

ACTIVIDAD DE CATALIZADORES DE Co PROMOVIDOS CON CONCENTRACIONES VARIABLES DE KNO₃ SOPORTADO SOBRE ZIRCONIA FRESCOS Y TRATADOS TÉRMICAMENTE PARA LA COMBUSTIÓN DE MATERIAL PARTICULADO (MP)

Claudia B. Grzona^a, Ileana D. Lick^b, Marta I. Ponzi^a y Esther N. Ponzi^b.

^aINTEQUI-CONICET-UNSL. Villa Mercedes, San Luis, Argentina.

^bCINDECA, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

cgrzona@fices.unsl.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Proteger el planeta para las generaciones presentes y futuras es un compromiso que debemos asumir todos. El cuidado del medio ambiente involucra entre otras cosas la reducción de las emisiones de material particulado (MP). Estas partículas que penetran por las vías respiratorias transportando compuestos con conocida actividad genotóxica, mutagénica o carcinogénica, son las responsables de la disminución de la calidad de vida de animales y seres humanos.

Las medidas regulatorias exigidas con respecto a los microgramos de MP por metro cúbico, son cada vez más exigentes en los países desarrollados, buscando de esta forma, mejorar el medio ambiente y con ello la salud de su población.

La emisión de gases por la combustión del diesel en los motores de los automóviles contribuye al aumento de MP en el ambiente. Para disminuir o eliminar el MP de estos gases efluentes se pueden utilizar filtros catalíticos en los caños de escape de los automóviles, esta es una tecnología viable para dar solución a este problema. Debido a las condiciones severas en las que serán utilizados estos materiales, alta temperatura, presencia de vapor de agua y otros contaminantes, sus propiedades térmicas y estructurales son determinantes para su elección, ya que de otro modo las propiedades catalíticas se verán afectadas.

Se sabe que el KNO₃ soportado presenta actividad en la reacción de combustión de MP, debido al aporte de un ciclo redox nitrato/nitrito [6]. En trabajos previos, nuestro grupo estudió la estabilidad hidrotérmica de catalizadores de Co y/o KNO₃ soportados sobre zirconia y alúmina [1-4]. Se demostró que estos catalizadores continúan siendo activos a pesar de haberlos expuesto ex - situ a diversas condiciones de temperatura y tiempo en presencia de vapor de agua.

En este trabajo se estudia la estabilidad térmica de catalizadores de Co y/o KNO₃ en concentraciones variables soportados sobre zirconia y su actividad en la reacción de combustión catalítica de material particulado.

EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores y tratamiento térmico

El óxido de circonio hidratado se preparó por hidrólisis del oxiclورو de zirconio en medio alcalino con NH₄(OH) a pH=10. Posteriormente, se impregnó en un rota-vapor con una solución de Co(NO₃)₂ y/o KNO₃ de manera de obtener contenidos nominales de K desde 0.25% hasta 11.5% y de Co del 5%. El material obtenido fue secado a 80 °C durante 24 horas y luego calcinado en mufla a 600 °C durante 2 horas. A estos catalizadores los denominamos frescos.

La estabilidad térmica de los materiales fue analizada exponiéndolos a 900 °C durante 2 horas en una atmósfera estanca de mufla sin modificar. A todos estos catalizadores los denominamos envejecidos.

Caracterización de los catalizadores

Para obtener los diagramas de Difracción de Rayos X (DRX) se utilizó un equipo Philips usando radiación $\text{CuK}\alpha$ (longitud de onda: 1,5378 nm; voltaje 40 KV; intensidad de corriente 30 mA). Los valores 2θ fueron variados en el rango de 10° a 70° , usando una velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$.

Para dilucidar la naturaleza de las especies presentes en los catalizadores frescos y envejecidos se utilizó la técnica de espectroscopia vibracional FTIR.

Las propiedades redox de los catalizadores frescos y envejecidos se analizaron mediante experiencias de reducción a temperatura programada (TPR), utilizando una mezcla de hidrógeno y nitrógeno (5/95) en un reactor de flujo con programación lineal de temperatura.

Medidas catalíticas

La combustión del material particulado fue realizada en una termobalanza marca Shimadzu, modelo DTA-DTG60 con una alimentación de Aire/ N_2 (2:1), la velocidad de calentamiento fue de 10 K/min. Para realizar las experiencias de actividad, el material particulado (Printex-U) y el catalizador, en una relación 1/10, fueron cuidadosamente molidos en un mortero de ágata antes de ser introducidos en el reactor. La pérdida de peso y la temperatura se registraron en función del tiempo. A partir de la información de pérdida de peso en función del tiempo se obtuvo la curva de la derivada (DTGA) y a partir de ella las temperaturas inicial y final de la reacción de combustión, determinando así el rango de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los catalizadores

Con el objetivo de analizar la presencia de especies cristalinas y los cambios de estructura que ocurren cuando los catalizadores son tratados térmicamente a 900°C , se realizaron ensayos de difracción de Rayos X (DRX) con muestras de los catalizadores monometálicos y bimetálicos promovidos con concentraciones variables de KNO_3 (0.25% a 11.5% de K) frescos y envejecidos.

Para determinar también los cambios de estructura del soporte se realizaron los ensayos de $\text{ZrO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C y tratado térmicamente a 900°C .

En los difractogramas de los catalizadores promovidos con KNO_3 frescos y envejecidos no se observan las señales de las fases cristalinas del KNO_3 , por lo que esta técnica no aporta información acerca de la cristalinidad de la sal soportada.

El soporte calcinado a bajas temperaturas presenta tanto la fase tetragonal metaestable como la fase monoclinica. Para calcular el porcentaje volumétrico de las fases se estimaron las intensidades de los picos integrados del plano $[101]_t$ de la fase tetragonal y los planos $[111]_m$ y $[\bar{1}11]_m$ de la fase monoclinica. Utilizando la ecuación propuesta por Chang y Doong [5], se obtiene que la fracción volumétrica de la fase tetragonal metaestable es del 21% y el resto pertenece a la estructura monoclinica. Al ser tratado el soporte térmicamente, la fase tetragonal metaestable desaparece quedando solo la fase monoclinica.

Cuando el soporte es dopado con KNO_3 su estructura se ve afectada por el contenido de la sal alcalina. A bajas concentraciones de esta sal el análisis de los espectros permite concluir que ahora la forma cristalina mayoritaria es la perteneciente al sistema tetragonal y cuando la concentración de KNO_3 es 11.5% la fase monoclinica desaparece (fig. 1). Al observar la presencia de fase

tetragonal se propone una interacción entre el catión huésped (potasio) y el soporte durante el tratamiento de impregnación y calcinación.

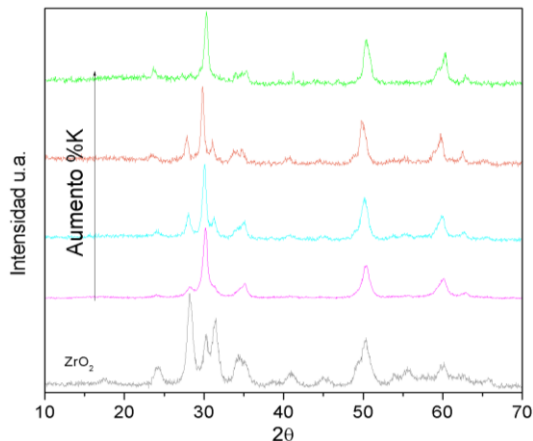


Figura 1: Diagramas de difracción de rayos X de: ZrO₂, KNO₃(0.25-11.5%K)/ZrO₂ calc. a 600 °C.

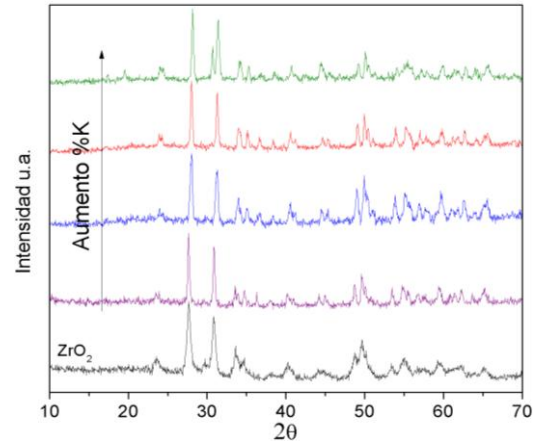


Figura 2: Diagramas de difracción de rayos X de: ZrO₂, KNO₃(0.25-11.5%K)/Co/ZrO₂ trat. 2h a 900 °C

El análisis de los difractogramas de los catalizadores bimetalicos frescos (no mostrados en este trabajo) permite concluir que la estructura del soporte al ser dopado con las dos sales solo presenta la forma cristalina perteneciente al sistema tetragonal, sin existir diferencias cuando varía la concentración de la sal alcalina.

Cuando los catalizadores monometálicos y bimetalicos son envejecidos desaparece la fase tetragonal en todos, excepto en los catalizadores de mayor concentración de la sal alcalina, donde permanece una pequeña fracción de esta fase. La figura 2 muestra los espectros del soporte y de los catalizadores bimetalicos tratados térmicamente.

Las bandas correspondientes a los óxidos de cobalto son muy pequeñas superponiéndose en algunos casos con las bandas del soporte.

En la figura 3 se observan los espectros FT-IR correspondientes a los catalizadores frescos y envejecidos con un contenido nominal de K desde 0,25% hasta 11,5%. Estos catalizadores presentan la banda del modo de estiramiento asimétrico típico de los iones nitratos libres (1385 cm⁻¹). La intensidad de esta banda aumenta conforme aumenta la concentración de KNO₃ en el catalizador, para el catalizador de mayor contenido de KNO₃ se observa un desdoblamiento de esta banda hacia mayores valores de número de onda (1420 cm⁻¹), asociada posiblemente a la presencia de especies nitratos coordinados monodentados.

Se observan también bandas debidas a las deformaciones angulares O-N-O ubicadas en los intervalos 850-800 cm⁻¹ y 770-715 cm⁻¹. La banda ubicada en 834 cm⁻¹ se encuentra en los espectros de los catalizadores con contenido de K mayor o igual a 4,5%, presentando una señal más intensa el catalizador de mayor concentración. Para el segundo intervalo, la banda se suma a la señal correspondiente al soporte [7].

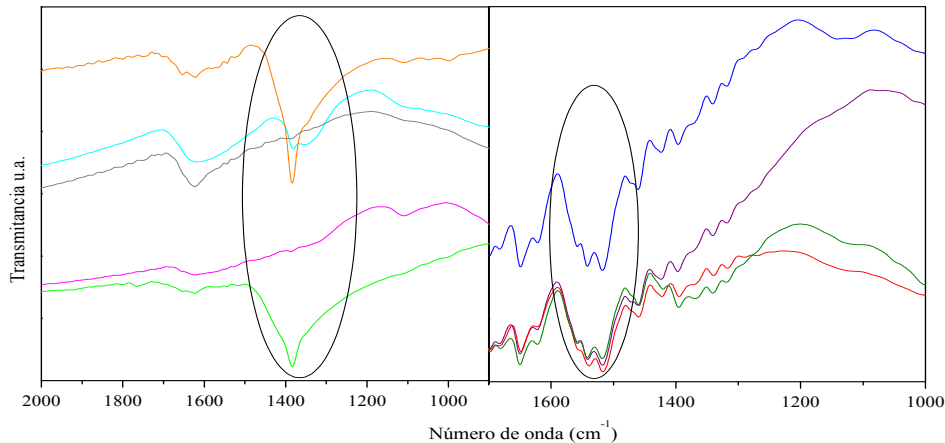


Figura 2: Espectros FTIR. – ZrO₂ 600; KNO₃/ZrO₂ fresco: – 0.25%K, – 1.25%K, – 4.5%K, – 11.5%K; KNO₃/Co/ZrO₂ envejecido: – 0.25%K, – 1.25%K, – 4.5%K, – 11.5%K

En los espectros de los catalizadores monometálicos tratados térmicamente a 900 °C, no mostrados en este trabajo, no se observa la banda asociada al modo de estiramiento antisimétrico del enlace N-O del nitrato iónico (1385 cm⁻¹). En estos espectros aparecen una serie de bandas ubicadas en el intervalo 1540-1510 cm⁻¹ asociadas a la presencia de nitratos coordinados bidentados.

En los espectros de los catalizadores bimetálicos frescos con concentraciones de K desde 0,25% hasta 11,5% se observan bandas atribuidas a vibraciones del grupo nitrato, el catalizador con menor carga contiene especies nitratos coordinadas con el soporte, mientras que los de mayor carga contienen especies nitratos libres.

En todos los espectros de estos catalizadores bimetálicos frescos aparecen una serie de bandas ubicadas en el intervalo 1540-1510 cm⁻¹ asociada a la presencia de especies nitratos coordinados bidentados.

También se corroboró por FTIR la presencia de la espinela Co₃O₄ analizando la existencia de bandas en el intervalo 700-400 cm⁻¹ [8-10].

En los espectros de los catalizadores bimetálicos envejecidos la banda ubicada en 1385 cm⁻¹ ha disminuido fuertemente su intensidad, y aparecen con mayor intensidad al igual que en el catalizador monometálico las bandas asociadas a las especies nitratos coordinados bidentados.

Las propiedades redox de los catalizadores frescos varían tanto con el contenido de KNO₃ como con la presencia de la espinela de cobalto. En las curvas de reducción del catalizador fresco, con mayor contenido de KNO₃ se observa un pico a temperaturas cercanas a 625 °C. Cuando este catalizador es tratado térmicamente, la señal disminuye sustancialmente y sufre un corrimiento a temperaturas mayores (680 °C) indicando una mayor interacción con el soporte.

Las curvas de reducibilidad de los catalizadores bimetálicos frescos presentan los picos típicos de la espinela segregada de Co₃O₄ (330 y 410 °C), cuando éste es envejecido los picos sufren un corrimiento a 366 y 386 °C asociados a la reducción de las fases oxídicas de cobalto, y además aparece un pico a 550 °C asociado a la reducción de la especie nitrato, la cual es mas reducible en este sistema bimetálico.

Actividad catalítica

La activación por estímulo térmico de este tipo de reacciones heterogéneas en un reactor termogravimétrico nos permite estudiar la actividad catalítica de los

catalizadores. La figura 4 muestra las curvas de conversión de MP, cuando la reacción fue catalizada por los diferentes materiales frescos y envejecidos, y cuando ocurrió en ausencia de catalizador.

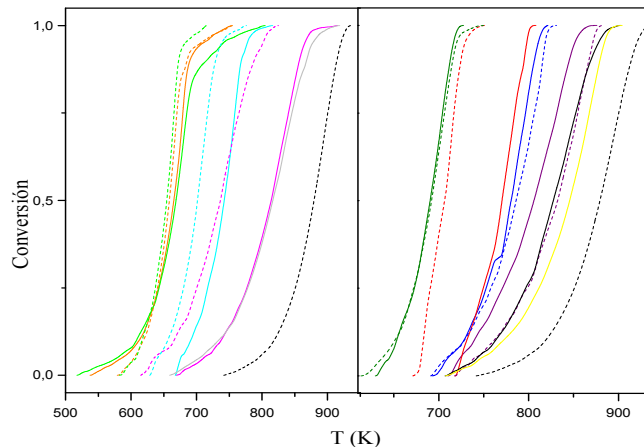


Figura 4: Curvas de conversión vs. temperatura. $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$ (líneas sólidas) y $\text{KNO}_3/\text{Co}(5\%)/\text{ZrO}_2$ (líneas de puntos) frescos: - 0.25%K, - 1.25%K, - 4.5%K, - 11.5%K; $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$ (líneas sólidas) y $\text{KNO}_3/\text{Co}(5\%)/\text{ZrO}_2$ (líneas de puntos) envejecidos: - 0.25%K, - 1.25%K, - 4.5%K, - 11.5%K; - ZrO_2 fresco (línea sólida), - ZrO_2 envejecido (línea sólida), - MP s/catalizar (línea de puntos); - $\text{Co}(5\%)/\text{ZrO}_2$ envejecido.

Todas las curvas de quemado de MP catalizadas ocurren a menor temperatura que las obtenidas en ausencia de catalizador (línea de puntos negra). Los resultados obtenidos indican que aumenta la actividad del catalizador conforme aumenta el contenido de la sal alcalina, hasta un contenido de 4,5% de K. Esta curva es similar a la curva de conversión cuando la reacción ocurre en presencia del catalizador con un contenido nominal de 11,5% de K. Entre estas dos curvas la diferencia más importante es que cuando el catalizador posee el mayor contenido de la sal alcalina la reacción comienza a una temperatura ligeramente menor.

Cuando los catalizadores mono y bimetalicos, en todo el rango de concentraciones de KNO_3 , son tratados térmicamente, las curvas de conversión de MP se modifican con respecto a las que presenta con los catalizadores frescos, desplazándose hacia temperaturas mayores en todo el rango de conversión. Dichos desplazamientos son más importantes cuando la concentración de K en el catalizador es menor o igual a 4,5%. Cuando el contenido nominal de K es de 11,5%, las curvas de conversión de MP catalizadas con los materiales mono y bimetalico envejecidos se desplazan muy poco a la derecha de las correspondientes curvas que presenta con los catalizadores frescos (aproximadamente 30 K), ambas avanzan juntas presentando un reducido rango de temperatura. Las temperaturas iniciales de reacción son mayores cuando los catalizadores están térmicamente tratados.

Las curvas de conversión de MP catalizado con $\text{KNO}_3(0.25\%K)/\text{Co}(5\%)/\text{ZrO}_2$ envejecido y ZrO_2 tratado a 900 °C en casi toda su totalidad evolucionan con una diferencia de 15 K menos con respecto a la curva que presenta con el catalizador de $\text{Co}(5\%)/\text{ZrO}_2$ tratado térmicamente y 45 K menos con respecto a la curva de conversión del MP sin catalizar. Las curvas de conversión de MP con el soporte fresco y envejecido evolucionan con un delta de temperatura entre ellas casi uniforme en todo el rango de conversión de ~20 K siendo un poco más activo el soporte fresco y ambas se encuentran a la izquierda de la curva de conversión de MP sin catalizar (~50K y ~30K respectivamente).

CONCLUSIONES

Es conocido que la fase tetragonal del óxido de circonio presenta actividad catalítica para la combustión de MP, en este trabajo se mostró que el óxido de circonio con estructura monoclinica es también activo para la reacción de combustión de MP.

El proceso de preparación de los catalizadores monometálicos y bimetálicos frescos, produce una única o mayoritaria fase en el soporte (fase tetragonal). Cuando son tratados térmicamente la fase del soporte es monoclinica o predominantemente monoclinica, apareciendo en los catalizadores bimetálicos las señales de las estructuras cristalinas de los óxidos de cobalto.

Los catalizadores monometálicos y bimetálicos frescos con concentraciones mayores o iguales a 4.5% de potasio son los más activos. Estos catalizadores contienen mayoritariamente iones nitratos libres en su composición, aunque evidencian también en menor magnitud la presencia de nitratos coordinados. Cuando son envejecidos las especies nitratos interaccionan más con el soporte, quedando sólo o mayoritariamente nitratos coordinados mono y bidentados.

La reducibilidad de los catalizadores envejecidos es sustancialmente menor que la de los catalizadores frescos, sin embargo la actividad no muestra cambios significativos.

La actividad catalítica para los catalizadores mono y bimetálicos con contenido de potasio 11.5% se ve afectada muy levemente por el tratamiento térmico. Para las otras concentraciones de potasio, el tratamiento produce mayor desactivación, pero aun permanecen activos a la reacción de combustión de MP.

Los catalizadores que presentan mayor desactivación son $\text{KNO}_3(\%K \leq 4,5)/\text{ZrO}_2$ y $\text{KNO}_3(0.25\%K)/\text{Co}(5\%)/\text{ZrO}_2$, los primeros debido posiblemente a la pérdida total de nitratos iónicos libres y al cambio de estructura del soporte, y el segundo, debido al cambio de interacción metal-soporte, metal-sal alcalina como así también al cambio de estructura del soporte. Éste último sigue siendo más activo que el catalizador $\text{Co}(5\%)/\text{ZrO}_2$ tratado térmicamente, debido a la presencia de nitratos coordinados mono y bidentados.

Aun cuando los catalizadores fueron sometidos a tratamientos drásticos de temperatura, estos siguen manteniendo muy buena actividad en el rango de temperatura del caño de escape de los automóviles (150-400 °C).

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen el aporte económico recibido de CONICET, ANPCyT, UNSL y UNLP.

REFERENCIAS

- [1] A. Carrascull, C. Grzona, D. Lick, M. Ponzi and E. Ponzi; *Reac. Kinetics Catal. Let.* 75 (2002) 63-68.
- [2] Claudia B. Grzona, Ileana D. Lick, Enrique Rodríguez Castellón, Marta I. Ponzi y Esther N. Ponzi; *Materials Chemistry and Physics* 123 (2010) 557-562.
- [3] C. Grzona, I. Lick, M. Ponzi y E. Ponzi en *anales del XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Málaga-Benalmádena-Costa, España* (2008).
- [4] C. Grzona en *anales del XXII CICAT, Chile*, (2010) 232-233.
- [5] S. Chang and R. Doong; *Chem. Mater.* 17 (2005) 4837-4844.
- [6] A. Carrascull, I. Lick, E. Ponzi, M. Ponzi, *Catal. Commun.* 4 (2003) 124-128.
- [7] J. Hernández Enríquez, L. García Serrano, R. García Alamilla, L. Cortez Lajas, A. Cueto Hernández; *Superficies y Vacío* 22 (2009) 1-9.
- [8] A. Vila, N. Ferrer, J. García; *Analytica Chim. Acta* 588 (2007) 96.
- [9] Chih-Wei Tang, Chen-Bin Wang, Shu-Hua Chien, *Thermochemica Acta* 473 (2008) 68-73.
- [10] Tanya Tsoncheva, Alessandro Gallo, Nicola Scotti y col. *Applied Catalysis A: General* 417-418 (2012) 209-219.