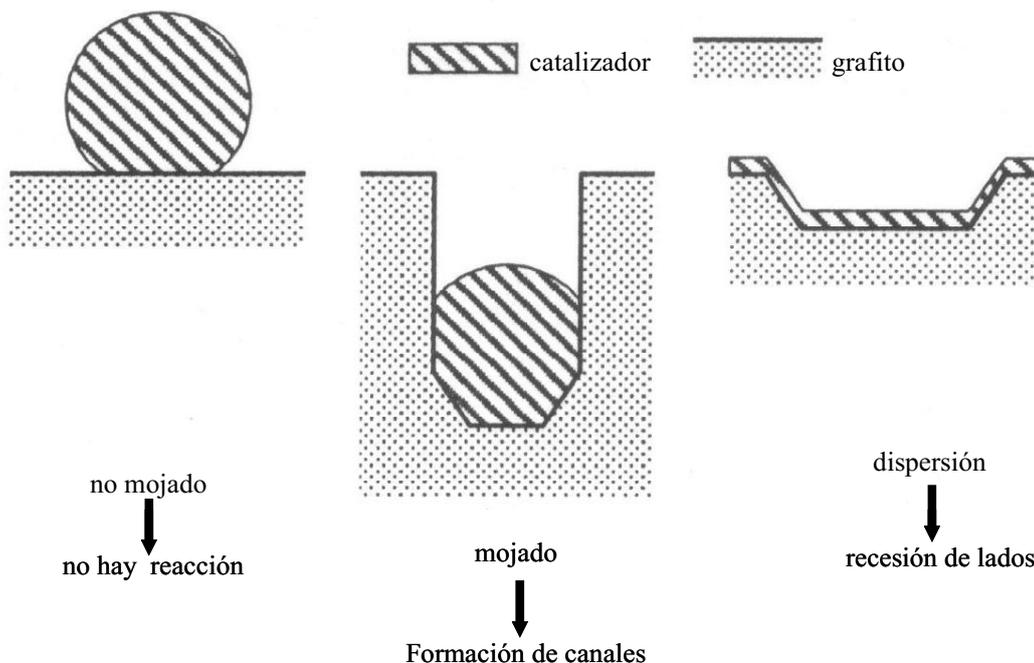
**Formación de canales o “Channeling”.** Durante la oxidación del grafito se observó formación de canales o “channeling”. Este proceso comienza en el borde o en un escalón de una lámina de grafito. Las partículas de catalizador activan la oxidación de sitios de alta coordinación de átomos de carbón en bordes, creando entonces nuevos sitios de alta coordinación, etc. y dejando un canal detrás de ellos, que es del mismo ancho que el diámetro de la partícula de catalizador (20). El proceso es llamado “*deep channeling*” cuando involucra múltiples láminas de grafito, y “*monolayer channeling*” cuando involucra una única lámina de grafito. La Figura 3a muestra una representación esquemática del “channeling” catalítico.



**Fig. 3** Ilustración de diferentes mecanismos de oxidación macroscópica sobre láminas de grafito: a, formación de canales (“*deep channeling*”); b, recesión de lados (“*edge recession*”).

*Recesión de lados o "Edge Recession"*. Este proceso empieza en el borde de una escama de grafito, en un escalón entre diferentes láminas de grafito, o en una vacancia de una lámina de grafito. El catalizador activa la oxidación de sitios de alta coordinación de átomos de carbono en un borde, y creando nuevos sitios de carbón del alta coordinación. El catalizador se mueve como un frente, como se muestra en la Figura 3b. El catalizador gradualmente penetra cada lámina de grafito en vacancias liberadas por la eliminación de las láminas de arriba (18).

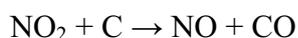
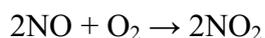
La forma mediante la cual opera el catalizador es gobernada, mayormente, por la fuerza de la interacción entre el metal y los átomos de los bordes del grafito (21). La Figura 4 muestra las situaciones extremas de interacción catalizador-grafito. En una situación de *no mojado* (*nonwetting*) no ocurre reacción. En el estado de *mojado intermedio* el catalizador está presente como una partícula con forma de cap y el modo de ataque es formación de canales (*channeling*). En una situación de *completo mojado* ocurre recesión de borde (*edge-recession*), lo cual conduce al modo de uso más eficiente del catalizador (21). El mecanismo real depende de las condiciones de reacción y del catalizador (18, 22).



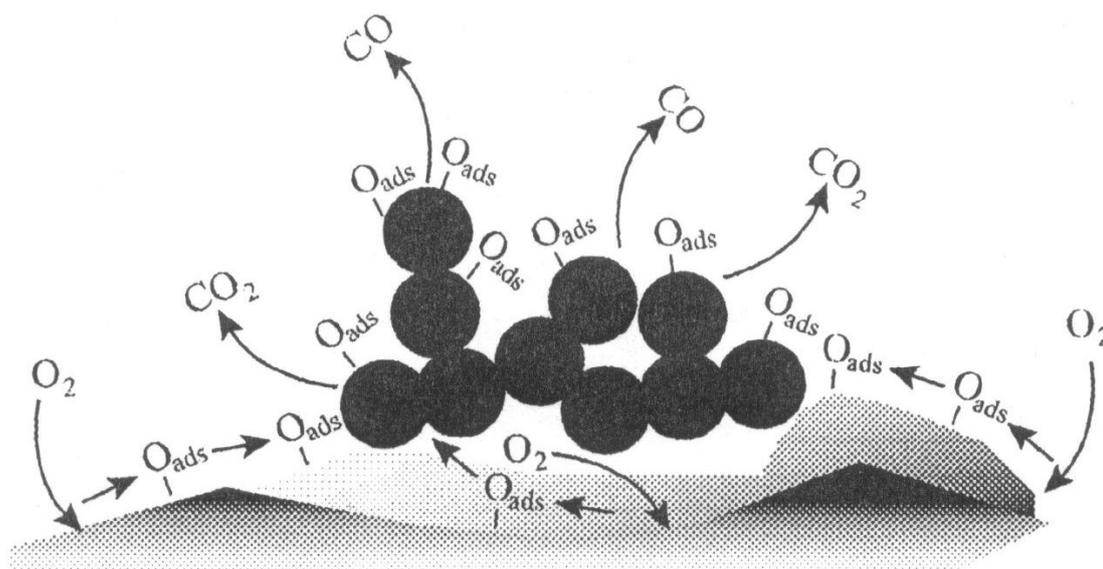
**Fig. 4** Ilustración de la influencia de la interacción metal-grafito sobre el modo de ataque catalítico.

**Catálisis de contacto indirecto.** Algunos catalizadores pueden oxidar el hollín sin estar en contacto físico íntimo con el mismo. Estos catalizan la formación de un compuesto móvil ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_{\text{ads}}$ ) que es más activo que el  $\text{O}_2$ . En ausencia de contacto físico la formación de estas especies móviles es la principal ventaja de este tipo de catalizadores. Para catalizadores con contacto indirecto se conocen dos mecanismos principales de reacción:

*Mecanismo en fase gaseosa asistido con  $\text{NO}_x$ .* Cooper y Thoss (23) propusieron el uso de  $\text{NO}_2$  de la fase gaseosa como especies móviles activadas para la oxidación del hollín y que el ciclo  $\text{NO}:\text{NO}_2$  acelera la combustión del hollín según:



*Mecanismo spillover.* Algunos catalizadores pueden disociar oxígeno y transferirlo a las partículas de hollín donde reacciona como si fuera una reacción no catalítica. Este mecanismo es conocido como mecanismo *spillover* (Figura 5). Existen condiciones de reacción que muestran que el contacto no es un prerequisite para la reacción catalítica. Por ejemplo, Baumgarten y Stuck (24) mostraron que la velocidad de oxidación catalítica de coque puede ser acelerada mientras no hay contacto directo entre el catalizador y el coque, lo cual explicaron mediante spillover de oxígeno. Baker y Chludzinski (25) mostraron que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puede acelerar el mecanismo de recesión de bordes de grafito sin cambiar su ubicación. Mul y col. (26) demostraron con un estudio con oxígeno marcado que pueden ocurrir en simultáneo spillover y oxidación redox. Ellos discutieron acerca del mecanismo dominante, el cual dependerá del grado de contacto físico entre el catalizador y el hollín.



**Fig. 5** Ilustración del mecanismo “spillover” de oxidación del hollín sobre una superficie de catalizador.

### **Particularidades**

Según McKee (27), la oxidación del hollín, catalizada por óxidos metálicos, a menudo procede a través de un mecanismo de oxidación / reducción (Mars y van Krevelen). En una primera etapa el óxido metálico es reducido por el hollín, y en una segunda etapa el catalizador es reoxidado por el aire. Muchos óxidos metálicos pueden ser reducidos por el hollín a temperaturas a las cuales catalizan su oxidación. Otro mecanismo está basado en un efecto spillover: el oxígeno es activado sobre la superficie de un óxido y subsecuentemente es transferido a la superficie del hollín, donde reacciona produciendo complejos de oxígeno superficiales y  $CO$  y  $CO_2$  (28, 29).

Ciambelli y col. (30) propusieron mecanismos de oxidación macroscópica de grafito, tal como *deep channeling* o *edge recession*. El último mecanismo ocurre cuando el grafito es completamente mojado por el catalizador resultando en mayor actividad. Para mejorar la actividad catalítica se estudiaron catalizadores líquidos tales como  $Cs_2SO_4.V_2O_5$ . A pesar de la actividad relativamente alta exhibida por el catalizador se concluyó que el estado líquido no tiene influencia decisiva en el comportamiento catalítico.

En cuanto a la forma de acción catalítica en escala atómica, el mecanismo electrónico resulta en una reactividad mejorada del sustrato carbón, mientras que el mecanismo de transferencia de oxígeno involucra la reducción del catalizador por el

carbón y reoxidación mediante oxígeno gaseoso. Se propuso el mecanismo spillover para explicar la oxidación catalítica del coque en ausencia de contacto directo entre el catalizador y el coque, mientras que la ocurrencia simultánea de rédox y mecanismo spillover fue evidenciado en la oxidación de carbón negro catalizada por óxidos de metales de transición.

En la literatura se reportaron los mecanismos de catalizadores rédox y spillover de oxígeno como formas de ataque de carbón paralelas pero alternativas de algunos catalizadores de metales de transición. El primer mecanismo actuaría sólo cuando se establece contacto físico entre el catalizador y el hollín mientras el segundo también ocurriría para contacto indirecto.

Según Kureti y col. (31) los datos experimentales de eliminación simultánea de hollín y  $\text{NO}_x$  con catalizador de  $\text{Fe}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{O}_3$  indicaron que el oxígeno es un componente fundamental para la reacción simultánea, ya que sin oxígeno prácticamente no se observó reducción de  $\text{NO}_x$ . Este efecto del oxígeno podría ser explicado mediante la activación oxidativa de la superficie del hollín catalizada por  $\text{Fe}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{O}_3$ . El hollín activado podría luego reaccionar con  $\text{NO}_x$  para formar  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ . Una indicación de esto es la disminución de la temperatura de ignición del hollín en presencia de  $\text{Fe}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{O}_3$ . Para examinar la actividad del hollín oxidado se lo trató en 20% de  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$  a  $640^\circ\text{C}$  durante 15 minutos consiguiéndose una conversión del 65 % del hollín. Después de esto, el hollín excedente se caracterizó mediante DRIFT y BET. Los datos de DRIFT del hollín original no muestran ninguna banda, mientras que el hollín modificado mostró dos bandas a  $1250\text{ cm}^{-1}$  y  $1583\text{ cm}^{-1}$ . La primer señal fue atribuida a vibraciones  $\nu(\text{C-O-C})$  de grupos éter, mientras que la otra fue atribuida a vibraciones  $\nu(\text{C=O})$  de grupos carbonilos aromáticos. Además el hollín activado presentó mayor área BET que el hollín original. Los resultados de actividad mostraron que no hubo diferencia significativa de actividad entre ambos hollines, es decir, se observó muy pequeña cantidad de  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$  producidos. Esto significa que ni el área superficial ni los grupos éter o carbonilos superficiales del hollín modificado son responsables de la alta velocidad de formación de  $\text{N}_2$  en presencia de catalizador. Tomita y col. (32) reportaron que, además de los grupos conteniendo oxígeno estable, también se forman intermediarios reactivos (CO) sobre la superficie del hollín en el caso de oxidación de hollín con  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}_x$  respectivamente. Ya que en presencia de catalizador de Cu se forman más intermediarios CO y se obtiene mayor formación de  $\text{N}_2$  que sin catalizador, los

autores concluyeron que estas especies son esenciales para la reacción  $\text{NO}_x$ -hollín y  $\text{O}_2$ -hollín. Tomita y col. (32) supusieron que estos intermediarios se desorben térmicamente conduciendo a sitios de carbón activo que luego reaccionan con  $\text{NO}_x$  para formar  $\text{N}_2$ . También es probable que por el uso de  $\text{Fe}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{O}_3$  se forme una mayor cantidad de estos intermediarios (CO), que son responsables por la reducción de  $\text{NO}_x$  y la respectiva formación de  $\text{N}_2$ . Obviamente, estos intermediarios no pudieron ser detectados mediante DRITS ex situ.

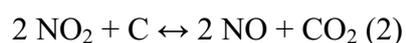
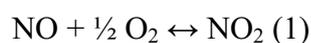
Los efectos del oxígeno podrían ser explicados por la formación de dióxido de nitrógeno. El  $\text{NO}_2$  es mucho más reactivo para el quemado del hollín que el NO. El TPR muestra que el  $\text{NO}_2$  se forma arriba de  $225^\circ\text{C}$  con una concentración máxima a  $370^\circ\text{C}$ . Luego, la mejor reducción de  $\text{NO}_x$  en el caso de  $\text{NO}_2$  alimentado pudo ser explicada por la formación de mayor cantidad de intermediarios (CO) formados con respecto a cuando se usó  $\text{NO}/\text{O}_2$ . Más aún, los datos de TPD muestran que se forman especies nitrato sobre la superficie catalítica durante el contacto con  $\text{NO}_2$ , el cual podría jugar un rol importante en la reacción  $\text{NO}_x$ -hollín. Luego, está la posibilidad de reacción de  $\text{NO}_2$ , formado por descomposición térmica de especies nitrato sobre la superficie del catalizador con el hollín. La formación de complejos nitrato y la descomposición de estas especies superficiales a aproximadamente  $410^\circ\text{C}$  se reportó en bibliografía (33, 34).

Mul y col. (18) proponen catalizadores que actúan mediante la formación de compuestos volátiles que oxidan al carbono. De este modo, la reacción se convierte en un sistema sólido-gas con mayor probabilidad de contacto que el sistema sólido-sólido-gas. En este conjunto de catalizadores se pueden mencionar los preparados a partir de óxidos de vanadio y cobre promovidos con cloro. Los autores proponen la formación de  $\text{Cl}_2\text{Cu}$  volátil que puede actuar como catalizador en fase vapor.

Jelles y col. (35) estudiaron la influencia de  $\text{NO}_x$  en la combustión de hollín de diesel activado con metales. Para activar al hollín usaron como aditivos cerio, cobre y hierro. El catalizador utilizado fue de Pt soportado sobre sílice-alúmina. La energía de activación aparente de la oxidación del hollín con oxígeno es  $170\text{ kJ/mol}$  y no fue afectada por la presencia de metal en el hollín. En ausencia de NO en la fase gaseosa, las energías de activación aparentes de todos los hollines fueron iguales. Esto indica que el paso determinante de la velocidad de reacción en la oxidación de hollín con oxígeno no es afectada por la presencia de un metal y que la reacción por la cual el hollín es oxidado con

oxígeno seguirá el mismo mecanismo para cada tipo de hollín, ya sea activado con metal o no. La presencia de metal en el hollín incrementa el factor de frecuencia lo cual indica que la presencia de un metal resulta en más sitios en el hollín donde la reacción oxígeno-hollín puede tener lugar, conduciendo a mayor velocidad de oxidación. Aunque no está claro el mecanismo exacto de la reacción catalizada por metal, se puede concluir que probablemente sea similar al mecanismo de la reacción no catalítica. Un mecanismo posible para esta reacción es la quimisorción disociativa de oxígeno, conduciendo a radicales oxígeno que luego forman complejos superficiales de oxígeno (inestables) que luego se descomponen formando CO y CO<sub>2</sub>. La disociación del oxígeno y la formación de complejos de oxígeno superficiales puede ser catalizada por la presencia de metal en el hollín. La descomposición de los complejos de oxígeno superficiales es probablemente la etapa determinante de la velocidad de reacción, ya que la energía de activación de la oxidación en oxígeno no cambia por la presencia de cualquiera de los metales estudiados. Cuando la concentración de los complejos de oxígeno sobre la superficie del hollín es alta, la velocidad de descomposición también será alta.

La presencia de NO en la fase gas en combinación con el catalizador de platino tiene una influencia marcada en el valor de la energía de activación de la oxidación del hollín activado con metal. A continuación se describe un mecanismo postulado para explicar la alta actividad de oxidación del hollín activado con cerio mezclado con un catalizador de platino en presencia de NO y oxígeno. La oxidación del hollín con oxígeno es catalizada por la presencia de las partículas de metal en el hollín. Aparte de la oxidación no catalítica con oxígeno, un segundo ciclo de reacción, catalizado por cerio y platino, resulta en una alta velocidad de oxidación. En este ciclo, el NO es oxidado sobre platino a NO<sub>2</sub> (1), el cual luego reacciona con el hollín formando NO y CO<sub>2</sub> (2). El NO resultante puede luego participar nuevamente en la reacción (1).



Platino y cerio muestran un sinergismo en la oxidación de hollín en condiciones prácticas. En este proceso, el platino actuará como un catalizador de oxidación de NO, mientras que el cerio incorporado al hollín actúa como un generador de complejos de oxígeno superficiales. Altos niveles de complejos de oxígeno superficiales conducirán a una mejor

descomposición de estos complejos, resultando en una mayor velocidad de oxidación de hollín.

Ciambelli y col. (36) estudiaron un catalizador basado en Cu-V-K para la combustión de carbón negro, un buen sustituto del hollín de diesel. Encontraron que velocidad de formación para el principal producto de la reacción catalítica,  $\text{CO}_2$ , depende linealmente de la raíz cuadrada de la concentración de oxígeno. Un estudio de la reacción en ausencia del catalizador y utilizando el mismo material carbonoso condujo a un orden de reacción para la formación de  $\text{CO}_2$ , con respecto al oxígeno de 0.8. Más aún, el orden de reacción reportado en la literatura (37, 38) para la oxidación no catalizada de carbón a  $\text{CO}_2$  es cercano a 1. Así, el orden de reacción de 0.5 encontrado para la conversión catalítica de carbón a  $\text{CO}_2$ , debería reflejar la presencia del catalizador. En función de estos resultados experimentales los autores propusieron el siguiente mecanismo, basado en la quimisorción disociativa del oxígeno sobre la superficie catalítica (paso de oxidación) y la reacción entre el oxígeno del catalizador y el carbón (paso de reducción). Tal modelo asume que el paso limitante de la velocidad de reacción del proceso global es el paso de reducción, mientras que el paso de oxidación está en equilibrio. En particular, si las limitaciones a la transferencia de masa pueden ser excluidas, se esperaría un orden de reacción de 0.5 con respecto al oxígeno a través de la absorción disociativa del oxígeno y considerando que el término de absorción de oxígeno es muy pequeño. Esto ocurre cuando la presión parcial de oxígeno, y/o constante de adsorción son pequeñas. Aún así, el paso de reducción implica la efectividad de la interacción entre las dos fases sólidas. Esto podría ocurrir, por ejemplo, a través de spillover de oxígeno del catalizador (39), o a través del contacto directo entre las fases reaccionantes. Por un lado, el tipo de efecto de mezclado no permite la fácil determinación del área de contacto entre los dos componentes, aunque hay evidencia experimental de que un buen rendimiento del catalizador sólo se obtiene cuando se asegura contacto íntimo entre el carbón negro y el catalizador. Esto también a sido reportado por otros investigadores, quienes han investigado diferentes catalizadores (40, 41). Por otro lado, las medidas de superficie específica a diferentes conversiones, proveen evidencia de que toda la superficie del carbón participa en la reacción. Definitivamente, si esto no fuera así, y sólo los puntos de contacto sólido-sólido estuvieran involucrados, el cambio en superficie específica debería haber sido despreciable durante la conversión, siendo la contribución interna a la superficie específica del carbón prácticamente constante con la

conversión. La forma mediante la cual se involucra la superficie de carbón en su totalidad, ya sea mediante un mecanismo de spillover de oxígeno o por algún tipo de transformación de fase del catalizador a la fase líquida, sigue siendo objeto de investigación. La interpretación dada implica que la energía de activación  $E_a$  medida en este trabajo es sólo una energía de activación aparente para la reacción carbón-oxígeno. De hecho, el valor de energía de activación para la reacción catalizada puede ser visto como la diferencia entre la energía de activación para la reacción no catalizada y el calor de adsorción de oxígeno sobre el catalizador.

Ciambelli y col. (42), al usar el catalizador  $\text{CuVK}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraron la dependencia lineal entre velocidad de reacción del hollín de diesel y del carbón negro con la superficie del carbón y con la relación de masa de catalizador a masa inicial de carbón. El hollín de diesel exhibe mayor reactividad que los otros materiales carbonosos, probablemente debido a efectos catalíticos de impurezas. El catalizador incrementa significativamente la velocidad de combustión, baja la energía de activación aparente y atenúa las diferencias de reactividades entre diferentes materiales carbonosos. El fuerte incremento de la velocidad de oxidación del carbón en presencia del catalizador podría estar asociado al fuerte incremento en la producción de  $\text{CO}_2$ , debido a la reducción del catalizador. También propusieron un modelo cinético mejorado que correlaciona bien con los datos experimentales, para la combustión de material particulado teniendo en cuenta la efectividad del contacto carbón-catalizador. En este modelo la cantidad total de carbón se divide en dos fracciones de diferente reactividad. La primera fracción está en contacto directo con la superficie activa catalítica, o de alguna forma, contenida en el campo de actividad del catalizador. La otra fracción corresponde a la fracción de hollín segregada y su velocidad de reacción depende de la disponibilidad de superficie activa y por tanto, de la cantidad de la primera fracción que ya reaccionó.

### **Movilidad**

Como se mencionó previamente al analizar las diferentes alternativas en cuanto a mecanismos posibles de reacción, la movilidad de ciertas especies químicas está directamente relacionada con la actividad del catalizador.

El contacto entre el hollín y el catalizador puede ser mejorado por la movilidad del catalizador (43). Se identifican dos posibles formas de movilidad: (i) migración superficial (un estado más o menos fundido del catalizador), y (ii) una alta presión parcial de los compuestos catalíticos o sus intermediarios de reacción.

Aunque se encontró muy difícil, si no imposible determinar el área de contacto con TEM, con absorción de  $N_2$  o  $CO_2$  las partículas de catalizador bien podrían ser determinadas después de la oxidación del negro de carbón. Sin embargo, tal determinación no da una impresión confiable de la superficie del catalizador bajo condiciones de reacción, ya que el área podría incrementar durante la oxidación debido a la redistribución del catalizador o podría disminuir luego de la oxidación completa del carbón debido a la sinterización de partículas de catalizador pequeñas (44).

Ahlsstrom y col. (45) encontraron que el  $V_2O_5$  aumenta notablemente la velocidad de combustión del hollín. La razón de esta alta actividad podría ser el bajo punto de fusión de este óxido (963 K). A la temperatura Tamman, los átomos en la estructura adquieren una apreciable movilidad. Esta temperatura es aproximadamente la mitad del punto de fusión. Baker y Chudzinski (46) explicaron la movilidad observada de las partículas de CuO en una matriz de grafito, con el hecho de que la temperatura era superior a la correspondiente temperatura Tamman (799 K). Además, propusieron que el CuO se transforma desde una condición de “no-mojado” a una condición de “mojado” a esta temperatura. Si el  $V_2O_5$  se transforma a una condición de “mojado” a la temperatura Tamman (482 K), será promovida la efectividad del contacto entre el hollín y el catalizador. Otra explicación de la alta actividad del  $V_2O_5$  podría ser que el  $V_2O_5$  puede existir en varios estados de oxidación con pequeñas diferencias de energía. Debido a esto el vanadio puede cambiar fácilmente de estado de oxidación durante el proceso de combustión. Según McKee (47) el efecto catalítico del  $V_2O_5$  en la oxidación del grafito resultó de la interacción del grafito con  $V_2O_5$  para dar  $V_6O_{13}$ . El  $V_6O_{13}$  fue luego reoxidado a  $V_2O_5$  con el oxígeno del ambiente. Tales óxidos bajos son ciertamente intermediarios en el proceso cíclico de oxidación – reducción que conduce a la combustión catalítica de grafito y de hollín.

En otro trabajo, Ahlsstrom y col. (48) estudiaron la actividad para la combustión de hollín de los óxidos mixtos  $V_2O_5$  y CuO soportados sobre  $\gamma$ -alúmina. Los resultados mostraron que un óxido mixto de  $V_2O_5$  y CuO con una fracción molar de 0.9 en vanadio

tuvo la mayor actividad. El sistema  $V_2O_5$  y  $CuO$  presenta un eutéctico a 903 K y a una fracción molar de 0.82 en vanadio. Esto es muy cercano a la máxima actividad experimental encontrada a una fracción molar de 0.9 en vanadio. Si se aumenta la fracción molar de  $Cu$ , el punto de fusión aumenta rápidamente. Esto puede explicar la baja actividad de los catalizadores ricos en  $Cu$ . Sin embargo, la actividad a bajas temperaturas es alta para los catalizadores ricos en  $Cu$ . A esas bajas temperaturas la combustión de hidrocarburos es apreciable y el  $CuO$  es mucho más activo que el  $V_2O_5$  para la combustión de hidrocarburos. Esta actividad a baja temperatura es extendida hasta fracciones molares de  $V$  tan altas como 0.95. Esto significa que el catalizador con la mayor actividad a altas temperaturas (fracción molar de 0.9 en  $V$ ) también tiene buena actividad a bajas temperaturas. Aunque la mejora en la efectividad del contacto podría ser la razón principal del observado efecto sinérgico, la presencia de  $Cu$  podría cambiar el estado de oxidación neto de la fase  $V$  e introducir defectos de red. Según Van den Berg y col. (49), muchas investigaciones muestran que la actividad catalítica del  $V_2O_5$  es mejorada cuando la concentración de defectos de red aumenta. Estos defectos de red consisten en vacancias de oxígeno (o iones  $V^{+4}$ ). La elección del soporte es también importante para el desarrollo de los defectos de red. Si la interacción entre las fases soporte y óxido es alta, como en el caso de la alúmina, los defectos estructurales son estabilizados y podrían sobrevivir una alta movilidad de la estructura (altas temperaturas). En el mismo trabajo también incluyeron un estudio acerca de la influencia de los metales preciosos (platino) en el catalizador, ya que muy pequeñas cantidades de metal precioso agregadas a un catalizador basado en óxido metálico podrían mejorar apreciablemente la actividad para la oxidación. Pequeñas cantidades de platino ( $< 0.1\%$ ) dispersadas sobre la fase óxido mejoraron apreciablemente la actividad para quemar hidrocarburos y monóxido de carbono. Este fenómeno podría ser explicado por spillover de oxígeno. El oxígeno se adsorbe disociativamente sobre metales preciosos y luego difunde superficialmente a la fase óxido donde se lleva a cabo la oxidación. Según Conner y col. (50), este efecto se observa también a muy bajas cargas de metal precioso ( $< 0.001$  p%) de metal precioso ( $Pd$ ,  $Pt$  o  $Rh$ ).

Tetsuya Haga y col. (51) investigaron las actividades de una variedad de catalizadores binarios y ternarios para la gasificación del carbón. Encontraron que algunos de los catalizadores compuestos presentaron mayores actividades que la suma de los constituyentes individuales. Así por ejemplo, en algunos catalizadores conteniendo sodio,

se sugiere que el Na es móvil por sí mismo (52-54) e influye en la dispersión y movilidad de constituyentes tales como óxidos de Fe y Ca. Así, la cooperación observada en algunos catalizadores mezclas puede ser atribuida parcialmente a dispersiones incrementadas o al mojado de los componentes del catalizador sobre el carbón.

Ciambelli y col. (36) estudiaron un catalizador basado en Cu-V-K para la combustión de negro de carbón, un buen sustituto del hollín de diesel. Sus resultados de TPR y TPO proveen evidencia de que el catalizador muestra propiedades rédox a temperaturas superiores a 573 K. A estas temperaturas el catalizador empieza a ser activo para la oxidación. También demostraron mediante TG-MS simultáneos la capacidad del catalizador de ser un donador de oxígeno con respecto al carbón. Estos resultados concuerdan con otros resultados previos (55, 47). En particular, McKee (47) investigó la actividad catalítica de varios metales y óxidos metálicos, y concluyó que los óxidos de Cu y de V juegan un rol significativo en la oxidación del grafito, actuando como donadores de oxígeno al carbón. Aunque estos óxidos no están presentes como óxidos aislados (56) en el catalizador Cu-V-K estudiado por Ciambelli y col. (36), se presume que las fases conteniendo Cu y V, presentes en el catalizador (56), actúan acorde a un mecanismo similar.

Neeft y col. (43) encontraron que existe una baja aunque significativa correlación entre temperatura de oxidación en contacto flojo y punto de fusión y presión parcial del material catalítico. La mayoría de los metales u óxidos metálicos con altas actividades en contacto flojo tienen bajos puntos de fusión y altas volatilidades:  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  (bajo condiciones de reacción probablemente  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ),  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{PbO}$  (movilidad por el Pb reducido) y todas las sales alcalinas (los hidróxidos y los óxidos tienen bajos puntos de fusión). Las actividades en contacto flojo intermedias del cobre no correlacionan con el bajo punto de fusión de Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$  o  $\text{CuO}$ , pero correlacionan con la relativamente alta presión parcial de  $\text{CuO}$ . La mayoría de los óxidos con una alta temperatura de fusión y presión parcial relativamente baja:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{La}_2\text{O}_{2-x}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_x$  son poco activos o inactivos en contacto flojo con hollín. El  $\text{V}_2\text{O}_5$  es la única excepción a esta correlación entre movilidad de catalizador y actividad en contacto flojo. El  $\text{V}_2\text{O}_5$  tiene un bajo punto de fusión (963K) y volatilidad algo alta, pero tiene una actividad en contacto flojo muy pobre. De estos datos no se puede establecer una correlación entre actividad en contacto flojo y punto de fusión o presión parcial. La tendencia alta actividad versus mayor

movilidad, puede ser explicada mediante migración superficial y volatilidad como mecanismos de transporte. Las bajas actividades en contacto flojo de las sales alcalinas y de vanadio indican que también influyen otros factores. Las actividades relativamente bajas de los metales alcalinos es notoria; partiendo de hidróxidos, estos compuestos están fundidos a temperaturas menores a las que el hollín es oxidado. Sin embargo, la temperatura de combustión es 100 K superior en contacto flojo, comparada con contacto fuerte. Probablemente, la tensión superficial, o “higroscopicidad” de estos hidróxidos alcalinos es tal que las partículas de catalizador fundido están aún en contacto algo pobre con el hollín. El “mojado” del hollín por algunos catalizadores (57, 58), como se observó para el grafito o carbón, no parece ocurrir. Otra explicación para esta observación es la formación de carbonatos alcalinos, lo cual debería ocurrir a temperaturas menores a aquellas a las cuales ocurre la redistribución de hidróxidos alcalinos.

La movilidad del catalizador debida a una alta volatilidad del mismo no es una propiedad catalítica deseable en las condiciones del escape de un diesel cuando el catalizador es usado como un recubrimiento y se tiene en cuenta la estabilidad del catalizador. Debido a las altas velocidades espaciales usadas, la pérdida de catalizador es inevitable. La actividad será mantenida sólo mediante la realimentación de catalizador (el cual, como será emitido al medioambiente, debería ser completamente inocuo). Una opción mucho más elegante sería el uso de catalizadores que sean móviles debido a un bajo punto de fusión o a una baja temperatura Tamman. El “mojado” o la migración superficial serían los mecanismos de transporte. Un catalizador ideal para la combustión del hollín debería estar formado por un compuesto con alta actividad catalítica intrínseca por un lado, y un bajo punto de fusión, una presión de vapor relativamente baja y una buena interacción del catalizador fundido o móvil con el hollín por otro lado.

Neeft y col. (44) encontraron que bajo condiciones de contacto flojo, los carbonatos de metales alcalinos  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  muestran una actividad relativamente pobre para la oxidación de negro de carbón, lo cual se puede atribuir a una descomposición más dificultosa de los carbonatos en las especies que son catalíticamente activas y móviles: óxidos o peróxidos de metales alcalinos.

**Referencias**

- (1) B. A. A. L. Van Setten. Tesis Doctoral: Development of a liquid Catalyst for diesel soot oxidation. From powder to prototype. (2001)
- (2) N. R. Laine, F. J. Vastola y P. L. Walker Jr. *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 2030
- (3) J. P. A. Neeft, T. X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Fuel* 76 (1997) 1129
- (4) S. G. Chen, R. T. Yang, F. Kapteijn y J. A. Moulijn. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2835
- (5) F. Kapteijn, R. Meijer, J. A. Moulijn y D. Cazorla-Amorós. *Carbon* 32 (1994) 1223
- (6) J. A. Moulijn y F. Kapteijn. *Carbon* 33 (1995) 1155
- (7) A. F. Ahlstrom y C.U.I.Odenbrand. *Carbon Vol 27 N° 3* (1989) 475
- (8) K. Otto, M.H. Sieg, M. Zinbo y L. Bartsiewicz. SAE Congress and Exposition, SAE 800336 (1980) 277
- (9) A. Cheng y P. Harriot. *Carbon* 24 (2) (1986) 143
- (10) D. W. McKee. *Carbon* 8 (1970) 131
- (11) D. W. McKee. *Carbon* 8 (1970) 623
- (12) D. W. McKee. *Fuel* 62 (1983) 170
- (13) B. S. Haynes, y H. G. Wagner. *Prog Energy Combust Sci.* 7 (1981) 229
- (14) F. J. Long y K. W. Sykes. *J. Chim. Phys.* 47 (1950) 361
- (15) B. Neumann, C. Kröger y E. Fingas. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 197 (1931) 321
- (16) D. W. McKee. *Carbon* 25 (1987) 587
- (17) K. J. Huttinger. *Carbon* 26 (1) (1983) 79
- (18) G. R. Hennig. *Chem. Phys. Carbon* 2 (1966) 1
- (19) R. T. K. Baker y P. S. Harris. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 5 (1972) 793
- (20) R. T. K. Baker. *Chem. Ind.* 18 (1982) 698
- (21) R. T. K. Baker. *Carbon* 24 (1986) 715
- (22) R. T. K. Baker, C. R. F. Lund y J. J. Chludzinski. *J. Catal.* 87 (1984) 255
- (23) B. J. Cooper y J. E. Thoss. SAE paper 890404 (1989)
- (24) E. Baumgarten y A. Schuck. *Appl. Catal.* 37 (1988) 247
- (25) R. T. K. Baker, J. J. Chludzinski, *Carbon* 19 (1981) 75

- 
- (26) G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp y J. A. Moulijn. *J. Catal.* 179 (1998) 258
- (27) D. W. McKee. *J. Catalysis* 108 (1987) 480
- (28) R. T. K. Baker y J. J. Chludzinski. *Carbon* 19 (1981) 75
- (29) T. Kyotani, S. Hayashi, A. Tomita, J. A. MacPee y R. R. Martin. *Fuel* 71 (1992) 655
- (30) P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro. *J. of Molec. Catal. A* 204-205 (2003) 673
- (31) S. Kureti, W. Weisweiler, K. Hizbullah. *Applied Catalysis B* 43 (2003) 281
- (32) H. Yamashita, A. Tomita, A. Yamada, T. Kyotani y L. R. Radovic. *Energy Fuels* 7 (1993) 85
- (33) S. Kuerti. Trabajo en preparación
- (34) A. L. Goodman, E. T. Bernard y V. H. Grassian. *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 6443
- (35) S. J. Jelles, R. R. Krul, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Catalysis Today* 53 (1999) 623
- (36) P. Ciambelli, M. D'amore, V. Palma y S. Vaccaro. *Combustión and Flame* 99 (1994) 413
- (37) Rossberg M.. *Elektrochem* 60 (1956) 952
- (38) Walker Jr. P. L., Rusinko Jr. F. y Austin L. G. in *Advances in Catalysis* (D. D. Eley, P. W. Shelwood, P. B. Weisz, Eds ) Academic. New York vol 11 (1959) 133
- (39) I. F. Silva y L. S. Lobo. *J. Catal.* 126 (1990) 489
- (40) H. Amariglio y X. Dubal. *Carbon* 4 (1966) 323
- (41) K. Otto y M. Shelef. *Chem Eng. Commun.* 5 (1980) 223
- (42) P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, V. Palma y S. Vaccaro. *Catalysis Today* 27 (1996) 99
- (43) J. P. A. Neeft y M. Makkee, J. A. Moulijn. *Applied Catalysis B* 8 (1996) 57
- (44) J. P. A. Neeft, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Fuel* Vol 77 N° 3 (1998) 111
- (45) A. F. Ahlstrom y C. U. I. Odenbrand. *Applied Catalysis* 60 (1990) 143
- (46) R. T. K. Baker y J. J. Chludzinski. *Carbon* 19 (1981) 75
- (47) D. W. McKee. *Carbon* 8 (1970) 623
- (48) A. F. Ahlstrom y C. U. I. Odenbrand. *Appl. Catal.* 60 (1990) 157
- (49) J. Van den Berg, J. H. L. M. Brans-Brabant, A. J. Van Dillen, J. W. Geus y M. J. J. Lammers, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 37 (1983) 1204
- (50) W. C. Conner, G. M. Pajonkand y S. J. Teichner. *Adv. Catal.* 34 (1986) 1

- (51) Tetsuya Haga, Kozo Nogi, Masashi Amaya y Yoshiyuki Nishiyama. *Appl. Catal.* 67 (1991) 189
- (52) T. Wigmans, A. Hooglan, P. Tromp y J. A. Moulijn. *Carbon*, 21 (1983) 13
- (53) B. J. Wood, R. H. Fleming y H. Wise. *Fuel* 63 (1984) 1600
- (54) S. Tone, S. Kimura, Y. Hino y T. Otake. *J. Chem. Eng. Japan* 18 (1985) 131
- (55) A. F. Ahlstrom y C. U. I. Odenbrand. *Appl. Catal* 60 (1990) 143
- (56) P. Ciambelli, P. Parrilla y Vaccaro. *Studies Surf. Sci. Catal.* 71 (1991) 323
- (57) T. Yamada, T. Homma, A. Tomita y Y. Tamai. *Carbon* 22 (1984) 135
- (58) R. T. K. Baker. *Carbon* 24 (1986) 715

## **ANEXO III**

### **FILTROS PARA MATERIAL PARTICULADO DE MOTORES DIESEL**

Dos clases de filtros pueden ser usados para garantizar una buena eficiencia de filtración: espumas cerámicas y monolitos de flujo filtrante (1). En el monolito de flujo filtrante (*wall-flow monolith*) el flujo ingresa a canales de extremos cerrados, de modo tal que se ve forzado a atravesar las paredes de estos canales y salir por los extremos abiertos de los canales adyacentes. (En contraste, aquellos monolitos que poseen todos sus canales abiertos se denominan monolito de flujo pasante (*flow-through monolith*)).

Los monolitos de flujo filtrante presentan un buen comportamiento de filtración, pero el contacto catalizador-hollín es muy pobre. Sin embargo, pueden ser usados con la adición de aditivos de combustibles: en este caso el contacto catalizador-hollín es muy bueno debido a que los materiales catalíticos (introducidos como aditivos en el tanque de combustible) están íntimamente mezclados con el hollín. En cambio, las espumas permiten buen contacto entre el hollín y el catalizador depositado, ya que garantizan un mecanismo de filtración de lecho profundo y superficial como en los filtros anteriores. Estos mecanismos de filtración se verán en el siguiente punto.

Las espumas de diferentes materiales básicos, con el mismo número de ppi no poseen, generalmente, estructura de poro equivalente debido a las diferentes propiedades reológicas de las suspensiones empleadas durante el proceso de fabricación de la espuma (1).

Una alta actividad catalítica no es suficiente para obtener una alta reducción de hollín de diesel, sino que tiene que estar acoplada con un diseño adecuado del filtro. La trampa debería ser capaz de ser penetrada apropiadamente por el hollín en la matriz porosa activa, de modo tal que el mismo entre en contacto con la mayor parte del catalizador depositado. Para tal propósito de diseño, se propuso y validó con éxito un modelo (1). Usando esta herramienta debería ser posible diseñar la geometría de la trampa así como sus parámetros básicos estructurales (porosidad, tamaño de poro) como para alcanzar el mejor compromiso entre baja caída de presión y alta eficiencia de eliminación.

Las propiedades de baja porosidad de las espumas cerámicas ofrecen la posibilidad de estabilizar el catalizador de tal modo que el material catalítico permanezca accesible para la deposición del hollín bajo condiciones prácticas (2).

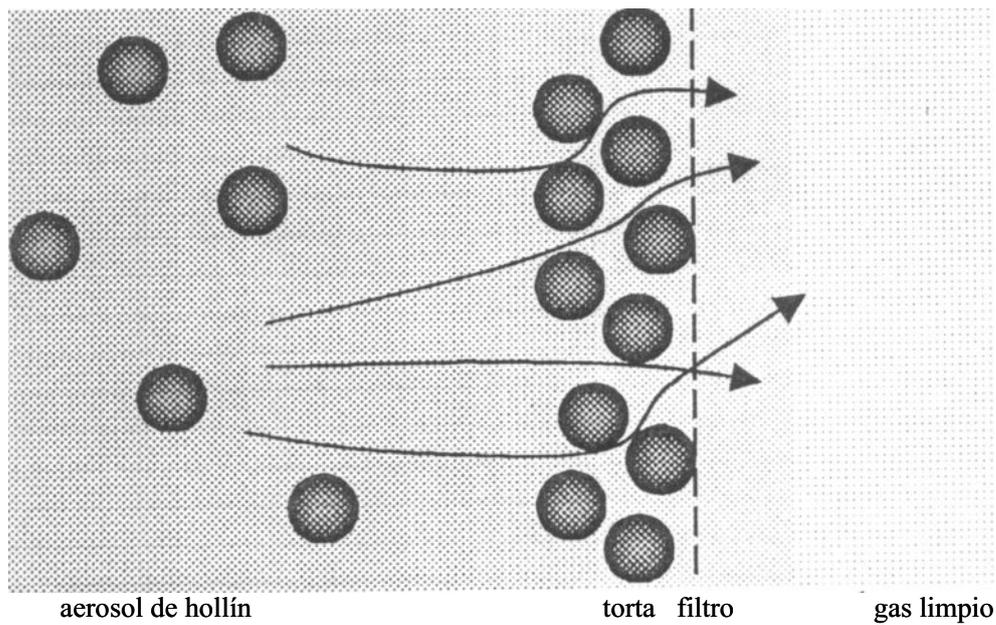
## **Mecanismos de filtración**

### ***Filtración superficial*** (3)

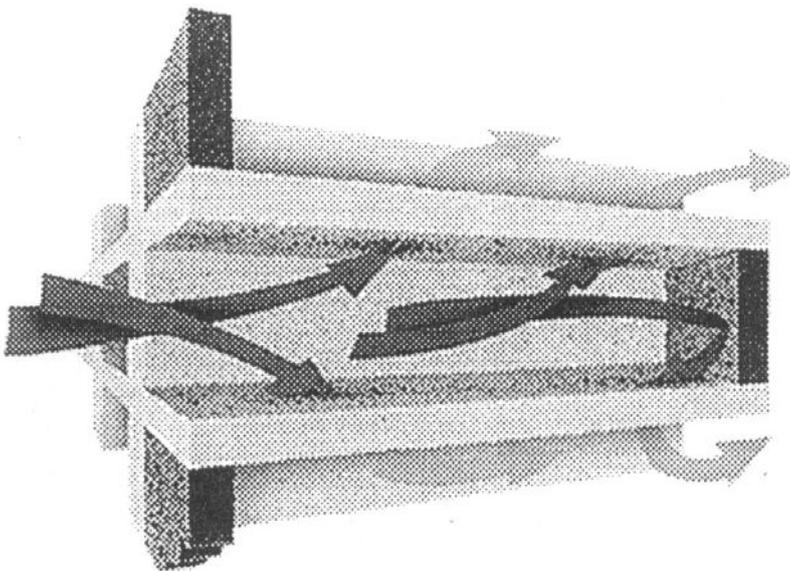
La forma más popular para entrapar las partículas de diesel es por medio de filtración superficial, a veces conocida como filtración mediante torta (*cake filtration* o *sieving*). En este proceso las partículas fluyen a través de un soporte poroso y son capturadas para formar una capa: la torta de filtración, la cual es un eficiente medio de filtración, especialmente por las partículas de la que está compuesta. Durante el proceso, el espesor de la torta aumenta continuamente, lo cual resulta en restricciones de flujo, e incremento de caída de presión. En la práctica, el flujo usualmente responde a la ley de Darcy:

$$v_s = \frac{-1}{\eta} k \delta p$$

donde  $v_s$  es la velocidad superficial,  $\delta p$  es la caída de presión en la torta,  $\eta$  es la viscosidad del gas y  $k$  la permeabilidad de la torta. La Figura 1 muestra una representación esquemática de la torta de filtración. En aplicaciones comerciales se encuentran comúnmente los filtros superficiales del tipo monolito de flujo filtrante, originalmente introducidos por Howitt y Montierth (4). Son estructuras extrudadas, cerámicas, porosas tipo panel de abejas (*honeycomb*), que tienen aperturas de canales bloqueadas alternativamente, como se muestra en la Figura 2. La ventaja obvia de esta estructura es la gran relación superficie filtrante a volumen. Según Opris y Jonson (5) el filtro monolítico filtrante sólo actúa como un filtro torta después de alguna deposición inicial de partículas en los poros de las paredes del monolito. Cuando se establece una carga de partículas estacionaria en las paredes, se forma una capa de torta que se convierte en el medio filtrante dominante. El mecanismo produce una alta eficiencia de filtración, reportada en más de 90% de la masa total de particulado, más de 97% de carbón elemental y más de 99% para partículas de 20 a 500 nm (6).



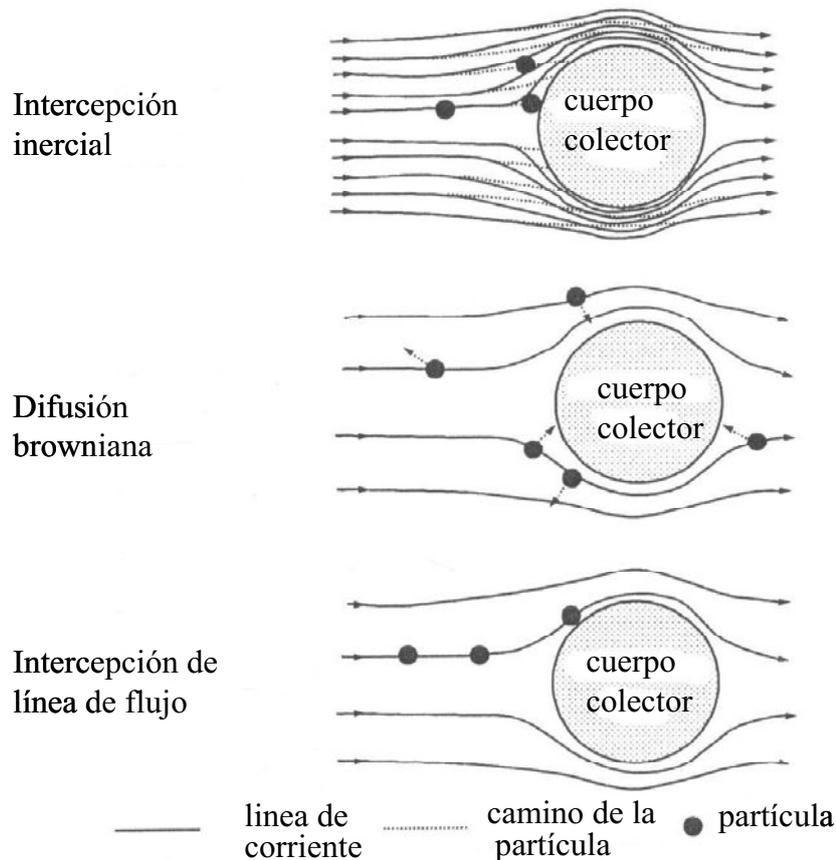
**Fig. 1** Ilustración del patrón de flujo en la superficie de un filtro. Las flechas indican la dirección del flujo del gas de escape. Los círculos representan las partículas de hollín que forman una torta sobre la superficie del filtro.



**Fig. 2** Ilustración del patrón del flujo en un monolito filtrante. Las flechas indican el gas de escape con las partículas, las flechas grises indican el gas de escape filtrado. Cortesía de Corning.

### **Filtración de lecho profundo (deep-bed filtration) (3)**

Es posible diseñar filtros con una estructura relativamente abierta comparada con los filtros superficiales. En tales filtros el material particulado se encuentra a través de la estructura del filtro y no sólo sobre un lado de la superficie del filtro, como en los filtros superficiales. Esta tecnología es llamada Filtración de lecho profundo. Las partículas se pueden depositar a través de una de las tres formas siguientes, ver Figura 3



**Fig. 3** Esquema de los mecanismos de deposición de partículas sobre cuerpos colectores.

*Intercepción Inercial.* Al acercarse a un cuerpo colector una partícula que viene con la corriente gaseosa tiende a seguir la línea de corriente pero puede chocar debido a su inercia.

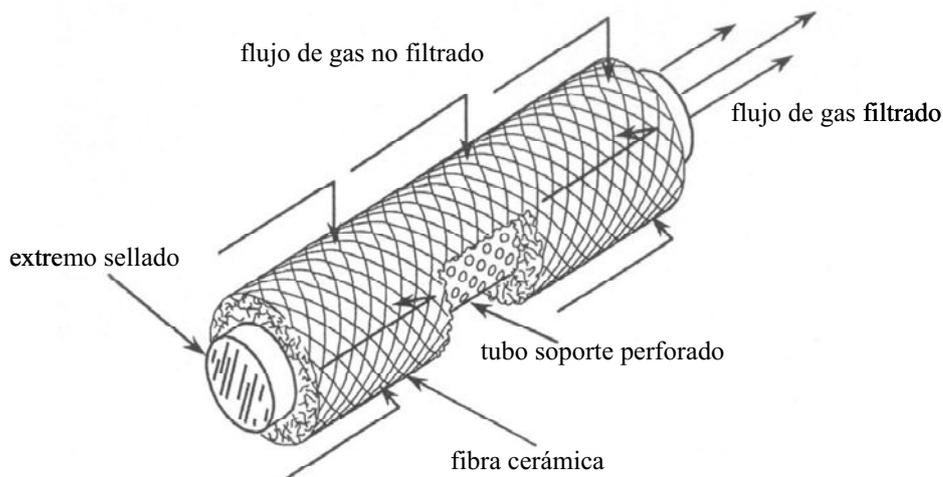
*Difusión Browniana.* Partículas pequeñas, especialmente aquellas menores a 300 nm, exhiben considerable movimiento browniano y no se mueven uniformemente a lo largo de la línea de corriente. Estas partículas difunden desde el gas a la superficie del cuerpo colector y pueden así ser colectadas.

*Intercepción de línea de flujo.* Si una línea de corriente del fluido pasa a una distancia del cuerpo colector igual a un radio de una partícula, esta partícula, viajando a lo largo de la línea de corriente tocará el cuerpo y puede así ser colectada sin ser influenciada por la inercia o la difusión browniana.

Las espumas cerámicas y las fibras de lana de cerámica con frecuencia son mencionadas como filtros de lecho profundo de particulado diesel. Las espumas cerámicas son imágenes positivas de esponjas que operan según el mecanismo de filtración profunda. Las espumas cerámicas no califican como filtros “absolutos”, ya que su eficiencia de filtración depende de la velocidad de los gases de escape, la longitud de los filtros, tamaño de poro, y rugosidad de la superficie del filtro. En cambio, cuando se selecciona un monolito filtrante, sólo se necesita considerar sus dimensiones en estudios de diseño. Las eficiencias reportadas de los filtros esponja son razonables, especialmente cuando uno considera que se usaron materiales de esponja más o menos estándares, hechos por productores para diferentes aplicaciones, por ejemplo, filtración de metales fundidos.

Los filtros de fibra cerámica consisten de un número de tubos metálicos cilíndricos perforados con tiras de fibra cerámica ( $\text{SiO}_2$  o  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en un arreglo de diamante, como se muestra en la Figura 4. Los tubos se ubican en un recipiente y los gases de escape fluyen desde el exterior de los tubos del filtro y atraviesan las fibras hacia el interior. Por su forma el filtro es también conocido como *candle filter*. La principal ventaja de los filtros de fibra es que tienen buena eficiencia de filtración a baja presión. El rango de 75 a 99% de eficiencia es causado por el mecanismo de filtración. Inicialmente la eficiencia es relativamente baja, pero durante la deposición de las partículas aumenta al 99%.

El uso de trampas catalíticas en el escape de un motor diesel, llevando a cabo filtración y combustión catalítica del hollín parece ser efectivo para cumplir con las legislaciones futuras de los EU para emisiones de contaminantes de automóviles (7). Sin embargo, aunque las performances de las trampas catalíticas son principalmente afectadas por la actividad catalítica (8, 9, 10) y por la eficiencia de contacto hollín – catalizador (11), el tipo de medio filtrante también juega un rol relevante. Esto determina, definitivamente, la caída de presión en el motor y la capacidad de acumulación de hollín cuando las condiciones de operación son desfavorables para la combustión del hollín, aún en presencia de catalizador. En comparación con otros medios filtrantes propuestos en la



**Fig. 4** Ilustración de la construcción y patrón de flujo de un filtro de fibra cerámica. Cortesía de 3M.

literatura, las espumas cerámicas, operando según un mecanismo de filtración profunda, aparecen como muy promisorias (12, 13). Estas permiten: (i) un mejor contacto catalizador-hollín; (ii) el tratamiento de caudales de gases relativamente altos con menores caídas de presión en el filtro (14); y (iii) la retención de grandes cantidades de hollín sin un aumento dramático de la caída de presión en el filtro o falla térmica de la trampa durante los pasos de regeneración. Sin embargo, en frente de estas ventajas, deben tenerse en cuenta una eficiencia de filtración generalmente menor y una mayor fragilidad intrínseca de la espuma cerámica. Sin embargo, estas desventajas se pueden volver despreciables con un apropiado diseño del filtro. Un apropiado diseño fluidodinámico de la trampa puede incrementar la eficiencia de filtración de la trampa, mientras que detalles de construcción específicos pueden minimizar el efecto de las tensiones mecánicas y vibraciones sobre la integridad de la trampa.

Además de lo mencionado, una trampa catalítica para tratamiento de emisiones de diesel tiene que mostrar también estabilidad térmica y mecánica en el ambiente de los gases de combustión, tal que se pueda esperar una vida útil económicamente larga durante la cual la actividad catalítica sea suficientemente alta para permitir una eliminación de hollín efectiva.

Un filtro de espuma cerámica (7), obtenido por deposición sobre una espuma cerámica del catalizador Cu/V/K/Cl y operado por 70 horas en el escape de un quemador de gas oil permite:

-la disminución de cantidades importantes de hollín del escape de un quemador de gas oil;  
-la operación en estado estacionario de la trampa en términos de temperatura y caída de presión dependiendo de las condiciones de operación del quemador. Ciambelli y col. (7) encontraron que la caída de presión a través de la trampa no catalítica aumenta continuamente durante todos los ensayos. En particular, en el arranque en frío, la caída de presión en la trampa aumenta con el tiempo como consecuencia del incremento de temperatura en la trampa y la acumulación de hollín, lo cual modifica la porosidad de la trampa. Es claro que, en tales condiciones, se pueden alcanzar rápidamente caídas de presión en el quemador o motor inaceptables. En cambio, para la trampa catalítica, la caída de presión tiende a un valor constante cuando la temperatura de la trampa alcanza un valor adecuado.

-la operación espontánea de la trampa a temperatura de estado estacionario, siempre dentro del rango de temperaturas típico del escape del diesel, haciendo a este sistema atractivo para la eliminación de hollín de diesel. Para una dada condición de operación del quemador es posible alcanzar una temperatura de la trampa a la cual la velocidad de la combustión del hollín es igual a la velocidad de la remoción del hollín de la fase gaseosa. Más aún, cuando las condiciones de operación del quemador cambian, se pueden alcanzar diferentes valores asintóticos de la caída de presión de la trampa y de la temperatura a la cual esto ocurre.

La operación en el escape de un quemador de gas oil conduce a la sulfatación del catalizador, principalmente por reacción con potasio (7).

$\eta$  es el producto de la eficiencia de captura de particulado y la eficiencia de retención del particulado colectado sobre el filtro. Incrementando el aire en exceso resulta en un mayor contenido de hidrocarburos adsorbidos sobre la superficie del hollín, lo cual hace al hollín más pegajoso y adhesivo a la superficie del filtro. Luego, esto conduce a una mejor eficiencia de retención y, así a un incremento de  $\eta$ .

Los filtros catalíticos para gases de escape de diesel deben cumplir ciertos requerimientos(15): (i) buena resistencia al shock térmico, (ii) baja caída de presión, (iii) alta eficiencia a la filtración del hollín, (iv) alta eficiencia de contacto hollín-catalizador

(11). Tanto los filtros catalíticos de flujo filtrante como las espumas cerámicas fueron estudiados para la disminución del particulado del escape de sistemas de combustión (11, 16). La estructura peculiar de filtros de espumas cerámicas, en particular, permite una distribución de particulado uniforme, resultando en una carga térmica homogénea durante la regeneración de la trampa, de este modo, limitando la tensión termo-mecánica y el riesgo de falla (17). Además, debido al mecanismo de filtración profunda, el contacto entre el hollín y el catalizador es favorecido. Finalmente, ya que el tamaño de celda de la espuma cerámica es mayor que el tamaño de poro del monolito cerámico, un incremento moderado de la caída de presión es esperado durante el entrapamiento del hollín (14).

Entre los sustratos estructurados, los filtros espumas fueron los más utilizados para catalizadores fundidos ya que se especuló que los poros del filtro del tipo flujo filtrante (poros más pequeños) podrían bloquearse con la fase fundida durante la operación. Además, estos filtros causan menor caída de presión en el escape haciéndolos más viables para una posible aplicación. Sin embargo, la ventaja de los filtros de flujo filtrante de tener mucha mayor eficiencia de reducción de particulado con una caída de presión tolerable durante la operación es la razón por la cual son empleados en vehículos (18).

**Referencias**

- (1) G. Saracco, N. Russo, M. Ambrogio, C. Badini y V. Specchia. *Catal. Today* 60 (2000) 33
- (2) B. A. A. L. van Setten, J. M. Schouten, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Appl. Catal. B* 28 (2000) 253
- (3) B. A. A. L. Van Setten. Tesis Doctoral: Development of a liquid Catalyst for diesel soot oxidation. From powder to prototype. (2001)
- (4) J. S. Howitt y M. R. Montierth. SAE paper 810114 (1981)
- (5) C. N. Opris y J. H. Johnson. SAE paper 980545 (1998)
- (6) A. Mayer, U. Matter, G. Scheidegger, J. Czerwinski, M. Wyser, D. Kieser y J. Weidhofer. SAE paper 1999-01-0116 (1999)
- (7) P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo y S. Vaccaro. *Catalysis Today* 75 (2002) 471
- (8) J. P. A. Neeft, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Appl. Catal. B* 8 (1996) 57
- (9) P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, V. Palma y S. Vaccaro. *Catal. Today* 27 (1996) 99
- (10) G. Saracco, C. Badini, N. Russo y V. Specchia. *Appl. Catal. B* 21 (1999) 233
- (11) P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo y S. Vaccaro. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 116 (1998) 635
- (12) J. P. Gabathuler, t. Mizrah, L. Eckert, A. Fisher, P. Kaser, A. Maurer. SAE Paper 910325 (1991)
- (13) B. A. A. L. van Setten, J. Bremmer, S. J. Jelles, M. Makkee y J. A. Moulijn. *Catal. Today* 53 (1999) 613
- (14) Y. Watabe, K. Irako, T. Miyajima, T. Yoshimoto y Y. Murakami. SAE spec. publ., SAE 830082 (1983) 45
- (15) P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo y S. Vaccaro. *Catal. Today* 75 (2002) 471
- (16) P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo y S. Vaccaro. Reprints of the Fifth International Congress on Catalysis Automotive Pollution Control (CAPoC). Bruxelles (2000) 345
- (17) L. Montanaro y A. Negro. SAE Paper 980540 (1998)
- (18) V. E. Genc, F. E. Altay y D. Uner. *Catal. Today* 105 (2005) 537

## **ANEXO IV**

### **PROCESOS DE REGENERACION DE FILTROS PARA MATERIAL PARTICULADO DE MOTORES DIESEL**

A continuación se detallan distintas formas de regeneraciones del filtro, no catalíticas y catalíticas.

#### **Regeneración del filtro no catalítica (1)**

##### ***Regeneración inducida periódica***

*Calentamiento Externo.* Ubicar un calentador eléctrico o un quemador de combustible antes del filtro parece un método obvio, ya que tanto combustible como electricidad se pueden obtener fácilmente en un vehículo. Los quemadores de combustible están favorecidos ya que estos son cinco veces más energéticamente eficientes que los calentadores eléctricos. Por otra parte un quemador de combustible es más complejo y menos confiable, debido que debe ser encendida la llama. Si esto falla, el filtro podría quedar empapado con combustible, lo cual podría conducir a un desastroso runaway térmico. En general, los precalentadores no son atractivos, ya que deben calentar todo el gas de escape, lo cual no es muy eficiente energéticamente. Más aún, las condiciones en la cañería de escape son transientes, lo cual hace que la regeneración con un quemador sea problemática. Una forma de disminuir el consumo de combustible es usar un sistema de by pass, donde no pasa todo el gas de escape a través del filtro durante la regeneración del filtro. Sin embargo, estos tipos de sistemas son difíciles de aplicar. Un mercado para tal tecnología podrían ser los vehículos con patrones de operación conocidos, como los elevadores de cargas.

*Calentamiento controlado con el motor.* Los motores diesel modernos pueden tener sistemas de inyección de combustible flexibles y de control que pueden ser usados para producir el calor adicional requerido en el motor. Existen varias opciones:

-El gas de escape puede ser calentado por *throttling* (controlar el consumo de combustible o la potencia para aumentar o disminuir la velocidad) de la corriente gaseosa). Este no es

un método favorecido porque la potencia del motor disminuye durante *throttling*, haciendo difícil el control de la regeneración por el reducido contenido de oxígeno (2). Por otra parte si el filtro está altamente cargado con hollín, esto podría ser una ventaja ya que el contenido reducido de oxígeno conduciría a una exotermia reducida, lo cual podría proveer un medio de control para prevenir el daño del filtro.

-Variando el tiempo de inyección del combustible, el proceso de combustión puede ser ajustado ocasionalmente para lograr temperaturas de los gases de escape suficientemente altas para inducir la regeneración. Las cuatro demandas que se tienen que cumplir para inducir la regeneración con este método de una manera aceptable son: (1) máximo incremento de temperatura a expensas de un mínimo consumo de combustible; (2) el conductor no debería involucrarse; (3) no debería haber ruido adicional; y (4) no se deberían formar subproductos como CO, hidrocarburos no quemados y hollín. Para satisfacer estas demandas el combustible es inyectado durante diferentes fases del ciclo del cilindro para producir la cantidad requerida de trabajo y calor. Básicamente, esto significa que cuando la regeneración es iniciada el motor es operado en la forma usual, con inyección de combustible adicional al final del ciclo de expansión del cilindro. No se hace trabajo adicional y la energía es liberada como calor.

-Gantawar y col. (3) elevaron la temperatura llevando temporalmente el motor a carga total para iniciar la auto regeneración y luego, reduciendo el motor a regulación. Este tipo de estrategia de regeneración no está favorecida en la práctica ya que no puede ser iniciada independientemente por un sistema de manejo: el conductor está forzado a manejar a alta velocidad en un corto período de tiempo.

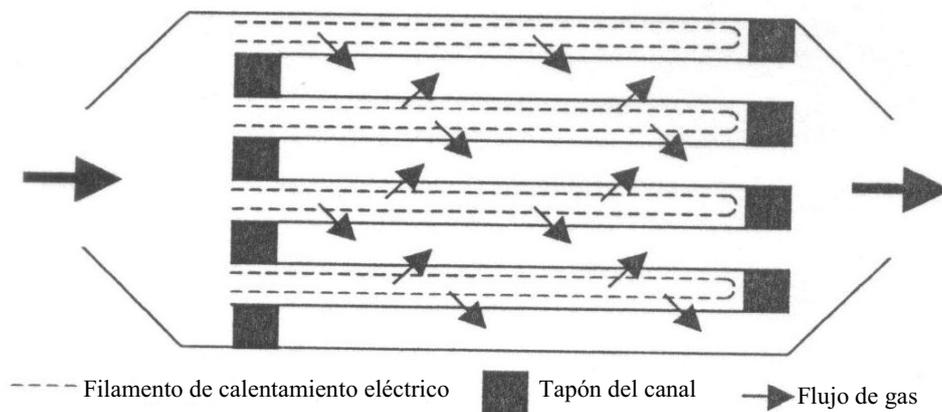
*Calentamiento con microondas.* Garner y Dent (2) reportaron eficiencias de regeneración de 40 a 80% con regeneración mediante microondas. Ellos atribuyeron estos bajos valores a un calentamiento desparejo del hollín.

$$\text{Eficiencia de regeneración} = \frac{\text{hollín quemado durante la regeneración}}{\text{hollín presente al comienzo de la regeneración}} \times 100\%$$

Durante sus experiencias el hollín combustionó durante 7 minutos, mientras que la regeneración completa requirió 23 minutos. La razón de por qué la regeneración falló, probablemente no fue porque falló el quemado del hollín, sino porque las reacciones de regeneración no fueron totalmente automantenidas. Walton y col. (3) mejoraron la eficiencia de regeneración incorporando ferrita en el filtro. La ferrita se calienta igualmente

bien en los campos eléctrico y magnético componentes de la radiación de microondas y provee una entrada de energía uniforme en el filtro cargado de hollín. La generación de microondas no se considera práctica y muy probablemente no será aplicada.

*Calentamiento interno del filtro.* La temperatura en el filtro puede ser elevada internamente, incorporando elementos de calentamiento en la estructura del filtro. Hüthwohl y col. (4) desarrollaron un monolito de flujo filtrante conteniendo filamentos de calentamiento eléctrico. De esta forma el hollín podría quemarse directamente, sin la necesidad de calentar los gases de escape. El sistema fue optimizado con catalizadores para lograr un máxima eficiencia de regeneración durante la regeneración autosoportada. La Figura 1 muestra un monolito con alambres de calentamiento internos.



**Fig. 1** Ilustración esquemática de los canales de un monolito con alambres de calentamiento eléctrico.

Secar y col (5) desarrollaron un filtro espuma basado en un compuesto metal-cerámico. Cuando se aplica una corriente eléctrica al filtro compuesto, este se calienta como un elemento de calentamiento. No se reportaron resultados relacionados a la regeneración mejorada para este tipo de trampa compuesta. Simon y col. (6) desarrollaron un mini-quemador rotativo que podría calentar localmente un monolito para lograr una eficiencia de regeneración de 100% con una pérdida de eficiencia de combustible de sólo 1%, sin la necesidad de calentar todo el gas de escape.

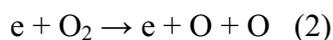
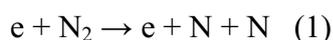
*Regeneración aerodinámica.* Desde comienzos de los 90' Levendis y col. (7, 8) han estado desarrollando un sistema de regeneración aerodinámico. Su último prototipo consiste de un

monolito de flujo filtrante, operado normalmente, donde el flujo de escape es cortado cada 13 minutos y se aplica un pulso de contrapresión de 7.3 bar durante 3 segundos. Durante estos tres segundos los gases de escape y el material particulado filtrado se hacen fluir a una bolsa filtro de nylon o a un incinerador. Para aplicaciones prácticas, el sistema es un tanto complejo e impráctico.

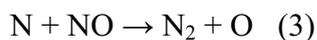
### ***Regeneración continua inducida***

Ciertos métodos de regeneración inducida no se basan en altas temperaturas. Pueden ser aplicados de manera continua a expensas de una energía aceptable.

*Reactores de plasma no térmico.* Un plasma es un gas altamente reactivo formado por iones y radicales. En el plasma los electrones son usualmente acelerados por voltajes de 20 a 30 kV. Los electrones de alta energía chocan con moléculas gaseosas y transfieren su energía mediante dos mecanismos: disociación de moléculas; o elevando la energía vibracional de las moléculas, elevando así la temperatura. Un plasma que es muy eficiente mediante el primer mecanismo pero no mediante el segundo es llamado plasma no térmico. Su energía puede ser aplicada para convertir bajas concentraciones de contaminantes más que para elevar la temperatura del volumen total de gases de escape. Sin embargo, debido a las bajas concentraciones de contaminantes de los gases de escape, es improbable que los contaminantes sean directamente disociados. En el gas de escape los electrones depositan su energía cinética principalmente en los componentes mayoritarios del gas de escape, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

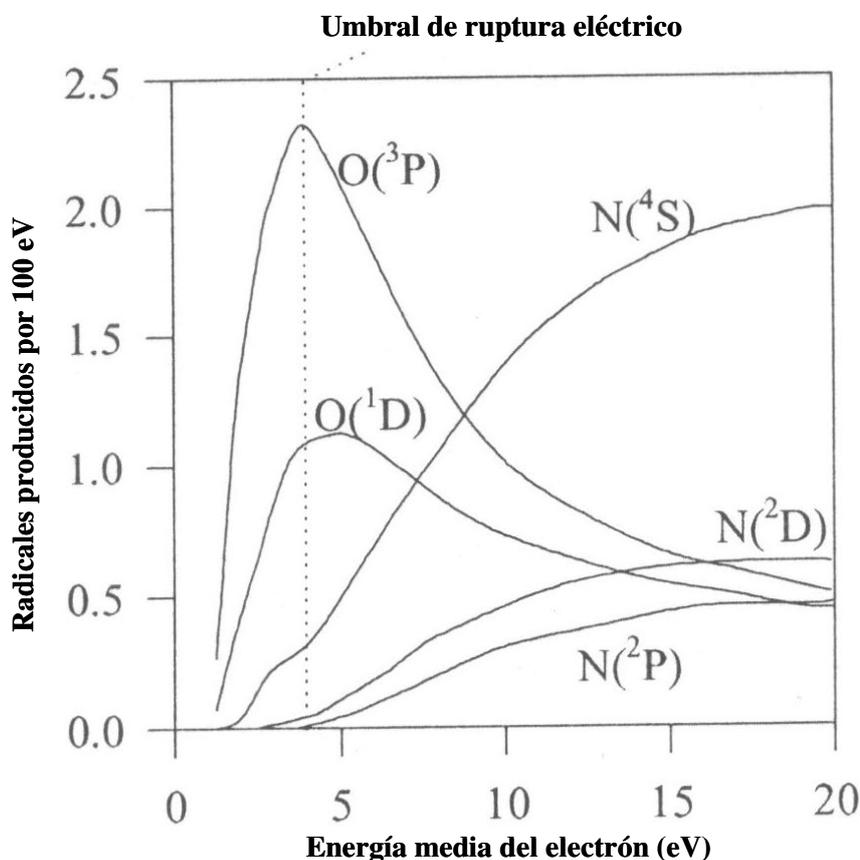


Los radicales N y O pueden causar varias reacciones, siendo la deseada la reducción de NO:



Hay dos razones de por qué los reactores de plasma no fueron un éxito instantáneamente. Primeramente, el mayor campo eléctrico que puede ser aplicado manteniendo un plasma no térmico (el umbral de ruptura eléctrica) coincide con la energía electrónica media óptima para la disociación de grandes cantidades de moléculas de oxígeno, y no para la disociación de moléculas de nitrógeno. La Figura 2 ilustra esto. Los radicales que son producidos principalmente son radicales oxígeno, mientras que el número de radicales

nitrógeno que son necesarios para la reacción (3) es bastante bajo. La producción de cada radical nitrógeno cuesta 310 eV en el umbral de ruptura eléctrica. Si asumimos que sólo son disociadas moléculas de nitrógeno y que todos los átomos de nitrógeno producidos son usados por la reacción (3) para convertir las 1100 ppm de  $\text{NO}_x$  presentes en el gas de escape de un camión que funciona bajo dadas condiciones, luego se requerirían 460 kW para lograr el 100% de reducción de  $\text{NO}_x$  (el motor del camión produce 210 kW en esas condiciones). Incluso si el umbral de ruptura eléctrica pudiera ser elevado a valores mayores el requerimiento de energía aún sería muy alto. Para una energía media de un electrón de 20 eV se requiere una potencia de 74 kW.

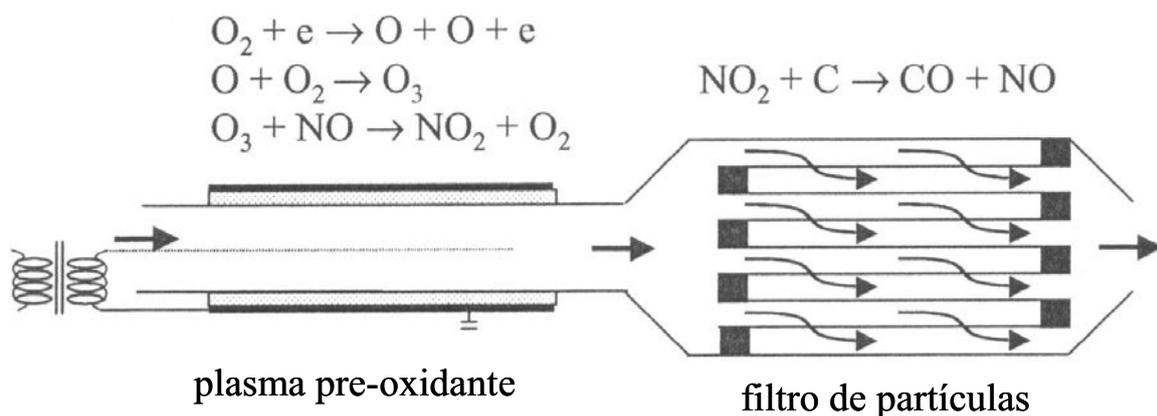


**Fig. 2** Número de radicales N y O en estado basal y en estado excitado metaestable, producidos por 100 eV, en función de la energía cinética promedio de los electrones en el plasma para un gas de escape típico conteniendo 10%  $\text{O}_2$ , 10  $\text{CO}_2$ , 5%  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ .

En segundo lugar, la combinación de radicales altamente reactivos y un amplio rango de componentes del gas de escape hace un amplio rango de productos que pueden ser

formados tales como: una producción neta de  $\text{NO}_x$ , nitratos orgánicos (9),  $\text{N}_2\text{O}$ , acetaldehídos y alcoholes (9),  $\text{CO}$  a partir de  $\text{CO}_2$ , material particulado y subproductos desconocidos (10). Esto trae dos problemas adicionales. Primero, esto complica el análisis del rol del plasma en reducir  $\text{NO}_x$ ; y segundo, no se sabe si la formación de estos subproductos es deseable o no. Orad y col. (9, 10) mostraron claramente cómo la formación de compuestos desconocidos complica el análisis de los gases de escape. Usando diferentes técnicas analizaron la composición del escape tratado con un plasma con o sin un catalizador DENOX. Pudieron medir un 67% de reducción de  $\text{NO}_x$  usando el analizador de quimiluminiscencia, y encontraron por medio de análisis de CG de  $\text{N}_2$  que sólo el 27% de  $\text{NO}_x$  fue convertido a  $\text{N}_2$ . El restante 40% fue convertido en productos desconocidos que incluso no pudieron ser detectados por FTIR. Ubicando un catalizador Cu-ZSM detrás del reactor de plasma pudieron convertir la fracción faltante nuevamente a  $\text{NO}_x$ .

Aplicaciones posibles. Debido a que el  $\text{O}_2$  es fácilmente dissociado en el umbral de ruptura eléctrica, se producirán principalmente radicales oxígeno en el gas de escape. La mayoría de las investigaciones corrientemente se enfocan en la utilización de estos radicales de oxígeno para la producción de  $\text{NO}_2$ . El  $\text{NO}_2$  es más reactivo que el  $\text{NO}$ , y debido a esto el  $\text{NO}_2$  generado por el plasma mejora la reducción catalítica con  $\text{NO}_x$  y la oxidación del hollín con la trampa  $\text{NO}_x$ -CRT. La Figura 3 muestra un diagrama de un plasma CRT.



**Fig. 3** Diagrama simplificado de una trampa de plasma continuamente regenerada.

Winterbottom y col. (11) desarrollaron un diseño más práctico de un reactor de plasma no térmico y lo llamaron el “santo grial” de la purificación de emisiones diesel. Ellos dijeron

que tenía una performance promisorio para remover tanto NO<sub>x</sub> como partículas con un consumo de energía aceptable. En una publicación más reciente (12) el sistema ya no es el “santo grial”, ya que la reducción de NO<sub>x</sub> ya no es mencionada y sólo lo es la remoción del hollín. Los resultados están basados en experimentos de corto tiempo y debido a eso, es difícil en el presente determinar cuál es el potencial real del sistema.

*Plasma térmico.* Levendis y Larsen (13) investigaron la oxidación del hollín en aire ionizado con plasma térmico. Ellos condujeron experimentos en el rango de 200 a 450°C y ocasionalmente encontraron que la velocidad de oxidación aumenta más de 100%. Atribuyeron esto a la generación de radicales oxígeno y NO<sub>2</sub>. La aplicabilidad del sistema es cuestionable porque genera NO<sub>x</sub>.

*Regeneración electroquímica.* Christensen y col. (14,15) reportaron haber desarrollado un reactor electroquímico que puede remover 90% de material particulado, 50% de CO, 50% de hidrocarburos y 10% de NO<sub>x</sub> a temperaturas superiores a 250°C con un aumento del consumo de combustible de sólo 1%. El sistema está formado por filtros tubo de cerámica porosa, cubiertos con un electrodo catalítico, al cual se le aplica un voltaje de 20 a 60 V de DC. El material particulado que ha sido depositado sobre los tubos filtro es oxidado electroquímicamente. Es sistema parece interesante pero hasta ahora sólo se han reportado experiencias a muy corta escala de tiempo.

### **Regeneración del filtro catalítica**

#### ***Empleo de Aditivos de combustible (1)***

*-Aditivos para la regeneración inducida.* Una buena forma de mejorar la calidad de la regeneración autoinducida de un filtro de partículas consiste en aumentar la reactividad del hollín con un catalizador metálico generado in-situ. El método más convencional consiste en mezclar un aditivo organometálico con el combustible (típicamente 10 a 100 ppm). Estos aditivos de combustible catalíticos son también conocidos como catalizadores *fuel-born*, y el tipo de regeneración es regeneración cuasi-continua, o regeneración pasiva-activa.

Tipos de aditivos. Hüthwohl y col. (4) fueron unos de los primeros en investigar el mecanismo de regeneración inducida con aditivos de combustibles. Ellos investigaron el

rol de aditivos de manganeso (240 ppm) y de hierro (60 ppm). En el caso del manganeso, observaron lo siguiente: partículas de catalizador encendiendo ignicionando reacciones de combustión local en los canales del monolito, después de lo cual una llama autosoportada se propagó a través de los canales. Gantawar y col. (3) investigaron el efecto del cobre (30 ppm) en la regeneración inducida y encontraron que hubo un incremento de hasta siete veces en la eficiencia de regeneración debido al agregado del aditivo. Bloom y col. (16) compararon aditivos de cobre (30 ppm), hierro (30 ppm) y cerio (50 ppm) durante regeneraciones inducidas consecutivas, y encontraron que sólo el cobre pudo regenerar el filtro eficientemente, mientras que la regeneración fue parcial con los aditivos de cerio y hierro, lo cual causó un incremento constante de la caída de presión en el filtro. El orden de actividad fue cobre >> cerio > hierro.

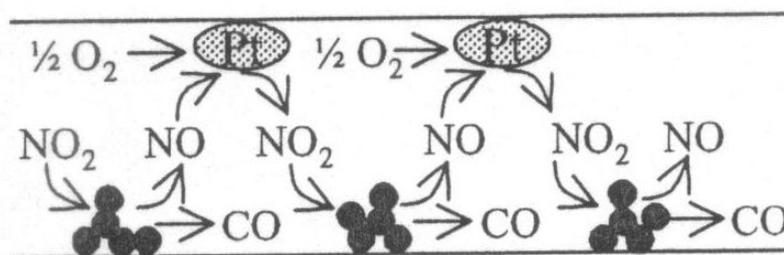
Algunos aditivos de combustible son tan activos que instantáneamente inician reacciones de autorregeneración autosostenidas a bajas temperaturas. Richards y col. (17) probaron aditivos de combustibles mezclados basados en estroncio y hierro para regeneración pasiva periódica sin calentamiento adicional. Ellos reportaron ensayos de ruta exitosos de 5000 km para ciertos vehículos de pasajeros con patrones de conducción combinados (mixed driving patterns). Se encontró regeneración espontánea autosostenida cada 100 a 600 km a temperaturas de escape mayores a 225 a 400°C. Lepperhoff y col. (18) encontraron que el cobre y el hierro pueden iniciar espontáneamente la autorregeneración a temperaturas incluso inferiores a 200°C. De todos modos no consideraron tan bueno semejante actividad. Esto podría conducir a temperaturas locales extremadamente altas, y al daño del filtro. Con el cerio no se encontró este comportamiento: las reacciones de regeneración que el cerio inició espontáneamente a bajas temperaturas se mantuvieron localmente. Esto significa que el hollín activado con cerio puede ser quemado confiablemente empleando diagnósticos a bordo, mientras que no se dan las indeseadas reacciones de regeneración espontáneas.

*Pulverización de catalizador sobre el hollín depositado en el filtro.* Hardenberg y col (19, 20) ensayaron un catalizador de cobre disuelto que fue inyectado aguas arriba del filtro en el escape, previo a la regeneración. Usaron 0.07 g/km, lo cual es un cantidad grande. Incluso si esta cantidad se hubiera reducido a niveles aceptables, hay otras limitaciones: el spray de la tobera se puede tapan con depósitos, el catalizador debería distribuirse más homogéneamente sobre la superficie del hollín, y la cantidad de catalizador usado debería

ser proporcional a la cantidad de hollín. En este aspecto los aditivos de combustible son superiores.

-*Aditivos para la regeneración pasiva.* Se investigaron aditivos de combustible para la regeneración pasiva. Durante la regeneración pasiva, una trampa se regenera sin la intervención de diagnósticos a bordo y sistemas de control. La regeneración pasiva es normalmente un proceso continuo; debido a esto, a veces se refiere a esta como regeneración continua. Durante la regeneración pasiva continua los aditivos de combustible logran que la velocidad de oxidación del hollín esté en equilibrio con la velocidad de deposición, lo cual ocasiona una caída de presión constante en el filtro. Oser y Thoms (21) definieron la temperatura a la cual ocurre el equilibrio como *temperatura de balance*.

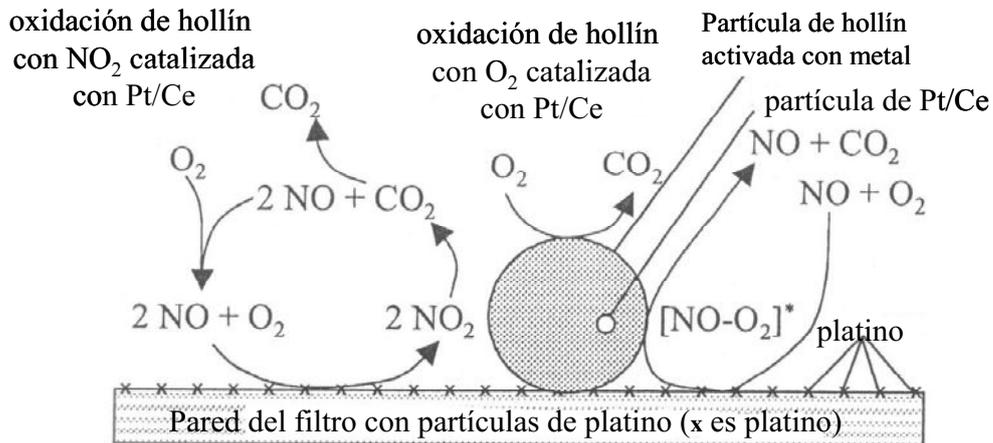
Tipos de aditivos. Lepperhoff y col. (22) compararon aditivos de cerio, hierro y cobre. Ellos encontraron la menor temperatura de balance para el hierro y el cobre, la cual fue de 350°C. Jelles y col. (23) midieron la temperatura de balance para diferentes mezclas de aditivos para descubrir si los efectos sinérgicos juegan algún rol, como Daly y col. (24) intentaron anteriormente con poco éxito con una combinación cobre-manganeso. Jelles y col. encontraron que luego de algún tiempo de operación con combinaciones de bajas concentraciones de aditivos hubo una dramática reducción de la temperatura de balance. La reducción de la temperatura de balance se explica de la siguiente manera. El platino, que estaba depositado en el monolito inició la catálisis de la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>. El NO<sub>2</sub> luego reaccionó con el hollín catalizado con el aditivo de combustible. La mejorada actividad se explicó asumiendo que cada molécula de NO<sub>x</sub> es usada varias veces, como se ilustra en la Figura 4



**Fig. 4** Ilustración del mecanismo de oxidación del hollín donde una molécula de NO<sub>x</sub> luego reacciona con tres partículas consecutivas de hollín.

La Figura 5 muestra el esquema de reacción del mecanismo propuesto para la oxidación

del hollín usando aditivo platino:cerio. Ensayos de ruta del catalizador mixto mostraron que, no sólo se alteró la regeneración del filtro sino también la combustión: la eficiencia de combustible aumentó de 5 a 7% con una disminución, al mismo tiempo, de la masa de particulado producida de 10 a 25% (25).



**Fig. 5** Mecanismo de la oxidación del hollín con  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  catalizada con aditivos de platino y cerio.

Los resultados de los estudios de Lepperhoff y col. y Jelles y col. se resumen en la Tabla 1. Debe ser notado que las temperaturas de balance observadas son válidas sólo para las condiciones bajo las cuales fueron medidas. Como Daly y col indicaron (24), estas dependen de varios factores: carga de material particulado, volumen de la trampa, materiales de la trampa, tamaño de poro de la trampa, concentración de aditivos, concentración de oxígeno, tipo de motor y carga del motor.

**Tabla 1:** Lista de temperaturas de balance medidas para diferentes aditivos de combustible (18, 23)

Monolito filtrante (producido por Corning)	Aditivo	C (ppm)	T <sub>bal</sub> (°C)	Referencia
EX47	Ce	100	400	18
EX47	Fe	100	350	18
EX47	Cu	100	350	18
EX80	Ninguno	-	537-557	23
EX80/Pt	Ninguno	-	417-427	23
EX80/Pt	Pt/Ce	0.5/5	327	23
EX80/Pt	Pt/Cu	0.5/5	347	23
EX80/Pt	Pt/Fe	0.5/22	357	23
EX80	Ce	100	432	23

C, concentración de aditivo; T<sub>bal</sub>, temperatura de balance

### ***CRT asistida con NO<sub>x</sub> (1)***

La trampa de regeneración continua asistida con NO<sub>x</sub> (*NO<sub>x</sub>-aided CRT*) para camiones y colectivos, desarrollada por Johnson Matthey, es un diseño ingenioso. Consiste de un monolito de flujo filtrante (*wall-flow monolith*) ubicado después de un monolito de flujo pasante (*flow-through monolith*) cargado con un catalizador de oxidación, el cual es llamado en este contexto pre-oxidante. El catalizador de oxidación convierte 90% de CO e hidrocarburos presentes a CO<sub>2</sub>, y 20 a 50% del NO a NO<sub>2</sub>. Más adelante, las partículas son atrapadas en un monolito de flujo filtrante de cordierita y seguidamente son oxidadas mediante el NO<sub>2</sub>.

Diseño del módulo. El diseño del módulo del filtro pre-oxidante separado y removible facilita una mayor flexibilidad del sistema, lo cual es una gran ventaja para hacer modificaciones en colectivos y camiones. En cada caso se pueden seleccionar la trampa y el pre-oxidante óptimos que permitan, en muchos casos, ahorrar espacio, pérdidas de calor, pérdida de carga y costo del sistema. El filtro debería producir un exceso de NO<sub>2</sub> para compensar por los períodos de tiempo donde la temperatura es demasiado baja para la regeneración. El exceso de NO<sub>2</sub> no debería ser tan alto porque el NO<sub>2</sub> es humeante (*foul-smelling*) en cercanías del vehículo, donde aún no ha sido diluido suficientemente con el

aire ambiente. Para el medioambiente el  $\text{NO}_2$  no da problemas adicionales ya que el NO reacciona a  $\text{NO}_2$  de todas formas en un corto período de tiempo.

Ventajas. El sistema CRT asistido con  $\text{NO}_x$  es un efectivo filtro catalítico que oxida todos los componentes carbonosos de los gases de escape de diesel, incluyendo pequeñas partículas y compuestos no regulados; y reduce la concentración de  $\text{NO}_x$  en un 3 a 8%. La ventana de temperaturas de 200 a 450°C es muy razonable; 200°C es necesario para la oxidación de CO e hidrocarburos, mientras que 450°C se relaciona con el equilibrio químico entre NO y  $\text{NO}_2$ , el cual no es favorable arriba de 450°C. La temperatura de balance es mayor de 200°C y depende del nivel de S del combustible. Debido a la regeneración continua se pueden evitar temperaturas extremas, lo cual mejora la estabilidad: se reportó una performance satisfactoria durante 600000 km (26).

Limitaciones. El sistema no ha sido introducido en gran escala porque requiere el uso de combustible de bajo azufre (menos de 50 ppm (26)), ya que el  $\text{SO}_2$  restringe la performance, y cuando es oxidado por el catalizador de platino, este se suma a la masa total de particulado. El combustible de bajo azufre se puede obtener fácilmente en compañías de transporte público, que a menudo tienen sus propios depósitos de combustible, pero para muchas otras aplicaciones de carga pesada no es práctico. Sin embargo, en unos pocos años, el combustible de bajo azufre se usará más en Europa y en US. Aunque pueden surgir problemas para las compañías de transporte internacionales que operen en países donde aún no esté introducido el combustible de bajo azufre. La dependencia de  $\text{NO}_x$  es otro problema para el sistema, ya que no se sabe cuál será la concentración de  $\text{NO}_x$  en los motores futuros.

### ***Filtro TU Delft (27)***

El atrapamiento de hollín seguido por oxidación con el  $\text{NO}_2$  es la base de la llamada trampa de regeneración continua (CRT) y del filtro TU Delf. Estos sistemas filtrantes contienen un catalizador de platino ubicado antes de la trampa de hollín. Las principales diferencias son las siguientes. En el sistema CRT el platino es cargado sobre un monolito de flujo pasante mientras que en el filtro TU Delf el platino se carga en una espuma cerámica. En el sistema CRT el platino depositado sobre el monolito funciona sólo como generador de  $\text{NO}_2$ , sin apuntar al atrapamiento y oxidación de hollín. En el filtro TU Delf el catalizador Pt/espuma cerámica es diseñado como un reactor multifuncional que

funciona no sólo como generador de  $\text{NO}_2$  sino también como filtro de hollín; una ventaja específica es que el  $\text{NO}_2$  es utilizado catalíticamente, es decir cada  $\text{NO}_2$  es usado más de una vez. En ambos sistemas se genera  $\text{NO}_2$  que pasa a través del monolito donde reacciona con el hollín entrampado. En ambos sistemas en aplicaciones de laboratorio y vida real, la oxidación del hollín con el  $\text{NO}_2$  ha sido explorada sólo como una reacción no catalítica. Su combinación con un sistema catalítico que acelere la reacción podría ser una gran mejora.

### ***Trampa cargada con un catalizador que oxida el hollín y entrapa los $\text{NO}_x$***

En hollín se entrapa en un filtro que puede ser un monolito de flujo filtrante o una espuma. El filtro está impregnado con un catalizador bifuncional. Por un lado, cumple la función de oxidar las partículas entrampadas. Por otro lado, el catalizador posee algún material capaz de adsorber los  $\text{NO}_x$  y de liberarlos bajo ciertas condiciones. La adsorción de los  $\text{NO}_x$  se produce en condiciones pobres (*lean*) y la desorción de los mismos se produce en condiciones ricas (*rich*). Condiciones “pobres” hace referencia a la condición normal de operación de un motor diesel, es decir, condiciones en que la relación combustible/aire es baja. Por el contrario, condiciones “ricas” hace referencia a una condición de operación “artificial”, momentánea, lograda mediante la inyección de combustible extra de modo tal que la relación combustible/aire es alta. Este sistema se complementaría con un monolito cargado con catalizador de metal noble, ubicado antes de la trampa de hollín. Jang y col (28) sintetizaron el siguiente esquema que podría ser sugerido para la reducción de  $\text{NO}_x$  con un catalizador de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ : (i) durante la condición pobre (*lean*), el  $\text{NO}$  es oxidado a  $\text{NO}_2$  por el metal noble y luego es almacenado en el adsorbente de  $\text{NO}_x$ ; (ii) luego, el  $\text{NO}_2$  adsorbido reacciona con el óxido o carbonato metálico para formar el nitrato metálico; (iii) durante la condición rica (*rich*), el nitrato se descompone a  $\text{NO}_2$  y óxido metálico; (iv) finalmente, el  $\text{NO}_2$  liberado es reducido a  $\text{N}_2$  por  $\text{CO}$  o hidrocarburos sobre el metal noble y el óxido metálico reacciona con  $\text{CO}_2$  para formar carbonato metálico.

### ***Empleo de catalizadores y microondas***

La energía de microondas acelera las reacciones químicas (29, 30) debido a las siguientes ventajas (31):

- radiación penetrante

- distribución de campo eléctrico controlable
- calentamiento rápido
- calentamiento selectivo de materiales a través de absorción diferencial
- reacciones autolimitantes

Estas características son consideradas ser particularmente aptas para destruir el hollín en el filtro de diesel debido a la penetración instantánea de las microondas en el cuerpo del filtro, y la absorción selectiva de las microondas por la capa de hollín sobre el filtro en lugar del medio filtrante mismo. Se han desarrollado muchos sistemas de trampa de regeneración de particulado de diesel (32, 33) usando energía de microondas como fuente de calentamiento sin combinar esta fuente de calentamiento con un catalizador. Se reportó que algunos óxidos de valencia mixta tales como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiO}$  pueden ser calentados fácilmente por microondas (34, 35). Algunos reportes indican también que algunos catalizadores ferromagnéticos, cuando son soportados sobre un medio no absorbente de microondas, pueden tener el rol dual de un catalizador químico y de un convertidor de energía debido al calentamiento selectivo (36). Esto sugiere que los catalizadores de oxidación mismos pueden ser formulados para absorber microondas. Así, la combinación de calentamiento mediante microondas con combustión catalítica para la incineración de hollín de diesel parece ser posible y atractiva.

Considere un filtro en el cual un catalizador es depositado sobre el sustrato; luego una capa de hollín es depositada sobre el recubrimiento catalítico. Es posible formular un recubrimiento catalítico tal que la capa de hollín y el recubrimiento catalítico sean calentados selectivamente al ser expuestos a la radiación microondas, y es concebible que la combustión catalítica del hollín pueda ser iniciada instantáneamente a mucha menor temperatura superficial. Esto formaría un atractivo filtro de regeneración para la reducción del hollín de diesel. Hay dos ventajas en esta tecnología: se requiere menos energía y el cuerpo del filtro puede ser mantenido frío, prolongando la vida del filtro.

La permitividad compleja de un material puede ser usada como un criterio para determinar su capacidad de absorber energía de microondas y convertirla en calor. En su trabajo, Ma y col. (37) demostraron que la permitividad compleja del carbón es significativamente mayor que la de los materiales soportes y catalizadores, mostrando que son sustancias fuertemente absorbedoras de microondas.

Existen tres efectos calóricos en un sistema de combustión calentado por microondas: el calor convertido por la absorción de microondas, el calor de combustión del carbón y el calor sensible. Si se asume que el calor sensible es constante, luego las curvas temperatura versus potencia pueden ser divididas en tres etapas: (1) la etapa de calentamiento inicial donde el incremento de la temperatura es debido a la absorción microondas, (2) la etapa de rápido incremento de temperatura causada por la liberación de calor de la combustión y la mejorada absorción de microondas a mayores temperaturas, y (3) la etapa de calentamiento final debido a la pérdida del medio absorbente de microondas, así como a la disminución del calor liberado por la combustión.

Aunque no hay una descripción de un mecanismo preciso del efecto de la mejora con microondas, se pueden sugerir algunas posibles razones tales como el gradiente inverso de temperaturas, desde el corazón hacia la superficie (38), el sobrecalentamiento localizado que eventualmente conduce a runaway térmicos en el caso de sólidos (39), y la reducción de la energía de activación (40).

La permitividad compleja de un negro de carbón comercial y de dos diferentes hollines de diesel, varios materiales cerámicos y una variedad de catalizadores fueron medidos en un esfuerzo por encontrar una combinación efectiva y eficiente de trampa catalítica de hollín de diesel asistida por microondas (41). La combinación ideal sería la alta absorción de energía de microondas y la consecuente conversión de energía por el hollín de diesel; una altamente activa pero moderada conversión de calor de microondas en el catalizador para ayudar a bajar la temperatura de ignición mientras se promueve la velocidad de reacción, y un soporte transparente a microondas y térmicamente aislante. Los resultados muestran que los hollines de diesel y especialmente el negro de carbón tienen constantes dieléctricas y factores de pérdida muy altos, sugiriendo que podrían ser efectivamente calentados por radiación de microondas. La eficiencia de conversión de microondas a calor depende del contenido de carbón en las muestras. La permitividad compleja del material filtrante cordierita fue la menor y así, fue muy débil en absorber microondas así como en absorción de calor. La  $\text{TiO}_2$  mostró la mayor permitividad compleja entre los materiales soportes, siendo así un material para recubrimiento (washcoat) preferido. Las permitividades complejas de los catalizadores soportados y no soportados fueron mayores que la de la cordierita, presentando el vanadio y el hierro los mayores valores.

Los resultados experimentales de combustión catalítica calentada por microondas de hollines de diesel, mostraron que el hierro y el cobre fueron los catalizadores más activos y que el platino fue el más activo en la oxidación completa. Además, los catalizadores de hierro mostraron sobresalientes propiedades de microondas debido a su efectividad en la conversión de energía a bajas potencias.

En comparación con el calentamiento convencional, pudieron ser logradas temperaturas de combustión significativamente bajas por calentamiento con microondas. La diferencia de temperatura requerida para un 50 o 90% de quemado entre los dos métodos de calentamiento podría ser de más de 200°C en algunos casos y tanto como 300°C, por ejemplo, en presencia de catalizador hierro. Esta observación sugiere fuertemente que hay un efecto de mejora no isotérmico o de microondas en la combustión de materiales carbonosos. Se encontró que el quemado más vigoroso del hollín de diesel en calentamiento de microondas podría conducir a un incremento en la concentración de CO como producto de combustión. Sin embargo, cuando se usó un catalizador de oxidación completa muy activo como el paladio, la combustión fue tan completa como aquella con calentamiento eléctrico.

Todo lo expuesto es útil para el diseño de un práctico y efectivo sistema de trampa catalítica asistido por microondas, debido a la baja temperatura de combustión lograda y a la baja energía necesaria para sostener una filtración efectiva. Ambos factores son cruciales para la fabricación de estos sistemas. Sin embargo, cuestiones prácticas tales como requerimientos de potencia, sistema de control de regeneración y medidas de seguridad deben ser tenidas en cuenta antes de la comercialización del producto.

### ***Tecnología Common Rail***

Cualquier intento de lograr una regeneración de la trampa completamente “pasiva” ha sido frustrado por insuficiente actividad o estabilidad (42). Así, la postinyección de combustible vía el control apropiado del sistema *common rail* y su combustión en un catalizador de oxidación ubicado antes de la trampa es un procedimiento adoptado para ocasionalmente incrementar la temperatura de la trampa.

**Referencias**

- (1) B. A. A. L. Van Setten. Tesis Doctoral: Development of a liquid Catalyst for diesel soot oxidation. From powder to prototype. (2001)
- (2) C. P. Garner, J. C. Dent. SAE Paper 890174 (1989)
- (3) A. K. Gantawar, C. N. Opris y J. H. Johnson. SAE paper 970187 (1997)
- (4) F. B. Walton, P. J. Hayward y D. J. Wren. SAE paper 900327 (1990)
- (5) J. A. Secar, V. Gupta y S. Penumella. Patente WO 9606814 (1996)
- (6) G. M. Simon, T. L. Stark y M. B. Hoffman. SAE paper 860137 (1986)
- (7) C. A. Larsen, Y. A. Levendis y K. Shimato. SAE paper 1999-01-0466 (1999)
- (8) F. Oey, S. Mehta y Y. A. Levendis. SAE paper 950370 (1995)
- (9) J. Hoard y M. Lou Balmer. SAE paper 982429 (1998)
- (10) M. Lou Balmer, R. Tonkyn, A. Kim, S. Yoon, D. Jimenez, T. Orlando, S. E. Barlow y J. Hoard. SAE paper 982511 (1998)
- (11) G. E. Walters, F. Winterbottom, R. McAdams y R. Airey. Proceedings of the 22<sup>nd</sup> CIMAC International Congress on Combustion Engines, vol 5 (1998) 1157
- (12) S. E. Thomas, A. R. Martin, D. Raybone, J. T. Shawcross, K. Log Ng, P. Beech y J. C. Whitehead. SAE paper 2000-01-1926 (2000)
- (13) Y. A. Levendis y C. A. Larsen. SAE paper 1999-01-0114 (1999)
- (14) H. Christensen, J. Dinesen, H. Hare Engell y K. Kammer Hansen. SAE paper 1999-01-0472 (1999)
- (15) H. Christensen, J. Dinesen, H. Hare Engell, L. Christian Larsen, K. Kammer Hansen y E. M. Skou. SAE paper 2000-01-0478 (2000)
- (16) R. L. Bloom, N. R. Brunner y S. C. Schroeer. SAE paper 970180 (1997)
- (17) P. J. Richards, M. W. Vincent y S. L. Cook. SAE paper 2000-01-0474 (2000)
- (18) G. Lepperhoff, H. Lüders, P. Barthe y J. Lemaire. SAE paper 950369 (1995)
- (19) H. O. Hardenberg. SAE paper 870011 (1987)
- (20) H. O. Hardenberg, H. L. Daudel y H. J. Erdmannsdörfer. SAE paper 870016 (1987)
- (21) P. Öser y U. Thoms. SAE paper 830087 (1983)
- (22) G. Lepperhoff, H. Lüders, P. Barthe y J. Lemaire. SAE paper 950369 (1995)
- (23) S. J. Jelles, M. Makkee, j. A. Moulijn, G. J. K. Acres y J. D. Peter-hoblyn. SAE paper 990113
- (24) D. T. Daly, D. L. McKinnon, J. R. Martin y P. A. Pavlich. SAE paper 930131 (1993)

- 
- (25) J. M. Valentine, J. D. Peter-Hoblyn y G. K. Acres. SAE paper 2000-01-1934 (2000)
- (26) R. Allansson, B. J. Cooper, J. E. Thoss, A. Uusimäki, A. P. Walker y J. P. Warren. SAE paper 2000-01-0480 (2000)
- (27) A. Setiabudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee y J. Moulijn. *Appl. Catal. B* 51 (2004) 9-19
- (28) B. Jang, T. Yeon, H. Han, Y. Park y J. Yie. *Catal. Lett.* Vol 77, N° 1-3 (2001) 21
- (29) A. G. Whittaker y D. M. P. Mingos, *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy* 29 (1994) 195
- (30) A. K. Bose, M. S. Manhas, B. K. Danik y E. W. Robb. *Res. Chem. Intermed.* 20 (1994) 1
- (31) National Research Council, *Microwave Processing of Materials*, Publication NMAB-473 National Academy Press, Washington, DC (1992) 2
- (32) C. P. Garner y J. C. Dent. SAE paper 890174 (1989)
- (33) Yu. V. Karpenko, S. V. Korneyev y V. N. Nefyodov, *Optical Monitoring of the Environment* 2107 (1993) 517
- (34) R. E. Newnham, S. J. Jang, M. Xu y F. Jones, *Ceramic Transactions*, in: D. E. Clark, F. D. Gac, W. H. Sutton (Eds.) *Microwave: Theory and Application in Materials Processing*, vol 21, American Ceramic Society, Westerville, OH (1991)
- (35) J. W. Walkiewicz, G. Kazonich y S. L. McGill. *Mineral and Metallurgical Process* 5 (1988) 39
- (36) J. K. S. Wan y M. F. Ioffe. *Res. Chem. Intermed.* 20 (1994) 115
- (37) J. Ma, M. Fang, P. Li, B. Zhu, X. Lu y N. T. Lau. *Appl. Catal. A: General* 159 (1997) 211-228
- (38) M. A. Janney y H. D. Kimrey, in: G. L. Messig, E. R. Fuller, H. Hausner (Eds), *Ceramic Powder Science II*, Westerville, OH, American Ceramic Society (1988) 919
- (39) D. Stuerger y P. Gaillard, *Tetrahedron* 52 (1996) 5505
- (40) C. Shibata, T. Kashima y K. Ohuchi. *J. Appl. Phys. Part. 1.* 35 (1996) 316
- (41) J. Ma, M. Fang, P. Li, B. Zhu, X. Lu y N. T. Lau. *Appl. Catal. A: General* 159 (1997) 211
- (42) N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia. *J. Catal.* 229 (2005) 459

## ANEXO V

### **SISTEMAS CATALITICOS PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTANEA DE HOLLÍN Y NO<sub>x</sub>**

Teraoka y col. (1) investigaron la performance catalítica de óxidos tipo perovskita ( $ABO_3$ ) para la eliminación simultánea de  $NO_x$  y partículas de hollín de diesel. La fórmula general fue  $(A_{1-x}A'_x)(B_{1-y}B'_y)O_3$ , siendo  $A = La$ ,  $A' = Sr, K, Li, Cs$ ,  $B = Co, Fe, Mn, Cu$  y  $B' = Fe, Cu$  y  $V$ . Se realizaron experiencias de reacción a temperatura programada en presencia de oxígeno y  $NO_x$ . La formación de  $CO_2$  debida a la oxidación del hollín y la reducción de  $NO_x$  a  $N_2$  se llevaron a cabo en el mismo rango de temperaturas, evidenciándose así la ocurrencia de la eliminación simultánea de  $NO_x$  y de hollín. Para evaluar la performance catalítica se determinaron dos parámetros: la temperatura de combustión del hollín y la cantidad total de  $N_2$  formado. Un buen catalizador debería tener baja temperatura de combustión y favorecer una mayor formación de  $N_2$ . La performance catalítica de las perovskitas cambió significativamente dependiendo de los sitios catiónicos A o B. A partir de los resultados obtenidos se demostró que resulta difícil promover la performance catalítica para la eliminación simultánea de  $NO_x$  y de hollín, solamente cambiando la composición del sitio B, lo cual altera la actividad a la oxidación. Cambiando el sustituto de los sitios A, en cambio, se observó un importante efecto de promoción con incremento de la cantidad de  $N_2$  producida y disminución de la temperatura de combustión. En cada par de catalizadores con el mismo sitio catiónico B, los óxidos sustituidos con K produjeron mayores cantidades de  $N_2$  y menores temperaturas de combustión que los óxidos sustituidos con Sr. Los resultados sobre Co-perovskitas mostraron que el efecto de promoción fue también observado con otros metales alcalinos (litio, cesio) pero el efecto del K fue el más importante y el nivel óptimo de sustitución de K fue de 0.1. Como se mencionó, la disminución en la temperatura de combustión debería correlacionar con la mejora en la actividad de oxidación. En general, los óxidos sustituidos con K resultaron tener menor superficies específicas que los correspondientes óxidos sustituidos con Sr. Sin embargo, un experimento separado confirmó que la actividad específica por área superficial de óxidos sustituidos con K fue mayor que la correspondiente a óxidos sustituidos con Sr para la reacción de oxidación de metano. La reacción de eliminación

simultánea de  $\text{NO}_x$  y hollín, supuestamente se lleva a cabo en el llamado “punto de triple contacto” donde se encuentran el catalizador sólido, el hollín sólido y los reactivos gaseosos ( $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$ ). En tal caso, el área superficial específica puede tener menor importancia que en la reacción usual sólido (catalizador) – gas (reactivo). Se reportó que el K mejora las reacciones en las cuales el carbón está involucrado, tales como gasificación (2), combustión (3) y reacciones NO-C (4-6). Acorde a todo esto, se especula que la selectividad mejorada a la reducción de  $\text{NO}_x$  en la reacción  $\text{NO}_x\text{-O}_2\text{-hollín}$  podría tener que ver con la naturaleza del K para activar la superficie del hollín. Esta especulación debe ser confirmada.

Duriez y col. (7) reportaron catalizadores tipo perovskita para la reducción de NO con negro de carbón como sustituto del hollín. Las perovskitas estudiadas fueron del tipo  $(\text{A}_{1-x}\text{A}'_x)(\text{B}_{1-y}\text{B}'_y)\text{O}_3$ , siendo  $\text{A} = \text{La}$ ,  $\text{A}' = \text{Sr}$  y  $\text{Ce}$ ,  $\text{B} = \text{Mn}$  y  $\text{B}' = \text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$  y  $\text{Cu}$ . También se comparó la actividad con el catalizador  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , que pertenece a la familia estructural de  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Este estudio mostró la factibilidad de reducir catalíticamente NO con negro de carbón, sobre varios óxidos metálicos de transición y tierras raras con estructuras tipo perovskita o estructuras relacionadas ( $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ). Los catalizadores más activos fueron aquellos que contenían cobre, particularmente  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{0.3}$  y  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . El origen de la importante actividad de estas fases puede encontrarse en las propiedades intrínsecas del ion cobre, el cual se ubica en el centro de un octaedro distorsionado con dos enlaces débiles Cu-O. Así, las vacancias de oxígeno, que son supuestos sitios preferenciales de adsorción de NO (8), pueden ser fácilmente creadas. Al analizar la actividad con respecto a la sustitución de Cu se encontró que para  $x=0.5$  hay un máximo en la actividad, lo cual puede estar relacionado con el máximo en la adsorción de NO, como reportaron Mizuno y col. (9). El  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  presenta la mayor actividad. En este tipo de estructura los iones Cu están en el centro de un octaedro  $\text{CuO}_6$  distorsionado como en la fase perovskita, pero el número de coordinación es 9 en lugar de 12. Kudo y col. (10) también notaron una alta actividad de esta fase en el caso de la reducción de NO con  $\text{NH}_3$ . Una explicación podría ser que el valor del factor de tolerancia  $t$  de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  es muy cercano al límite superior de estabilidad de la estructura  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  y así, para estabilizar el compuesto en esta estructura, los iones cobre pueden modificar su radio iónico a valores más favorables de  $t$  mediante desproporción de  $\text{Cu}^{+2}$  en  $\text{Cu}^{+1}$  y  $\text{Cu}^{+3}$  o más probablemente mediante formación de ondas de densidad de carga (11). A pesar de ser más activo, el

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  descompone en las condiciones de operación a una mezcla de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ . El  $\text{CuO}$  se reduce parcialmente a  $\text{Cu}_2\text{O}$ , y finalmente el  $\text{Cu}_2\text{O}$  se reduce parcialmente a  $\text{Cu}$  metálico. Así, la inserción de cobre en la red perovskita conduce a una cierta estabilización de la estructura, como fue reportado para compuestos  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3 \pm \lambda$  (12).

Algunos trabajos preliminares mostraron la reducción de  $\text{NO}$  con carbón dopado con metales alcalinos (13, 5, 4). Este trabajo condujo al programa de desarrollo para evaluar la eliminación simultánea de hollín y  $\text{NO}_x$ . La reducción de  $\text{NO}_x$  por el hollín o la eliminación simultánea de  $\text{NO}_x$  y hollín en una atmósfera oxidante fue propuesta por Yoshida y col. (14). Ellos encontraron que los óxidos basados en  $\text{CuO}$  fueron efectivos para la reacción catalítica.

Shangguan y col. (15) estudiaron espinelas para la eliminación simultánea de hollín y  $\text{NO}_x$ . Los óxidos ternarios tipo espinelas  $\text{AB}_2\text{O}_4$  catalizaron la eliminación simultánea de hollín y  $\text{NO}_x$  para formar  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$  y se confirmó la superioridad de las espinelas frente a los óxidos metálicos simples constituyentes y sus mezclas en los sistemas  $\text{Cu-Fe}$  y  $\text{Cu-Cr}$ , con respecto a la formación de  $\text{N}_2$ . La performance catalítica de las espinelas dependió significativamente de los cationes metálicos constituyentes y  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  fue el mejor catalizador con la mayor selectividad a nitrógeno, menor selectividad a óxido nitroso y temperatura de combustión del hollín intermedia. Se sugirió que el estado de coordinación de los cationes metálicos fue de menor importancia y que la performance catalítica fue casi exclusivamente determinada por los cationes metálicos constituyentes.

Shangguan y col. (16) también estudiaron la modificación de catalizadores  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  para la eliminación simultánea de hollín- $\text{NO}_x$ , dopándolos con metales alcalinos ( $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cs}$ ), vanadio y platino. En catalizadores pre-dopados, designados como  $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $\text{A}$ : dopante), el potasio fue superior a los otros metales alcalinos y vanadio, con respecto a mejorar la actividad y selectividad de la reducción de  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$  y la óptima carga de potasio fue  $x = 0.05$ . También se observó tal efecto promotor del potasio con el catalizador  $\text{K/CuFe}_2\text{O}_4$ . La impregnación de platino sobre  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$  resultó en una disminución de la selectividad hacia la formación de  $\text{N}_2$  siendo la actividad prácticamente la misma. La alta performance catalítica, especialmente alta selectividad, se obtuvo sólo cuando se dopó la espinela  $\text{Cu-Fe}$  con la cantidad justa de potasio. Mediante XPS se observó la segregación (enriquecimiento) de potasio sobre la superficie, y

demasiado dopaje de potasio podría causar el cubrimiento de sitios activos del óxido espinela Cu-Fe.

Mul y col. (17) analizaron el efecto de  $\text{NO}_x$  y CO sobre la velocidad de oxidación de negro de carbón catalizada por óxidos de metales de transición. El efecto de la adición de CO es fuertemente dependiente del catalizador: el CO promueve la oxidación de negro de carbón catalizada por CuO, afecta muy poco la actividad de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e inhibe la actividad de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La adición de  $\text{NO}_x$  siempre mejora la velocidad de oxidación de negro de carbón. Esto se atribuye a la catálisis bifuncional:  $\text{NO}_2$  reacciona con negro de carbón, produciendo NO, CO y  $\text{CO}_2$  y el NO es reoxidado a  $\text{NO}_2$  sobre el metal de transición. El NO mejora la eficiencia del metal de transición mediante el transporte de oxígeno activado. En condiciones de contacto íntimo, también la reacción  $\text{NO}_2$ /negro de carbón podría ser catalizada.

Efecto de CO y  $\text{NO}_x$  sobre la oxidación de negro de carbón catalizada por CuO (17):

Parece probable que los defectos superficiales, es decir, especies de cobre levemente reducidas, sean creadas por reacción de CO con oxígeno de red, causando una mayor eficiencia en la activación del oxígeno y así, una mayor velocidad de oxidación del negro de carbón. El oxígeno es activado sobre la superficie del catalizador, seguido por reacción con NO, produciendo  $\text{NO}_2$ . El  $\text{NO}_2$  puede reaccionar no catalíticamente con el negro de carbón, produciendo compuestos de oxígeno superficiales ( $\text{SOC}_s$ ), CO/ $\text{CO}_2$ , y NO, o descomponer sobre la superficie del catalizador en cercanías de la internase catalizador-negro de carbón, produciendo oxígeno activado y NO. Las especies de oxígeno (activadas) depositadas sobre la superficie catalítica podrían migrar (spillover) hacia o reaccionar vía la red oxídica con las partículas de negro de carbón, produciendo  $\text{SOC}_s$  y/o CO y  $\text{CO}_2$ . Resumiendo, muchas reacciones contribuyen a la velocidad de reacción global y al perfil de oxidación de negro de carbón en presencia de  $\text{NO}_x$ , tales como oxidación catalizada y no catalizada de negro de carbón, por el  $\text{NO}_2$ , y oxidación catalizada, por  $\text{O}_2$ .

Uso de  $\text{NO}_x$  para la eliminación de hollín de diesel: (17)

Un ciclo catalítico bifuncional, podría ser usado en la práctica para la oxidación de particulado de diesel. El NO es oxidado catalíticamente en  $\text{NO}_2$ , seguido de reformación de NO mediante reacción (catalítica) de hollín con  $\text{NO}_2$ . La combinación NO/óxido de metal de transición provee un catalizador bifuncional, donde el rol de NO es transportar oxígeno activado al carbón y así mejorar la eficiencia del óxido de metal de transición como

vehículo. Se pueden pensar tres posibilidades para la operación práctica. En una situación A, que fue probada por Johnson Matthey usando un catalizador de platino (18), el catalizador está completamente separado de las partículas de hollín, las cuales son colectadas en un filtro monolítico. El catalizador convierte NO en NO<sub>2</sub>, el cual reacciona no catalíticamente con el hollín en el filtro. En esta situación, sólo una reacción más o menos estequiométrica de NO<sub>2</sub> con hollín es usada para producir CO y CO<sub>2</sub>. Las cantidades promedio de hollín y NO<sub>x</sub> presentes en los gases de salida de los motores diesel son tales que se puede obtener la conversión completa de la parte carbonosa (es decir, el hollín) (18-20). Sin embargo, el uso de un catalizador depositado sobre las paredes de los canales de un filtro catalítico (opción B) parece ser más apropiado. A primera vista, la corriente NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub> primero difunde a través de la capa de hollín, antes de llegar al catalizador, lo cual no es lo ideal. Sin embargo, si el catalizador es estructurado, un ciclo catalítico de NO/NO<sub>2</sub> parece ser posible. A partir de la velocidad de reacción en contacto flojo, se puede calcular que cada molécula de NO reacciona (turns over) aproximadamente diez veces.

Las mayores velocidades de reacción NO<sub>x</sub>/negro de carbón pueden ser obtenidas si el catalizador y el hollín son totalmente intermezclados (opción C), es decir, en contacto íntimo, o, incluso mejor, en una situación impregnada. Una opción es hacer uso de los llamados aditivos de combustibles es decir, compuestos organometálicos que funcionan como precursores de especies óxidos metálicos activas. Partículas oxídicas muy pequeñas son formadas simultáneamente con el hollín durante la combustión en el motor diesel, produciendo una fase activa altamente dispersa en el particulado. Se espera una alta actividad en la oxidación de NO y de negro de carbón, basado en los resultados de las muestras impregnadas tratadas en este trabajo. En conclusión, la efectividad de NO<sub>x</sub> como un catalizador en la oxidación del hollín está relacionada con la distancia entre el catalizador oxídico y el hollín. Una situación impregnada resulta en las mayores velocidades de oxidación, y puede ser establecida en la práctica mediante el uso de aditivos de combustible.

Oi-Uchisawa y col. (21) estudiaron el efecto de las concentraciones de NO, SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en la velocidad de oxidación del carbón con Pt/SiO<sub>2</sub> y el mecanismo de oxidación. La adición de NO al gas conteniendo SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O mejoró la velocidad de oxidación del negro de carbón. Cantidades trazas de SO<sub>2</sub> (8 ppm) en el gas reactivo conteniendo NO y H<sub>2</sub>O

mejoraron sustancialmente la velocidad de oxidación. Los análisis de gases con FTIR mostraron que sobre el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> se dio la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> y de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> (o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A partir de estos resultados se concluyó que:

1. El NO<sub>2</sub> es un oxidante que ataca directamente al carbón y se transforma en NO. El NO puede ser oxidado nuevamente a NO<sub>2</sub> sobre el Pt/SiO<sub>2</sub> y puede ser usado nuevamente como un oxidante.
2. SO<sub>3</sub> (o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) producido a partir de SO<sub>2</sub> sobre la superficie de Pt cumple el rol de acelerar la oxidación del carbón con NO<sub>2</sub> en presencia de H<sub>2</sub>O, posiblemente por descomposición de especies parcialmente oxidadas que son producidas sobre la superficie del carbón por el primer ataque del NO<sub>2</sub> y no son tan reactivas hacia la posterior oxidación con NO<sub>2</sub>, a través de hidrólisis y descarboxilación.
3. El H<sub>2</sub>O es indispensable para este proceso de oxidación promovida, posiblemente como un reactivo para la hidrólisis mencionada.

Matsuoka y col. (22) analizaron la reacción de NO con hollín sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en presencia de oxígeno. El catalizador de Pt depositado sobre el monolito es más activo que los catalizadores de K, Ca y Cu. Incluso en presencia de 8 % de O<sub>2</sub>, el NO puede ser reducido a N<sub>2</sub> por el hollín con el catalizador de Pt. El NO se convirtió completamente a N<sub>2</sub> en la reacción isotérmica a 500°C, y la alta actividad del catalizador se mantuvo por un largo tiempo. A alrededor de 400°C se logró conversión completa de NO, independientemente de la concentración de oxígeno. El NO se convirtió principalmente a N<sub>2</sub>, pero bajo ciertas condiciones se produjo una cierta cantidad de N<sub>2</sub>O. El paso principal en la formación de N<sub>2</sub> en el sistema catalizado C-NO-O<sub>2</sub> fue la reacción entre el nitrógeno acumulado en el carbón y el NO gaseoso. Por otra parte, el acoplamiento de nitrógeno sobre la superficie del catalizador de Pt pareció ser la principal ruta para la formación de N<sub>2</sub> para el sistema catalizado C-NO sin O<sub>2</sub>.

Hong y col. (23) analizaron la eliminación simultánea catalítica de particulado de carbón y NO sobre óxidos tipo perovskita. En el óxido tipo perovskita LaCoO<sub>3</sub>, la sustitución parcial de Cs en el sitio A mejoró la velocidad de oxidación del particulado de carbón y la conversión de NO. En el catalizador La<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>, la temperatura de combustión del particulado de carbón disminuye al aumentar el valor x y muestra valores casi constantes con la sustitución de x > 0.2 y la conversión de NO también muestra similar tendencia. En el óxido sustituido con Cs, la temperatura de combustión del

particulado de carbón disminuye suavemente en el orden  $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe}$  del catión metálico del sitio B pero la conversión de NO mostró valores casi similares. Al incrementar la concentración de NO, la conversión de NO disminuyó pero la temperatura de combustión se movió hacia mayor temperatura para concentración de NO mayor a 1000 ppm. El particulado de carbón jugó un importante rol en la reducción de NO.

Teraoka y col. (24) estudiaron las propiedades catalíticas de la perovskita La-K-Mn-O para la eliminación simultánea de  $\text{NO}_x$  y hollín de diesel. En este estudio se vio el efecto promotor del potasio en el catalizador La-K-Mn-O para la eliminación simultánea de hollín y  $\text{NO}_x$ , y el catalizador más eficiente tiene composición cercana al límite de solubilidad de K. Se puede ver que los catalizadores K20-40 son comparablemente activos a o incluso más activos que el  $\text{MnO}_2$ , que es el más activo entre los catalizadores reportados, y son más selectivos a la formación de  $\text{N}_2$  que el  $\text{MnO}_2$ . Además, los catalizadores K20, K25 y K30 son superiores al  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{CoO}_3$ , que es el mejor catalizador en el sistema La-K-Co-O, tanto con respecto a la actividad como a la selectividad. Estos resultados claramente muestran que los óxidos La-K-Mn-O investigados en este estudio son catalizadores promisorios para la eliminación simultánea  $\text{NO}_x$ -hollín. Es notorio que  $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ , que se encontró como subproducto en la síntesis de las perovskitas La-K-Mn-O, podría también ser un buen candidato como catalizador para la eliminación simultánea  $\text{NO}_x$ -hollín.

Tanto carbones como carbones activados han sido propuestos como agentes reductores para la remoción de  $\text{NO}_x$  de gases de escape (25) así como para aplicaciones a vehículos y otras fuentes pequeñas (26-30).

El potasio parece ser uno de los catalizadores más promisorios de todos los metales estudiados (31-33). El descubrimiento de que el potasio cataliza la reducción de NO mediante carbón no es sorprendente, debido a sus propiedades bien conocidas de catalizar la gasificación del carbón (34).

En un estudio previo de reducción de NO mediante carbones activados (35), se reportaron dos resultados sorprendentes: (1) hay una correlación entre la reactividad del carbón en NO y la superficie específica BET; (2) el potasio residual en algunos carbones activados tiene un efecto catalítico. Por otra parte, para aplicaciones prácticas, los carbones a usarse deben tener adecuadas características y resistencia mecánica. Alta resistencia es esencial para estos catalizadores, para soportar la abrasión y la ruptura involucradas en el

tratamiento de grandes volúmenes de gases. Se reportó un método para la preparación de un briqueta y su uso como agente reductor de  $\text{NO}_x$  (36). Este método tiene la ventaja de usar un agente *binder* que contiene inherentemente al catalizador de potasio. El sistema catalizador-binder-carbón (briqueta) permanece íntimamente unido por moldeo y posterior pirólisis.

García-García y col. (25) investigaron el uso de carbones activados y briquetas conteniendo potasio para la reducción de NO y llegaron a la siguiente conclusión. La actividad es una función del contenido de potasio, pero la actividad específica (por gramo de potasio) disminuye al incrementar el contenido de potasio. A partir de los resultados de TPR, el efecto de aumentar la carga de potasio es mostrado en tres aspectos: (1) la mejora del estado inicial de quimisorción de NO, muy relacionada a la habilidad del metal alcalino para disociar la molécula de NO; (2) la disminución de la temperatura a la cual se alcanza el 100% de conversión de NO; y (3) el crecimiento del pico de  $\text{CO}_2$  correspondiente a la formación de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . A partir de experiencias isotérmicas a  $600^\circ\text{C}$  se puede deducir que la actividad específica por gramo de potasio está relacionada sólo con la fracción de metal alcalino que está en estado reducido.

La oxidación del hollín de diesel con  $\text{NO}_2$  es la reacción básica en la aplicación de la llamada trampa de regeneración continua (CRT). En la tecnología CRT el  $\text{NO}_2$  es generado por la oxidación del NO sobre un catalizador de platino soportado en un monolito de flujo pasante. El  $\text{NO}_2$  generado luego es usado para oxidar el hollín entrampado sobre un monolito de flujo filtrante. Esta tecnología mostró una excelente performance durante un ensayo de campo sobre 600.000 km en presencia de combustible con azufre ultra bajo (37).

Sin embargo, según las legislaciones, la tendencia es disminuir las emisiones de  $\text{NO}_x$  mediante la mejora en la tecnología de la combustión del motor diesel y a la vez mejorar la eficiencia de combustible del motor (37). Otras medidas llamadas primarias en cuanto a satisfacer los estándares más estrictos de emisiones son modificaciones del combustible y modificaciones del consumo de aire que resultarán en menor formación de  $\text{NO}_x$  (hasta 30-60%). Estas mejoras probablemente no son suficientes para cumplir con los estándares. Sin embargo, la tendencia puede tener un impacto en la performance de la tecnología de disminución del hollín en cuanto a la eliminación de  $\text{NO}_x$  debido a la

limitada relación  $\text{NO}_x$  / hollín. El siguiente cálculo trata esta relación crítica  $\text{NO}_x$  / hollín para que el sistema CRT opere. Si se asume que la estequiometría de la reacción es



la relación másica de  $\text{NO}_2$  a C para la reacción (1) es alrededor de 4. Debido a que casi todo el  $\text{NO}_2$  es producido por la oxidación del NO que sale del motor y si uno asume que el 50% del  $\text{NO}_x$  será oxidado a  $\text{NO}_2$ , la relación crítica  $\text{NO}_x/\text{C}$  salida del motor será 8 en base másica. Sin embargo, si la estequiometría de la reacción es



la relación  $\text{NO}_x/\text{C}$  se vuelve 16. Más aún, parte del  $\text{NO}_2$  atravesará la trampa sin reaccionar. Este fenómeno es llamado *NO<sub>2</sub>-slip*

Pruebas en un camión equipado con recirculación de los gases de escape (EGR) mostraron que la relación másica  $\text{NO}_x/\text{particulado}$  puede estar en el rango de 5 a 40. Algunos autos de pasajeros típicos de 1998 tienen una relación másica  $\text{NO}_x/\text{particulado}$  entre 5 y 20 y para motores diesel de tecnología futura, la relación puede aumentar aún más. Esta tendencia puede ser una desventaja en la aplicación de la tecnología CRT.

Este problema de la relación  $\text{NO}_x/\text{hollín}$  puede ser resuelto por una mejor utilización de  $\text{NO}_x$ . En principio, esto se puede realizar dándole al NO un rol catalítico como el siguiente:



Este grupo publicó que, bajo condiciones de laboratorio, este mecanismo de reacción de reciclo puede ser logrado. Se compararon dos configuraciones Pt-hollín, un sistema separado (A) formado por un catalizador de platino ubicado antes del lecho de hollín, y (B) una mezcla física de platino y hollín. Se observó que una mezcla física de platino y hollín supera el sistema separado. La alta velocidad de oxidación de la mezcla física fue debido a la reacción de reciclo de NO- $\text{NO}_2$ , que se da al menos tres veces en promedio.

Se desarrolló un sistema de filtro de hollín por PSA Peugeot Citroen y por Toyota (38). El sistema PSA Peugeot Citroen fue introducido y comprende un filtro de particulado que está unido con un precatizador, es decir, un catalizador de oxidación. El filtro es regenerado discontinuamente mediante aumento de temperatura causado por posinyección de combustible así como por oxidación de hidrocarburos no quemados resultantes sobre el

catalizador. La temperatura de combustión del hollín es disminuida por un aditivo de combustible conteniendo cerio. La técnica de Toyota de reducción de material particulado y  $\text{NO}_x$  está basada en un filtro que contiene un agente que libera oxígeno así como un NSC (catalizador de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ ). Mediante la posinyección se desorben oxígeno molecular y radicales de oxígeno del adsorbente de oxígeno y éstos promueven la oxidación del hollín. Más aún, el metal precioso del componente NSC oxida el NO en  $\text{NO}_2$  conduciendo a una oxidación continua del hollín como en un sistema CRT.

Kureti y col. (38) estudiaron catalizadores conteniendo hierro, especialmente  $\text{Fe}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{O}_3$ , que causaron producciones relativamente grandes de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  durante la eliminación simultánea de hollín con  $\text{NO}_x$ . El  $\text{NO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  tienen un efecto positivo para la eliminación simultánea de  $\text{NO}_x$ -hollín, mientras que las altas concentraciones de oxígeno aceleran la reacción  $\text{O}_2$ -hollín. Una desventaja crucial de la eliminación simultánea de hollín con  $\text{NO}_x$  es la baja selectividad del hollín hacia la reducción de óxidos de nitrógeno.

Salomón y col. (39) estudiaron la combustión de hollín con catalizadores de  $\text{KNO}_3$  y de KOH soportados sobre zirconia. En ausencia de NO los catalizadores preparados a partir de nitrato de potasio resultaron más activos que los preparados a partir de hidróxido de potasio. Estos resultados pueden implicar un mecanismo de reacción con la participación de la cupla redox  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ . La actividad de los catalizadores preparados a partir de KOH en presencia de una mezcla NO/ $\text{O}_2$  es mayor que la observada en ausencia de NO, este hecho puede estar asociado a la formación de nitrato en la superficie catalítica. El descenso de actividad observado con el agregado de NO al utilizar los catalizadores de nitrato de potasio podría estar asociado con cierta inhibición del ciclo redox  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  o con una adsorción competitiva del NO con el  $\text{O}_2$ . Este tema debe ser estudiado.

Uner y col. (40) propusieron que los óxidos mixtos estudiados  $\text{CoO}_x - \text{PbO}_x$  ofrecen varias ventajas. La primera ventaja es el estrecho rango de temperatura de la oxidación de hollín con respecto a otros catalizadores reportados en literatura. Una vez que igniciona, el catalizador inmediatamente oxida el hollín. La rápida velocidad de oxidación ofrece una segunda ventaja. La cantidad de oxígeno en aire fue reducida tan rápidamente que fue posible producir cantidades relativamente grandes de CO. Con estas altas velocidades de formación de CO, que uno puede pensar como un problema adicional en la oxidación del hollín se puede tener una gran ventaja: momentáneamente, una atmósfera pobre es vaciada de oxígeno y se produce cantidad adicional de especies reducidas. Estas

especies reducidas pueden luego ser usadas en un catalizador siguiente o en un cocatalizador para la eliminación de  $\text{NO}_x$ .

Cabello Galisteo y col. (41) estudiaron el envejecimiento en un motor diesel de convertidores catalíticos de oxidación. Por análisis químico detectaron la deposición de varios átomos (S, P, C, Si, Ca, Zn y Fe). La sinterización del catalizador fresco llevada a cabo en el laboratorio reveló que si bien esta puede ser la causa de la desactivación catalítica, el impacto de la deposición química no puede ser descartado. Los principales contaminantes detectados fueron S (presente en el combustible y en uno de los aditivos de aceite lubricante) junto con P y Ca (provenientes del aceite lubricante) y finalmente Fe que puede provenir de la corrosión de las partes metálicas del motor. El Zn también forma parte de las moléculas agregadas al aceite lubricante para mejorar su estabilidad, junto con Ca, P y S. Los análisis mostraron que la deposición del P aumentó con el millaje mientras que las concentraciones de S, Ca, Fe mostraron un máximo para un millaje intermedio. Esto sugiere que el mecanismo de acumulación del P en el catalizador monolítico es diferente del correspondiente a S, Ca y Fe. El Si puede ser considerado como un contaminante presente en el catalizador diesel envejecido. Este puede provenir de los inhibidores de espuma agregados al combustible (para facilitar la recargarefueling) o del elastómero de silicona usado en las partes metálicas como un sellador. Los altos valores de BE para el P y el S indican la presencia de sulfatos y fosfatos para los catalizadores envejecidos.

El  $\text{CeO}_2$  tiene el potencial para acelerar la oxidación de hollín asistida con  $\text{NO}_x$ . Setiabudi y col. (42) demostraron la interacción de  $\text{NO}_2$  con  $\text{CeO}_2$  para formar inicialmente nitritos y nitratos superficiales seguido por transferencia de oxígeno al  $\text{CeO}_2$ . Este oxígeno es almacenado en el  $\text{CeO}_2$  y su desorción conduce a la formación de “oxígeno activo”. Se postula que este oxígeno activo juega un importante rol en la aceleración de la oxidación del hollín. La aceleración de la oxidación mediante  $\text{CeO}_2$  en la situación en que el Pt está ubicado antes de  $\text{CeO}_2$ -hollín puede ser resumida de la siguiente manera. La interacción entre el  $\text{NO}_2$  y el  $\text{CeO}_2$  conduce a la formación de nitrato de cerio superficial y transferencia de oxígeno al  $\text{CeO}_2$ . La desorción de los nitratos superficiales genera  $\text{NO}_2$  que es muy activo en la oxidación del hollín. La generación de “oxígeno activo” originado por la descomposición de nitratos y de oxígenos superficiales (peróxido/superóxido) contribuye al aumento de la oxidación del hollín. Al mismo tiempo la oxidación de NO

mediante  $\text{CeO}_2$  provee  $\text{NO}_2$  adicional que nuevamente aumenta la velocidad de oxidación. El fenómeno de la descomposición de nitrato a  $\text{NO}_2$  y la desorción de oxígeno activo fueron observados en una condición donde se aplicó una respuesta a escalón. En el reactor de flujo donde el  $\text{NO}_2$  fluye continuamente, la formación de nitrato superficial, oxígeno superficial y la descomposición por lo tanto se llevan a cabo simultáneamente. Entonces, el efecto del oxígeno activo en la velocidad de oxidación podría darse continuamente. La desorción de “oxígeno activo” es un proceso lento en comparación con la oxidación de hollín deseada. La descomposición de nitratos superficiales resulta en  $\text{NO}_2$  en la fase gaseosa que conduce a un efecto menor en la oxidación del hollín.

**Referencias**

- (1) Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa y W. F. Shangguan. *Applied Catalysis B* 5 (1995) L181
- (2) Y. Saito, S. Akimoto and K. Ebine y *Nippon Kagaku Kaishi*. (1992) 1484
- (3) P. Ciambelli, P. Parrilla y S. Vaccaro. *Thermochim. Acta* 162 (1990) 83
- (4) F. Kapteijn, A. J. C. Mierop, G. Abbel y J. A. Moulijn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1085
- (5) T. Okuhara y K. Tanaka. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82 (1986) 3657
- (6) N. Kakuta, S. Sumiya y K. Yoshida. *Catal. Lett.* 11 (1991) 71
- (7) V. Duriez, L. Monceaux y P. Courtine. *Catalysis and Automotive Pollution Control III. Studies in Surface Science y Catalysis, Vol 96* (1995) 137
- (8) Y. Teraoka y H. Fukuda. *Chem. Lett.* (1990) 1
- (9) N. Mizuno, Y. Fujiwara y M. Misono. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 316
- (10) T. Kudo, T. Gejo y K. Yoshida. *Am. Chem. Soc.* 12 n°2 (1978) 185
- (11) P. Ganguly y C. N: R. Rao. *J. Sol. State Chem.* 53 (1984) 193
- (12) M. L. Rojas, J. L. G. Fierro, L. G. Bejuca y A. T. Bell. *J. Catal.* 124 (1990) 41
- (13) T. Okuhara, K. Tanaka y J. Shokubai 20 (1978) 251
- (14) K. Yoshida, S. Makino, S. Sumiya, G. Muramatsu y R. Helferich. *SAE paper 892046* (1989)
- (15) W. F. Shangguan, Y. Teraoka y S. Kagawa. *Appl. Catal. B* 8 (1996) 217
- (16) W. F. Shangguan, Y. Teraoka y S. Kagawa. *Appl. Catal. B* 16 (1998) 149
- (17) G. Mul, W. Zhu, F. Kapteijn y J. Moulijn. *Appl. Catal. B* 17 (1998) 205
- (18) P. N. Hawker. *Platinum Metals Rev.* 39 (1995) 2
- (19) B. J. Cooper y J. E. Thoss. *SAE Paper 890404* (1989) 171
- (20) E. Xue, K. Seshan y J. R. H. Ross. *Appl. Catal. B* 11 (1996) 65
- (21) J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, A. Ogata, R. Enomoto y S. Kushiya. *Appl. Catal. B* 21 (1999) 9
- (22) K. Matsuoka, H. Orikasa, Y. Itoh, P. Chambrión y A. Tomita. *Appl. Catal. B* 26 (2000) 89
- (23) Seong-Soo Hong y Gun-Dae Lee. *Catal. Today* 63 (2000) 397
- (24) Y. Teraoka, K. Kanada y S. Kagawa. *Appl. Catal. B* 34 (2001) 73

- 
- (25) A. García-García, M. J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano y C. Salinas-Martínez de Lecea. *Fuel* Vol. 76 N° 6 (1997) 499
- (26) I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitso, Y. Komatsubara y S. Isa. *Fuel* 64 (1985) 1054
- (27) H. Teng, E. Suuberg, J. Calo y P. Hall. *Proceedings of the 19<sup>th</sup> Carbon Conference*. American Carbon Society. (1989) 574
- (28) H. Yamashita, H. Yamada y A. Tomita. *Appl. Catal.* 78 (1989) L1
- (29) T. Inui, T. Otowa y Y. Takegami. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* 21 (1982) 56
- (30) A. Nishijima, A. Kurita, Y. Kiyozumi, R. Kobayaashi, H. Hagiwara, A. Veno, T. Sato y N. Todo. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 53 (1980) 3356
- (31) M. J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic y C. Salinas-Martínez de Lecea. *Energy and Fuels* 9 (1995) 97
- (32) M. J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic y C. Salinas-Martínez de Lecea. *Energy and Fuels* 9 (1995) 104
- (33) M. J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano y C. Salinas-Martínez de Lecea. *Energy and Fuels* 9 (1995) 976
- (34) R. Meijer, H.J. Muhlen, F. Kapteijn y J. A. Moulijn. *Fuel Processing Technology* 28 (1991) 5
- (35) M. J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano y C. Salinas-Martínez de Lecea, J. M. Calo. *Energy and Fuels* 7 (1993) 146
- (36) A. García-García, M. J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano y C. Salinas-Martínez de Lecea. *Patente española* N° P9400104 (1994)
- (37) J. Van den Berg, J. H. L. M. Brans-Brabant y A. J. Van Dillen, J. W. Geus and M. J. J. Lammers, *Ber. Bunsengens. Phys. Chem.* 37 (1983) 1204
- (38) S. Kureti, W. Weisweiler y K. Hizbullah. *Appl. Catal. B* 43 (2003) 281
- (39) S. Salomón, B. Epele, A. Carrascull, I. Lick, M. I. Ponzi y E. N. Ponzi. *Congreso Argentino de Catálisis* (2005)
- (40) D. Uner, M. K. Demirkol y B. Dernaika. *Appl. Catal. B* 61 (2005) 334
- (41) F. Cabello Galisteo, C. Larese, R. Mariscal, M. López Granados, J. L. G. Fierro, R. Fernández-Ruiz y M. Furió. *Top. Catal.* Vol 30/31 (2004) 451
- (42) A. Setiabudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee y J. Moulijn. *Appl. Catal. B* 51 (2004) 9

## **ANEXO VI**

### **SISTEMAS CATALITICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE NO<sub>x</sub>**

Hodjati y col. (1) midieron las capacidades de adsorción/desorción de aluminatos de bario. Los resultados revelaron que tales materiales son potencialmente buenos candidatos en tecnologías donde están involucradas las trampas de NO<sub>x</sub> ya que sus performances son al menos tan buenas como las de los catalizadores conteniendo metales preciosos. Sin embargo, estas performances son solamente debidas al entrapamiento de los NO<sub>2</sub> y no de NO. La capacidad de entrapar los NO<sub>x</sub> está relacionada con la superficie BET e involucra la formación de nitratos. Durante las experiencias bajo composiciones de gases lean burn, se pudo notar que el NO<sub>2</sub> fue capaz de adsorberse y posteriormente desorberse en un rango de temperaturas relevante (80-550°C). Es importante notar que el NO<sub>2</sub> pudo ser adsorbido directamente de la fase gaseosa y no necesitó ser formado sobre la superficie, como fue sugerido en el mecanismo propuesto por Toyota. La adición de platino incrementa sólo levemente la capacidad de adsorción de NO<sub>x</sub> pero conduce a pequeñas mejoras al usar una mezcla de gases de diesel, es decir, libre de NO<sub>2</sub>.

El BaO y el aluminato de bario exhiben un comportamiento diferente hacia la adsorción y desorción de NO<sub>x</sub>. Sobre aluminato de bario, el proceso de adsorción /desorción es reversible e incluye la no desactivación con el paso del tiempo. El BaO, sin embargo, es capaz de adsorber NO<sub>2</sub> sólo durante la corrida inicial, siendo completamente inactivo durante las corridas siguientes.

Para entender estos fenómenos, Hodjati y col. (2) llevaron a cabo estudios de infrarrojo correlacionados con análisis termogravimétricos, para identificar la formación y descomposición características de diferentes productos, durante los procedimientos estándares usados para simular el tratamiento de los gases de escape. La explicación de tales diferencias se relaciona con la formación de carbonatos en un caso y de nitratos en el otro.

En el BaO, el CO<sub>2</sub> presente en el ambiente reactivo formará carbonatos fuertemente adheridos de tipo unidentados los cuales no descomponen a 550°C, la temperatura impuesta durante la experiencia. Finalmente los carbonatos unidentados son transformados en bidentados y sus concentraciones incrementan indicando una carbonatación progresiva

del BaO. Inversamente, aunque los carbonatos estaban presentes en el aluminato de bario inicialmente, no se observó un incremento de concentración luego de varios ensayos en condiciones pobres. Esto es explicado por el hecho de que el bario se une por un fuerte enlace con el aluminio, el cual lo protegerá de futura carbonatación. Estos resultados son claramente confirmados por TGA.

Más aún, las estructuras de los nitratos formados sobre el BaO o sobre el aluminato son completamente diferentes. Sobre el BaO puente, se forman preferentemente nitratos unidentados o libres, mientras que sobre el aluminato de bario los nitratos tienen una estructura diferente; aunque existe una fracción de nitratos libres las especies más abundantes son los nitratos unidos enlazados mediante N. Para formar tales especies, los aluminados de bario actúan como ácidos de Lewis.

Finalmente, se observó el envenenamiento con SO<sub>2</sub> sobre el BaO y sobre el aluminato, resultando en la formación de sulfatos volumétricos, lo cual implica que una trampa de NO<sub>x</sub> basada en bario, sólo sería factible utilizando un combustible libre de azufre.

Amberntsson y col. (3) investigaron la influencia de la composición del gas sobre la liberación del NO<sub>x</sub> almacenado en un catalizador comercial de almacenamiento de NO<sub>x</sub> del tipo metal noble/BaO. Las principales conclusiones fueron: 1. El CO<sub>2</sub> incrementó la velocidad de liberación de NO<sub>x</sub>. Esto puede ser explicado sobre bases termodinámicas como el reemplazo de nitratos por carbonatos en la superficie del BaO. 2. El O<sub>2</sub> suprime la liberación de NO<sub>x</sub>. Esto puede ser entendido sobre la base termodinámica, como la estabilización inducida por oxígeno de la fase nitrato sobre BaO.

Nova y col. (4) investigaron las funciones de almacenamiento de NO<sub>x</sub> y de reducción de un catalizador de almacenamiento-reducción Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, usando propileno como agente reductor. Como se sugirió en publicaciones previas (5, 6) La adsorción de NO<sub>x</sub> puede ocurrir sobre sitios en el BaO, BaCO<sub>3</sub> e Ba(OH)<sub>2</sub>. La adsorción de NO<sub>x</sub> sobre BaO resulta en la formación de especies nitrito y nitrato, también se forman nitrito y nitrato luego de la adsorción de NO<sub>x</sub> sobre BaCO<sub>3</sub> e Ba(OH)<sub>2</sub>, pero en este caso la adsorción es acompañada por liberación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, respectivamente. Los carbonatos de bario superficiales, que son las especies más abundantes bajo las condiciones experimentales usadas, son desplazadas por NO<sub>x</sub> con formación de nitritos/nitratos probablemente debido a la mayor acidez de las especies NO<sub>x</sub> con respecto a CO<sub>2</sub>. Se reportó que el

almacenamiento de  $\text{NO}_x$  ocurre preferencialmente en el orden  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$  y  $\text{BaCO}_3$  (6). Este orden de reactividad está probablemente relacionado con la mayor basicidad de  $\text{BaO}$  con respecto a  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{Ba(OH)}_2$ .

A mayor temperatura menor es el efecto del  $\text{CO}_2$  si se lo compara con un ambiente libre de  $\text{CO}_2$ . Esto probablemente está relacionado a un efecto cinético en la reacción de intercambio Ba carbonato-nitrato.

Los resultados de su trabajo se pueden resumir como sigue:

- El almacenamiento de  $\text{NO}_x$  ocurre sobre especies  $\text{BaO}$ ,  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{Ba(OH)}_2$ . El  $\text{BaCO}_3$  es la especie más abundante en las condiciones experimentales usadas y es parcialmente restablecido luego de la reducción del  $\text{NO}_x$  almacenado mediante el propileno; sólo cantidades menores de  $\text{BaO}$  y cantidades despreciables de  $\text{Ba(OH)}_2$  son formadas luego de la regeneración catalítica.
- El almacenamiento de  $\text{NO}_x$  sobre  $\text{BaO}$  resulta directamente en la formación de especies nitrito/nitrato adsorbidas mientras que sobre  $\text{BaCO}_3$  este conduce a la evolución adicional de  $\text{CO}_2$ .
- El almacenamiento de  $\text{NO}_x$  ocurre primero sobre  $\text{BaO}$  y luego sobre  $\text{BaCO}_3$ .
- El  $\text{CO}_2$  inhibe el almacenamiento de  $\text{NO}_x$  particularmente a bajas temperaturas; la inhibición por el  $\text{CO}_2$  tiende a desaparecer a altas temperaturas.

Amberntsson y col. (7) estudiaron la influencia del tipo de metales nobles presentes en un catalizador de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  basado en  $\text{BaO}$ , respecto de la performance en cuanto al almacenamiento de  $\text{NO}_x$ , la oxidación de  $\text{NO}$ , la reducción de  $\text{NO}$ , la desactivación con azufre y la regenerabilidad respecto al azufre. Concluyeron que una combinación de  $\text{Pt}$  y  $\text{Rh}$  es esencial para proveer una buena performance de un catalizador de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . También se mostró que los dos metales nobles fueron afectados de manera diferente cuando se expusieron a  $\text{SO}_2$ . El platino fue identificado como importante para la actividad de oxidación de  $\text{NO}$  durante los períodos pobres, más activo en condiciones libres de azufre y más tolerante al azufre en presencia de  $\text{SO}_2$ . El rodio, por otra parte fue importante para la actividad de reducción de  $\text{NO}$  durante períodos ricos.

Los resultados presentados también indican que combinando platino y rodio, se incrementa la eficiencia global del catalizador de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  a pesar de que

puede acumular una cantidad de  $\text{NO}_x$  inferior al catalizador que sólo contiene platino. Sin embargo, el catalizador combinador se regeneró (con respecto al azufre) más fácilmente.

En un estudio Lesage y col. (8) evidenciaron la posibilidad de mejorar fuertemente la performance de un catalizador modelo clásico Pt-Rh/Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , corrientemente usado para el proceso de entrapamiento de  $\text{NO}_x$  en el escape de un automóvil, cambiando los sitios de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  y la función redox. Se impregnó  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con óxido de cerio (para tener una función de intercambio de oxígeno satisfactoria), luego 20% de potasio (para almacenamiento de  $\text{NO}_x$ ) y platino (para las propiedades redox). La nueva formulación presenta propiedades de adsorción de nitrógeno que son el doble respecto de las del compuesto original. La cantidad de  $\text{NO}_x$  atrapado por esta muestra es definitivamente más importante. Esto podría ser debido a dos razones: (i): el elemento de almacenamiento en la segunda muestra es un metal alcalino, mientras que en la otra muestra los nitratos están coordinados al bario que es menos básico; (ii): el principal parámetro durante la nitración es la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$ , que conduce a nitrito y luego a nitrato. La segunda muestra presenta excelentes propiedades de oxidación (incluso a baja temperatura), lo cual produce una mayor concentración de  $\text{NO}_2$  en el caudal. En este caso el parámetro de importancia debería ser la basicidad. Más aun, la basicidad aumentada de los sitios de almacenamiento demora la remoción de los nitratos durante el período rico, impidiendo la salida repentina de NO. Como consecuencia, también son demoradas las producciones de isocianato y amoníaco, de tal modo que un período limitado de bajo flujo rico presenta la doble ventaja de reducir el consumo de combustible y lograr 100% de selectividad a nitrógeno para el catalizador.

Bajo condiciones operativas en el vehículo, el catalizador de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  está expuesto a gases de escape caracterizados por altas temperaturas con altas presiones parciales de oxígeno. Estas condiciones conducen al deterioro de la eficiencia de  $\text{NO}_x$  debido al crecimiento de las partículas de metales preciosos y reacciones del componente de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  con componentes del recubrimiento, debido a que los óxidos mixtos formados muestran una habilidad de almacenar  $\text{NO}_x$  fuertemente reducida (9).

Eberhardt y col. (9) investigaron el comportamiento de catalizadores de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Ba/ $\text{CeO}_2$  cuando fueron envejecidos con alta temperatura y atmósfera oxidante. La eficiencia de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  relativamente

alta del sistema Ba/CeO<sub>2</sub> envejecido puede ser explicada por la estabilidad del componente de almacenamiento de NO<sub>x</sub> BaCO<sub>3</sub> ya que no ocurre ninguna reacción con el CeO<sub>2</sub> debajo de 780°C.

Machida y col. (10) mostraron que la remoción de NO<sub>x</sub> mediante adsorción sobre MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> puede ser usada a baja temperatura especialmente cuando las concentraciones de NO<sub>x</sub> son bajas. La capacidad de entrapar los NO<sub>x</sub> del presente sistema está relacionado a pares de sitios adyacentes (Mn y Ce), que poseen actividad para la oxidación de NO<sub>x</sub> y su adsorción, sobre la superficie de una solución sólida tipo fluorita. Este modelo de reacción superficial tiene en cuenta el rol de cada elemento en la eliminación mediante adsorción de NO<sub>x</sub>. Los iones manganeso sustituidos en la red de CeO<sub>2</sub> actúan no sólo como catalizadores de la oxidación de NO en presencia de O<sub>2</sub>, sino también como agentes oxidantes cuando la presión parcial de O<sub>2</sub> se vuelve baja. Por otra parte los iones Ce proveen un número de sitios de adsorción sobre la superficie, debido a que la basicidad moderada permite que los iones óxido de alrededor reaccionen rápidamente con NO<sub>x</sub> oxidándolo. Estos dos diferentes componentes están presentes como un sitio par sobre la superficie de la solución sólida homogénea, produciendo sinergismo en la adsorción oxidativa de NO. A diferencia de los materiales adsorbentes reportados basados en formación de nitratos, la adsorción oxidativa de NO sobre MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> produjo nitratos y nitritos superficiales, que podrían ser desorbidos a temperaturas relativamente bajas (menos de 500°C). Además del uso para el simple proceso de adsorción, es posible el uso como catalizador y adsorbedor de NO<sub>x</sub>, debido a la estructura integrada de sitios de adsorción de NO<sub>x</sub> y sitios catalíticamente activos. Cuando se agrega Pd a este catalizador, el NO<sub>x</sub> adsorbido oxidativamente puede ser reducido a N<sub>2</sub> por migración (spillover) de H<sub>2</sub>. La combinación de adsorción de NO<sub>x</sub> y catálisis puede ser ampliamente aplicada al desarrollo de la reducción a baja temperatura de NO<sub>x</sub> en una atmósfera oxidante.

Casi todo el NO emitido de procesos de combustión típicos está presente en la forma de NO. A diferencia del NO<sub>2</sub>, que es fácilmente adsorbido en materiales porosos a temperatura ambiente, el NO es mucho menos reactivo y requiere mayores temperaturas para la quimisorción. Los óxidos de metales porosos incluyendo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y SiO<sub>2</sub> pueden ser usados como adsorbentes de NO<sub>2</sub>, mientras que ninguno de ellos puede remover NO diluido. En cambio, el NO tiene la propiedad de quimisorberse fuertemente sobre óxidos de metales de transición para producir diferentes tipos de especies oxidadas,

tales como,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_3$ . Claramente, estas especies oxidadas son negativamente cargadas y enlazadas fuertemente a cationes metálicos sobre la superficie. Esta es una razón de por qué los óxidos de metales de transición son capaces de acumular una gran cantidad de  $\text{NO}_x$  adsorbido y crear posibilidades en aplicaciones prácticas de eliminación por adsorción de NO. Los óxidos metálicos reportados en la literatura, incluyendo Ba-Y-Cu-O, Ba-Cu-O, Mn-Zr-O, Ba- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ba-Sn-O, son aplicables para la eliminación por adsorción de NO. Sus reactividades hacia NO dependen de las propiedades fisicoquímicas, por ejemplo, basicidad, propiedad redox, área superficial, estructura de poro.

Generalmente, los óxidos de metales de transición, que tienen débil basicidad, son menos susceptibles al envenenamiento por  $\text{CO}_2$ . Además, a diferencia de los metales alcalinos o alcalinos térreos producen  $\text{NO}_x$  adsorbidos con una mayor reactividad hacia agentes reductores, proveyendo un proceso alternativo para regenerar los adsorbentes.

Es bien conocido que cuando una perovskita es calentada a alta temperatura, se pueden formar vacancias de oxígeno (Fino y col. (11)). Como se reportó en otras publicaciones, dos tipos de especies de oxígeno quimisorbidas son acompañadas por los relativos picos de desorción: una especie a baja temperatura llamada  $\alpha$ , desorbida en el rango 300-600°C, y una especie a alta temperatura llamada  $\beta$ , desorbida entre 600 y 900°C. El pico  $\alpha$  no se observa siempre y depende fuertemente de la concentración de vacancias de oxígeno superficiales. En particular, su aparición e intensidad depende en parte de la naturaleza del metal B de la estructura  $\text{ABO}_3$ , pero principalmente del grado de sustitución del ion A con iones de menor valencia. El pico  $\beta$ , caracterizado por una mayor temperatura de aparición, está estrictamente relacionado a la naturaleza del ion B y su aparición está estrictamente relacionada a las transiciones redox del estado de valencia de este ion. Cuando el ion A es parcialmente sustituido con un ion de diferente estado de oxidación (como en el catalizador  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ ) se requiere una carga de compensación como para lograr la electroneutralidad. Esto puede ser logrado ya sea por formación de vacancias de oxígeno o por corrimiento del metal B hacia mayores valencias (ej  $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+4}$ ). Según la información de literatura, esta sustitución podría resultar en un aumento de ambos tipos de oxígeno  $\alpha$  y  $\beta$ .

Es bien conocido que las vacancias pueden actuar como bases de Lewis y convertirse en sitios de adsorción para  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}_2$  (12, 13)

Las perovskitas son óxidos mixtos con la fórmula general  $ABO_3$  donde el elemento A es generalmente una tierra rara o un metal alcalino térreo mientras que el elemento B es un elemento de transición (3d, 4d o 5d) (14). En esta estructura, el catión B ocupa un sitio octahédrico rodeado por seis iones oxígeno. El catión A, que es más voluminoso, está rodeado por 12 iones oxígeno y ocupa un sitio dodecahédrico. Hodjati y col. (15) demostraron que la perovskitas ( $ABO_3$ ) son capaces de atrapar y desorber  $NO_2$  significativamente en un rango de temperatura (80-550°C) relevante en aplicaciones industriales. Los sistemas más activos fueron perovskitas conteniendo Ba como catión A (siendo el orden de actividad  $Ba > Sr > Ca$ ) y Sn como catión B (con  $Sn > Zr > Ti$ ). Los factores claves que controlan la adsorción de  $NO_2$  son la energía de enlace entre el elemento B y el átomo de oxígeno y la electropositividad del elemento A.

En perovskitas, usando una mezcla pobre, sólo el  $NO_2$  es selectivamente adsorbido mientras que el NO no es atrapado. Se hizo una impregnación de  $BaSnO_3$  para favorecer la formación de  $NO_2$  por oxidación de NO en una mezcla diesel. La adición de platino condujo sólo a una leve mejora en la capacidad de adsorción bajo condiciones diesel.

La capacidad de almacenamiento de  $NO_x$  es fuertemente dependiente de la temperatura y la concentración de  $NO_2$ . Si la temperatura aumenta, la capacidad de adsorción disminuye debido a la naturaleza y estabilidad de los nitratos formados durante todo el proceso.

**Referencias**

- (1) S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon y A. Kienneman. *Appl. Catal. B* 19 (1998) 209
- (2) S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon y A. Kienneman. *Appl. Catal. B* 19 (1998) 221
- (3) A. Amberntsson, H. Persson, P. Engstrom y B. Kasemo
- (4) I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi y P. Forzatti. *Catal. Today* 75 (2002) 431
- (5) F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi y P. Forzatti. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12732
- (6) L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova y E. Tronconi. *J. Catal.* 204 (2001) 175
- (7) A. Amberntsson, E. Fridell y M. Skoglundh. *Appl. Catal. B* 46 (2003) 429
- (8) T. Lesage, C. Verrier, P. Bazin, J. Saussey, S. Malo, C. Hedouin, G. Blanchard y M. Daturi. *Top. Catal.* 30/31 (2004) 31
- (9) M. Eberhardt, R. Riedel, U. Gobel, J. Theis y E. S. Lox. *Top. Catal.* 30/31 (2004) 135
- (10) Masato Machida. *Catal. Surveys from Japan* Vol 5 N°2 (2002)
- (11) D. Fino, N. Russo, G. Saracco y V. Specchia. *J. Catal.* 217 (203) 367
- (12) M. A. Ulla y E. A. Lombardo in: K. A. Gschneider, Jr., L. Eyring (Eds.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol 29, Elsevier Science B. V. (2000)
- (13) S. Hodjati, C. Petit, V. Pitchon y A. Kiennemann. *Appl. Catal. B* 27 (2000) 117
- (14) S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit y V. Pitchon, A. Kienneman. *Appl. Catal. B* 26 (2005) 5
- (15) S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit y V. Pitchon, A. Kiennemann. *Appl. Catal. B* 26 (2000) 5

Muestras	Temperatura de calcination	Tratamiento	Ba /Ce	K/Ce	S/Ce	O/CCO <sub>3</sub> <sup>=a</sup>	O/Ce
Ba(22),K(7)/CeO <sub>2</sub>	400°C	-	0.6	2.2	-	nm	8.8
	400°C	8 h aire + H <sub>2</sub> O	0.58	1.6	-	nm	nm
	400°C	100 h aire + H <sub>2</sub> O	0.6	1.9	-	nm	nm
	400°C	30 h aire + SO <sub>2</sub>	1(0.06) <sup>b</sup>	2.3(0.13)	3.9(0.22)	nm	9.4(0.53)
	400°C	90 h aire + SO <sub>2</sub>	0.8(0.05)	2.2(0.12)	3(0.17)	nd	11.2(0.61)
	800°C	-	0.7	0.6	-	nm	5.5
	800°C	30 h aire + H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	0.8(0.06)	1.3(0.09)	-	4.2	8.9(0.63)
	800°C	90 h aire + H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	1.2(0.05)	5(0.18)	-	7.2	18.8(0.66)
K(7)/CeO <sub>2</sub>	700°C	14 h aire + SO <sub>2</sub>	-	1.6	2.3	nd	9.2
CeO <sub>2</sub>	400°C	8 h aire + SO <sub>2</sub>	-	-	0.5	nd	4.1

<sup>a</sup> nm: no medido, nd: no detectado

<sup>b</sup> Las relaciones M/At son mostradas entre paréntesis, donde At es igual a la suma de todas las intensidades de los elementos medidos.

<sup>c</sup>Estos tratamientos fueron hechos a 800°C.

**Tabla 3:** Relaciones atómicas superficiales para Ba,K/CeO<sub>2</sub> después de trat. en (aire + agua) y (aire + SO<sub>2</sub>) a 400°C.

Muestras	Temperatura de calcination	Tratamiento	Ba 3d <sub>5/2</sub> <sup>a</sup>	K 2 p <sub>3/2</sub>	S 2p	O 1s	
Ba(22),K(7)/CeO <sub>2</sub>	400°C	90 h aire + SO <sub>2</sub>	780.3 (2.6)	292.1 (2.5)	168.0 (2.7)	531.5 (2.5)	100%
	800°C	-	779.6 (2.4)	292.5 (2.4)	-	530.7 (4.2)	-
	800°C	30 h aire + H <sub>2</sub> O	779.4 (2.3)	292.4 (2.2)	-	531.8 <sup>b</sup> 529.5	54% <sup>c</sup> 46%
	800°C	90 h aire + H <sub>2</sub> O	779.5 (2.3)	292.6 (2.3)	-	532.4 530.8	51% 49%
K(7)/CeO <sub>2</sub>	700°C	14 h aire + SO <sub>2</sub>	-	292.4 (2.1)	168.5 (2.5)	531.4 529.0	84% 16%
CeO <sub>2</sub>	400°C	8 h aire + SO <sub>2</sub>	-	-	168.1 (2.9)	531.6 529.0	46 % 54%

**Tabla 4:** Energías de enlace para Ba,K/CeO<sub>2</sub> después de tratamientos en aire + agua y aire + SO<sub>2</sub> a 400°C.

<sup>a</sup> FWHM están dados entre paréntesis. <sup>b</sup> FWHM de O1s fue  $2.4 \pm 0.1$  eV. <sup>c</sup> Intensidades Relativas de contribuciones de O 1

