# ND2010UNLP UNIVERSIDADE: Universidad Nacional de La Plata AUTORES: B Epele; S. Salomón; A. Carrascull; M.Ponzi; I. D. Lick; I. L. Botto; E. N. Ponzi

# EFECTO DE LA PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE COBALTO SOPORTADO SOBRE ZIRCONIA

# INTRODUCCIÓN

El óxido nítrico (NO) es un importante contaminante atmosférico generado en los procesos de combustión tanto en fuente fijas como móviles. El uso de hidrocarburos como agentes reductores para los óxidos de nitrógeno aparece, en la última década, como una tecnología de limpieza viable. Este proceso se denomina reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno mediante hidrocarburos.

En bibliografía existen numerosos reportes de materiales catalíticos utilizados para llevar a cabo la reducción de NO con hidrocarburos, entre ellos se pueden mencionar zeolitas, óxidos binarios y óxidos mixtos (1-5). La zirconia (ZrO<sub>2</sub>) es uno de los óxidos binarios que ha sido investigado como soporte, y resulta atrayente el estudio de zirconia dopada con otros metales. Entre los metales de transición más estudiados como dopantes de la zirconia se encuentran cobre, plata y metales nobles como platino, rodio y paladio, y más recientemente se ha investigado al cobalto(5-7).

Algunos de estos materiales no poseen la resistencia necesaria para ser utilizados en condiciones operacionales severas como las que exige este proceso, elevada temperatura en presencia de vapor de agua. Por lo tanto la búsqueda de materiales activos y resistentes para la reacción de reducción de NO con hidrocarburos es muy intensa.

En trabajos previos realizados en nuestro grupo se observó que los catalizadores de cobalto soportado sobre zirconia resultan activos y esa actividad depende del método de preparación (7). Los catalizadores preparados por impregnación de la zirconia monoclínica resultan más activos que los preparados sobre un óxido de zirconio amorfo, lo que queda por establecer es si el método de preparación influye también en la estabilidad en un ambiente hidrotérmico.

La presencia de vapor de agua en la corriente de entrada al reactor es una de las variables operativas que hay que tomar en cuenta cuando se estudia la reacción de reducción catalítica de NO. El vapor de agua está presente en los gases de emisión de todos los procesos

de combustión tanto de fuentes móviles como de fuentes fijas, las salidas de gases contienen entre 2 y 18% de vapor de agua.

El presente trabajo está dirigido al estudio de la estabilidad hidrotérmica del sistema Co/ZrO<sub>2</sub> como catalizador de la reacción de reducción de NO empleando un hidrocarburo saturado, propano, como reductor en presencia de oxígeno. Se prepararon los catalizadores con diferentes métodos, se caracterizaron los materiales obtenidos, enfatizando el análisis de las características estructurales del soporte y de las propiedades fisicoquímicas de las especies de cobalto y se analizará la correlación entre estructura y estabilidad.

### METODOLOGÍA

#### PREPARACIÓN DEL MATERIAL CATALÍTICO

Se prepararon catalizadores utilizando el óxido de zirconio con diferentes estructuras, en el primer caso se utilizó el óxido de zirconio hidratado amorfo (ZrO<sub>2</sub> nH<sub>2</sub>O) y en el segundo el óxido de zirconio con estructura cristalina.

El óxido de zirconio hidratado,  $ZrO_2 nH_2O$ , fue obtenido por hidrólisis de cloruro de zirconilo,  $ZrOCl_2.8H_2O$  (Fluka), mediante el agregado de la cantidad de hidróxido de amonio necesaria para alcanzar pH=10. El producto de hidrólisis fue filtrado y lavado hasta la no-identificación de ion cloruro en el agua de lavado. Finalmente el material fue secado a 100°C durante 24 hs. El soporte de  $ZrO_2$ , fue obtenido por calcinación del óxido de zirconio hidratado a 600°C durante dos horas

Se preparó un catalizador por impregnación del óxido de zirconio hidratado  $(ZrO_2.nH_2O)$  con soluciones acuosas de  $Co(NO_3)_2$ , empleando un equipo rotavapor a temperatura ambiente durante 6 hs. La solución impregnante fue seleccionada de modo de lograr un catalizador con una concentración nominales de 0.2 g de cobalto cada 100 g de catalizador. Luego de la impregnación el material fue secado a 100 °C y calcinado a 600 °C durante 2 hs.

El segundo catalizador se preparó impregnando el  $ZrO_2$  con la sal de cobalto  $Co(NO_3)_2$ en medio amoniacal. La suspensión del  $ZrO_2$  en la solución impregnante fue sometida a agitación magnética, a temperatura ambiente, durante 4 hs. Luego de la impregnación el material fue lavado y secado a 100°C y posteriormente calcinado a 600°C durante 2 hs.

El catalizador obtenido utilizando el óxido de zirconio hidratado como soporte fue identificado como  $Co(0.2)/ZrO_2$  (tetrago), donde 0.2 es el porcentaje de cobalto nominal (%p/p) y la denominación tetrago se refiere a la estructura tetragonal que predomina en el soporte del catalizador como se muestra mas adelante. El catalizador obtenido utilizando

óxido de zirconio cristalino fue identificado como  $Co(0.2)/ZrO_2$  (monocl) porque como se muestra en el trabajo la estructura del soporte es predominantemente monoclínica.

# CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

El análisis del contenido de cobalto en los catalizadores se realizó utilizando la técnica de Espectroscopía de absorción atómica (AAS) en un equipo I L 157. Para solubilizar la muestra se trataron 100mg de catalizador con exceso de ácido clorhídrico 6M y se agregaron 0,15 ml de ácido nítrico concentrado a  $80^{\circ}$ C. La solución se evaporó hasta volumen reducido y se llevó a volumen final con agua destilada. Para las medidas se utilizaron soluciones patrones de CoCl<sub>2</sub> (Mallinckrodt).

Para conocer el área de los catalizadores utilizados se realizaron las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K. A partir de estos datos se calculó el área superficial (Sg) por el método BET. Las medidas se realizaron en un sortómetro Micromeritics Accusorb 2100E.

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se utilizó para analizar las fases cristalinas de la zirconia. Los diagramas de DRX fueron registrados con un equipo Philips usando radiación CuK<sub> $\alpha$ </sub> (longitud de onda: 1.5378nm; voltaje 40KV; intensidad de corriente, 30 mA). Los valores 20 fueron variados en el rango de 10-70°, usando una velocidad de barrido de 60°/h.

Para obtener información de la estructura electrónica del cobalto en la matriz oxídica se utilizó la técnica de Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS). Los espectros UV-vis de los catalizadores fueron realizados con un espectrómetro Varian Super Scan 3 utilizando como referencia BaSO<sub>4</sub>. Los análisis por espectroscopia de reflectancia difusa se realizaron sobre las muestras molidas, las que se compactaron dentro de un porta muestra y posteriormente se procedió al análisis. El rango de longitudes de onda estudiado fue de 200 a 800 nm, abarcando de esta manera longitudes de onda pertenecientes al espectro visible y al espectro ultra violeta cercano (UV-vis).

Para analizar la interacción metal soporte se realizaron los ensayos de Reducción a temperatura programada (TPR). Esta técnica se basa en la reducción de las especies presentes en el sólido con una mezcla de gas reductor (H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>) al mismo tiempo que la temperatura del sistema aumenta en forma lineal con el tiempo. El gas reductor utilizado es una mezcla de hidrógeno y nitrógeno y la información se consigue midiendo la cantidad de hidrogeno consumido en el reactor. El consumo de hidrógeno se mide mediante el uso de un detector de conductividad térmica que genera una señal cuando se modifica la composición de la mezcla gaseosa por consumo de hidrógeno. La temperatura de reducción está asociada con la

naturaleza y el entorno de la especie que se reduce, y el área del pico refleja la concentración de esa especie.

Los TPR se realizaron en el equipo construido en el laboratorio con una mezcla de alta pureza de 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (20 ml/min). La temperatura de la muestra se incrementó hasta  $1000^{\circ}$ C siguiendo un programa lineal de temperatura ( $10^{\circ}$ C/min).

El test catalítico se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo calefaccionado eléctricamente. Se utilizó una alimentación con las siguientes concentraciones de reactivos: 2000 ppm de  $C_3H_8$ , 1500 ppm de NO, 2.5% de oxígeno e inerte (Helio) para balance. Para las experiencias realizadas en presencia de vapor de agua a la alimentación seca se agregó un 8% de vapor de agua. Se utilizó un caudal total de 50 ml.min<sup>-1</sup>, una velocidad espacial de 30000 h<sup>-1</sup> y un rango de temperatura de 200 a 700°C. Tanto los reactivos como los productos de reacción fueron analizados con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu (TCD), provisto con una columna concéntrica CTR I (Alltech). Para la reducción de NO a N<sub>2</sub> con propano y para la combustión del mismo hidrocarburo se pueden plantear las siguientes reacciones:

$$NO + 1/2 O_2 \rightarrow NO_2 \qquad (eq. 1)$$

$$10NO_2 + 2 C_3H_8 \rightarrow 5 N_2 + 6 CO_2 + 8 H_2O$$
 (eq. 2)

$$C_{3}H_{8} + 5 O_{2} \rightarrow 3 CO_{2} + 4 H_{2}O$$
 (eq. 3)

La conversión de NO a N<sub>2</sub> y la de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> en CO<sub>2</sub> se determinó con el área de los picos de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> obtenidos cromatográficamente. La conversión en términos de producción de nitrógeno se calculó como  $X_{N2}= 2[N_2]/[NO]$  mientras que la conversión de propano fue calculada como  $X_{CO2} = 1/3$  [CO<sub>2</sub>]/[C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>], donde [N<sub>2</sub>] y [CO<sub>2</sub>] son las concentraciones en la fase gaseosa después de la reacción y [NO], [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>] son concentraciones en la corriente de alimentación.

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

# CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La Tabla 1 muestra los resultados del área específica de los materiales y el contenido de cobalto (AAS). El catalizador preparado por impregnación del óxido de zirconio hidratado,  $Co(0.2)/ZrO_2$ (tetrago), tiene un área superficial similar a la del óxido de zirconio hidratado calcinado a la misma temperatura. El catalizador preparado por impregnación del óxido de zirconio cristalino,  $Co(0.2)/ZrO_2$ (monocl) posee menor área, este fenómeno se deba probablemente a que el material sufrió dos calcinaciones, una en la obtención del soporte y una segunda en la obtención del catalizador.

Material	Contenido de cobalto (AAS)	$S_{BET} (m^2/g)$
	(g%)	
ZrO <sub>2</sub>	-	49.5
$Co(0.2)/ZrO_2$ (tetrago)	0.2	50.1
$Co(0.2)/ZrO_2(monocl.)$	0.17	35.1

TABLA 1 - RESULTADOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS Y DE ANÁLISIS TEXTURALES DE LOS MATERIALES

En la figura 1 se muestran los diagramas de DRX de los catalizadores y del soporte de oxido de zirconio cristalino. Se observa que tanto el óxido de zirconio hidratado calcinado a  $600^{\circ}$ C como el catalizador preparado sobre el óxido de zirconio cristalino,  $Co(0.2)/ZrO_2(monocl.)$ , muestran las líneas de difracción correspondientes a la estructura monoclínica (PDF = 37-1484) así como líneas de difracción de la fase tetragonal (PDF= 27-997), predominando la fase monoclínica. Con el agregado de cobalto sobre el ZrO<sub>2</sub> cristalino se puede observar una ligera transformación de la fase tetragonal a la monoclínica.

FIGURA 1 - DIAGRAMAS DE DRX DE LOS MATERIALES: A)ZRO<sub>2</sub>, B) O(0.2)/ZRO<sub>2</sub>(MONOCL.) Y C)CO(0.2)/ZRO<sub>2</sub>(TETRAGO) . σ: FASE TETRAGONAL, v: FASE MONOCLÍNICA



Se conoce que la zirconia tetragonal metaestable es estabilizada por la sustitución de iones  $Zr^{+4}$  por otros cationes (ej.,  $Ca^{+2}$ , Mg<sup>+2</sup>, etc). Un pequeño porcentaje de sustitución ordenada es suficiente para estabilizar la fase tetragonal metaestable o de baja temperatura. El catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub> (tetrago) muestra claramente dicha establilización. La incorporación de iones extraños (cobalto) en la matriz de cristalización afecta la estructura final del ZrO<sub>2</sub>. Como puede observarse en los diagramas de DRX, el agregado de cobalto sobre el óxido de zirconio hidratado y posterior calcinación conduce a la estabilización de la fase tetragonal metaestable. Cuando se realizan las experiencias de TPR, para analizar la interacción metal soporte, se observa que todas las muestras presentan muy bajo consumo de hidrógeno (no se presentan los diagramas en este trabajo). El ZrO<sub>2</sub> mayoritariamente monoclínico presenta una débil señal de consumo de hidrógeno entre 500 y 700°C, y podría ser atribuida a la formación de vacancias de oxígeno.

La muestra de  $Co(0.2)/ZrO_2(monocl.)$  no presenta señales de TPR, tampoco se observa la señal mencionada en el soporte sugiriendo una fuerte interacción metal-soporte.

El catalizador  $Co(0.2)/ZrO_2$ (tetrago) muestra una señal de reducción pequeña aproximadamente a los 600°C, de mayor intensidad que la que presenta el ZrO<sub>2</sub>. Esta señal se atribuye a la reducción de especies de cobalto de mediana interacción con el soporte. Evidentemente la disposición estructural del cobalto dentro de la matriz oxídica de la zirconia tetragonal conduce a una cierta disponibilidad de las especies Co y por ende a una mayor reducibilidad de las mismas.

Los espectros de reflectancia difusa muestran una diferencia importante en la coordinación de los iones cobalto dentro de la matriz de la zirconia. En el material  $Co(0.2)/ZrO_2$ (tetrago) se observa absorción de energía radiante en la zona del Co (II) preferentemente en coordinación octaédrica (500 nm). Esto indica una sustitución de iones  $Zr^{+4}$  por iones  $Co^{+2}$ , los cuales tienen radios atómicos similares (0.74 y 0.72 Å, respectivamente). Esta sustitución constituye la base de la estabilización de la red tetragonal.

El material  $Co(0.2)/ZrO_2(monocl.)$  muestra absorción de energía con un máximo a los 600 nm, zona que indica la presencia de iones Co(II) en coordinación tetraédrica. Este ordenamiento iónico implica un ordenamiento superficial de cationes Co(II) de fuerte interacción, que no modificaría la estructura cristalina monoclínica de la zirconia.

### MEDIDAS CATALÍTICAS

Las figuras 2 y 3 muestran las conversiones de NO a  $N_2$  y de propano a CO<sub>2</sub> obtenidas sobre el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub> (monocl) en presencia de vapor de agua. En la figura 2 se observa que en presencia de vapor de agua la conversión máxima alcanzada es de 12%, mientras que para la alimentación seca ese valor es de 36 %. Además de la disminución de conversión también se observa que para lograr el máximo se requiere un incremento de temperatura de 60°C. Esta disminución de la actividad no puede atribuirse a un cambio en el área superficial del material pues no hay cambios significativos del área superficial antes (35.1 m<sup>2</sup>/g) y después de la reacción con alimentación húmeda (34.0 m<sup>2</sup>/g). La diminución de la actividad en corriente húmeda, puede ser reversible, por ejemplo una competencia entre el agua y uno de los reactivos por los sitios activos, o puede ser irreversible, cuando el agua modifica las propiedades fisicoquímicas del catalizador. Para discriminar si los efectos del agua sobre la conversión son reversibles o irreversibles se midió la reacción con alimentación seca sobre el catalizador utilizado con alimentación húmeda. Se observa que el catalizador no recupera su actividad inicial, el máximo de conversión es del orden del 15%, el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub> (monocl.) sufre una desactivación irreversible para la reacción de reducción de NO a N<sub>2</sub> luego de ser expuesto a alta temperatura a una corriente de alimentación que contiene vapor de agua.

```
FIGURA 2 - INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA EN LA CONVERSIÓN DE
NO A N<sub>2</sub> DEL CATALIZADOR CO(0.2)/ZRO<sub>2</sub> (MONOCL.): (λ) ATMÓSFERA SECA,
(σ),ALIMENTACIÓN HÚMEDA(CON UN 8% DE VAPOR DE AGUA) Y (ν)
ALIMENTACIÓN SECA SOBRE EL CATALIZADOR UTILIZADO CON
ALIMENTACIÓN HÚMEDA
```



La figura 3 muestra que la presencia de vapor de agua en la corriente de alimentación afecta ligeramente la conversión del hidrocarburo a  $CO_2$  sobre el catalizador  $Co(0.2)/ZrO_2(monocl.)$ , mientras que la actividad para la reducción de NO decrece considerablemente.

Anteriormente se verificó que el catalizador sufre modificaciones irreversibles para la reacción principal cuando opera con alimentación seca. La conversión del hidrocarburo a CO<sub>2</sub> con alimentación seca, medida sobre el catalizador que fue utilizado con alimentación húmeda, se incrementa notablemente, la disminución de la temperatura para lograr conversión total es del orden de los 200°C. Esto muestra que durante la reacción con alimentación húmeda a alta temperatura puede haber ocurrido un cambio significativo en el material. El

aumento de conversión del hidrocarburo a  $CO_2$  podría estar asociado con un incipiente cambio en el estado de oxidación de los iones cobalto, de Co(II) a  $Co_3O_4$ , el cual es favorecido por un incremento de la temperatura, por efecto del ambiente hidrotérmico. Este incremento de la conversión del hidrocarburo a  $CO_2$ , que en gran medida se debe a velocidad de combustión puede traer aparejado una disminución importante de la concentración de hidrocarburo disponible para la reducción de NO y de este modo la generación de N<sub>2</sub> se ve disminuida.

FIGURA 3 - INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA EN LA CONVERSIÓN DE PROPANO A CO<sub>2</sub> DEL CATALIZADOR CO(0.2)/ZRO<sub>2</sub> (MONOCL.): (O) ALIMENTACIÓN SECA, (Δ),ALIMENTACIÓN HÚMEDA(CON UN 8% DE VAPOR DE AGUA) Y (□) ALIMENTACIÓN SECA SOBRE LA MASA UTILIZADA EN ALIMENTACIÓN HÚMEDA



El catalizador con cobalto,  $Co(0.2)/ZrO_2(monocl.)$ , sufre una desactivación irreversible para la reacción de reducción de NO, mientras que la reacción con alimentación húmeda hasta los 675°C generó un catalizador muy activo para la reacción de combustión. La causa puede ser un cambio en la naturaleza de las especies de cobalto, los iones Co (II) podrían oxidarse generando la fase segregada  $Co_3O_4$ . Estas fases oxídicas se pueden haber formado durante la corrida a alta temperatura en atmósfera húmeda. La presencia de  $Co_3O_4$ acelera la combustión

En la figura 4 se pueden observar los resultados para la reacción de reducción de NO a  $N_2$  sobre el catalizador Co(0.2)/ZrO<sub>2</sub>(tetrago).

El catalizador muestra desactivación para la reacción principal hasta aproximadamente lo 550°C en presencia de vapor de agua. Luego de esa temperatura se observa un ligero aumento de la actividad que podría estar asociado a un cambio mecanístico y este comportamiento esta seguido por un rápido descenso de la actividad a mayor temperatura. En la misma figura se observa que la actividad del catalizador utilizado con alimentación húmeda recupera su actividad inicial cuando se mide con alimentación seca hasta aproximadamente los 500°C. A temperaturas de reacción superiores a los 500°C se observa que la actividad del catalizador hidrotratado es menor a la que presenta el material fresco.

FIGURA 4 - INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA EN LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR CO(0.2)/ZRO<sub>2</sub>(TETRAGO.). CONVERSIÓN DE NO A N<sub>2</sub>: (v) ALIMENTACIÓN SECA, ( $\lambda$ ) ALIMENTACIÓN HÚMEDA 8% DE VAPOR DE AGUA Y ( $\sigma$ )ALIMENTACIÓN SECA SOBRE EL CATALIZADOR UTILIZADO CON ALIMENTACIÓN HÚMEDA



Resulta interesante remarcar que el catalizador no pierde actividad cuando se lo opera hasta 500°C, marcando diferencia con el comportamiento del catalizador preparado sobre zirconia monoclínica que sufre una desactivación mucho más importante (del 36% al 12%).

La estructura superficial y la coordinación del cobalto surgen como factores importantes en el comportamiento de los catalizadores de cobalto soportado sobre óxido de zirconio. Mientras que en el catalizador Co(0.2)/ZrO2(monocl.) los iones cobalto se encuentran distribuidos en la superficie del soporte (zirconia monoclínica) formando una estructura donde los iones Co(II) se encuentran en coordinación tetraédrica, en el catalizador  $Co(0.2)/ZrO_2(tetrago)$  los iones Co(II) se encuentran distribuidos entre la red tetragonal de la zirconia y en la superficie predominado la coordinación octaédrica. Evidentemente este último material sufre menos el tratamiento hidrotérmico pues solo puede ser modificada la naturaleza de los iones cobalto superficiales y no la naturaleza de los iones cobalto que forman parte de la estructura cristalina de la zirconia.

### CONCLUSIONES

El método de preparación de los catalizadores de cobalto soportado sobre zirconia no solo modifica su actividad para la reacción principal sino que también modifica su estabilidad hidrotérmica. Los catalizadores de cobalto preparados a partir de un óxido de zirconio hidratado amorfo, donde el cobalto actúa como dopante intrared de la zirconia resulta más estable que el catalizador preparado sobre zirconia cristalina monoclínica.

#### REFERENCIAS

KIKUCH, E.; YOGO, K. Selective caatalytic reduction of nitrogen monoxide by methane on zeolite catalysts in a oxygen rich atmosphere. **Catal. Today**, v.22, p.73-85, 1994.

ARMOR, J.N. Catalytic reduction of nitrogen oxideswith methane in the presence of excess oxygen: a review. **Catal. Today**, v. 26, p. 147-158, 1995.

BURCH; BREEN; MEUNIER. A review of the selective reduction of Nox with hydrocarbons under lean-burn conditions with no-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. **Appl. Catal. B** v. 39, p. 283, 2002.

CHEN, L.; HORIUCHI, T.; MORI, T.. On the promotional effect of Co-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for NO selective reduction. **Catal.Lett**. v.72, p. 71-75, 2001.

LICK, I. D.; CARRASCULL, A.; PONZI, M.; PONZI, E. The catalytic activity of Co/ZrO<sub>2</sub> for NO reduction with propane in O2 presence. **Catal. Lett.** v. 89, p. 179-184, 2003.

PIETROGIACOMI, D.; CAMPA, M. C.; TUTI, S.; INDOVINA, V. CoOx/sulphated-ZrO2 and CoSO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> as catalysts for the abatement of NO with C<sub>3</sub>H, S. Tuti in the presence of excess O<sub>2</sub>. **Appl. Catal**. v. 41, p. 301-312, 2003.