
Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química

Tesis presentada como parte de los requerimientos de la Universidad Nacional del Litoral
para la obtención del grado académico de:

Doctor en Química

Título de la Tesis:

**COMBINACIÓN DE TRAMPAS Y FILTROS
CATALÍTICOS PARA EL TRATAMIENTO DE
LOS GASES DE ESCAPE DE MOTORES DIESEL**

Lic. Ezequiel David Banús
LUX
INDEFICIENS

Desarrollada en el Área de Fisicoquímica – INCAPE (FIQ, UNL-CONICET)

Directora de Tesis: Dra. María Alicia Ulla

Co-Directora de Tesis: Dra. Viviana G. Milt

Miembros del jurado:

Dra. Marta Ponzi.

Dr. Luís Gambaro.

Dr. Roberto Arce

2009

La experiencia es como un peine que te dan, recién cuando te quedaste pelado.

Ringo Bonavena

Quiero agradecer en primera medida a mis directoras, la Flaca y la Vivi, por haber confiado en mí, apoyándome a lo largo de estos 5 años de estudio y a todos mis compañeros de fisicoquímica, por haberme apoyado cuando lo he necesitado.

También, no quiero olvidarme (por eso no los nombro uno por uno, porque seguro me olvido de uno) a todos aquellos que han colaborado en cierta medida con la realización de esta tesis.

Por último y por eso no menos importante, a mi familia, porque siempre me apoyó en todas las decisiones que he tomado.

Simplemente,
Gracias por todo, de todo Corazón!!!!

Eze....

Resumen

Los motores diesel, ampliamente usados en todo el mundo gracias a su autonomía, fuerza y confiabilidad, emiten dos contaminantes: el material particulado (hollín) y los óxidos de nitrógeno (NO_x). Ambos componentes son dañinos para el medioambiente y para la salud de los seres vivos. El hollín está compuesto de un centro de carbón y en las capas externas contiene hidrocarburos sin quemar, como también óxidos metálicos y azufre. Los NO_x, formados principalmente por el NO y el NO₂, se producen en las zonas de alta temperatura y de alta relación aire:combustible, más alejadas del inyector, donde ocurre la oxidación del N₂ del aire ó el nitrógeno de los compuestos nitrogenados del combustible o lubricantes.

Existen principalmente tres maneras de reducir la concentración de estos contaminantes en los gases de escape: modificaciones en el motor, cambios en los combustibles y postratamiento de los gases de escape, siendo este último el tema que concierne a este trabajo de tesis. Para el tratamiento de los gases de escape, el sistema más utilizado es la combinación de trampas y filtros catalíticos. Estos consisten en sustratos que contienen cubrimientos apropiados para entrapar los NO_x y quemar el hollín a temperaturas moderadas. Además deben poseer resistencias mecánica, térmica y química adecuadas para soportar las condiciones de operación del caño de escape. Los filtros más comunes son los monolitos ó esponjas que pueden ser cerámicos ó metálicos.

Previo el estudio de la deposición de un catalizador sobre un sustrato estructurado, es necesario encontrar un catalizador en polvo activo y estable. Consecuentemente, este trabajo se inició con la elección de una formulación catalítica que contenga componentes activos para oxidar el hollín y entrapar los óxidos de nitrógeno: Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂ y la posterior caracterización fisicoquímica y catalítica. Esta formulación arrojó buenos resultados, logrando una temperatura de máxima velocidad de combustión de 350°C en atmósfera de 18% O₂ + 5% NO.

Por los resultados anteriormente obtenidos se decidió soportar dicha formulación, caracterizar los cubrimientos y estudiar el desempeño catalítico en los siguientes sustratos estructurados: esponja de α -Al₂O₃, monolito de cordierita y esponja metálica SS314. El desarrollo de los cubrimientos consistió en la generación de la capa

de ZrO_2 por inmersión en una solución coloidal, soplado y calcinación y luego la incorporación de los componentes activos, Co, Ba y K, por impregnación.

La capa de ZrO_2 producida sobre el monolito de cordierita fue muy fina e imperceptible con las técnicas usadas, más aún, se observó Zr en el interior de las paredes como consecuencia de la presencia de macro y mesoporos. El mismo comportamiento se observó al incorporar los componentes activos. Considerando que el sistema filtrante para un monolito es a través de las paredes, la presencia de componentes catalíticos en su interior es ventajosa. Además, el catalizador estructurado resultó ser activo y estable en las condiciones de trabajo.

La capa de ZrO_2 depositada sobre las esponjas presentó una estructura tipo mosaico con grietas interconectadas, manteniendo esta morfología luego de la incorporación de los componentes activos. Se debe destacar que, a pesar de la presencia de estas grietas, el sistema presenta buena estabilidad mecánica y térmica. Además, se encontró una mayor incorporación de Ba y Co con respecto al valor teórico, mientras que el valor para el potasio fue menor. Se realizaron distintos agregados de hollín por inmersión de los catalizadores estructurados en suspensiones de hollín en n-hexano, lo que permitió el análisis del contacto hollín-cubrimiento y la comparación con el catalizador en polvo, siendo la temperatura de máxima velocidad de combustión lograda de $380^\circ C$ en atmósfera de $18\% O_2 + 0,1\% NO$.

Los cubrimientos obtenidos sobre las esponjas (metálicas y cerámicas), poseen desempeños catalíticos comparables con el catalizador en polvo a bajas temperaturas.

Índice

Capítulo 1

1) Introducción	2
1.1) El motor diesel	2
1.1.1) Breve reseña histórica	2
1.1.2) Funcionamiento	3
Ciclo Diesel:	3
1.1.3) El combustible - propiedades	3
Especificaciones:	5
1.2) Los gases de escape	8
1.2.1) Hollín	8
Formación:	9
Composición:	10
Daños en el medioambiente y en la salud:	14
1.2.2) Óxidos de Nitrógeno (NO _x)	13
Formación:	13
Composición:	13
Daños en el medioambiente y en la salud:	14
1.2.3) Un motor más amigable con el medioambiente	14
Normas: pasado, presente y futuro:	15
1.3) Alternativas para el control de los gases de escape	17
1.3.1) Modificaciones en el motor	17
1.3.2) Modificaciones y/o cambio en el combustible	18
1.3.3) Tratamiento de los gases de escape	20
Tratamientos pasivos:	20
Filtros monolíticos:	21
Esponja cerámica ó metálica:	22
Tratamientos activos:	28
1.4) Tratamientos activos de los gases de escape	29
1.4.1) Catalizadores en polvo	25
Catalizadores masivos:	30

Catalizadores soportados:	31
1.4.2) Incorporación del catalizador al filtro pasivo: Catalizadores estructurados	34
Filtros monolíticos:	35
Metálicos:	35
Cerámicos:	36
Catalizadores depositados en esponjas:	38
Metálicos:	38
Cerámicos:	39
1.5) Objetivos	39
1.5.1) Objetivo general	39
1.5.2) Objetivos específicos	40
1.6) Metodología de trabajo	40
1.7) Referencias	42

Capítulo 2

2) Desarrollo experimental	54
2.1) Introducción	54
2.2) Preparación de los catalizadores	54
2.2.1) Catalizadores en polvo	54
Impregnación:	54
Secado:	56
Calcinación:	56
2.2.2) Catalizadores estructurados	57
Acondicionamiento del soporte:	57
Deposición de la capa de ZrO_2 :	58
Incorporación de los metales:	61
2.3) Caracterización	62
2.3.1) Difracción de Rayos X (DRX)	62
Fundamento de la técnica:	62
Condiciones Experimentales:	63
Equipo Utilizado:	65
2.3.2) Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	66

<u>Fundamento de la técnica:</u>	<u>66</u>
<u>Condiciones Experimentales:</u>	<u>67</u>
<u>Equipo Utilizado:</u>	<u>68</u>
<u>2.3.3) Espectroscopia Láser Raman (LRS)</u>	<u>68</u>
<u>Fundamento de la técnica:</u>	<u>68</u>
<u>Condiciones Experimentales:</u>	<u>70</u>
<u>Equipo Utilizado:</u>	<u>70</u>
<u>2.3.4) Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)</u>	<u>70</u>
<u>Fundamento de la técnica:</u>	<u>70</u>
<u>Condiciones Experimentales:</u>	<u>71</u>
<u>Equipo Utilizado:</u>	<u>72</u>
<u>2.3.5) Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X</u>	<u>72</u>
<u>Fundamento de la técnica:</u>	<u>72</u>
<u>Condiciones Experimentales:</u>	<u>73</u>
<u>Equipo Utilizado:</u>	<u>73</u>
<u>2.3.6) Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X</u>	<u>74</u>
<u>Fundamento de la técnica:</u>	<u>74</u>
<u>Condiciones Experimentales:</u>	<u>75</u>
<u>Equipo Utilizado:</u>	<u>75</u>
<u>2.3.7) Resistencia mecánica a la vibración</u>	<u>75</u>
<u>Fundamento de la técnica:</u>	<u>75</u>
<u>Condiciones Experimentales:</u>	<u>75</u>
<u>Equipo Utilizado:</u>	<u>76</u>
<u>2.3.8) Sortometría: Adsorción de N₂</u>	<u>76</u>
<u>Fundamento de la técnica:</u>	<u>76</u>
<u>Condiciones Experimentales:</u>	<u>78</u>
<u>Equipo Utilizado:</u>	<u>78</u>
<u>2.4) Evaluación Catalítica</u>	<u>78</u>
<u>2.4.1) Adsorción y almacenamiento de NO_x</u>	<u>78</u>
<u>Fundamento de la técnica:</u>	<u>78</u>
<u>Condiciones Experimentales:</u>	<u>79</u>
<u>Equipo Utilizado:</u>	<u>81</u>

2.4.2) Combustión Catalítica de Hollín (TPO)	82
Fundamento de la técnica:	82
Condiciones Experimentales:	83
Equipo Utilizado:	85
2.5) Referencias	86

Capítulo 3

3) Catalizadores en polvo	88
3.1) Introducción	88
3.2) Parte experimental	89
3.2.1) Preparación de catalizadores en polvo: Ba(x)/ZrO ₂ y Co,Ba(x),K/ZrO ₂	89
3.2.2) Caracterización fisicoquímica	90
Superficie Específica:	90
Difracción de Rayos X (DRX):	90
Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR):	90
Espectroscopia Láser Raman:	90
Estudio de la capacidad de almacenamiento adsorción de NO _x :	90
Combustión de hollín:	91
3.3) Resultados y discusión	91
3.3.1) Superficie Especifica	91
3.3.2) Difracción de Rayos X (DRX)	91
3.3.2) Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	96
3.3.3) Espectroscopia Raman	99
3.3.4) Resumen de la caracterización:	100
3.3.5) Actividad Catalítica	101
Estudio de la capacidad de almacenamiento de NO _x :	102
Combustión de hollín:	105
Actividad Catalítica:	105
Relación hollín:catalizador:	105
Efecto de la concentración de NO en la corriente de reacción:	107
Efecto de la concentración O ₂ en la corriente de reacción:	109

<u>Estudio cinético:</u>	110
<u>3.4) Conclusiones</u>	112
<u>3.5) Referencias</u>	114

Capítulo 4

<u>4) Co,Ba,K/ZrO₂-esponja de α-Al₂O₃</u>	117
<u>4.1) Introducción</u>	117
<u>4.2) Parte experimental</u>	119
<u>4.2.1) Preparación del catalizador</u>	119
<u>Acondicionamiento del Soporte:</u>	119
<u>Deposición de la capa de ZrO₂:</u>	119
<u>Incorporación de los metales activos:</u>	119
<u>4.2.2) Caracterización fisicoquímica y morfológica</u>	120
<u>4.2.3) Evaluación Catalítica</u>	120
<u>4.3) Resultados y discusión</u>	121
<u>4.3.1) Obtención del catalizador estructurado: Co,Ba,K/ZrO₂-Esp</u>	121
<u>4.3.2) Resumen de los cambios en peso en las diferentes etapas</u>	122
<u>4.3.3) Caracterización morfológica</u>	123
<u>Sustrato Estructurado:</u>	123
<u>Soporte Estructurado:</u>	124
<u>Catalizador Estructurado:</u>	128
<u>4.3.4) Fases cristalinas y los diferentes componentes presentes</u>	130
<u>4.3.5) Composición y distribución de los componentes en el</u> <u> cubrimiento obtenido</u>	133
<u>4.3.6) Estabilidad mecánica</u>	135
<u>4.3.7) Deposición del hollín</u>	136
<u>4.3.8) Evaluación Catalítica</u>	139
<u>Efecto de la carga de hollín:</u>	139
<u>Reproducibilidad de la técnica y efecto del recubrimiento catalítico:</u>	141
<u>Efecto de la cantidad de NO en la corriente de reacción:</u>	143
<u>Comparación con el catalizador en polvo:</u>	144
<u>4.4) Conclusiones</u>	145

Capítulo 5

5) Co,Ba,K/ZrO ₂ soportado sobre monolitos de cordierita	150
5.1) Introducción	150
5.2) Parte experimental	152
5.2.1) Preparación de catalizadores estructurado	153
Acondicionamiento del soporte:	153
Deposición de la capa de ZrO ₂ :	153
Incorporación de los metales:	154
5.2.2) Actividad Catalítica	154
5.3) Resultados y discusión	154
5.3.1) Obtención del catalizador estructurado	154
Deposición de la capa de ZrO ₂ :	155
Incorporación de los metales:	156
5.3.2) Fases cristalinas y los diferentes componentes presentes	156
5.3.4) Estabilidad mecánica a la vibración	159
5.3.5) Caracterización morfológica y distribución de los elementos del cubrimiento	159
Sustrato Estructurado:	159
Soporte estructurado:	160
Catalizador estructurado:	163
5.3.6) Actividad Catalítica	166
Efecto de la carga de hollín y la reproducibilidad de los datos obtenidos	166
Efecto del catalizador y de la concentración de NO en la alimentación	170
Comparación entre los métodos de secado	172
5.4) Conclusiones	172
5.5) Referencias	174

Capítulo 6

6) Co,Ba,K/ZrO ₂ soportado sobre esponja de acero inoxidable	176
6.1) Introducción	176
6.2) Parte experimental	178
6.2.1) Preparación de catalizadores estructurado	179
Acondicionamiento del soporte:	179
Deposición de la capa de ZrO ₂ :	179
Incorporación de los metales:	180
6.2.2) Caracterización fisicoquímica	180
Difracción de Rayos X (DRX):	180
Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR):	180
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS):	180
6.2.3) Actividad Catalítica	181
6.3) Resultados y discusión	181
6.3.1) Preparación de catalizadores estructurado	182
Acondicionamiento del soporte:	182
Deposición de la capa de ZrO ₂ :ZrO ₂ -SS314(X) (X: E o L):	182
Incorporación de los metales: Co,Ba,K/ZrO ₂ -SS14(X) (X: E o L):	183
Resumen:	184
6.3.2) Fases cristalinas y los diferentes componentes presentes	185
Acondicionamiento del soporte: SS314 calcinado:	185
Deposición de la capa de ZrO ₂ :ZrO ₂ -SS314(X) donde X: E o L:	185
Incorporación de los metales: Co,Ba,K/ ZrO ₂ -SS314(X) donde X: E o L:	187
6.3.3) Estabilidad mecánica	190
6.3.4) Caracterización morfológica por SEM	191
Sustrato Estructurado:	191
Soporte estructurado:	194
Catalizador estructurado:	197
6.3.5) Caracterización semicuantitativa por EDX y XPS	200
Sustrato Estructurado:	200

<u>Soporte estructurado:</u>	<u>202</u>
<u>Catalizador estructurado:</u>	<u>204</u>
<u>6.3.6) Actividad Catalítica</u>	<u>207</u>
<u>Efecto del catalizador y de la concentración de NO en la alimentación:</u>	<u>207</u>
<u>Reproducibilidad de los datos obtenidos:</u>	<u>211</u>
<u>Relación hollín:cubrimiento catalítico:</u>	<u>215</u>
<u>Comparación entre los métodos de secado:</u>	<u>218</u>
<u>Comparación con el catalizador en polvo:</u>	<u>219</u>
<u>Estabilidad térmica y química:</u>	<u>221</u>
<u>6.4) Conclusiones</u>	<u>222</u>
<u>6.5) Referencias</u>	<u>225</u>

Capítulo 7

<u>7) Conclusiones y actividades futuras</u>	<u>228</u>
<u>7.1) Conclusiones</u>	<u>228</u>
<u>7.1.1) Sobre la metodología de trabajo</u>	<u>228</u>
<u>7.1.2) Sobre los catalizadores en polvo</u>	<u>229</u>
<u>7.1.3) Sobre los catalizadores estructurados</u>	<u>229</u>
<u>Desarrollo de cubrimientos catalíticos:</u>	<u>229</u>
<u>Morfología, composición y resistencia mecánica:</u>	<u>230</u>
<u>Actividad catalítica:</u>	<u>231</u>
<u>7.2) Actividades futuras</u>	<u>232</u>

Anexo I

<u>Especificaciones de la esponja de acero inoxidable</u>	<u>234</u>
---	------------

Anexo II

<u>Tarjetas de difracción de rayos X utilizadas en esta tesis</u>	<u>237</u>
---	------------

Anexo III

<u>Wide Scan (XPS) de las esponjas SS314 calcinadas y sin calcinar</u>	<u>255</u>
--	------------

Capítulo 1

Introducción

1) INTRODUCCIÓN

1.1) El motor diesel

1.1.1) Breve reseña histórica

El motor diesel fue patentado en 1892 por Rudolf Diesel, quien lo presentó en forma oficial el 16 de junio de 1897. Este tipo de motores, por su pesada construcción, se usó en principio para motores fijos y navales, siendo el primer uso en un vehículo el 9 de agosto de 1923, cuando un camión efectuó un viaje de prueba de más de 100 km a una velocidad promedio de 30 km/h. El primer automóvil impulsado por un motor diesel fabricado en serie por Daimler-Benz se produjo en 1936, siendo los principales usuarios taxistas y empresas dedicadas al transporte de personas.

Desde su creación el motor diesel ha experimentado un gran desarrollo tecnológico, que no se ha detenido hasta nuestros días. En un principio se centralizó el estudio en producir motores diesel mejores y más eficientes, y en nuestros días, teniendo en cuenta la contaminación ambiental producida por los gases emitidos por estos motores, los esfuerzos se centran en lograr sistemas eficientes y durables, compatibles con un menor impacto al medioambiente.

Diesel había comprobado, por medio de sus experimentos con la máquina de amoníaco, que el empleo de altas presiones era decisivo para alcanzar un grado de eficacia satisfactorio en toda clase de motores térmicos. Así comenzó el desarrollo de la teoría en la que se basa fundamentalmente el funcionamiento del actual motor Diesel. Experimentó entonces con un motor de explosión construido según el modelo de Otto, comprimiendo el aire hasta donde fuera posible. Pero el aire se calentaba tanto que provocaba la combustión de la mezcla espontáneamente antes de alcanzar la presión deseada de 50 a 60 atmósferas. Diesel decidió por tanto comprimir sólo el aire e inyectar el combustible diesel cuando se obtuviera la presión necesaria.

1.1.2) Funcionamiento

Un motor diesel funciona mediante la ignición del combustible al ser inyectado en una cámara (o precámara, en el caso de inyección indirecta) de combustión que contiene aire a una temperatura superior a la temperatura de autocombustión, sin necesidad de originar la chispa. La temperatura que inicia la combustión procede del aumento de la presión que se produce en el segundo tiempo del motor, la compresión. El combustible se inyecta en la parte superior de la cámara de compresión a gran presión, se atomiza y se mezcla con el aire a alta temperatura y presión. Como resultado, la mezcla se quema muy rápidamente. Esta combustión ocasiona que el gas contenido en la cámara se expanda, impulsando el pistón hacia abajo. La biela transmite este movimiento al cigüeñal, al que hace girar, transformando el movimiento lineal del pistón en un movimiento de rotación [1]. También en la actualidad se ha comenzado a mezclar el diesel proveniente del petróleo con biodiesel (diesel de origen vegetal o animal).

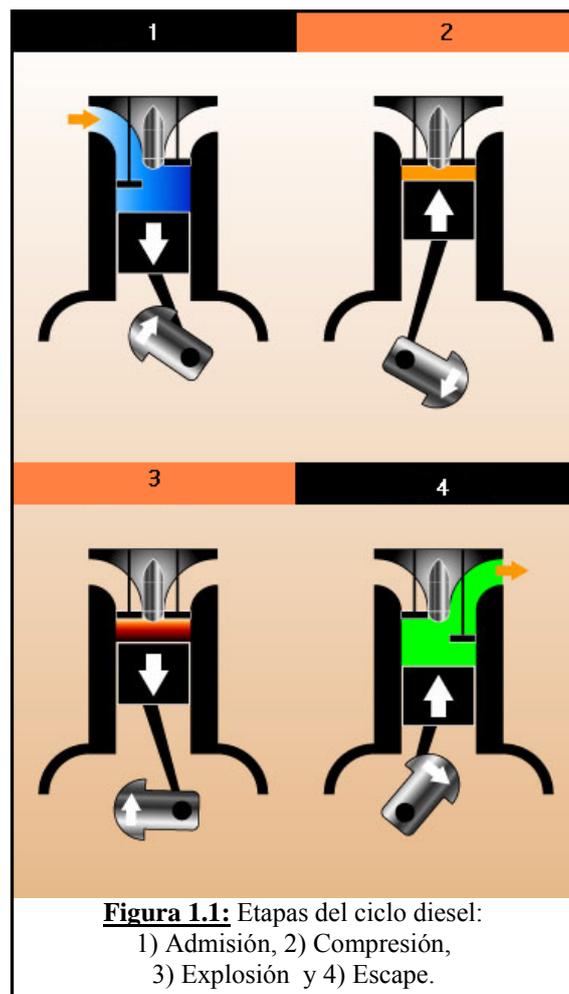
Para que se produzca la autoinflamación es necesario precalentar el combustible o utilizar combustibles más pesados que los empleados en el motor de gasolina. Este tipo de combustibles corresponde a la fracción de destilación del petróleo comprendida entre los 220 y 350°C, que recibe la denominación de gasoil [1].

Ciclo Diesel:

Desde un punto de vista mecánico, el ciclo del motor diesel de cuatro tiempos consta de las siguientes fases (Figura 1.1) [2]:

1. Admisión: con el pistón posicionado en el PMS (punto muerto superior) comienza la carrera descendente y al mismo tiempo se abre la válvula de admisión para llenar de aire limpio aspirado o forzado por un turbocompresor el cilindro, terminando este ciclo cuando el pistón llega al PMI (punto muerto inferior) y la válvula de admisión se cierra nuevamente.

2. Compresión: el pistón está en el PMI y empieza su carrera de ascenso, comprimiendo el aire contenido en el cilindro y logrando de esa forma un núcleo de aire caliente en la cámara de combustión por efecto adiabático.
3. Trabajo: cuando el pistón está a punto de llegar al PMS se inicia la inyección de combustible a alta presión. En este momento se mezclan las microgotas de gasoil pulverizado con el núcleo de aire caliente y se produce el encendido y la consiguiente expansión de gases por la combustión del gasoil, moviendo el pistón desde el PMS hacia el PMI y generando trabajo.
4. Escape: concluida la fase de trabajo y habiendo llegado el pistón al PMI, se abre la válvula de escape al mismo tiempo que el pistón empieza su carrera hacia el PMS y elimina hacia el conducto de escape los gases producidos por la combustión en el cilindro.



1.1.3) El combustible – propiedades

En la Argentina existen 3 tipos de combustible diesel los cuales son:

- Grado 1: También llamado agrodiesel ó gasoil agro, está diseñado para equipos rurales. Su venta en las estaciones de servicios es opcional.
- Grado 2: También conocido como gasoil común, está diseñado para vehículos. La concentración de azufre de este tipo de combustible es variable vendiéndose el gasoil común con mayor cantidad de azufre en lugares donde la densidad demográfica es menor.
- Grado 3: También conocido como gasoil ultra, es el de mejor calidad, siendo obligatoria su venta a partir de 2009.

Los motores diesel pueden funcionar con combustibles fósiles (gasoil, también denominado simplemente diesel) o renovables (biodiesel). A continuación se desarrollarán brevemente las propiedades de ambos combustibles.

Especificaciones:

En la Tabla 1.1 se detallan las especificaciones del combustible diesel en Argentina. Se nota una clara tendencia a mejorar la calidad de los combustibles, ya que se aumenta desde el 2009 el índice de cetano y se baja el contenido de azufre (dañino para los catalizadores de tratamiento de los gases de escape). En la Tabla 1.2 se detallan las propiedades del biodiesel y de la mezcla biodiesel-diesel. El biodiesel estará presente en un 5% a partir de enero de 2010 [3].

Tabla 1.1: Especificaciones para el combustible diesel en Argentina.

Propiedad	Unidad	Norma	Grado 1	Grado 2	Grado 3
Densidad (15°C)	g/ml	ASTM D1298		0,80-0,87	
H ₂ O (Máx)	g/100g	IRAM 21320		0,03	
Punto de inflamación (Min)	°C	IRAM-IAP 6539 ASTM D93		45	
Viscosidad cinemática (40°C)	cSt	IRAM-IAP 6597 ASTM D445		2-4,5	
Índice de cetano (Min)		ASTM D976	44 ¹	46 ¹	48 ¹
T10, (Máx)	°C	ASTM D86	-	235	235
T50, (Máx)		ASTM D86	-	300	300
T90, (Máx)		ASTM D86	370	360	360
Azufre	mg/Kg	ASTM D4294 ASTM D5453	2000	500 ² 2000 ³	50
				Valores impuestos a partir de junio de 2011	
			1600	500	10 ^{4,5}
				Valores impuestos a partir de junio de 2016	
			1000	30 ^{4,5}	10 ^{4,5}

¹ Si se usa el número de cetano, un valor de 3 números de cetano más grande que el índice de cetano es considerado equivalente.

² Para localidades con más de 50.000 habitantes.

³ Para localidades con menos de 50.000 habitantes.

⁴ Límites a ser revisados por un eventual cambio en las normas EURO para los combustibles.

⁵ Solamente ASTM D5453 es aplicable para medir el contenido de azufre.

Tabla 1.2: Propiedades para el biodiesel y la mezcla biodiesel-diesel en Argentina.

Propiedad	Unidad	Norma	Biodiesel	Mezcla Biodiesel/Diesel¹
Densidad (15°C)	g/ml	ASTM D1298	0,875-0,900	Límite del diesel
H ₂ O (Máx)	g/100g	ASTM D1796	0,05	Límite del diesel
Punto de inflamación (Mín)	°C	IRAM-IAP 6539 ASTM D93	100	
Viscosidad Cinemática (40°C)	cSt	IRAM-IAP 6597 ASTM D445	3,5-5	2-5
Número de cetano (Mín)		ASTM D613	45	
Índice de cetano (Mín)		ASTM D976		Límite del diesel
Azufre (Máx)	mg/Kg	ASTM D4294 ASTM D5453	10	Límite del diesel
Número de Ácido (Máx)	mg KOH/g	ASTM D664	0,5	0,5
Glicerina Libre (Máx)	g/100g	ASTMD6584/00 NFT 60-704	0,02	0,01
Glicerina Total (Máx)	g/100g	ASTMD6584/00 NFT 60-704	0,24	0,12
Estabilidad a la Oxidación (Mín)	h	EN 14112	6	
Número de Yodo (Máx)		EN 14111	135	
Fósforo (Máx)	mg/Kg	EN 14107 ASTM D4951	10	5
Corrosión al Cobre (3h a 50 °C)		IRAM IAP A6533	Clase 1 ó mejor	
Contenido de Éster (Mín)	g/100g	EN 14103	96,5	

¹ Tanto el diesel como el biodiesel deben cumplir con la normativa impuesta previo a su mezcla.

1.2) Los gases de escape

Los gases de escape de los motores diesel están compuestos mayoritariamente por CO₂ y H₂O (que son los productos de toda reacción de combustión) y en una pequeña proporción por NO_x, SO_x, hidrocarburos no quemados y hollín [4]. Tanto los NO_x como el hollín son producidos por gradientes de temperatura y de concentración durante la combustión y son dañinos para la salud y para el medioambiente, por lo que es conveniente tratar los gases de escape de los motores diesel para eliminarlos o disminuir su concentración a niveles inocuos.

1.2.1) Hollín

Existen varios términos asociados al hollín [5], los cuales se utilizan en esta Tesis y se describen a continuación:

- Partículas o particulado diesel (PM): Son las partículas individuales presentes en los gases de escape de los motores diesel.
- Material particulado Diesel: Es todo el material sólido que proviene de los gases de escape de los motores diesel, pudiendo tener líquidos adsorbidos. Como la composición depende fuertemente del método de muestreo, la EPA (Environmental Protection Agency) de los Estados Unidos, definió el término “particulado diesel” como todo el material colectado del gas de escape en un filtro de teflón recubierto con fibra de vidrio a temperaturas comprendidas entre 45 y 52 °C.
- Hollín diesel: Es toda la parte carbonosa del material particulado diesel.
- Fracción extraíble por solvente (solvent extractable fraction: SEF): Es la fracción que puede ser extraída del material particulado diesel por varios solventes orgánicos o inorgánicos.
- Fracción orgánica soluble (soluble organic fraction: SOF): Es la fracción del material particulado que es removida por extracción soxhlet con diclorometano.

- Fracción orgánica extraíble total (total organic extract fraction: TOF): Es la fracción del material particulado que es removida por extracción soxhlet con una mezcla binaria de 32:68 peso en peso tolueno:etanol.
- Sulfatos solubles en agua: Es la mayor fracción inorgánica extraíble del material particulado diesel.
- Agua combinada: Es el agua que está combinada químicamente con ácido sulfúrico y compuestos metálicos hidrófilos que pueden estar presentes en el material particulado.

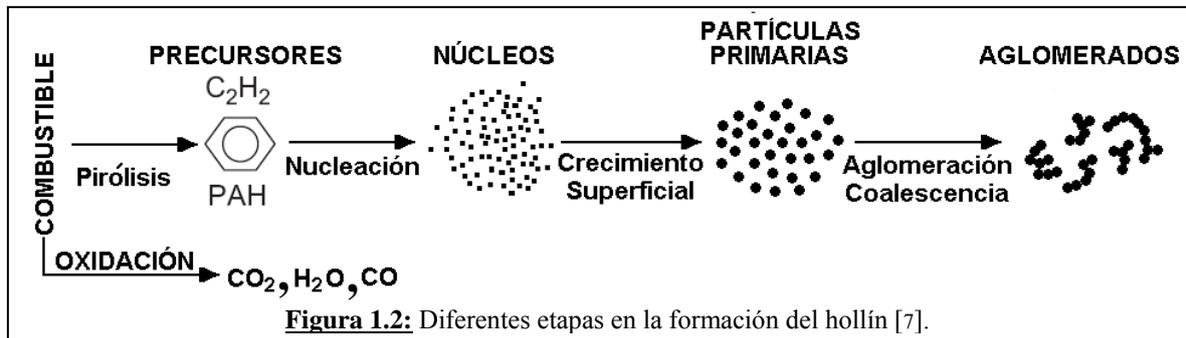
El hollín diesel con el que se trabaja en esta Tesis se obtuvo por quemado de combustible diesel (Repsol – YPF, Argentina), recolectando el material carbonoso formado en las paredes del recipiente y secando luego en estufa a 180°C por 24 h y a lo largo de la Tesis se denominará hollín.

Formación:

La formación del hollín ocurre preferentemente en las zonas cercanas al inyector, donde debido a la elevada temperatura, alta concentración de combustible y baja concentración de oxígeno [6] se forma a partir de combustible no quemado o parcialmente quemado en la fase vapor, el cual se nuclea constituyendo una fase sólida. Hidrocarburos u otras moléculas presentes en el combustible o lubricante pueden adsorberse o condensarse en el hollín, dependiendo de las condiciones de operación [7], constituyendo el SOF.

La oxidación de un combustible es la conversión de los hidrocarburos a los productos de oxidación: CO₂, CO y H₂O. La reacción de interés en los procesos de combustión es la conversión completa de los hidrocarburos de un combustible a CO₂ y H₂O. Sin embargo, pueden ocurrir mecanismos de oxidación parcial del combustible que originan el particulado diesel.

La formación del hollín (Figura 1.2) comprende 4 etapas: pirólisis, nucleación, crecimiento superficial y coalescencia y aglomeración.

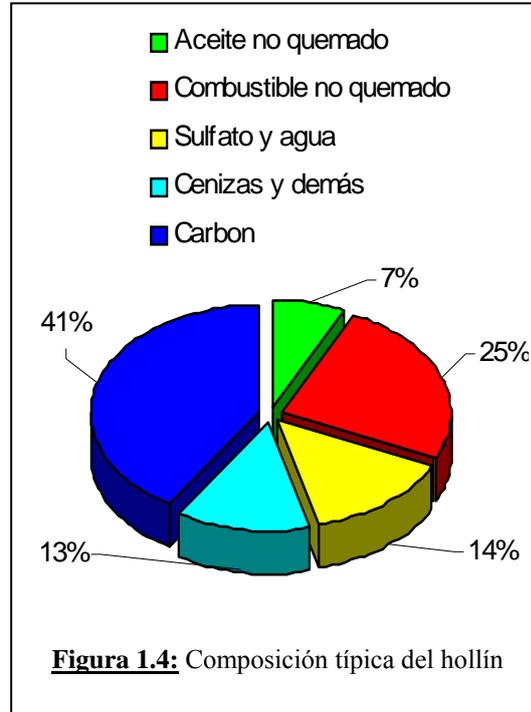
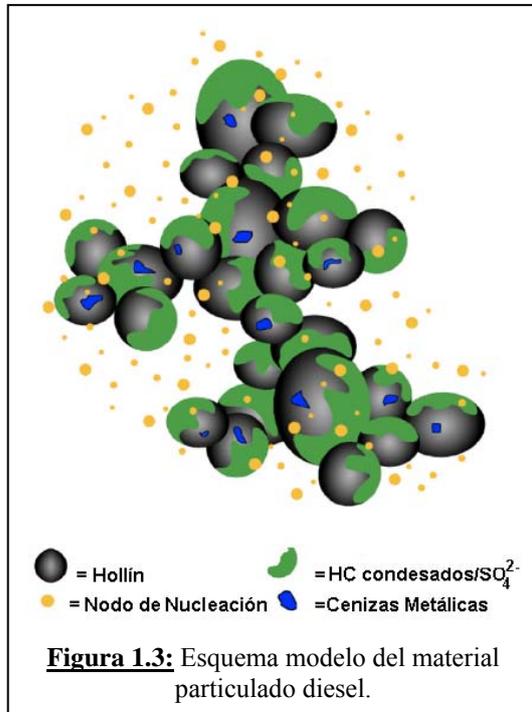


- Pirólisis del combustible: Es el proceso por el cual compuestos orgánicos como los combustibles alteran su estructura molecular a alta temperatura sin oxidación apreciable, aunque el oxígeno puede estar presente en la estructura de las especies formadas.
- Nucleación: Es el inicio de la formación de las partículas de hollín desde la fase gas. Aunque esas partículas núcleo no contribuyen a la masa total del hollín, tienen una influencia significativa en el posterior aumento de masa, ya que proveen los sitios para el crecimiento superficial.
- Crecimiento superficial: Es el proceso a través del cual se incrementa la masa de las partículas de hollín nucleadas, manteniéndose constante el número de partículas.
- Coalescencia y aglomeración: Estos son procesos de combinación de partículas, donde las partículas primarias colisionan entre sí y se unen, disminuyendo el número de partículas pero manteniéndose la masa de las partículas constante. Durante la coalescencia, dos partículas aproximadamente esféricas se unen para formar una partícula esférica más grande, en cambio durante la aglomeración, partículas individuales o primarias se unen para dar como resultado partículas más grandes (hollín diesel).

Composición:

La Figura 1.3 muestra la representación del material particulado diesel, en donde se pueden observar [8]: aglomerados de partículas primarias con diámetros comprendidos entre 15 y 30 nm, compuestas por carbón y cenizas de compuestos metálicos y que poseen adsorbidos sobre su superficie compuestos orgánicos pesados y

sulfatos condensados. También se observan nodos de nucleación de partículas compuestos por hidrocarburos y sulfatos.



La composición de cada elemento en la partícula de hollín depende de la calidad del combustible y de la calidad de la combustión que se produce en el motor.

Los sulfatos en los gases de escape se originan por los compuestos orgánicos azufrados en el combustible. El azufre es oxidado en el motor a SO₂ y aproximadamente un 2% se oxida a SO₃, el cual reacciona rápidamente con H₂O para formar H₂SO₄. Una pequeña parte de particulado diesel contiene cenizas de metales, los cuales dependen del motor (material del múltiple de escape), combustible, lubricantes y aditivos de ambos [5].

En la Figura 1.4 se presenta un esquema de la composición típica del hollín [9].

Wang y cols. [10] y Lin y cols. [11] estudiaron los metales presentes en las partículas de hollín encontrando los siguientes metales en concentraciones de hasta 650 µg*m⁻³: Fe, Ca, Al, Si, Mo, Cr, Mg, Ni, Zn, Cu, Mn, Sr, Co, Sb, Ti y Pb.

Varios autores [12,13,14] estudiaron los PAHs (hidrocarburos policíclicos aromáticos) presentes en hollín de varios vehículos comerciales, encontrando gran

variedad de ellos: acenafteno, antraceno, benzo[*a*]antraceno, benzo[*a*]pireno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*e*]fluoranteno, benzo[*ghi*]perileno, benzo[*k*]fluoranteno, ciclo[*c,d*]pireno, criseno, dibenzo[*a,h*]antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno[1,2,3-*d,c*]pireno, naftaleno, perileno, pireno.

Daños en el medioambiente y en la salud:

Los compuestos orgánicos de alto peso molecular presentes en los gases de escape de motores diesel están adsorbidos sobre el material particulado. El tiempo de vida de estos compuestos no es bien conocido a causa de que los procesos químicos dependen fuertemente del sustrato. Los sustratos utilizados en las investigaciones son muchas veces sintéticos, y a su vez, imposibles de existir en la atmósfera (fibra de vidrio, teflón recubierto con fibra de vidrio, silicagel ó alúmina), por lo que, la extrapolación de resultados contradictorios de diferentes laboratorios a condiciones atmosféricas reales muchas veces conduce a conclusiones erróneas.

Las reacciones más importantes que involucran a las partículas de hollín y son indeseables desde un punto de vista ambiental son la fotólisis, las reacciones con O₃ y la nitración con NO₂, HNO₃ y N₂O₅. *Fotólisis:* Son reacciones de fotodegradación de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) adsorbidos en el hollín, las cuales dependen en gran medida de la naturaleza del absorbente, como así también de las condiciones climáticas (temperatura y humedad), reportándose tiempos de vida media desde una hora a varios días. *Reacciones con O₃:* La reacción entre los hidrocarburos adsorbidos sobre las partículas de hollín, junto con los NO_x y la luz, da lugar al smog fotoquímico (niebla urbana), uno de cuyos constituyentes es el O₃ (considerado un contaminante secundario). El O₃ impacta negativamente en los vegetales, llegando a disminuir el rendimiento de las cosechas. Esta reacción presenta relativamente altas velocidades bajo condiciones atmosféricas simuladas, encontrándose tiempos de vida media desde una hora hasta varias horas. *Nitración:* La nitración de los PAH conduce a la formación de los nitro-PAH, que no son detectados en los productos de combustión y son conocidos agentes mutagénicos y probables agentes carcinogénicos [15]. También las partículas de hollín pueden quedar suspendidas en la atmósfera reduciendo la visibilidad.

Los efectos de las partículas de hollín sobre la salud han sido estudiados intensamente a lo largo de los años [4,16,17,18], ya que por su diminuto tamaño [5] pueden quedar alojadas en los alvéolos pulmonares [19]. Más aún, los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) adsorbidos en estas partículas pueden causar cáncer, pues se sabe que los compuestos aromáticos son potenciales agentes carcinogénicos. Además, las partículas más pequeñas son capaces de entrar al torrente sanguíneo por los alvéolos pulmonares y alojarse en el cerebro y/u otros órganos vitales [20].

1.2.2) Óxidos de Nitrógeno (NO_x)

Formación:

La formación de los óxidos de nitrógeno (NO_x) en los procesos de combustión ocurre a través de tres mecanismos independientes:

- i) Por la combustión de compuestos orgánicos nitrogenados presentes en los combustibles o lubricantes [21].
- ii) Por la oxidación del N₂ del aire, la cual por lo general se produce en las zonas alejadas del inyector, donde la gran relación aire combustible y las altas temperaturas favorecen la formación de NO_x [6].
- iii) Por la reacción del N₂ del aire con radicales del tipo $\cdot\text{C}$, $\cdot\text{CH}$, $\cdot\text{CH}_2$, los cuales se forman en regiones de combustión ricas en combustible. A partir de esta reacción se generan especies nitrogenadas del tipo, $\cdot\text{NH}$, $\cdot\text{HCN}$, $\cdot\text{H}_2\text{CN}$ y $\cdot\text{CN}$. Luego, en ambiente oxidante, dichas especies nitrogenadas se oxidan produciendo NO_x. No obstante, la contribución de este proceso al total de NO_x producido durante la combustión es baja [21].

Composición:

Los NO_x son una gran familia de óxidos compuesta por NO, NO₂, N₂O₂, N₂O₄, N₂O, N₂O₃, N₂O₅ y NO₃. El NO puede dar NO₂ en presencia de O₂ y aunque esta oxidación está favorecida termodinámicamente a baja temperatura por la termodinámica, sin embargo la velocidad de reacción es pequeña [22]. El NO constituye el 95% del total de los óxidos de nitrógeno presentes en los gases de escape de los motores diesel [21].

Daños en el medioambiente y en la salud:

Los óxidos de nitrógeno emitidos por los motores diesel reaccionan en la atmósfera con radicales del tipo $\cdot\text{HO}_2$, alquilperóxidos y O_3 para dar NO_2 , el cual reacciona con diferentes compuestos tales como los PAHs y H_2O (Figura 1.5a). Además, la fotólisis del NO_2 (Figura 1.5b) es la principal fuente antropogénica de O_3 en el aire. También se produce por reacción tanto del NO como del NO_2 con el agua de la atmósfera el HNO_3 , responsable de la lluvia ácida [15].

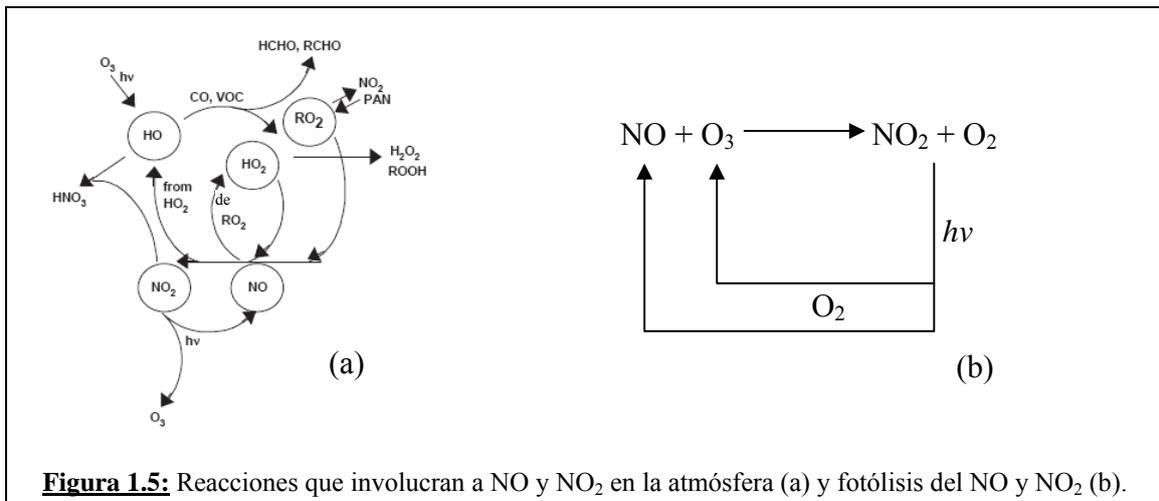


Figura 1.5: Reacciones que involucran a NO y NO_2 en la atmósfera (a) y fotólisis del NO y NO_2 (b).

Los óxidos de nitrógeno aumentan la susceptibilidad hacia las infecciones respiratorias. Asimismo, la formación de O_3 , también provoca la reducción de la capacidad respiratoria de los pulmones puesto que está comprobado este efecto como consecuencia de una exposición crónica al ozono. También se ha comprobado que la exposición al NO_2 causa enfisema pulmonar [19].

1.2.3) Un motor más amigable con el medioambiente

De lo anteriormente expuesto queda evidenciado que los motores diesel emiten importantes y peligrosos contaminantes tanto para la salud como para el medioambiente. Con el objetivo de disminuir la concentración de estos contaminantes (hollín y NO_x) a valores tales que no produzcan daño ni al medioambiente ni al ser humano, se han promulgado e implementado normas tanto a nivel nacional como a nivel mundial.

Normas: pasado, presente y futuro:

En las Tablas 1.3 a 1.6 se pueden observar los distintos valores límites que ha implementado la Unión Europea para los contaminantes en los gases de escape de los motores diesel [23]. Debido a la amplia variedad de tamaños de dichos motores, los límites se han dividido según el tamaño de acuerdo a:

- Turismo Categoría M1 (Tabla 1.3).
- Vehículos Industriales Ligeros, categoría N1-I, hasta 1305 Kg (Tabla 1.4).
- Vehículos Industriales Ligeros, categoría N1-II, 1305 Kg – 1760 Kg (Tabla 1.5).
- Vehículos Industriales Ligeros, categoría N1-III, 1760 Kg – 3500 Kg (Tabla 1.6).

Tabla 1.3: Valores límites para Turismo Categoría M1.

Norma	Vigente desde	NO _x (g/km)	PM (g/km)
Euro I	07/1992	-	0,14
Euro II, IDI	01/1996	-	0,08
Euro II, DI	01/1996	-	0,10
Euro III	01/2000	0,50	0,05
Euro IV	01/2005	0,25	0,025
Euro V	09/2009	0,18	0,005

Tabla 1.4: Valores límites para vehículos industriales ligeros, N1-I, hasta 1305 Kg.

Norma	Vigente desde	NO _x (g/km)	PM (g/km)
Euro I	10/1994	-	0,14
Euro II, IDI	01/1998	-	0,08
Euro II, DI	01/1998	-	0,10
Euro III	01/2000	0,50	0,05
Euro IV	01/2005	0,25	0,025
Euro V	09/2010	0,18	0,005
Euro VI	09/2015	0,08	0,05

Tabla 1.5: Valores límites para vehículos industriales ligeros, N1-II, 1305 Kg – 1760 Kg.

Norma	Vigente desde	NO _x (g/km)	PM (g/km)
Euro I	10/1994	-	0,19
Euro II, IDI	01/1998	-	0,12
Euro II, DI	01/998	-	0,12
Euro III	01/2000	0,65	0,07
Euro IV	01/2005	0,33	0,04
Euro V	09/2010	0,235	0,005
Euro VI	09/2015	0,105	0,005

Tabla 1.6: Valores límites para vehículos industriales ligeros, N1-III, 1760 Kg – 3500 Kg.

Norma	Vigente desde	NO _x (g/km)	PM (g/km)
Euro I	10/994	-	0,25
Euro II, IDI	01/1998	-	0,17
Euro II, DI	01/1998	-	0,20
Euro III	01/2001	0,78	0,10
Euro IV	01/2006	0,39	0,06
Euro V	09/2010	0,280	0,005
Euro VI	09/2015	0,280	0,005

Para los camiones las normas establecen el máximo admisible de emisión en función de la potencia del motor (g/KWh en lugar de g/Km).

Argentina también ha dictado leyes para regular los contenidos de contaminante en los gases de combustión, siguiendo la línea de las normas EURO. En las Tablas 1.7 y 1.8 se informa los valores de concentración vigentes para nuestro país para vehículos personales y vehículos comerciales respectivamente [24].

Tabla 1.7: Normas para vehículos diesel aplicadas en Argentina.

Año	Norma de referencia	NO _x g/km	PM g/km
1994		2,0	-
1996		1,4	0,373
1998		1,43	0,16 ^a
2000		0,6	0,124
2004	Euro II		
2007	Euro III		
2009 ^b	Euro IV		

^a 0,31 g/km para vehículos de más de 1700 Kg.

^b Nuevos modelos, 2011 para todos los modelos.

Tabla 1.8: Normas para colectivos urbanos, camiones y vehículos comerciales livianos.

Año	Norma de referencia	NO _x g/kWh	PM g/kWh	Comentarios
1994	Euro 0	14,4	-	Colectivos urbanos
1995	Euro I ^a	9,0	-	Colectivos urbanos
1996	Euro I ^a	9,0	0,4 ^b	VCL y camiones
1998	Euro II	7,0	0,4 ^b	Colectivos urbanos
2000	Euro II	7,0	0,15 ^b	VCL y camiones
2006	Euro III			
2009 ^c	Euro IV			

^a Límite acordado para la producción.

^b Multiplicar por un factor de 1,7 cuando el motor es de menos de 85 kW.

^c Nuevos modelos; 2011 para todos los modelos.

VCL – Vehículos comerciales livianos.

1.3) Alternativas para el control de los gases de escape

Para poder cumplir con estas normas, la industrias automotrices buscaron modificar los distintos componentes del motor para producir una mejor combustión y con ello menor emisión de contaminantes. También buscaron mejorar la calidad de los combustibles y/o reemplazarlos por biocombustibles o combustibles renovables.

1.3.1) Modificaciones en el motor

Entre las diversas modificaciones realizadas en el motor se pueden mencionar la recirculación de gases de escape (EGR = Exhaust Gas Recirculation), modificaciones en la inyección y modificaciones en la cámara de combustión. Esto tiende a una mejor mezcla de aire-combustible y con ello a una menor generación de NO_x y hollín [25].

Recirculación de gases (EGR): Este sistema consiste en alimentar la cámara de combustión con una mezcla de aire y un porcentaje del gas de escape, con lo cual se logra disminuir la temperatura de la cámara de combustión y reducir en forma considerable la cantidad de NO_x presente en los gases de escape. Este sistema presenta

la desventaja de que aumenta la cantidad de material particulado (por disminución de aire) y disminuye la eficiencia energética [26, 27, 28]. Sin embargo, Maiboon y cols. encontraron que bajo ciertas condiciones de operación del sistema del EGR se logra disminuir el material particulado y los óxidos de nitrógeno, aunque aumenta la cantidad de CO [29].

Inyección de combustible: Una perfecta inyección es aquella que permita una buena atomización del combustible y con ella una óptima combustión del mismo, produciendo muy bajas concentraciones tanto de material particulado como de NO_x [25]. Se ha desarrollado un sistema de múltiples inyecciones que tiene como finalidad suministrar el combustible en múltiple inyecciones, por lo general 2 ó 3 inyecciones, con lo cual se logra bajar los niveles de contaminación química y acústica [30]. También se han estudiado múltiples inyecciones con un sistema de inyección indirecta. Iwazaki y cols. [31] estudiaron este sistema encontrando una reducción considerable de NO_x y hollín cuando la primera inyección es más pequeña que la segunda, aunque se emiten mayores concentraciones de hidrocarburos y CO.

Modificaciones en la cámara de combustión: Las modificaciones más importantes tanto en la cámara de combustión como en la cabeza del pistón son las que originan condiciones tales que, una vez inyectado el combustible, se produzca un mejor mezclado de este con el aire, para producir una mejor combustión.

1.3.2) Modificaciones y/o cambios en el combustible

Este punto se puede separar en dos grandes grupos: el empleo de biodiesel ó mezclas biodiesel/diesel y la incorporación de aditivos en los combustibles.

Biodiesel:

El biodiesel es un biocombustible sintético líquido que se obtiene a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales mediante procesos industriales de esterificación y transesterificación. Para su fabricación pueden emplearse aceites o grasas tanto recién elaborados como usados (por ejemplo aceites de frituras de restaurantes) [32].

El biodiesel puede mezclarse con gasóleo procedente del refino de petróleo en diferentes cantidades. Se utilizan notaciones abreviadas según el porcentaje por

volumen de biodiesel en la mezcla: B100 en caso de utilizar sólo biodiesel, u otras notaciones como B5, B15 ó B30 en las que el número indica el porcentaje en volumen de biodiesel en la mezcla [32].

Como se ha mencionado, la materia prima para la producción de este biocombustible puede agruparse en: i) Aceites vegetales: Estos aceites se producen a partir de una amplia variedad de semillas: girasol [33, 34, 35], algodón [33, 34, 35], colza [33, 34, 35], soja [33, 34, 35], palma [33, 34], maní [33, 35], coco [34] y maíz [35], entre otras. Todas las variedades mencionadas son comestibles ó producen aceites comestibles, por ende se debe compatibilizar su utilización para la producción de biodiesel con su uso para consumo humano. En la actualidad se ha intensificado la investigación en esta temática con plantas que no son comestibles o que producen un aceite no apto para el consumo humano, como por ejemplo Jatrofa [36, 37]. Estos estudios incluyen la producción de biodiesel a partir de aceites comestibles usados, aunque es necesario aclarar que la calidad del biodiesel obtenido con estos aceites no es comparable con la calidad del producido a partir de los aceites recién elaborados. El aceite vegetal usado, como materia prima genera compuestos indeseables como los ácidos grasos libres [38, 39, 40, 41, 42]. Otra vía posible para obtener biodiesel es a partir de microalgas [43]. ii) Grasas Animales: También hay estudios para obtener biodiesel a partir de desechos de grasas animales, las cuales se pueden obtener como un subproductos de la industria de la carne [44, 45].

La composición de los gases de combustión de estos biocombustibles depende del material de origen: ciertos aceites vegetales disminuyen la formación de hollín [39] mientras que para otros se da una reducción de los contaminantes pero es necesario un mayor consumo de combustible para igual generación de energía [46, 47]. En las mezclas con alto porcentaje de diesel proveniente de petróleo, la composición de los gases de escape no se modifica significativamente.

Aditivos:

En general son compuestos organometálicos en los cuales el elemento metálico puede ser: Ca, Ba, Fe, Ni, Pt o Ce [48]. Lahaye y colaboradores [49] estudiaron el

efecto de un aditivo de cerio en la formación y oxidación del hollín. Además analizaron el efecto sobre la formación de CO, encontrándose una menor formación de CO con el agregado del aditivo y una disminución en la temperatura de combustión de las partículas de hollín. Los mismos efectos fueron observados por H. Jung y cols. [48].

También existen aditivos oxigenados, los cuales están diseñados para aportar más oxígeno a la combustión [50]. Algunos de estos aditivos pueden ser 2-metoxietilacetato (MEA: 2-methoxyethyl acetate), dimetil éter (DME: dimethyl ether), dimetil carbonato (DMC: dimethyl carbonate) o dimetoxi metano (DMM: dimethoxy methane). Yangfeng y colaboradores [51] estudiaron el agregado de MEA, y encontraron que el porcentaje óptimo es 15%. Frusteri y cols. [52] obtuvieron resultados favorables a la disminución de emisión de contaminantes usando 1,1 dietoxietano como aditivo en el combustible diesel.

No obstante, los aditivos pueden también sumar a la contaminación ambiental puesto que pueden ser eliminados junto con los gases de escape (por ejemplo el Ce, que puede ser emitido como partículas de CeO_2).

1.3.3) Tratamiento de los gases de escape

Todo lo anteriormente expuesto no es suficiente para reducir la concentración de los contaminantes a los niveles estipulados por las normas para los próximos años, por lo que es necesario emplear sistemas de tratamiento de los gases de escape. Existen principalmente 2 métodos para este tipo de tratamiento pos-combustión, pasivos y activos.

Tratamientos pasivos:

Estos métodos actúan principalmente sobre las partículas carbonosas (hollín) que son retenidas por los filtros. Estos sistemas poseen medidores de caída de presión para indicar cuándo se llega a la saturación del filtro y es necesaria su regeneración. Existen varias técnicas para la eliminación del hollín retenido, que se describen a continuación. Quemadores: Implica el uso de dos sistemas que operan alternativamente, mientras uno está filtrando los gases de escape el otro esta siendo regenerado fuera de línea por calentamiento donde se quema el material particulado. Aparatos eléctricos:

Consiste en la incorporación de un accesorio externo al filtro que promueva el calentamiento del mismo y el quemado del hollín. Ejemplos de estos sistemas son generadores de microondas como también si el material del filtro es conductor el recubrimiento del sistema filtrante con cintas calefactoras. *Combustión con los mismos gases de escape*: El motor mismo puede producir gases de escape que posean temperaturas suficientemente elevadas para que ocurra la regeneración del filtro de partículas. La temperatura normal de salida de los gases de escape puede elevarse fácilmente en 200°C reduciendo la velocidad del flujo de aire de combustión (es decir, disminuyendo la relación aire/combustible) [53].

Existen varios tipos de filtros que pueden ser usados para este propósito, por ejemplo:

- Filtros monolíticos (wall flow monolith)
- Esponjas cerámicas
- Esponjas metálicas
- Lana metálica (metal wool)
- Mallas metálicas (wire mesh filters)
- Filtros de membranas (candle filters)

Entre estos, los más usados son los filtros monolíticos y las esponjas metálicas o cerámicas.

Filtros monolíticos:

Son estructuras tipo panal de abejas que disponen de canales tapados alternadamente en sus extremos para obligar al flujo de gases y partículas carbonosas a pasar a través de las paredes en su camino hacia la salida, como se muestra en la Figura 1.6. Como las paredes son porosas y estos poros son de diámetros menores que los correspondientes a las partículas de hollín, éstas quedan atrapadas en las paredes del filtro.

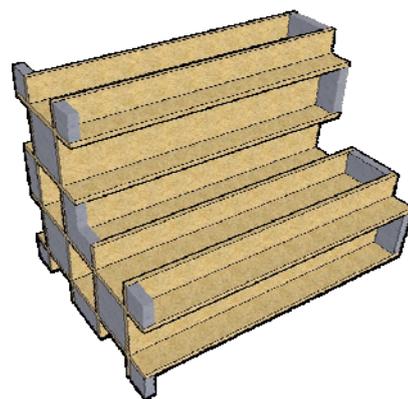


Figura 1.6: Monolito de celdas cuadradas.

Las dimensiones de los canales regulan el número de celdas por cm^2 , a su vez su sección transversal puede ser cuadrada, hexagonal ó triangular. Por ejemplo, las

dimensiones características de las celdas de un monolito de 64 celdas cuadradas por cm^2 son: 1 mm x 1 mm, siendo el espesor de las paredes de 0,2 mm. Estos sustratos estructurados pueden ser construidos de diferentes materiales, por ejemplo, carburo de silicio (CSi) [54, 55, 56,57] y cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) [58, 59, 60], entre otros.

Estas estructuras son sintetizadas por extrusión [61], que consiste en dar forma o moldear una masa (en este caso para formar un monolito), forzándola a pasar por una abertura con un diseño apropiado y especialmente dispuesta para producir el sustrato.

Esponja cerámica ó metálica:

Estas estructuras son capaces de filtrar las partículas de hollín como consecuencia del camino tortuoso que debe atravesar el flujo en este tipo de sustratos. En la Figura 1.7, se observan los dos tipos de esponja, la cerámica (a) [62] y la metálica (b) [63].

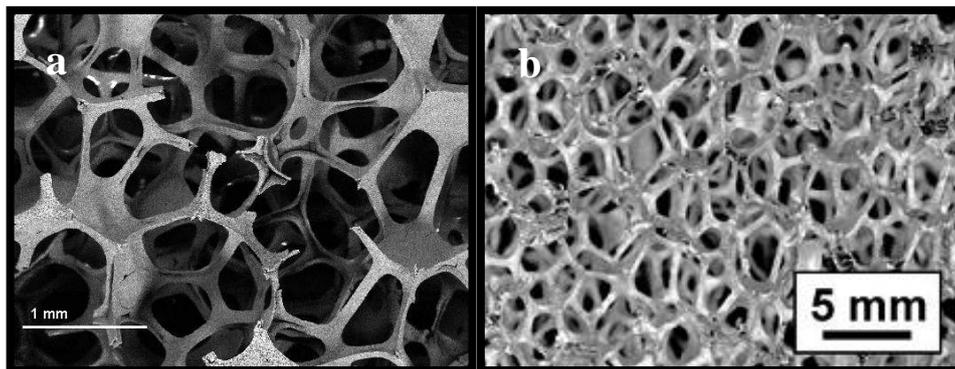


Figura 1.7: Fotografías de la estructura de una esponja cerámica (a) y una esponja metálica (b).

Las esponjas, en general, pueden clasificarse de dos maneras: esponjas de poros abiertos (o reticulado) y esponjas de poros cerrados. Las esponjas de poro cerrado tienen estructuras que se asemejan a una red de burbujas de jabón. Si bien la forma de los poros de las esponjas de poros abiertos es similar a las de los poros cerrados, se diferencian en que en las esponjas de poros abiertos los poros están interconectados, lo que conduce a una red de grandes canales tortuosos pero abiertos que permiten el paso de un fluido. Este tipo de esponjas son las usadas para los filtros de partículas diesel [64].

Una de las medidas características de las esponjas son los poros por pulgada (pores per inch, PPI), estos pueden variar desde 10 PPI a 100 PPI, resultando en una porosidad entre 75%-90%. Esto produce una baja caída de presión y una considerable turbulencia por el camino tortuoso que genera la esponja [65].

Las esponjas cerámicas pueden ser de alúmina (Al_2O_3) [66,67,68,69,70,71,72,73,74], cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) [75,76,77], carburo de silicio [78,79,80,81,82,83,66], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [66,84], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [66], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [85] o TiO_2 [64]. Las esponjas metálicas pueden estar constituidas por un único metal, como las esponjas de aluminio [86,87], níquel [88,89,90] y cobre [91], o por aleaciones como bronce [92], Ni-Fe [93], Ni-Cr [83], Ni-Cr-Al [94], Fe-Cr-Al [94] y por aleaciones hechas a partir de desechos de acero inoxidable [95,96].

Los métodos de fabricación de estas esponjas dependen del tipo de esponja a obtener (cerámica o metálica). Las esponjas cerámicas pueden fabricarse por varios métodos:

- Replicación de esponjas artificiales (poliméricas) [64,97] ó naturales [98], como en la Figura 1.8. Este método consiste en usar una esponja artificial o natural como molde la cual luego se elimina con tratamientos de calcinación [97]. Este es uno de los procesos más usados.

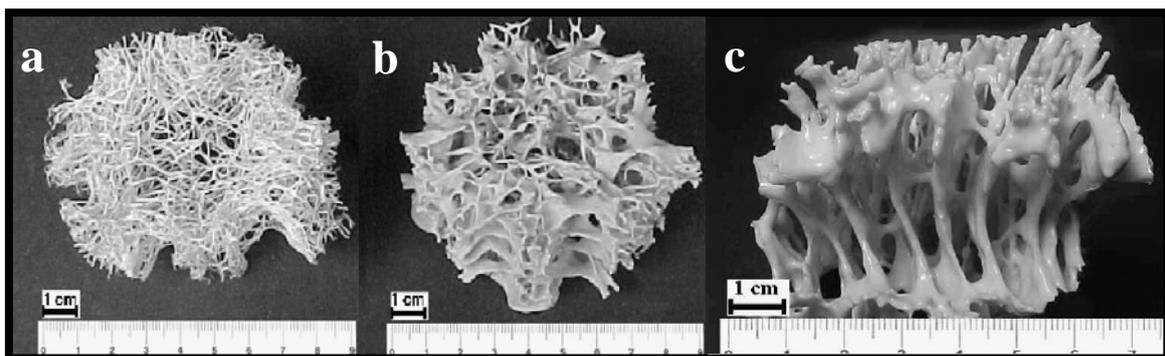


Figura 1.8: Método de replicación de esponja natural. esponja natural (a), vista superior (b) y vista lateral (c) de la esponja cerámica luego de la impregnación de la esponja natural y calcinación.

- Agentes generadores de poros: Consiste en incorporar al material cerámico básico partículas que luego puedan eliminarse o quemarse con tratamiento de calcinación.

Estas partículas pueden ser naturales, producidas a partir de harinas vegetales [99,100] o artificiales a partir de polímeros (Figura 1.9) [84].

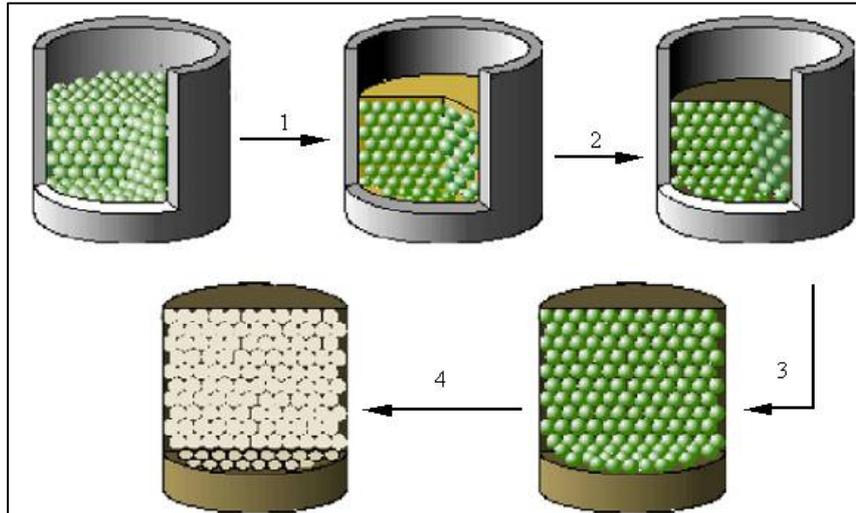


Figura 1.9: Pasos para sintetizar una esponja usando un agente generador de poros. 1- Agregado del slurry. 2- centrifugación, 3.- Secado, 4- Calcinación (eliminación del agente generador de poros).

- Foaming method (Método de espumado): consiste en generar burbujas en la suspensión precursora de la esponja ya sea por agitación [101] ó por la evaporación rápida de un solvente [102]. Este último método contiene dos etapas principales: i) obtener una emulsión de un alcano, disperso en forma homogénea en una suspensión acuosa de partículas (por ejemplo de Al_2O_3 cuando se prepara la esponja de este material) estabilizada con un surfactante apropiado y ii) colocar dicha

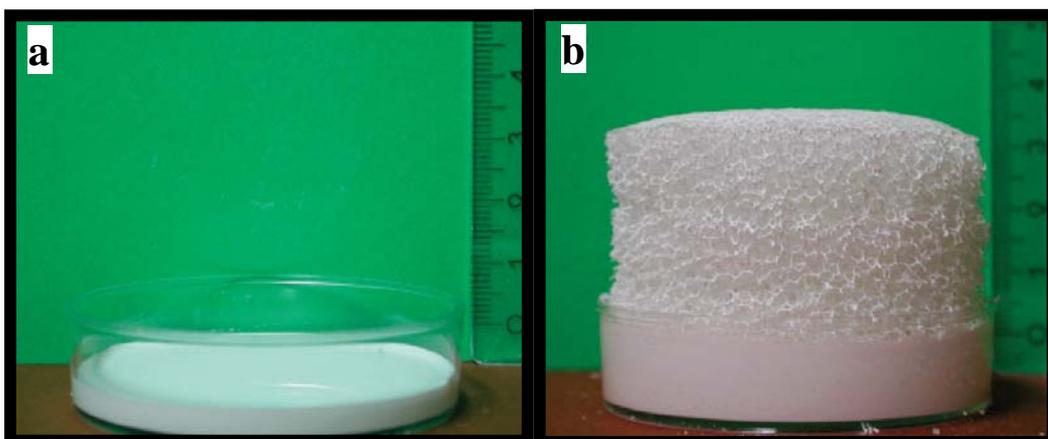


Figura 1.10: Proceso de la formación de la espuma autónoma: (a) suspensión polvo de alúmina emulsificado recién vertida en el molde y (b) de espuma húmeda formada después de 3 horas a 231 °C y el 45% de humedad

emulsión en un recipiente (Figura 1.10a) en donde el proceso de formación de la espuma ocurre espontáneamente como consecuencia de la evaporación del alcano (Figura 1.10b). Es necesario el uso de estabilizantes del tipo no iónicos, aniónicos, catiónicos o proteínas, ya que las suspensiones de partículas cerámicas son termodinámicamente inestables [103].

Por otro lado, la fabricación de las esponjas metálicas se realiza principalmente por los siguientes métodos:

- i) Burbujeo de gas a través de una aleación fundida (Figura 1.11) [104].

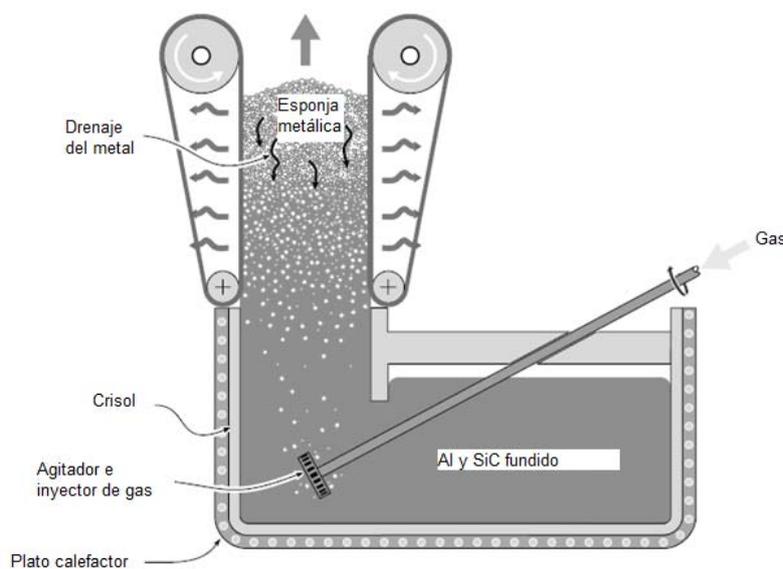


Figura 1.11: Esquema de una máquina para producir esponja por el método de inyección de aire.

- ii) Agregado de un agente espumante (Figura 1.12). Se agrega una sustancia que mezclada con el metal fundido se descomponga generando un gas, por ejemplo TiH_2 , que se agrega al aluminio fundido tras lo cual se descompone en $Ti + H_2$ [104,105], el cual genera las burbujas. Se está investigando con sales de temperatura de descomposición más alta para esponjas de acero inoxidable, níquel o aleaciones [106].

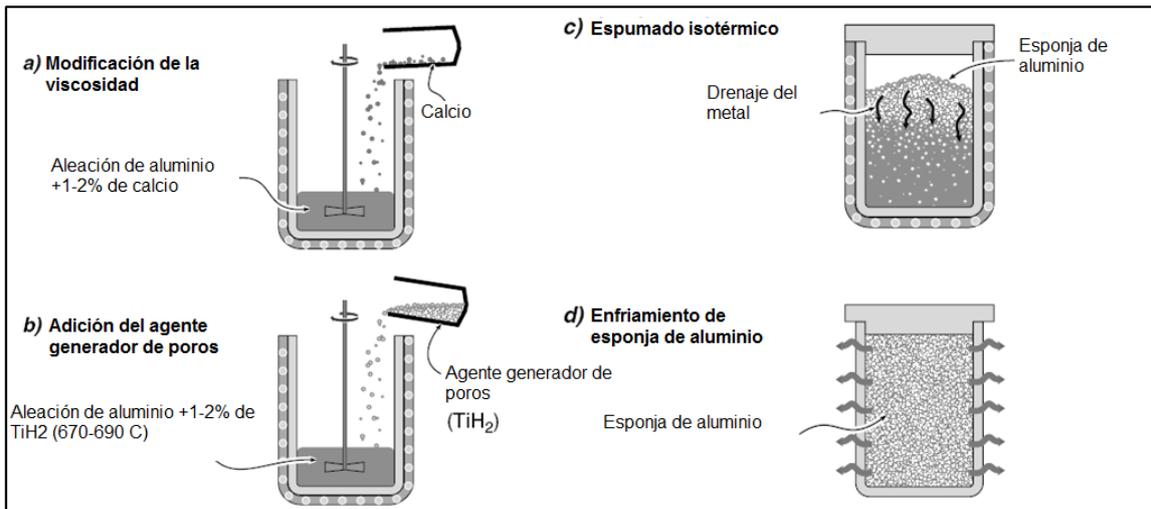


Figura 1.12: Pasos para la fabricación de esponjas de aluminio con un agente espumante, TiH₂.

- iii) Descomposición de partículas con liberación de gas en semisólidos. Este método consiste en mezclar polvo del material del que se quiere hacer la esponja y del agente precursor, luego extrudarse o compactarse esta mezcla para darle la forma deseada y finalmente calentarse y descomponerse el agente precursor que genera el gas y los poros de la esponja [104]. En la Figura 1.13 [107] se observa un esquema de los diferentes pasos de este método para la fabricación de esponjas metálicas.
- iv) Fundición usando una esponja polimérica o de cera como molde. Este método consiste en una primera etapa en llenar con un material cerámico todos los espacios vacíos de una esponja polimérica o de cera. Luego, en una segunda etapa, se calcina para eliminar esta esponja de cera o polimérica. En una tercera etapa, se cuele el metal fundido sobre la esponja cerámica obtenida de la segunda etapa y cuando se enfría, se remueve el material cerámico del molde por rotura. Estos pasos se muestran en la Figura 1.14 [104,107]. También puede usarse un material cerámico de partida y no una esponja polimérica, por ejemplo esferas de SiO₂ que una vez solidificado el metal pueden extraerse con HF, el cual disuelve el SiO₂, sin atacar el metal [92].
- v) Deposición de metales sobre estructuras bases. Este método consiste en depositar un metal sobre una esponja polimérica por descomposición química de vapor (CVD), evaporación o electrodeposición. Un claro ejemplo de esto es el método de síntesis

de esponjas de Ni usando CVD, donde se emplea $Ni(CO)_4$ que se descompone a $100^{\circ}C$ en Ni y CO [104,107].

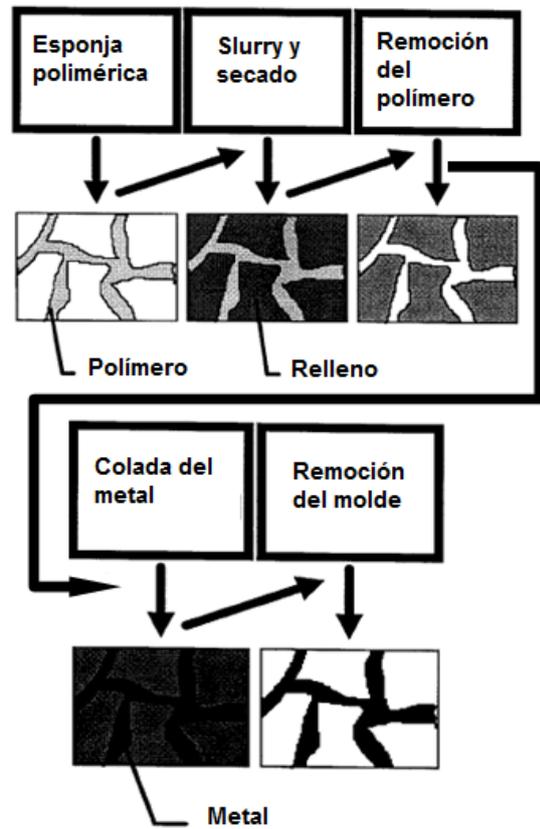


Figura 1.14: Pasos del método de fundición usando una esponja polimérica como molde.

Figura 1.13: Pasos del método de fabricación de esponja metálica por el método de liberación de gas.

Tratamientos activos:

Estos tratamientos son continuos y se producen con la ayuda de catalizadores diseñados para tal fin, que usan el calor de los gases de escape para poder actuar. Como el tema de esta tesis se basa en encontrar un catalizador que cumpla esta función, este tópico se desarrollará más a fondo en el siguiente ítem.

1.4) Tratamientos activos de los gases de escape

Como se describió anteriormente, muchas veces los tratamientos pasivos implican tener que llevar el vehículo a un taller especializado para la regeneración del filtro de partículas, lo cual involucra un trámite adicional a realizar y asimismo genera un gasto extra en el mantenimiento del vehículo, o bien, implican el gasto extra de combustible para elevar la temperatura de salida de los gases. Por esto, las investigaciones actuales se centran en el desarrollo de un filtro de partículas que se regenere usando el mismo calor y O_2 de los gases de escape. Para lograr este propósito, es necesario depositar en la superficie del filtro, un catalizador que disminuya la temperatura a la cual ocurre la combustión del hollín a una velocidad de reacción apropiada. El valor de esta temperatura en ausencia de un catalizador (combustión no catalítica) es próximo a los $600^{\circ}C$, mientras que la temperatura de los gases de combustión cuando alcanzan la posición del filtro está comprendida entre $250^{\circ}C$ - $350^{\circ}C$, en general. Consecuentemente, un filtro catalítico óptimo es aquel que contenga un cubrimiento de un catalizador que promueva la combustión del hollín en este rango de temperatura (combustión catalítica).

También los NO_x tienen que ser eliminados ó debe ser reducida su concentración a niveles permitidos por la legislación. Una de las maneras más usadas es la reducción catalítica selectiva (SCR) usando amoníaco como agente reductor [108] ó hidrocarburos en lugar de amoníaco [109]. Las altas temperaturas y restos de agua en la corriente de reacción pueden desactivar algunos catalizadores de manera irreversible [110,111]. En los últimos tiempos se han reportado avances en el empleo de amoníaco para reducir los NO_x en SRC en los gases de escape de los motores diesel [112], aunque el amoníaco es

corrosivo y de difícil almacenamiento, por lo que se ha pensado en usar úrea, la cual se puede convertir fácilmente e in situ en NH_3 [113]. También se propone el uso de trampas de NO_x , basadas en metales alcalinos térreos como el Ba, que entrapan los óxidos de nitrógeno como $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y una vez saturada la trampa, se inyecta en ella úrea que se hidroliza a $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$, actuando este amoníaco como reductor [114]. Otro de los métodos propuestos es la eliminación simultánea de NO_x y hollín [115].

1.4.1) Catalizadores en polvo

Un paso indispensable, previo al estudio de la deposición de un catalizador sobre un sustrato estructurado adecuado, es encontrar un catalizador activo y estable para la combustión catalítica de hollín, por lo que inicialmente se estudian estos catalizadores en polvo.

La reacción utilizada para la evaluación catalítica de estas formulaciones es, en general, la oxidación de partículas carbonosas en una corriente que simule la composición del aire, donde el O_2 es el reactivo oxidante. No obstante, en estos últimos años se incrementó el número de trabajos publicados que involucran a los óxidos de nitrógeno y al oxígeno como agentes oxidantes, teniendo en cuenta que los NO_x están presentes en los gases de escape. En esta situación se está contemplando la participación de ambos contaminantes mayoritarios producidos durante la combustión de diesel, hollín y NO_x [116, 117, 118]. Mas aún, es de gran interés promover la eliminación catalítica simultánea de ambos contaminantes.

Este sistema reaccionante involucra reactivos en diferentes estados de agregación: sólido (hollín) y gaseoso (NO_x y O_2) y al catalizador sólido. Por ende, la calidad del contacto entre el catalizador y las partículas de hollín define el comportamiento catalítico. Neeft y colaboradores [119] propusieron dos métodos de contacto entre el hollín y el catalizador para analizar el comportamiento catalítico: pobre o flojo (mezclado con una espátula) e íntimo (mezclado con mortero). Ambos presentan resultados reproducibles, lo que permite realizar una clasificación de actividad catalítica. El contacto flojo representa un contacto más próximo a la realidad en el filtro catalítico, sin embargo los fenómenos físicos son muy importantes y enmascaran la cinética de la reacción. Por otro lado, el contacto íntimo, aún cuando está alejado del

contacto real, permite el estudio de la cinética intrínseca, que es esencial para el diseño racional de un catalizador [120].

Los potenciales catalizadores que se utilizan para este tipo de reacciones están comprendidos en dos grandes grupos: catalizadores masivos y catalizadores soportados.

Catalizadores masivos:

Este grupo de catalizadores comprende diferentes óxidos mixtos y soluciones sólidas de óxidos, donde se combinan diferentes componentes activos que participan en la combustión del material carbonoso. En general este tipo de sólidos pueden ser extrudados, siendo así posible producir filtros masivos de estos materiales.

Diferentes tipos de estos sólidos se estudiaron como potenciales catalizadores para la combustión de hollín. Se destacan entre ellos, los óxidos tipo espinela, como CuFe_2O_4 estudiado por Teraoka y colaboradores [121,122], las perovskitas, por ejemplo LaMnO_3 [123], LaFeO_3 [123] y LaCrO_3 [123,124], La_2CuO_4 , Pr_2CuO_4 , Nd_2CuO_4 , Sm_2CuO_4 y Gd_2CuO_4 [125], LaCoO_3 [126], $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}$ ($0 \leq x \leq 0,05$) [127], $\text{La}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{CoO}_3$ [128], los óxidos mixtos tales como BiMoO_{12} , CrMoO_{12} , BaMoO_4 , MnMoO_4 , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_4$ [129], $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, BaMoO_4 , MnMoO_4 , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_4$, LiCrO_2 [130], mezclas de óxidos simples $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ [131], CuO-CeO_2 y $\text{CuO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [132], $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [133,134], CuO-CeO_2 [135], $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ [136] y $\text{CoO}_x\text{-PbO}_x$ [137], entre otros.

Asimismo, distintos grupos de investigación en esta temática analizaron el comportamiento catalítico de óxidos simples incluyendo:

- i) Los óxidos de metales de transición, los cuales se caracterizan por su alta actividad en reacciones de oxidación total: Co_3O_4 [128], CuO [138,139,140], Fe_2O_3 [139,140,141] y Ni_2O_3 [142].
- ii) Los óxidos del grupo V, Cr_2O_3 [138, 141,143], V_2O_5 [140], MoO_3 [129], que tienden a formar enlace con el O del tipo M=O , donde este oxígeno es muy reactivo y puede interactuar con las partículas carbonosas favoreciendo la oxidación de las mismas.
- iii) Entre los óxidos simples se destacan aquellos que se utilizan como soportes catalíticos y que fueron evaluados para esta reacción: TiO_2 [140], Al_2O_3

[139,140,141], SiO₂ [139], CeO₂ [144,145,146], MgO [147,148,149,150] y ZrO₂ [142,151].

La alúmina es un soporte ampliamente utilizado, especialmente γ -Al₂O₃. Esta fase cristalina se caracteriza por su estructura porosa que le confiere una superficie específica alta [152]. El CeO₂ es conocido por sus propiedades redox y su capacidad de almacenar oxígeno, características que favorecen la oxidación del hollín en contacto con la superficie. Evidencias espectroscópicas indican que la capacidad de almacenamiento de oxígeno está asociada a la formación de especies de oxígeno superficiales del tipo superóxidos (O₂⁻) y peróxidos (O₂⁼) [153]. Por otro lado, el óxido de Zr presenta propiedades ácido-base y redox que le confieren una moderada actividad para la combustión [154,155] y se caracteriza por su habilidad de adsorber NO_x a temperaturas bajas [156,157].

También sales como los carbonatos alcalinos fueron propuestas como catalizadores masivos debido a sus altas temperaturas de descomposición, como es el caso de Li₂CO₃, Na₂CO₃ y K₂CO₃ [158].

Catalizadores soportados:

Se define como catalizadores soportados a aquellos donde los componentes activos se incorporan sobre la superficie de un sólido, el cual se denomina soporte. Entre los soportes más utilizados están Al₂O₃, La₂O₃, CeO₂, ZrO₂, SiO₂ y MgO. El soporte en general aporta una mayor superficie de interacción, favorece la dispersión de los componentes activos y dependiendo de la reacción puede además, tener una participación activa en el mecanismo de reacción.

Los diferentes componentes activos se pueden clasificar en: metales nobles, óxidos simples y mixtos y sales con bajo punto de fusión.

Los metales nobles, Pt, Pd, Rh, Ir catalizan la oxidación de la fracción orgánica soluble (SOF) adsorbida sobre la partícula carbonosa y como consecuencia del aumento localizado de la temperatura por la reacción, ocurre la oxidación del hollín. Por ende, presentan una actividad moderada para la combustión del hollín. Sin embargo, los compuestos de azufre que pueden contener los gases de escape producen la desactivación por envenenamiento de estos metales [159,160,161]. No obstante se debe

destacar que la presencia de NO en la corriente gaseosa mejora la actividad, especialmente en el caso de Pt, puesto que este metal es un catalizador efectivo para la oxidación de NO produciendo NO₂, el cual es un mejor oxidante que el O₂.

Las propiedades redox de los componentes activos son importante a la hora de promover la liberación de oxígeno de la red a la partícula carbonosa, para luego restituirlo con O₂ de la fase gaseosa. En este sentido, Co, Cu, Fe, Ni, V, Mo y ciertos óxidos mixtos, promueven la ruptura del enlace C – C del material carbonoso y actúan como dador y aceptor de oxígeno a través de ciclos redox, involucrando cambios de valencias [162,163,164,165,166]. Entre los óxidos mixtos se deben mencionar las perovskitas por su estabilidad y actividad catalítica para reacciones de oxidación total. Estas estructuras tienen la capacidad de retener o liberar un tipo de oxígeno débilmente adsorbido (O tipo α), el cual puede participar en reacciones de combustión [123].

La incorporación de sales con bajo punto de fusión se realiza con el fin de mejorar el contacto hollín – catalizador. En general, estas sales son del tipo haluros mixtos, vanadatos o molibdatos y se caracterizan por tener una temperatura eutéctica baja además del enlace M=O, como ya se mencionó [167]. Estos compuestos soportados muestran altas actividades a la temperatura correspondientes a sus puntos de fusión o mayores, donde la movilidad de las partículas catalíticas es alta y tienden a cubrir parte de la superficie de la partícula de carbón, incrementado el contacto entre ambos materiales. Entre estos componentes activos se mencionan Cs₂SO₄.V₂O₅, CsVO₃.MoO₃ y Cs₂O.V₂O₅ [168,169,170,171,172,173]. Aunque, las especies superficiales móviles favorecen el contacto hollín-catalizador, estas pueden también sublimar lo que implica una pérdida del material, efecto que se debe tener en cuenta a la hora de elegir la combinación de los diferentes componentes activos.

Los trabajos de investigación en esta área también contemplan el agregado de un compuesto alcalino como promotor, especialmente potasio, K/Cu y K/Co [174], Co,Ba,K [175], Cu/K/Mo [176], Cu/V/K [177] y Cs/Fe/V [178,179]. Todas las formulaciones mencionadas presentan un comportamiento catalítico interesante para la combustión del hollín. El agregado de K actúa en forma positiva sobre la reactividad del enlace M=O como donador de electrones y el contacto entre las partículas de hollín y el catalizador, formando compuestos superficiales con los demás elementos presentes de

bajo punto de fusión como también promoviendo la formación de carbonatos superficiales, los cuales actúan como intermediarios de la reacción de combustión [149,180,181,182].

Janiak y cols. [183] y Miró y cols.[150] proponen la formación de intermediarios de reacción del tipo carbonatos para el mecanismo de reacción de la combustión catalítica de hollín. Miró y cols. estudiaron diferentes formulaciones catalíticas, Co soportado sobre MgO y K soportado tanto en CeO₂ como en La₂O₃ y encontraron que los sitios redox, las especies carbonatos y el soporte en sí mismo, todos en su conjunto, participan positivamente en el comportamiento catalítico.

Otro punto a destacar, dentro de los catalizadores soportados, es la sinergia entre el K y diferentes soportes para la combustión de las partículas carbonosa. El porcentaje de K agregado, la temperatura de calcinación como también el co-ión que se utilice van a definir la actividad para este tipo de reacción. Entre los trabajos vinculados se destacan: KNO₃/ZrO₂-nH₂O [184], KNO₃/ZrO₂ [185,186], KOH/MgO [187], KX/CeO₂ (X=Br, Cl, I y F) [188], KNO₃/CeO₂ [189], KNO₃/La₂O₃ [120] y K/CeO₂-ZrO₂ [190].

No solo óxidos simples han sido usados para soportar catalizadores también se han realizados estudios sobre materiales que se pueden encontrar en la naturaleza como las sepiolitas, las que se impregnaron con plata y se evaluaron en la combustión catalítica de hollín [191]. También se han utilizado zeolitas como soportes de catalizadores, como es el caso de KCu y KCo sobre β-Zeolita [192] y K-sodalita [193]. La zeolita ZSM-5 también ha sido utilizada como soporte de K₂O-V₂O₅ para la combustión catalítica de hollín [194].

Los materiales mesoporosos como el MCM-41, también han sido utilizados como soportes de catalizadores para la combustión catalítica de hollín, como es el caso de CuO/Nb₂O₅/MCM-41 [195].

En los últimos años se ha prestado especial atención al proceso de almacenamiento / reducción de los NO_x. Este proceso se basa en el almacenamiento selectivo de estos óxidos de nitrógeno como NO₃⁻ durante condiciones oxidantes y su posterior reducción en condiciones reductoras. Los componentes apropiados para este proceso son los metales alcalinos y los alcalinotérreos. En base a esto se encuentra una amplia variedad de artículos en la bibliografía vinculados a formulaciones catalíticas

combinadas que permitan la combustión del hollín y entrapar los NO_x como nitratos. El componente más estudiado es el Ba debido a su capacidad para reaccionar con el NO₂ dando Ba(NO₃)₂ [157,175,196].

Los gases de escape contienen otros compuestos, tales como CO₂, H₂O y SO₂, los cuales pueden interferir en forma negativa en el tratamiento catalítico pos-combustión. Se encuentran publicaciones donde se analiza la participación de estos componentes en el proceso y sus efectos [189,197].

1.4.2) Incorporación del catalizador al filtro pasivo: Catalizadores estructurados

Como se describió en el punto anterior, se encuentran en la literatura abierta análisis exhaustivos de una gran variedad de formulaciones catalíticas en polvo, las cuales presentan una razonable actividad para el sistema en estudio. Sin embargo en estas condiciones no es posible su aplicación como catalizadores en los caños de escapes de motores diesel. Utilizar un lecho catalítico compacto no es apropiado para tratar una corriente gaseosa que contenga partículas y altos caudales. Una solución factible es utilizar las mismas estructuras filtrantes (sustratos estructurados) de los tratamientos pasivos, y recubrir su superficie con una formulación catalítica adecuada para la eliminación de los NO_x y el hollín de los gases de escape.

Para producir un cubrimiento del soporte y de los componentes activos sobre las paredes del sustrato existen diferentes métodos [198], mencionándose:

- i) “Washcoating”, el cual consiste en sumergir el sustrato en una suspensión que contiene el soporte de interés y un compuesto ligante.
- ii) Deposición por sol-gel, consta de la inmersión del sustrato en una solución precursora (sol) donde se producirá la gelificación del mismo.
- iii) Deposición por electroforesis.
- iv) Deposición química de vapor (Chemical vapor deposition - CVD)
- v) Deposición física en fase vapor (Physical vapor deposition - PVD)
- vi) Deposición por plasma
- vii) Síntesis del material sobre las paredes a partir de los componentes que lo constituyen, por ejemplo, síntesis hidrotermal de zeolitas.

La elección del método dependerá del tipo de soporte a utilizar y del material a depositar. Más aún determinados sustratos estructurados necesitan tratamientos previos al desarrollo del cubrimiento para favorecer la estabilidad térmica y la adhesión.

Chigapov y cols. patentaron procedimientos de washcoating con Ag-La-Mn (libres de metales del grupo del platino) para ser usados en filtros de partículas diesel (Diesel Particulate Filters, DPF's) [199,200,201].

Guibard et al. [202] estudiaron el desarrollo de un cubrimiento catalítico compuesto por Ce-Fe-Pt sobre diferentes sustratos tanto metálicos como cerámicos. A su vez, Tao y Wang [203,204] presentan en sus patentes un método para desarrollar filtros porosos cerámicos cubiertos con un catalizador. Akama et al. han patentado en Estados Unidos (Patentes 2002/0053202 y 6916450), sistemas catalíticos para la descontaminación de gases de escape usando combinaciones de monolitos y esponjas.

Filtros monolíticos:

Metálicos:

Estos sistemas son mixtos ya que las paredes metálicas del monolito no son porosas, por lo que se le practican orificios por los cuales puede pasar el flujo de gases de combustión, actuando como medio filtrante una capa de tela cerámica [205], como se observa en la Figura 1.15 [206]. Este sistema fue patentado por Zhang et al. [207] en los Estados Unidos en el año 2008. Esta tela cerámica está recubierta por el catalizador, responsable de la eliminación de los contaminantes. Uchisawa et al. [208] estudiaron una tela de cerámica compuesta de mulita (70% Al_2O_3 – 30% SiO_2) y recubierta con varios catalizadores, algunos de los cuales son: V_2O_5 , Ag, K_2CO_3 , CuO y MoO_3 .

Ban et al. [209] han patentado un filtro de monolito metálico (Figura 1.16), donde combinan mallas filtrantes metálicas planas (A1) y mallas filtrantes metálicas

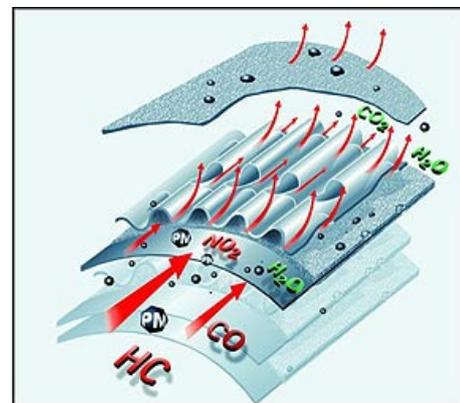


Figura 1.15: Diagrama de un filtro monolítico metálico.

corrugadas (B1), con láminas metálicas planas (A2) y láminas metálicas corrugadas (B2), donde los extremos se tapan alternadamente como en los monolitos cerámicos. El material metálico de las placas o mallas puede estar constituido por aleaciones de Ni-Cr-Al ó Fe-Cr-Al y recubiertas con γ -Al₂O₃ y/o Pt. El ensayo catalítico se llevó a cabo a 250°C y a 350°C y se logró una eliminación de la fracción orgánica soluble del 40% y 50% respectivamente. Otra invención de filtros monolíticos metálicos está registrada en la oficina de patentes de Estados Unidos bajo el número 6534021 B1, por W. Maus.

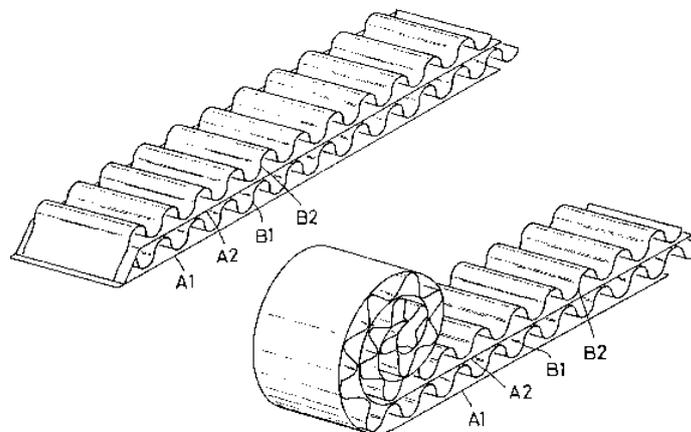


Figura 1.16: Filtro patentado por Ban et. al.

Cerámicos:

Estos monolitos tienen paredes porosas por lo que pueden actuar como filtros catalíticos si se deposita un catalizador sobre sus paredes. Una de las maneras por la cual puede depositarse el catalizador es mediante el método de síntesis de combustión directa, donde el monolito es sumergido en la solución que contiene los compuestos necesarios para entrar en combustión y a su vez que tiene los elementos activos del catalizador, el cual en parte queda adherido a las paredes del monolito. Un ejemplo es el de los catalizadores estructurados desarrollados por Specchia y cols. [59,210] sobre monolitos de SiC, arrojando temperaturas de máxima velocidad de combustión comprendidas entre 350°C y 400°C. Otra forma de depositar el elemento activo sobre la superficie del filtro es a través de una impregnación, donde se sumerge el monolito en una solución conteniendo el o los elementos a impregnar durante un tiempo

determinado, por ejemplo platino impregnado en un monolito de cordierita [211]. Moulijn y cols. desarrollaron un método en el que el precursor del catalizador se pone junto con un comburente y se calienta hasta una temperatura predeterminada, depositando así el catalizador en la superficie del filtro [212].

Hay una gran variedad de estos sistemas patentados en Estados Unidos. En la Figura 1.17 se muestra el sistema patentado por Hammond y cols. [213]. Outland muestra en su patente filtros wall-flow monolith con celdas de geometrías diferentes a las cuadradas. En la Figura 1.18 se pueden observar esquemas de estas geometrías [214]. También Yoshikawa y cols. han presentado diferentes geometrías de canales [215].

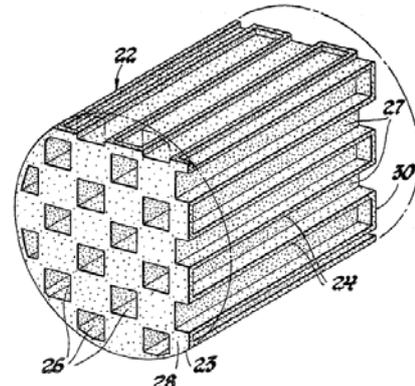


Figura 1.17 Esquema de un filtro wall-flow monolith, extraído de US Patents 490355.

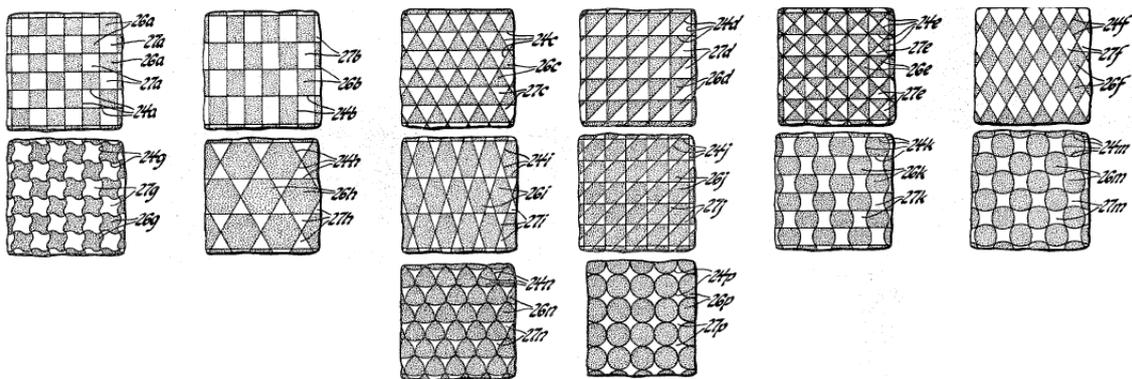


Figura 1.18 Esquemas de filtros wall-flow monolith con diferentes geometrías de celdas.

Domesle y cols. [216] presentaron un sistema con un monolito para disminuir la temperatura de combustión de las partículas del gas de escape de los motores diesel usando Li_2O , Cl_2Cu , V_2O_3 y CeO_2 .

Mogensen [217] presentó en su patente, un monolito de SiC recubierto con TiO_2 sobre el cual se depositaron óxidos de vanadio, tungsteno o paladio metálico para el filtrado y tratamiento de los gases de escape de motores diesel.

Otras invenciones resgistradas en la oficina de patentes de Estados Unidos sobre filtros catalíticos son Patente N°: 7078004, por Voss y cols. y Patente N°: 4588707 de Domesle y cols.

Catalizadores depositados en esponjas:

Aunque estos sistemas poseen una eficiencia menor como filtro de partículas carbonosas que los filtros monolíticos, poseen propiedades fluidodinámicas que favorecen las condiciones de reacción. Estas estructuras pueden ser metálicas o cerámicas y se pueden producir de diferentes número de celdas por pulgada, donde cuanto mayor sea este número, menor será el diámetro de las celdas. El método de filtración de estas estructuras es de lecho profundo, donde las partículas se entrampan por medio de un camino tortuoso. En la Figura 1.19 se muestra un esquema de funcionamiento de este filtro.

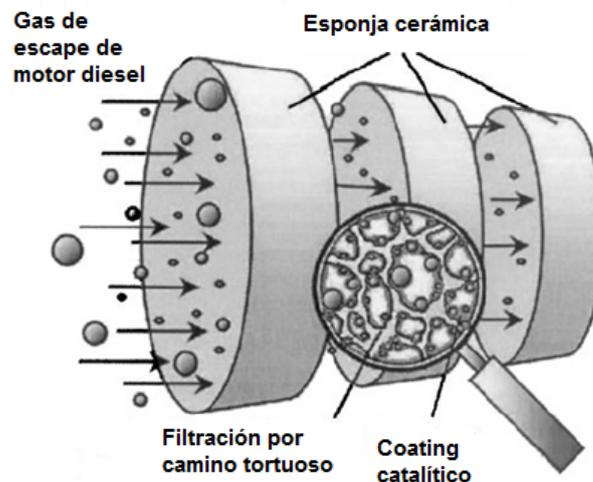


Figura 1.19: Esquema de una esponja utilizada como un filtro de partículas diesel.

Metálicos:

No se han encontrado en la literatura abierta trabajos basados en el uso de esponjas metálicas como filtros catalíticos para partículas diesel, en cambio en la base de datos de la oficina de patentes de los Estados Unidos, Galligan y cols. [218] proponen el uso de una esponja metálica como soporte catalítico y medio filtrante de partículas. Como material de estas esponjas proponen Ni, Fe, FeCrAlloy y aleación de

Fe, Cr, Cu, Ni, entre otros. Estas esponjas están recubiertas con Al_2O_3 , CeO_2 y ZrO_2 . Kolbeck y Klawatsch [219] proponen un sistema mixto de esponjas cerámicas y metálicas para remover hollín de gases de escape de motores diesel.

Cerámicos:

En la bibliografía se encuentran en su mayoría trabajos sobre dos tipos de esponjas cerámicas utilizadas como filtros catalíticos: de Al_2O_3 y de SiC. Ciambelli y cols. utilizaron esponjas de Al_2O_3 , impregnándoles como catalizadores Cu/V/K/Cl, con un ciclo de impregnación, secado y calcinación, usando esponjas de 65 poros por pulgada (PPI) [68,69,220,221] y de 50 (PPI) [222]. Moulijn y colaboradores [223] realizaron un estudio utilizando un filtro compuesto por 2 tipos de esponjas cerámicas, Al_2O_3 y Mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{ZrO}_2$), depositando sobre ellas $\text{CsVO}_3\cdot\text{MoO}_3$ y $\text{Cs}_2\text{SO}_4\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ por fusión. Asimismo, se ha estudiado la combinación de esponjas de Mulita y ZTA (Zirconia Toughened Alumina) [167]. También se ha utilizado esponja de ZTA [212,224,225] y de SiC [57].

Consultando la base de datos de la oficina de patentes de los Estados Unidos se han encontrado una gran variedad de patentes sobre filtros catalíticos para gases de escape de motores diesel [US Patent 7479265 B2].

1.5) Objetivos

1.5.1) Objetivo general

El objetivo central de esta Tesis es formular y desarrollar un material con propiedades catalíticas apropiadas para oxidar el hollín y entrapar los óxidos de nitrógeno para luego depositar dicho material sobre sustratos estructurados, generando cubrimientos que resulten activos y estables para sus aplicaciones como filtros catalíticos de hollín y trampas de NOx. De esta manera, se espera contribuir en el conocimiento del desarrollo y de la caracterización de este tipo de cubrimientos y aportar información para el diseño racional de este tipo de catalizadores estructurados.

1.5.2) Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general es necesario cumplir los siguientes propósitos:

A partir de las investigaciones previas desarrolladas en el INCAPE, seleccionar una formulación catalítica que contenga componentes activos para oxidar el hollín y entrapar los óxidos de nitrógeno. Producir el catalizador y realizar los ensayos catalíticos pertinentes y los análisis de caracterización fisicoquímica, los cuales en su conjunto servirán como referencia para los sistemas estructurados.

Investigar la obtención del cubrimiento catalítico en diferentes sustratos estructurados metálicos y cerámicos, estudiando para ello la influencia de las propiedades químicas, físicas y morfológicas de los sustratos originales en la morfología, actividad, estabilidad y adherencia de los recubrimientos producidos.

Con referencia al sustrato metálico, es necesario un estudio adicional relacionado a la necesidad de estabilizar químicamente la superficie original.

Adaptar un método para la incorporación de hollín apropiado para la evaluación de la actividad catalítica de los sistemas estructurados, que resulte reproducible y que permita comparar con la información obtenida para el catalizador en polvo.

Estudiar la resistencia mecánica a la vibración y la adherencia de los cubrimientos obtenidos, como así también su estabilidad térmica y durabilidad.

1.6) Metodología de trabajo

La metodología de trabajo utilizada en este estudio se representa en la Figura 1.20.

Metodología de trabajo desarrollada durante esta tesis

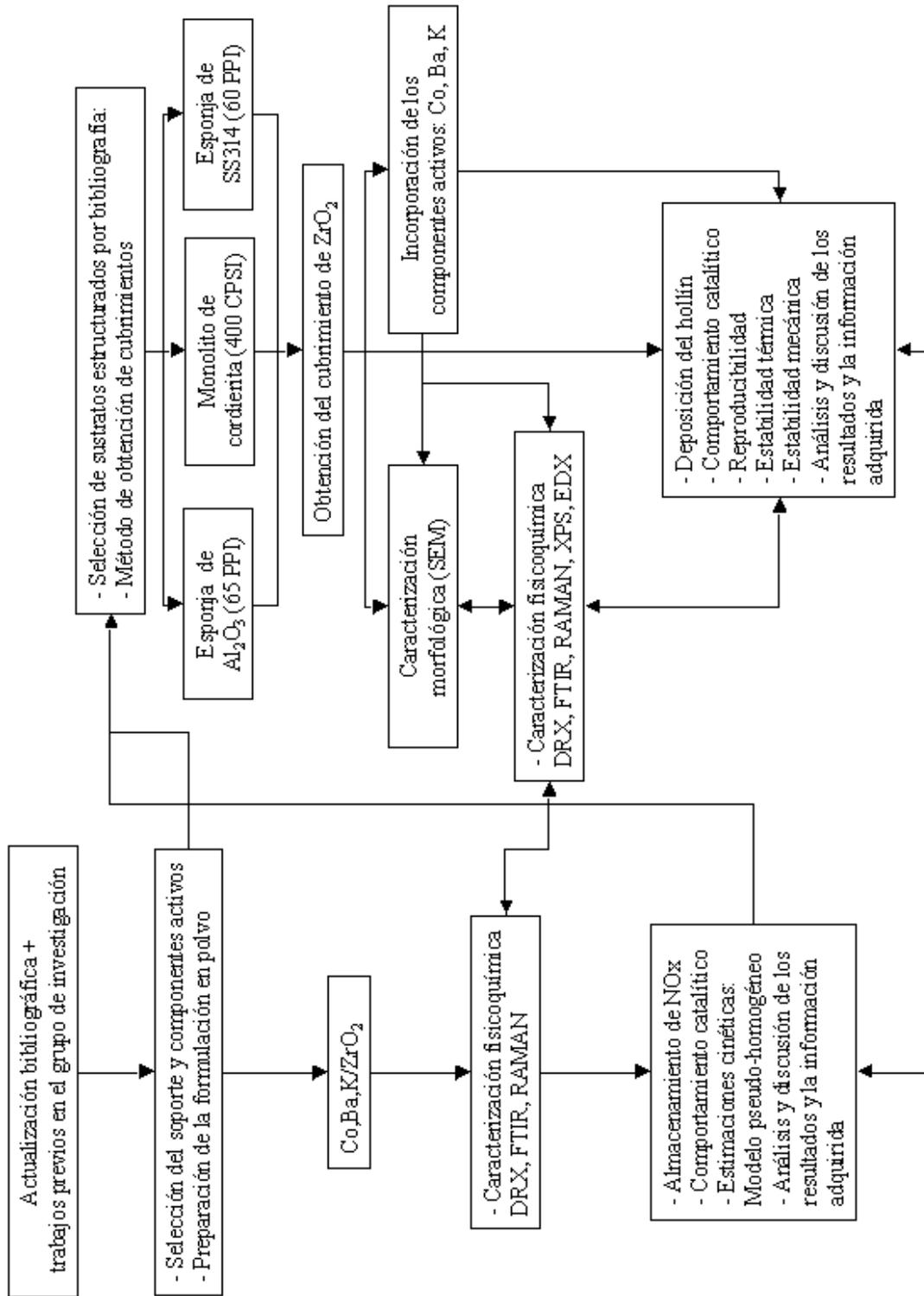


Figura 1.20: Metodología de trabajo seguida en esta tesis.

1.7) Referencias

- [1] http://es.wikipedia.org/wiki/Motor_diesel.
- [2] http://es.wikipedia.org/wiki/Ciclo_del_diesel.
- [3] www.dieselnet.com/standards/ar/fuel.php.
- [4] I.N. Krivosbto, J.R Richards, T.E. Albertson, R.W. Derlet, *Clinical Review* 21 (2008) 55.
- [5] B.A.A.L. Van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Review* 43 (2001) 489.
- [6] <http://www.km77.com/tecnica/motor/emisionesdiesel/texto.asp>.
- [7] D.R. Tree, K.I. Svensson, *Prog. Energy Combust. Sci* 33 (2007) 272.
- [8] M.M. Maricq, *J. Aerosol Sci.* 36 (2005) 896.
- [9] D.B. Kittelson, *J. Aerosol Sci.* 29 (1998) 575.
- [10] Y.F. Wang, K.L. Huang, C.T. Li, H.H. Mi, J.H. Luo, P.J. Tsai, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 4637.
- [11] C.C. Lin, S.J. Chen, K.L. Huang, W.I. Hwang, G.P.C. Chien, W.Y. Lin, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8113.
- [12] R. de Abrantes, J.V. de Assunção, C.R. Pesquero, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 1631.
- [13] S. Brandenberger, M. Mohr, K. Grob, H.P. Neukom, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 6985.
- [14] S.G. Riddle, C.A. C.A. Jakober, T.M. Cahill, M.J. Charles, M.J. Kleeman, *Atmos. Environ.* 47 (2007) 8658.
- [15] B. Zielinska, *Exp Toxic Pathol* 57 (2005) 31.
- [16] T. Stoeger, C. Reinhard, S. Takenaka, A. Schroepel, E. Karg, B. Ritter, J. Heyder, H. Sculz, *Environ. Health Perspect.* 114 (2006) 328.
- [17] K. Donaldson, L. Tran, L.A. Jimenez, R. Duffin, D.E. Newby, N. Mills, W. MacNee and V. Stone4, *Particle and Fibre Toxicology* 2 art N° 10.
- [18] K.F. Soto, K.M. Garza, Y. Shi, L.E. Murr, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 1970.
- [19] M. Kampa, E. Castanas, *Environ. Poll.* 151 (2008) 362.
- [20] G. Oberdörster, Z. Sharp, V. Atudorei, A. Elder, R. Gelein, W. Kreyling, C. Cox, *Inhalation Toxic* 16 (2004) 437.

-
- [21] M.A. Gómez-García, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Environ. Int.* 31 (2005) 445.
- [22] A. Bahamonde, Eliminación de NOX en gases de combustión, reducción catalítica selectiva. Catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental en la Región Iberoamericana. 2001.
- [23] http://es.wikipedia.org/wiki/Norma_europea_sobre_emisiones.
- [24] www.dieselnet.com/standards/ar.
- [25] W. Knecht, *Energy* 33 (2008) 264-271.
- [26] M. Zheng, G.T. Reader, J.G. Hawley, *Energ. Convers. Manage.* 45 (2004) 883.
- [27] G.H. Abd-Alla, *Energ. Convers. Manage.* 43 (2002) 1027.
- [28] A.K. Agrawal, S.K. Singh, S. Sinha, M.K. Shukla, *Sadhana* 3 (2004) 275.
- [29] A. Maiboon, X. Tauzia, J.F. Hétet, *Energy* 33 (2008) 22.
- [30] Y. Hotta, M. Inayoshi, K. Nakakita, *R&D Rew. Toyota CRDL* 37 (2002) 9.
- [31] K. Iwazaki, K. Amagai, M. Arai, *Energy* 30 (2005) 447.
- [32] <http://es.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>.
- [33] E.M. Shahid, Y. Jamal, *Ren. Sust. Energy. Rev.* en prensa.
- [34] A.C. Pinto, L.N. Guariero, M.J.C. Rezende, N.M. Ribeiro, E.A. Torres, W.A. López, P.A. de P. Pereira, J.B. de Andrade, *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (2005) 1313.
- [35] F. Ma, M.A. Hanna, *Biores. Tech.* 70 (1999) 1.
- [36] N. Foidl, G. Foidl, M. Sánchez, M. Mittelbach, S. Hackel, *Biores. Tech.* 58 (1996) 77.
- [37] R. Sarin, M. Sharma, S. Sinharay, R.K. Malhotra, *Fuel* 86 (2007) 1365.
- [38] M.G. Kulkarni, A.K. Dalai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2001) 2901.
- [39] M.P. Dorado, E. Ballesteros, J.M. Arnal, J. Gómez, F.J. López, *Fuel* 82 (2003) 1311.
- [40] Y.G. Wu, Y.Lin, C.T. Chang, *Fuel* 86 (2007) 2810.
- [41] M. Canakci, *Biores. Tech* 98 (2007) 183.
- [42] R. Winfried, M.P. Roland, D. Alexander, L.K. Jürgen, *J. Environ. Manage* 86 (2005) 427.
- [43] Y. Chisti, *Biotech. Adv.* 25 (2007) 294.

-
- [44] G.M. Tashtoush, M.I. Al-Widyan, M.M. Al-Jarrah, *Energ. Convers. Manage* 45 (2004) 2697.
- [45] P.R. Muniyapa, S.C. Brammer, H. Nouredini, *Biores. Tech.* 56 (1996) 19.
- [46] J.P. Szybist, J. Song, M. Alam, A.L. Boehman, *Fuel. Proc. Tech.* 88 (2007) 679.
- [47] B. Kegl, *Biores. Tech.* 99 (2008) 863.
- [48] H. Jung, D.B. Kittelson, M.R. Zachariah, *Combust. Flame.* 142 (2005) 276.
- [49] J. Lahaye, S. Boehm, P.H. Chambrion, P. Ehrburger, *Combust. Flame* 104 (1996) 199.
- [50] D. Fino, V. Specchia, *Powder Tech.* 180 (2008) 64.
- [51] G. Yanfeng, L. Shenghua, G. Hejun, H. Tiegang, Z. Longbao, *App. Therm. Eng.* 27 (2007) 202.
- [52] F. Frusteri, L. Spadaro, C. Beatrice, C. Guido, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 239.
- [53] J.P. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Fuel Process. Technol.* 47 (1996) 1.
- [54] E. Cauda, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5182.
- [55] E. Cauda, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Topics in Catal.* 45 (2007) 125.
- [56] E. Cauda, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Topics in Catal.* 30-31 (2004) 299.
- [57] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Topics in Catalysis* 30-31 (2004) 305.
- [58] C.K. Dardiotis, O.A. Haralampous, G.C. Koltsakis, *Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3520.
- [59] S. Biamino, P. Fino, D. Fino, N. Russo, C. Badini, *Appl. Catal B: Environmental* 61 (2005) 297.
- [60] Y. Zhang-Steenwinkela, L.M. Van Der Zandea, H.L. Castricuma, A. Blieka, R.W. Van Den Brinkb, G.D. Elzingab, *Topics in Catalysis* 30-31 (2004) 257-260.
- [61] P. Avila, M. Montes, E. E. Miró, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11.
- [62] <http://www.cab.cnea.gov.ar/cab/invAplicada/numadi/Fotos/foam.jpg>.
- [63] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/4/4f/Erg_open_cell_metal_foam.JPG.
- [64] H. Haugen, J. Will, A.Köhler, U. Hopfner, J. Aigner, E. Wintermantel, *J. Euro. Ceram. Soc.* 24 (2004) 661.
- [65] M.V. Twigg, and J.T. Richardson, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4166.
- [66] V.R. Vedula, D.J. Green, J.R. Hellman, *J. Euro. Ceram. Soc.* 18 (1998) 2073.

-
- [67] H.X. Peng, Z. Fan, J.R.G. Evans, J.J.C. Busfield, *J. Euro. Ceram. Soc.* 20 (2000) 807.
- [68] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vacaccaro, *Catal. Today* 73 (2002) 363.
- [69] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vacaccaro, *Catal. Today* 75 (2002) 471.
- [70] J.T. Richardson, D. Remue, J.K. Hung, *App. Catal. A: General* 250 (2003) 319.
- [71] J.T. Richardson, M. Garrait, J.K. Hung, *App. Catal. A: General* 255 (2003) 69.
- [72] Y. Peng, J.T. Richardson, *App. Catal. A: General* 266 (2004) 235.
- [73] F. Donsi, R. Pirone, G. Russo, *Catal. Today* 91-92 (2004) 285.
- [74] H. Shimokawa, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraokab, *Catal. Today* 139 (2008) 8.
- [75] E. Silva, R. Catalão, J. Silva, Fa Vaz, F Oliveira, F.R. Ribeiro, P. Magnoux, T. Belin, F. Ribeiro, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174 (2008) 1195.
- [76] J.K. Park, J.H. Park, J.W. Park, H.S. Kim, Y.I. Jeong, *Separ. and Purif. Technol.* 55 (2007) 321.
- [77] F.J. Maldonado-Hdar, S. Morales-Torres, F. Ribeiro, E. Ribeiro Silva, A.F. Prez-Cadenas, F. Carrasco-Marn, F.A. Costa Oliveira, *Langmuir* 24 (2008) 3267.
- [78] V.R. Vedula, D.J. Green, J.R. Hellman, *J. Euro. Ceram. Soc.* 18 (1998) 2073.
- [79] G. Winé, J.P. Tessonnier, S. Rigolet, C. Marichal, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 248 (2006) 113.
- [80] V. Palma, P. Russo, G. Matarazzo, P. Ciambelli, *Appl. Catal. B: Environmental* 70 (2007) 254.
- [81] W. Wei, X.M. Cao, C. Tian, J.S. Zhang, *Micro. Meso. Mat.* 112 (2008) 521.
- [82] D. Edouard, S. Ivanova, M. Lacroix, E. Vanhaecke, C. Pham, C. Pham-Huu, *Catal. Today*, en prensa.
- [83] N. Gokon, Y. Osawa, D. Nakazawa, T. Kodama, *Int. J. Hydrogen. Energy*, en prensa.
- [84] J. Yu, X. Sun, Q. Li, X. Li, *Mat. Sci. Eng. A* 476 (2008) 274.
- [85] G.A. Kovalenko, N.A. Rudina, T.V. Chuenko, D.Y. Ermakov, L.V. Perminova, *Carbon* 47 (2009) 428.
- [86] O. Sanz, F.J. Echave, M. Sánchez, A. Monzón, M. Montes, *App. Catal. A: General*, 340 (2008) 125.

-
- [87] O. Sanz, L.C. Almeida, J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, M.Montes, *App. Catal. B: Environmental* 78 (2008) 166.
- [88] N.A. Jarrah, J.G. Van Ommen, L. Lefferts, *J. Catal.* 239 (2006) 460–469.
- [89] R. Ghidossi, J.P.e Bonnet, G. Rebollar-Perez, E. Carretier, J.H. Ferrasse, J. Vicente, F. Topin, P. Moulina. *J. Mat. Proc Tech.*, en prensa.
- [90] Z. Sun, B. Li, X. Hu, M. Shi, Q. Hou, Y. Peng, *J. Environmental Sci* 20 (2008) 268
- [91] L. Bonacorsi, A. Freni, E. Proverbio, G. Restuccia, F. Russo, *Micro. Meso. Mat.* 91 (2006) 7.
- [92] E.M. Castrodeza, C. Mapelli, *J. Mat. Proc. Tech.*, en prensa.
- [93] X.L. Huang, G.H. Wu, Q. Zhang, Z.Y. Dou, *S. Chem, Mat. Sci. Eng. A.* 497 (2008) 231.
- [94] L. Giani, C. Cristiani, G. Groppi, E. Tronconi, *Appl. Catal. B* 62 (2006) 121.
- [95] M.I. Domínguez, M. Sánchez, M.A. Centeno, M. Montes, J.A. Odriozola, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 277 (2007) 145.
- [96] M.I. Domínguez, M. Sánchez, M.A. Centeno, M. Montes, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A: General* 302 (2006) 96.
- [97] M.A.A.M. Nor, L.C. Hong, Z.A. Ahmad, H.M. Akil, *J. J. Mat. Process. Tech.* 207 (2008) 235.
- [98] S.A. Silva, D.D. Brunelli, F.C.L. Melo, G.P. Thim, *Ceram. Int.*, en prensa.
- [99] X. Mao, S. Wang, S. Shimai, *Ceram. Int.* 34 (2008) 107.
- [100] S. Bhattacharjee, L. Besra, B.P. Singh, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 47.
- [101] X. He, X. Zhou, B. Su, *Mater. Lett.*, en prensa.
- [102] S. Barg, C. Soltmann, M. Andrade, D. Kock, G. Grathwohl, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2823.
- [103] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. TERvoort, L.J. Gauckler, *J. Am. Ceram.* 89 (2006) 1771.
- [104] M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson, H.N.G. Wadley, *Metal Foams: A Desing Guide*. Butterworth-Heinemann. 2000. United States of America.

-
- [105] S. Akiyama, H. Uemo, K. Imagawa, A. Kitahara, S. Nagata, K. Morimoto, T. Mishikawa, M. Itoh. U.S. Patent 4,713,277.
- [106] L.E.G. Cambroneró, J.M. Ruiz-Roman, F.A. Corpas, J.M. Ruiz Prieto. *J. Mat. Process. Tec.* 209 (2009) 1803.
- [107] J. Banhart, *Prog. Mat. Sci.* 46 (2001) 559.
- [108] A. Fritz, V. Pitchon, *Appl. Catal. B: Environmental*, 13 (1997) 1.
- [109] X. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2, (1993) 239.
- [110] E. Kikuchi, M. Ogura, *Catal. Surv. Jpn.* 1 (1997) 227.
- [111] F. Bustamante, F. Córdoba, M. Yates, C. Montes, *Appl. Catal. A: General* 234 (2002) 217.
- [112] J.A. Sullivan, O. Keane, *Appl. Catal. B: Environmental* 55 (2005) 185.
- [113] www.dieselnet.com/tech/engine_control.html.
- [114] J.A. Sullivan, O. Keane, *Appl. Catal. B: Environmental* 70 (2007) 205.
- [115] M. Yoshida, S. Makino, S. Sumiya, G. Muramatsu, R. Helferich, 70 (1989) SAE paper 892046.
- [116] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. B: Environmental* 8 (1996) 217.
- [117] S. Kureti, W. Weisweiler, K. Hizbullah, *Appl. Catal. B: Environmental* 43 (2003) 281.
- [118] Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa, W.F. Shangguan, *Appl. Catal. B: Environmental* 5 (1995) L181.
- [119] J.P.A. Neeft, M. Makke, J.A. Moulijn, *Fuel* 77 (1998) 111.
- [120] V.G. Milt, M.L. Pissarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Appl. Catal. B: Environmental* 41 (2003) 397.
- [121] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. E: Environmental* 12 (1997) 237.
- [122] Y. Teraoka, W.F. Shangguan, S. Kagawa, *Res. Chem. Intermed.* 26 (2000) 201.
- [123] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* 217 (2003) 367.
- [124] D. Fino, N. Russo, E. Cauda, G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Today* 114 (2006) 31.

-
- [125] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, *App. Catal. B: Environmental* 78 (2008) 61.
- [126] N. Russo, S. Furfori, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *App. Catal. B: Environmental* 83 (2008) 85.
- [127] B. Zhao, R. Wang, X. Yang, *Catal. Comm.*, en prensa.
- [128] C. Gong, C. Song, Y. Pei, G. Lv, G. Fan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 4374.
- [129] M.A. Hasan, M.I. Zaki, K. Kumasi, L. Pasupulety, *Thermoc. Acta* 320 (1998) 23.
- [130] E. Cauda, D. Mescia, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9549.
- [131] K. Tikhomirov, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, *App. Catal. B: Environmental* 64 (2005) 72.
- [132] X. Wu, F. Lim, D. Weng, J. Li, *Catal. Comm.* 9 (2008) 2428.
- [133] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Catal.* 259 (2008) 123.
- [134] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Catal. Comm.* 9 (2008) 250.
- [135] X. Wu, Q. Liang, D. Weng, Z. Lu, *Catal. Comm.* 8 (2007) 2110.
- [136] M. Dhakad, T. Mitshuhashi, S. Rayalu, P. Doggali, S. Bakardiva, J. Subrt, D. Fino, H. Haneda, N. Labhsetwar, *Catal. Today* 132 (2008) 188.
- [137] D. Under, M.K. Demirkol, B. Dernaika, *App. Catal. B: Environmental* 61 (2005) 359.
- [138] G. Mul, W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *App. Catal. B: Environmental* 17 (1998) 17.
- [139] S. Wang, B.S. Haynes, *Catal. Comm.* 4 (2003) 591.
- [140] G. Neri, L. Bonaccorsi, A. Donato, C. Milone, M.G. Munolino, A.M. Visco, *App. Catal. B: Environmental* 11 (1997) 217.
- [141] Z. Sarbak, K. Surma, *J. Thermal Anal. Cal.* 72 (2003) 159.
- [142] I. Atribak, I. Such-Basáñez, A. Bueno_López, A. García-Carcía, *J. Catal.* 250 (2007) 75.
- [143] S. Wang, B.S. Haynes, *Catal. Comm.* 4 (2003) 591.
- [144] P. Palmisano, N. Russo, P. Fino, D. Fino, C. Badini, *App. Catal. B: Environmental* 69 (2006) 86.
- [145] M. Issa, C. Petit, A. Brillard, J.F. Brilhac, *Fuel* 87 (2008) 740.

-
- [146] E. Aneggi, C. de Luitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* 114 (2006) 40.
- [147] C.A. Querini, M.A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U.A. Sedrán, E.E. Miró, *App. Catal. B: Environmental* 15 (1998) 5.
- [148] C.A. Querini, L. M. Cornaglia, M. A. Ulla, E. E. Miró, *Appl. Catal. B: Environmental* 20 (1999) 165.
- [149] E. E. Miró, F. Ravelli, M. A. Ulla, L. M. Cornaglia, C. A. Querini, *Catal. Today* 53 (1999) 631.
- [150] M.L. Pisarello, V. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró, *Catal. Today*. 75 (2002) 465.
- [151] B. Dernaika, D. Uner, *App. Catal. B: Environmental* 40 (2003) 219.
- [152] N. Nejar, M.J. Illán Gómez, *App. Catal. B: Environmental* 70 (2007) 261.
- [153] M. Machida, Y. Murata, K. Kishikawa, D. Zhang, K. Ikeue, *Chem. Mater.* 13 (2008) 4489.
- [154] J. Liu, Z. Zhao, C.M. Xu, A.J. Duan, L. Zhu, X.Z. Wang, *Appl. Catal. B: Environmental* 61 (2005) 36.
- [155] A. Carrascal, C. Grzona, D. Lick, M. Ponzi, E.N. Ponzi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 75 (2002) 63.
- [156] M. Machida, A. Yoshii, T. Kijima, *Int. J. Inorg. Mater.* 2 (2000) 413.
- [157] V.G. Milt, E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Catal. Today* 133-135 (2008) 435.
- [158] Y. Zhang, X. Zou, *Catal. Comm.* 8 (2007) 760.
- [159] B. Bialobok, J. Trawczyński, T. Rządki, W. Miśta, M. Zawadzki, *Catal. Today* 119 (2007) 278.
- [160] J. Oi-Uchisavwa, A. Obuchi, R. Enomoto, J. Xu, T. Nanba, S. Kushiyama, *Appl. Catal. B: Environmental* 32 (2001) 257.
- [161] J. Oi-Uchisavwa, A. Obuchi, R. Enomoto, S. Liu, T. Nanba, S. Kushiyama, *Appl. Catal. B: Environmental* 26 (2000) 17.
- [162] D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4955.
- [163] A.F. Ahlstrom, C.U.I. Odenbrand, *Appl. Catal. B: Environmental*, 60 (1990) 157.
- [164] D. W. Mc Kee, D. Chatterji, *Carbon* 13 (1975) 381.

-
- [165] B.P. Tarasov, V.E. Muradyan, Y.M. Shul'ga, E.P. Krinichnaya, N.S. Kuyunko, O.N. Efimov, E.D. Obratsova, D.V. Schur, J.P. Maehlen, V.A. Yartys, H.J. Lai, *Carbon* 41 (2003) 1357.
- [166] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. B: Environmental* 16 (1998) 149.
- [167] M. Ambrogio, G. Saracco, V. Specchi, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1613.
- [168] B.A.A.L. Van Setten, R. Van Dijk, S.J. Jelles, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environmental* 21 (1999) 51.
- [169] S.J. Jelles, B.A.A.L. Van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environmental* 21 (1999) 35.
- [170] A. Setiabudi, N.K. Allaart, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environmental* 60 (2005) 241.
- [171] D. Fino, N. Russo, C. Badini, G. Saracco, V. Specchia, *AIChE J.* 49 (2003) 2173.
- [172] D.W. Mc Kee, C.L. Spiro, P.G. Kosky, E.L. Lamby, *Fuel* 64 (1985) 805.
- [173] D.W. Mc Kee, *Carbon* 8 (1970) 623.
- [174] N. Nejar, J.M. García-Cortés, C. Salinas-Martínez de Lecea, M.J. Illán-Gómez, *Catal. Comm.* 6 (2005) 263.
- [175] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, *J. Catal.* 220 (2003) 424.
- [176] J.P.A. Neeft, W. Schipper, G. Mul, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environmental* 11 (1997) 365.
- [177] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, *J. Mol. Catal. A* 204-205 (2003) 673.
- [178] G. Neri, G. Rizzo, L. Bonaccorsi, C. Milone, S. Galvagno, *Catal. Today* 100 (2005) 309.
- [179] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 230 (2005) 237.
- [180] J. Liu, Z. Zhao, C.M. Xu, A.J. Duan, L. Zhu, X.Z. Wang, *Catal. Today* 118 (2006) 315.
- [181] Z. Zhang, Z. Mou, P. Yu, Y. Zhang, X., Ni, *Catal. Comm.* 8 (2007) 1621.
- [182] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, *Appl. Catal. A: General* 314 (2006) 81.

-
- [183] C. Janiak, R. Hoffmann, P. Sjøvall, B. Kasemo, *Langmuir* 9 (1993) 3427.
- [184] N.F. Galdeano, A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, I.D. Lick, E.N. Ponzi, *Thermoc. Acta* 421 (2004) 117.
- [185] A. Carrascull, I.D. Lick, E.N. Ponzi, M.I. Ponzi, *Catal. Comm.* 4 (2003) 124.
- [186] A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 692.
- [187] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, *App. Catal. A: General* 297 (2006) 125.
- [188] Y. Zhang, X. Zou, L. Sui, *Catal. Comm.* 7 (2006) 855.
- [189] M.A. Peralta, V.G. Milt, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *J. Catal.* 242 (2006) 118.
- [190] X. Wu, D. Liu, K. Li, J. Li, D. Weng, *Catal. Comm.* 8 (2007) 1274.
- [191] N. Güngör, S. Işçi, E. Günister, W. Mišta, H. Teterycz, R. Klimkiewicz, *App. Clay. Sci.* 32 (2006) 291.
- [192] N. Nejar, M.J. Illán-Gómez, *Catal. Today* 119 (2007) 262.
- [193] M. Ogura, K. Morozumi, S.P. Elangovan, H. Tanada, H. Ando, T. Okubo, *App. Catal. B: Environmental* 77 (2008) 294.
- [194] A.Z. Abdullah, H. Abdullah, S. Bhatia, *Catal. Comm.* 9 (2008) 1196.
- [195] F.A.C. García, J.C.M. Silva, J.L. de Macedo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, G.N.R. Filho, *Micro. Meso. Mat.* 113 (2008) 562.
- [196] R. Büchel, R. Strobel, F. Krumeich, A. Baiker, S.E. Pratsinis, *J. Catal.* 261 (2009) 201.
- [197] V.G. Milt, M.A. Peralta, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Catal. Comm.* 8 (2007) 765.
- [198] V. Meille, *App. Catal. A: General* 315 (2006) 1.
- [199] A.N. Chigapov, A.A. Dubkov, B.P. Carberry, R.W. McCabe, US Patent 2004/0018939 A1.
- [200] A.N. Chigapov, A.A. Dubkov, B.P. Carberry, R.W. McCabe, US Patent 7030054 B2.
- [201] A.N. Chigapov, A.A. Dubkov, B.P. Carberry, R.W. McCabe, US Patent 2006/0100097 A1.
- [202] I. Guibard, D. Durand, G. Mabilon, N. des Courtils, US Patent 5643543.
- [203] T. Tao, J. Wang, US Patent 2005/0191480.

-
- [204] T. Tao, J. Wang, US Patent 2006/0270816 A1.
- [205] D. Fino, *Sci. Technol. Adv. Mat.* 1-2 (2007) 93.
- [206] <http://www.atzonline.com/index.php;do=show/site=a4e/sid=8476520174999a2c2240a2115388241/alloc=3/id=7592>.
- [207] W. Zhang, J.A. Imes, T.R. Taubert, T.L. Ricke, T.G. Angelo, US Patent 7340888.
- [208] J. Uchisawa, A. Obuchi, A. Ohi, T. Manba, N. Nakayama, *Powder Tech.* 180 (2008) 39.
- [209] S. Ban, Y. Nagai, K. Kobashi, H. Yanagihara, US Patent 5908480
- [210] D. Fino, E. Cauda, D. Mescia, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Today* 119 (2007) 257.
- [211] M. Makkee, H.C. Krijnsen, S.S. Bertin, H.P.A. Calis, C.M. Van Den Bleek, J.A. Moulijn, *Catal. Today* 75 (2002) 459.
- [212] B.A.A.L. Van Setten, C. Van Gulijk, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Topics Catal.* 16-17 (2001) 275.
- [213] D.C. Hammond, P.T. Vickers, US Patens 4390355.
- [214] R.J. Outland, US Patent 4276071.
- [215] T. Yoshikawa, W. Hisada, T. Hujii. US Patent 3922412.
- [216] R. Domesle, E. Koberstein, H-D. Pletka, H. Voelker, US Patent 4515758.
- [217] G. Mogensen, US Patent 2005/0002838.
- [218] MP. Galligan, J.C. Dettling, US Patent 2007/0160518.
- [219] C. Kolbeck, D. Klawatsch, U.S. Patent 2007/0009401.
- [220] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 1619.
- [221] P. Russo, P. Ciambelli, V. Palma, S. Vaccaro, *Topics in Catal.* 22 (2003) 123.
- [222] B.A.A.L Van Setten, J. Bremmer, S.J. Jelles, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Today* 53 (1999) 613.
- [223] B.A.A.L. Van Setten, C.G.M. Spitters, J. Bremmer, A.M.M. Mulders, M. Makkee, J.A. Moulijn, *App. Catal. B: Environmental* 42 (2003) 337.
- [224] D. Fino, P. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 951.
- [225] G. Saracco, N. Russo, M. Ambrogio, C. Badini, V. Specchia, *Catal. Today* 60 (2003) 33

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2) DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1) Introducción

En este capítulo se desarrolla todo lo concerniente a las actividades experimentales de la presente tesis y se explican las etapas que se utilizaron para la preparación de los catalizadores, ya sea en polvo o estructurados. Además se incluyen los detalles de los acondicionamientos realizados a los diferentes catalizadores con el fin de optimizar las caracterizaciones fisicoquímicas utilizando una batería de técnicas tales como DRX, FTIR y SEM-EDX, entre otras. A su vez, se ilustran y exponen los diagramas de flujo de los equipos usados para la evaluación de la actividad catalítica, y se describe el modo de procesamiento de la información obtenida a fin de analizar el desempeño catalítico de cada uno de ellos y realizar las comparaciones correspondientes con el fin de encontrar las mejores formulaciones.

2.2) Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores tanto en polvo como estructurados. Para la obtención de ambos tipo de catalizadores se utilizaron una serie de etapas. Las etapas correspondientes a los catalizadores en polvo fueron: impregnación, secado y calcinación mientras que la preparación de los catalizadores estructurados contempló la adecuación del soporte, deposición de la capa de ZrO_2 e impregnación de los metales activos.

2.2.1) Catalizadores en polvo

Impregnación:

Para la síntesis de estos catalizadores se utilizó el método de impregnación húmeda, donde una cantidad predeterminada de ZrO_2 se mezcló con la correspondiente cantidad de sales de Ba, Co ó K (en un vaso de precipitados), para producir el

catalizador deseado, se añadió 200 ml de agua destilada, se agitó durante 5 min a 25°C, se sometió a un calentamiento hasta 80°C y se mantuvo bajo agitación a esta temperatura hasta la obtención de una pasta. Para los catalizadores conteniendo más de un metal se usó el método de co-impregnación.

En la Tabla 2.1, se indican la marca y pureza de los compuestos químicos usados para síntesis de estos catalizadores y en la Tabla 2.2, se presentan los catalizadores preparados y se indican la cantidad de ZrO₂ y la cantidad de las sales utilizadas en cada caso. Cabe aclarar que una alícuota de 5 gramos de ZrO₂, fue sometida al mismo tratamiento, para ser caracterizada y evaluada como “blanco”.

Tabla 2.1: Pureza de las sales precursoras de los elementos que componen los catalizadores

Elemento del catalizador	Compuesto precursor	Marca	Calidad
ZrO ₂	ZrO ₂	MEI	99 %
Co	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	Aldrich	98 %
Co	Co(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ •4H ₂ O	Alfa Aesar	99 %
Ba	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Sigma-Aldrich	99 %
K	KNO ₃	Laboratorios Cicarelli	P.A.

Tabla 2.2: Compuestos y cantidades utilizadas en la preparación de los distintos catalizadores.

Catalizador	Compuestos y cantidades usadas.				
	ZrO ₂	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Co(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ •4H ₂ O	KNO ₃	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O
ZrO ₂	5 g	-	-	-	-
Ba(3)/ZrO ₂	5 g	0,2790 g	-	-	-
Ba(6)/ZrO ₂	5 g	0,5580 g	-	-	-
Ba(9)/ZrO ₂	5 g	0,8370 g	-	-	-
Ba(12)/ZrO ₂	5 g	1,1159 g	-	-	-
Ba(16)/ZrO ₂	5 g	1,4879 g	-	-	-
Co _{Nit} (12),Ba(16)/ZrO ₂	5 g	1,4879 g	-	-	2,9015 g
Co _{Ac} (12),Ba(16)/ZrO ₂	5 g	1,4879 g	2,5359 g	-	-
Co _{Ac} (12),Ba(16),K(7)/ZrO ₂	5 g	1,4879 g	2,5359 g	0,9139 g	-

Secado:

Una vez evaporada al agua bajo agitación a 80°C, se colocó el vaso de precipitados que contenía la pasta precursora en estufa (Dalvo Instrumentos) a 130°C, por 12 h.

Calcinación:

Finalizada la etapa de secado, se retiró el recipiente de la estufa y se enfrió a temperatura ambiente. Luego de extraer el sólido final del recipiente, se molió en un mortero de ágata y se procedió a la calcinación del mismo.

Para la calcinación se utilizó un reactor tubular de cuarzo (2,5 cm de diámetro), donde en la parte central del mismo se colocó lana de cuarzo y sobre ésta, el sólido a calcinar, como muestra la Figura 2.1. La calcinación se realizó en un flujo de aire de 20 ml/min (AGA, calidad industrial) y el incremento de la temperatura desde temperatura ambiente hasta 500°C se realizó con una rampa de 5°C/min y se mantuvo a la temperatura final por 2 h. El programa y control de temperatura se hizo con un controlador-programador de temperatura Novus 1100.

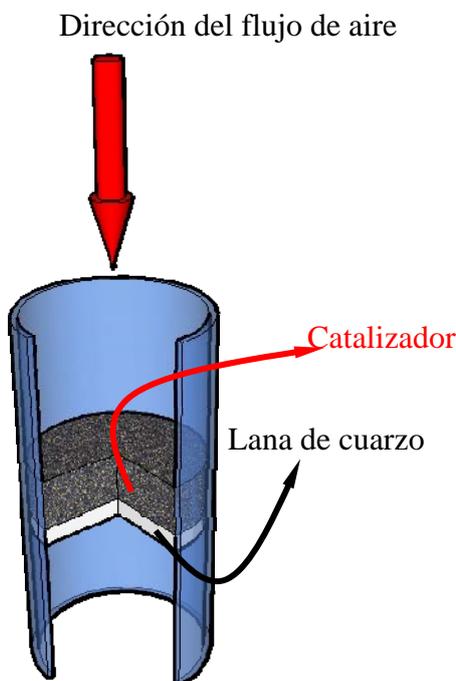


Figura 2.1: Esquema del armado del reactor para calcinar los catalizadores en polvo.

2.2.2) Catalizadores estructurados

En este punto se desarrollan de una manera detallada los tres pasos de la síntesis de los catalizadores estructurados: acondicionamiento del soporte, deposición de la capa de ZrO_2 y deposición de los metales activos del catalizador.

Para producir los cubrimientos catalíticos se utilizó, además de los componentes químicos mencionados en la Tabla 2.1, una solución coloidal de ZrO_2 estabilizada con acetato (Acetate stabilized NYACOL) [1].

Asimismo, los sustratos estructurados seleccionados para esta aplicación fueron:

- **Esponja Cerámica:** Esponja de $\alpha-Al_2O_3$ de 91% de porosidad y 65 PPI provista por GIMES. Las dimensiones promedio de los trozos cortados fueron: 1 cm x 1 cm x 1 cm.
- **Monolito Cerámico:** Monolito de cordierita ($2MgO-2Al_2O_3-5SiO_2$) tipo panel de abejas de 64 celdas por cm^2 y 0,2 mm de espesor de pared, provisto por CORNIG. La densidad de este sustrato fue de 1554 Kg.m^{-3} , la superficie geométrica de $2710 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ y la porosidad estructural de 74%. Se cortó en piezas con caras rectangulares, cuyas dimensiones promedio fueron: de 1 cm x 1 cm x 2 cm de largo.
- **Esponja Metálica:** Esponja de acero inoxidable SS314, de 50 PPI, provista por PORVAIR (más datos de esta esponja se encuentran en el Anexo I). Las piezas se cortaron en formas cilíndricas de 1 cm de diámetro x 2,5 cm de largo.

Acondicionamiento del soporte:

Esponja y Monolito Cerámicos: A estos dos tipos de sustratos se los sometió a dos baños ultrasónicos consecutivos de 30 min de duración, el primero en agua (agua des-ionizada) y el segundo en acetona (Cicarelli, P.A.), luego de esto se dejó secar en estufa a 130°C por el lapso de 12 h.

Esponja Metálica: Este tipo de sustrato fue sometido a dos tratamientos, uno de ellos consistió dos baños ultrasónicos consecutivos en iguales condiciones a las descritas previamente y luego se secó a 130°C por 12 h. El segundo tratamiento consistió en una calcinación en una mufla (Dalvo Instrumentos) con atmósfera de aire

estático a 900°C por 20 h, con una rampa de calentamiento de 5°C/min, para lo que se utilizó un controlador-programador de temperatura Novus 1100.

Deposición de la capa de ZrO₂:

La deposición de la capa de ZrO₂ se realizó según el ciclo que se muestra en la Figura 2.2. Allí se esquematizan los diferentes pasos del ciclo y la secuencia. Este ciclo fue repetido 1 vez para las esponjas cerámicas, 3 veces para los monolitos de cordierita y 2 veces para las esponjas metálicas. A continuación se detalla cada uno de los pasos que compone el ciclo y la forma de llevarlo a cabo para cada sistema en particular.

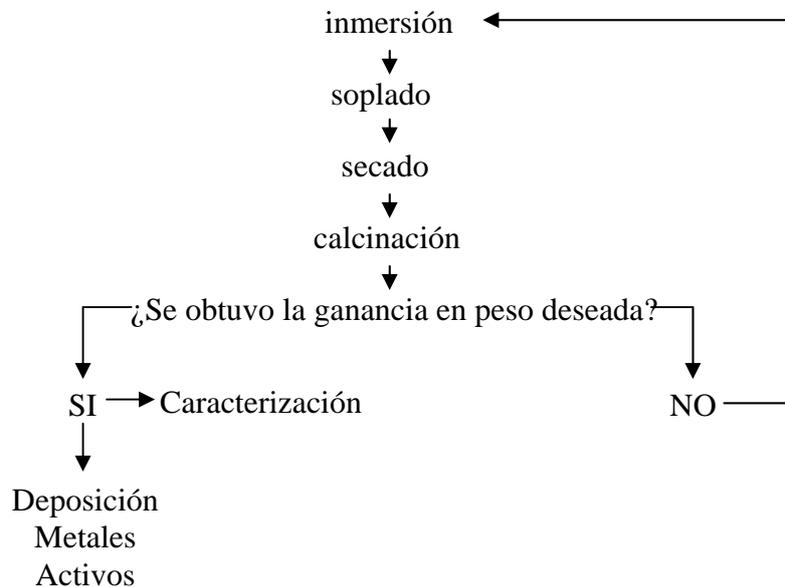


Figura 2.2: Ciclo utilizado para la deposición de la capa de ZrO₂ en los distintos sustratos estructurados.

Inmersión y soplado: Este paso consistió en llenar todos los espacios vacíos (poros, huecos o canales) de los sustratos estructurados con la suspensión coloidal de ZrO₂. Para ello se utilizaron dos métodos de llenado: por capilaridad, para el monolito de cordierita y la esponja cerámica y forzada, por ascenso del líquido como consecuencia de la evacuación del aire retenido en los poros, para la esponja metálica. Luego se procedió a eliminar por soplado el líquido retenido.

Capilaridad: La esponja cerámica se sumergió lentamente en la suspensión coloidal de ZrO₂, observándose el ascenso de la columna de líquido dentro del trozo de la esponja. Una vez cubierto el mismo, se mantuvo por un minuto y luego se extrajo.

Inmediatamente después se sopló para eliminar la solución retenida con un caudal de aire de 200 ml/min durante un minuto (Figura 2.3). Para los trozos de monolitos, previo

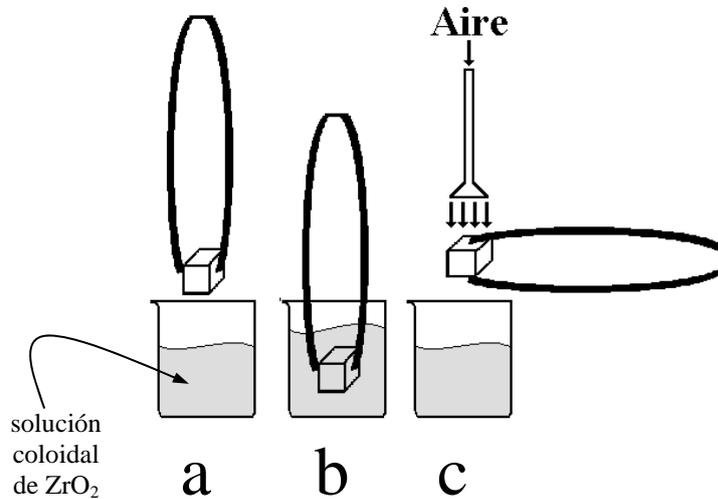


Figura 2.3: Pasos para la impregnación y soplado de la esponja cerámica con la solución coloidal de ZrO₂: a- llenado de la esponja con la solución coloidal por capilaridad. b- reposo durante 1' y c- soplado con aire.

a la inmersión, se recubrieron las paredes externas de los mismos con teflón y goma termocontraíble para evitar la deposición en estas caras y luego se procedió de igual forma a la ya descrita. Los canales del monolito se dispusieron en forma vertical durante esta etapa. El soplado se realizó con 200 ml/min de aire durante un minuto con una bomba sopladora a la cual se le adaptó un boquilla especial [2], como se muestra en la Figura 2.4.

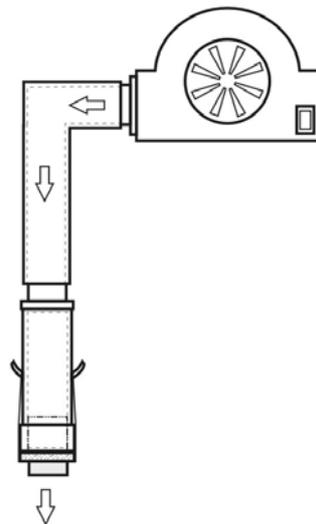


Figura 2.4: Esquema del dispositivo utilizado para el soplado de los monolitos durante la etapa de generación de la capa de ZrO₂ para eliminar el exceso de solución coloidal [2].

Forzada: Como se muestra en la Figura 2.5, se utilizó un equipo que permitió aspirar el aire retenido en los poros de la pieza cilíndrica de esponja metálica y así, forzar el ascenso de la suspensión ocupando todos los espacios vacíos de la esponja. Una vez llenos dichos espacios, se cerró la llave que conectaba con el sistema de aspiración y se dejó reposar durante un minuto, tras lo cual se hizo pasar aire (AGA, calidad industrial) a un caudal de 200 ml/min.

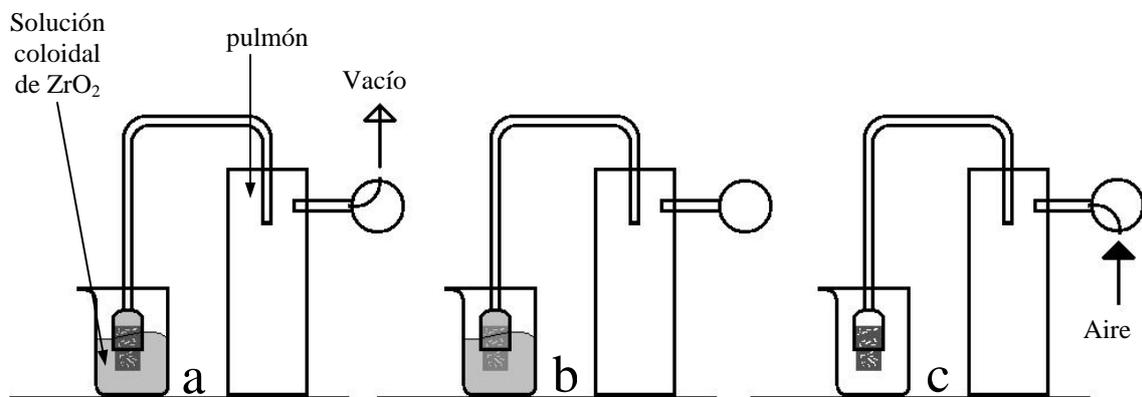


Figura 2.5: Pasos para la inmersión y soplado de las esponjas metálicas con la solución coloidal de ZrO₂: a- llenado la esponja con la solución coloidal usando vacío, b- corte de vacío durante un minuto y c- soplado con aire.

Secado: El secado en esta etapa de la preparación se realizó de dos maneras: en estufa (Dalvo Instrumentos) a 130°C por 12 h (realizado en todos los sustratos estructurados) o por liofilización (realizado en el monolito cerámico y en la esponja metálica). La liofilización constó de tres pasos, luego del soplado se llevó a un freezer comercial a -18°C por 12 h, luego se lo sumergió por el lapso de 15 min en N₂ líquido (-196°C) (AGA) y posteriormente se lo sometió a un tratamiento de liofilización (Equipo: Flexi-Dry MP) por un período de 4 h.

Calcinación: En todos los casos las calcinaciones se realizaron en una mufla (Dalvo Instrumentos) con atmósfera de aire estático a 700°C por 2 h, con una rampa de calentamiento de 1,25°C/min, para lo que se utilizó un controlador-programador de temperatura Novus 1100. En el caso de los monolitos se retiró la cubierta de teflón y de goma termocontraíble previo a la calcinación final.

Incorporación de los metales:

El esquema y secuencia de las etapas de un ciclo de incorporación de los metales activos se muestra en la Figura 2.6. Se realizaron tantos ciclos como fuese necesario para obtener la carga deseada de metales activos.

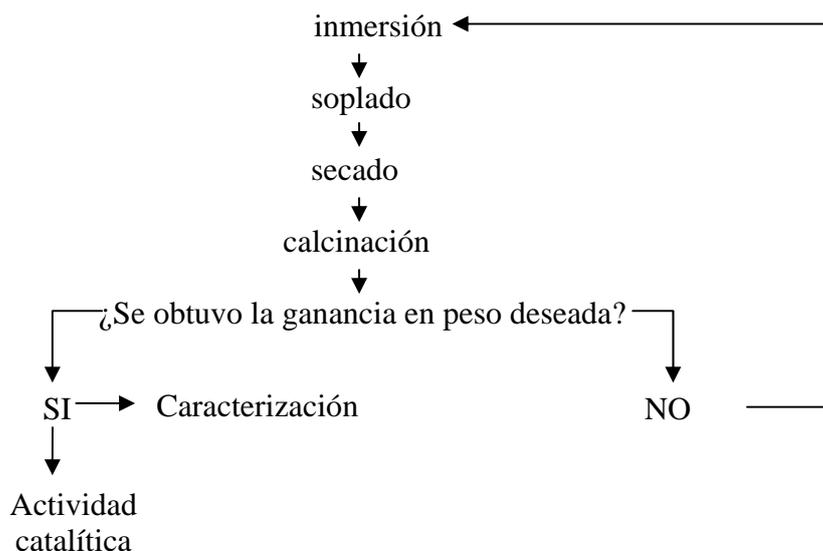


Figura 2.6: Ciclo utilizado para la deposición de los metales activos en los distintos soportes estructurados.

Inmersión y soplado: Se utilizaron sistemas idénticos a los usados para el llenado y soplado en el paso anterior (deposición de la capa de ZrO_2), pero en este caso se utilizó una solución conteniendo los metales activos en la misma proporción que en el catalizador en polvo. Como se describió previamente (Tabla 2.2), los porcentajes en peso en el catalizador en polvo son: Co: 12%, Ba: 16% y K: 7%, lo que resulta en relaciones molares de $Co/Ba = 1,75$ y $K/Ba = 1,54$. Por lo que para la impregnación de los soportes estructurados se prepararon soluciones individuales de concentración 0,05 M en $Ba(Ac)_2$, $Co(Ac)_2$ y KNO_3 y se mezclaron de modo tal que las relaciones molares Co/Ba y K/Ba en la solución mixta fueran las mismas que las del catalizador en polvo.

Secado: Se realizaron en estufa (Dalvo Instrumentos), a $130^\circ C$ por 12 h. Se mantuvieron estas condiciones de secado en esta etapa para los tres tipos de sustratos utilizados.

Calcinación: En todos los casos las calcinaciones se realizaron en una mufla (Dalvo Instrumentos) con atmósfera de aire estático por 2 h a 500°C, con una rampa de calentamiento de 1,25°C/min, para lo que se utilizó un controlador-programador de temperatura Novus 1100.

2.3) Caracterización

2.3.1) Difracción de Rayos X (DRX)

Fundamento de la técnica:

Cuando un haz monocromático de rayos X interactúa con un cristal, pueden producirse diferentes fenómenos:

- Fenómenos espectroscópicos: que provocan la interacción de la energía del rayo con los átomos de la red dando lugar a absorción, emisión y fluorescencia.
- Fenómenos ópticos: que no conllevan ningún tipo de interacción con los átomos y que dan lugar a refracción y difracción.

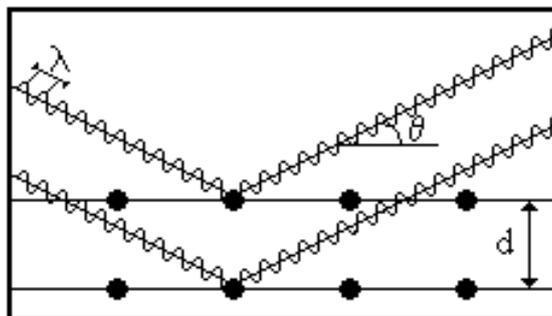
Difracción

El fundamento del método de difracción de rayos X, como demostró Laue, radica en que en un cristal existe una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característicos (Figura 2.7).

En la difracción, los rayos dispersados que estén en fase (cresta-cresta) darán lugar a una interferencia constructiva y por lo tanto se reforzarán entre sí y los rayos que no estén en fase (cresta-valle) darán una interferencia destructiva y se anularán entre sí. Para encontrar estos ángulos de incidencia para los que la radiación reflejada está en fase, se va girando lentamente el cristal y se registra la radiación obtenida con un detector, que genera un difractograma que consiste en un conjunto de picos.

Esta serie de picos es característica de la estructura cristalina de la materia. Como cada sustancia tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo

los espacios entre planos atómicos (correlacionados con la ley de Bragg), el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarla de una manera inequívoca y definitiva. Cada estructura presenta diferentes patrones de difracción dependiendo de las dimensiones de la red cristalina [3].



$$\text{Ley de Bragg} \Rightarrow 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta = n \cdot \lambda$$

Figura 2.7: Esquema de la difracción de los Rayos X provocada por los cristales de la muestra. La ley de Bragg, relaciona los parámetros cristalinos con los picos obtenidos en el difractograma. θ es el ángulo con que incide el rayo en la superficie del cristal, d es la distancia interplanar, λ la longitud de onda de la fuente generadora de rayos X y n un número entero que representa el orden de difracción.

Condiciones Experimentales:

Para tomar los difractogramas se procedió de la siguiente manera según el tipo de muestra a analizar.

Catalizador en polvo: Se homogeneizó el tamaño de partícula del catalizador moliéndolo en un mortero, luego de lo cual se lo compactó en un porta-muestra especial de vidrio de aproximadamente 5 cm x 3 cm. Este porta-muestra posee una cavidad de aproximadamente de 2 mm (profundidad), 2 cm (ancho) y 1 cm (alto) donde se colocó la muestra. La muestra se compactó, presionando al polvo con una espátula para que forme una especie de lámina en la cavidad, teniendo sumo cuidado en que la superficie expuesta a la radiación quedara lo más plana posible.

Catalizador y soporte estructurado cuando se empleó la esponja cerámica como sustrato estructurado:

En este caso se molió la esponja cerámica en un mortero de ágata y después de tener un tamaño de partícula lo suficientemente homogéneo, se procedió de la misma manera que para el catalizador en polvo.

Catalizador y soporte estructurado cuando se empleó el monolito de cordierita como sustrato estructurado:

Como se muestra en la Figura 2.8, el monolito se cortó aproximadamente a la mitad de la pieza (Figura 2.8-a), y se retiraron con cuidado para evitar desprendimientos, todos los restos de paredes que pudieran haber quedado en la cara del corte y así obtener superficie lo más plana posible (Figura 2.8-b). Una vez realizado esto, se colocó en un porta-muestra de cartón diseñado para sostener la muestra en el equipo en forma vertical (Figura 2.8-c).

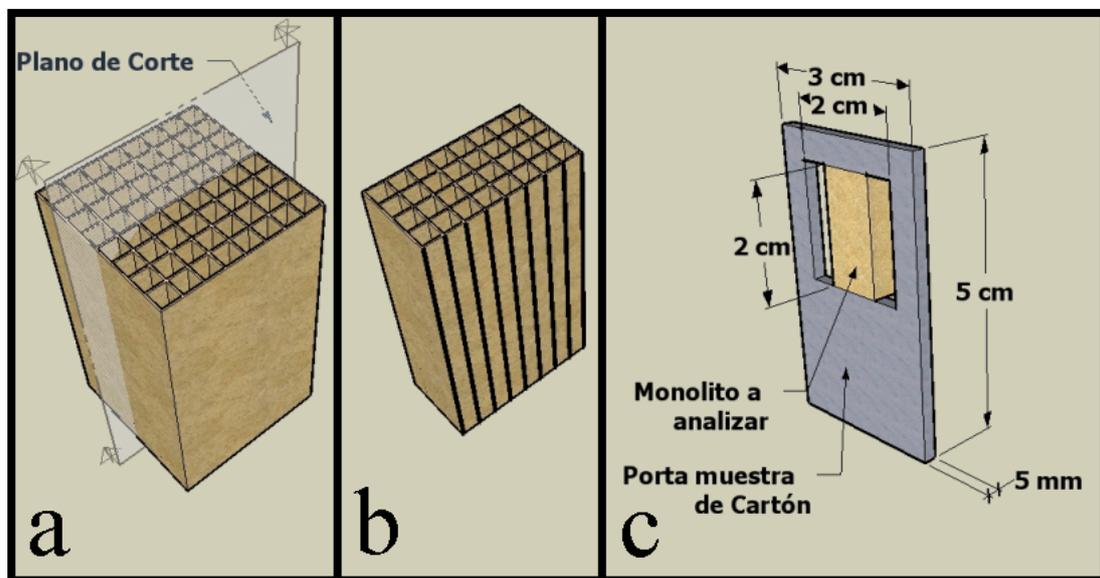


Figura 2.8: Esquema del corte y colocación del monolito para el estudio por difracción de rayos X (DRX). a- monolito sin cortar, indicando el plano de corte, b- monolito cortado y c- monolito articulado en el porta muestra construido para tal fin.

Catalizador y soporte estructurado cuando se empleó la esponja metálica como sustrato estructurado:

Para este tipo de estructura, se cortaron rectángulos de 2 cm x 1cm x 0,5 cm (Figura 2.9-a), los cuales fueron sometidos a una presión de 4 bar. Estos trozos así compactados, se sometieron a los mismos ciclos que fueron tratados los cilindros para el desarrollo de los catalizadores estructurados (Figura 2.9-b). Para el estudio por DRX, se los sujetó en un porta-muestras de cartón (Figura 2.9-c).

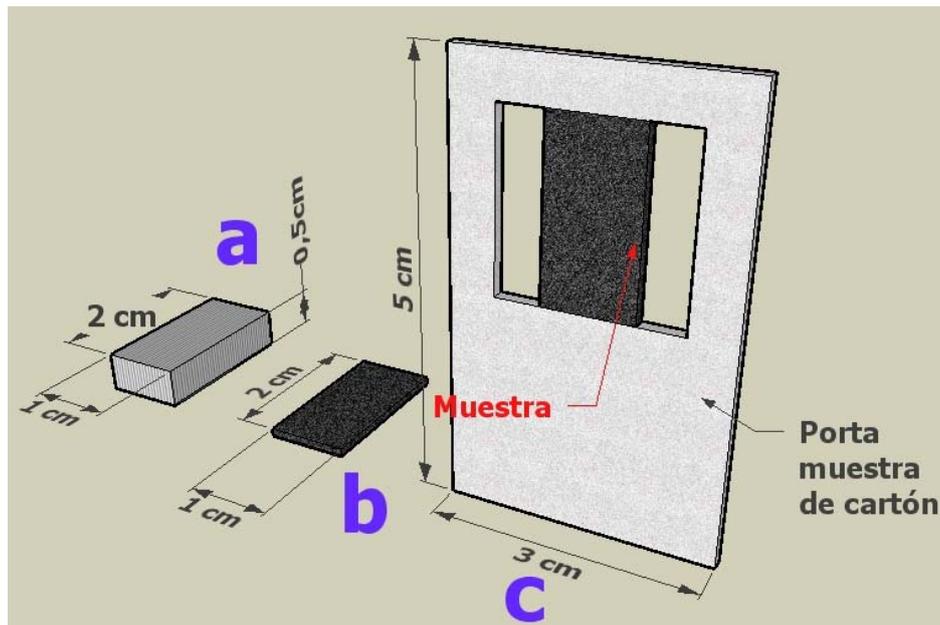


Figura 2.9: Pasos para analizar por DRX los catalizadores estructurados cuando se usó la esponja metálica: a- corte de la esponja de acero inoxidable, b- esponja comprimida, calcinada y con los distintos tratamientos y c- esponja a analizar en el porta muestra de cartón.

Equipo Utilizado:

Se utilizó un equipo marca Shimadzu modelo XD-D1, con monocromador

Tubo de Rayos X:

Ánodo: Cobre.

Voltaje de trabajo: 30 kV.

Corriente de trabajo: 40 mA.

Filtro: Ni (estándar para el Cobre).

Goniómetro:

Tipo: Horizontal.

Radio: 180 mm.

Mínimo incremento de ángulo: 0,0025°.

Reproducibilidad de ángulo: $\pm 0,002^\circ$.

Rango de toma de datos: difractogramas se obtuvieron en el rango de 10° a 70° .

Detector:

Tipo: Contador de Centelleo.

Centellador: NaI.

Fotomultiplicador: 9924B.

2.3.2) Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Fundamento de la técnica:

La espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda (λ) entre 0,7 y 1000 μm o entre 14.300 y 400 cm^{-1} expresado en números de onda (ν). Esta región se divide a su vez en 3 regiones (Ver Tabla 2.3) [3].

El espectro infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre los niveles vibracionales de una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie.

Tabla 2.3: División de la región infrarroja.

Región del IR.	Longitud de onda (λ)	Número de onda (ν)
Cercano	0,78 – 2,5	14.300 – 4000
Medio *	2,5 – 25	4000 – 400
Lejano	25 - 100	400 - 40

(* La región más usada)

La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia de vibración (número de onda) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR.

Esta espectroscopia presenta importantes ventajas como técnica analítica. Permite analizar todo tipo de muestras: sólidas, líquidas y gaseosas. Es una técnica sencilla, rápida y de una alta sensibilidad y además el costo de estos equipos es relativamente bajo. Como desventajas, la principal es que para que la muestra presente un espectro IR debe poseer enlaces químicos. Por lo tanto los átomos y los iones

monoatómicos no absorberán radiación IR. Tampoco pueden detectarse las moléculas diatómicas homonucleares, como O₂ o N₂.

Por lo general, en un espectro de IR, se representa en la ordenada o eje “y” la transmitancia o absorbancia (Tabla 2.4), y en el eje “x” o abscisa, el número de onda en cm⁻¹ (inversa de la longitud de onda) y el incremento es de derecha a izquierda.

Tabla 2.4: Definición de transmitancia y absorbancia

$T = \frac{I}{I^0}$	T = Transmitancia, I ⁰ = intensidad del rayo incidente en la muestra, I = Intensidad del rayo luego que atravesó la muestra y A = Absorbancia.	$A = \log\left(\frac{I^0}{I}\right)$
---------------------	--	--------------------------------------

Condiciones Experimentales:

Todos los espectros fueron tomados respetando los siguientes parámetros operacionales: Modo de medida: Transmitancia, Acumulación: 40 scans, Resolución: 4 cm⁻¹ y Apodización: Happ-Genzel.

Para obtener los espectros IR se procedió de la siguiente manera, según el material:

Catalizador en polvo: Un alícuota del catalizador se diluyó en KBr (relación aproximada 1:100), usando un mortero de ágata y se prepararon las pastillas por prensado de dichas mezclas a una fuerza 2,3 toneladas por el lapso de 1 minuto.

Catalizador y soporte estructurado cuando se empleó la esponja cerámica como sustrato estructurado:

En este caso, primero se molió a un tamaño homogéneo los soportes o catalizadores estructurados y luego se procedió la misma manera que para los catalizadores en polvo.

Catalizador y soporte estructurado cuando se empleó el monolito de cordierita como sustrato estructurado:

En este caso, se cortó el monolito de la misma manera que la descrita para la obtención de los difractogramas de rayos X. Con una espátula de acero inoxidable, se raspó la superficie de varios canales para desprender fracciones de los cubrimientos producidos. Con las fracciones recogidas, se molieron en un mortero de ágata y se diluyeron en KBr de acuerdo a lo descrito para los catalizadores en polvo.

Catalizador y soporte estructurado cuando se empleó la esponja metálica como sustrato estructurado:

En este caso, un trozo de la esponja luego de los distintos tratamientos fue sometida a una molienda en un mortero de ágata, de tal manera de poder desprender la capa de óxido, una vez desprendida esta capa, se retiró los filamentos metálicos, se homogeneizó el polvo residual y se prepararon las pastillas diluidas en KBr según se explicó para los otros casos.

Equipo Utilizado:

El equipo de FT-IR que se utilizó en la caracterización de las muestras es Shimadzu, modelo IR-Prestige 21.

Interferómetro: Interferómetro de Michelson (Ángulo de Incidencia 30°)

Sistema Óptico: Óptica de rayo simple.

Divisor del haz de IR: Placa de KBr recubierta con Germanio.

Fuente de IR: Fuente cerámica de alta energía.

Detector: Detector de alta sensibilidad Piroeléctrico (LiTaO₃).

Precisión en el número de onda: $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$.

Resolución: 4 cm^{-1} .

2.3.3) Espectroscopia Láser Raman (LRS)

Fundamento de la técnica:

Las transiciones vibracionales se pueden observar por espectroscopia infrarroja o Raman. Sin embargo estas transiciones se registran de manera distinta. En la espectroscopia Infrarroja se mide la absorción de la luz infrarroja en función de la frecuencia. Por el contrario el origen del espectro Raman es claramente distinto. La muestra se irradia con un láser cuya longitud de onda puede ser cualquiera entre ultravioleta, visible e infrarroja.

La interacción entre la radiación incidente (el fotón) y la molécula en estudio da lugar a una excitación de la molécula. Luego la molécula excitada se relaja, pudiendo hacerlo de dos maneras: volviendo al estado energético en que se encontraba o acabando en un estado energético completamente diferente. Si regresa al estado

energético en que se encontraba, se libera una energía igual a la absorbida. Esto sucede en la mayoría de las interacciones y es la dispersión elástica o de Rayleigh. Sin embargo, una de cada un millón o cada 10 millones de veces la molécula no regresa a su estado inicial. En este caso la energía liberada será distinta a la absorbida, de modo que ha habido un intercambio de energía que es la dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno RAMAN. Normalmente la molécula acaba en un nivel energético más elevado. De modo que la energía que libera es menor que la que absorbe, por lo tanto aumenta la longitud de onda y disminuye la frecuencia de la radiación. Esta dispersión RAMAN se denomina Stokes. Por el contrario, si la molécula acaba en un nivel energético inferior, se libera más energía de la que absorbe, por lo tanto disminuye la longitud de onda y aumenta la frecuencia de la radiación. Esta dispersión se denomina anti-Stokes.

Las transiciones entre niveles energéticos se corresponden con las transiciones entre estados vibracionales. Los estados vibracionales en que se encuentran las moléculas dependen de la temperatura y la energía vibracional de la molécula. Por lo tanto las posibilidades de que la molécula se encuentre en un estado más excitado o más relajado cuando llega el fotón queda determinada por la distribución de población de estados de Maxwell-Boltzman.

Por este motivo, las transiciones tipo Stokes son más probables que las anti-Stokes a temperaturas moderadas. La relación de intensidades entre la banda Stokes y la anti-Stokes se corresponde con la temperatura de la muestra. La separación de las bandas Stokes y anti-Stokes con respecto a la dispersión Rayleigh es idéntica ya que se corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en el contrario.

En la espectroscopia Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y del dispersado. Esta diferencia con respecto a la línea excitante no depende de la longitud de onda de la misma. Si el desplazamiento Raman se normaliza respecto a la frecuencia del haz incidente, se obtienen los mismos valores de frecuencia en las bandas Raman observadas, independientemente de la luz usada para irradiar la muestra. El fenómeno Raman produce las mismas bandas cualquiera sea la línea de excitación.

Las espectroscopias IR y Raman indican transiciones entre dos estados vibracionales pero desde perspectivas diferentes, por esto, no todas las vibraciones son activas en Raman ni todas en IR. Son activas al IR aquellas vibraciones que suponen un cambio en el momento dipolar del enlace y son activas en Raman las vibraciones que suponen una modificación en la polarizabilidad de los enlaces [3].

Condiciones Experimentales:

Para tomar los espectros Raman, se procedió a compactar las muestras en polvo entre dos láminas de un film polimérico a una fuerza de 2 ton por aproximadamente 1 min. El film elegido es tal que no deja residuo en la muestra compactada en las condiciones de trabajo.

Equipo Utilizado:

Marca: Jasco.

Modelo: TRS-600SZ-P.

Detector: Fotodiodo enfriado a 150 K con N₂ líquido.

Fuente de láser:

Tipo: Láser de iones de Argón.

Longitud de Onda: 514,5 nm.

2.3.4) Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)

Fundamento de la técnica:

La microscopia electrónica de barrido se basa en la imagen producida debido al bombardeo mediante un haz de electrones sobre la superficie de la muestra a analizar y permite el examen de estructuras tridimensionales y porosas. La interacción entre estos electrones y el sólido genera diversas señales que proporcionan diferentes informaciones acerca del material analizado. En un microscopio de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y del objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas, mientras que un detector cuenta el número de electrones de baja energía emitidos por cada punto de la superficie de la muestra analizada. Las lentes SEM no son parte del sistema de formación de imágenes sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Estas son precisamente las dos

grandes ventajas microscopio de barrido: el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La profundidad de campo es lo que permite que las imágenes de SEM puedan enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. Dicha profundidad de campo depende de la divergencia del haz de electrones, el cual está definido por el diámetro de la apertura de la lente objetivo y la distancia entre la muestra y dicha apertura. La señal procedente del detector de electrones secundarios se usa para modular la intensidad del haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor de manera sincronizada con el barrido del haz sobre la muestra, formándose así la imagen. La magnificación de un equipo SEM puede ser de 500000 aumentos (con una resolución de nm), aunque en la práctica se llega hasta 100000 aumentos, y los aparatos menos sofisticados no superan los 30000. La resolución final es de alrededor de 5 nm lo cual es suficiente para realizar un análisis cualitativo de la estructura de las esponjas y el monolito.

Condiciones Experimentales:

Se analizaron por SEM los catalizadores estructurados luego de sus diferentes etapas de preparación. Las esponjas (cerámicas ó metálicas) fueron cortadas en cubos de aproximadamente 5 mm de lado, pegadas con pintura de plata a un porta-muestra de cobre y luego recubiertas con oro, tras lo cual se procedió a la observación por SEM. Para los monolitos se aisló un canal y se lo partió a la mitad, una de estas mitades se pegó (con pintura de plata) en forma horizontal en un porta muestra de cobre, con la

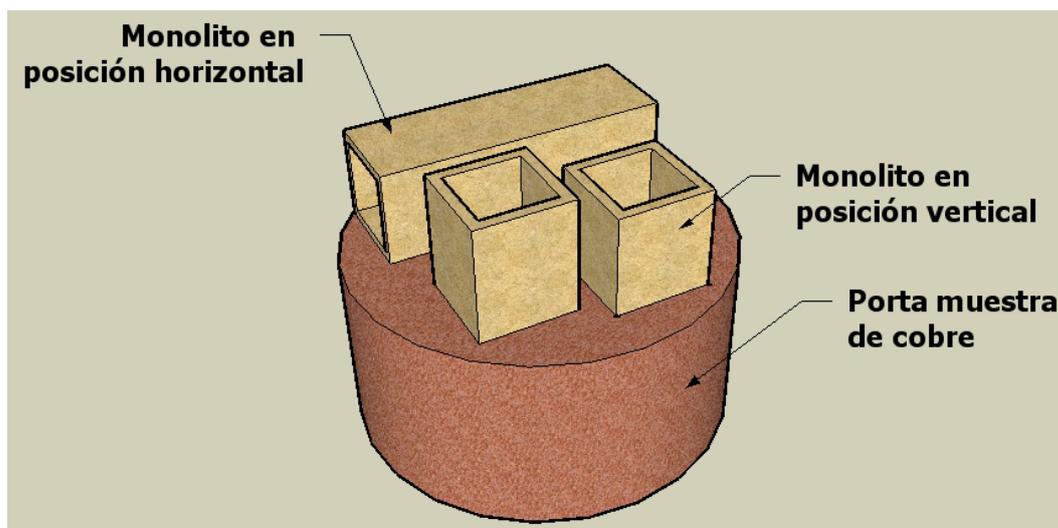


Figura 2.10: Esquema de cómo se distribuyen los diferentes trozos de los monolitos en el taco porta muestra para realizar SEM.

otra mitad se volvió a cortar a la mitad y con pintura de plata se la pegó en el mismo porta objeto, luego de lo cual se recubrió con oro y se observó por SEM (Figura 2.10).

La observación se realizó bajo el modo de imágenes de electrones secundarios (SE) y de electrones retrodispersados (BE), utilizando una tensión de aceleración de 20 kV. La adquisición de las imágenes fue realizada en forma digital empleando el sistema SemAfore.

Equipo Utilizado:

Microscopio Electrónico de Barrido, Marca JEOL, Modelo JSM-35C. Las muestras fueron recubiertas con oro depositado por sputtering empleando un Evaporador VEECO, VE-300, operado en atmósfera de Argón.

2.3.5) Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

Fundamento de la técnica:

El equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) dispone del accesorio para el microanálisis por sondeo de la energía dispersiva de rayos X. Utiliza para el análisis de muestras discretas la emisión de rayos X característicos producidos por el bombardeo de electrones inducidos de alta energía, siendo una herramienta valiosa para el estudio de la composición atómica de un sólido. Sin embargo, se tiene que tener en cuenta que permite detectar sólo aquellos elementos cuyo número atómico este comprendido entre 11 (Na) y 92 (U), inclusive. Esta técnica se utilizó para determinar la relación entre los diferentes elementos presentes en los cubrimientos de las diferentes estructuras ó en la superficie o interior de las estructuras. En la Figura 2.11 se muestra un esquema del volumen de análisis de EDX, donde se observa que el volumen analizado posee una profundidad de 1-3 μm y posee una forma de gota.

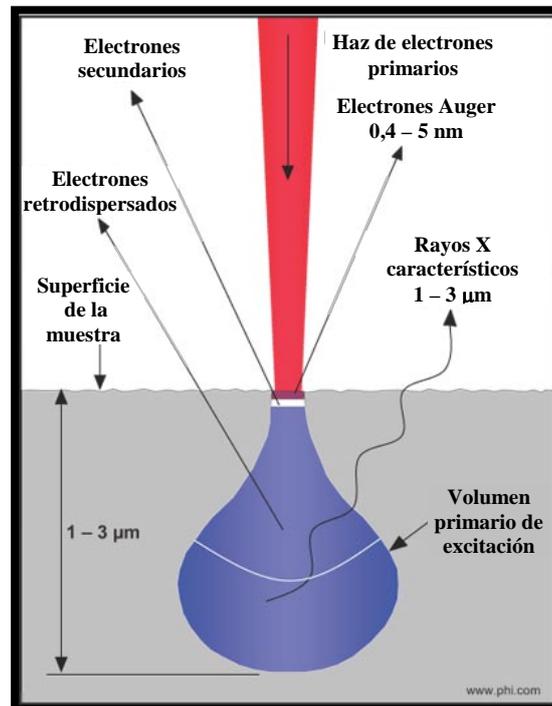


Figura 2.11: Esquema del volumen analizado con EDX.

Condiciones Experimentales:

Se procedió de la misma manera que para SEM, pero en lugar de usar pintura de plata para el pegado al porta-muestra, se utilizó una cinta doble fax de carbón y se reemplazó el recubrimiento con oro por la deposición de carbón mediante spray.

Equipo Utilizado:

El microscopio SEM posee un sistema dispersivo en energía, marca EDAX. El análisis químico elemental cualitativo se llevó a cabo tratando los espectros con el software del sistema EDAX. Los resultados semicuantitativos se obtuvieron usando el método cuantitativo teórico, comúnmente denominado SEMIQ, que no requiere del empleo de estándares. Los espectros de rayos X se adquirieron con una tensión de aceleración de 20 kV. La metodología empleada considera como el 100% al total de los elementos presentes detectados. La distribución porcentual se expresa sobre la base de esta consideración.

2.3.6) Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Fundamento de la técnica:

Esta espectroscopia se basa, como todas las espectroscopias, en la interacción entre la materia y los fotones. En este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Este principio se basa en que cuando se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la citada energía de ligadura. Suponiendo que los electrones no sufren ninguna colisión inelástica hasta que abandonan el sólido, se puede plantear un balance de energías:

$$h\nu = E_f - E_i, \text{ donde } E_f = \text{Energía del estado final y } E_i = \text{Energía del estado inicial.}$$

La energía que aporta el fotón se puede dividir en la energía necesaria para arrancar un electrón desde su estado fundamental, la energía de enlace (EE, que es la energía de ionización del electrón en su nivel energético), la energía para pasar desde el estado de Fermi (por definición el estado de energía de ligadura igual al cero) al vacío (Φ), y la energía que obtiene el electrón. Pero desde el punto de vista del espectrómetro, es decir lo que se mide experimentalmente, sufre una ligera variación en la distribución de los valores de energía, de tal forma que el balance se representa en la ecuación:

$$E_c = h\nu - EE - \Phi_{\text{espec}}$$

La energía cinética medida ($E_{c_{\text{med}}}$) con el analizador del espectrómetro es función de la energía del fotón, la energía de enlace del electrón y de la función de trabajo del espectrómetro (Φ_{espec}), factor que se puede aproximar a una constante en cada equipo. Aún cuando este balance resulta sencillo, ocurren una serie de efectos acoplados (la temperatura de análisis, el efecto de incertidumbre, el efecto del espín del electrón, el efecto de carga y el efecto de la interacción entre la radiación entre la radiación y la materia) que hacen que la interpretación de un espectro XPS resulte complejo.

Condiciones Experimentales:

Solo se realizaron estos ensayos en los catalizadores estructurados sobre esponjas metálicas y para los dos tipos de muestras preparadas: placas compactadas (las mismas que se prepararon para los análisis de DRX) y las cilíndricas (idénticas a las utilizadas para la síntesis de los catalizadores estructurados). Para la obtención del espectro, las placas se cortaron en cuadrados de 1 cm de lado mientras que, los cilindros en secciones de 5 mm de espesor. Ambas alícuotas se adhirieron luego, a los porta-muestras usando una cinta doble faz de cobre.

Los espectros se adquirieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Al (radiación Al $K\alpha$ 1486,6 eV) operado a 100 W. La presión en la cámara de análisis durante la medida fue menor a 2×10^{-9} mbar. Se analizaron las regiones C1s, Fe2s, Ni2p, Mn2s, Fe2p, Cr2s, Cr2p, O1s, Si2s, Al2s, Ni3s, Si2p, Ni3p, Mn3s, Al2p, Mn3p, tomando como referencia la señal del C1s a 284,6 eV.

Equipo Utilizado:

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Specs multi-técnica equipado con una fuente de rayos X no monocromática de ánodo dual Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 operado en modo de transmisión fija (FAT).

2.3.7) Resistencia mecánica a la vibración

Fundamento de la técnica:

Este método de estudio de resistencia mecánica a la vibración fue propuesto por Zamaro y colaboradores [4] para simular un ensayo acelerado de someter a los catalizadores estructurados obtenidos a altas vibraciones y examinar la adherencia entre cubrimiento y la superficie del sustrato, midiendo la pérdida de masa luego de cada ensayo.

Condiciones Experimentales:

Los experimentos se realizaron durante un lapso continuo de 90 minutos para la esponja metálica y el monolito cerámico. Mientras que para la esponja cerámica se

analizaron las variaciones de la masa para diferentes tiempos que al final totalizaron 90 minutos. El solvente usado fue acetona y los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

Equipo Utilizado:

El equipo usado fue un lavador ultrasónico Testlab tb04.

2.3.8) Sortimetría: Adsorción de N₂

Fundamento de la técnica:

El término de adsorción fue usado por primera vez por Kayser para describir la condensación de gases sobre una superficie, distinguiéndola del fenómeno de la absorción donde el gas puede penetrar en la masa del sólido. Las interacciones involucradas en este fenómeno pueden ser de naturaleza química o física [3].

En el fenómeno de adsorción juegan un rol importante las características químicas de las superficies, las cuales determinan las propiedades de los enlaces adsorbato-adsorbente involucrados y como características físicas, que influyen en la capacidad de absorción, están la superficie específica y porosidad. Estas dos últimas características, que son propias de un material y están vinculadas al proceso de síntesis, se pueden determinar a través de las isothermas de adsorción.

Superficie específica y monocapa: A partir de la isoterma de adsorción, se obtiene la capacidad de la monocapa (V_m), que corresponde al volumen que ocupa una monocapa del adsorbato sobre la superficie de sólido adsorbente, expresada como un volumen de gas en condiciones estándar. Con esta información se calcula la superficie específica del sólido según:

$$A(m^2 g^{-1}) = \frac{V_m \times a_m \times N \times 10^{-18}}{22,414}$$

V_m = Volumen de la Monocapa en cm^3 (STP) g^{-1}
 a_m = Área de la molécula de adsorbato en nm^2 .
 N = Número de Avogadro.
 $22,414$ = Volumen molar de un mol de gas ideal en cm^3 (STP).
 A = Superficie específica.

En general, se utiliza N₂ como adsorbato y el valor a_m es igual a 0,162 nm² [5].

Método BET: La forma más habitual de calcular la superficie específica de un sólido a partir de la isoterma de adsorción de gases, es hallar el valor de la monocapa teniendo en cuenta la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [6] que correlaciona varios tipos de isothermas. El modelo desarrollado por estos tres autores se basa en el trabajo de Langmuir [7], pero contemplando a su vez, una extensión de esta teoría a un proceso de adsorción en multicapa. La superficie del sólido se considera como una distribución de sitios de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbato, donde la velocidad de adsorción de las moléculas sobre sitios vacíos iguala la velocidad de desorción. La ecuación final obtenida por Brunauer, Emmett y Teller, más conocida como la ecuación BET, es la siguiente:

$$\frac{p}{V(p^{\circ} - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)}{V_m c} \times \frac{p}{p^{\circ}}$$

V_m = Capacidad de la monocapa.
 c = Constante.
 p = Presión de equilibrio.
 p° = Presión de saturación del vapor.

Los datos que se extraen de la isoterma son: V (volumen adsorbido en condiciones estándar) versus p/p° , donde p° es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura del sistema y p es la presión del sistema.

V_m y c se pueden obtener de la representación del primer término de la ecuación $p/V(p^{\circ}-p)$ frente a p/p° , donde V es el volumen de gas adsorbido (expresado en cm^3/g en condiciones estándar) a una presión relativa (p/p°). Esta representación tiene una parte lineal en un rango limitado ($p/p^{\circ} < 0,3$) de presiones relativas en el que se produce la adsorción en monocapa. Usándose la pendiente y la ordenada al origen de la curva se puede calcular la capacidad de la monocapa V_m y la constante c .

$$V_m = \frac{1}{s+i} \quad c = \frac{s}{i} + 1 \quad \begin{array}{l} s = \text{Pendiente.} \\ i = \text{Ordenada al origen.} \end{array}$$

La teoría BET es una simplificación de la realidad y como tal se basa en varias suposiciones, entre ellas:

1. Homogeneidad de los sitios de adsorción.
2. La teoría está restringida a las fuerzas entre el adsorbente y las moléculas de adsorbato, despreciando las interacciones entre las moléculas de adsorbato vecinas.
3. Todas las moléculas en las capas después de la primera se tratan como equivalentes [8], aunque realmente es de esperar que la interacción disminuya considerablemente con la distancia a la superficie.

La condensación hasta formar una película de líquido ocurre a la presión de saturación del adsorbato [9].

Condiciones Experimentales:

Previo a la determinación de la superficie específica, la muestra se evacuó durante 2 h a 200°C.

Equipo Utilizado:

Para la determinación de la superficie específica de los catalizadores se utilizó un Sortómetro Quantachrome, Nova 1000.

2.4) Evaluación Catalítica

2.4.1) Adsorción y almacenamiento de NO_x

Fundamento de la técnica:

Los ensayos de adsorción y almacenamiento de NO_x se realizaron en una microbalanza. Este equipo permite la medición de pequeñas variaciones en peso de una muestra que está expuesta a una corriente gaseosa, pudiéndose realizar calentamientos a temperatura programada y efectuar distintos tratamientos, es decir exponer a la sustancia en estudio a corrientes gaseosas con diferentes composiciones y componentes. El esquema del equipo se representa en la Figura 2.12. Los números 1, 2 y 3 indican las entradas y salidas de los distintos gases, según corresponda.

Por 2 ingresa el gas con el cual se va a realizar el tratamiento. El sólido a estudiar se coloca en una canasta pequeña de cuarzo, indicada con el número 5. Además, por 3 entra un corriente de gas inerte (nitrógeno en este caso), cuya función es

proteger el mecanismo de la microbalanza, de la corriente gaseosa correspondiente al tratamiento de la muestra, ambas corrientes gaseosas se unen y salen por 1. La balanza funciona con un sistema de contrapeso que se coloca en el otro brazo de la balanza, la canasta marcada como 4.

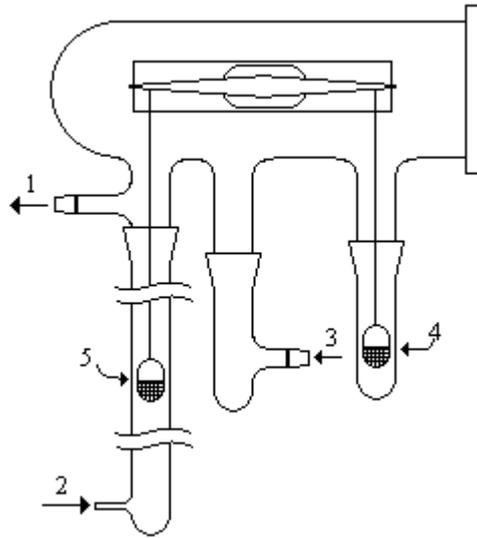


Figura 2.12: Esquema simplificado de la Microbalanza Cahn 2000.

Condiciones Experimentales:

A continuación, en la Figura 2.13, se muestra el equipo para la toma de datos de los diferentes tratamientos realizados en la microbalanza. Con 1 se marcan las diferentes llaves de paso, con 2 las llaves reguladoras de caudal y con 4 una llave de 4 vías que permite en una posición medir el flujo de los gases de tratamiento (líneas punteadas) o en la otra enviar los gases a la balanza (líneas llenas), con 3 se marca la llave de 3 vías que permite seleccionar para el nitrógeno ir a la balanza o al sistema de medición de caudal gaseoso.

Con 5 se marca el controlador del horno eléctrico, el cual es el responsable de suministrar la potencia necesaria en cantidad y tiempo para que se cumpla con el programa de temperatura establecido. Para saber la temperatura del horno se usa una termocupla tipo K, que va adosada a la parte exterior del tubo de vidrio por donde circulan los gases. La parte sensible de la termocupla se coloca a la altura de la canasta

de cuarzo, para que la temperatura registrada sea lo más cercana posible a la temperatura real de la muestra.

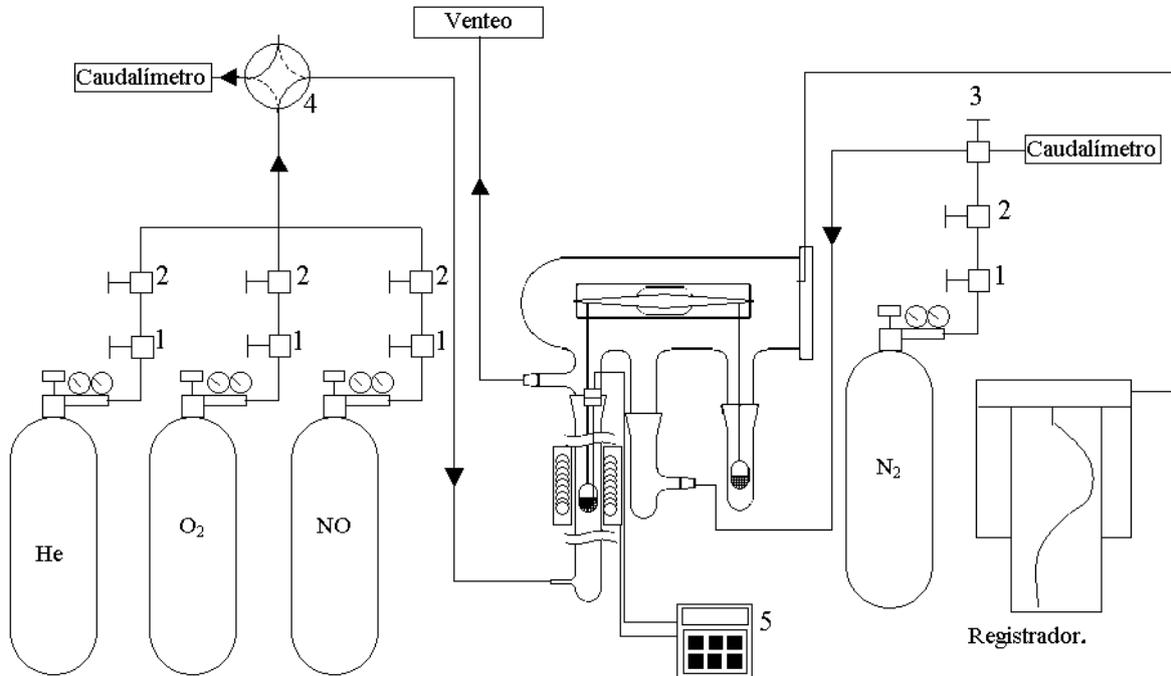


Figura 2.13: Diagrama del equipo para evaluación de la adsorción de NO_x
 1- Llaves de paso. 2- Llave reguladora. 3- Llave de 3 vías. 4- Llave de cuatro vías.
 5- Controlador de Temperatura.

Para obtener los datos experimentales se procede a realizar 3 ciclos (Figura 2.14). El primer ciclo es para eliminar H₂O fisisorbida y alguna otra posible sustancia adsorbida en la superficie y consiste en calentar la muestra en flujo de He a 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta los 400°C y mantener a esta temperatura por 2 h, para luego calentar en 18 minutos a 490°C, manteniéndose en este valor por 10 min. Al final de este ciclo se enfría hasta los 70°C, se espera que se estabilice el peso y se toma esta masa como masa inicial: w° . El segundo ciclo, se realiza en corriente de NO + O₂ + He, se espera que se estabilice la masa en dicha corriente y a 70°C para luego comenzar el calentamiento a 5°C/min hasta los 490°C donde se mantiene esta temperatura durante 10 min, transcurrido ese tiempo se enfría sin cambiar la atmósfera hasta los 70°C. El tercer ciclo, es en flujo de He y una vez estabilizada la masa a 70°C, se realiza la secuencia de calentamiento de la misma manera que en el 2° ciclo.

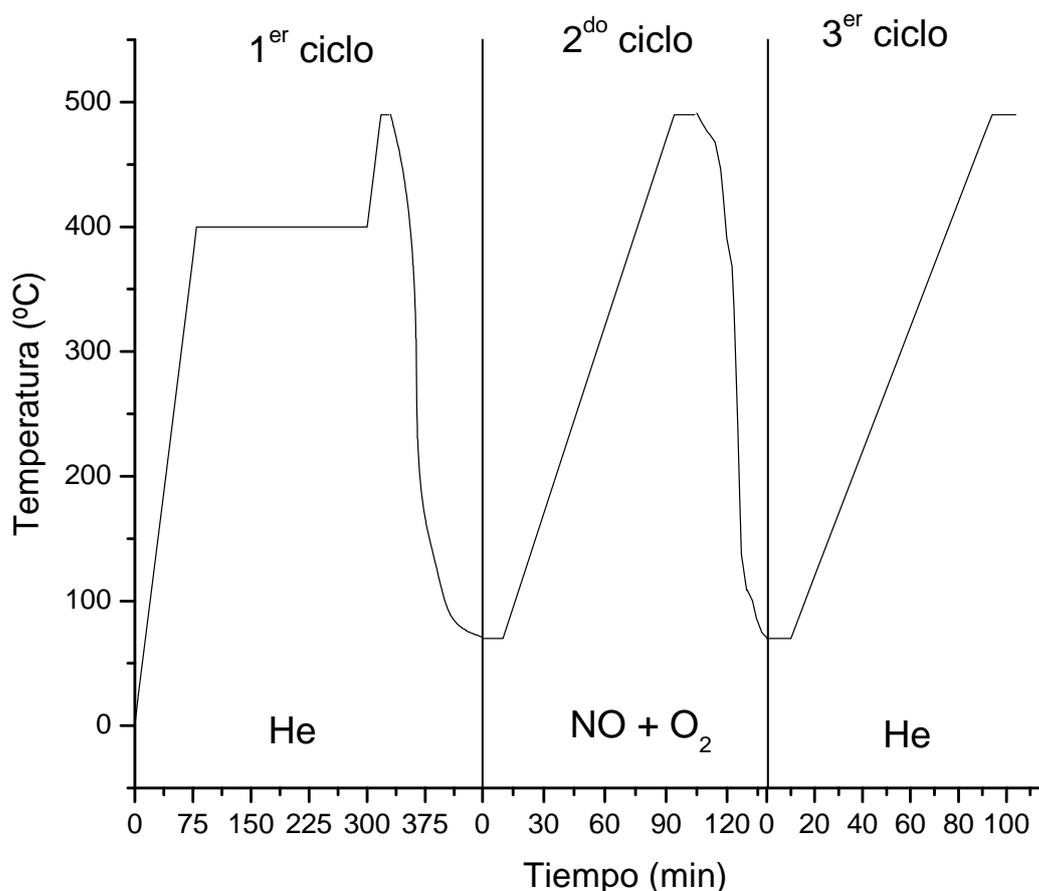


Figura 2.14: Programas de temperaturas usados para la obtención de los datos para el estudio de adsorción de NO en los diferentes catalizadores en la microbalanza Cahn 2000.

Durante el transcurso del experimento se registra la masa de la muestra en función de la temperatura y para independizarse de la cantidad de sólido de partida y así poder comparar los diferentes catalizadores, se divide por w° .

Equipo Utilizado:

El equipo utilizado es una microbalanza electrónica Cahn 2000 conectada a un registrador Linseis L4000. Los gases fueron Marca AGA ®: He: 5.0 (99,999 % de pureza), O₂: 5.0 (99,999 % de pureza), NO: al 5% diluido en Helio 5.0 y N₂: 5.0 (99,999 % de pureza).

2.4.2) Combustión Catalítica de hollín (TPO)

Fundamento de la técnica:

En la Figura 2.15 se muestra un esquema del equipo para la evaluación del comportamiento catalítico frente a la reacción de combustión de hollín. Este equipo está diseñado para poder trabajar de dos formas: en condiciones isotérmicas o con un programa de temperatura. Además, es posible elegir entre dos corrientes de alimentación al reactor, una inerte (He) y otra compuesta por $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{He}$. Esta selección se realiza con la llave de 6 vías identificada en la Figura 2.15 como 1. Con la válvula en la posición de conexión de las líneas llenas al reactor, se lo alimenta con una corriente de helio mientras que en la posición de conexión de las líneas discontinuas implica una alimentación de $\text{NO} + \text{O}_2$ diluida en helio. Cuando se va a trabajar en forma isotérmica se mantiene en corriente de Helio por el reactor hasta alcanzar y estabilizar la temperatura de trabajo, para luego cambiar la posición de la llave 1 para hacer pasar la corriente de la mezcla de $\text{NO} + \text{O}_2$, diluido en helio. Cuando se trabaja con un programa

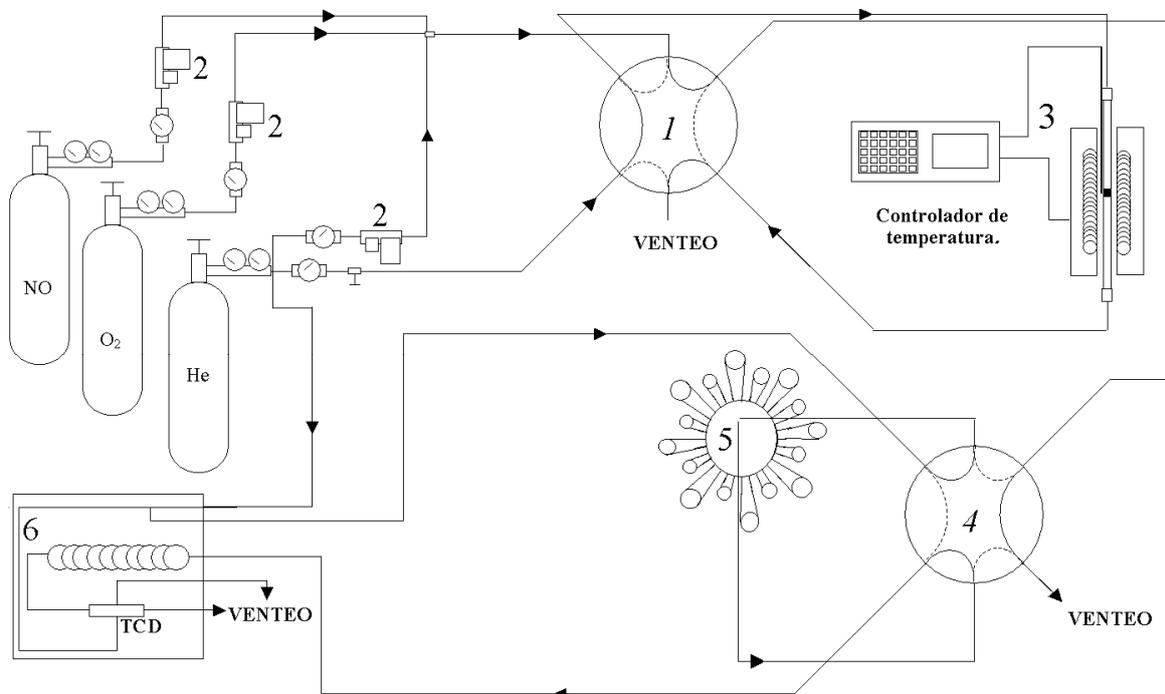


Figura 2.15: Esquema del equipo utilizado para la evaluación de la combustión de hollín. 1 y 4: Válvula de 6 vías, 2: Controladores de flujo másico, 3: Horno y reactor, 5: Válvula de muestreo y 6: Cromatógrafo (con celda TCD).

de temperatura, desde el inicio circula por el reactor la corriente de NO + O₂, diluido en helio. Los caudales de la mezcla reaccionante son controlados con controladores de flujo másico representados en la Figura 2.15 con el número 2.

El reactor es un tubo de cuarzo de aproximadamente 40 cm de largo y 6 mm de diámetro interno (para trabajar con catalizadores en polvo) y de 20 mm de diámetro interno (para trabajar con catalizadores estructurados). La temperatura y la rampa de calentamiento se obtienen con un horno eléctrico equipado con un controlador y programador de temperatura, que usa una termocupla tipo K, colocada a la altura del lecho del catalizador en estudio.

La llave identificada como 4 permite en una posición (línea punteada) tomar muestra de la corriente gaseosa de salida del reactor (usando como loop de muestreo una válvula de 16 vías, marcada con 5) y en la otra posición (líneas llenas), analizar estas muestras con el cromatógrafo gaseoso (marcado como 6).

Condiciones Experimentales:

Los catalizadores se colocan en la zona central del tubo de cuarzo, según la Figura 2.16. La lana de cuarzo cumple dos funciones fundamentales, que son la de sostener el catalizador en su lugar y generar suficiente pérdida de carga para forzar al flujo de los gases de reacción a que pase a través de la pieza del catalizador estructurado. Esta última función, también la cumple el polvo de cordierita adicionado en el caso particular de la evaluación del cubrimiento catalítico depositado sobre el monolito de cordierita. Para estudiar el desempeño catalítico de los cubrimientos catalíticos depositados sobre la esponja cerámica, se coloca primero éste, en una canastita de cuarzo y luego en el reactor.

Condiciones en el cromatógrafo para analizar los gases de reacción:

Detector: Filamento de Tungsteno - Renio (100 Ω a temperatura ambiente).

Corriente: 100 mA.

Temperatura de la columna: 37°C

Temperatura del inyector: 100°C.

Temperatura de la TCD: 47°C.

Tipo de Columna: Empacada, de acero inoxidable.

Relleño de la columna: Porapak Q.

Carrier: Helio 5.0.

Caudal de Carrier: 50 ml/min.

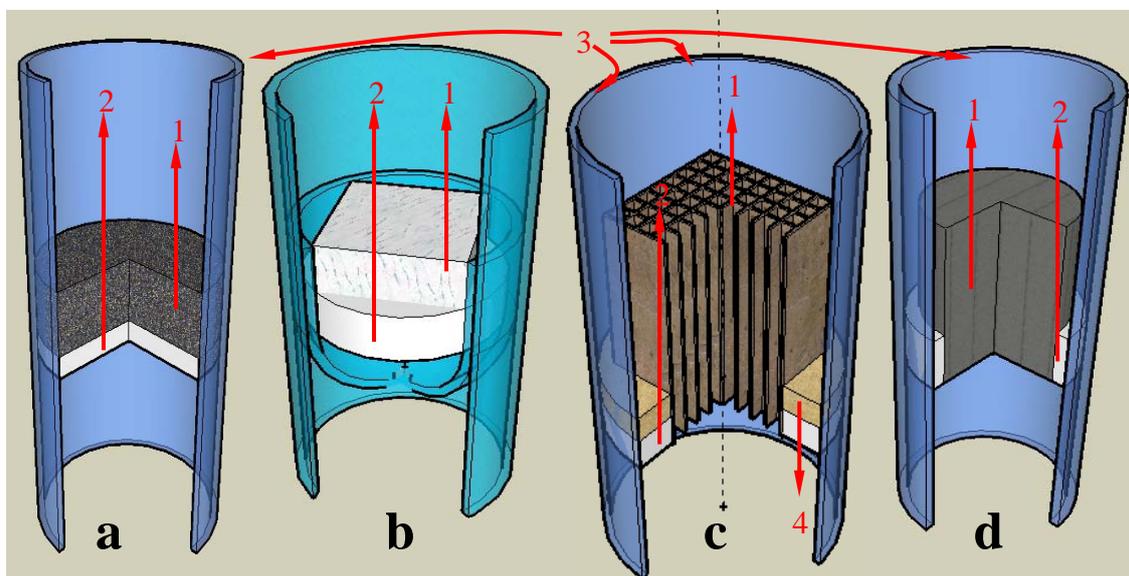


Figura 2.16: Esquema de la disposición de los distintos sistemas catalíticos en el reactor tubular de cuarzo. a- catalizador en polvo. Catalizadores estructurados: b- esponja cerámica, c- monolito de cordierita y d- esponja metálica. 1- Catalizador en estudio. 2- Lana de Cuarzo. 3- Reactor Tubular de Cuarzo. 4- Cordierita en polvo.

En la Figura 2.17 se observa un cromatograma típico de los obtenidos en cada uno de los análisis realizados con el cromatógrafo gaseoso, en el que se observan los picos de O_2 y CO_2 (el NO queda retenido en la columna). Las curvas de TPO se construyen graficando el área del pico de CO_2 en función de la temperatura.

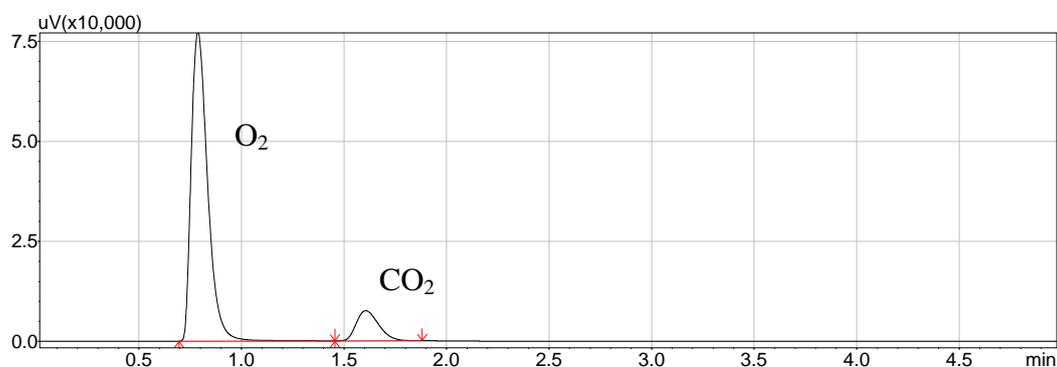


Figura 2.17: Cromatograma típico de los TPO realizados en esta etapa del desarrollo experimental. Se marcan los picos de O_2 y CO_2 obtenidos.

Para calcular la conversión (C_{T_i}) a cualquier temperatura (T_i), se tuvo en cuenta que la presencia de Co en el catalizador produce una combustión 100% selectiva a CO_2 [10,11], por lo que todo el CO_2 desprendido durante el TPO será directamente proporcional al hollín quemado. Teniendo en cuenta esto, la conversión (C_{T_i}) a cualquier temperatura (T_i) se calculó a través del cociente entre la suma de las intensidades de CO_2 desde la primera temperatura de análisis (T_1) hasta la temperatura de interés (T_i) y la suma de todas las intensidades a las diferentes temperaturas.

$$C_{T_i} = \frac{\sum_{l=T_1}^{l=T_i} I_l}{\sum_{j=T_1}^{j=T_{15}} I_j}$$

Sumatoria de las intensidades de CO_2 desde la primera temperatura de análisis hasta la temperatura de interés (T_i).

Sumatoria de las intensidades de todas las temperaturas.

Equipo Utilizado:

El cromatógrafo gaseoso fue un Shimadzu GC-2014 y todos los gases de calidad 5.0.

Los mass flow controllers (controladores de flujo másico), marca MKS ®.

El controlador de temperatura fue un Novus 1100.

2.5) Referencias

- [1] <http://www.nyacol.com/Zirconia.htm>
- [2] J.M. Zamaro, “Catalizadores estructurados en base a zeolitas para la eliminación de contaminantes en efluentes gaseosos”, Tesis Doctoral, FIQ, UNL, Santa Fe, Argentina, 2005.
- [3] Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2002.
- [4] J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, Chem. Eng. J. 106 (2005) 25.
- [5] E. Robens: “Surface Area Determination” Eds. D. H. Everett & R. H. Otterwill, Butterworths, London (1970).
- [6] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [7] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723.
- [8] R. M. Barrer, N. MacKenzie, D. McLeod, J. Chem. Soc. (1952)1736.
- [9] J. H. Singleton, G. D. Halsey, Can. J. Chem. 33 (1955) 184.
- [10] G. Mul, W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B: Environmental 17 (1998) 205.
- [11] P.G. Harrinson, I.K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, M. Céspedes, E.E. Miró, M.A. Ulla, Chem. Eng. J. 95 (2003) 47.

Capítulo 3

Co, Ba, K/ZrO₂

3) CATALIZADORES EN POLVO

3.1) Introducción

El objetivo de esta tesis es el desarrollo de catalizadores estructurados para la descontaminación de gases de escape de motores diesel, pero un paso previo a esto, es la selección de la formulación del cubrimiento catalítico, es decir, el material que actuará como soporte y los diferentes componentes activos.

Como se vio en el Capítulo 1, los óxidos simples son compuestos ampliamente utilizados como soporte de catalizadores. Entre los más usados, se pueden mencionar Al_2O_3 , SiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 y ZrO_2 y además, se destaca que los tres últimos presentan cierta actividad catalítica para combustión de hollín [1]. La elección del soporte, ZrO_2 , se fundamentó en estudios previos, en los cuales se demostró que es un buen soporte de catalizadores para este tipo de reacciones [2,3,4,5]. Asimismo, presenta propiedades para adsorber NO_x a bajas temperatura y desorberlo a temperaturas moderadamente altas [6], lo que contribuiría a la combustión de las partículas de hollín.

Los metales activos fueron seleccionados teniendo en cuenta el propósito del catalizador, es decir, la eliminación de NO_x y hollín, contaminantes mayoritarios de los gases de escape de los motores diesel. Se eligieron los siguiente elementos:

- Ba: Pertenece al grupo de los alcalinos térreos y es un metal, que bajo la forma de BaCO_3 o BaO , atrapa los NO_x en la forma de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a temperaturas moderadas y altas, aumentando la capacidad de almacenamiento de la ZrO_2 [7].
- Co: Forma parte del grupo de metales de transición y uno de sus óxidos característicos es la espinela Co_3O_4 , donde participa con dos estados de oxidación (II y III). Esta espinela presenta una interesante actividad para la combustión catalítica del hollín, debido a sus propiedades redox [8,9]. El mecanismo de reacción redox involucra oxígenos de la superficie y/o vacancias de oxígeno asociadas con el óxido metálico. Además de este, contribuyen en la oxidación catalítica del hollín el mecanismo “spill-over”, donde participa el

oxígeno adsorbido en la superficie y el mecanismo “push-pull”, mediante la incorporación del oxígeno de la red cristalina [10].

- K: Este metal del grupo de los alcalinos en general se agrega como KNO_3 y este compuesto posee un bajo punto de fusión: 334°C [11], favoreciendo así al fundirse el contacto hollín-catalizador. Además, a esto se suma el poder oxidante de los nitratos [12,13] y su aporte a la basicidad de la superficie de la ZrO_2 lo que contribuye a la adsorción de NO_x [14].

Asimismo, luego de la selección del soporte y de los componentes activos, es necesaria la preparación de esta formulación en polvo, realizar la caracterización físicoquímica y el análisis del comportamiento catalítico y de estabilidad, con el fin de tener un catalizador de referencia con el cual comparar los catalizadores estructurados producidos. En este capítulo se presenta el trabajo realizado sobre las formulaciones en polvo.

3.2) Parte experimental

3.2.1) Preparación de catalizadores en polvo: $\text{Ba}(x)/\text{ZrO}_2$ y $\text{Co},\text{Ba}(x),\text{K}/\text{ZrO}_2$

Los siguientes catalizadores se prepararon por impregnación húmeda y calcinaron a 500°C por 2 h de acuerdo al procedimiento descrito en el Capítulo 2:

- $\text{Ba}(3)/\text{ZrO}_2$
- $\text{Ba}(6)/\text{ZrO}_2$
- $\text{Ba}(9)/\text{ZrO}_2$
- $\text{Ba}(12)/\text{ZrO}_2$
- $\text{Ba}(16)/\text{ZrO}_2$
- $\text{Co}(12),\text{Ba}(16)/\text{ZrO}_2$ (se usó $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)
- $\text{Co}(12),\text{Ba}(16)/\text{ZrO}_2$ (se usó $\text{Co}(\text{Ac})_2$)
- $\text{Co}(12),\text{Ba}(16),\text{K}(7)/\text{ZrO}_2$

Se indica entre paréntesis el porcentaje en peso del metal con respecto al soporte (ZrO_2). Las sales de impregnación de los elementos activos Ba y K fueron $\text{Ba}(\text{Ac})_2$ y

KNO₃, respectivamente, y para el Co se utilizaron dos sales: Co(Ac)₂ y Co(NO₃)₂. Se aclarará específicamente en aquellas formulaciones donde el co-ion de impregnación del Co fue nitrato.

3.2.2) Caracterización fisicoquímica

Superficie Específica:

La superficie específica tanto de los soportes como de los diferentes catalizadores fue determinada en un sortómetro Quantachrome Nova 1000, usando adsorción de N₂ a temperatura de nitrógeno líquido.

Difracción de Rayos X (DRX):

Se utilizó un equipo Shimadzu modelo XD-D1 con monocromador y radiación Cu K α , barriendo desde 10° a 70° a una velocidad de 1° por minuto.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR):

Se utilizó un equipo Shimadzu modelo 8101M, donde la muestras se diluyeron en KBr en una relación aproximada de 1/100 y se formaron pastillas. Se acumularon 40 scan, trabajando con una resolución de 4 cm⁻¹.

Espectroscopia Láser Raman:

El equipo utilizado fue un Jasco Láser Palmer (CCD), con el detector enfriado con nitrógeno líquido a 153 K.

Estudio de la capacidad de almacenamiento adsorción de NO_x:

Se usó una microbalanza Cahn 2000, se trató la muestra por 2 h a 400 °C en He y luego se estabilizó a 70 °C, tomando este valor como masa inicial (w^o). Después se alimentó NO(4%)+O₂(18%) (balance He), estabilizándose a 70 °C en esta corriente. Luego, se calentó hasta 490 °C a 5 °C/min, y se mantuvo a esta temperatura por 10 min. A posteriori, se volvió a enfriar hasta 70 °C, cambiando la alimentación a He, repitiéndose el proceso de calentamiento hasta 490 °C. Se registraron todos los cambios de masa (expresados como masa relativa, que es la masa actual dividida por “w^o”) en función de la temperatura.

Combustión de hollín:

Las mezclas hollín/catalizador se calentaron a 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C en flujo de O₂(18%) + NO, balance de helio, en un equipo de flujo construido para tal fin, analizando los gases de salida con un cromatógrafo Shimadzu GC-9A (con celda TCD). Se varió la relación hollín/catalizador entre 1:1 y 1:20 y se estudió el efecto de la presencia de NO en la alimentación variando su concentración entre 0 y 4%.

3.3) Resultados y discusión3.3.1) Superficie Específica

Se obtuvieron resultados de superficie específica de $42 \pm 4,2$ m²/g para el soporte (ZrO₂). El agregado de los metales activos no modificó la superficie específica del soporte.

3.3.2) Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 3.1 se muestra el difractograma de la ZrO₂ utilizada como soporte de los metales activos. En él se puede observar que mayoritariamente la ZrO₂ se encuentra en su forma monoclinica (PDF 37-1484), aunque se insinúa una contribución de la fase tetragonal (PDF 37-1413). Estas dos fases presentan señales marcadamente diferentes alrededor de $2\theta=30^\circ$. La ZrO₂ monoclinica (m-ZrO₂) tiene las dos señales más intensas a $2\theta=28,2^\circ$ y $31,5^\circ$, mientras que la ZrO₂ tetragonal (t-ZrO₂) presenta en esta región una única señal y corresponde a $2\theta=30,2^\circ$.

La relación entre las fases monoclinica y tetragonal que tiene esta ZrO₂ puede obtenerse a partir de la información que se registra en el difractograma de rayos X, para lo cual se puede usar la Ecuación 3.1, propuesta por Chang y Doong [15].

$$\chi_t = \frac{I_t[101]}{I_t[101] + I_m[111] + I_m[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}$$

$$\chi_m = 1 - \chi_t$$

Ecuación 3.1: Ecuación propuesta por Chang y Doong para el cálculo del porcentaje de fases monoclinica (χ_m) y tetragonal (χ_t) de la ZrO₂.

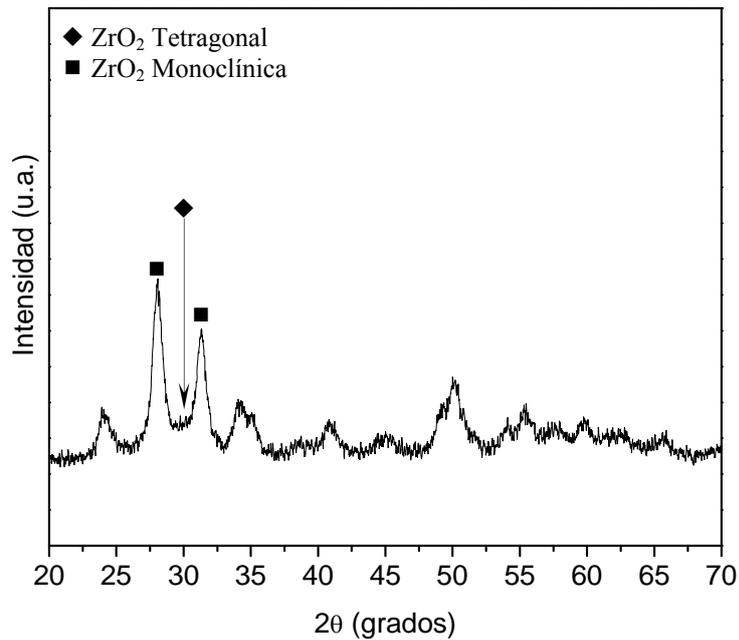


Figura 3.1: Diffractograma de la ZrO_2 utilizada como soporte de los catalizadores en polvo.

Donde χ_t y χ_m son las fracciones de las fases monoclinica (m) y tetragonal (t), respectivamente, e I las intensidades integradas correspondientes a las señales de los planos cristalinos $[111]$ y $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ de la fase monoclinica y de plano $[101]$ de la fase tetragonal. A continuación se definen los planos de interés y los ángulos (2θ) que les corresponden:

Fase tetragonal: $[101] = 30,2^\circ$

Fase monoclinica: $[111] = 28,2^\circ$ y $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] = 31,5^\circ$

Las intensidades integradas de cada señal se obtuvieron mediante un ajuste de tres curvas tipo lorentzianas, como se muestra en la Figura 3.2. A partir de esta información y de la Ecuación 3.1 se determinó que la fase monoclinica es mayoritaria, siendo su contribución de 93,04%.

En la Figura 3.3 se muestra el diffractograma de rayos X correspondiente al catalizador Ba(16)/ ZrO_2 calcinado. Además de las señales del soporte (m- ZrO_2 y t- ZrO_2), se identifican las señales principales del $BaCO_3$ (PDF 1-506) a $2\theta=23,9^\circ$ y $34,1^\circ$. Aunque estas señales coinciden en posición con dos señales de la ZrO_2 (comparar

Figura 3.1 y 3.3), se confirma su presencia con picos secundarios ubicados en $2\theta = 42,0^\circ, 42,9^\circ, 44,9^\circ$ y $46,8^\circ$.

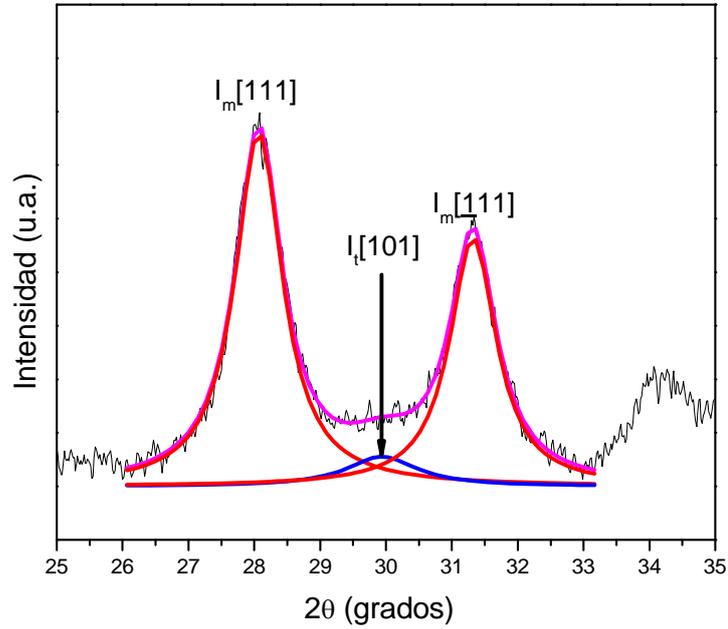


Figura 3.2: Deconvolución de los picos para obtener las intensidades para el cálculo del porcentaje de cada fase de la ZrO_2 .

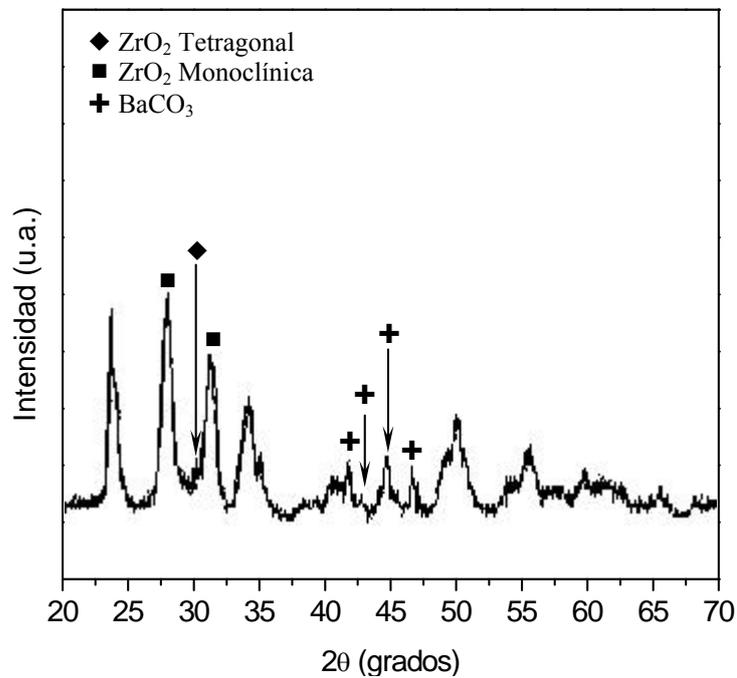


Figura 3.3: Difractograma de la muestra $Ba(16)/ZrO_2$.

Las fases cristalinas que contiene el catalizador Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂ de acuerdo a su difractograma (Figura 3.4) son ZrO₂ monoclinica y tetragonal, BaCO₃ y Co₃O₄ (PDF 9-418). Este último compuesto se identifica por la señal principal a $2\theta=36,8^\circ$ y no se detectó señal alguna atribuible a algún compuesto de K.

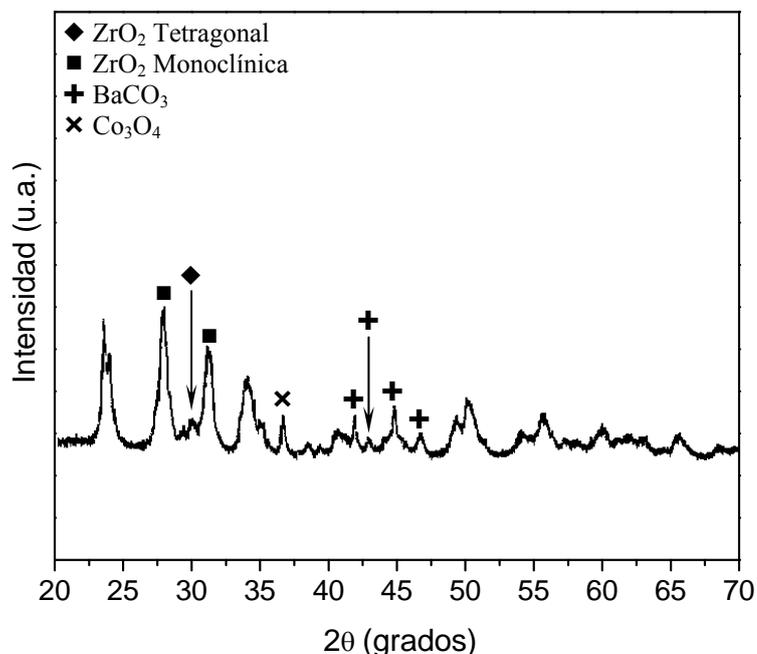


Figura 3.4: Difractograma de la muestra Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂.

También se caracterizaron por difracción de rayos X los catalizadores luego de ser utilizados en los ensayos en microbalanza: tratamiento a temperatura programada hasta 490°C en flujo de NO + O₂, enfriamiento y posterior tratamiento térmico en helio (detalle del proceso descrito en la parte experimental). Para el catalizador Ba(16)/ZrO₂ (Figura 3.5), este tipo de tratamientos condujo a la desaparición de la fase cristalina de BaCO₃ (ausencia de las señales a $2\theta=42,0^\circ, 42,9^\circ, 44,9^\circ$ y $46,8^\circ$) y la formación del compuesto Ba(NO₃)₂ (PDF: 24-53, $2\theta=18,9^\circ, 21,8^\circ, 36,7^\circ$ y $38,4^\circ$), evidencia que confirma la capacidad del Ba como trampa de los óxidos de nitrógeno (NO_x).

Sin embargo, los difractogramas de rayos X de la muestra Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂ luego de estos tratamientos (Figura 3.6) indican que las señales de BaCO₃ ($2\theta=42,0^\circ, 42,9^\circ, 44,9^\circ$ y $46,8^\circ$) están presentes pero disminuyen en intensidad y aparecen la señal del Ba(NO₃)₂ a $2\theta=21,8^\circ$, las otras señales

correspondientes al $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ coinciden con las del Co_3O_4 lo que dificulta la asignación. En este caso tampoco se detectó señal alguna atribuible a algún compuesto de K. La coexistencia Co, Ba y K sobre ZrO_2 , modifica o dificulta la interacción de una fracción

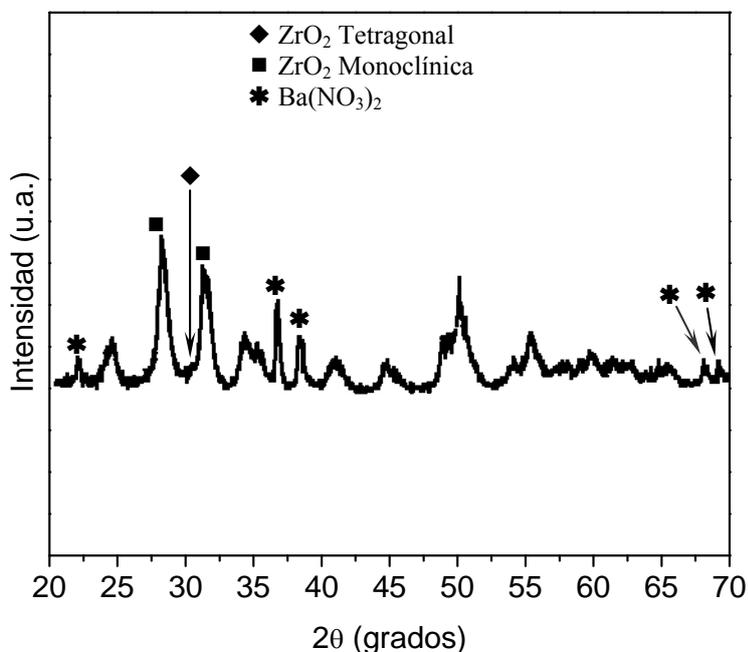


Figura 3.5: Difractograma de la muestra Ba(16)/ ZrO_2 , luego del estudio de adsorción de $\text{NO} + \text{O}_2$ en microbalanza.

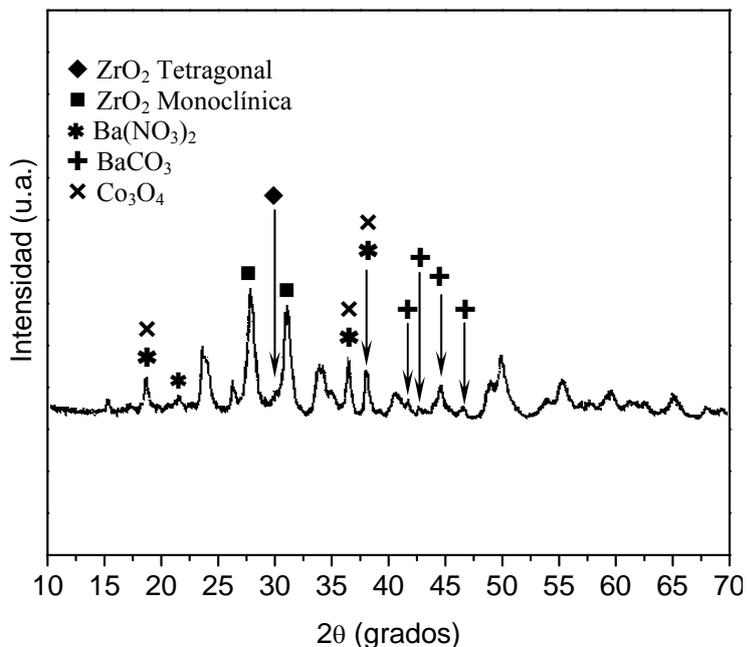


Figura 3.6: Difractograma de la muestra Co(12),Ba(16),K(7)/ ZrO_2 , luego del estudio de adsorción de $\text{NO} + \text{O}_2$ en microbalanza.

del Ba con los NO_x ya que en iguales condiciones del tratamiento parte del Ba mantuvo su estructura como carbonato.

3.3.2) Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia FTIR es una herramienta adicional para confirmar algunos de los compuestos cristalinos identificados por DRX (BaCO_3 y $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) y para identificar compuestos dispersos y de especies adsorbidas en la superficie.

Como se mencionó, el soporte elegido, ZrO_2 , presenta propiedades superficiales por las cuales puede interactuar con compuestos oxidantes. Para visualizar las posibles interacciones del soporte con los NO_x , se realizaron los espectros IR de este material previo y luego del ensayo en microbalanza (calentamiento y enfriamiento en $\text{NO} + \text{O}_2$ y calentamiento en He), observándose que no existe diferencia entre ambas muestras (comparar Figura 3.7, espectros a y b). Sin embargo, al realizar el espectro IR de la ZrO_2 saturada en $\text{NO} + \text{O}_2$ a 70°C , se observa una señal intensa y clara a 1385 cm^{-1} [16], atribuible a vibraciones N-O, de especies NO_3^- adsorbidas en la superficie.

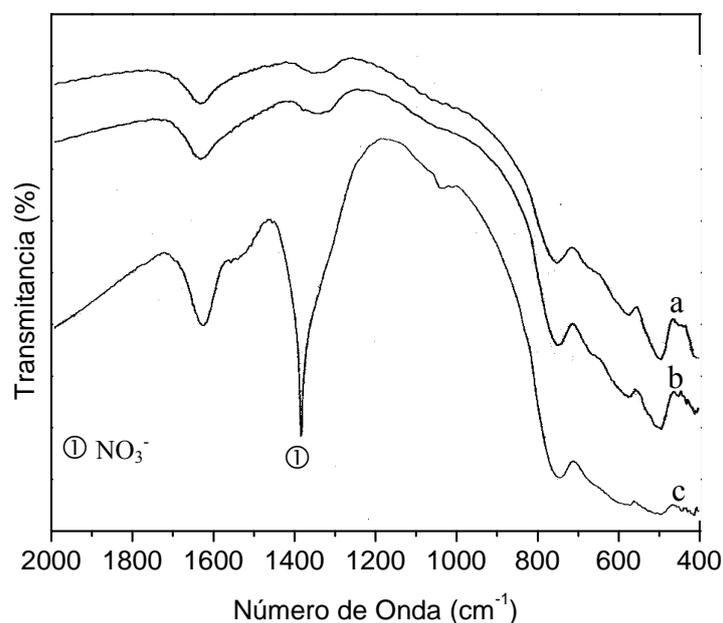


Figura 3.7: Espectros infrarrojo del soporte (ZrO_2) antes del estudio de adsorción de $\text{NO} + \text{O}_2$ en la microbalanza (a) y luego de este estudio (b). ZrO_2 saturada en $\text{NO} + \text{O}_2$ a 70°C (c).

En la Figura 3.8 se muestran los espectros IR del catalizador Ba(16)/ZrO₂ antes (a) y después (b) de los ensayos en la microbalanza. En el espectro correspondiente a la muestra fresca (Figura 3.9 espectro a), aparecen, además de las señales correspondientes al soporte, las señales vibracionales características del BaCO₃ a 1752 cm⁻¹ (w), 1437 cm⁻¹ (s, estiramiento C-O), 1059 cm⁻¹ (w), 858 cm⁻¹ (m, deformación fuera del plano) y 694 cm⁻¹ (m, deformación en el plano) [16,17], resultados que están de acuerdo con lo hallado en el análisis por difracción de rayos X.

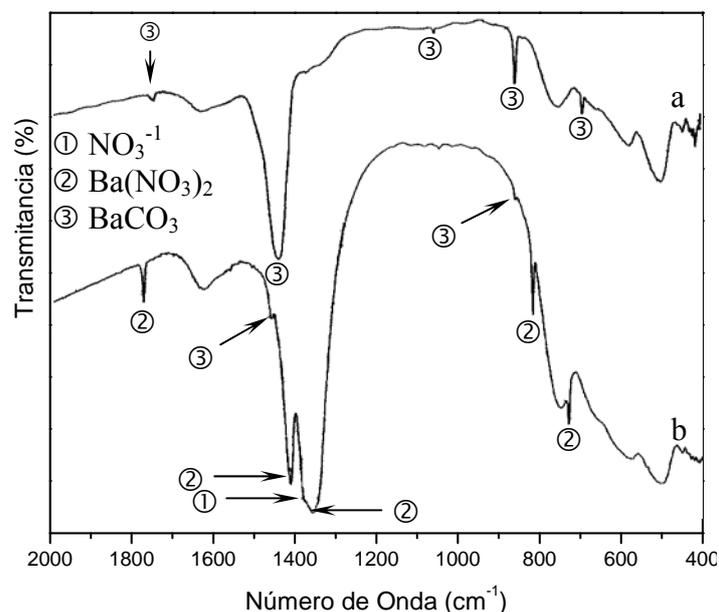


Figura 3.8: Espectros infrarrojo del catalizador Ba(16)/ZrO₂ antes del estudio de adsorción de NO + O₂ en la microbalanza (a) y luego de este estudio (b).

El espectro IR del catalizador Ba(16)/ZrO₂ luego del ensayo en microbalanza, Figura 3.8 b, contiene las bandas vibracionales características del Ba(NO₃)₂: 1771 cm⁻¹, 1416 (estiramiento N-O) cm⁻¹, 1358 cm⁻¹, 818 cm⁻¹ (deformación fuera del plano), 730 cm⁻¹ (deformación en el plano). Además se pueden identificar las principales bandas del BaCO₃, lo que indica que una fracción minoritaria de Ba permanece como carbonato y que nos es suficiente para su detección por DRX o bien que el BaCO₃ está formado por cristales muy pequeños (indetectables por DRX).

En la Figura 3.9 se muestran los espectros infrarrojos del catalizador Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂, antes (Figura 3.9, espectro a) y después (Figura 3.9, espectro b) del experimento en microbalanza. El espectro de la muestra fresca presenta las

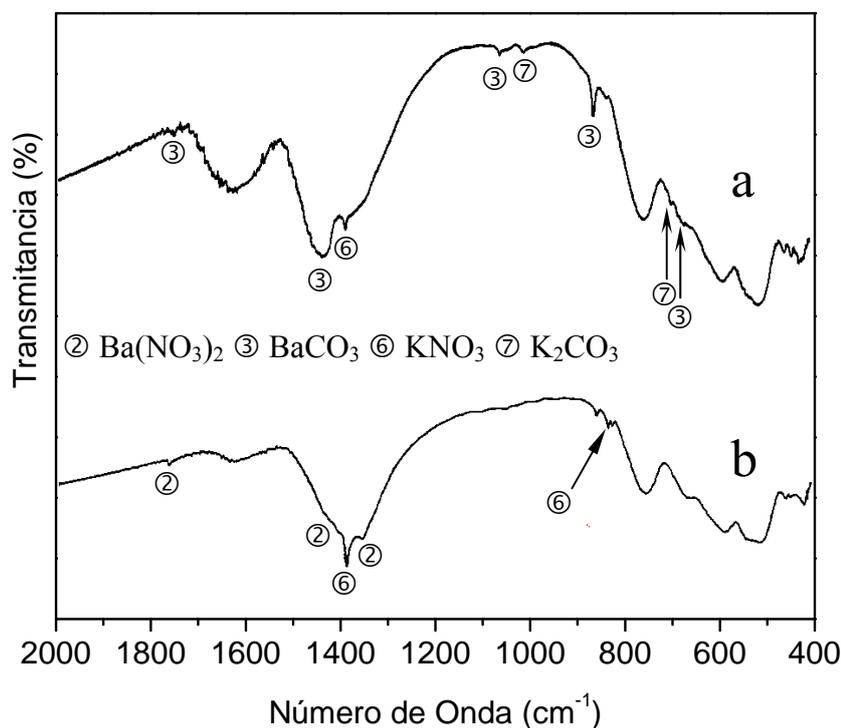


Figura 3.9: Espectros infrarrojo del catalizador Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂ antes del estudio de adsorción de NO + O₂ en la microbalanza (a) y luego de este estudio (b).

bandas vibracionales del BaCO₃, K₂CO₃ (1450 cm⁻¹ (vs), 900 cm⁻¹ (vw) y 865 cm⁻¹(m)) y KNO₃ (824 cm⁻¹, 1385 cm⁻¹) [18]. Debe aclararse que las señales de K₂CO₃ aparecen junto con las señales de BaCO₃, lo que dificulta su identificación. Por otro lado, en el espectro obtenido luego del tratamiento en microbalanza se observan claramente las señales asignadas a Ba(NO₃)₂ y a KNO₃, lo que indica que ocurre la nitración del carbonato de Ba. Un análisis más en detalle del espectro sugiere que es factible que una pequeña fracción de Ba se mantenga como carbonato debido a que las bandas a 858 cm⁻¹ y 694 cm⁻¹ están definidas, lo que está de acuerdo con lo encontrado por DRX (Fig. 3.6). Por otro lado, la ausencia del estiramiento C-O a 1437 cm⁻¹ podría deberse a que está enmascarado por las señales del nitrato.

El análisis del efecto del anión de la sal de Co sobre la composición de las especies Ba en la superficie de la ZrO₂ se realizó utilizando dos co-iones: Acetato (Ac⁻) y Nitrato (NO₃⁻). En la Figura 3.10 se muestran los espectros de los catalizadores Co(12),Ba(16)/ZrO₂, preparados con Co(Ac)₂ (Figura 3.10-a) y con Co(NO₃)₂ (Figura 3.10-b). En ellos se puede observar claramente que cuando se utiliza el nitrato de

cobalto como sal precursora del Co_3O_4 , el compuesto final de bario en la superficie del catalizador es $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, mientras que al utilizar el $\text{Co}(\text{Ac})_2$, el Bario se encuentra como BaCO_3 . Por esto se seleccionó la sal de acetato para la incorporación del Co.

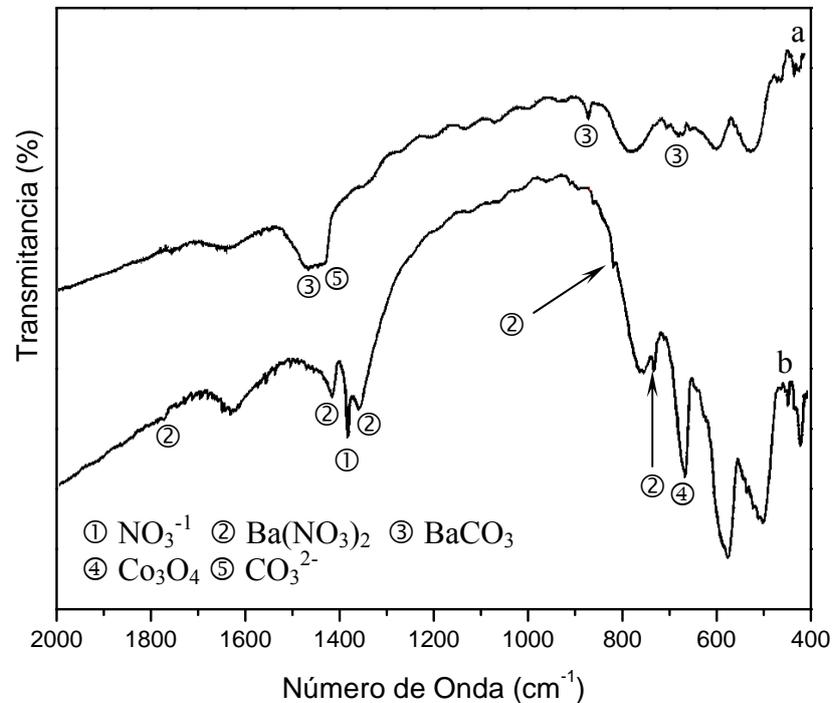


Figura 3.10: Espectros infrarrojo del catalizador $\text{Co}(12),\text{Ba}(16)/\text{ZrO}_2$ usando como solución precursora del Co, acetato de cobalto (a) y nitrato de cobalto (b).

3.3.3) Espectroscopia Raman

En la Figura 3.11 se muestran los espectros Raman del soporte (ZrO_2) y de los catalizadores frescos: $\text{Co}(12),\text{Ba}(16)/\text{ZrO}_2$ y $\text{Co}(12),\text{Ba}(16),\text{K}(7)/\text{ZrO}_2$. Las señales presentes en el espectro del soporte corresponden a ZrO_2 con estructura monoclinica de acuerdo a lo informado en bibliografía [19,20] y es consistente con los resultados de DRX, ya que a partir de los mismos se determinó que la fracción de esta estructura era mayoritaria (93%). Por otro lado, en los espectros Raman de los catalizadores frescos, en el rango de número de ondas analizados se distinguen con claridad las tres señales de la espinela de Co, confirmando así la presencia de Co_3O_4 en la superficie del óxido de ZrO_2 .

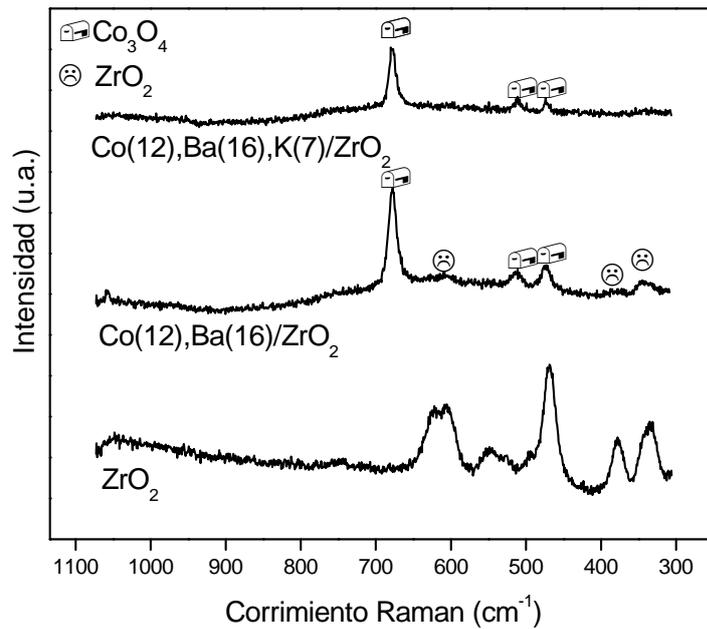


Figura 3.11: Espectros Raman de los catalizadores: ZrO₂, Co(12),Ba(16)/ZrO₂ y Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂.

3.3.4) Resumen de la caracterización:

A continuación se presenta un resumen de los catalizadores preparados y de los compuestos que están formando los elementos activos identificados en cada catalizador por las diferentes técnicas.

Soporte

ZrO₂: Fase monoclinica: 93,04%. Fase tetragonal: 6,96%, por los porcentajes podemos decir que el soporte es mayoritariamente ZrO₂ monoclinica.

Catalizadores frescos

Ba(16)/ZrO₂: ZrO₂ monoclinica.

BaCO₃

Las fases son las mismas para los catalizadores Ba(x)/ZrO₂, donde x=3, 6, 9 y 12

Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂: ZrO₂ monoclinica

BaCO₃

Co₃O₄

KNO₃

Co(12)Ba(16)/ZrO₂: ZrO₂ monoclinica

BaCO₃, cuando se utiliza Co(Ac)₂ como sal de impregnación.

Ba(NO₃)₂, cuando la sal para impregnar es Co(NO₃)₂.

Co₃O₄, sin importar el co-ion en la solución de impregnación.

Catalizadores: (luego del estudio de adsorción de NO + O₂)

Ba(16)/ZrO₂: ZrO₂ monoclinica

Ba(NO₃)₂

BaCO₃ (Trazas)

Esto es aplicable a los catalizadores Ba(x)/ZrO₂, donde x=3, 6, 9 y 12

Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂: ZrO₂ monoclinica

BaCO₃ (Trazas)

Ba(NO₃)₂

Co₃O₄

KNO₃

3.3.5) Actividad Catalítica

Los experimentos referidos al comportamiento catalítico de estas formulaciones se diseñaron de tal manera que permitan por un lado, analizar la capacidad de almacenamiento de los óxidos de nitrógeno (NO_x) a través de la interacción entre el catalizador y una corriente gaseosa de NO + O₂, gases presentes en cualquier caño de escape de un motor diesel y por otro lado, realizar estudios cinéticos de la combustión de hollín (material particulado), analizando tres factores: relación hollín-catalizador, porcentaje de NO y porcentaje de O₂ en la corriente de reacción.

El interés de estos experimentos es aprender sobre este catalizador, el cual es un potencial candidato en el posterior estudio referido al desarrollo de cubrimientos

catalíticos sobre estructuras cerámicas o metálicas, con el propósito de ser usados como catalizadores estructurados para la descontaminación de gases de escapes de motores diesel.

Estudio de la capacidad de almacenamiento de NO_x :

En la Figura 3.12 se presentan las variaciones de masa relativa a la masa inicial tanto del soporte como de los diferentes catalizadores preparados durante los ensayos en microbalanza. Estos ensayos consistieron en tres etapas:

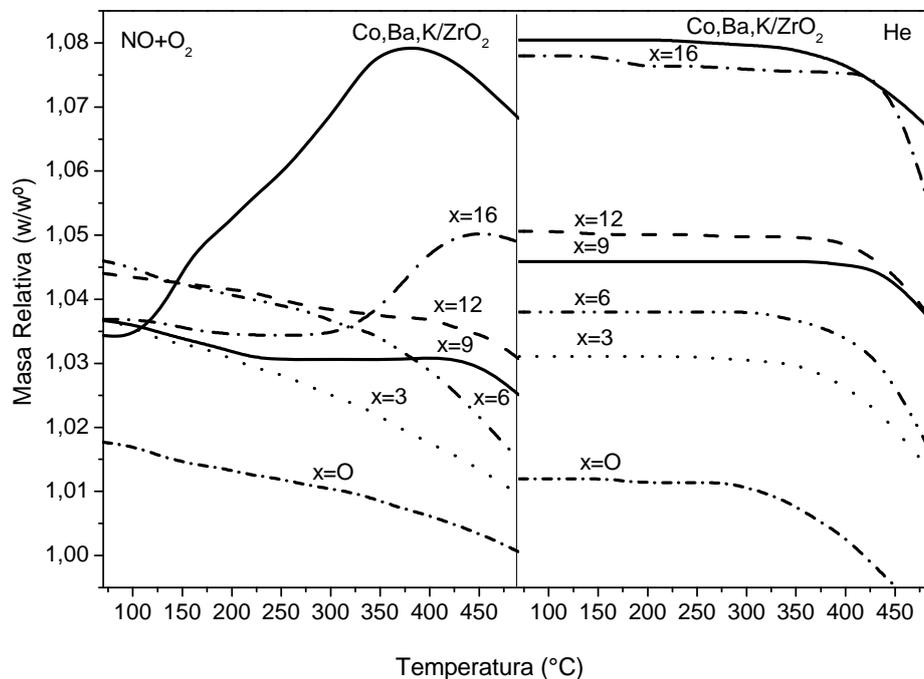


Figura 3.12: Adsorción de NO_x durante los experimentos en microbalanza, en los catalizadores helio) y lado derecho: atmósfera inerte (helio) para los catalizadores $Ba(x)/ZrO_2$ y $Co,Ba,K/ZrO_2$.

- 1) Tratamiento en flujo de $NO + O_2$ diluido en He a temperatura programada hasta 490°C (lado izquierdo de la Figura 3.12).
- 2) Enfriamiento a 70 °C de la muestra en la misma corriente gaseosa (esta variación de peso no está representada en la Figura 3.12).
- 3) Calentamiento en flujo inerte (He) hasta 490 °C (lado derecho de la Figura 3.12).

De estas evaluaciones podemos inferir que el soporte adsorbe NO_2 a baja temperatura ($70\text{ }^\circ\text{C}$) debido al aumento de la masa (ordenada al origen >1 , curva $x=0$, Fig. 3.12). Esta evidencia se confirmó con el espectro IR del soporte en este punto del experimento, en el cual se detectó una señal intensa y aguda a 1385 cm^{-1} , específica de especies NO_3^- libres adsorbidas (Figura 3.7, espectro c). Estos nitratos adsorbidos no son estables con la temperatura ya que ocurre una pérdida de masa al calentar la muestra que se da en ambos lados de la Figura 3.12. Por ende, la inestabilidad es independiente de la atmósfera, oxidante ($\text{NO} + \text{O}_2$, lado izquierdo) o inerte (He , lado derecho). Estos resultados son consistentes con el análisis de FTIR, puesto que no se observó cambio alguno en el espectro IR del soporte luego del ensayo completo en microbalanza (Figura 3.7, espectro b).

En atmósfera oxidante los catalizadores $\text{Ba}(x)/\text{ZrO}_2$ ($x=3, 6, 9, 12$ y 16) y $\text{Co}(12),\text{Ba}(12),\text{K}(7)/\text{ZrO}_2$ poseen adsorciones relativas similares a baja temperatura ($70\text{ }^\circ\text{C}$). A mayor temperatura, sin embargo, los comportamientos se diferencian, pudiéndose definirse 3 grupos:

- i) Uno, compuesto por los catalizadores de menor contenido de Ba, $\text{Ba}(3)/\text{ZrO}_2$ y $\text{Ba}(6)/\text{ZrO}_2$, para los cuales lo adsorbido a baja temperatura, se desorbe parcialmente con el aumento de la temperatura y una fracción queda retenida luego del tratamiento, ya que la masa relativa al final del ensayo es mayor a 1.
- ii) El otro grupo, lo conforman los catalizadores $\text{Ba}(9)/\text{ZrO}_2$ y $\text{Ba}(12)/\text{ZrO}_2$, que presentan una mayor capacidad de retención de las especies adsorbidas.
- iii) El último grupo conformado por los sólidos con igual contenido de Ba, $\text{Ba}(16)/\text{ZrO}_2$ y $\text{Co}(12),\text{Ba}(16),\text{K}(7)/\text{ZrO}_2$, tienen un comportamiento contrario a los grupos anteriores, adsorbiendo y aumentando su masa a temperaturas mayores, desde $325\text{ }^\circ\text{C}$ para $\text{Ba}(16)/\text{ZrO}_2$ y desde $100\text{ }^\circ\text{C}$ para $\text{Co}(12),\text{Ba}(16),\text{K}(7)/\text{ZrO}_2$. Asimismo, en ambos casos se presenta una inestabilidad de las especies adsorbidas, desde los $450\text{ }^\circ\text{C}$ para $\text{Ba}(16)/\text{ZrO}_2$ y desde los $350\text{ }^\circ\text{C}$ para $\text{Co}(12),\text{Ba}(16),\text{K}(7)/\text{ZrO}_2$. Además, se infiere que las ganancias en masas finales de catalizadores que contienen solo Ba, van de menor a mayor de acuerdo a la carga de bario y en el caso del catalizador

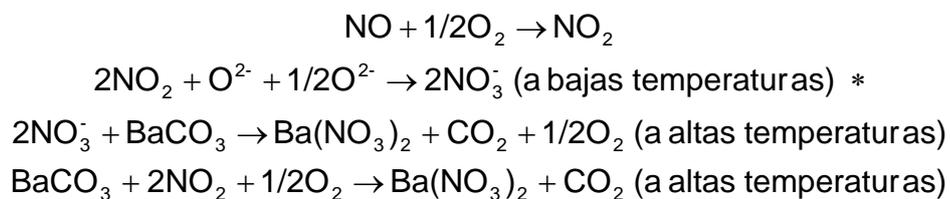
Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂, el mayor incremento puede deberse a la contribución de adsorción por parte de los otros metales y no solamente por parte del bario.

Aún cuando la capacidad de almacenaje de NO_x de estos materiales se ve reducida a mayores temperaturas como consecuencia de la inestabilidad parcial observada, este comportamiento resulta de interés, teniendo en cuenta que estas especies con una interacción superficial más débil pueden actuar como oxidante de las partículas de hollín a temperaturas moderadas y contribuir a que la combustión ocurra a temperaturas menores.

Cuando se analiza el comportamiento en atmósfera inerte de todos los catalizadores preparados, se concluye que la cantidad adsorbida durante el enfriamiento en corriente de NO + O₂ depende de la cantidad de bario (este valor corresponde al punto de partida para el calentamiento en He, lado derecho de la Figura 3.12). De igual manera todas las especies almacenadas sobre las distintas formulaciones poseen una estabilidad relativa similar, exhibiendo una descomposición parcial por encima de los 350°C-400°C.

De acuerdo a Eguchi y Kikuyama [6], a baja temperatura los NO_x pueden ser adsorbidos como especies NO₃⁻ en la superficie y/o difundir al interior de la partícula de la ZrO₂. Sin embargo, estas especies pueden desorberse a altas temperaturas en condiciones reductoras o reaccionar con el bario y dar Ba(NO₃)₂ masivo.

De acuerdo a los análisis de difracción de rayos X y FTIR, donde en los catalizadores luego del ensayo de adsorción en microbalanza se encuentran especies nitratos, pueden desarrollarse las siguientes reacciones como un posible mecanismo para la adsorción de NO_x.



* Estos nitratos son los que se adsorben sobre el óxido de ZrO_2 , como se pudo comprobar con los ensayos de microbalanza y análisis de FTIR, donde se observa una ganancia en peso para la primera técnica a $70\text{ }^\circ\text{C}$ (en corriente de $NO + O_2$) y la presencia de nitratos (NO_3^-) detectada con la segunda técnica.

La inestabilidad de los nitratos formados en el catalizador $Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO_2$ puede estar asociada a la presencia de cobalto, como se ha visto en otros sistemas tales como $Co,Ba,K/CeO_2$ [17], donde se detectó que la presencia de la perovskita $BaCoO_{2,93}$ podría ser la responsable de la inestabilidad de los nitratos debido a la formación de enlaces tipo nitro superficiales ($O-Ba--NO_2$), donde el NO_2 actúa como una base de Lewis.

Combustión de hollín:

Actividad Catalítica:

Relación hollín:catalizador:

El comportamiento catalítico del catalizador $Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO_2$ se representa en la Figura 3.13, donde se grafican los perfiles de la producción de CO_2 en

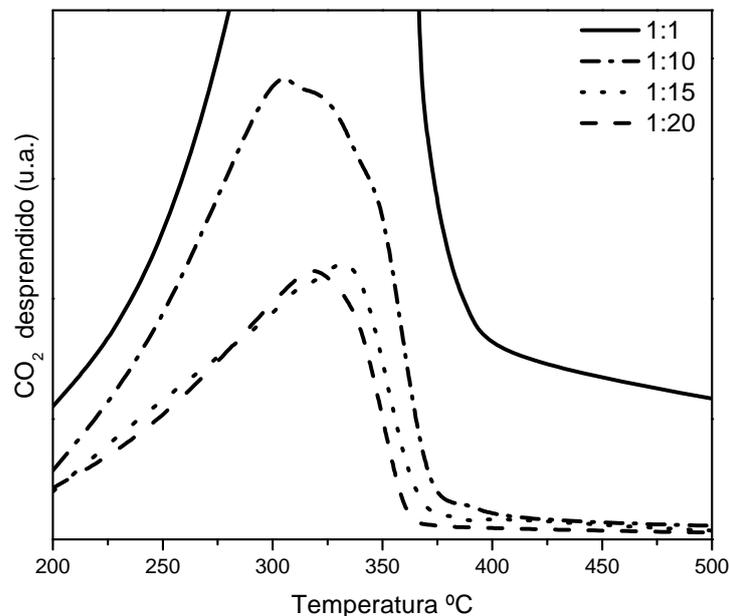


Figura 3.13: Efecto de la relación hollín:catalizador en la velocidad de combustión de hollín. Catalizador: $Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO_2$. Composición de la alimentación: $4\%NO + 18\%O_2$ (balance en He)

función de la temperatura de reacción para distintas relaciones hollín:catalizador (1:1, 1:10, 1:15 y 1:20). Se observa que el área bajo la curva varía y ésta es directamente proporcional a la cantidad de hollín presente en la mezcla. La temperatura de máxima velocidad de combustión varía desde 300 °C para las relaciones más bajas a 350 °C para la relación más alta 1:1.

Para una mejor comprensión del efecto de esta relación, se obtuvieron a partir de los perfiles de CO₂ producido para cada mezcla hollín-catalizador (Figura 3.13) la conversión a las diferentes temperaturas y se representaron en función de T (°C) en la Figura 3.14. Del análisis de estas curvas se concluye que para un amplio rango de relaciones hollín:catalizador, 1:20 a 1:10, la velocidad de combustión de hollín no se ve afectada, lo que sugiere que las limitaciones físicas son mínimas. Esto puede deberse a la gran movilidad del KNO₃ que favorece el contacto entre las partículas del hollín y del catalizador [12]. Sin embargo para la relación 1:1 se distingue que la curva está desplazada hacia mayores temperaturas. Esto es debido a que una cantidad mayor de hollín dificulta el encuentro de los gases de reacción, el hollín y el catalizador en un mismo punto (sitio activo).

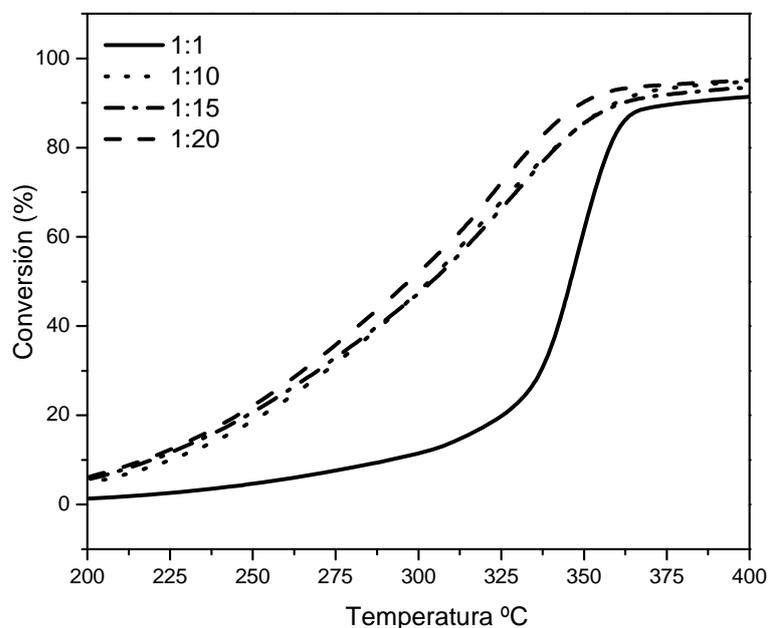


Figura 3.14: Efecto de la relación hollín:catalizador en la conversión de hollín, calculada a partir de los datos de la Figura 3.13.

Efecto de la concentración de NO en la corriente de reacción:

La Figura 3.15 muestra el efecto de la concentración de NO en la corriente de reacción, donde los distintos experimentos se realizaron con la misma relación hollín:catalizador (1:20), por lo que las áreas de las distintas curvas deberán ser parecidas. Teniendo en cuenta que el área bajo la curva es directamente proporcional al CO₂ evolucionado y este es directamente proporcional al hollín presente en la mezcla, la reproducibilidad de estas áreas será un indicativo de la reproducibilidad del método. Las áreas calculadas arrojan un promedio de $5,44 \cdot 10^6 \pm 6,3 \cdot 10^5$, es decir un error del 12%.

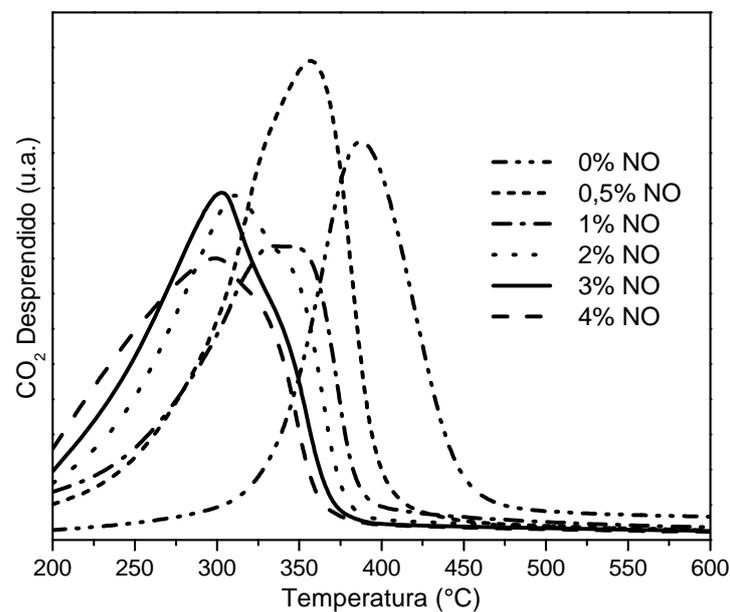


Figura 3.15: Efecto del % de NO en la velocidad de combustión de hollín. Catalizador: Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂. Relación hollín:catalizador 1:20. Composición de la alimentación: X %NO + 18%O₂ (balance en He).

De esta Figura también se infiere el efecto benéfico del NO, de acuerdo a lo reportado por otros autores [21], ya que cuanto mayor es la concentración de NO en la corriente de reacción, menor será la temperatura a la cual ocurre la máxima velocidad de combustión.

Con los datos de la Figura 3.15, se construyó la Figura 3.16, donde se muestran los datos de conversión de hollín en función de la temperatura. De esta manera se aprecia mejor esta disminución de la temperatura de máxima velocidad de combustión con el porcentaje de NO presentes en los gases de reacción. Las curvas se desplazan a menores temperaturas cuanto mayor es porcentaje NO como consecuencia de la

formación de NO₂ en la corriente de reacción que es un oxidante más eficaz que el O₂, además de favorecer la formación de especies NO₃⁻ superficiales, las cuales participan en el mecanismo de combustión potenciando el efecto catalítico [2,4,13].

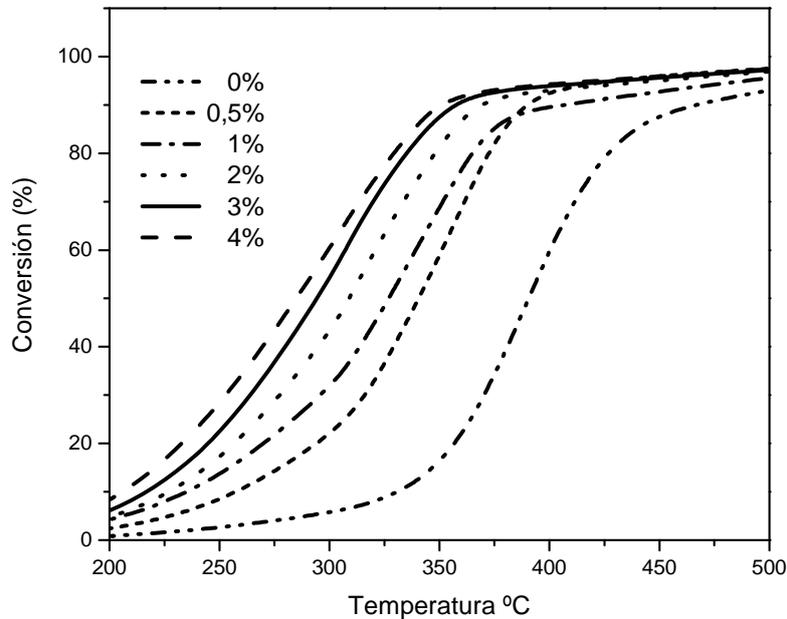
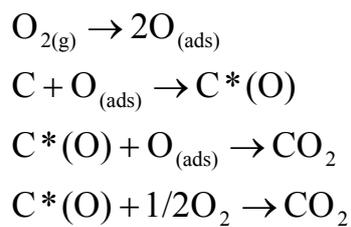
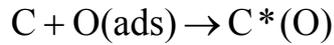


Figura 3.16: Efecto de la concentración de NO en la conversión de hollín, calculada a partir de los datos de la Figura 3.15.

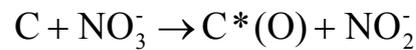
Shangguan y cols. [22] propusieron el siguiente mecanismo para el quemado del hollín en presencia de O₂:



Los mismos autores obtuvieron un orden de reacción de 0,5 para el O₂, que está de acuerdo con la adsorción disociativa. Cuando está el NO presente, los siguientes pasos deben ser considerados.



En nuestro caso, se debe considerar también la reacción entre el hollín y los nitratos superficiales [23], ya que en los estudios en microbalanza del catalizador Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂ en corriente de NO + O₂, se identificaron diferentes especies nitrato superficiales y masivas.



Más aún, contribuyen a esta etapa del mecanismo compuestos tipo nitrato, tales como KNO₃ [2,4,24].

Efecto de la concentración O₂ en la corriente de reacción:

En las Figuras 3.17 y 3.18 se muestran los resultados de los experimentos con diferentes concentraciones de O₂. En ellos se observa que la variación de la cantidad de O₂ no produce un efecto significativo en el valor de la temperatura de máxima velocidad de combustión.

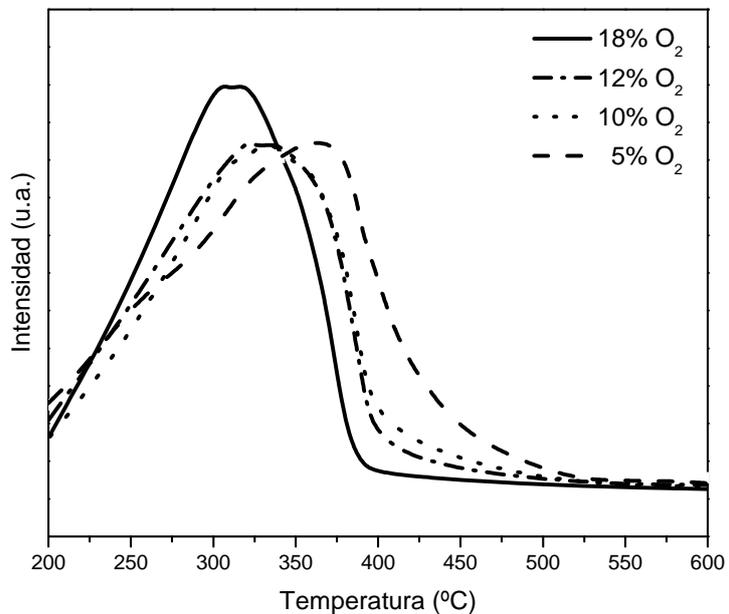


Figura 3.17: Efecto del porcentaje de O₂ en la velocidad de combustión de hollín. Catalizador: Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂. Relación hollín:catalizador 1:20. Composición de la alimentación: X %O₂ + 4%NO (balance en He).

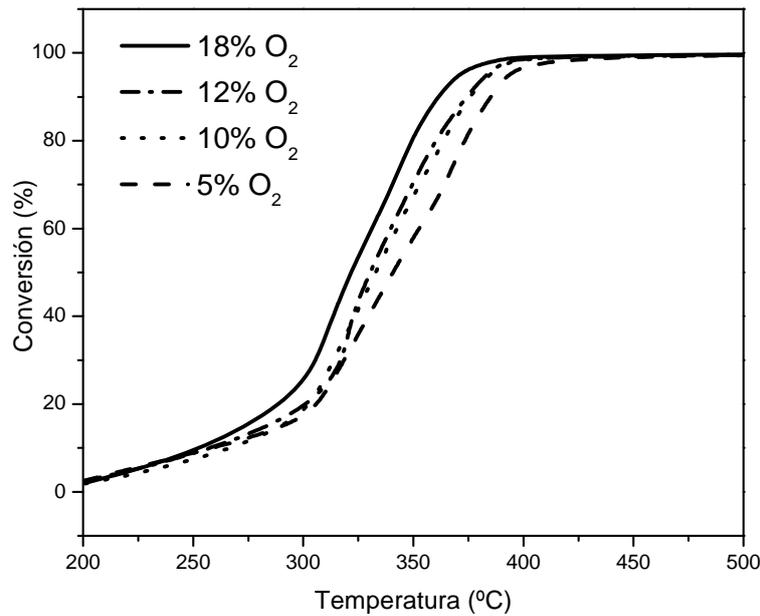


Figura 3.18: Efecto de la concentración de O₂ en la conversión de hollín, calculada a partir de los datos de la Figura 3.17.

Estudio cinético:

Con los datos de las Figuras 3.13 a la Figura 3.16 se realizó un estudio preliminar con el fin de dilucidar el orden de reacción con respecto al NO. La velocidad de combustión fue considerada de la siguiente manera:

$$r = kg(NO)^b(O_2)^c \quad (1)$$

Donde (NO) y (O₂) son las concentraciones de NO y O₂, respectivamente, y kg incluye la constante cinética global de la reacción y la funcionalidad con la masa de hollín.

El O₂ en la corriente gaseosa está en exceso, por ende su concentración se puede considerar constante durante cada experimento de TPO. Además, tomando puntos de estas gráficas a temperaturas bajas, donde la evolución de CO₂ es pequeña, lo que significa que la masa de hollín permanece prácticamente constante ($kg = \text{constante}$), se puede establecer una k' , donde $k' = kg(O_2)^c$, por lo que la ecuación 1 se reordena de la siguiente manera:

$$r = k'(NO)^b \quad (2)$$

Se define la velocidad de reacción como la derivada del número de moles de hollín con respecto al tiempo:

$$\frac{dnC}{dt} = r \quad (3)$$

Considerando que los moles de hollín evolucionados a diferentes tiempos se pueden determinar como:

$$nC = \int_0^t F(CO_2) dt \quad (4)$$

Donde F es el flujo total en mol/cm³ y (CO₂) es la concentración de CO₂ en mol/cm³, la ecuación 4 también se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{dnC}{dt} = F(CO_2) \quad (5)$$

Igualando las ecuaciones 3 y 5, se obtiene la siguiente ecuación:

$$r = k'(NO)^b = F(CO_2) \quad (6)$$

Por lo tanto:

$$\ln r = \ln k' + b \ln(NO) \quad (7)$$

$$\ln r = \ln[F(CO_2)] \quad (8)$$

Entonces, graficando el logaritmo natural de la velocidad de reacción, calculada como la concentración de CO_2 (determinada a partir de los análisis cromatográficos) multiplicada por el flujo total, en función del logaritmo natural de la concentración de NO , se obtiene con la ordenada al origen, k' y con la pendiente, el orden de reacción aparente para el NO : b .

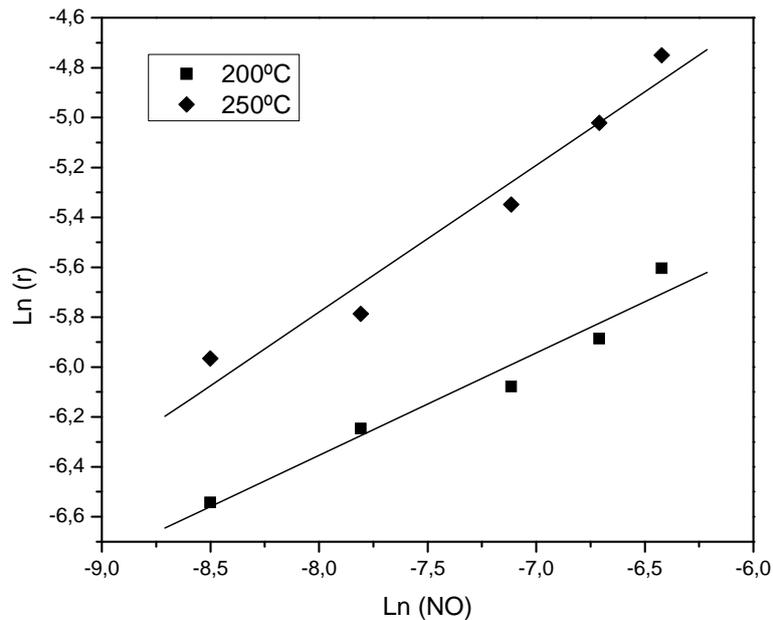


Figura 3.19: Gráficos cinéticos para calcular el orden de reacción con respecto al NO , con los datos de la Figura 3.16.

En la Figura 3.19 se muestra el gráfico de $\ln r$ en función del $\ln(\text{NO})$ para dos temperaturas diferentes, “ b ” arrojó valores de 0,41 para 200 °C y de 0,59 para 250 °C, respectivamente. A partir de k' y considerando que se cumple la ley de Arrhenius, se obtuvo una energía de activación aparente, $E_a=19,6$ kcal/mol.

3.4) Conclusiones

La combinación de BaCO_3 y ZrO_2 en el mismo catalizador incrementa el rango de temperatura en que el sólido es efectivo en la adsorción y almacenamiento de NO_x . A baja temperatura (desde temperatura ambiente hasta los 300 °C), la interacción NO_x - ZrO_2 prevalece, mientras que a altas temperaturas se forma $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. La incorporación de Co y K promueve la actividad de combustión de hollín, debido a las propiedades

redox del cobalto y a la movilidad del potasio, que favorece el contacto hollín-catalizador. La temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín es cercana a los 350 °C, valor muy próximo a la temperatura de salida de los gases de escape de un motor diesel, lo cual implica la potencialidad del sistema catalítico en estudio.

El catalizador es capaz de eliminar simultáneamente ambos contaminantes. En este catalizador, el NO_x promueve la combustión de hollín, el orden de reacción es aproximadamente 0,5 con respecto al NO y la energía de activación es aproximadamente 20 kcal/mol.

El catalizador Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂ resultó un candidato interesante para su deposición sobre diferentes sustratos estructurados, por ejemplo: esponja de α -Al₂O₃, esponja de acero inoxidable (SS 314) y monolitos de cordierita.

De los estudios antes realizados se concluye que las condiciones en que se evaluarán los distintos catalizadores estructurados serán 18% O₂ y 0,1% ó 0% de NO, porcentaje debido a que la cantidad de NO presente en los gases de escape de los motores diesel es cercana a 1000 ppm ó 0,1%. Otra de las variables de estudio será la cantidad de hollín depositada en la muestra, ya que como se vio en este Capítulo, esta afecta notablemente el desempeño del catalizador.

3.5) Referencias

- [1] I. Atribak, I. Such-Basáñez, A. Bueno-López, A. García-García, J. Catal. 250 (2007) 75.
- [2] I.D. Lick, A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 3834.
- [3] H. Laversin, D. Courcot, E. Zhilinskaya, R. Cousin, A. Aboukaïs, J. Catal. 241 (2006) 456.
- [4] A.L. Carrascull, I.D. Lick, E.N. Ponzi, M.I. Ponzi, Catal. Comm 4 (2003) 124.
- [5] A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 692.
- [6] K. Eguchi, S. Kikuyama, Catal. Surv. Jpn. 6 (2002) 55.
- [7] M. Piacentini, M. Maciejewski, A. Baiker, Appl. Catal. B: Environmental 72 (2007) 105.
- [8] G. Mul, W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B: Environmental 17 (1998) 205.
- [9] P.G. Harrinson, I.K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, M. Céspedes, E.E. Miró, M.A. Ulla, Chem. Eng. J. 95 (2003) 47.
- [10] G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp, J.A. Moulijn, J. Catal. 179 (1998) 258.
- [11] http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_nitrate
- [12] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, Appl. Catal. A: General 314 (2006) 81.
- [13] A. Carrascull, I.D. Lick, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, React. Kinet. Catal. Lett. 94 (2008) 91.
- [14] Y. Wang, W.Y. Huang, Y. Chun, J.R. Xia, J.H. Zhu, Chem. Mater. 13 (2001) 670.
- [15] S. Chang, R. Doong, Chem. Mater. 17 (2005) 4837-4844.
- [16] F.A. Miller, in: D.W. Mayo, F.A. Miller, R.W. Hannah (Eds.), "Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra", Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2003, pp. 297-354.
- [17] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, J. Catal. 220 (2003) 424.
- [18] F.A. Miller, C.H. Wilkins, Anal. Chem. 24 (1952) 1253.

-
- [19] H. Song, L. Zhang, R.B. Watson, D. Braden, U.S. Ozkan, *Catal. Today* 129 (2007) 246.
- [20] E.I. Ross-Medgaarden, W.V. Knowles, T. Kim, M.S. Wong, W. Zhou, C.J. Kiely, I.E. Wachs, *J. Catal.* 256 (2008) 108.
- [21] A. Setiabudi, M. Makke, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environmental* 42 (2003) 35.
- [22] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. D: 12* (1997) 237.
- [23] V.G. Milt, M.L. Pisarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Appl. Catal. B: Environmental* 41 (2003) 397.
- [24] S. Mosconi, I.D. Lick, A. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, *Catal. Comm.* 8 (2003) 1755.

Capítulo 4

Co, Ba, K/ZrO₂ sobre esponja de α -Al₂O₃

4) CO,BA,K/ZRO₂-ESPONJA DE α -AL₂O₃

4.1) Introducción

El uso de las esponjas cerámicas en los procesos industriales es amplio y variado, pudiéndose mencionar:

- i) Filtración de metales fundidos, debido a que estos sustratos cerámicos presentan elevado punto de fusión y una alta estabilidad química [1].
- ii) Filtración de partículas sólidas en diferentes tipo de corrientes gaseosas y líquidas [2].
- iii) Empleo como sustrato para producir catalizadores estructurados [3]. El tipo de geometría estructural y los materiales constitutivos de estas esponjas le confieren propiedades apropiadas para la incorporación de cubrimientos catalíticos, que junto con la fluidodinámica y la transferencia de masa y energía del sistema resultante presenta interesantes ventajas para determinados procesos catalíticos.

Las dos propiedades de las esponjas de mayor interés para la aplicación que se desarrolla en este Capítulo, son: su capacidad para filtrar sólidos en una corriente gaseosa y su estructura geométrica, sobre la cual se pueden producir películas de materiales catalíticos. Esto permite preparar un filtro del material particulado producido en la combustión de diesel, que pueda regenerarse de forma automática. A medida que las partículas de hollín queden retenidas en el filtro, pueden reaccionar con el O₂ remanente en la corriente y el NO producido en el proceso de combustión. Esta oxidación es activada por el catalizador depositado en la superficie de la esponja y por la temperatura de los gases de salida.

El cubrimiento del soporte (esponja) y la deposición sobre el mismo de los componentes activos puede llevarse a cabo por diferentes métodos, como se mencionó en el Capítulo 1 [4]. La elección del método más apropiado y factible de realizar depende del tipo de sustrato y del material a depositar. Se seleccionó como sustrato

cerámico a la esponja α -Al₂O₃ (65 ppi) por su bajo precio, fácil disponibilidad y su buena efectividad como filtro catalítico de hollín [5,6,7,8]. A su vez, el soporte de la formulación catalítica elegida es ZrO₂. Dentro de este marco, la generación de una capa de ZrO₂ sobre la esponja de α -Al₂O₃ puede efectuarse por:

- i) “Washcoating”, que consiste en la inmersión del sustrato en una suspensión de partículas de ZrO₂ [9,10] y su posterior secado y calcinación.
- ii) “Sol – gel”, similar al procedimiento anterior, pero el medio de inmersión consiste en soluciones tipo sol-gel [11].
- iii) El uso de sales precursoras tipo nitrato que contengan el catión de interés, luego el nitrato se descompone por un tratamiento de calcinación y se obtiene así, una capa del óxido [12,13].

La incorporación de los componentes activos puede realizarse en forma simultánea con la producción de la capa del óxido soporte, incorporándolos a la suspensión o por impregnación en etapas posteriores. La duración de este último proceso es mayor pero se pueden controlar mejor las variables involucradas.

Este Capítulo comprende la obtención, la caracterización fisicoquímica y morfológica y el análisis del comportamiento catalítico de cubrimientos de Co,Ba,K/ZrO₂ sobre las paredes de una esponja α -Al₂O₃ y su comparación con dicha formulación catalítica en polvo (desarrollada en el Capítulo 3). Incluye además, el estudio sobre el método adecuado y reproducible para incorporar el hollín en el catalizador estructurado para su posterior evaluación catalítica.

Antes de comenzar con la descripción de los diferentes pasos, será conveniente definir algunos términos y nomenclatura que se usan en este Capítulo:

- **Sustrato Estructurado:** Se llama así a la esponja de α -Al₂O₃.
- **Soporte Estructurado:** ZrO₂-Esp. Se define a la esponja de α -Al₂O₃ recubierta con una capa de ZrO₂
- **Catalizador Estructurado:** Co,Ba,K/ZrO₂-Esp. Corresponde al sistema formado por la esponja de α -Al₂O₃ y el cubrimiento del catalizador Co,Ba,K/ZrO₂ producido sobre sus paredes.

4.2) Parte experimental

4.2.1) Preparación del catalizador

Acondicionamiento del Soporte:

A fin de acondicionar el soporte para los posteriores tratamientos se realizaron dos lavados consecutivos en un baño ultrasónico de 30 minutos de duración cada uno, el primero en agua destilada y el segundo en acetona y al terminar este lavado, se dejó secar toda la noche en estufa a 130 °C. Esto se realizó para eliminar cualquier material orgánico o inorgánico que hubiera quedado en la superficie de la esponja durante su fabricación y posterior manipulación.

Deposición de la capa de ZrO₂:

En este trabajo se usó una suspensión coloidal de nanopartículas de ZrO₂ y la técnica de “washcoating” para generar la capa de ZrO₂, ya que el método resulta ser económico y de fácil implementación. La deposición consistió en la inmersión de la esponja en la suspensión coloidal de ZrO₂ y posteriormente se eliminó el exceso de suspensión con un flujo de aire (Fig. 2.3), para luego secar a 130 °C por 12 h y calcinar finalmente a 700 °C durante 2 h, con una rampa de calentamiento de 1,25 °C/min.

Incorporación de los metales activos:

Para incorporar los metales activos del catalizador al soporte estructurado se eligió la co-incorporación, de la misma manera que se realizó en los catalizadores en polvo presentados en el Capítulo 3. Es decir, adicionar todos los metales al mismo tiempo y no de manera secuencial.

Como se describió en el Capítulo 2, la impregnación húmeda tradicional no es aplicable en estos sistemas estructurados, por lo que se decidió realizar impregnaciones sucesivas a partir de una solución que contuviera los cationes de interés. Las concentraciones de estos elementos en la solución final debieron ser tales que se evitara la precipitación de alguno de ellos. Por consiguiente, se decidió trabajar con soluciones diluidas y con una relación molar entre cada metal igual a la utilizada en la

impregnación de los catalizadores en polvo. La formulación de estos últimos es Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂, donde el número entre paréntesis indica el % en peso del metal en relación al soporte (ZrO₂), por lo que la composición molar de los metales activos en el catalizador es: Co: 40,8 %, Ba: 23,3 % y K: 35,9 %. Por esto y considerando que cuando se sumerja el soporte estructurado en la solución que contiene todos los metales no habrá una absorción competitiva, se preparó una solución mixta de Co, Ba y K, partiendo de las sales Co(Ac)₂, Ba(Ac)₂ y KNO₃, de tal modo que las relaciones molares Co/Ba y K/Ba fueran 1,75 y 1,54, respectivamente (ver más detalles en el Capítulo 2).

Para la incorporación de los metales se realizaron 10 ciclos de inmersión del sustrato estructurado en la solución, soplado con aire para eliminar el exceso de solución, secado en estufa durante 12 h a 130 °C y calcinación a 500 °C durante 2 h.

4.2.2) Caracterización fisicoquímica y morfológica

Con el fin de analizar y optimizar cada una de las etapas en la preparación del catalizador estructurado, se ha usado una batería de técnicas para el estudio químico, físico y morfológico del sustrato estructurado, del soporte estructurado y del catalizador estructurado. El estudio morfológico y de distribución de los diferentes componentes en el cubrimiento se realizó por Microscopía de barrido electrónico (SEM) y por Dispersión de Energía de Rayos X (EDX). La identificación de fases y transformaciones de las mismas por los diferentes tratamientos se llevó a cabo por medio de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Además, teniendo en cuenta el uso final de este catalizador en el caño de escape de un motor, se realizaron estudios de estabilidad mecánica en baño ultrasónico.

4.2.3) Evaluación Catalítica

Con la finalidad de estudiar el catalizador estructurado como un filtro capaz de atrapar y quemar catalíticamente el hollín y teniendo en cuenta el tipo de estructura catalítica que se obtiene y los análisis realizados en el Capítulo 3, se optó por estudiar la influencia de dos variables del sistema de combustión: la cantidad de hollín y la concentración de NO presente en los gases de alimentación del reactor.

Las condiciones de operación seleccionadas son: flujo total de alimentación 20 ml/min y composición: 18 % O₂ y 0,1 % (1000 ppm) NO (Balance en Helio). El hollín fue impregnado a partir de una suspensión de 600, 1500 y 6000 ppm en n-hexano.

4.3) Resultados y discusión

4.3.1) Obtención del catalizador estructurado: Co,Ba,K/ZrO₂-Esp

En la Figura 4.1 se muestran las variaciones de peso antes y después de calcinar a 700 °C que tuvieron tres trozos de esponja durante la etapa obtención de la capa de ZrO₂ (soporte estructurado). Considerando las características de la esponja cerámica y la heterogeneidad en cuanto a la distribución de huecos, se puede considerar que el método de deposición de la capa de ZrO₂ sobre la misma es reproducible. Asimismo, previo a la calcinación, la ganancia en peso es de alrededor del 16%, no obstante, el tratamiento posterior a 700 °C conduce a un valor menor al 10%. Esto se debe a la pérdida de agua retenida en la película y a la combustión del agente estabilizador de la solución coloidal: ácido acético.

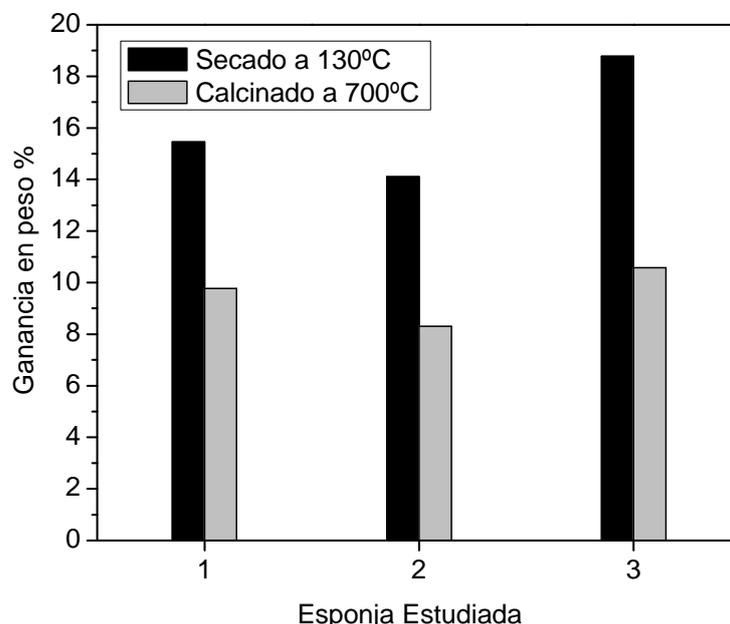


Figura 4.1: Ganancia en peso del sustrato estructurado durante la deposición de la capa de ZrO₂ antes y después de la etapa de calcinación.

En la Figura 4.2 se observan los cambios de peso de dos esponjas durante los diferentes ciclos de incorporación de los metales activos. Se remarca que la ganancia en peso fue prácticamente constante, infiriéndose que no ocurre una redisolución

significativa de los componentes depositados durante las impregnaciones consecutivas. La ganancia en peso final luego de los 10 ciclos fue próxima al 5%.

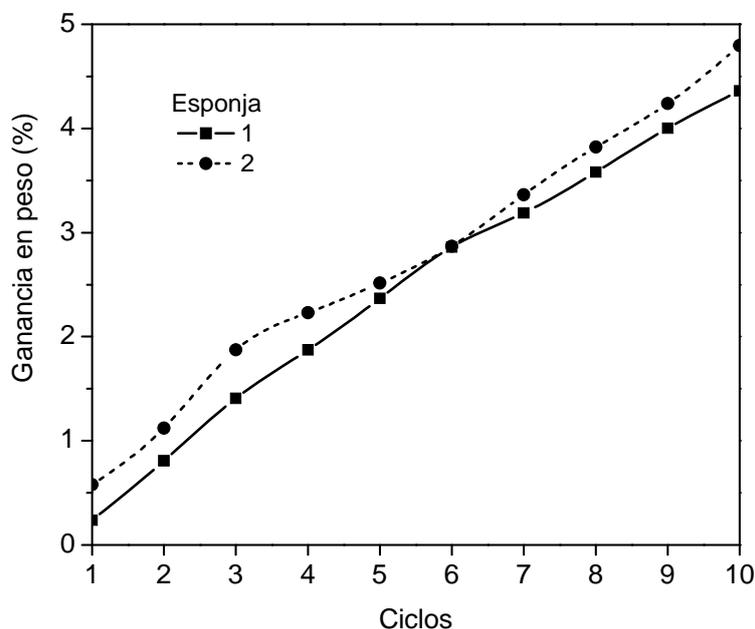


Figura 4.2: Ganancia en peso de 2 esponjas durante la incorporación de los metales activos.

4.3.2) Resumen de los cambios en peso en las diferentes etapas

En la Tabla 4.1 se muestra un resumen de las etapas de preparación del catalizador estructurado, con los porcentajes en peso ganados en cada etapa de la misma y las masas iniciales de cada trozo de esponja utilizados.

Tabla 4.1: Cambios en peso durante la preparación del catalizador estructurado

Preparación	Peso inicial de la esponja, (g) (i)	Peso de la esponja + capa de ZrO ₂ (ZrO ₂ -Esp), calcinada a 700°C, (g) (ii)	Ganancia en peso de ZrO ₂ (%) ^(a)	Peso de la esponja + capa de ZrO ₂ + cationes (Co,Ba,K-ZrO ₂ -Esp), calcinada a 500°C, (g) (iii)	Porcentaje en peso de los cationes (%) ^(b)
1	0,2692	0,2955	9,77	0,3085	4,40
2	0,2530	0,2740	8,30	0,2864	4,53
3	0,1635	0,1808	10,58	(c)	(c)

(a) Porcentaje en peso con respecto a la esponja ((ii-i)/i)*100.

(b) Porcentaje en peso con respecto a la ZrO₂-Esp ((iii-ii)/ii)*100.

(c) Esos valores no pudieron ser medidos a causa de que el soporte estructurado se rompió durante la deposición de cationes.

En ella se puede apreciar la reproducibilidad de ambos pasos en la preparación del catalizador (deposición de la capa de ZrO₂ e incorporación de los metales activos.)

4.3.3) Caracterización morfológica

Sustrato Estructurado:

El soporte estructurado utilizado corresponde a una esponja de poros abiertos de α -Al₂O₃ de 65ppi (poros por pulgada). En la Figura 4.3 se observa una serie de 4 micrografías del sustrato estructurado. Como se muestra en esta Figura, la esponja está formada por poros abiertos e interconectados, siendo los mismos aproximadamente esféricos. La superficie de la esponja es irregular y con poros del tamaño de 1 μ m, lo cual beneficia el anclaje de la futura capa de ZrO₂.

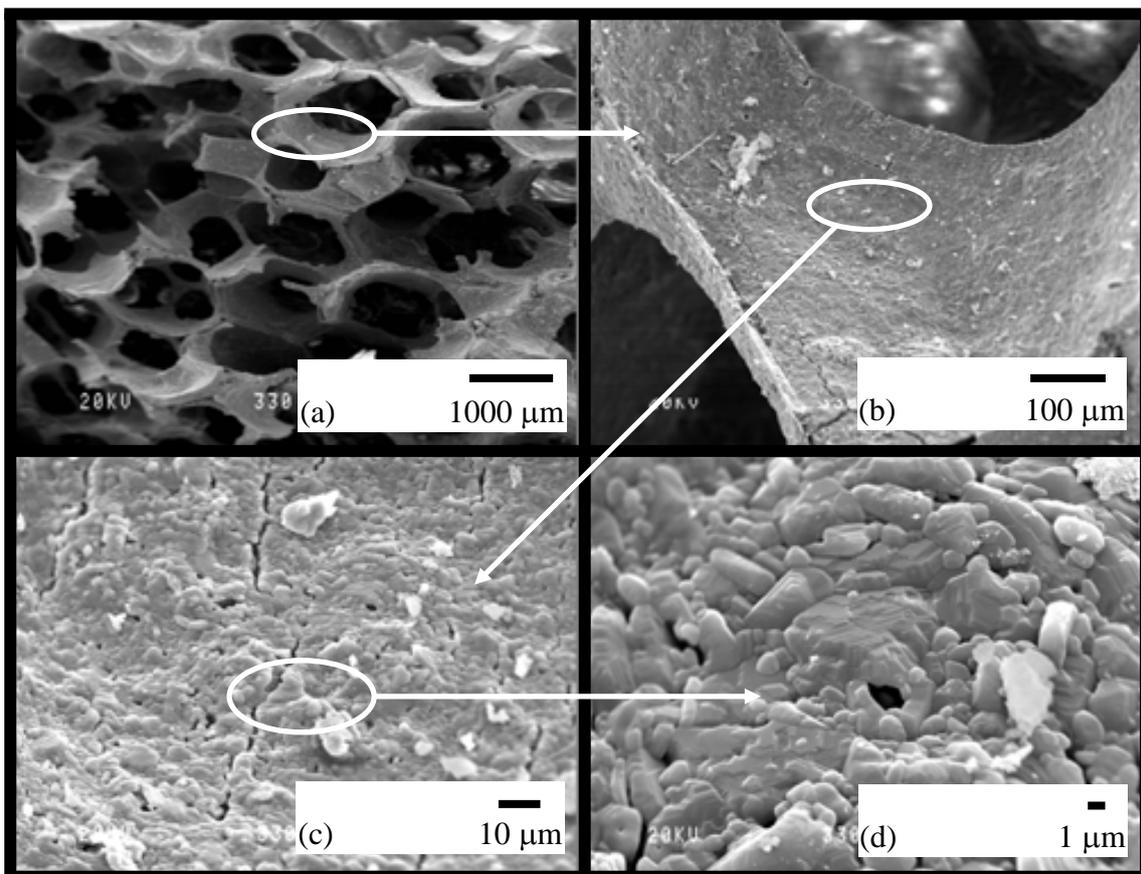


Figura 4.3: Morfología de las paredes de la esponja de α -Al₂O₃ de 65 ppi (sustrato estructurado).
Magnificación: a- x20, b- x180, c- x1000 y d- x4000.

Soporte Estructurado:

La morfología de diferentes áreas de la capa de ZrO₂ depositada sobre la superficie de la esponja de α -Al₂O₃ y calcinada a 700°C se presenta en la Figura 4.4. Se observa que esta capa no es totalmente continua, presentando grietas y mosaicos. Las grietas están interconectadas en toda la superficie y poseen un ancho promedio de 8 μ m. Este tipo de morfología de grietas y mosaicos no es homogénea, existiendo lugares sobre la superficie de la esponja con mayor concentración de grietas con respecto a otras zonas. Como se describirá más adelante, la adhesión de la capa de ZrO₂ presenta buenos resultados aunque estén presentes estas grietas.

Debe recordarse que la remoción del solvente involucra una combinación de procesos de transferencia de masa y energía, lo cual puede influir en la producción de las grietas en la capa de ZrO₂. Asimismo, contribuye a la formación de estas grietas, la contracción propia de las partículas de ZrO₂. Esto se debería a que dichas partículas se encuentran en una fracción importante como Zr(OH)_x en la solución coloidal [13]. Este tipo de contracciones por deshidratación del hidróxido se ha reportado para películas de MoO_x [14].

Para poder dilucidar el por qué de la aparición de estas grietas, se decidió estudiar la morfología de la capa de ZrO₂ obtenida luego de tres tratamientos: i) secado a temperatura ambiente por 12 h (Figura 4.5), ii) secado a 130 °C durante 12 h (Figura 4.6) y finalmente iii) luego de una calcinación a 500 °C durante 4 h (Figura 4.7) y se compararon con la morfología de la capa producida al calcinar a 700 °C (Figura 4.4). De acuerdo a esta secuencia de figuras, las grietas interconectadas y los mosaicos están en todos los estadios, pero van aumentando a medida que aumenta la temperatura del tratamiento, lo que sugiere que la contracción de los mosaicos se incrementa durante el ciclo de secado-calcinación. Se optó por la temperatura de 700 °C por 2 h, porque luego de la calcinación a 500 °C por 4 h, el soporte estructurado (ZrO₂-Esp) quedaba negro, evidenciando la presencia de residuos carbonosos debido a la combustión parcial del ácido acético, que es el estabilizante de la suspensión.

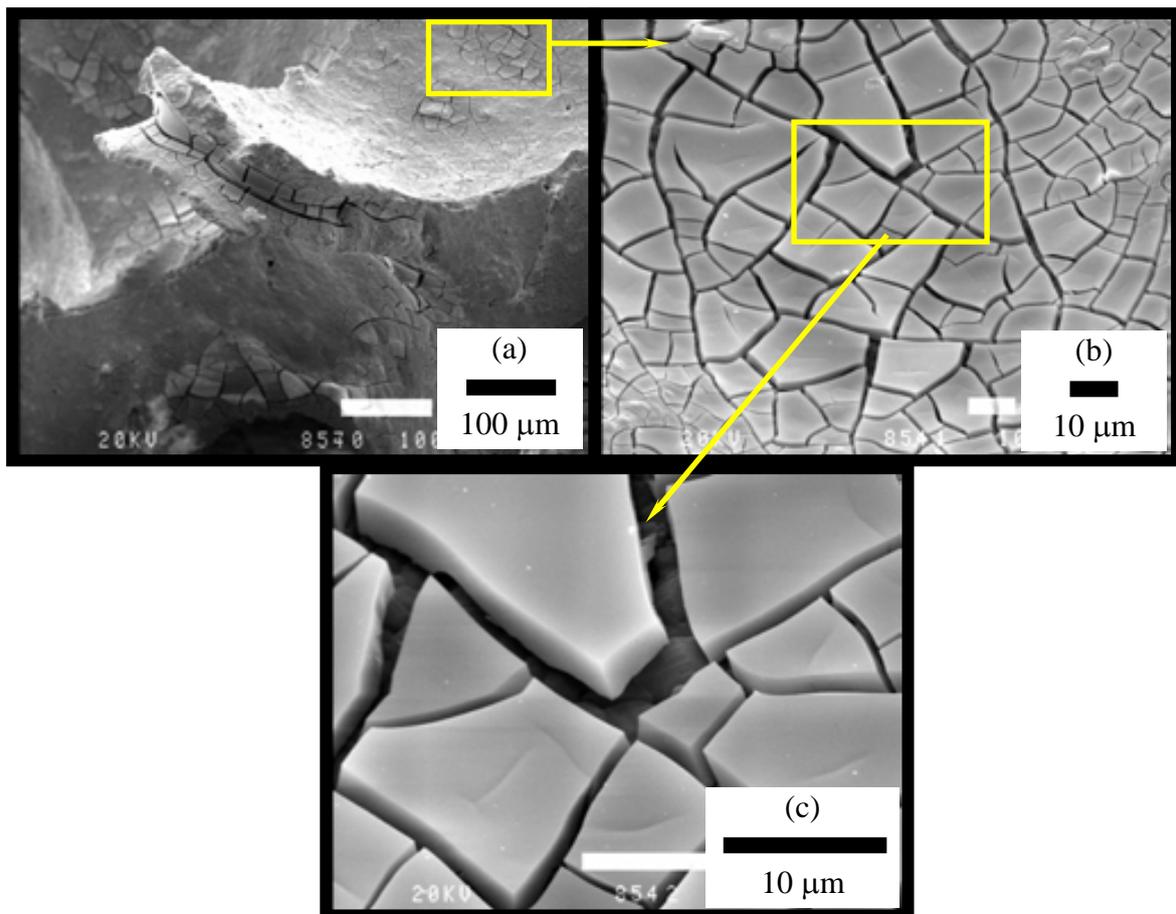


Figura 4. 5: Morfología de la superficie del soporte estructurado luego de 12 horas a temperatura ambiente después de la etapa de impregnación con la solución coloidal de ZrO₂.
a- x200, b- x1000 y c- x3600.

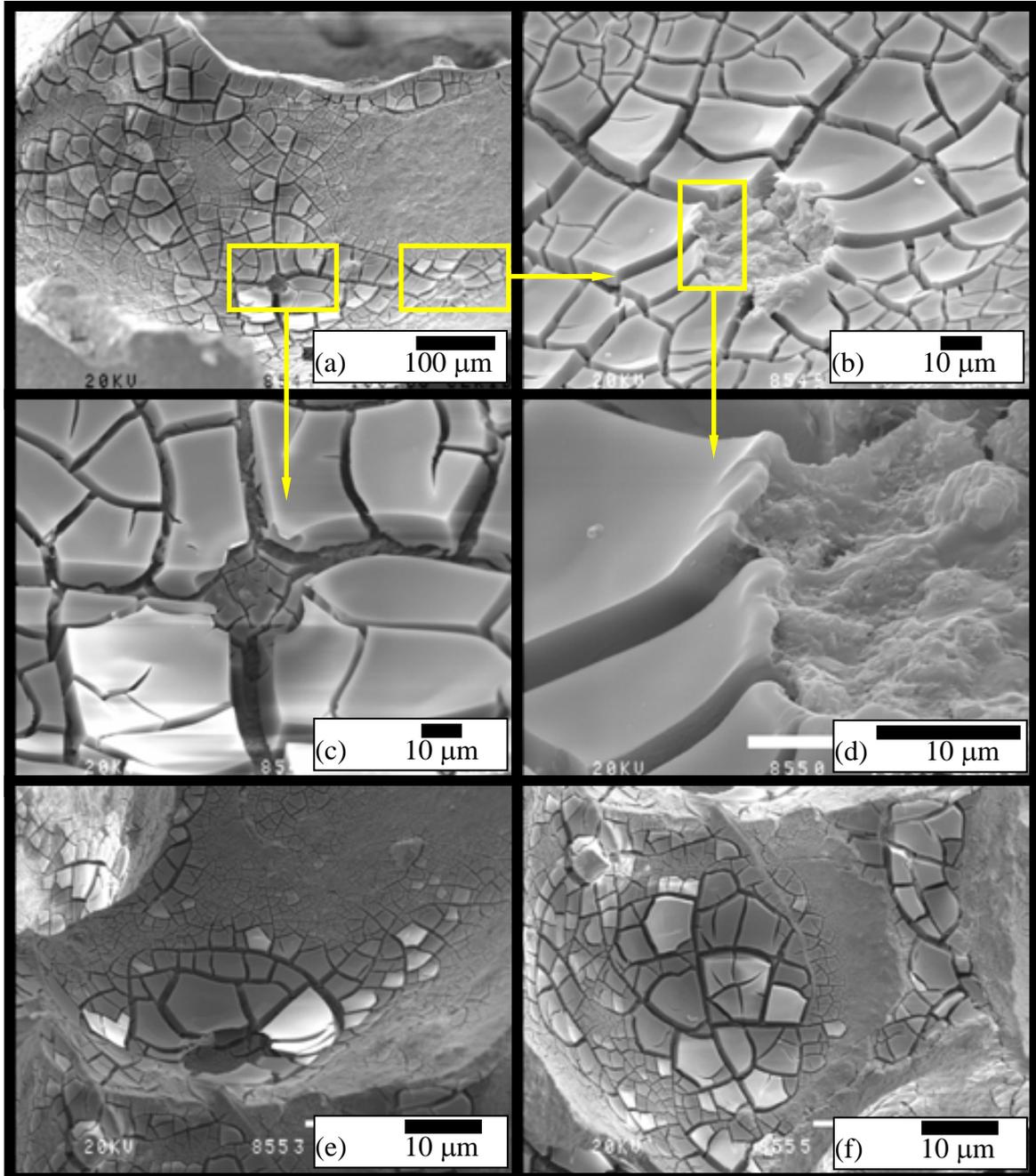


Figura 4.6 Morfología de la superficie del soporte estructurado luego de 12 horas a 130 °C después de la etapa de impregnación con la solución coloidal de ZrO₂: a- x200, b- x1000, c- x1000, d- x1600, e- x200 y f- x200.

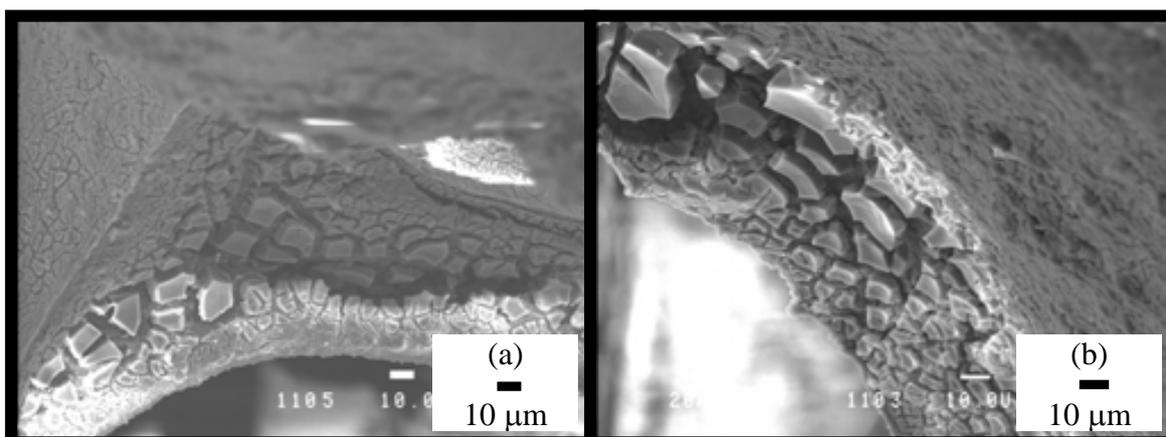


Figura 4.7: Aspectos morfológicos de la superficie del soporte estructurado luego de la calcinación por 4 horas a 500°C después de la etapa de impregnación con la solución coloidal de ZrO₂: a- x540 y b- x720.

Catalizador Estructurado:

Las micrografías SEM de la Figura 4.8 muestran la superficie del catalizador estructurado. En ellas se observa que los metales activos se depositan en la superficie de todo el soporte estructurado ZrO₂-Esp, formando una capa que copia la superficie de dicho soporte. El aspecto morfológico del cubrimiento, en general, no es homogéneo, como se evidencia al examinar la secuencia de micrografías de dos sectores diferentes de un mismo catalizador estructurado (Figura 4.8). Esto se debe a la naturaleza totalmente azarosa de la superficie de la esponja, que conlleva a que el proceso de evaporación del solvente sea diferente, dependiendo entre otros aspectos de la concavidad de la superficie. También hay que remarcar que luego de 10 calcinaciones a 500 °C por 2 h, el tamaño de las grietas no aumenta apreciablemente en comparación con el soporte estructurado calcinado a 700 °C, lo que indica una buena interacción de la capa de ZrO₂ con la superficie de la esponja [15]. Esto se suma a que la deposición de los metales activos forma una capa que copia la superficie, anclando aun más los mosaicos, esto posibilitaría una resistencia mecánica mayor, situación que se vio reflejada en el análisis de resistencia mecánica.

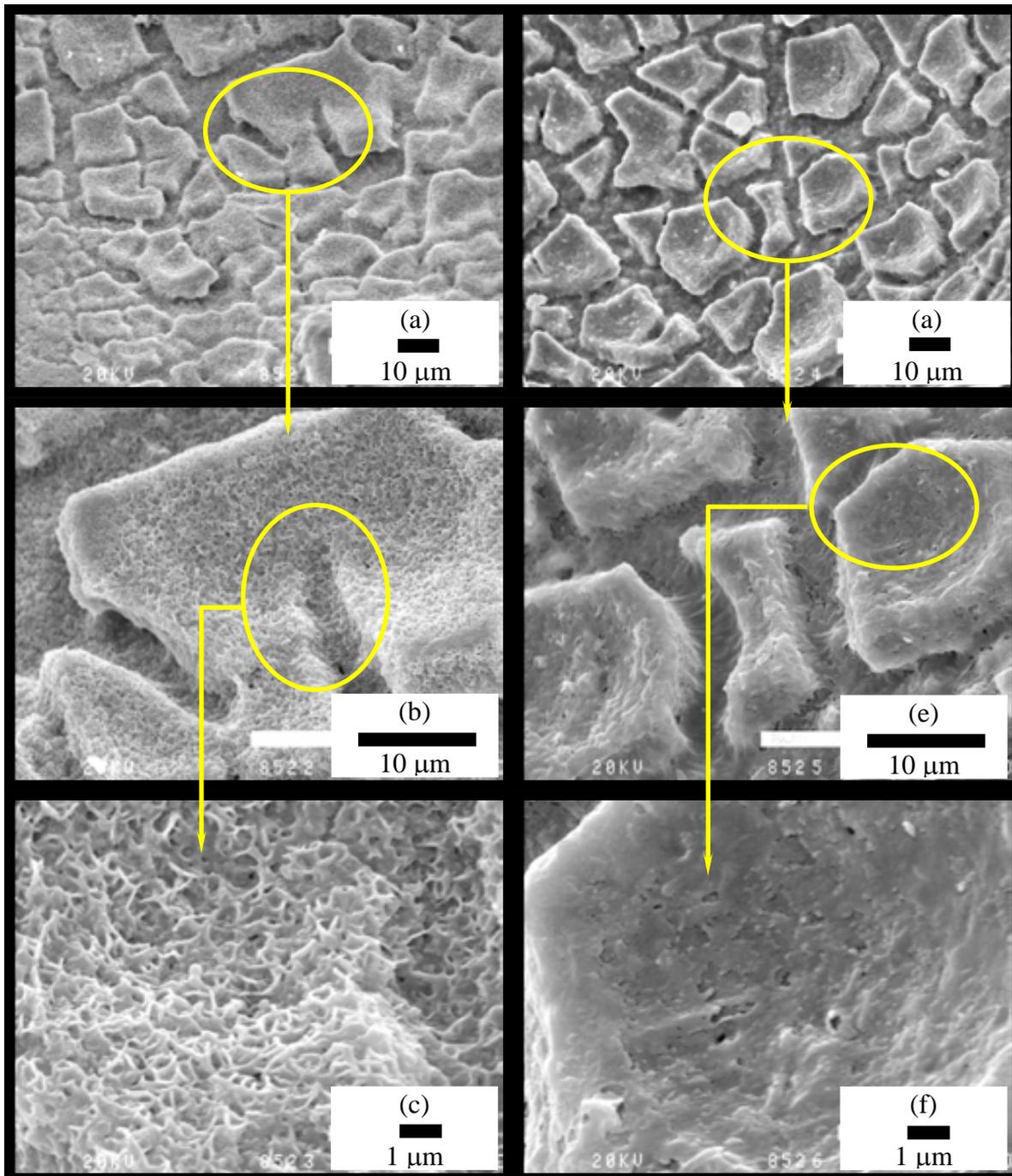


Figura 4.8: Morfología de la superficie del catalizador estructurado.
 a- x1000, b- x3000, c- x10000, d- x1000, e- x3000 y f- x10000.

4.3.4) Fases cristalinas y los diferentes componentes presentes

En la Figura 4.9 se muestran los difractogramas de rayos X del sustrato estructurado, del soporte estructurado y del catalizador estructurado. Del análisis del patrón de DRX de la esponja (Figura 4.9.a) se deduce que la fase cristalina mayoritaria es α -Al₂O₃ (PDF 46-1212), con contribución de dos fases minoritarias correspondientes a aluminosilicatos: Al₂SiO₅ (PDF 38-471) y Al₆Si₂O₁₃ (PDF 15-776). Sin embargo, en

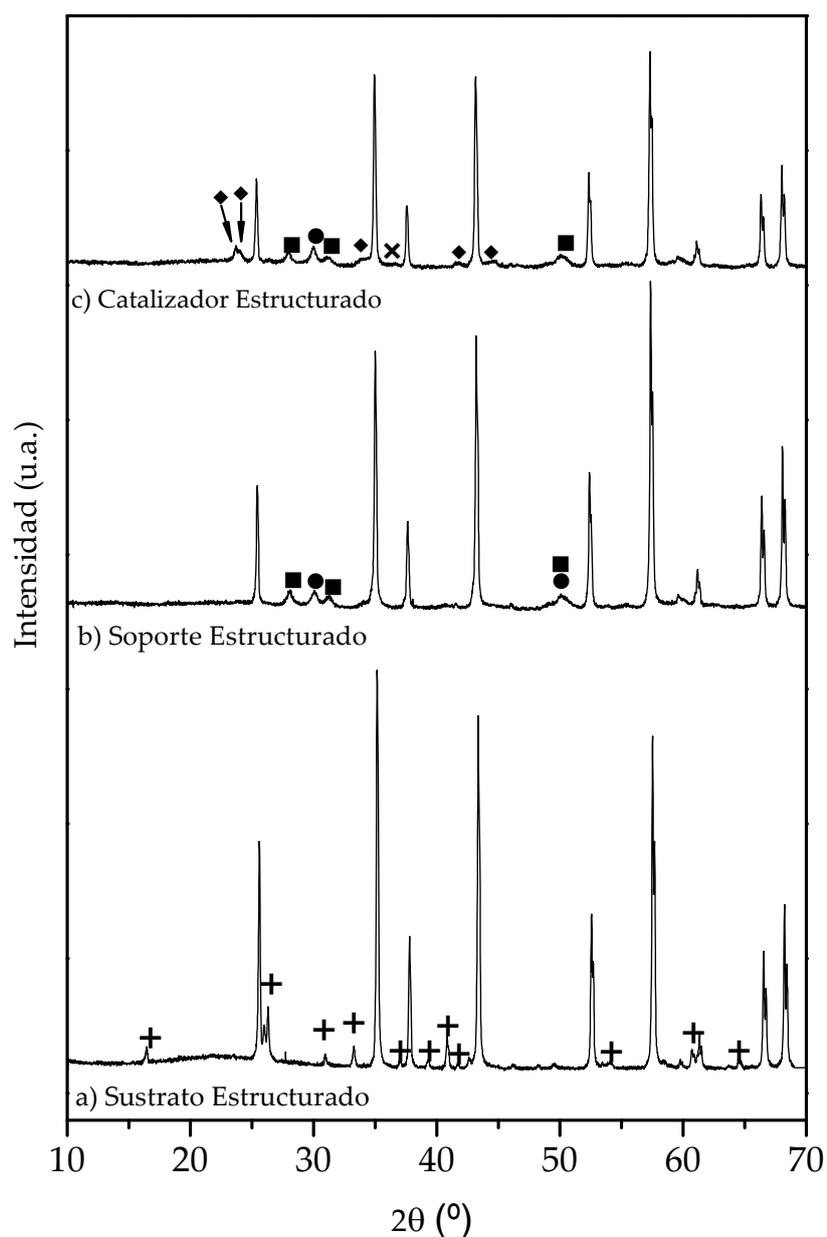


Figura 4.9: Difractogramas: a) del sustrato estructurado, b) del soporte estructurado y c) del catalizador estructurado. + Al₂SiO₅ y Al₆Si₂O₁₃, ■ ZrO₂ (Monoclínica), ● ZrO₂ (Tetragonal), ◆ BaCO₃ y × Co₃O₄. Los picos correspondientes a la α -Al₂O₃ no se marcan.

el difractograma de ZrO₂-Esp, es decir luego de producir la capa de ZrO₂, los picos asociados a los aluminosilicatos desaparecen (Figura 4. 9.b). Esto puede explicarse considerando que los Si⁴⁺ pueden pasar a formar parte de la red cristalina de la ZrO₂. Asimismo, la capa de ZrO₂ luego de la calcinación se encuentra bajo dos formas cristalinas: tetragonal (PDF 34-1413) y monoclinica (PDF37-1484). El porcentaje de cada fase se determinó conociendo las intensidades integradas de determinados planos cristalinos de ambas fases, tetragonal (t) y monoclinica (m). A continuación se definen los planos de interés y el ángulo (2θ) que le corresponde:

Fase tetragonal: [101] = 30,2°

Fase monoclinica: [111] = 28,2° y [111] = 31,5°

El cálculo de la fracción se realizó mediante la ecuación propuesta por Chang y Doong [16], (Ecuación 1, Capítulo 3).

El área integrada para cada una de las señales de los planos cristalinos elegidos se estimó a través del ajuste de múltiples curvas tipo lorentzianas (en la Figura 4.10 se presenta dicho ajuste). Como resultado se obtuvo que el porcentaje de fase monoclinica es levemente superior al de la fase tetragonal: 53,6 % vs. 46,4 %, respectivamente.

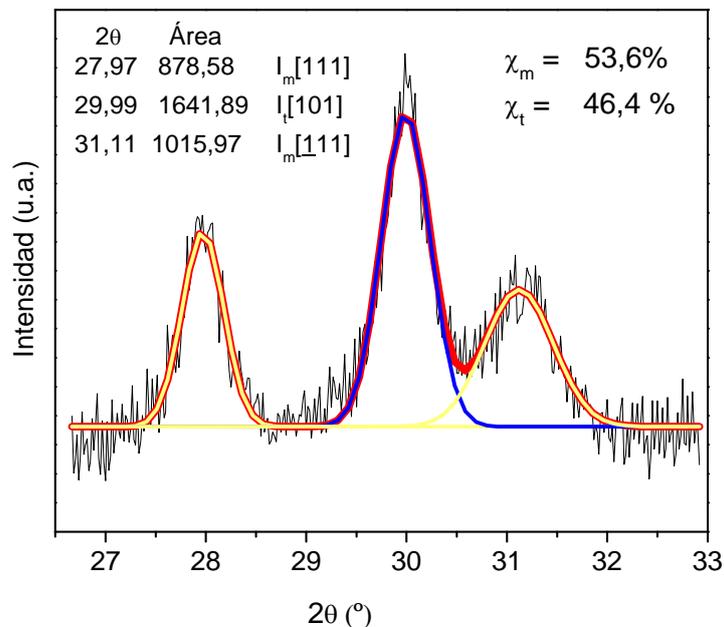


Figura 4.10: Aplicación de un ajuste de curvas múltiples para las difracciones de rayos X de los planos seleccionados de las dos estructuras cristalinas de ZrO₂: tetragonal (t) y monoclinica (m).

El difractograma superior de la Figura 4.9 corresponde al catalizador estructurado. En él se observan, además de las señales de la α -Al₂O₃ y de la ZrO₂ tetragonal y monoclinica, las señales correspondientes a BaCO₃ (PDF 1-506). Es esperable la presencia de este componente en el cubrimiento catalítico, considerando que la sal de impregnación utilizada para adicionar el Ba fue acetato de Ba. Por ende, durante la calcinación a 500 °C y en atmósfera oxidante, el grupo acetato se descompone, siendo el producto final el carbonato. El BaCO₃ es estable térmicamente y su descomposición en atmósfera oxidante recién ocurre a 1337°C. Asimismo, se insinúa en el patrón de DRX del catalizador estructurado la señal principal de la espinela Co₃O₄ (PDF 9-418). Teniendo en cuenta que esta espinela de Co es de color negro, el cambio de color de blanco a negro que exhibe la muestra al finalizar el ciclo de incorporación de los componentes activos es una evidencia más de la presencia de este compuesto. En la Tabla 4.2 se resumen los ángulos de las diferentes fases.

Tabla 4.2: Fases cristalinas y los ángulos (2θ) de las señales identificadas.

Fases	2θ		
Al ₂ SiO ₅ y Al ₆ Si ₂ O ₁₃	16,34°	37,13°	54,09°
	26,38°	39,28°	60,79°
	30,92°	40,71°	64,91°
	33,31°	41,67	
ZrO ₂ monoclinica.		28,05°	
		31,39°	
		50,04°.	
ZrO ₂ tetragonal.		29,96	
		50,04°	
BaCO ₃		23,75°	
		23,99°	
		34,03°	
		41,67°	
		44,54°	
Co ₃ O ₄		36,86°	

En la Figura 4.11 se muestran los espectros FTIR de los catalizadores en sus diferentes estadios de preparación: ZrO₂-Esp y Co,Ba,K/ZrO₂-Esp, en comparación con

el espectro de la esponja pura (α -Al₂O₃). Este último se corresponde con el espectro IR de la fase α óxido de aluminio, de acuerdo a lo reportado por Miller y cols. [17]. La generación de la capa de ZrO₂ para producir el soporte estructurado (ZrO₂-Esp) no induce cambios significativos comparando su espectro IR con el correspondiente a α -Al₂O₃. El tercer espectro IR corresponde al catalizador estructurado (Co,Ba,K/ZrO₂-Esp). En el mismo se destacan las señales a 1440 cm⁻¹ y 1385cm⁻¹, las cuales se asignan a BaCO₃ y a NO₃⁻, respectivamente (ver zona ampliada Fig. 4.11). En este caso específico la señal de NO₃⁻ podría atribuirse al compuesto KNO₃, teniendo en cuenta que esta fue la sal que se utilizó para la etapa de impregnación de los componentes activos.

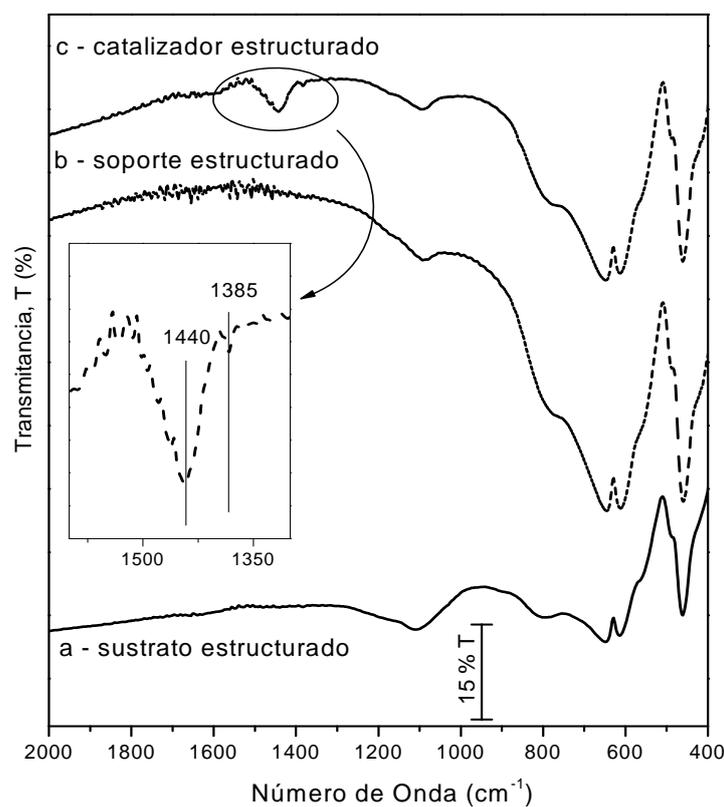


Figura 4.11: Espectros FTIR: a) del sustrato estructurado, b) del soporte estructurado y c) del catalizador estructurado.

4.3.5) Composición y distribución de los componentes en el cubrimiento obtenido

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de los análisis de EDX sobre las superficies del catalizador estructurado; se estudiaron específicamente 2 sectores:

grietas y mosaicos. Al analizar la relación Zr/Al (primera columna de la Tabla 4.3) se evidencia una clara diferencia entre los mosaicos (enriquecidos en Zr) y las grietas, (fundamentalmente compuestas por Al), lo que demuestra que no existe migración de la alúmina a la capa de ZrO₂.

En cuanto a los metales activos (Co, Ba y K), los resultados indican que se depositan preferentemente en los mosaicos, es decir generando el catalizador Co,Ba,K/ZrO₂, ya que en las columnas 2, 3 y 4 de la Tabla 4.3 puede observarse claramente la diferencia de valores para cada catión, comparando las respectivas concentraciones en los mosaicos y en las grietas. Esto puede deberse a que la capa de ZrO₂ formada en la etapa previa es altamente porosa, lo que facilita la retención de mayor cantidad de solución por capilaridad, estando esto íntimamente ligado a que en los mosaicos se deposite mayor cantidad de Co, Ba y K que en las grietas.

Tabla 4.3: Catalizador estructurado: relación atómica en diferentes regiones de la superficie.

Zr/Al		K/(Zr+Al)		Co/(Zr+Al)		Ba/(Zr+Al)	
Mosaicos	Grietas	Mosaicos	Grietas	Mosaicos	Grietas	Mosaicos	Grietas
11,6	0,01	0,11	0,01	0,58	0,10	0,66	0,04
11,4	0,01	0,06	0,01	0,22	0,08	0,06	0,01
13,0	0,03	0,10	0,01	0,88	0,06	0,36	0,01
∞	0,02	0,06	0,01	0,30	0,08	0,10	0,01

Los valores de porcentajes atómicos promedio para los componentes activos, Co, Ba y K, en diferentes áreas correspondientes a grietas y a mosaicos se presentan en la Tabla 4.4. Se incluyen además, las relaciones atómicas porcentuales correspondientes a la solución utilizada para la incorporación de los metales activos a la capa de ZrO₂, Co: 40,7 %, Ba: 23,4 % y K: 35,9 %. Como se describió en la parte experimental, la relación entre los cationes de la solución de impregnación es coincidente con la correspondiente a la formulación del catalizador en polvo Co(16),Ba(12),K(7)/ZrO₂ donde los números entre paréntesis indican el % en peso del metal con respecto al soporte (ZrO₂).

Tabla 4.4: Promedio del porcentaje atómico relativo de, Co, Ba y K, en diferentes regiones de la superficie del catalizador estructurado .

Region	K (% at)	Co(% at)	Ba (% at)
Mosaicos	7,7 (d.s. 2,6)	68,9 (d.s. 4,0)	23,4 (d.s. 4,7)
Grietas.	8,4 (d.s. 2,5)	67,7 (d.s. 6,4)	23,9 (d.s. 7,5)
Teórico.	35,9	40,7	23,4

s.d. = desviación estándar.

De acuerdo al análisis de la Tabla 4.4, se infiere que la relación para el Ba se mantiene en el valor esperado, mientras que el Co se depositó en mayor cantidad. Este comportamiento podría estar relacionado con una absorción preferencial de este catión. Asimismo, la relación para el K, es notablemente menor, posiblemente esta conducta esté asociada a la redisolución de la sal de K en los sucesivos ciclos de incorporación de los componentes activos: impregnación - secado - calcinación. Es decir, luego de la calcinación en cada ciclo, el K está en el cubrimiento como KNO₃ y como su solubilidad en agua es alta, podría disolverse en el ciclo siguiente.

4.3.6) Estabilidad mecánica

La finalidad de estos catalizadores estructurados es la de ser utilizados en los caños de escape de motores diesel, por lo que deben soportar las grandes tensiones mecánicas que existen en estos sistemas. Para evaluar la estabilidad mecánica a la vibración y la adherencia de los cubrimientos catalíticos producidos se sometió tanto al soporte estructurado como al catalizador estructurado a tratamientos en baños ultrasónicos con diferentes tiempos de duración, hasta acumular 90 minutos de duración total. Esta técnica fue utilizada por Valentín y cols. [18], Zamaro y cols. [19] y Beers y cols. [20] para evaluar adherencias de diferentes cubrimientos sobre un variado número de sustratos. En este trabajo, el solvente utilizado fue acetona (solvente no polar), ya que algunos compuestos activos del catalizador se disuelven en solventes polares, pudiendo conducir a una pérdida de peso asociada debida a la disolución de estos compuestos y no por desprendimiento de la capa.

En la Figura 4.12 se muestran los resultados tanto para el soporte estructurado como para el catalizador estructurado. Puede verse que luego del agregado de los metales activos, el catalizador estructurado presenta una adherencia algo mayor y es consistente con lo observado en las micrografías SEM del cubrimiento catalítico (Figura 4.8), donde se distingue un mejor anclaje de los mosaicos luego de los ciclos de impregnación. Además, en ambos casos la pérdida de peso solo se da en los primeros minutos del tratamiento, estabilizándose luego de este tiempo.

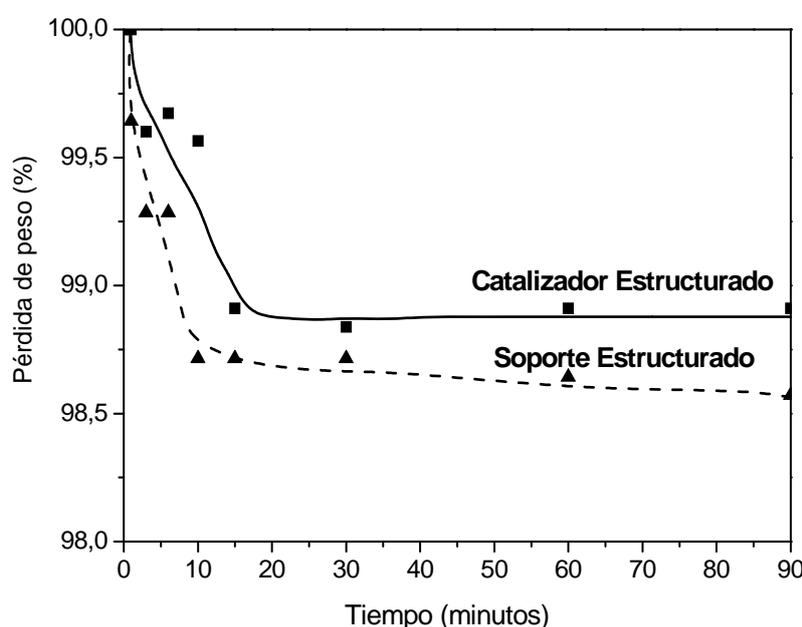


Figura 4.12: Estudio de estabilidad mecánica realizada al soporte estructurado y al catalizador estructurado, usando como solvente acetona.

4.3.7) Deposición del hollín

Por el tipo de estructura estudiada, la deposición de hollín en la superficie no es un tema trivial, ya que hay que elegir un método que reproduzca lo más fielmente posible el contacto que existe en un filtro.

En bibliografía existe un método difundido que se basa en colocar un sistema estructurado en el camino de una corriente de aerosol, compuesta por un gas de arrastre y las partículas de hollín. De esta forma, las partículas quedan retenidas en la estructura y luego se realiza el ensayo catalítico. Moulijn y colaboradores [21] compararon este método con otro más simple, el cual consiste en sumergir el catalizador estructurado en

una suspensión de hollín en n-heptano, luego de lo cual se espera un tiempo para que se evapore el solvente, para posteriormente realizar el ensayo catalítico. La comparación que realizaron estos autores, consistió en evaluar la velocidad de combustión a 377 °C, y demostraron que no existía diferencia significativa entre ambos métodos. Por lo que en esta Tesis se decidió utilizar la suspensión de hollín como método de deposición del hollín en la esponja.

Teniendo seleccionado este método, se estudió la influencia del solvente y para ello se realizaron suspensiones de hollín en H₂O (solvente polar) y n-hexano (solvente no polar) y se impregnaron sustratos estructurados para su observación por SEM. Los resultados mostraron que las impregnaciones realizadas con el solvente no polar generaron deposiciones más homogéneas y con tamaño de partícula más pequeño, como puede verse al comparar las imágenes de la Figura 4.13. En las micrografías a, b y c que corresponden a la suspensión hexano-hollín se observa que las partículas son más pequeñas, existiendo un mejor contacto hollín – superficie del catalizador estructurado. Mientras que las micrografías d, e y f que corresponden a la suspensión agua-hollín muestran partículas grandes, con una distribución claramente inhomogénea. Otra desventaja que presenta el uso de agua como solvente es que podría disolverse alguno de los compuestos activos del catalizador estructurado, como el KNO₃, lo que conduciría en primera instancia, a la incorporación de determinados compuestos activos sobre la superficie del material particulado enmascarando los resultados catalíticos para luego llevar a una desactivación progresiva del cubrimiento catalítico por pérdida del material activo. Un problema similar observaron H. An y J. Mc. Ginn [22], al utilizar un catalizador en polvo y distintos solventes para generar contactos hollín-catalizador diferentes. Encontraron que los solventes polares recreaban las condiciones de contacto íntimo porque disolvían los metales activos del catalizador, logrando un mejor contacto hollín catalizador.

Por lo anteriormente expuesto, se utilizó como solvente para la adición del hollín: n – hexano.

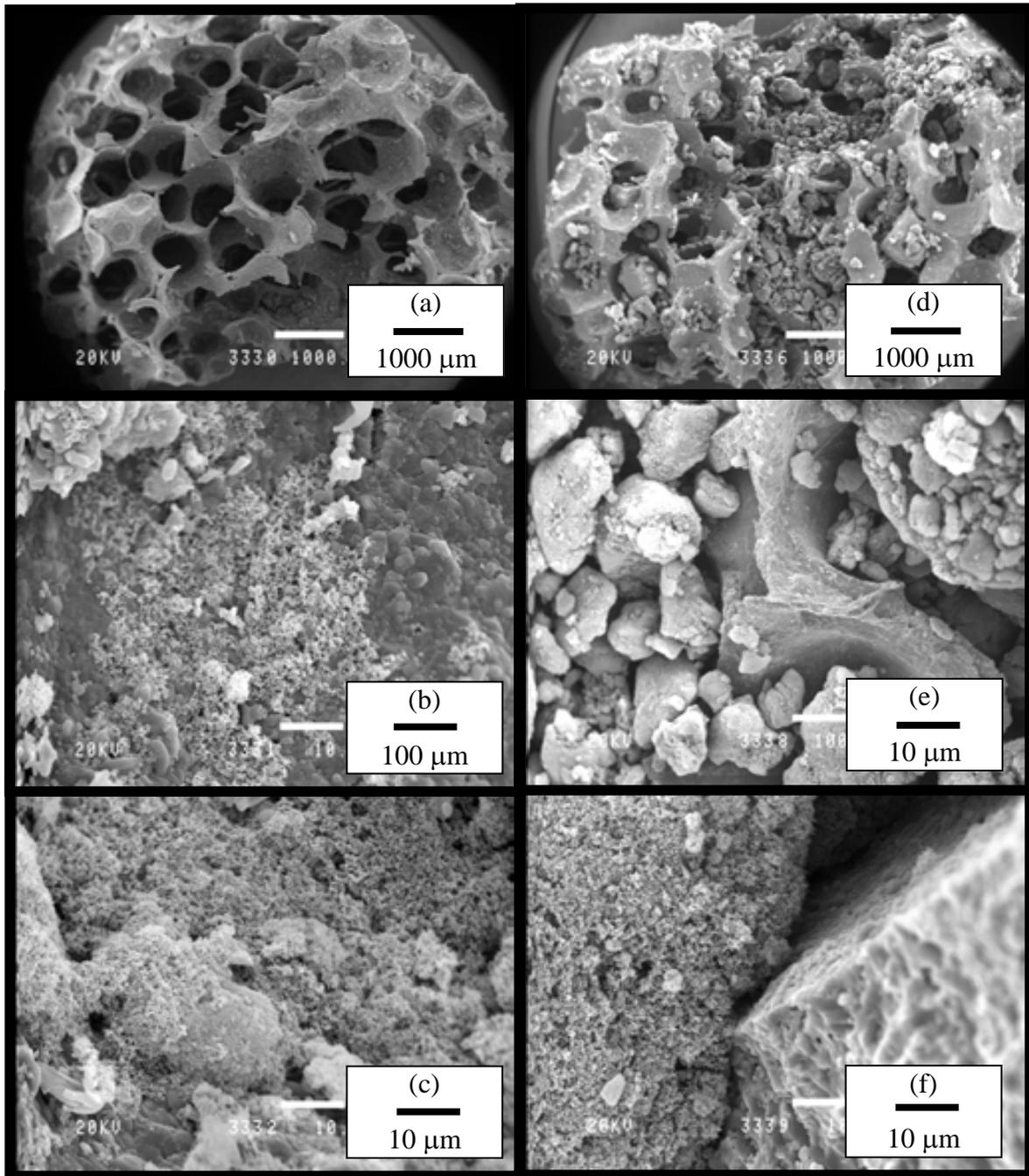


Figura 4.13: Micrografías SEM del sustrato estructurado impregnado con suspensiones de hollín en n-hexano (a, b y c) y hollín en agua (d, e, y f).
Magnificaciones: a- x20, b- x180, c- x1800, d- x20, e- x1800 y f- x1800.

4.3.8) Evaluación Catalítica

La evaluación catalítica se llevó a cabo tanto al soporte estructurado (ZrO₂-Esp) como al catalizador estructurado (Co,Ba,K/ZrO₂-Esp). Se realizaron varios experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) sobre las mismas estructuras y manteniendo las condiciones operativas, con el fin de evaluar cinco aspectos significativos del comportamiento catalítico de estos sistemas :

- i) El efecto de incorporar diferentes cantidades de hollín, utilizando distintas concentraciones en la suspensión hollín - n-hexano.
- ii) La reproducibilidad de método de adición de hollín.
- iii) La estabilidad química y térmica de los cubrimientos producidos.
- iv) el efecto del recubrimiento catalítico.
- v) Efecto de la cantidad de NO en la corriente de reacción.

Efecto de la carga de hollín:

Un factor que se decidió estudiar, a raíz de las conclusiones de los estudios realizados en los catalizadores en polvo, fue la relación hollín - cubrimiento catalítico para estos catalizadores. Las diferentes cargas del material particulado se lograron modificando la concentración de hollín en la suspensión de inmersión: 6000, 1500 y 600 ppm y la determinación de las relaciones másicas de hollín – cubrimiento catalítico, se realizaron teniendo en cuenta la masa de los cubrimientos producidos (Tabla 4.1) y que el área bajo la curva del perfil del TPO es proporcional a la cantidad de hollín incorporado. El factor de proporcionalidad se obtuvo experimentalmente. Los valores obtenidos de dicha relación fueron 1/2, 1/4 y 1/6 para los tres valores de concentración, 6000, 1500 y 600 ppm, respectivamente.

Los ensayos de TPO con diferentes concentraciones de la suspensión, tanto para el catalizador estructurado como para el sustrato estructurado, se presentan en las Figuras 4.14 y 4.15. Del análisis de estas gráficas se infiere que los TPO obtenidos para las cargas hollín producidas al usar 600 y 1500 ppm son muy parecidos tanto para el catalizador estructurado como para el soporte estructurado, mientras que, cuando se usan suspensiones de 6000 ppm, la temperatura de máxima velocidad de combustión es

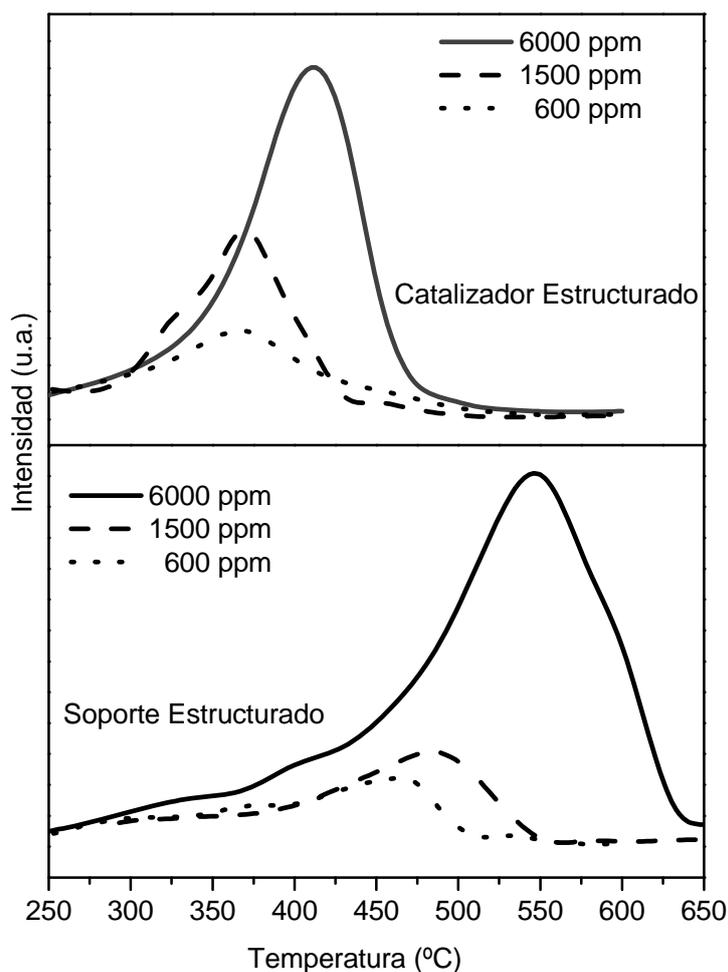


Figura 4.14: Efecto de la carga de hollín en los perfiles de TPO para el catalizador estructurado y para el soporte estructurado. Alimentación total de 20 ml/min, 18% O₂ y 0,1% NO, balance de He.

notablemente más alta. Esto sería consecuencia de la saturación de la superficie con el material particulado, cubriendo por completo los sitios activos y dificultando que los gases de reacción, el hollín y los sitios activos se encuentren en un mismo punto. Por lo tanto, la temperatura de máxima velocidad de combustión se desplaza a valores mayores [23]. Más aún, para la carga de hollín más alta podrían formarse regiones de múltiples capas, donde la combustión es parcialmente asistida por el cubrimiento catalítico. Este efecto se distingue mejor en las gráficas de la variación de la conversión de carbón con la temperatura de reacción con las diferentes cargas de hollín para el catalizador estructurado (Figura 4.15). Es evidente que el contacto hollín-cubrimiento catalítico producido para las dos relaciones menores, 1/4 y 1/6, es muy semejante y difiere marcadamente para la mayor relación, 1/2.

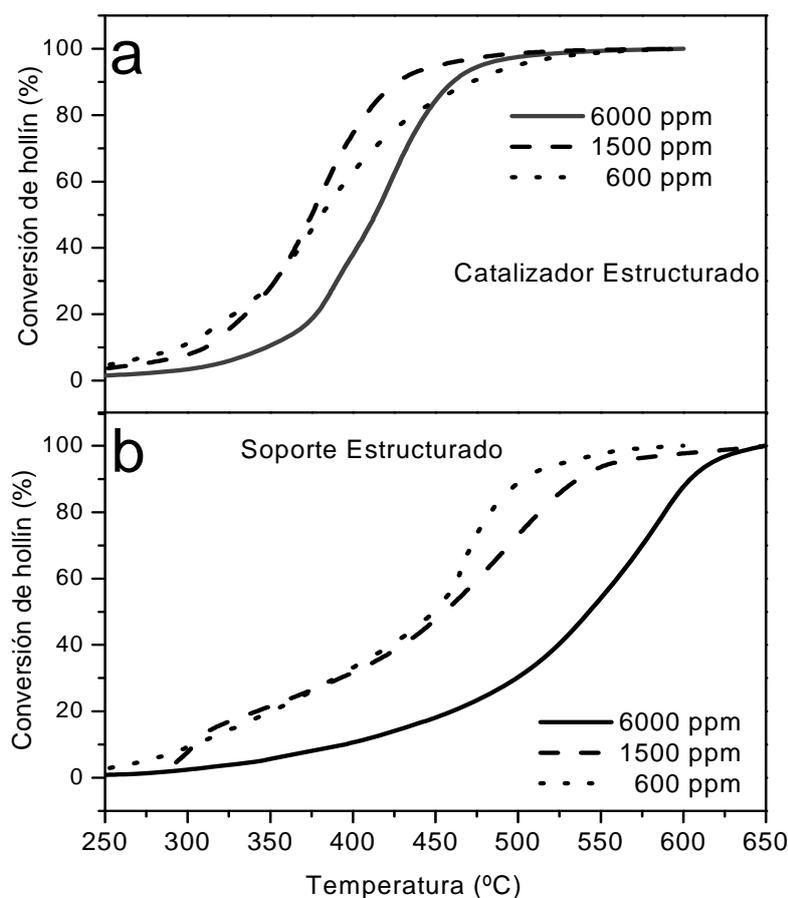


Figura 4.15: Conversión de hollín a distintas temperaturas para: a) catalizador estructurado y b) soporte estructurado.

Reproducibilidad de la técnica y efecto del recubrimiento catalítico:

Considerando que el hollín se oxida en su totalidad durante el experimento de TPO y que la concentración de CO en la corriente de salida del reactor es insignificante (ver Capítulo 2), el área bajo las curvas de cada ensayo de TPO corresponde a la carga total de hollín obtenida. Por ende, la reproducibilidad de la técnica de carga del material particulado se puede analizar comparando las áreas bajo las curvas de los perfiles de TPO para cada estructura y para una misma concentración de la suspensión de hollín: 600 ppm (Figura 4.16). En el caso del soporte estructurado, el valor promedio de estas áreas revela que la carga de hollín es de $5,11 \pm 0,48$ mg, siendo la desviación estándar de 9,45 %. Para el catalizador estructurado estos valores fueron de $6,28 \pm 0,94$ mg de hollín, es decir un 15,05 % de desviación estándar. Del análisis de los resultados

obtenidos se concluye que el método seleccionado para la incorporación de hollín es reproducible teniendo en cuenta la inhomogeneidad de huecos del sustrato estructurado.

La capa de ZrO₂ producida para obtener el soporte estructurado, presenta cierta actividad para la combustión de hollín (Figura 4.14), siendo la temperatura de velocidad de combustión máxima: 456 °C para la relación 1/6 hollín/catalizador. Este valor es menor al correspondiente a la velocidad de reacción no – catalítica (600°C). Este

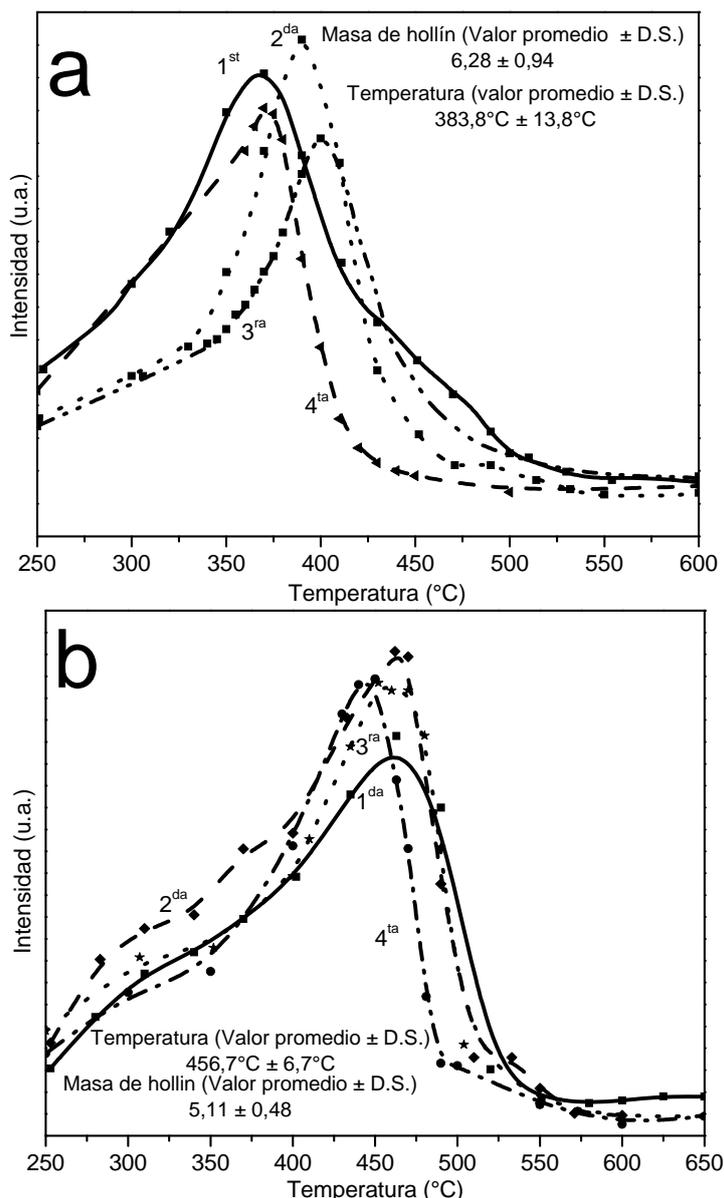


Figura 4.16: Experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) realizados con el catalizador estructurado (a) y con el sustrato estructurado (b). Condiciones: Flujo total de alimentación 20 ml/min y composición: 18% O₂ y 0,1% (1000 ppm) NO (balance en helio). El hollín fue impregnado con una suspensión de 600 ppm en n-hexano

comportamiento es consistente con lo observado al evaluar dicho soporte en polvo [24]. Conjuntamente, el agregado de los componentes activos Co, Ba y K sobre la capa de ZrO₂ para obtener el catalizador estructurado es efectivo y se traduce en una disminución de aproximadamente 70°C en la temperatura de velocidad de reacción máxima: 383°C, demostrando la eficacia y reproducibilidad del proceso de producción del cubrimiento catalítico sobre estas esponjas de alúmina.

Efecto de la cantidad de NO en la corriente de reacción:

De los factores estudiados durante las evaluaciones catalíticas de los catalizadores en polvo, el porcentaje de NO en la corriente de alimentación del reactor fue uno de los que demostró ser significativo, por lo que durante este estudio se decidió realizar experiencias con distintas cargas de hollín, comparando las temperaturas de máxima velocidad de combustión, en presencia o ausencia de éste en la corriente de reacción (Figura 4. 17). Estos resultados mostraron un efecto fácilmente apreciable de disminución de la temperatura de máxima velocidad de combustión para las tres concentraciones de hollín. Esto se debe a que, como se comentó en el Capítulo 3 (referido a Co,Ba,K/ZrO₂ en polvo), el NO en presencia de aire se convierte en NO₂, el

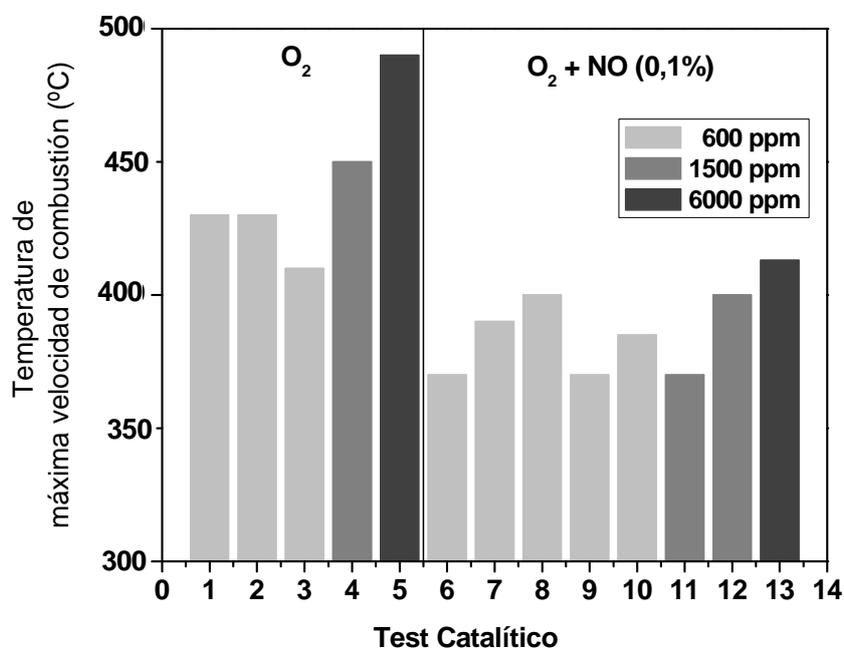


Figura 4.17: Valores de la temperatura de la velocidad de reacción máxima de diferentes ensayos catalíticos (TPO), en los que se modificó el porcentaje de NO (0 ó 0,1) y se varió la concentración de hollín en la suspensión de n-hexano-hollín.

cual es un oxidante más fuerte que el NO y el O₂. A su vez, el NO₂ se adsorbe sobre la superficie de ZrO₂ formando NO₃⁻ e interactúa con los compuestos de Ba produciendo Ba(NO₃)₂, donde ambas especies catalizan la combustión de hollín [25] y participan en el proceso de adsorción-almacenamiento de NO_x

Comparación con el catalizador en polvo:

La comparación de la conversión de carbón entre el catalizador en polvo y el estructurado se muestra en la Figura 4.18. Del examen de estas curvas se infiere que a bajas conversiones ambos se comportan de la misma manera, pero a conversiones mayores de 5 % la curva del catalizador estructurado se desplaza a mayores temperaturas.

En el Capítulo 3, referido a los catalizadores en polvo, se encontró que el orden de reacción con respecto al NO y la energía de activación para esta reacción era de 0,5 y 20 kcal/mol, respectivamente. Estos parámetros cinéticos se determinaron con valores de velocidad de reacción a bajas temperaturas, por lo que estos valores también son aplicables para el catalizador estructurado.

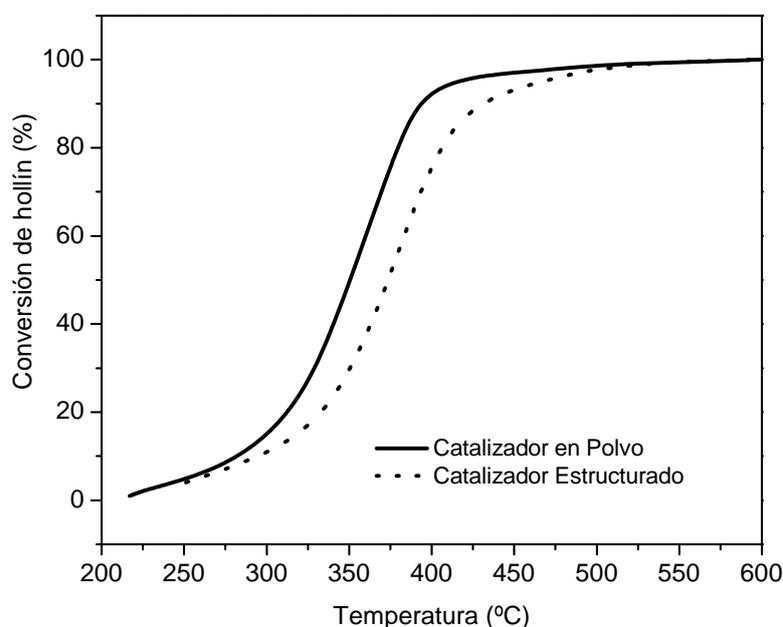


Figura 4.18: Comparación de los perfiles de conversión del catalizador estructurado y del catalizador en polvo. Alimentación 20 ml/min (18% O₂, 0,1% NO, balance en He)

Previamente se mencionó que la curva para el catalizador estructurado, a conversiones mayores del 5% se desplaza a mayores temperaturas, esto es esperable ya que el contacto hollín-catalizador no es tan íntimo [26] como el que se produce en el catalizador en polvo, donde se mezclan en un mortero de ágata durante 3 minutos la mezcla hollín-catalizador.

4.4) Conclusiones

Cobalto, bario y potasio depositado en ZrO₂ (Co,Ba,K/ZrO₂), que había demostrado ser un buen catalizador para la combustión de hollín según lo presentado en el Capítulo 3 [24], ha sido efectivamente depositado sobre una esponja de alúmina por un procedimiento secuencial. Luego de obtener la capa de ZrO₂ por inmersión en una suspensión coloidal, los componentes activos son incorporados por impregnación. La capa de ZrO₂ incrementa el área superficial de la estructura e impide la interacción entre los elementos activos y la superficie de la alúmina.

Las grietas en la capa de ZrO₂ son producidas por combinación de la contracción del film de Zr(OH)_x durante el proceso de secado y las altas temperaturas necesarias para remover y quemar el ácido acético presente en la solución coloidal como estabilizante. Aunque estas grietas están interconectadas, la capa de ZrO₂ presenta una buena adhesión, incrementándose la estabilidad luego de la impregnación de los componentes activos (K, Ba y Co).

Los cubrimientos catalíticos desarrollados contienen los componentes de interés presentes en el catalizador en polvo: Co₃O₄, BaCO₃, KNO₃ y ZrO₂. Todos en su conjunto desempeñan un rol importante para su potencial uso como trampa de NO_x y para la combustión catalítica de hollín.

Las partículas de hollín son incorporadas a las estructuras usando una suspensión en n-hexano, lo que conduce a un contacto pobre entre las partículas de hollín y el cubrimiento catalítico. Asimismo, al repetir los experimentos de TPO en iguales condiciones de operación se obtuvieron resultados muy semejantes, indicando que este método de incorporación del material particulado es reproducible.

A pesar de las grietas (ricas en Al₂O₃) y los mosaicos (ricos en Co,Ba,K/ZrO₂), se observó que el catalizador estructurado es activo para la combustión de hollín. La máxima velocidad de combustión de hollín depende de la cantidad de este y de la cantidad de NO en la corriente de reacción, teniendo este catalizador estructurado un comportamiento comparable con el obtenido en el catalizador en polvo. Cuando se impregnó el sistema con la suspensión de 600 ppm de hollín en n-hexano y la alimentación contuvo 0,1 % de NO, la temperatura de máxima velocidad de combustión fue 383 °C.

4.5) Referencias

- [1] Z. Taslicukur, C. Balaban, N. Kuskonmaz, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 637.
- [2] M.A. Alvin, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 3384.
- [3] M.V. Twigg, J.T. Richardson, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 4166.
- [4] V. Meille, Appl. Catal. A: General 315 (2006) 1.
- [5] B.A.A.L. Van Setten, C.G.M. Spitters, J. Bremmer, A.M.M. Mulders, M. Makkee, J.A. Moulijn, App. Catal. B: Environmental 42 (2003) 337.
- [6] D. Fino, P. Fino, G. Saracco, V. Specchia, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 951-958.
- [7] S. Setiabudi, B.A.A.L. Van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, App. Catal. B: Environmental 35 (2002) 159.
- [8] B.A.A.L. Van Setten, J. Bremmer, S.J. Jelles, M. Makkee, J.A. Moulijn, Catal. Today 53 (1999) 613.
- [9] O. Goerke, P. Pfeifer, K. Schubert, Appl. Catal. A: General 263 (2004) 11.
- [10] X. Gu, P.A. Trusty, E.G. Butler, C.B. Ponton, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 675.
- [11] Y.-S. Seo, S.-P. Yu, S.-J. Cho, K.-S. Song, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 43.
- [12] I.A. Vasalos Festschrift, Catal. Today 127 (2007) 256.
- [13] M. Wegmann, B. Michen, T. Luxbacher, J. Fritsch, T. Graule, Water Research 42 (2008) 1726.
- [14] R.S. Patil, M.D. Uplane, P.S. Patil, App. Surf. Science 252 (2006) 8050.
- [15] W. Lan, X. Wang, P. Xiao, J. Eur. Ceramic. Society 26 (2006) 3599.
- [16] S. Chang, R. Doong, Chem. Mater. 17 (2005) 4837.
- [17] F.A. Miller, in: D.W. Mayo, F.A. Miller, R.W. Hannah (Eds.), "Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra", Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2003, pp. 297.
- [18] M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, Catal. Today 69 (2001) 307.
- [19] J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, Chem. Eng. J. 106 (2005) 25.
- [20] A.E.W. Beers, T.A. Nijhuis, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Micropor. Mesopor. Mater. 48 (2001) 279.

-
- [21] B.A.A.L van Setten, J. Bremmer, S.J. Jelles, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Today* 53 (1999) 613.
- [22] H. An, P.J. McGinn, *Appl. Catal. B: Environmental* 62 (2006) 46.
- [23] I. Atribak, I. Such-Basáñez, A. Bueno-López, A. García, *J. Catal.* 250 (2007) 75.
- [24] V.G. Milt, E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Catal. Today* 133-135 (2008) 435.
- [25] I.D. Lick, A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3834.
- [26] B.A.A.L. van Setten, J. Bremmer, S.J. Jelles, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Cat. Today* 53 (1999) 613.

Capítulo 5

Co, Ba, K/ZrO₂ soportado sobre monolito de cordierita

5) CO,BA,K/ZRO₂ SOPORTADO SOBRE MONOLITOS DE CORDIERITA

5.1) Introducción

Como se describió en la Introducción (Capítulo 1), existen dos tipos de sustratos estructurados ampliamente utilizados como filtros para el material particulado de los gases de escape de los motores diesel: los monolitos y las esponjas. En consecuencia, las mismas son estructuras con apropiada estabilidad térmica y mecánica, en cuyas superficies externas es factible desarrollar cubrimientos catalíticos activos para el tratamiento pos-combustión de los gases de escape de motores diesel. En este Capítulo se abordará el desarrollo de un catalizador estructurado tipo monolito cerámico.

Estas estructuras monolíticas cuentan con canales paralelos a la corriente de gases de escape, y para su uso como filtros, se cierran los extremos de dichos canales alternadamente para obligar al flujo a pasar a través de las paredes (wall flow filter). Estas paredes contienen poros de dimensiones menores a las de las partículas de hollín y de esta manera, se retiene el material particulado. Ahora bien, si en las paredes del monolito hubiera elementos activos para la combustión catalítica de hollín y se dieran las condiciones de temperatura y concentración de componentes oxidantes adecuadas (O₂, NO₂), podría ocurrir la regeneración del filtro automáticamente, por combustión. De esta forma se evitaría la recuperación periódica de la capacidad filtrante ex – situ.

Estos monolitos puede estar constituidos por varios materiales, entre los cuales se puede mencionar: cordierita (Mg₂Al₄Si₅O₁₈), carburo de silicio (SiC), titanato de aluminio (TiAl₂O₅), alúmina (Al₂O₃) y mulita (3Al₂O₃-2SiO₂).

Los monolitos cerámicos se identifican por dos características constructivas, las cuales son:

- i) La densidad de celdas que se define como el número de celdas por pulgada cuadrada ó cpsi (cell per square inch)
- ii) el espesor de las paredes

A continuación se mencionan algunas densidades de celdas (celdas por pulgada cuadrada) y entre paréntesis el espesor de las paredes (pulgadas) de monolitos

cerámicos comerciales: 900 (0,002), 600 (0,003), 400 (0,004), 400 (0,007), 300 (0,005), 300 (0,008), 200 (0,012) y 100 (0,017), siendo estos dos últimos los comercializados como filtro de partículas diesel por Corning [1]. La forma de las celdas más común es cuadrada, no obstante se producen también con formato triangular y hexagonal, como las que se muestran en la Figura 5.1.



Figura 5.1: Fotografías de monolitos con celdas cuadradas, hexagonales y triangulares.

En este trabajo se utilizó un monolito de cordierita de 64 celdas por cm², paredes de 0,2 mm de espesor, esto es equivalente a 400 celdas por pulgadas cuadrada y 0,008 pulgadas de espesor de pared, siendo el formato de las celdas, cuadrado.

Como se mencionó anteriormente, en los filtros de partículas diesel se obstruyen los extremos de los canales alternadamente, obligando a los gases de escape a pasar a través de las paredes y así filtrar las partículas de hollín. No obstante, las piezas de monolitos que se utilizan en este trabajo tienen sus canales totalmente libres. La investigación se realizó de esta manera, puesto que se facilita la obtención de un cubrimiento catalítico más homogéneo y minimiza la generación de irregularidades en el agregado de hollín. Estas condiciones en su conjunto, permiten obtener información más confiable y reproducible para el estudio del comportamiento catalítico.

Antes de comenzar con la descripción de los diferentes pasos, es de interés definir algunos términos que se usarán en este Capítulo:

- **Sustrato Estructurado:** Cor. Se llama así al monolito de cordierita.
- **Soporte Estructurado:** ZrO₂-Cor(X), (X: E ó L). Corresponde al monolito de cordierita recubierto con una capa de ZrO₂. La letra E significa que la etapa de secado se llevó a cabo en estufa mientras que la letra L, secado por liofilización.

- **Catalizador Estructurado:** Co,Ba,K/ZrO₂-Cor(X), (X: E ó L). Se designa al catalizador Co,Ba,K/ZrO₂, depositado sobre el monolito de cordierita y su preparación es el objetivo final de este capítulo.

5.2) Parte experimental

Las actividades experimentales desarrolladas en esta fase de la investigación se agrupan en tres líneas generales, similares a las descritas en el Capítulo 4 (esponja cerámica como sustrato):

- La obtención del catalizador estructurado, que consta de: acondicionamiento del soporte, deposición de la capa de ZrO₂ e incorporación de los metales activos.
- La caracterización fisicoquímica, morfológica y mecánica con técnicas como DRX y FTIR, las cuales se usan para determinar las fases formadas durante las diferentes etapas de preparación del catalizador estructurado. Mientras que SEM se utiliza para el examen morfológico de la capa de ZrO₂ y de la deposición de los metales en la superficie de los canales del monolito, por medio de EDX, técnica acoplada al equipo SEM, se determinan de manera semicuantitativa los valores de concentración relativos de los compuestos en la muestras. Como este catalizador estructurado se desarrolla para ser usado en los caños de escape de motores diesel de fuentes móviles, se realiza un ensayo en un baño ultrasónico de 90 min de duración, el cual es un tratamiento mecánico acelerado y da una idea de que cuán resistente es la adhesión del cubrimiento obtenido.
- La última etapa de la parte experimental consiste en la evaluación catalítica del catalizador estructurado, estudiando variables como la cantidad de hollín depositada en el filtro y el efecto del NO. Estos experimentos se realizan para evaluar el desempeño del cubrimiento catalítico con variables que se pueden modificar en el caño de escape de un motor diesel.

Dentro de estas tres líneas generales, se describirán con más detalles la primera y la última, puesto que presentan particularidades asociadas al uso de un monolito como sustrato y se diferencian de las descritas en el Capítulo anterior.

5.2.1) Preparación de catalizadores estructurados

Para la generación del catalizador estructurado fueron necesarios 3 pasos: el acondicionamiento del soporte, la deposición de la capa de ZrO₂ y la incorporación de los metales, pasos que se describen a continuación resumidamente.

Para minimizar la deposición en las caras externas del trozo del monolito, en las dos últimas etapas de la preparación (deposición de la capa de ZrO₂ e incorporación de los metales activos), se procedió a envolver el mismo con cinta de teflón y luego con una goma termocontraíble y estos recubrimientos se retiraron previo a la etapa de calcinación.

Acondicionamiento del soporte:

Los monolitos cortados en trozos de 1 cm x 1 cm y 2cm de largo (Figura 5.2), fueron tratados por media hora en agua y media hora en acetona, ambos tratamientos en baños ultrasónicos para eliminar potenciales impurezas orgánicas o inorgánicas. Posteriormente se secaron en estufa a 130 °C durante 12 h. De este modo, el sustrato estructurado estuvo en condiciones para la deposición de la capa de ZrO₂.

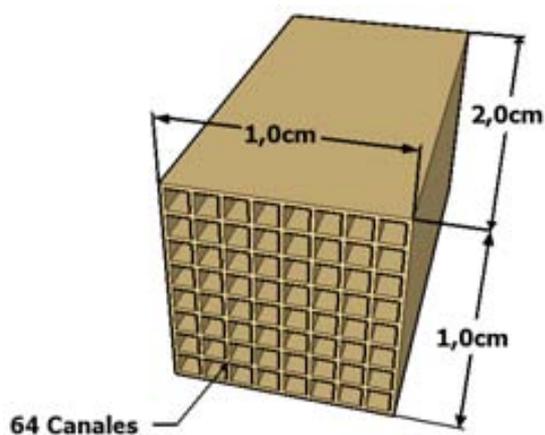


Figura 5.2: Dimensiones del monolito de cordierita utilizado como sustrato estructurado en este capítulo.

Deposición de la capa de ZrO₂:

Para este tipo de estructura también se utilizó el método de inmersión (washcoating), usando una suspensión de nanopartículas coloidales de ZrO₂ (NYACOL, acetate stabilized). En este caso, se realizaron cuatro ciclos de: inmersión, soplado, secado y calcinación durante 2 h a 700 °C con una rampa de calentamiento de 1,25 °C/min. Teniendo en cuenta que en la capa de ZrO₂ producida sobre la esponja de Al₂O₃ (Capítulo 4) se formaban grietas interconectadas, se decidió utilizar dos métodos de

secado luego de la etapa de deposición y evaluar el efecto en la formación de grietas, es decir sobre la contracción de la película de ZrO₂:

- i) En estufa a 130 °C por 12 h: secado en estufa (E).
- ii) Por congelamiento a -18 °C por 12 h y a -196 °C por 15 min y posterior liofilización por el lapso de 4 h: secado por liofilización (L).

Incorporación de los metales:

Para la incorporación simultánea de los componentes activos, se utilizaron las mismas sales, concentraciones y relaciones entre los metales que las usadas en el Capítulo 4. Para la incorporación de los metales se realizaron 10 ciclos de inmersión del sustrato estructurado en la solución, soplado con aire para eliminar el exceso de solución, secado en estufa durante 12 h a 130 °C y calcinación a 500 °C durante 2 h.

5.2.2) Actividad Catalítica

Los experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) se llevaron a cabo con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 600 °C en flujo de O₂ (18%) + NO, balance de helio y en el equipo de flujo construido para tal fin. Los gases de salida se analizaron por cromatografía gaseosa. El hollín se adicionó por inmersión del catalizador estructurado en una suspensión del mismo en n-hexano y un posterior soplado para eliminar el excedente. Dado que las paredes de los canales del monolito presentan una tortuosidad relativamente baja en la superficie entre poros, fue necesario utilizar un valor de concentración más alta, 10000 ppm, además de 600 ppm y 3000 ppm. Asimismo, se estudió el efecto de la presencia de NO (concentración: 0,1% NO) ó la ausencia del mismo (concentración: 0,1% NO), en la alimentación.

5.3) Resultados y discusión

5.3.1) Obtención del catalizador estructurado

Deposición de la capa de ZrO₂:

En la Figura 5.3 a y b se grafican los porcentajes de ganancia en peso luego de 4 ciclos consecutivos de inmersión – soplado – secado – calcinación, antes y después de la última calcinación, tanto cuando se secó en estufa como cuando se secó por liofilización. La retención de las nanopartículas de ZrO₂ sobre las paredes se dificulta debido a que los canales son lineales y la superficie externa de los mismos presenta escasa rugosidad entre poros, por lo tanto fue necesario repetir el ciclo con el fin de lograr una ganancia en peso final de la capa de ZrO₂ aproximadamente del 13%. El aumento de peso previo a la calcinación es mayor debido a que en esta última etapa se eliminan el agua retenida y el ácido acético que es el agente estabilizante de la suspensión coloidal.

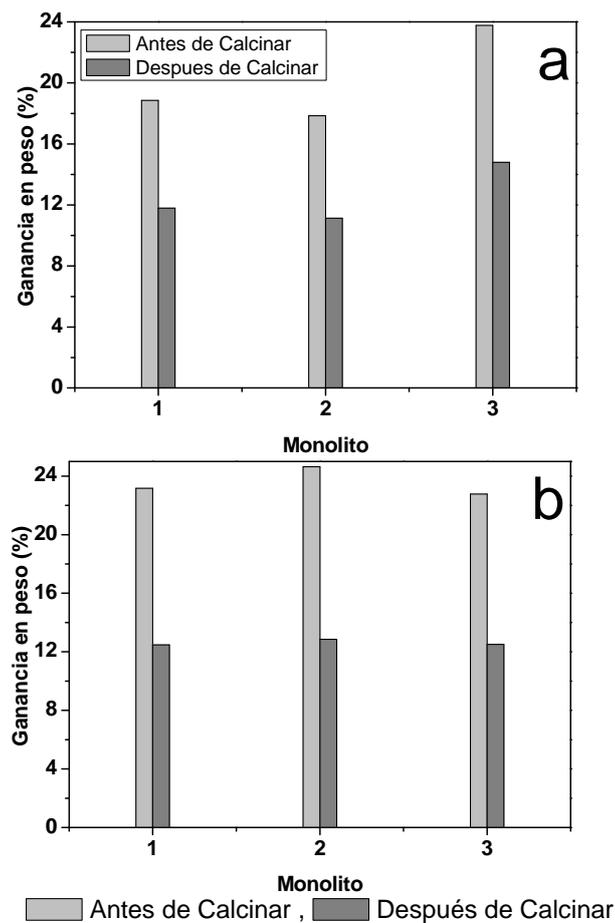


Figura 5.3: Cambios en el peso del sustrato estructurado durante la etapa de la deposición de la capa de ZrO₂. a- Capa de ZrO₂ seca en estufa. b- Capa de ZrO₂ seca por liofilización.

Incorporación de los metales:

Los perfiles de ganancia de peso en la Figura 5.4 muestran la evolución del porcentaje en peso ganado por los soportes estructurados, ZrO₂-Cor (para ambos métodos de secado), durante los diferentes ciclos de incorporación de los metales en dos instancias, antes y después de calcinar. En ellos se puede observar un aumento constante y sostenido de peso, lográndose luego de 10 ciclos una ganancia del 5% para ambos métodos de secado. Este aumento constante lleva a suponer que no existe un aparente disolución de los metales incorporados en los ciclos anteriores.

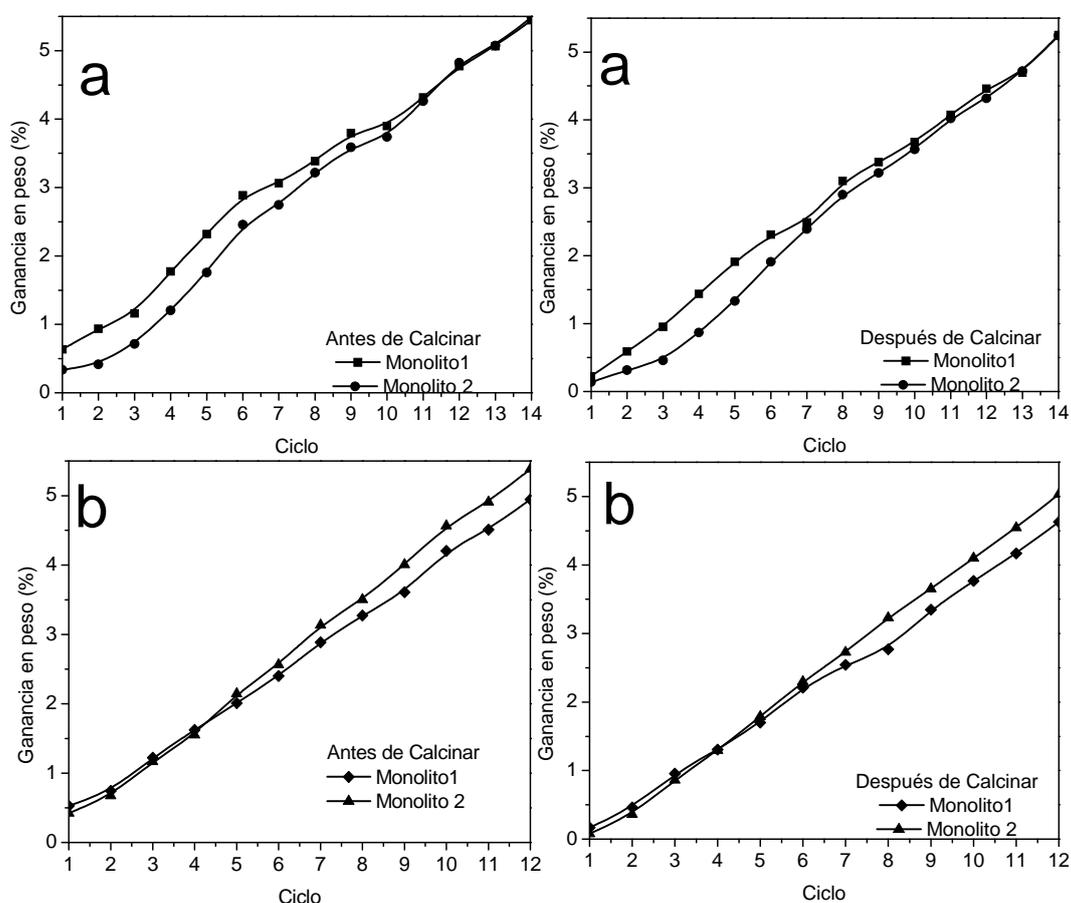


Figura 5.4: Evolución de los porcentajes de aumento de peso durante la incorporación de los metales al soporte estructurado (ZrO₂-Cor). a- Capa de ZrO₂ seca en estufa. b- Capa de ZrO₂ seca por liofilización, para dos monolitos

5.3.2) Fases cristalinas y los diferentes componentes presentes

Los difractogramas de rayos X mostrados en la Figura 5.5 corresponden a las diferentes etapas del desarrollo del catalizador estructurado, Co,Ba,K/ZrO₂-Cor, es decir, el sustrato estructurado, el soporte estructurado y el catalizador estructurado. En

el primer caso, sustrato estructurado, el difractograma presenta las difracciones características de la cordierita (PDF 12-303), que es el material constitutivo del monolito cerámico que se utilizó. El segundo difractograma pertenece al soporte estructurado, en el mismo se distinguen, junto a las señales de la cordierita, las señales a $2\theta = 30,7^\circ$, $31,7^\circ$, $35,6^\circ$, $50,9^\circ$, y $60,5^\circ$ que se atribuyen a fases cristalinas de ZrO₂. Las fases de este óxido más probable que estén presentes son, monoclinica, con sus dos picos principales a 2θ : $28,1^\circ$ y $31,7^\circ$ (PDF 37-1484) y tetragonal, cuyo pico distintivo se ubica a 2θ : $30,7^\circ$ (PDF 37-1413). Por lo tanto, queda en evidencia que coexisten las dos fases, aunque en este caso en particular, no es posible hacer una estimación de la relación entre ambas fases ya que uno de los picos de la ZrO₂ monoclinica (2θ : $28,1^\circ$) se solapa con un pico de la cordierita. En el último difractograma (catalizador estructurado), la única señal diferente con respecto al anterior es la que aparece a 2θ : $24,2^\circ$, pudiendo estar presumiblemente asociada al BaCO₃ (PDF 1-506), ya que en el catalizador en polvo y en el cubrimiento catalítico obtenido sobre la esponja cerámica, ésta era la forma en que se encontraba el Ba.

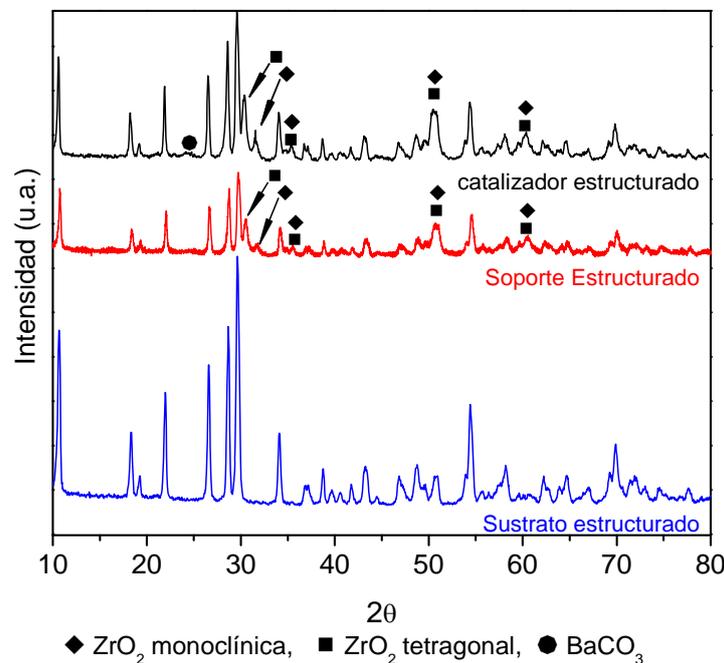


Figura 5.5: Difractogramas del catalizador estructurado durante las diferentes etapas de preparación.

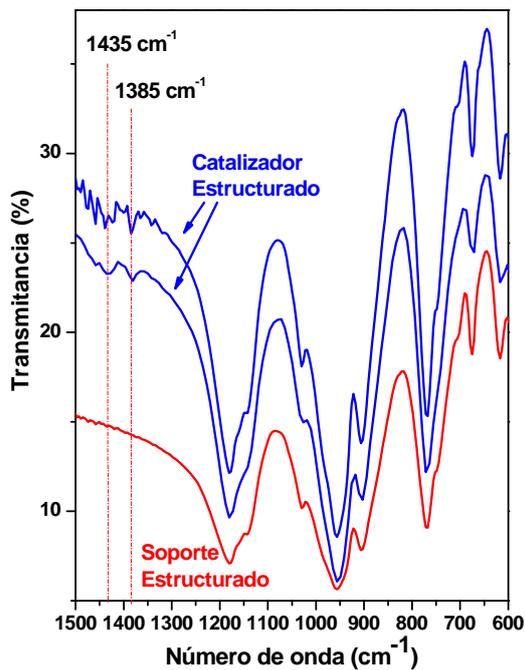


Figura 5.6: Espectros FTIR del soporte estructurado y del catalizador estructurado.

Una herramienta importante para corroborar la presencia de BaCO₃ e identificar la existencia de especies NO₃⁻ es la espectroscopia FTIR. En la Figura 5.6 se muestran dos espectros IR de Co,Ba,K/ZrO₂-Cor (pertenecen al mismo catalizador) y se incluye el espectro de ZrO₂-Cor para su comparación. El espectro inferior corresponde al soporte estructurado y en el mismo solo se observan las señales correspondientes a la cordierita. Los espectros superiores, corresponden a dos catalizadores estructurados, en donde solo se distinguen dos señales adicionales, una a 1385 cm⁻¹ y la otra a 1435 cm⁻¹. La primera señal se atribuye al grupo NO₃⁻, probablemente debido a la presencia de KNO₃, mientras que la señal a 1435 cm⁻¹ se asocia a BaCO₃ [2]. Los modos vibracionales activos al IR de esta sal de Ba son, además de la señal intensa y ancha a 1435 cm⁻¹, una señal débil a 1059 cm⁻¹, otra mediana y aguda a 857 cm⁻¹ y a 694 cm⁻¹, una señal mediana [3]. Estas últimas tres señales no se pueden distinguir debido a que son pequeñas y además, se solapan con las bandas vibracionales de la cordierita que es el compuesto mayoritario. Teniendo en cuenta que en el catalizador en polvo Co,Ba,K/ZrO₂ se determinó que el Ba está como BaCO₃ y considerando que para el catalizador estructurado, Co,Ba,K/ZrO₂-Cor, se pueden identificar la señal principal de este compuesto por DRX y por FTIR, este conjunto de evidencias indican que es muy factible que al menos una parte importante del Ba esté como BaCO₃.

Aún cuando no se identificó por difracción de rayos X o por FTIR la presencia del óxidos de Co en el cubrimiento producido, la formación de este compuesto se infiere por el cambio de color a negro, color típico de la espinela de Co, que se observa en la muestra luego del ciclo de impregnaciones de los elementos activos.

5.3.4) Estabilidad mecánica a la vibración

En los ensayos en baño ultrasónico durante 90 min, el monolito no mostró pérdida de peso detectable, indicando una estabilidad mecánica excelente. No se presenta figura correspondiente a esta experiencia debido a la constancia en peso obtenida a lo largo de los 90 min de tratamiento ultrasónico. A pesar de la relativamente baja tortuosidad entre poros de la superficie de las paredes de los canales, los poros en sí mismos confieren un óptimo anclaje a las nanopartículas de ZrO₂.

5.3.5) Caracterización morfológica y distribución de los elementos del cubrimiento

Sustrato Estructurado:

Las paredes de los canales de los monolitos utilizados contienen macroporos del orden de 10 μm y están distribuidos en toda la superficie, como se observa en la micrografía de un corte longitudinal al eje del canal de un trozo representativo del sustrato (Figura 5.7 b) y en las magnificaciones de dos áreas diferentes de este corte (Figura 5.7 a y c). Además, se destaca la escasa rugosidad de la superficie expuesta entre los poros. Las micrografías de la Figura 5.7, d, e y f corresponden a un corte transversal al eje del canal y en las magnificaciones del interior de las paredes se destacan una alta porosidad y un cierto grado de interconexión entre los poros. El espesor promedio de la misma es de 183 μm (lo cual está de acuerdo con las especificaciones del monolito comercial usado, ver sección 5.1) y el canal, de sección cuadrada, tiene un ancho promedio de 1120 $\mu\text{m} \approx 1 \text{ mm}$.

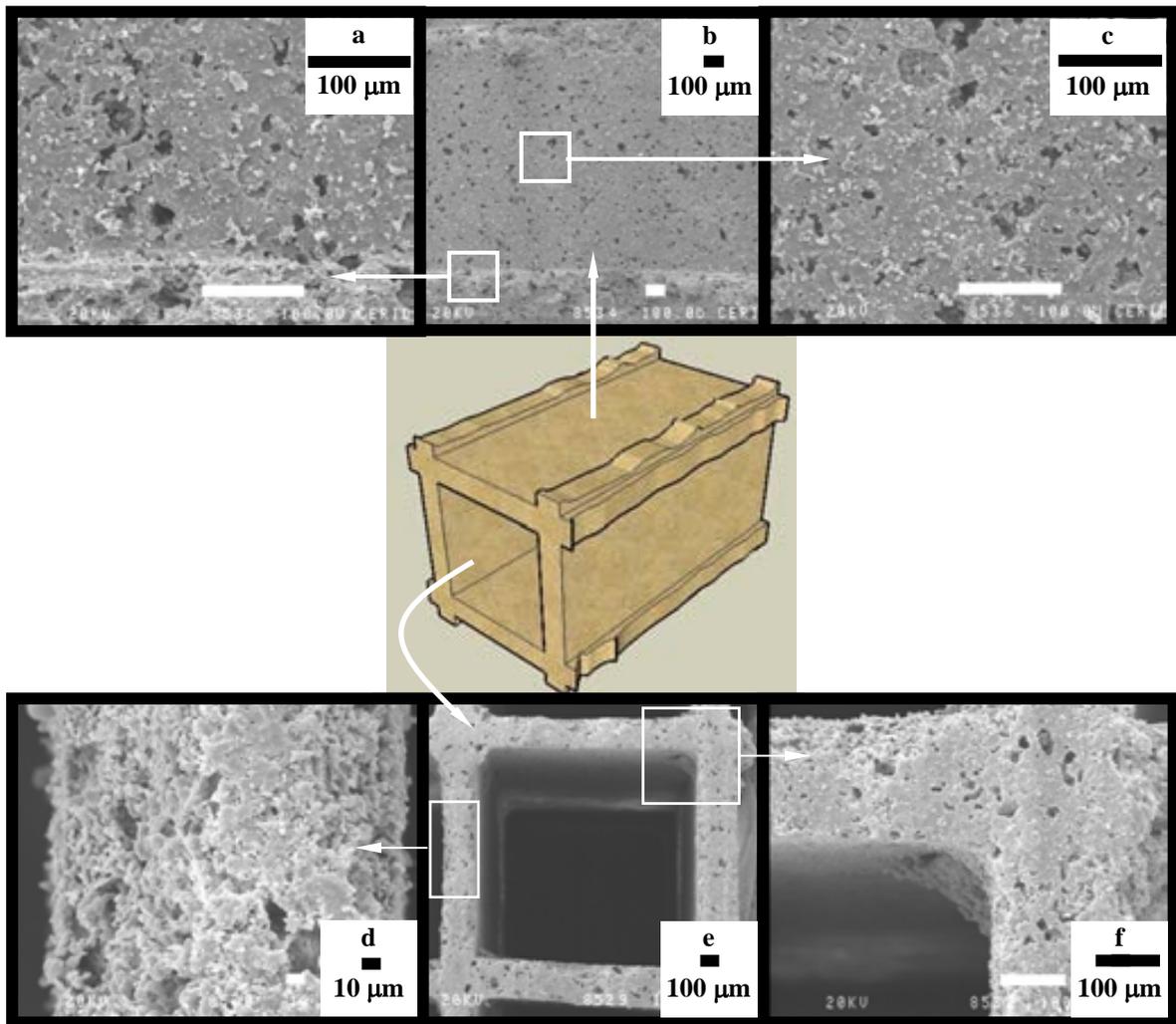


Figura 5.7: Micrografías correspondientes al sustrato estructurado. Vista superior: superficie de los canales, a- x320, b- x60 y c- x320. Vista inferior, vistas de las paredes: d- x540, e- x54 y f- x320.

Soporte estructurado:

En la parte experimental se mencionó que se utilizaron dos métodos para el secado de la capa de ZrO₂, luego de la etapa de inmersión en la suspensión coloidal, uno fue el secado en estufa a 130 °C por 12 h y el método alternativo que fue liofilización por 4 h. Este último procedimiento fue propuesto por Odriozola y colaboradores, de esta forma ellos obtuvieron una película continua de CeO₂ sobre una placa de acero inoxidable, sin formación de grietas, mientras que al llevar a cabo el secado por estufa, la capa de óxido de Ce producida luego de la calcinación, presentaba grietas en su superficie [4].

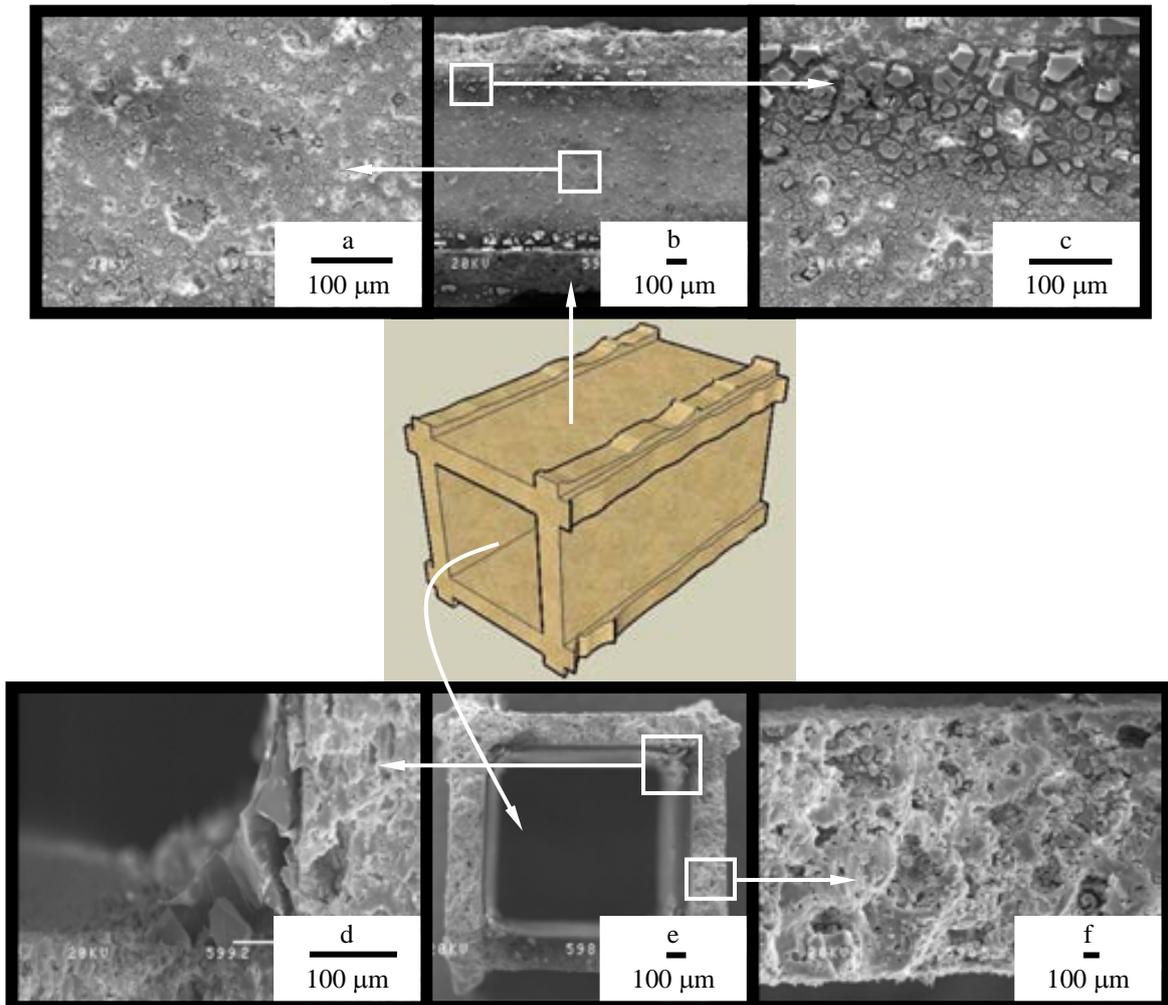


Figura 5.8: Micrografías del soporte estructurado cuando se utilizó la liofilización como método para secar la capa de ZrO₂ y luego se calcinó a 700° por 2 h. a- x66, b- x300, c- x300, d- x69, e- x400 y f- x480.

En las Figuras 5.8 y 5.9 se muestran micrografías de las paredes de los soportes estructurados obtenidos por ambos tipos de secado: por liofilización y en estufa, respectivamente. Comparando el conjunto de micrografías, se puede inferir que las películas de ZrO₂ producidas sobre un monolito de cordierita por ambas técnicas son muy delgadas y no presentan diferencias significativas, posiblemente debido a las características estructurales del sustrato utilizado en este trabajo.

Los cortes transversales a los canales (Figuras 5.8 d, e y f y Figura 5.9 d, e y f) presentan en general dos aspectos morfológicos que merecen su análisis. En primer lugar se destaca la imposibilidad en la identificación de una capa concreta de ZrO₂ sobre la pared del sustrato en las regiones alejadas de los bordes, a pesar que la ganancia en

peso fue considerable, 13%, lo cual sugiere que esta película es muy delgada y posiblemente discontinua. Este efecto se debería a que la solución coloidal penetraría a través de los macroporos a la pared y se difundiría por las interconexiones de los poros, quedando una parte considerable de las partículas de ZrO₂ retenidas en su interior. Esto se evidencia al comparar las magnificaciones de la pared de ZrO₂-Cor en la Figura 5.8-e y la Figura 5.9-d, con la correspondiente al sustrato de cordierita, Figura 5.7-d, donde se observa tanto la disminución del tamaño de los macroporos más pequeños en las paredes de ZrO₂-Cor como consecuencia de la presencia de la película de ZrO₂, como la deposición en el interior de los macroporos de mayor tamaño (ver Figuras 5.8-a y 5.9-c). Asimismo, los resultados de EDX están en línea con la formación de una capa muy delgada de Zr, puesto que confirman la presencia del elemento Zr tanto en la superficie

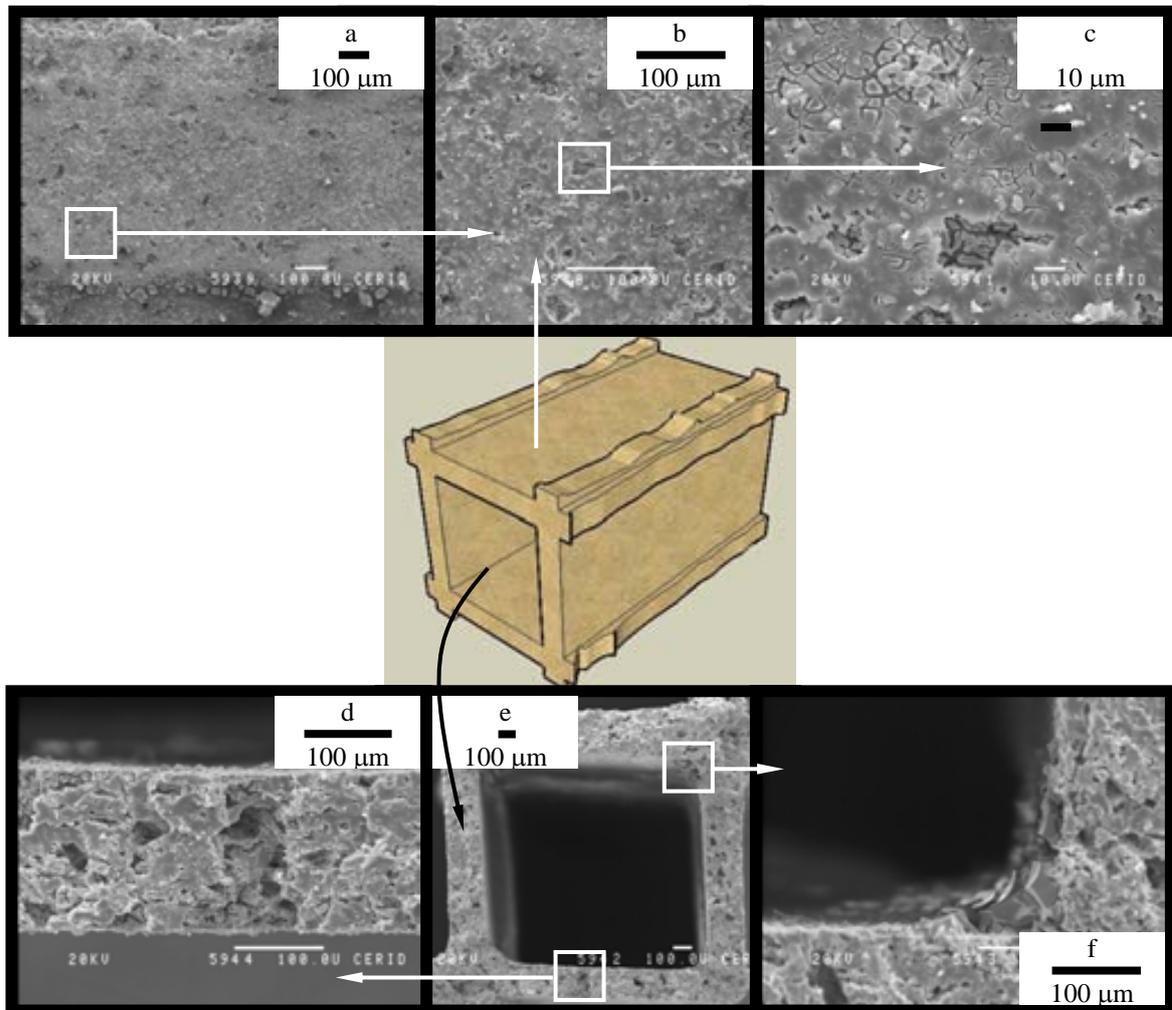


Figura 5.9: Micrografías del soporte estructurado cuando se secó la capa de ZrO₂ por 12 h a 130°C en estufa y luego se calcinó a 700°C por 2 h. a- x100, b- x300, c- x1000, d- x300, e- x60 y f- x300.

externa de la pared como en los macroporos, junto con los componentes de la cordierita, Al, Si y Mg, cuyos porcentajes máxicos relativos son: Mg: 8%, Al: 22%, Si: 31% y Zr: 39%. Este tipo de película está también asociado al resultado hallado luego del tratamiento en ultrasonido, donde se encontró que luego de 90 min de tratamiento no ocurría pérdida de peso, indicando una buena adhesión. Lo descripto ocurre tanto para el soporte estructurado secado en estufa como para el secado por liofilización.

El otro aspecto morfológico de interés es la acumulación preferencial de ZrO₂ en las esquinas, la cual es consecuencia de la fluidodinámica del sistema ya que durante la eliminación del exceso de suspensión de ZrO₂ por soplado, queda retenida mayor cantidad en las uniones de las paredes [5]. Esta mayor cantidad de partículas en los bordes hace que, luego de la calcinación, la capa presente una morfología tipo mosaico con grietas interconectadas, aspecto que va disminuyendo al alejarse del borde (ver Figura 5.8 b y c y Figura 5.9 a y f). Las relaciones máxicas relativas próximas a las esquinas confirman el enriquecimiento en Zr (Mg: 7%, Al: 15%, Si: 17% y Zr: 61%).

Catalizador estructurado:

La micrografías de la Figura 5.10 corresponden al catalizador estructurado (Co,Ba,K/ZrO₂-Cor). Las características morfológicas generales descriptas para el soporte estructurado se mantienen luego de la incorporación de los componentes activos, es decir una estructura tipo mosaico en las uniones de las paredes y una película muy delgada en las regiones alejadas de los bordes. En este punto cabe aclarar que el catalizador estructurado cambia de color pasando del color característico de la cordierita, beige, a un color negro, color representativo del Co₃O₄.

Se realizaron las determinaciones de la composición semicuantitativa por EDX sobre los catalizadores estructurados y se pudieron detectar los componentes activos, Co, Ba y K (Tabla 5.1), pero en baja proporción en comparación con los demás componentes, Zr, Al, Si y Mg, infiriendo una buena dispersión de los componentes activos. Más aún, no se producen diferencias significativas entre estas proporciones al analizar diferentes áreas de la pared, especialmente entre aquellas donde la concentración de Zr es distinta, es decir en el centro de la pared del canal y en la unión

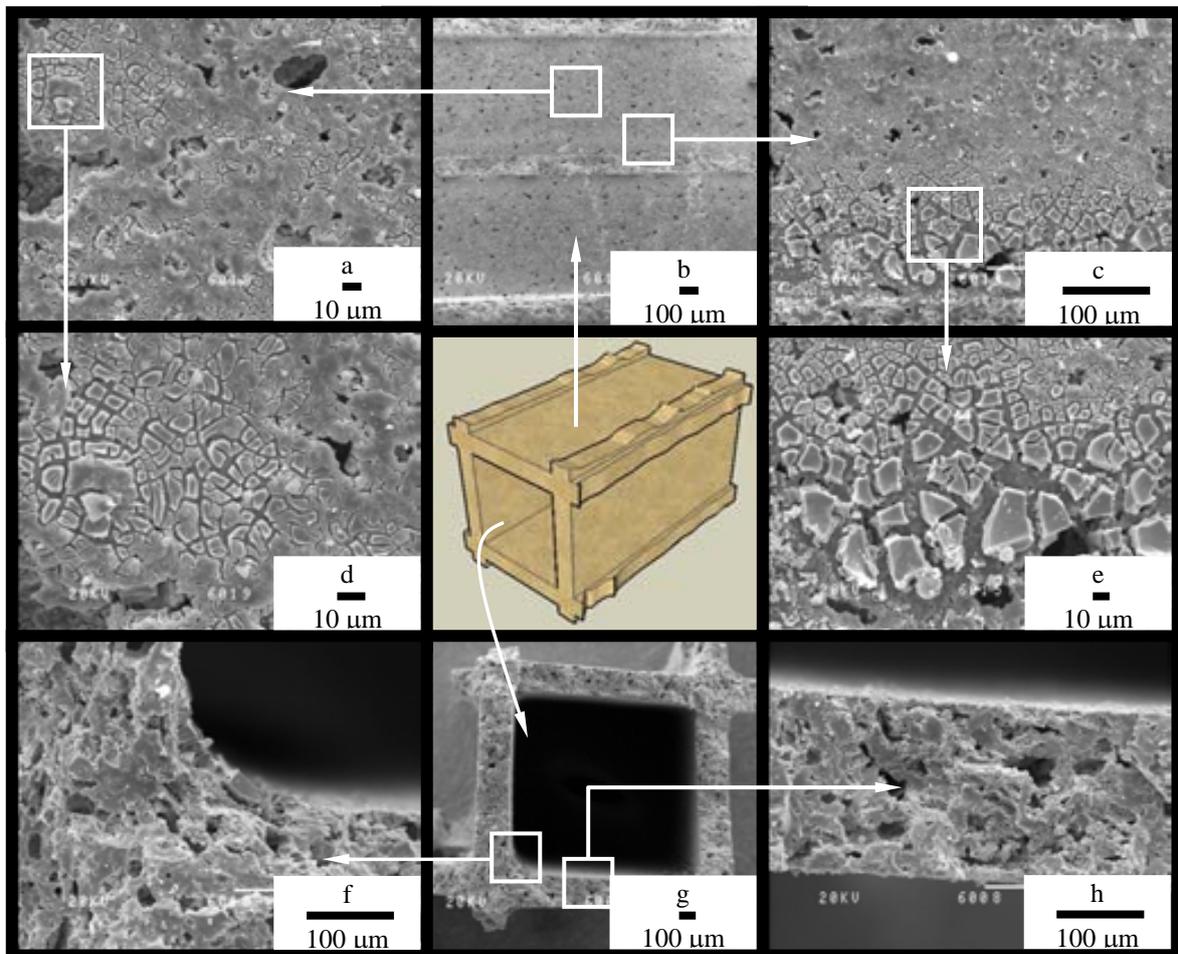


Figura 5.10: Micrografías de catalizador estructurado. Vista de la superficie de los canales: a- x300, b- 40x, c- x300, d- x600 y e- x600. Vistas de un corte de un canal: f- x300, g- x54 y h- x300.

entre dos paredes. Conjuntamente, ocurre la deposición en el interior de las paredes como lo indica el análisis en el interior de las mismas (Tabla 5.1), siendo esto una consecuencia del uso de una solución acuosa, la cual fácilmente puede acceder al interior de las paredes del monolito de cordierita. Estos resultados indicarían que no ocurre una impregnación preferencial en la película de ZrO₂ debido a que también ocurre sobre las partículas de cordierita constitutivas del sustrato.

Mg	Relaciones másicas relativas en % ^a						Zona analizada
	Al	Si	Zr	Co	Ba	K	y/o valores medios
8	28	43	14	3	0	1	Superficie del monolito
9	11	11	64	3	4	1	Cercana a la pared opuesta
6	21	27	31	5	4	1	Centro del canal
9	16	19	51	4	3	1	Esquina
6	25	38	23	2	2	1	Zona interna de la pared
8	25	39	22	2	2	1	Borde de la pared
8	22	33	26	5	3	1	Centro de la pared
7,71	21,14	30,00	33,00	3,43	2,57	1,00	Promedio
1,25	5,87	11,65	17,89	1,27	1,40	0,00	Desviación Estándar
0,32	0,79	1,07	0,36	0,06	0,02	0,03	Moles

^a El límite válido para la cuantificación de los elementos es 1% p.

A partir de la información obtenida por EDX pueden obtenerse las relaciones atómicas entre Al, Si y Mg, para compararlas con la relación teórica de la cordierita original (Tabla 5.2). No se observan marcadas modificaciones, indicando que durante los diferentes procesos realizados para producir el cubrimiento catalítico no ocurre una lixiviación importante de algunos de los componentes originales del sustrato.

Tabla 5.2: Porcentaje atómico de los elementos de la cordierita obtenidos por EDX y comparados con los valores teóricos.

Cordierita		Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	
Elemento	Átomos	% atómico teórico	% atómico obtenido por EDX
Mg	2	18,18	14,62
Al	4	36,36	36,18
Si	5	45,45	49,20

Por otro lado, se presentan los porcentajes promedio de los metales activos, Co, Ba y K, estimados sobre las paredes del catalizador estructurado y se incluye la relación entre ellos en la solución de impregnación (Tabla 5.3). Se puede observar que el Ba y el K se depositan en menor proporción a lo esperado, mientras que el Co lo hace en mayor proporción. Las diferencias más marcadas se dan para el Co y el K, esta conducta ya fue observada en otros catalizadores estructurados (Capítulo 4). En el primer caso, Co,

puede ocurrir una adsorción preferencial sobre la superficie de ambos compuestos, cordierita y ZrO₂. En cambio la menor concentración en el cubrimiento del K se puede atribuir a que el mismo estaría como KNO₃, compuesto que se caracteriza por su alta solubilidad en agua y en los sucesivos ciclos de impregnación, la sal de K puede disolverse en la solución.

Tabla 5.3: Porcentaje atómico de los metales activos en Co,Ba,K/ZrO₂-Cor

Metal	% p	Relación atómica teórica en la solución	Relación atómica (EDX)
Co	12	40,79	56,77
Ba	16	23,34	18,27
K	7	35,87	24,96

5.3.6) Actividad catalítica

Para depositar el material particulado sobre las paredes de este tipo de estructuras se utilizaron suspensiones de diferentes concentraciones de hollín en n-hexano (600 ppm, 3000 ppm y 10000 ppm). Previo a la incorporación del hollín, se recubrieron con cinta de teflón las caras externas de la pieza del monolito para minimizar la deposición en las mismas. La inmersión se llevó a cabo colocando el monolito con los canales en posición vertical, se mantuvo por 10 s y se retiró. Este procedimiento se realizó tanto para el soporte estructurado como para el catalizador estructurado. Luego de ser extraídos de la suspensión, se dejaron secar, para luego ubicarlos en el reactor tubular como se describió en el Capítulo 2 y realizar los experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO).

Efecto de la carga de hollín y la reproducibilidad de los datos

Por el tipo de estructura monolítica, no fue trivial un estudio de estas características debido a que sus canales lineales y la escasa rugosidad de la superficie de la pared entre los macroporos dificultan la retención del material particulado. Además, esta conformación estructural facilita el desprendimiento de las partículas al manipular

la muestra. En primer lugar, se realizaron ensayos de la carga de hollín, utilizando suspensiones de hollín en n-hexano de 600 y 3000 ppm, ambos valores de concentración usados para los experimentos de TPO de Co,Ba,K/ZrO₂-Esp (Capítulo 4). No obstante, la cantidad de hollín retenida fue escasa, más aún el valor de carga obtenida fue similar para ambas concentraciones, alrededor de 16 mg (Tabla 5.4). Por esto se decidió utilizar una suspensión más concentrada: 10000 ppm, lográndose triplicar la carga.

Los perfiles de TPO para Co,Ba,K/ZrO₂-Cor(E) (secado en estufa) se presentan en la Figura 5.11-a y las curvas de conversión de hollín para las diferentes temperaturas en la Figura 5.11-b. De igual manera, en la Figura 5.12-a y b se presentan los perfiles de TPO y las curvas de conversión de hollín para Co,Ba,K/ZrO₂-Cor(L) (secado por liofilización). Para ambos casos se utilizaron los tres valores de concentración de la suspensión de hollín. Las bajas cargas producidas con las suspensiones de 600 y 3000 ppm condujeron a perfiles de TPO anchos, aunque se pudo identificar un máximo de producción de CO₂, especialmente para 3000 ppm. La temperatura a la que ocurrió este máximo es similar a la observada con el mayor contenido de hollín (10000 ppm) y para ambas muestras con diferentes secados (Tabla 5.4).

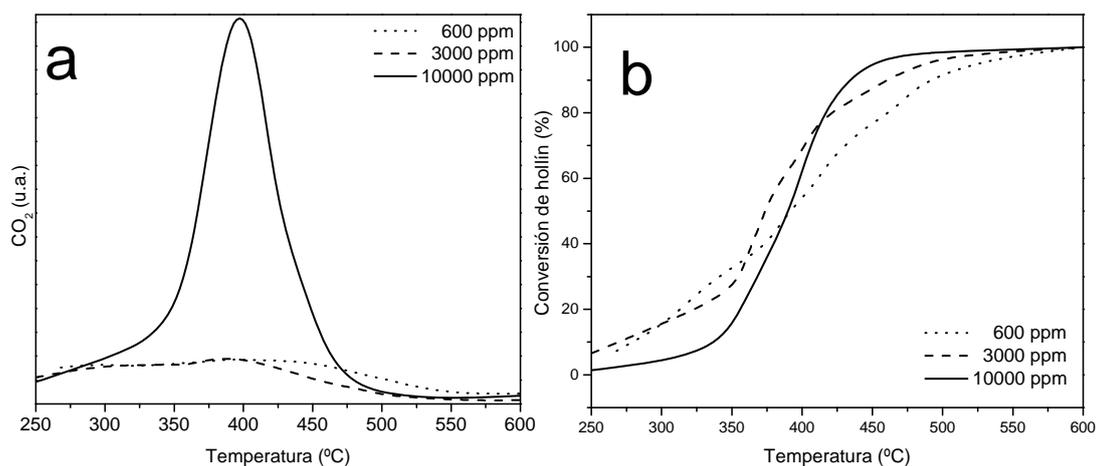


Figura 5.11: Actividad catalítica frente diferentes cargas de hollín de Co,BaK/ZrO₂-Cor (capa de ZrO₂ secada en estufa a 130°C). Perfil de TPO (a) y Conversión de hollín (b). Condiciones de evaluación: TPO en corriente de 18% O₂ + 0,1% NO + 81,9% He, suspensiones de hollín en n-hexano: 600, 3000 y 10000 ppm.

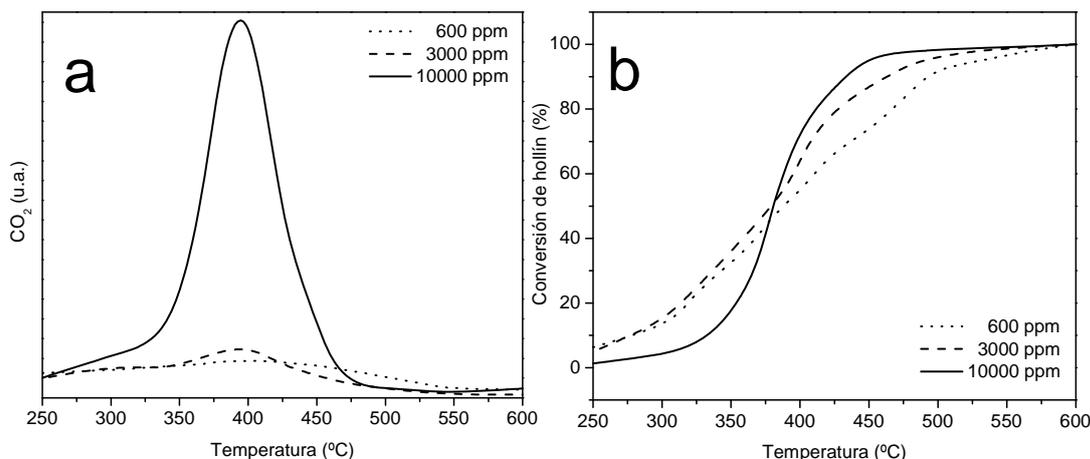


Figura 5.12: Actividad catalítica frente diferentes cargas de hollín del Co,BaK/ZrO₂-Cor (capa de ZrO₂ secada por liofilización). Perfil de TPO (a) y Conversión de hollín (b). Condiciones de evaluación: TPO en corriente de 18% O₂ + 0,1% NO + 81,9% He, suspensiones de hollín en n-hexano: 600, 3000 y 10000 ppm.

Tabla 5.4: Carga de hollín y temperatura de velocidad de combustión máxima

Concentración de la suspensión de hollín	Método de secado			
	Estufa		Liofilizado	
	mg de hollín	T _{máx} (°C)	mg de hollín	T _{máx} (°C)
600 ppm	18,47	350-450	18,10	350-450
3000 ppm	16,19	380	15,16	392
10000 ppm	63,16	391	54,52	405

T_{máx}(°C): Temperatura de máxima velocidad de combustión.

También, para estudiar la reproducibilidad de la cantidad de hollín depositada a los catalizadores, se realizaron para ambos catalizadores estructurados con diferentes tipos de secado de la capa de ZrO₂, cuatro experimentos de combustión en las mismas condiciones. En este caso se eligió alimentar el reactor con 18% O₂ y 0,1% NO (balance en He) y realizar la incorporación del hollín con la suspensión de mayor concentración: 10000 ppm. Los resultados obtenidos se grafican en la Figura 5.13-a para el Co,Ba,K/ZrO₂-Cor(E) y en la Figura 5.13-b, para Co,Ba,K/ZrO₂-Cor(L). El análisis de reproducibilidad del método es posible realizarlo considerando que el área bajo la curva es directamente proporcional a la carga de hollín. El promedio de la masa de hollín de Co,Ba,K/ZrO₂-Cor(E) arrojó un valor de 40,44 mg de hollín ± 7,14 mg de hollín y para

Co,Ba,K/ZrO₂-Cor(L), este valor fue de 50,69 mg de hollín ± 8,97 mg de hollín. Asimismo, en los TPO con diferentes cargas de hollín para un mismo catalizador estructurado se observan diferencias en la intensidad de la señal pero el máximo de producción de CO₂ se da a la misma temperatura (Fig. 13 a y b), sugiriendo que existen diferencias en la carga de hollín pero no se modifica el tipo de contacto hollín-cubrimiento catalítico. Para confirmar esto, se obtuvieron las curvas de conversión de carbón (Figuras 5.14 a y b) a partir de las Figuras 5.13 a y b. De esta manera, se independiza de la cantidad de hollín inicial y si el tipo de contacto entre el reactivo sólido y el cubrimiento se mantiene, las curvas de conversión deben ser coincidentes y es lo que se observa en las gráficas para ambos catalizadores estructurados: no existen

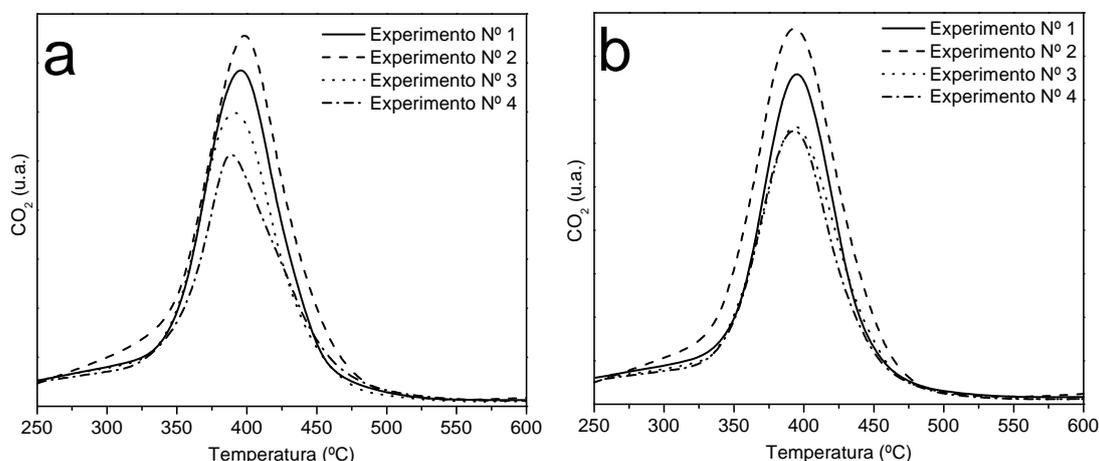


Figura 5.13: Reproducibilidad del método de adición del material particulado: Oxidación a temperatura programada (TPO) sobre Co,Ba,K/ZrO₂-Cor, para el cual la capa de ZrO₂ se secó en estufa (a) o por liofilización (b). Condiciones de evaluación: alimentación: 18% O₂ + 0,1% NO (Balance en He). Concentración de hollín en la suspensión: 10000 ppm.

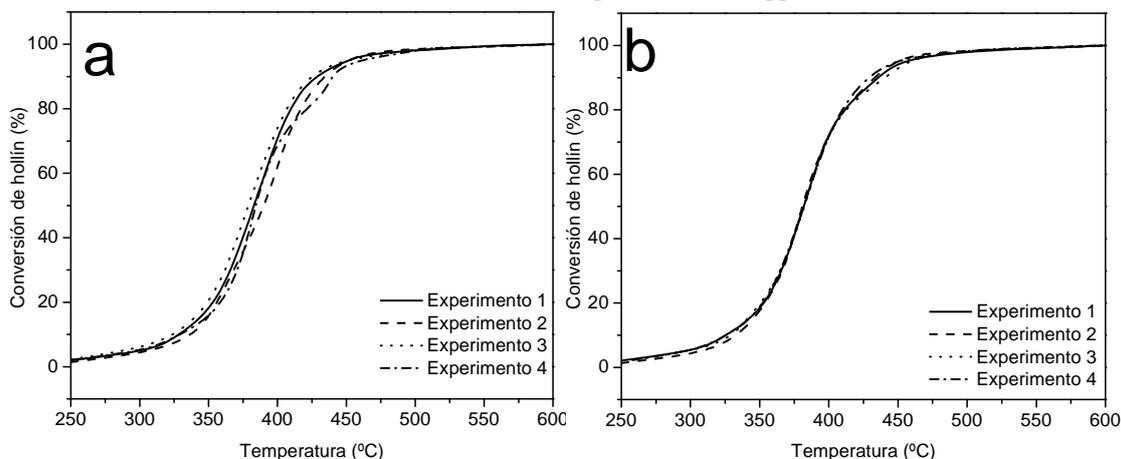


Figura 5.14: Reproducibilidad del método de adición del material particulado. Conversión de hollín en función de la temperatura de reacción.

diferencias significativas entre las curvas de los distintos experimentos (Figuras 5.14 a y b).

Efecto del catalizador y de la concentración de NO en la alimentación

En la Figura 5.15 y en la Figura 5.16 se muestran los experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) realizados al soporte estructurado y al catalizador estructurado. La composición de la corriente gaseosa de alimentación fue 18% O₂ (balance en He) para los ensayos en ausencia de NO y 18% O₂ + 0,1% NO (balance en He) para analizar el efecto de los óxidos de nitrógeno. Para la incorporación del hollín se usó la suspensión de 10000 ppm.

En estas figuras puede verse claramente el efecto de los metales activos del catalizador ya que disminuyen en más 150 °C la temperatura de máxima velocidad de combustión con respecto al soporte estructurado, cuando la atmósfera está compuesta por NO + O₂. Mientras que en presencia de O₂, esta disminución es de alrededor de 60 °C. Estos resultados son consistentes teniendo en cuenta que los NO_x son más efectivos como oxidantes que el O₂, a través de especies NO₃⁻ adsorbidas (para lo cual el óxido de Zr ofrece sitios de adsorción) y de los nitratos de K y Ba presentes [6,7,8,9]. Además, demuestran el efecto positivo de la presencia de los metales activos, aún cuando los mismos están dispersos entre partículas de ZrO₂ y de cordierita y parte de ellos se encuentran en el interior de las paredes. Esta fracción no participaría en estas condiciones de evaluación pero sí lo haría en un sistema más real, en el cual se cierran en forma alternada los canales.

Se observa también que la presencia de NO en la corriente de alimentación no modificó significativamente el perfil de TPO para los soportes estructurados (ZrO₂-Cor). Esto es consistente con la observación en las micrografías SEM de una formación de una capa muy delgada y posiblemente discontinua, por lo cual el contacto entre el hollín y partículas de ZrO₂ es limitado, lo que impide que se manifieste la actividad moderada en la combustión de hollín que presenta la ZrO₂ [10].

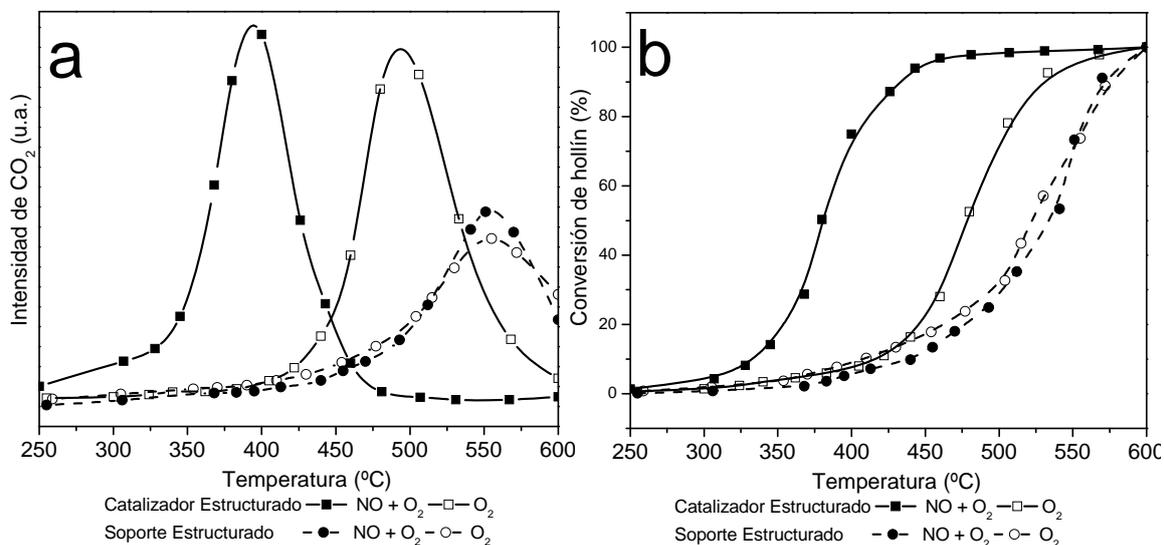


Figura 5.15: Oxidación a temperatura programada de hollín sobre Co,Ba,K/ZrO₂-Cor (líneas continuas) y de ZrO₂-Cor (línea de trazos). Método de secado de la capa de ZrO₂ por liofilización. Producción de CO₂ (a) y conversión de hollín (b). Condiciones de evaluación: en atmósfera compuesta por 18% de O₂ y 82 % He (símbolos vacíos) y atmósfera compuesta por 0,1% NO, 18% O₂ y 81,9 % He (símbolos llenos). Suspensión hollín en n-hexano de 10000 ppm .

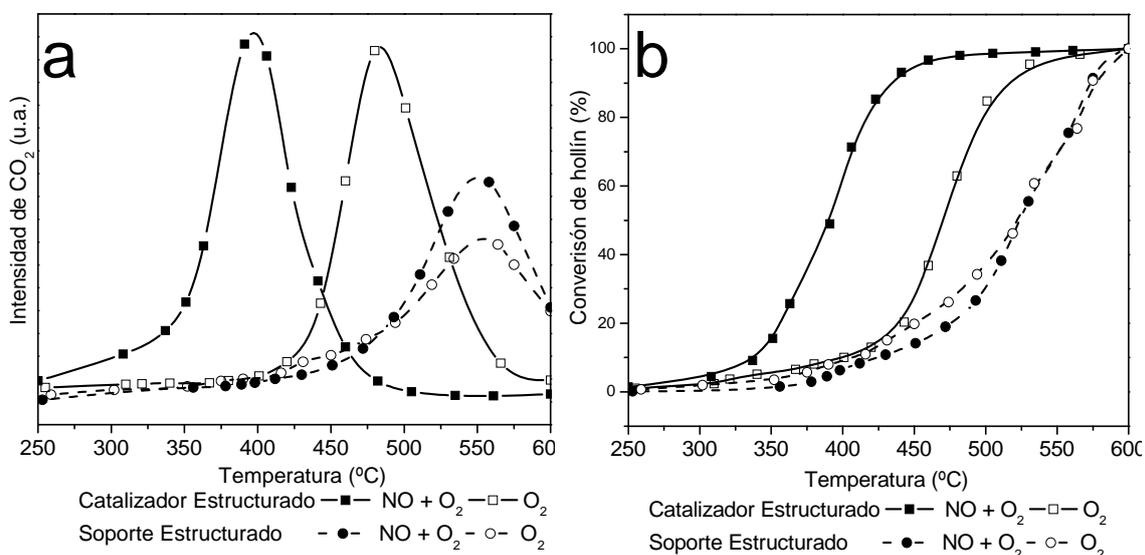


Figura 5.16: Oxidación a temperatura programada de hollín sobre Co,Ba,K/ZrO₂-Cor (líneas continuas) y de ZrO₂-Cor (línea de trazos). Método de secado de la capa de ZrO₂ en estufa a 130°C. Producción de CO₂ (a) y conversión de hollín (b). Condiciones de evaluación: en atmósfera compuesta por 18% de O₂ y 82 % He (símbolos vacíos) y atmósfera compuesta por 0,1% NO, 18% O₂ y 81,9 % He (símbolos llenos). Suspensión hollín en n-hexano de 10000 ppm.

Comparación entre los métodos de secado

Para realizar la comparación entre los dos métodos utilizados para secar la capa de ZrO₂, en estufa y por liofilización, se eligen los TPO realizados tanto en atmósfera de NO + O₂ como en O₂ y utilizando la suspensión de 10000 ppm para la incorporación del hollín. Dichas comparaciones se presentan en la Figura 5.17. No se produce una diferencia significativa en el valor de la temperatura de máxima velocidad de combustión entre ambos catalizadores estructurados, a excepción de que las áreas bajo la curva son mayores para el caso de la muestra donde la capa de ZrO₂ se secó por liofilización. Esto sería consecuencia de diferencias en el porcentaje de porosidad entre los trozos originales del monolito, lo cual conduciría a una mayor retención de hollín. No obstante, en la curva b de esta misma Figura, donde se grafican las conversiones de carbón y son independientes de la carga inicial, se observan claramente las similitudes del comportamiento catalítico para ambos procesos.

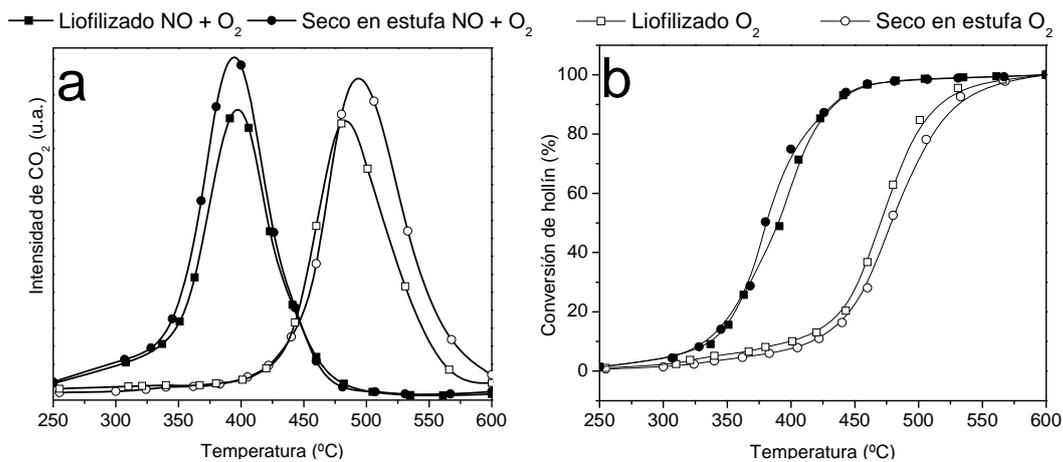


Figura 5.17: Comparación de las curvas de combustión correspondientes a los catalizadores cuya capa de ZrO₂ fue secada por liofilización ó en estufa. Producción de CO₂ (a) y Conversión de hollín (b). Condiciones de evaluación: alimentación: 18% O₂ + 0 ó 0,1% NO (Balance Helio). Concentración de la suspensión de hollín: 10000 ppm.

5.4) Conclusiones

A partir del estudio morfológico y de la distribución del elemento Zr se concluye que aún cuando la ganancia en peso es alta, la película de ZrO₂ producida sobre este sustrato monolítico de cordierita es muy delgada y discontinua como consecuencia de

los macroporos presentes en la superficie externa de los canales. Más aún, la suspensión coloidal utilizada para la deposición del óxido de Zr accede también al interior de la pared a través de los mencionados macroporos y por interconexiones entre ellos, quedando una fracción de partículas de ZrO₂ retenida en el interior de las paredes.

De igual manera, la solución de impregnación de los componentes activos penetra en las paredes, por ende, los metales activos se distribuyen en todo el cuerpo del monolito, tanto en las partículas de ZrO₂ como en las de cordierita. En consecuencia, una fracción de los componentes activos no estaría en contacto con el material particulado en las condiciones de evaluación catalítica utilizadas en este trabajo, pero sí lo harían en un sistema más real, en el cual se cierran en forma alternada los canales y se obliga a los gases de combustión a pasar a través de las paredes.

El catalizador estructurado mostró una óptima resistencia mecánica no presentando pérdida aparente de peso durante el tratamiento en ultrasonido, lo que indica una buena adherencia de la ZrO₂ y de los metales activos. Esto es debido a la estructura porosa de las paredes del monolito que le confiere un óptimo anclaje a las nanopartículas de ZrO₂.

Los estudios de la combustión catalítica de hollín sobre este tipo de catalizador estructurado demuestran que el sistema resultante es activo y presenta un buen desempeño catalítico, donde las temperaturas de máxima combustión son comparables con las demás estructuras catalíticas evaluadas.

5.5) Referencias

- [1] <http://www.corning.com/WorkArea/showcontent.aspx?id=6465>.
- [2] F.A. Miller, in: D.W. Mayo, F.A. Miller, R.W. Hannah (Eds.), "Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra", Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2003, pp. 297.
- [3] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, J. Catal. 220 (2003) 424.
- [4] L.M. Martínez, M.A. Centeno, A. Paúl, J.A. Odriozola, Stainless Steel 2005 Science and Market, Sevilla, Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja, Vol. 1, 2005, pp. 303.
- [5] J.M. Zamaro, "Catalizadores estructurados en base a zeolitas para la eliminación de contaminantes en efluentes gaseosos", Tesis Doctoral, FIQ, UNL, Santa Fe, Argentina, 2005.
- [6] I.D. Lick, A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 3834
- [7] A. Carrascull, I.D. Lick, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, React Kin Catal Lett 94 (2008) 91
- [8] V.G. Milt, M.A. Peralta M.A. Ulla, E.E. Miró, Catal. Comm. 8 (2007) 765.
- [9] V.G. Milt, M.A. Ulla, E.E. Miró, App. Catal. B: Environmental 57 (2005) 13.
- [10] I. Atribak, I. Such-Basáñez, A. Bueno-López, A. García-García, J. Catal. 250 (2007) 75.

Capítulo 6

Co, Ba, K/ZrO₂ soportado sobre esponja de acero inoxidable

6) CO,BA,K/ZRO₂ SOPORTADO SOBRE ESPONJA DE ACERO INOXIDABLE

6.1) Introducción

Como se describió en el Capítulo 4, las esponjas se utilizan como sistemas filtrantes y además, su estructura geométrica es apropiada para soportar cubrimientos catalíticos. Por lo que se pueden combinar ambas propiedades para el tratamiento post-combustión de los gases de escape de los motores diesel, es decir producir un filtro catalítico, que conjuntamente retenga y queme las partículas de hollín.

Los materiales constitutivos de estos sustratos estructurados pueden ser del tipo metálico [1] o cerámico [2]. En particular, las esponjas metálicas pueden ser construidas por un único metal, tal como aluminio [3,4], níquel [5,6,7] o cobre [8], por aleaciones como bronce [9], Ni-Fe [10], Ni-Cr [11], Ni-Cr-Al [11], Fe-Cr-Al [12] o por acero inoxidable de diferentes composiciones SS304, SS314 y SS316, entre otras [13,14]. El interés en utilizar las estructuras metálicas reside en la factibilidad de construir diferentes geometrías externas para su adecuación al lugar que deba operar, además del mejor coeficiente de transferencia de calor que tienen los metales frente a los cerámicos, considerando que estos últimos materiales se caracterizan por propiedades aislantes [15].

Además del tipo y composición de los metales que constituye una esponja metálica en particular, otra característica general de interés es el número de poros por pulgadas, PPI (pores per inch): cuando mayor es este valor, menor es el diámetro promedio de poros. Por consiguiente, cuanto más alto sea el valor del PPI, mayor será el poder de filtración de la esponja. No obstante, se debe considerar que este beneficio trae aparejada una pérdida de carga mayor, en consecuencia, se deben buscar soluciones de compromiso y diseñar el filtro de tal manera que produzca el mayor poder de retención con la menor pérdida de carga posible.

En bibliografía se encuentran trabajos que utilizan esponjas metálicas de los siguientes PPI: 10 [12], 13 [16], 20 [12,16], 40 [12,17] y 50 [6].

Este Capítulo se refiere al uso de una esponja de acero inoxidable SS314, de 50 poros por pulgada (Porvair advanced materials Inc.). El acero inoxidable SS314 pertenece al grupo de los aceros austeníticos y posee la siguiente composición, expresada en % en peso [18]:

Tabla 6.1. Composición del acero austenítico SS314

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
≤ 0,20	1,5- 2,5	≤ 2,0	≤ 0,045	≤ 0,03	24-26	19-22	Balance

Existen diferentes técnicas para generar un cubrimiento sobre una estructura metálica [19], entre ellos se pueden mencionar: inmersión (washcoating), deposición por sol-gel, deposición por electroforesis, deposición electroquímica [20,21], deposición química de vapor, deposición física en fase vapor y deposición por plasma, entre otras. La técnica empleada en este trabajo para depositar la capa de ZrO₂ sobre la esponja de SS314 fue la misma que aquella usada para la esponja de Al₂O₃ y el monolito de cordierita, inmersión en una suspensión coloidal de ZrO₂.

Las esponjas metálicas no son inertes a los tratamientos térmicos como lo pueden ser las esponjas cerámicas, por lo que se deben pasivar. Cuando las esponjas metálicas son tratadas térmicamente pueden sufrir alteraciones tal como la segregación preferencial de algunos de los componentes de la aleación hacia la superficie y la oxidación de la fracción de los componentes en contacto con el aire. Este proceso contribuye a la protección de la esponja en futuros tratamientos, más aún puede actuar de forma beneficiosa para el anclado de un posterior recubrimiento catalítico [15,22,23].

A continuación se definen los términos asociados a las diferentes etapas del proceso de producción del catalizador estructurado que se usarán a lo largo de este Capítulo:

- **Sustrato Estructurado:** SS314, corresponde a la esponja de acero inoxidable luego del acondicionamiento térmico a 900 °C.
- **Soporte Estructurado:** ZrO₂-SS314(X) (X: L o E), se define a la esponja de acero inoxidable, calcinada y recubierta con dos capas de ZrO₂. La letra E

significa que la etapa de secado se llevó a cabo en estufa mientras que la letra L, secado por liofilización.

- **Catalizador Estructurado:** Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(X) (X: L o E), se llama así a la esponja de acero inoxidable con el cubrimiento catalítico, siendo éste el objetivo final de este Capítulo.

6.2) Parte experimental

El trabajo experimental se puede agrupar en tres secciones, las cuales son coincidentes, en términos generales, a las descritas en los Capítulos anteriores. Estas secciones son:

- El desarrollo del cubrimiento catalítico sobre estas esponjas: acondicionamiento del soporte, deposición de la capa de ZrO₂ e incorporación de los metales activos. En la primera etapa, además de la limpieza con baño ultrasónico, se realizó una calcinación para estabilizar la superficie del sustrato estructurado frente a los tratamientos posteriores.
- La caracterización fisicoquímica, morfológica y mecánica durante las diferentes etapas del desarrollo del catalizador estructurado. Esto se llevó a cabo usando una batería de técnicas como DRX, FTIR, SEM y EDX. También se estudió por XPS la evolución de la composición superficial de la esponja durante el acondicionamiento térmico y se realizó un ensayo en un baño ultrasónico de 90 min de duración para simular un tratamiento mecánico acelerado.
- La última etapa de la parte experimental consistió en la evaluación catalítica del catalizador estructurado, estudiando variables, como la cantidad de hollín depositada en el filtro y el efecto del NO. Estas evaluaciones se realizaron para valorar el desempeño del sistema considerando algunas de las variables de interés que intervienen en las condiciones operativas del caño de escape de un motor diesel.

A continuación se describen con más detalles los aspectos particulares de cada una de las secciones antes mencionadas aplicables a este Capítulo como consecuencia de la utilización de una esponja de acero inoxidable SS314, como sustrato estructurado.

6.2.1) Preparación de catalizadores estructurados

Acondicionamiento del soporte:

La esponja de acero inoxidable SS314 se cortó en trozos cilíndricos de 1,5 cm de diámetro por 2,5 cm de largo (Figura 6.1). Estos trozos se limpiaron con agua por media hora y luego con acetona por otra media hora, ambos tratamientos en baños ultrasónicos para eliminar potenciales impurezas orgánicas o inorgánicas. Finalmente se secó en estufa a 130 °C durante 12 h, luego de lo cual se procedió a una calcinación a 900 °C por el lapso de 20 h, para estabilizar el soporte y evitar que en los posteriores tratamientos, algunos de los metales migre hacia la capa activa [24].

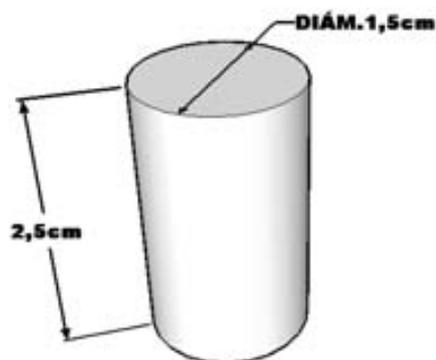


Figura 6.1: Dimensiones de la pieza de esponja SS314 utilizada para la síntesis del catalizador estructurado.

También se prepararon esponjas “compactadas” con el objeto de adecuar la estructura para su posterior análisis por difracción de rayos X y espectroscopia XPS. Para ello, prismas rectangulares (2 cm x 1 cm x 0,5 cm) de la esponja original se prensaron durante 1 min a una presión de 3-4 kg /cm² y luego a estas esponjas “compactadas” se las sometió a idéntico tratamiento ultrasónico y calcinación que a los cilindros de esponja.

Finalizada la calcinación, el sustrato estructurado estuvo en condiciones para la deposición de la capa de ZrO₂ y posterior incorporación de los metales activos, para así concluir con la etapa de preparación del catalizador estructurado.

Deposición de la capa de ZrO₂:

Para este tipo de estructura también se eligió el método de inmersión (washcoating), usando la suspensión de partículas coloidales de ZrO₂ (NYACOL,

acetate stabilized). Se realizaron dos ciclos, donde cada uno consistió en inmersión, soplado, secado y calcinación a 700 °C por 2 h, calentando 1,25 °C/min. Se utilizaron dos métodos de secado luego de la etapa de soplado, uno en estufa a 130 °C por 12 h y el otro por liofilización por el lapso de 4 h. Previo a la liofilización, la muestra se mantuvo a -18 °C por 12 h y luego a -195 °C por 15 min.

Incorporación de los metales:

Como en los casos de los catalizadores estructurados anteriores, se utilizó para la incorporación de los metales, coincorporación, es decir incorporar todos los metales al mismo tiempo. Se mantuvieron las mismas condiciones de concentración de la solución, relación entre los cationes, tipo de sales y secuencia del ciclo de impregnación a las utilizadas para la esponja de Al₂O₃ (Capítulo 3) y para el monolito de cordierita (Capítulo 4).

Se realizaron entre 7 y 9 ciclos de inmersión del sustrato estructurado en la solución, soplado con aire para eliminar el exceso de solución, secado en estufa durante 12 h a 130 °C y calcinación a 500 °C durante 2 h.

6.2.2) Caracterización fisicoquímica

Difracción de Rayos X (DRX):

La superficie de un corte de las esponjas metálicas no es apropiada para obtener el difractograma de rayos X debido a la existencia de poros esféricos abiertos que hacen que el plano expuesto a la radiación carezca de la homogeneidad necesaria. Por lo tanto, se decidió realizar estos ensayos con los trozos de esponjas compactadas según lo descrito en el Capítulo 2 (ver Fig. 2.9). Se utilizó un equipo Shimadzu modelo XD-D1 con monocromador y radiación Cu K α , barriendo desde $2\theta=10^\circ$ a $2\theta=80^\circ$ a una velocidad de 1° por minuto.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR):

Para la obtención de los espectros IR de los diferentes cubrimientos obtenidos fue necesario acondicionar las muestras, puesto que la presencia de filamentos de acero

inoxidable es inapropiada para estos estudios. Con este fin, las muestras se aplastaron en un mortero de ágata con el objeto de desprender la capa de óxidos y así, retirar los restos de metal de la esponja. Luego se molió la porción desprendida hasta obtener un polvo fino, se diluyó en KBr en una relación aproximada de 1/100 y se obtuvieron pastillas por prensado. Se utilizó un equipo Shimadzu IR-Prestige 21 y se acumularon 40 scan, trabajando con una resolución de 4 cm⁻¹.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS):

Teniendo en cuenta la variedad de elementos que componen a estas esponjas metálicas SS314 (Tabla 6.I) y que los mismos pueden participar en la constitución de los diferentes cubrimientos es de gran importancia comprender sus contribuciones superficiales. La espectroscopia XPS es una técnica apropiada para obtener esta información. Los análisis de XPS se realizaron sobre las muestras compactadas, en un equipo Specs multi-técnica equipado con una fuente de rayos X no monocromática de ánodo dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 operado en modo de transmisión fija (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Al (radiación Al K α 1486,6 eV) operado a 100 W. La presión en la cámara de análisis durante la medida fue menor a 2x10⁻⁹ mbar. Se tomó como referencia la señal del C1s a 284,6 eV.

6.2.3) Actividad Catalítica

Se utilizó un equipo de flujo que mediante una válvula de 16 vías permitió tomar muestras a diferentes temperaturas a la salida del reactor para luego analizarlas con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC2014, con un detector de TCD y una columna PORAPAK Q. El catalizador estructurado impregnado con hollín fue calentado desde temperatura ambiente hasta 600 °C a 5 °C/min y el reactor fue alimentado con una corriente gaseosa de 20 ml/min, compuesta por 18% de O₂ y 0 ó 0,1% de NO (balance de helio). El hollín fue depositado sobre las estructuras mediante el método de impregnación, utilizando para ello una suspensión de hollín en n-hexano, sumergiendo y agitando la estructura a evaluar durante un minuto, luego de lo cual con una corriente de aire se extrajo el exceso de suspensión. La concentración de hollín en suspensión fue

variada para observar el efecto la carga de hollín en el catalizador estructurado. También se estudió el efecto del NO en la temperatura de máxima velocidad de combustión al alimentar el reactor con una corriente gaseosa con O₂ + NO o con O₂ solamente.

6.3) Resultados y discusión

6.3.1) Preparación de catalizadores estructurado

Acondicionamiento del soporte:

Este acondicionamiento a 900 °C produce una ganancia en peso como consecuencia de la segregación hacia la superficie de ciertos componentes de la aleación, los cuales en contacto con el aire se oxidan formando una capa de óxido. Dicha capa estabiliza la superficie y evita segregaciones durante los posteriores tratamientos térmicos. En consecuencia, el acondicionamiento del sustrato se realizó para inducir la estabilización química y térmica del sustrato original en sus posteriores usos. La calcinación a 900 °C por 20 h produjo un porcentaje de ganancia en peso promedio de $4,23 \pm 0,71\%$.

Deposición de la capa de ZrO₂: ZrO₂-SS314(X) (X: E o L):

La incorporación de ZrO₂ se realizó sobre cuatro trozos cilíndricos de esponja SS314 calcinada. En dos de ellos, el secado se realizó en estufa a 130 °C por 12 h y las ganancias en pesos obtenidas, luego de dos ciclos para ZrO₂-SS314(E), fueron de 11,17% y 10,14%, indicando una buena reproducibilidad del método de deposición. Por otro lado, en los dos trozos restantes, el secado fue por el proceso de liofilización y las ganancias en peso para ZrO₂-SS314(L) fueron de 8,04% y 11,07%. La diferencia en el peso entre ambas muestras, para este caso, fue algo significativa y podría ser consecuencia de una mayor manipulación durante la etapa de secado: mantenimiento a -18 °C por 12 h, congelamiento en nitrógeno líquido (-196 °C) 15 min y luego liofilización por 4 h.

Incorporación de los metales: Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(X) (X: E o L):

La evolución del peso durante la incorporación de los metales activos en los dos catalizadores estructurados, para los cuales la etapa de secado de la capa de ZrO₂ fue con estufa, se muestra en la Figura 6.2. El incremento de peso es sostenido y lineal con el aumento del número de ciclos, indicando que no hay una redisolución significativa de los metales depositados. Se observa que luego de 7 ciclos, el catalizador estructurado, Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(E), contiene alrededor de un 11% en peso de metales activos.

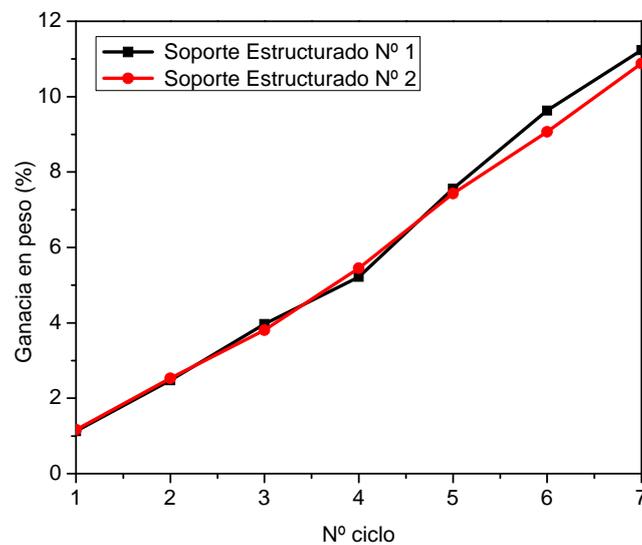


Figura 6.2: Evolución del porcentaje de aumento de peso durante los ciclos de impregnación de los metales activos sobre ZrO₂-SS314(E).

Las ganancias en peso al incorporar Co, Ba y K a los dos trozos cilíndricos de esponja SS314 con la capa de ZrO₂ seca por liofilización (Figura 6.3), presentan igual tendencia a la descrita para el secado por estufa, un crecimiento lineal, proporcional al número de ciclos. No obstante, los perfiles no son coincidentes, están desplazados, debido a que la ganancia en peso en el primer ciclo para el soporte estructurado Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(L) N° 1 es muy pequeña. Esta diferencia condujo a que el número de ciclos de impregnación fuera mayor para esta muestra para obtener ganancias semejantes.

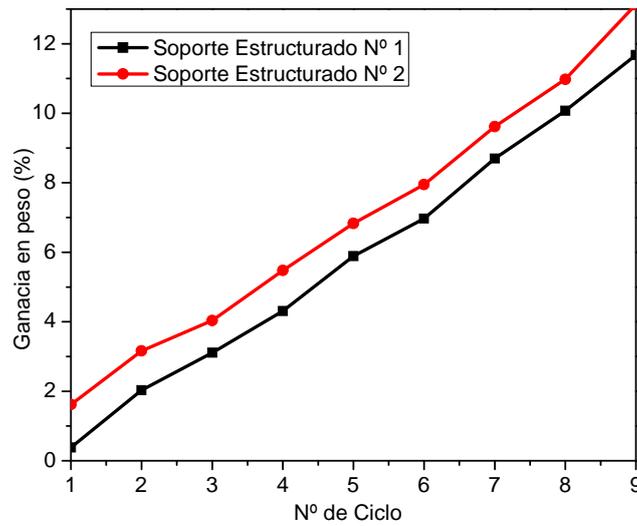


Figura 6.3: Evolución del porcentaje de aumento de peso durante los ciclos de impregnación de los metales activos sobre ZrO₂-SS314(L).

Resumen:

En la Tabla 6.2 se resumen los resultados de la deposición de la capa de ZrO₂ y de los metales activos sobre las esponjas metálicas luego del acondicionamiento del soporte tanto para el método de secado en estufa para la obtención de la capa de ZrO₂ (Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(E)) como para el método de liofilización (Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(L)), pudiéndose observar que los diferentes pasos dan resultados reproducibles.

Tabla 6. 2: Ganancias de peso durante la preparación de los catalizadores estructurados Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(X) (X: E o L)

Muestra	Deposición de la capa ZrO ₂ (%)		Deposición de los metales activos (%)		% componentes activos (Co,Ba,K) en el catalizador (Co,Ba,K/ZrO ₂)*	
	estufa	liofilización	estufa	liofilización	estufa	liofilización
1	11,17	8,04	11,23	11,68	52,79	59,24
2	10,14	11,07	10,88	13,13	54,16	54,24

* Porcentaje de la masa total de los compuestos formados por los metales activos referidos a la masa total del cubrimiento catalítico (masa total de los compuestos formados por los metales activos + masa de ZrO₂).

6.3.2) Fases cristalinas y los diferentes componentes

Acondicionamiento del soporte: SS314 calcinado:

El análisis de los difractogramas de rayos X antes y después del tratamiento térmico (Figura 6.4) indica que la esponja original presenta la fase Cr_{0,19}Fe_{0,7}Ni_{0,11}, correspondiente al acero austenítico (JCPDS 33-397). Por otro lado, la calcinación durante 20 h a 900 °C condujo a la segregación parcial de diferentes componentes y a la generación de nuevas fases cristalinas de óxidos simples y mixtos: Cr₂O₃ (JCPDS 38-1479), FeCr₂O₄ (JCPDS 34-140) y/o Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄ (JCPDS 33-892), en concordancia con lo encontrado por Riffard y cols. [25]. Los óxidos FeCr₂O₄ y Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄, ambos bajo la forma cristalina cúbica, presentan difractogramas muy similares, por lo que solamente mediante esta técnica no es posible discernir cuál de los dos o si ambos componentes están presentes.

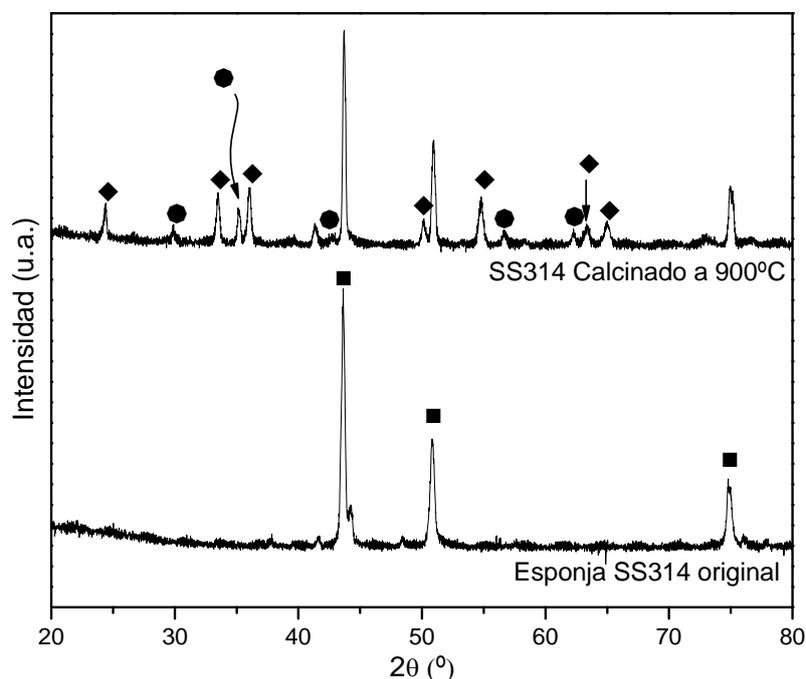


Figura 6.4: DRX de la esponja de acero inoxidable 314 original y luego del acondicionamiento térmico: calcinación a 900°C por 20 h.

■ Cr_{0,19}Fe_{0,7}Ni_{0,11}, ◆ Cr₂O₃ y ● FeCr₂O₄ ó Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄.

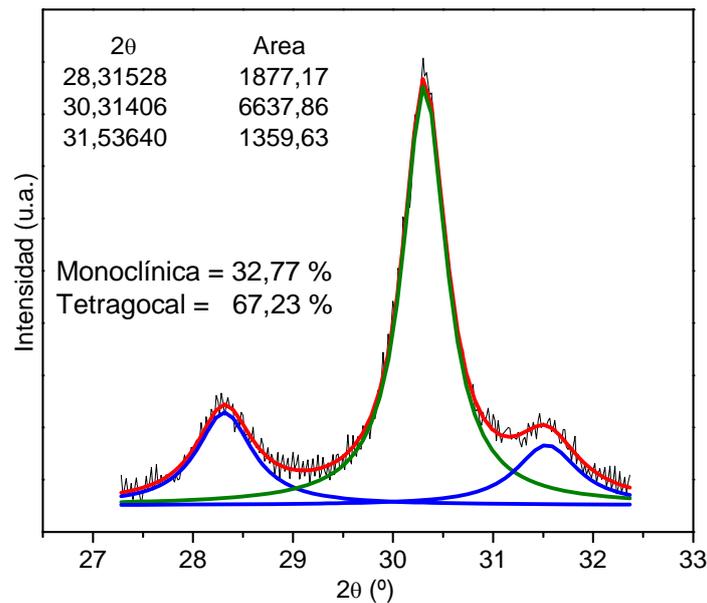


Figura 6.6: Ajuste de múltiples curvas para desacoplar las tres señales representativas de ZrO₂, monoclínica y tetragonal, para estimar la relación entre ellas de acuerdo a la referencia [30].

Incorporación de los metales: Co,Ba,K/ ZrO₂-SS314(X) donde X: E o L:

El patrón de difracción de rayos X del catalizador estructurado es complejo (Figura 6.7). Para una mejor comparación y entendimiento de la evolución y formación de las fases cristalinas, en la Figura 6.7 se muestran los difractogramas completos luego de cada una de las instancias del desarrollo de este catalizador estructurado: la esponja metálica original, el sustrato estructurado (luego de la calcinación), el soporte estructurado (ZrO₂-SS314) y el catalizador estructurado (Co,Ba,K/ZrO₂-SS314). A partir de esta comparación se concluye que las fases cristalinas de acero austenítico, Cr₂O₃ y las fases tetragonal y monoclínica del óxido de Zr constituyen el cubrimiento catalítico conjuntamente con una serie compuestos responsables de señales extras. Para la identificación de estas nuevas señales, se presentan en las Figuras 6.8 y 6.9, dos zonas ampliadas del difractograma correspondiente al catalizador estructurado. De la interpretación de estas nuevas difracciones, se infiere que es muy probable la formación de las fases cristalinas de BaCO₃ (JCPDS 1-506), Co₃O₄ (JCPDS 9-418) y BaCrO₄ (JCPDS 15-376). Para confirmar estos compuestos son necesarias otras evidencias, ya que solo se detectó la difracción principal para cada uno de los mismos, las demás estarían superpuestas con las señales de los otros componentes mayoritarios. La posible

aparición del óxido mixto BaCrO₄ indicaría que parte del Ba incorporado reaccionó con la fase Cr₂O₃ expuesta, es decir con la fracción de este óxido que no estuvo protegida por la capa de ZrO₂. Asimismo, no se logra detectar señal alguna atribuible al K, lo que indicaría que este componente presenta una buena dispersión.

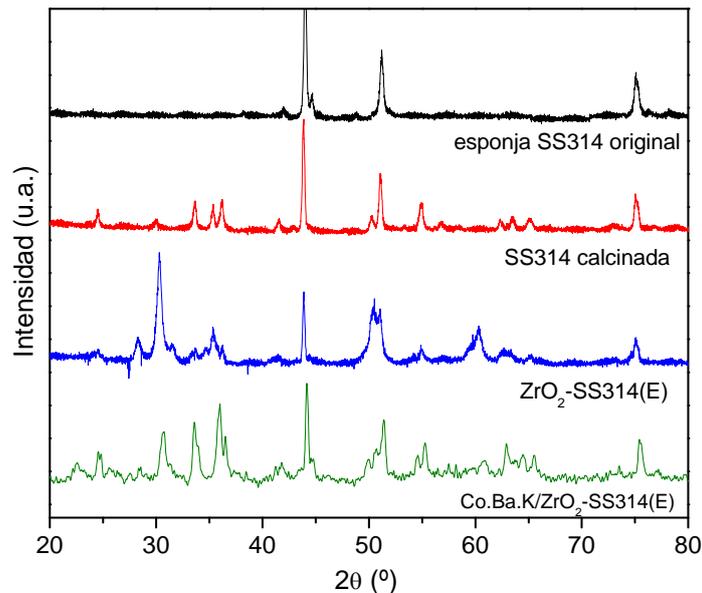


Figura 6.7: Evolución de las fases durante el proceso de obtención del catalizador estructurado.

Para obtener evidencias adicionales sobre la formación de diferentes compuestos durante la incorporación de los componentes activos, se obtuvieron los espectros FTIR (Figura 6.10), encontrándose modos vibracionales atribuibles al BaCO₃ (1440 cm⁻¹) y BaCrO₄ (860 cm⁻¹ y 885 cm⁻¹), aunque junto a la señal a 860 cm⁻¹ de este compuesto aparecería la señal a 858 cm⁻¹ de K₂CrO₄. También se halla la señal a 1384 cm⁻¹ atribuible a las especies nitrato, la cual puede estar asociada KNO₃. BaCrO₄ y K₂CrO₄ pueden formarse, como se mencionó previamente, por la interacción entre el Ba y el K, con el Cr₂O₃ de la superficie de la esponja, interacción que se produce en las grietas formadas en la capa de ZrO₂.

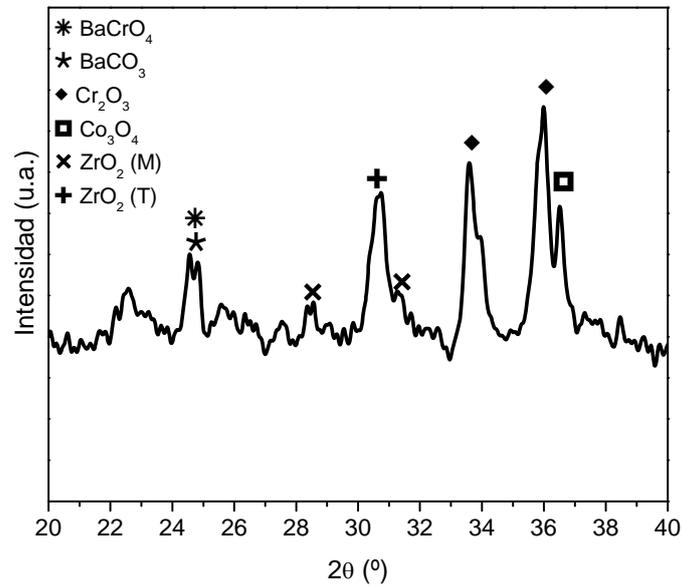


Figura 6.8: Ampliación del difractograma correspondiente al catalizador en estructurado mostrado la Figura 6.7.

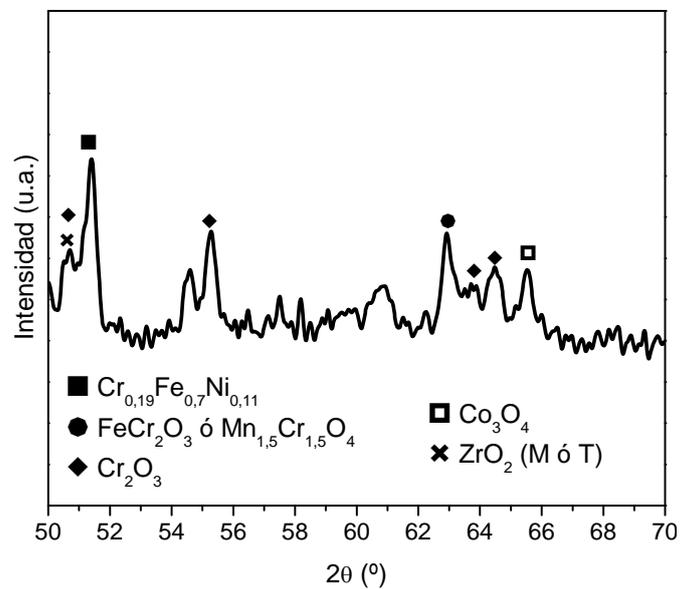


Figura 6.9: Ampliación del difractograma de rayos X correspondiente al catalizador estructurado mostrado en la Figura 6.7.

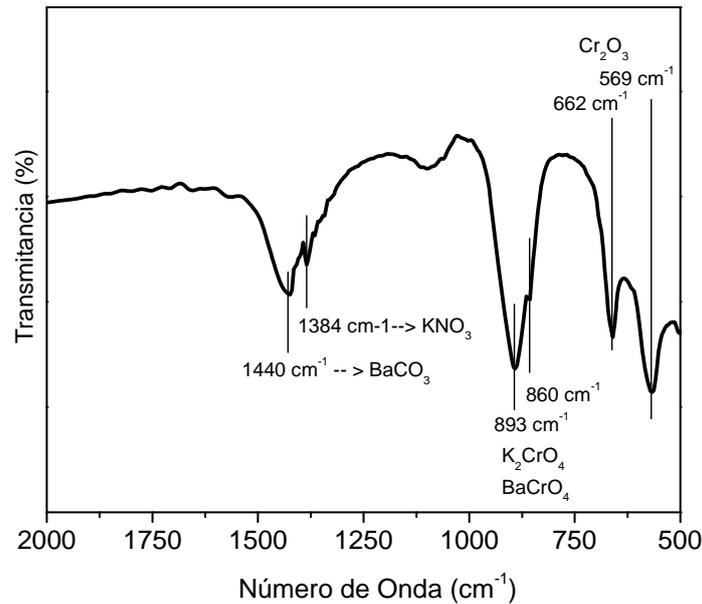


Figura 6.10: Espectro FTIR de las partículas de catalizador desprendidas por compresión y molienda de un fracción del catalizador estructurado (Co,Ba,K/ZrO₂-SS314).

6.3.3) Estabilidad mecánica

En la Tabla 6.3 se presentan las pérdidas de peso del sustrato estructurado luego del acondicionamiento térmico, de los soportes estructurados ZrO₂-SS314(E) y ZrO₂-SS314(L) y de los catalizadores estructurados Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(E) y Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(L). Como se puede apreciar en esta Tabla, aunque la pérdida de peso sea algo mayor comparada con los otros sustratos estructurados estudiados en esta tesis (esponja de α -Al₂O₃ y monolito de cordierita), la gran parte de la pérdida de peso del catalizador estructurado corresponde a la capa de óxido generada durante el acondicionamiento térmico, lo que determina que el sustrato estructurado ó catalizador estructurado (seco en estufa o por liofilización), posee una buena estabilidad mecánica.

Tabla 6.3: Resultados de los ensayos de resistencia mecánica realizados durante 90' en acetona.

Estructura	Pérdida de masa (%)
SS314	2,47
ZrO ₂ - SS314(E)	2,31
ZrO ₂ - SS314(L)	2,52
Co,Ba,K/ZrO ₂ -SS314(E)	3,27
Co,Ba,K/ZrO ₂ - SS314(L)	3,93

6.3.4) Caracterización morfológica por SEM

Sustrato Estructurado:

En la parte experimental se describieron los tratamientos a los cuales fue sometida la esponja metálica, uno de los cuales consistía en la calcinación por el lapso de 20 horas a 900 °C. Este tratamiento térmico produjo, un aumento de peso (como se vio en el punto 6.3.1) y la formación de nuevas fases como se vio al estudiar los resultados de DRX en el punto 6.3.2. Estos cambios también son evidentes al comparar las Figuras 6.11 y Figuras 6.12, que corresponden a las micrografías SEM de la esponja de acero inoxidable antes y después del tratamiento térmico. Al observar la micrografía y las magnificaciones de diferentes áreas referidas a la esponja metálica original, se confirma la conformación de esta esponja, de poros abiertos interconectados entre sí, con características esféricas y cuyas fibras son de aproximadamente 100 µm. Asimismo, la superficie de los poros en general se presenta lisa y con poros diámetros menores a 10 µm aproximadamente. Luego de la calcinación hay un cambio de color, pasando del plateado característico del acero inoxidable al negro intenso. En lo morfológico, al observar las secuencias de micrografías de la Figura 6.12 se aprecian importantes modificaciones en su textura, ya que la superficie se torna totalmente rugosa por el desarrollo de cristales de un tamaño promedio de 1 µm.

El proceso de acondicionamiento térmico de la esponja de acero inoxidable no solo es importante para la estabilización en cuanto a la segregación de componentes del sustrato por los sucesivos tratamientos térmicos a los que será sometido, sino también en cuanto a la generación de una superficie rugosa en los poros, la cual facilitará el anclaje de la capa de ZrO₂.

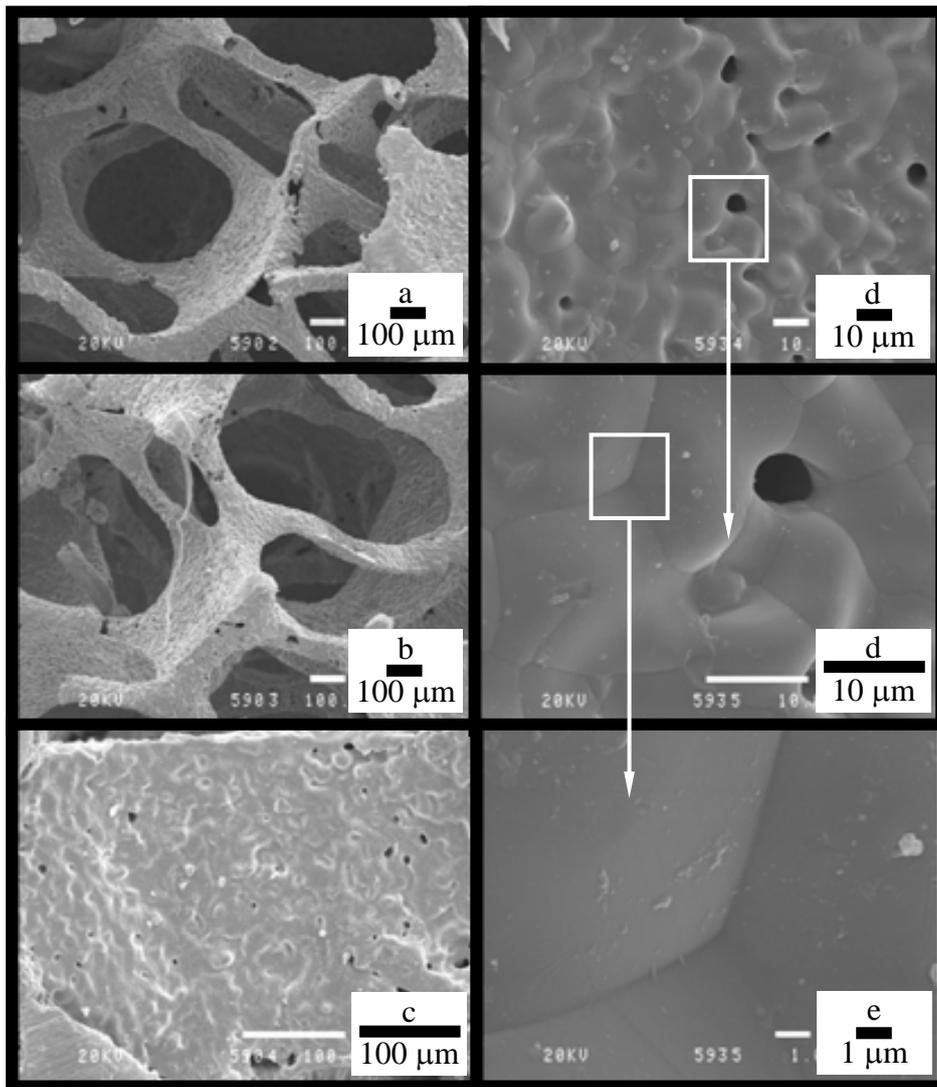


Figura 6.11: Micrografías de la esponja metálica original. a- x100, b- x100, c- x300, d- x1000, e- x3000 y f- x10000.

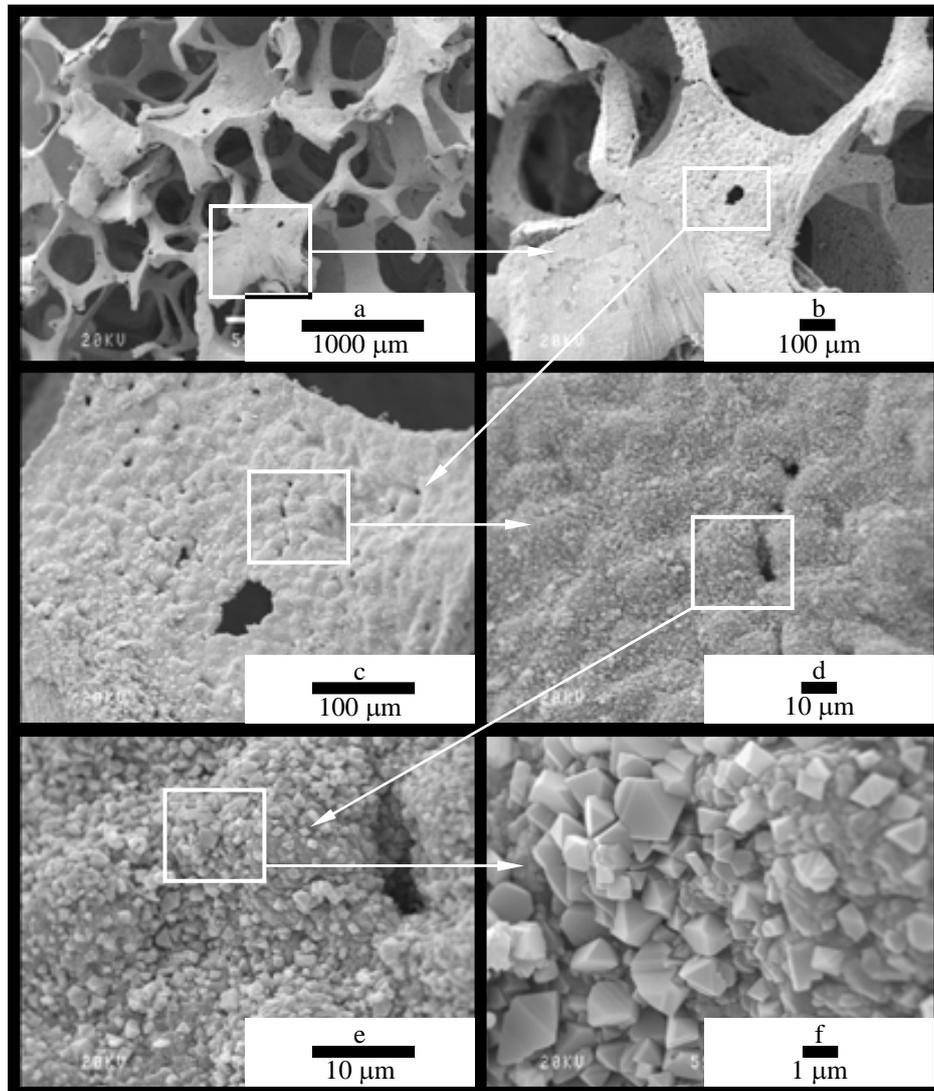


Figura 6.12: Secuencia de micrografías correspondientes al sustrato estructurado calcinado a 900 °C por 20 h. a- x36, b- x100, c- x300, d- x1000, e- x3000 y f- x10000.

Soporte estructurado:

En las Figuras 6.13 y 6.14 se muestra la morfología de los soportes estructurados con la capa de ZrO₂ seca en estufa y por liofilización respectivamente. La configuración de la capa desarrollada por ambos métodos de secado, en general, es muy semejante. Se puede apreciar en las micrografías la formación de grietas en la capa de ZrO₂. Estas grietas interconectadas forman una red, dando lugar a mosaicos, los cuales tienen un espesor promedio de 5 μm (Figura 6.13-c y Figura 6.14-e). Además, se observa que la distribución de las grietas no es homogénea: existen sectores donde el cubrimiento es continuo mientras que en otros se desarrollan preferentemente mosaicos (Figura 6.13-b y f y Figura 6.14-d y h). Esto se debería a que la eliminación de la solución coloidal de ZrO₂ por soplado sería heterogénea como consecuencia de la distribución azarosa de los poros esféricos, generando así, áreas donde la cantidad de partículas retenidas sería mayor. Además, es importante recordar que estas grietas se producen durante la etapa de secado, llegando a una estabilización luego de la calcinación y es como consecuencia del encogimiento de los mosaicos de ZrO₂, los cuales en sus inicios, están formado mayoritariamente por Zr(OH)₄. Más aún, durante la calcinación se produce conjuntamente la combustión del agente estabilizante de la solución coloidal, ácido acético, proceso que contribuye a la contracción de los mosaicos.

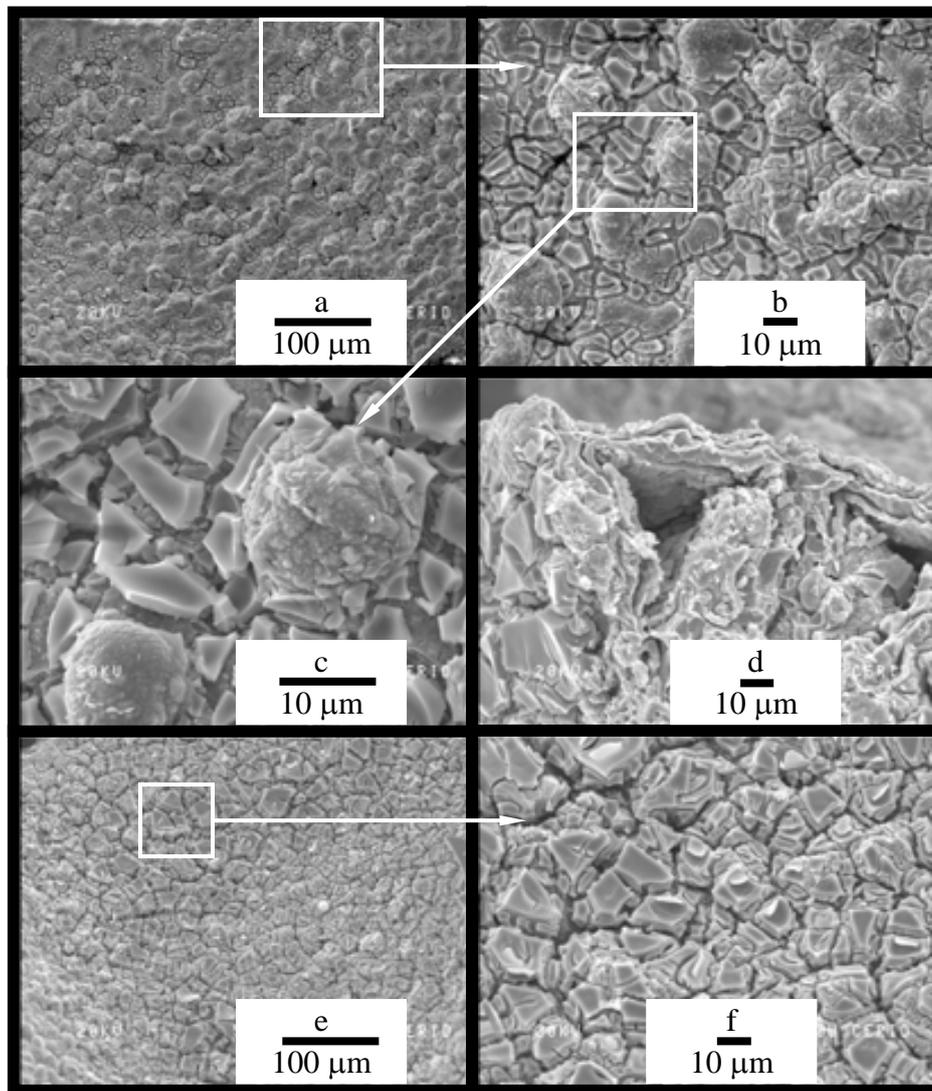


Figura 6.13: Micrografías correspondientes al soporte estructurado ZrO₂-SS314(E).
Magnificaciones: a- x300, b- x1000, c- x3000, d- x1000, e- x300 y f- x1000.

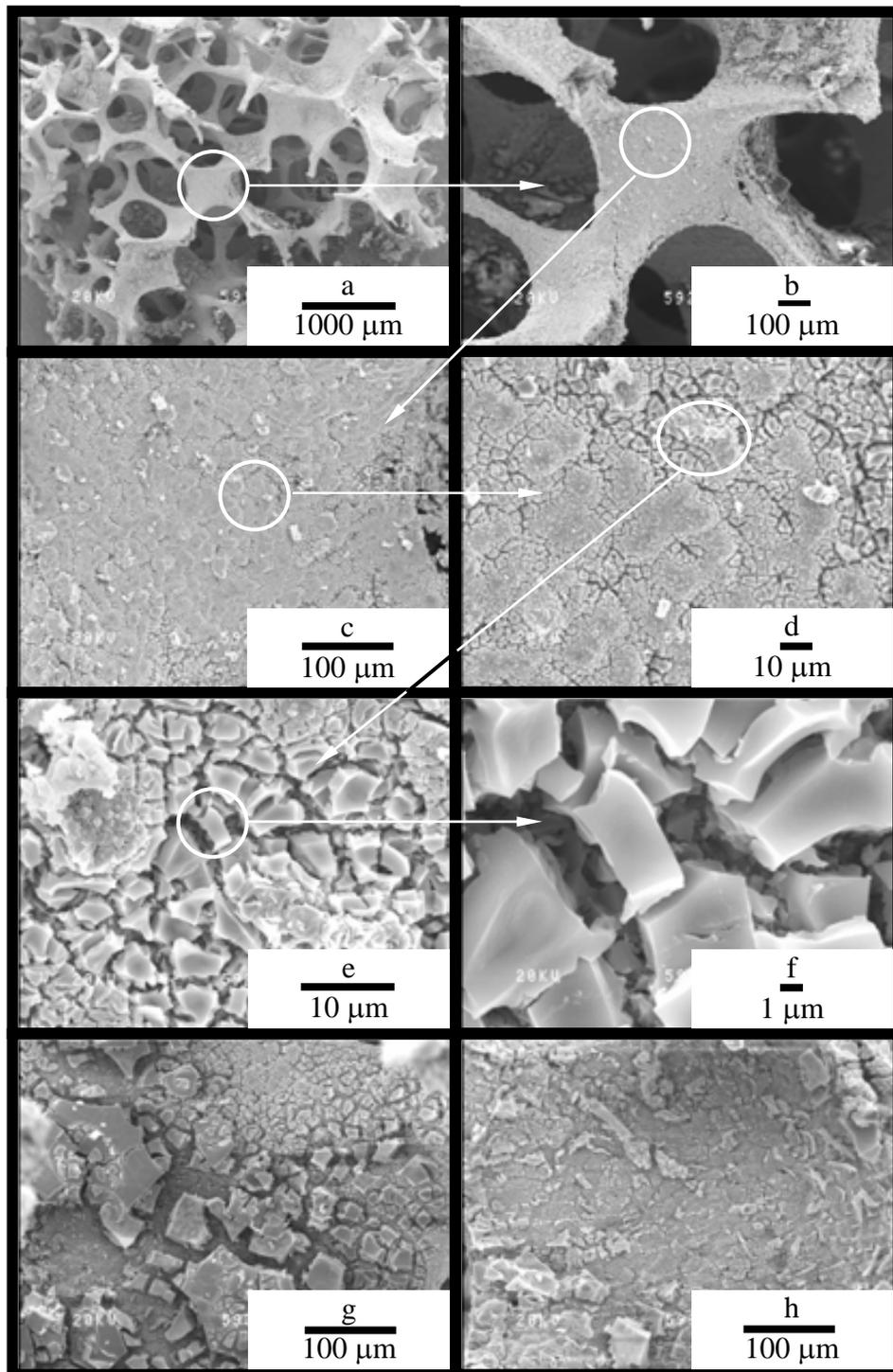


Figura 6.14: Micrografías correspondiente al soporte estructurado ZrO₂-SS314(L).
Magnificaciones: a- x30, b- x100, c- x300, d- x1000, e- x3000, f- x10000, g- x300 y h- x300.

Catalizador estructurado:

También se estudiaron por SEM los catalizadores estructurados con la capa de ZrO₂ seca en estufa o por liofilización. Estas micrografías pueden verse en las Figuras 6.15 (capa de ZrO₂ seca en estufa) y 6.16 (capa de ZrO₂ seca por liofilización). Para estos cubrimientos catalíticos, independientemente del método de secado en la etapa previa, se mantienen en general las características morfológicas descritas: áreas donde la formación del cubrimiento es continuo y áreas con una estructura tipo mosaicos con grietas interconectadas. Sin embargo, al analizar las magnificaciones de ambos cubrimientos catalíticos y compararlas con las correspondientes a los soportes estructurados, se advierten dos diferencias importantes (compare las magnificaciones de las Figuras 6.15 y 6.16 con las de las Figuras 6.13 y 6.14). El anclaje de los mosaicos a la superficie es diferente y la textura de las superficies tanto de los mosaicos como de las grietas presenta pequeñas estrías y/o rugosidades como consecuencia del agregado de los componentes activos. Estas evidencias indicarían que la deposición de los mismos ocurre en todos los sectores. No obstante, esta deposición tiene lugar con cierto grado de inhomogeneidad, como lo revelan las secuencias de micrografías para cada muestra. Las magnificaciones de diferentes áreas indican que no presentan las mismas texturas, aún cuando estas imágenes corresponden a un mismo catalizador estructurado. Estas diferencias podrían deberse a que el sistema de poros de una esponja es altamente azaroso, pudiendo existir por un lado, lugares con una conformación particular donde queda retenida una mayor cantidad de líquido luego del soplado del ciclo de impregnación, como también otras áreas donde los parámetros que gobiernan la evaporación sean diferentes, que conjuntamente hacen que se originen texturas distintas. Estas diferencias también se observaron cuando se utilizó la esponja de Al₂O₃ como sustrato (Capítulo 3).

Luego de todos los ciclos de calcinación por los cuales a pasado el catalizador estructurado, las grietas no aumentaron de tamaño, indicando esto una buena interacción entre la capa de ZrO₂ y el sustrato estructurado [28].

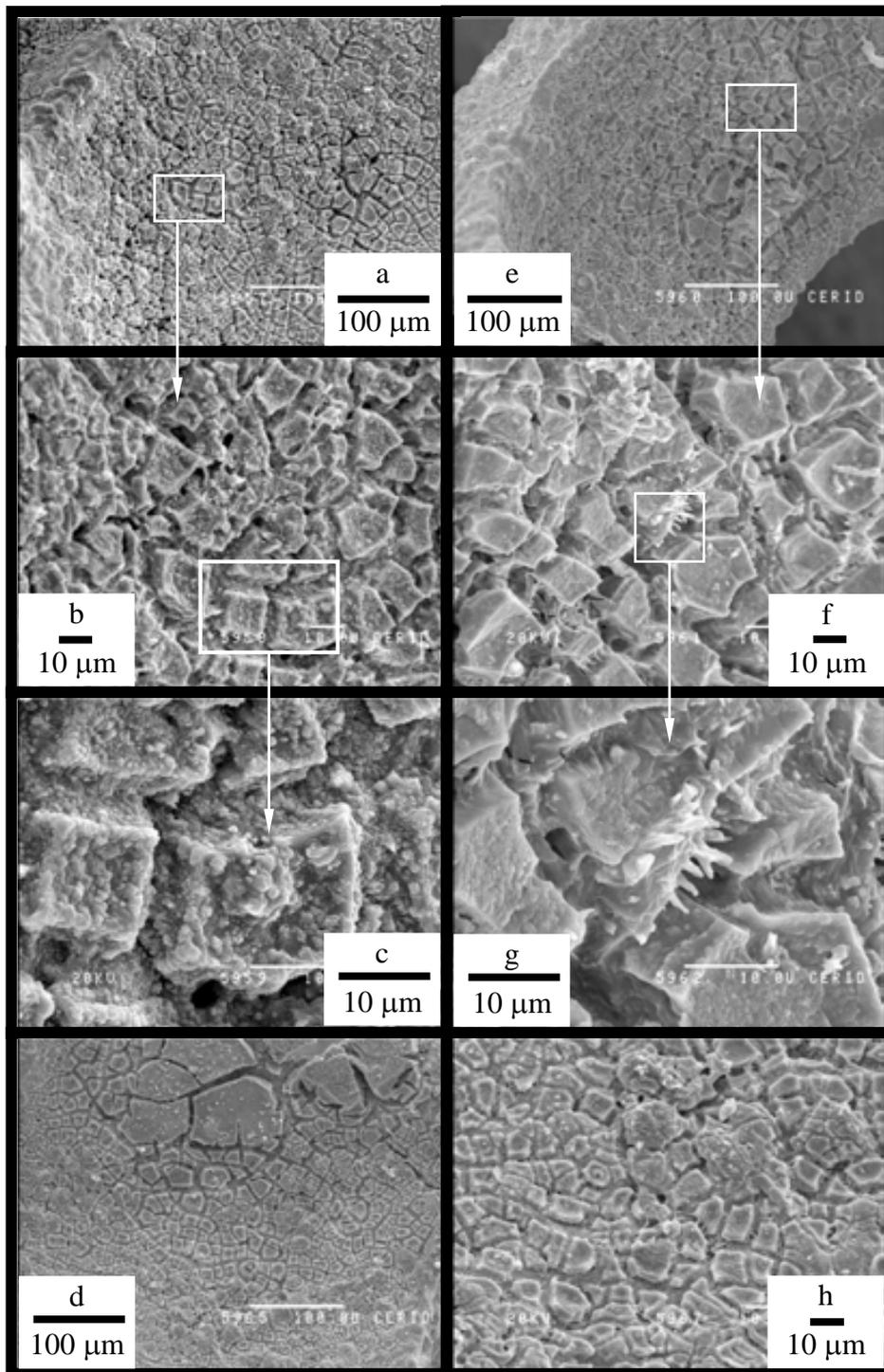


Figura 6.15: Micrografías del catalizador estructurado: Co,Ba,K/ZrO₂-SS314 (E).
Magnificaciones: a- x300, b- x1000, c- x3000, d- x300, e- x300, f- x1000, g- x3000 y h- x1000.

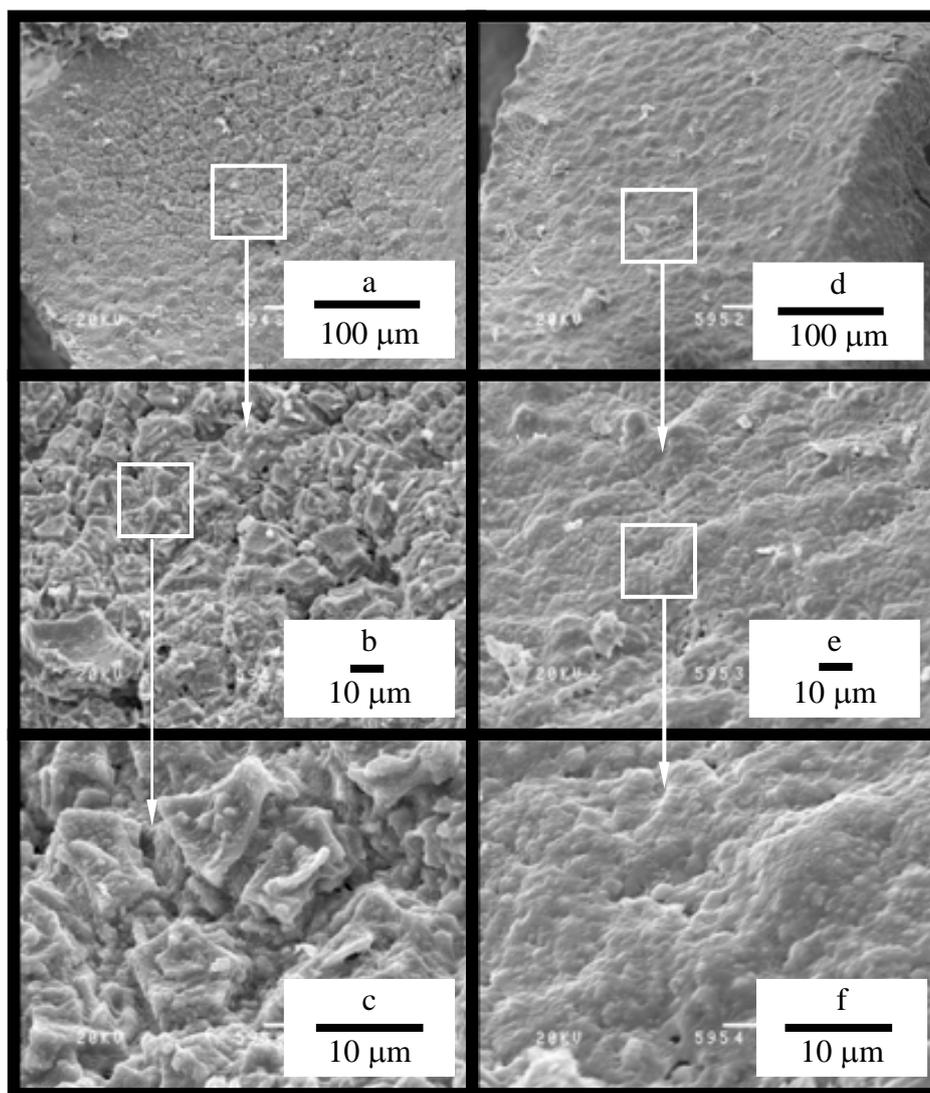


Figura 6.16: Micrografías del catalizador estructurado: Co,Ba,K/ZrO₂-SS314 (L).
Magnificaciones a- x300, b- x1000, c- x3000, d- x300, e- x1000 y f- x3000.

6.3.5) Caracterización semicuantitativa por EDX y XPS

Sustrato Estructurado:

En la Tabla 6.4 se muestran los resultados de los análisis realizados sobre la superficie de la esponja por medio de la técnica EDX, antes y después de la calcinación a 900 °C por 20 h. A partir de estos exámenes de composición por EDX, se comprueba el enriquecimiento en Cr y Mn frente al Fe, Ni y Si en la superficie de la esponja, luego del acondicionamiento por calcinación, con respecto a la superficie de la esponja original. La migración preferencial del Mn frente al Fe permite una mejor interpretación del difractograma de DRX del sustrato calcinado (Fig. 6.4), en el cual junto a la identificación de la fase cristalina del Cr₂O₃, coexisten una serie de señales extra que podrían asignarse a dos tipos de óxidos mixtos: Cr-Fe-O o Cr-Mn-O. No obstante, al considerar el aumento relativo del Mn por difusión hacia la superficie durante el tratamiento a 900 °C, las señales extra se atribuirían fundamentalmente a la fase Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄. Asimismo, al expresar las relaciones molares con respecto al elemento Cr, se observa que las relaciones Si/Cr, Fe/Cr y Ni/Cr disminuyen aproximadamente en un orden de magnitud con respecto a estas relaciones en la esponja original. Se recuerda que el cambio físico y morfológico se aprecia con claridad por el cambio de color de la superficie que pasa de un color plateado a uno negro intenso.

Tabla 6.4: Resultados de los análisis de EDX.

Esponja SS314	Relaciones relativas en % (p/p)				
	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
sin calcinar	2,5	35,5	0,7	48	13,3
calcificada	0,5	69,5	15,0	12,0	3,0

Esponja SS314	Relaciones molares relativas al Cr				
	Si/Cr	Cr/Cr	Mn/Cr	Fe/Cr	Ni/Cr
sin calcinar	0,1304	1	0,0187	1,2589	0,3319
calcificada	0,0133	1	0,2043	0,1608	0,0382

El efecto del tiempo de calcinación a 900 °C sobre la composición superficial del sustrato estructurado se estudió por espectroscopia XPS y en la Figura 6.17 se presentan los espectros obtenidos. Puede observarse claramente el aumento de las intensidades de los picos correspondientes al Cr y al Mn (señales Cr 3p y Mn 3p, junto a las respectivas señales 3s) al aumentar el tiempo de calcinación, que indica un enriquecimiento superficial de estos componentes. A su vez, la calcinación provoca una disminución de la concentración superficial de Fe y Ni (observadas en las señales Fe 3p y Ni 3p).

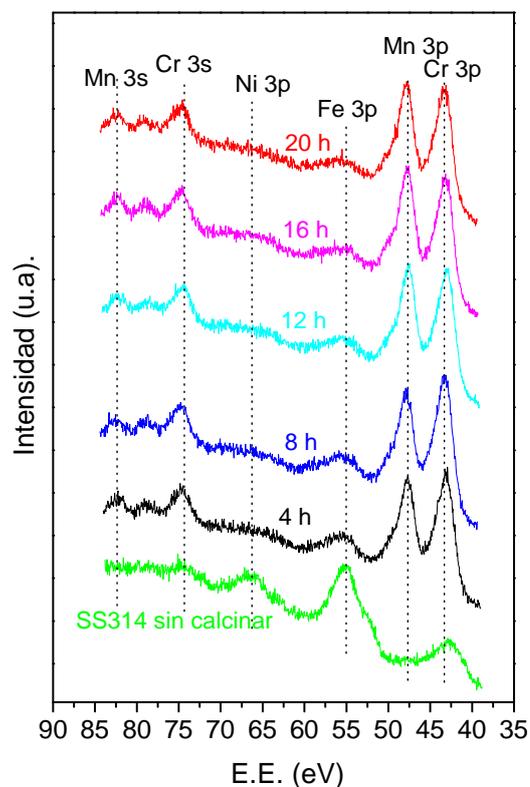


Figura 6.17: Efecto del tiempo de calcinación a 900°C de la esponja metálica en su composición superficial: espectros XPS.

El enriquecimiento superficial de Mn y el empobrecimiento superficial de Fe en función del tiempo de calcinación, se esquematiza en la Figura 6.18, donde se observa que se llega a relaciones superficiales constantes a partir de las 12 h de calcinación a 900 °C. El mayor cambio ocurre luego de las 4 h de calcinación, mientras que los tratamientos por tiempos mayores solo modificaron ligeramente la composición

superficial. Teniendo en cuenta las limitaciones de cada técnica y la profundidad de análisis, estos datos están acordes a los obtenidos a partir de EDX.

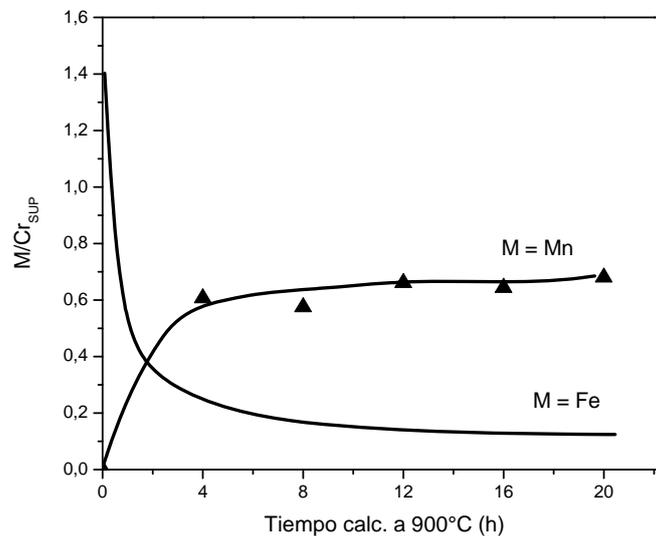


Figura 6.18: Variación de las relaciones superficiales (XPS) Mn/Cr y Fe/Cr en función del tiempo de calcinación de la esponja SS314. Datos obtenidos de la Figura 6.17.

El desarrollo de pequeños cristales de Cr₂O₃ y Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄ (tamaño promedio de 1 μm) sobre la superficie le confiere al sustrato estructurado propiedades texturales adecuadas para el posterior anclaje de la capa de ZrO₂.

Soporte estructurado:

En la Tabla 6.4 se presentan las relaciones relativas en porcentaje en peso (% p/p) de cada elemento obtenidas por EDX y considerando tres diferentes áreas: 1) regiones amplias generales que comprendan grietas, mosaicos y capa continua, 2) regiones referidas exclusivamente grietas y 3) áreas solo de mosaicos. Estos ensayos se realizaron sobre muestras con la capa de ZrO₂ seca en estufa (ZrO₂-SS314(E)) y por liofilización (ZrO₂-SS314(L)).

Asimismo, en la Tabla 6.5 se presentan las fracciones atómicas (%) promedio de cada elemento en las diferentes áreas analizadas para ambas muestras, observándose inhomogeneidad en la distribución de los elementos, excepto en los mosaicos. Puede verse que el método de secado no altera la composición de las diferentes zonas. Las

composiciones de los mosaicos contienen como elemento mayoritario a Zr, con una baja contribución del Cr, evidenciando que no hay migración del Cr hacia esta capa. En cuanto a las grietas, se puede observar que están presentes mayoritariamente tanto Zr como Cr, esto se debería a que se realizaron dos ciclos de deposición para generar la capa de Zr, por lo tanto durante la segunda deposición nanopartículas de ZrO₂ pueden quedar retenidas en las grietas formadas durante el primer ciclo.

Tabla 6.4: Relaciones masicas (%) promedios obtenidas por EDX en el soporte estructurado con la capa de ZrO₂ seca en estufa (E) o por liofilización (L).

	Superficie General		Mosaico		Grietas	
	E	L	E	L	E	L
Zr	67,6 (14,9)	66,3 (6,81)	95,8 (2,17)	93,7 (2,89)	50,6 (14,9)	45,7 (25,7)
Cr	22,2 (12)	24,3 (7,37)	2,6 (1,34)	4,33 (2,08)	39,4 (14)	44 (22,1)
Mn	2,6 (1,14)	3 (1)	0,67 (0,58)	0,67 (0,58)	5 (2,45)	4 (2)
Fe	6,6 (3,29)	5,3 (1,53)	1 (0)	1 (0)	3,4 (3,71)	4,67 (3,06)
Ni	1 (0)	1 (0)	0,8 (0,45)	0,67 (0,58)	1,6 (1,34)	1,33 (0,58)

* Entre paréntesis se aclara la desviación estándar.

Tabla 6.5: Relaciones atómicas (%) promedios obtenidas por EDX en el soporte estructurado con la capa de ZrO₂ seca en estufa (ES) o por liofilización (LI).

	Superficie General		Mosaico		Grietas	
	E	L	E	L	E	L
Zr/(Zr+Cr+Mn+Fe+Ni)	54,87	53,38	91,93	89,17	37,45	32,81
Cr/(Zr+Cr+Mn+Fe+Ni)	31,62	34,35	4,38	7,24	51,15	55,46
Mn/(Zr+Cr+Mn+Fe+Ni)	3,50	4,01	0,64	1,05	6,14	4,77
Fe/(Zr+Cr+Mn+Fe+Ni)	8,75	7,01	1,57	1,56	4,11	5,48
Ni/(Zr+Cr+Mn+Fe+Ni)	1,26	1,25	1,49	0,98	1,15	1,48

En la Figura 6.19 se muestra el corte transversal de una fibra hueca correspondiente al soporte estructurado con la capa de ZrO₂ seca por liofilización, presentándose el análisis de EDX en tres sectores: un sector general (rectángulo mayor), donde puede verse que los componentes mayoritarios son Zr, Fe y Cr. Luego hay dos

análisis sectorizados, uno en la parte externa de esta fibra (rectángulo interno a la izquierda), donde mayoritariamente contiene Zr y Cr, debido a que esta zona abarca la superficie externa de la fibra, región que se enriqueció con Cr durante el acondicionamiento del sustrato y donde luego se depositó la capa de ZrO₂. Finalmente, el rectángulo interno a la derecha corresponde una zona interna de la fibra, región a la que no tiene acceso la solución coloidal de ZrO₂. La composición, en concordancia con los resultados previos, es rica en Cr, quien migró hacia todas las superficies durante el acondicionamiento del sustrato metálico por calcinación a 900 °C.

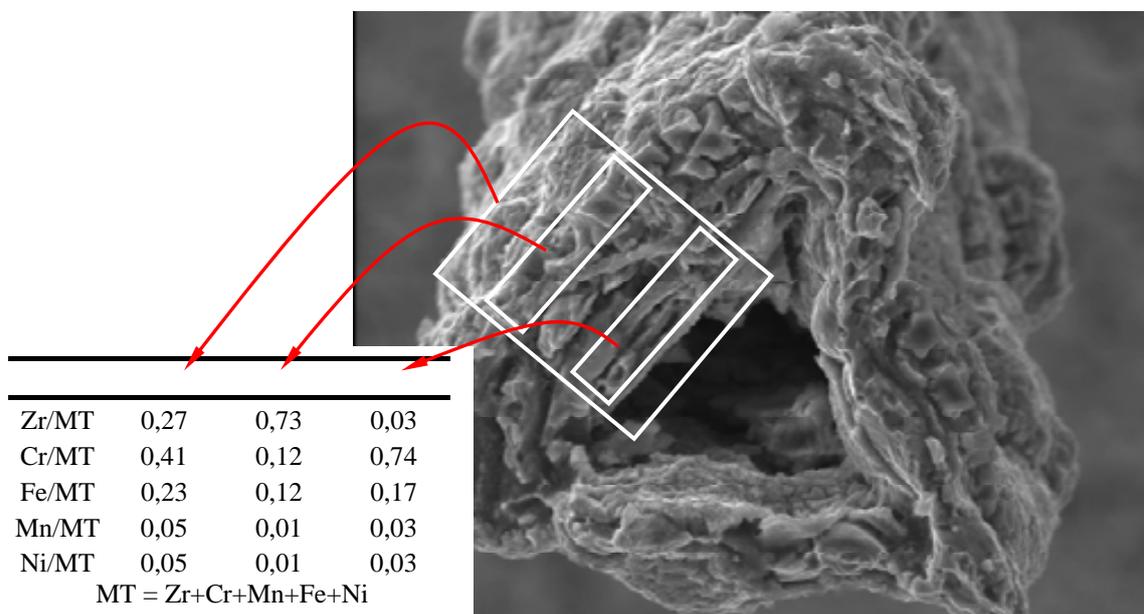


Figura 6.19: Micrografía de un corte en una de las fibras de un sustrato estructurado con la capa de ZrO₂ seca por liofilización. Puede observarse la composición atómica relativa general de la zona exterior de esta fibra y de la parte interna de la misma.

Catalizador Estructurado:

El estudio de la composición y distribución de los metales activos depositados en el catalizador estructurado se realizó por la técnica EDX. Se debe tener presente que el fin último es depositar los metales activos en una relación entre estos elementos próxima a la relación que existe en el catalizador en polvo. De acuerdo a las composiciones determinadas en general y en comparación con las relaciones teóricas (Tabla 6.6), se evidencia una deposición preferencial de Co y Ba, ya que se depositan en mayor concentración a la que existe en la solución de impregnación.

De acuerdo a la Tabla 6.6 el K siempre se deposita en valores significativamente inferiores a los teóricamente esperados, lo que podría deberse a que el K forma sales muy solubles en H₂O, solvente con que se hace la impregnación y consecuentemente podría disolverse en el siguiente ciclo de impregnación.

Tabla 6.6: Relaciones atómicas (%) obtenidas por EDX en el catalizador estructurado con la capa de ZrO₂ seca en estufa (E) o por liofilización (L).

	E	L	Teórico
Co/(Co+Ba+K)	57,62	48,45	40,79
Ba/(Co+Ba+K)	30,19	44,92	23,34
K/(Co+Ba+K)	12,19	6,638	35,87

La fracción atómica de cada metal activo es diferente al comparar entre grieta y mosaico (Tabla 6.7). El análisis indica que en las grietas se deposita una cantidad algo mayor tanto de Co como de Ba, colabora en este sentido, la reacción entre el óxido de Cr y las sales de impregnación, en particular con el Ba y K. Se debe recordar que por DRX se identificó el óxido mixto de Cr y Ba y que por FTIR se detectaron señales atribuibles a los cromatos de Ba y K. Esta diferencia en la composición entre ambas áreas podría ser consecuencia de una mayor cantidad de solución retenida en la hendidura de la grieta durante la impregnación. Asimismo, es importante notar que el área total expuesta referida a grietas es pequeña en comparación con el área expuesta asociada a los mosaicos, por lo cual la superficie mayoritariamente está constituida por los componentes catalíticos Co,Ba,K-ZrO₂.

Tabla 6.7: Estudio de la distribución de los metales activos en las zonas generales, grieta ó placas.

Liofilizado							
	General	Mosaico	Grieta		General	Mosaico	Grieta
Co/MT	0,120	0,063	0,185	Co/MA	0,501	0,481	0,476
Ba/MT	0,108	0,061	0,170	Ba/MA	0,451	0,465	0,437
K/MT	0,012	0,007	0,034	K/MA	0,049	0,054	0,087
Zr/MT	0,647	0,815	0,412				
Cr/MT	0,101	0,050	0,181				

Estufa							
	General	Mosaico	Grieta		General	Mosaico	Grieta
Co/MT	0,251	0,136	0,449	Co/MA	0,454	0,549	0,606
Ba/MT	0,204	0,100	0,253	Ba/MA	0,369	0,405	0,342
K/MT	0,098	0,011	0,039	K/MT	0,177	0,046	0,052
Zr/MT	0,250	0,676	0,028				
Cr/MT	0,184	0,077	0,218				

MA: Metales Activos, MT: (Co + Ba + K + Zr + Cr + Mn + Fe Ni).

Para realizar una mejor interpretación de la deposición de los componentes, se realizaron exámenes de EDX en grietas y mosaicos para ambos catalizadores estructurados. En la Tabla 6.8 se muestra la composición expresada como fracción másica promedio obtenida por EDX en el catalizador estructurado Co(12),Ba(16),K(7)/ZrO₂-SS314-(L). En ella podemos observar que para cuando se analiza una zona en general (mosaicos + grietas), no hay una gran dispersión de las concentraciones (lo que se evidencia con la desviación estándar). En cambio, cuando se analizan mosaicos ó grietas, aumenta la dispersión de las concentraciones. Esto se produce por la inhomogeneidad de la superficie y teniendo en cuenta que el volumen analizado por EDX es de 1-3 µm en forma de gota, no siempre se recibe información de un solo punto, sino que normalmente llega al detector información de la zona aledaña.

Tabla 6.8: Composición másica promedio del catalizador estructurado con la capa de ZrO₂ seca por liofilización.*

	General	Mosaicos	Grieta
Co	15,50 (3,70)	10,00 (3,92)	21,25 (11,95)
Ba	32,50 (4,36)	22,50 (8,43)	46,00 (9,42)
K	1,00 (0,82)	1,00 (1,00)	2,50 (2,38)
Zr	38,25 (9,18)	59,50 (11,96)	8,75 (4,03)
Cr	11,50 (1,29)	7,00 (3,16)	19,75 (4,35)
Mn	0,50 (0,58)	0,00 (0,00)	0,75 (0,50)
Fe	1,00 (0,00)	0,75 (0,50)	1,00 (0,00)
Ni	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	0,25 (0,50)

* Entre paréntesis se aclara la desviación estándar.

6.3.6) Actividad Catalítica

Con el objetivo de estudiar el comportamiento catalítico de los catalizadores estructurados desarrollados, se decidió realizar la evaluación catalítica considerando las dos variables ya utilizadas en los dos Capítulos anteriores, la presencia de NO en la corriente de alimentación y la cantidad de hollín presente en el catalizador estructurado.

Finalmente se comparó el desempeño de este catalizador estructurado con el del catalizador en polvo, evaluado en las mismas condiciones: relación hollín/catalizador y porcentaje de NO.

Efecto del catalizador y de la concentración de NO en la alimentación:

En las Figuras 6.20 y 6.21 se presentan los perfiles de combustión (TPO) realizados, incorporando el hollín con una suspensión de 600 ppm en n-hexano y alimentando el reactor con 18% O₂ + 0,1% ó 0% de NO (Balance en He).

La Figura 6.20 corresponde al catalizador estructurado con la capa de ZrO₂ seca en estufa y la Figura 6.21 al catalizador estructurado con la capa seca por liofilización. En la Tabla 6.9 se resumen los datos obtenidos al analizar estas curvas, T_{10%}, T_{50%} y T_{90%} corresponden a las temperaturas donde se convirtió el 10%, 50% y 90% del hollín depositado en la estructura evaluada, respectivamente, y T_{máx} es la temperatura de máxima velocidad de combustión.

Tabla 6.9: Temperaturas a distintas conversiones obtenidas de las Figuras 6.20 y 6.21 y temperatura de máxima velocidad de combustión.

Estructura	T _{10%} (°C)		T _{50%} (°C)		T _{90%} (°C)		T _{máx} (°C)	
	NO + O ₂	O ₂						
Catalizador estructurado (E)	323	366	370	427	425	494	380	493
Catalizador estructurado (L)	322	371	366	426	416	493	379	494
Sustrato Estructurado	394	443	507	531	544	570	537	563

E: capa de ZrO₂ seca en estufa.
L: capa de ZrO₂ seca por liofilización.

Del análisis de la Tabla 6.9 y de las Figuras 6.20 y 6.21 se aprecia el claro efecto benéfico del recubrimiento catalítico. La presencia del mismo disminuye la temperatura de la máxima velocidad de combustión (T_{máx}) en 157 °C sobre ambos soportes

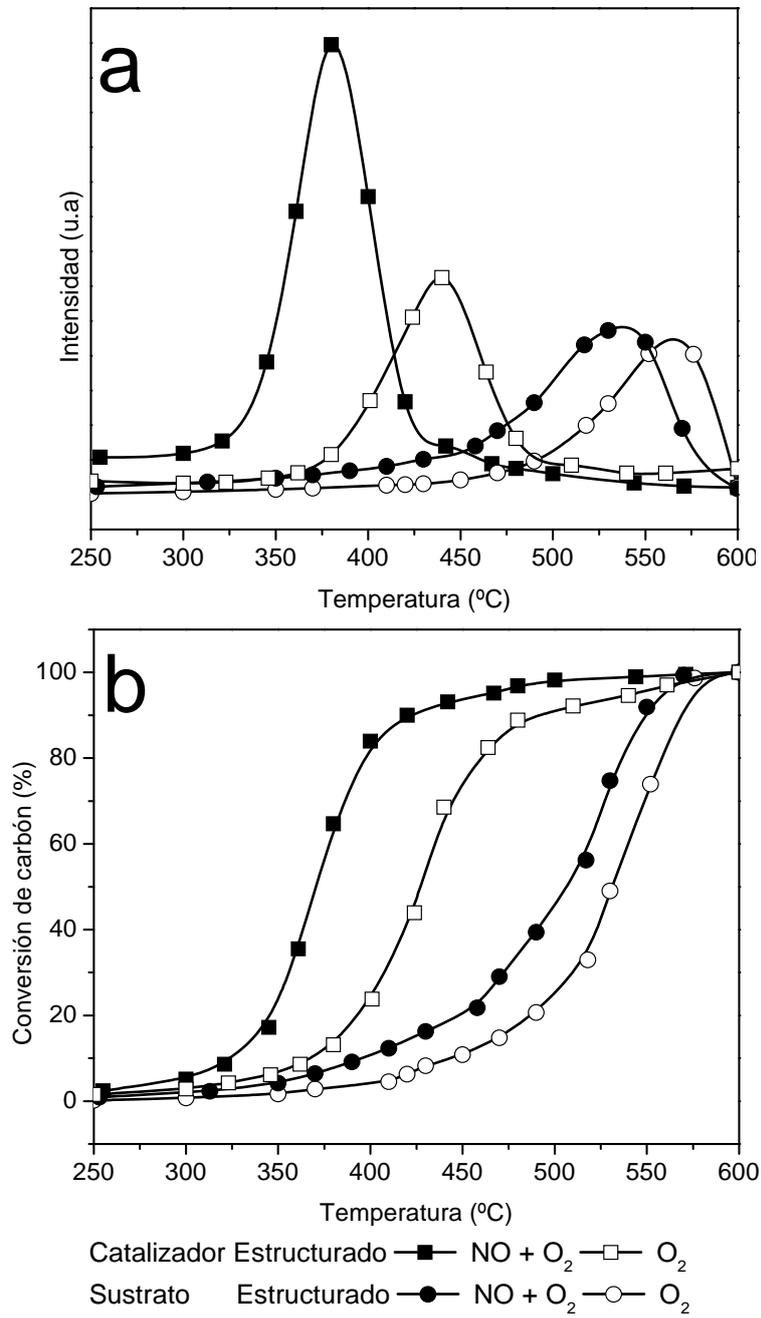


Figura 6.20: Combustión catalítica de hollín a temperatura programada sobre el catalizador estructurado: Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(E): a- producción de CO₂ y b- conversión de hollín. Condiciones de evaluación catalítica: Suspensión de hollín: 600 ppm. Alimentación del reactor: 18% O₂ + 0 ó 0,1% NO (Balance He).

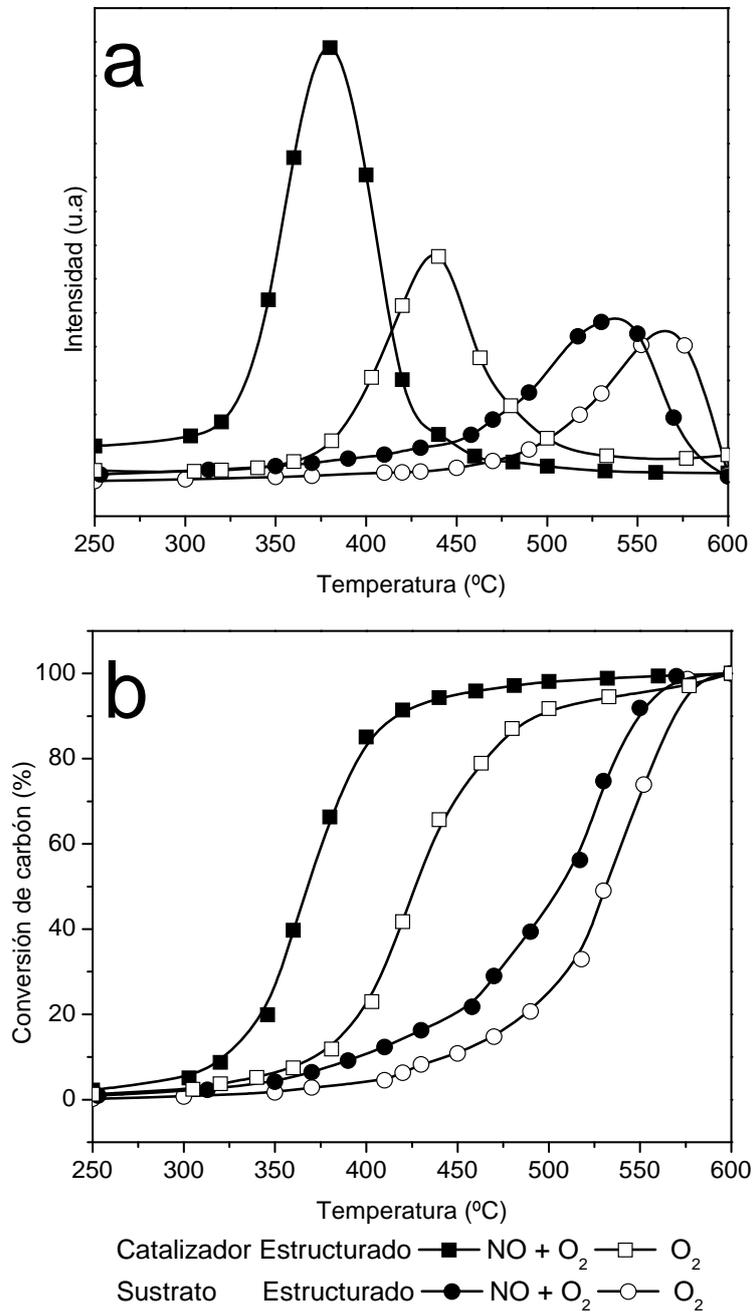


Figura 6.21: Combustión catalítica de hollín a temperatura programada sobre el catalizador estructurado: Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(L): a- producción de CO₂ y b- conversión de hollín. Condiciones de evaluación catalítica: Suspensión de hollín: 600 ppm. Alimentación del reactor: 18% O₂ + 0 ó 0,1% NO (Balance He).

estructurados, cuando se utiliza 0,1% de NO en la alimentación al reactor. Mientras que esta disminución es del 69 °C en presencia de O₂ diluido. Esta diferencia se debe a que los óxidos de nitrógeno, especialmente el NO₂, son mejores oxidantes y además, tanto las especies NO_x adsorbidas en la superficie del cubrimiento catalítico, para lo cual la presencia de ZrO₂ es importante, como también la generación de Ba(NO₃)₂ debido a la interacción entre NO_x y el BaCO₃, pueden actuar como fuente de oxígeno para la combustión, como fue propuesto por E. Ponzi y cols. [29].

Otro aspecto a destacar es que al utilizar los catalizadores estructurados, las temperaturas de máxima velocidad de combustión son semejantes a aquellas necesarias para quemar el 50% de hollín (T_{50%}) (Tabla 6.8), mientras que para el soporte estructurado la T_{máx} es coincidente con la temperatura necesaria para quemar el 90% del hollín, resultados que están en línea con la participación activa del Co, Ba y K.

Reproducibilidad de los datos obtenidos:

Para el estudio de la reproducibilidad de la carga de hollín y del uso de diferentes concentraciones de la suspensión en n-hexano, se decidieron realizar varios experimentos de TPO en las mismas condiciones con ambos catalizadores estructurados. Los perfiles de TPO para Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(E) se muestran en la Figura 6.22 y en la Tablas 6.10 y 6.11 se resumen los valores promedio de la masa de hollín y de la T_{máx} obtenidos a partir del análisis de dichos perfiles, incluyéndose la desviación estándar y el error. Como se aprecia en la Tabla 6.10, la carga de hollín es reproducible, obteniéndose errores menores al 7%. Queda claramente mostrado en esta Tabla que la cantidad de hollín retenido se incrementa al aumentar la concentración de hollín de la suspensión. La reproducibilidad del perfil de TPO también se confirma al analizar la temperatura de máxima velocidad de combustión (T_{máx}).

Tabla 6.10: Reproducibilidad de la incorporación de hollín.

Suspensión de hollín	10000 ppm	3000 ppm	1500	1500	600
% NO	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
Masa de hollín promedio	125,48 mg	59,20 mg	44,33 mg	41,86 mg	35,68 mg
Desviación Estándar	8,58	1,35	1,08	1,02	1,34
Error (%)	6,84	2,28	2,44	2,45	3,77

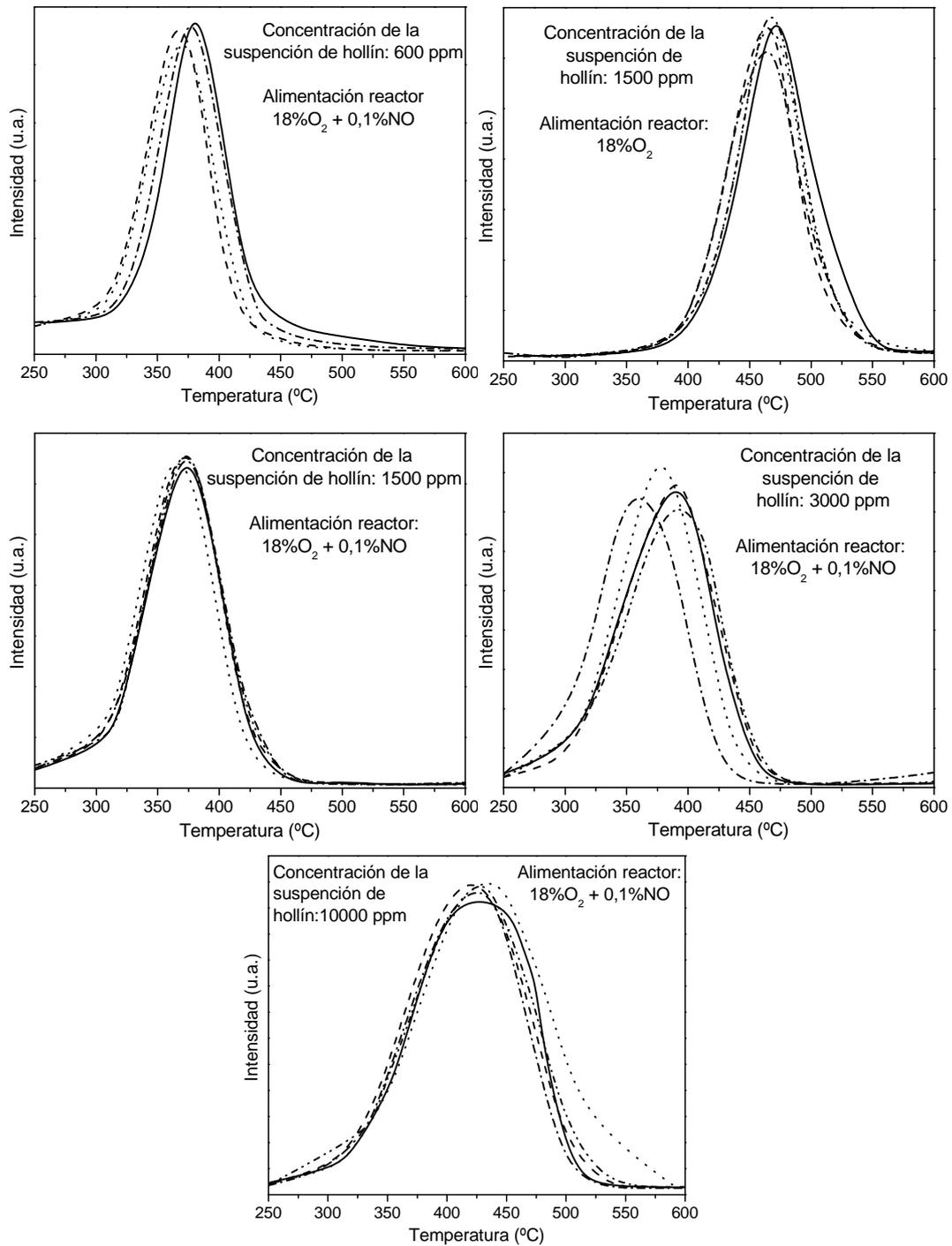


Figura 6.22: Estudio de la reproducibilidad del método de evaluación catalítica y del procedimiento de carga del hollín realizado con el catalizador estructurado: Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(E). Las condiciones de operación se describen en cada gráfica.

Tabla 6.11: Temperatura de máxima velocidad de combustión.

Suspensión de hollín	10000 ppm	3000 ppm	1500	1500	600
% NO	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
T _{máx} promedio	424,40	379,00	376,80	464,00	375,25
Desviación Estándar	14,38	11,31	8,93	2,74	9,50
Error (%)	3,39	2,99	2,37	0,59	2,53

En la Tabla 6.11 se puede observar que a igual concentración de la suspensión de hollín (1500 ppm), la temperatura disminuye en 87 °C cuando la alimentación contiene NO.

Los estudios realizados con el catalizador estructurado Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(L) se presentan en la Figura 6.23 y los resúmenes de los valores promedio de la masa de hollín y de la T_{máx} en las Tablas 6.12 y 6.13. A partir del análisis de los mismos se observa que la dispersión de los datos experimentales es igual a la descripta para Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(E). Por lo cual se confirma que el método de evaluación es reproducible.

Tabla 6.12: Reproducibilidad de la incorporación de hollín.

Suspensión de hollín	10000 ppm	3000 ppm	1500	1500	600
% NO	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
Masa de hollín promedio	128,21 mg	60,06 mg	46,28 mg	46,14 mg	36,69 mg
Desviación Estándar	4,14	2,14	2,15	4,39	2,99
Error (%)	3,23	3,56	4,65	9,52	8,16

Tabla 6.13: Temperatura de máxima velocidad de combustión.

Suspensión de hollín	10000 ppm	3000 ppm	1500	1500	600
% NO	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
T _{máx} promedio	424,40 °C	386,00 °C	381,25 °C	475,80 °C	383,33 °C
Desviación Estándar	14,38	9,06	1,26	7,98	2,89
Error (%)	3,39	2,35	0,33	1,68	0,75

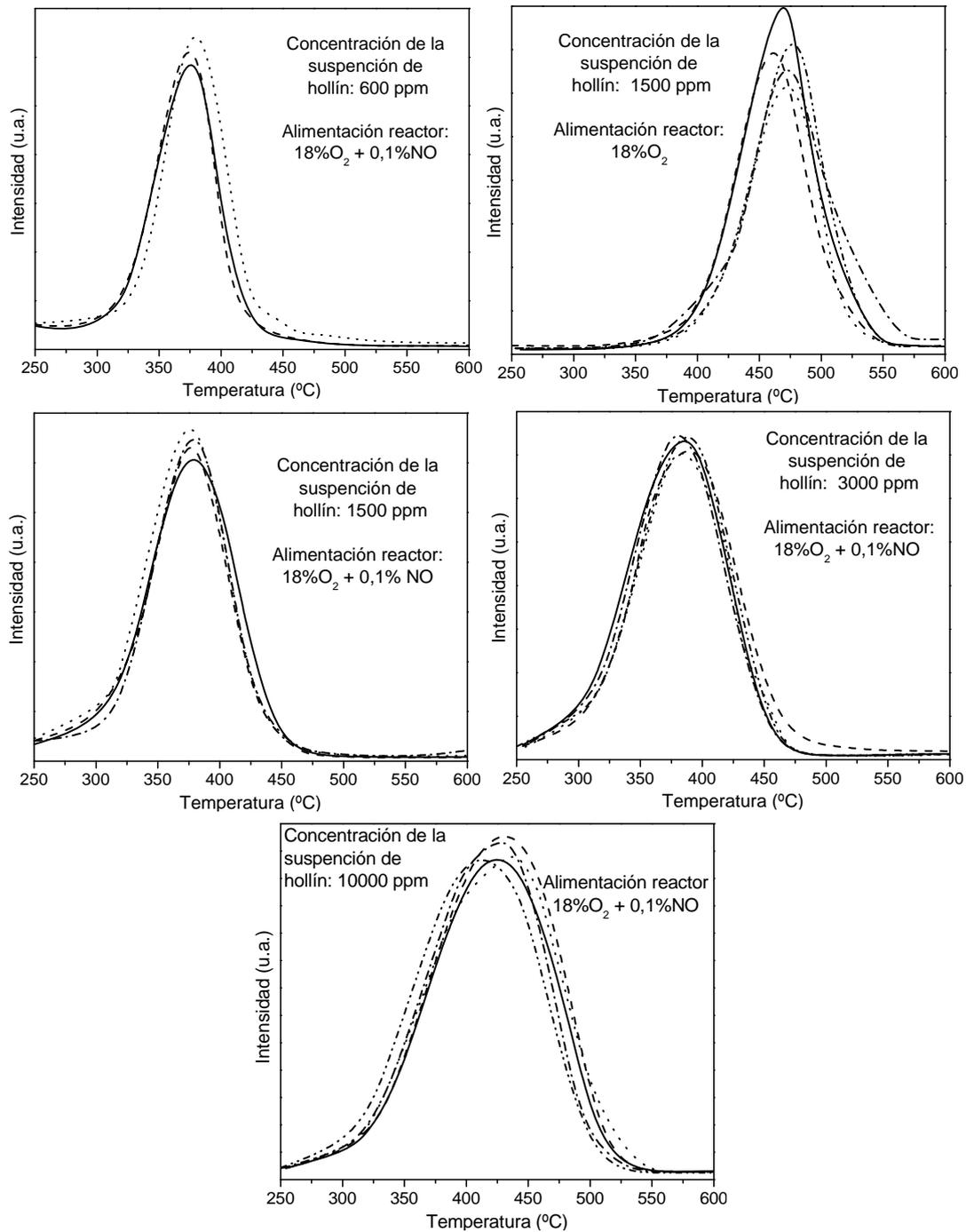


Figura 6.23: Estudio de la reproducibilidad del método de evaluación catalítica y del procedimiento de carga del hollín realizado con el catalizador estructurado: Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(L). Las condiciones de operación se describen en cada gráfica.

Aún cuando la tendencia para ambos catalizadores estructurados es la misma, se puede apreciar que los valores de hollín cargados en Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(L) (Tabla 6.12) son algo mayores que para Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(E) (Tabla 6.10). Asimismo, se distingue que la T_{máx} para la primera muestra es también algo más alta (comparar Tabla 6.13 con la Tabla 6.11). Estas discrepancias estarían asociadas a pequeñas diferencias estructurales entre los trozos de la esponja original que se han utilizado. Aunque se trabajó con cortes de iguales dimensiones, la distribución de los poros y la superficie externa total de ambos trozos no necesariamente son idénticas.

Relación hollín:cubrimiento catalítico:

Las relaciones másicas entre la carga de hollín y el cubrimiento catalítico para ambos catalizadores estructurados usando las diferentes suspensiones de hollín se determinó a partir de la información presentada en las Tablas 6.10, 6.12 y 6.2. Esta última Tabla contiene los datos referidos a la masa del cubrimiento catalítico (metales activos + ZrO₂) correspondientes a cada catalizador estructurado, Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(E) y Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(L). Con ambas cantidades se construyó la Tabla 6.14, donde consta la relación hollín – cubrimiento catalítico que se logró en cada caso.

Tabla 6.14: Relaciones hollín:catalizador producidas al utilizar diferentes concentraciones de hollín en la suspensión.

Concentración de la suspensión de hollín (ppm)	% NO	Estufa		Liofilizado	
		Masa hollín depositada (mg)	Relación Hollín:Catalizador*	Masa hollín depositada (mg)	Relación Hollín:Catalizador**
10000	0,1	125,48	1:2	128,21	1:2
3000	0,1	59,20	1:5	60,06	1:5
1500	0,1	44,33	1:6	46,28	1:6
1500	0	42,00	1:7	46,14	1:7
600	0,1	35,68	1:8	36,69	1:8

Masa de Catalizador en el catalizador estructurado (ZrO₂ + Metales Activos):

* Catalizador estructurado con la capa de ZrO₂ seca en estufa: 297,03 mg

** Catalizador estructurado con la capa de ZrO₂ seca por liofilizado 283,36 mg

Comparando las Figuras 6.24 y 6.25, que corresponden a los perfiles de TPO y a las conversiones de hollín a diferentes temperaturas para Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(E) y Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(L), respectivamente, y considerando la relación hollín-cubrimiento catalítico para cada experimento (Tabla 6.14), se infiere que no se producen cambios significativos en el desempeño catalítico de ambas muestras en el rango de relaciones hollín:cubrimiento catalítico de 1:5-1:8. Para este rango, las temperaturas de

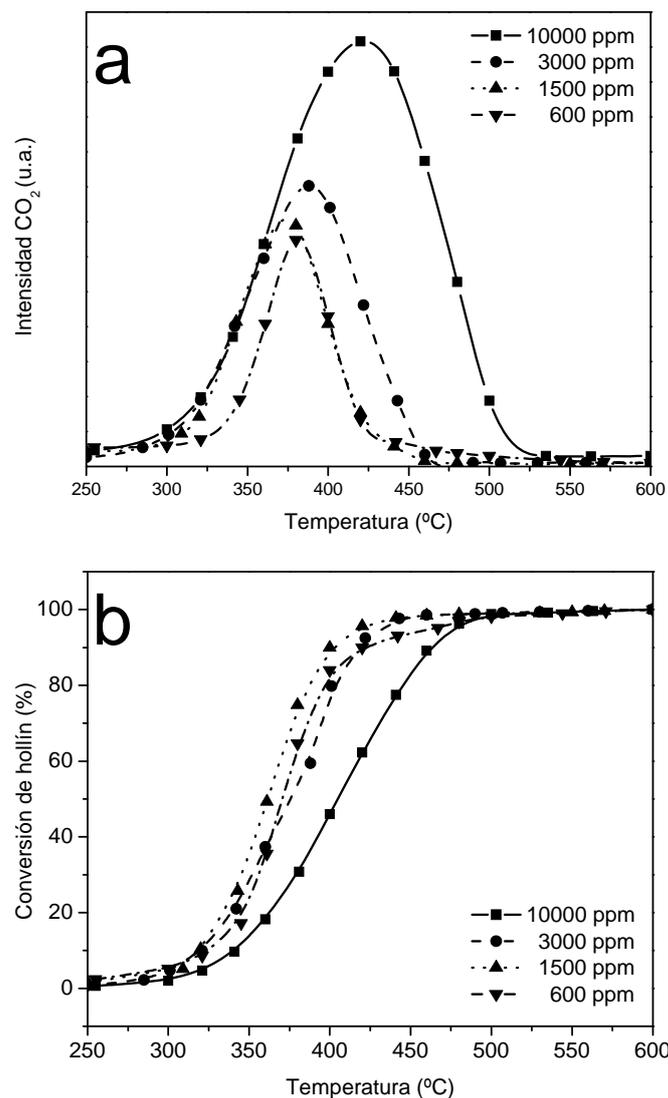


Figura 6.24: Combustión catalítica de hollín a temperatura programada sobre el catalizador estructurado: Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(E), a- producción de CO₂ y b- conversión de hollín. Condiciones reacción: atmósfera de 18%O₂ + 0,1%NO balance He y adición del hollín a partir suspensiones de diferente concentración.

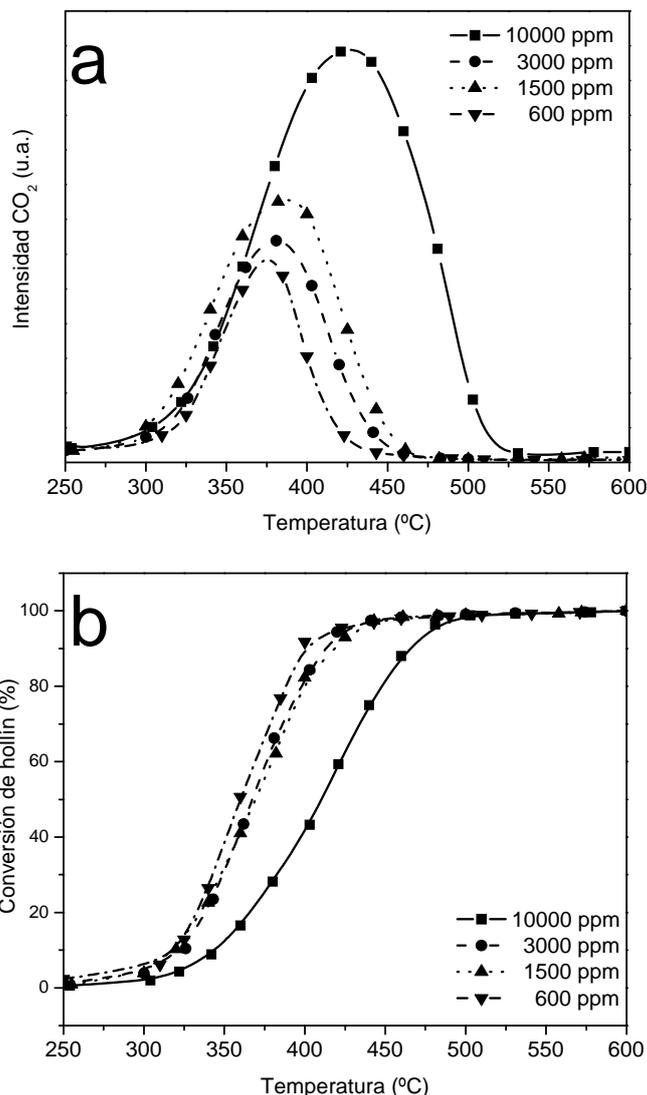


Figura 6.25: Combustión catalítica de hollín a temperatura programada sobre el catalizador estructurado: Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(L), a- producción de CO₂. b- conversión de hollín. Condiciones reacción: atmósfera de 18%O₂ + 0,1%NO. Balance He y incorporación del hollín con suspensiones de diferente concentración.

máxima combustión de los correspondientes TPO son muy próximas (Figuras 6.24-a y 6.25-a) y las curvas de conversiones de hollín son prácticamente coincidentes (Figuras 6.24-b y 6.25-b), siendo la única diferencia apreciable la intensidad de la señal del TPO, como consecuencia de las diferentes cargas de hollín. Esta similitud en el comportamiento se refleja también al comparar las temperaturas de máxima combustión promedio de las Tablas 6.10 y 6.12, no se presentan diferencias significativas en el valor

de $T_{\text{máx}}$ para las suspensiones de 3000, 1500 y 600 ppm. Estas evidencias en su conjunto, indican que el tipo de contacto entre las partículas de hollín y las partículas del cubrimiento catalítico es el mismo para estas relaciones hollín:cubrimiento catalítico.

Por el contrario, cuando se usó una suspensión de 10000 ppm, que corresponde a una relación hollín:cubrimiento catalítico igual a 1:2, se observan cambios de importancia en el desempeño catalítico de ambas muestras. La temperatura de máxima velocidad de combustión se desplaza a mayores valores y esto es debido a que la mayor cantidad de hollín impide que se encuentren en un mismo punto el hollín, los gases de combustión y el catalizador, por lo que se desplaza a mayores temperaturas, es decir en estas condiciones se modificó el tipo de contacto entre las partículas de hollín y cubrimiento catalítico con respecto a las otras cargas obtenidas.

Este comportamiento es idéntico al observado en el catalizador estructurado realizado con la esponja cerámica, donde también para la relación hollín:cubrimiento catalítico de 1:2 la temperatura de máxima velocidad de combustión se desplaza a mayores valores.

Comparación entre los métodos de secado:

Para este propósito se decidieron comparar los perfiles de TPO y las conversiones de hollín a diferentes temperaturas obtenidos para ambos catalizadores estructurados, Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(E) y Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(L). Estos ensayos se hicieron usando dos suspensiones: 1500 ppm y 10000 ppm, para incorporar el hollín y en atmósfera de 18%O₂ +0,1% NO (Balance en Helio). Las gráficas correspondientes se presentan en la Figura 6.26. Es notable la similitud del comportamiento entre ambas muestras en estas dos condiciones de contacto entre el hollín y el cubrimiento catalítico, por lo que se puede concluir que el método de secado de la capa de ZrO₂ no condiciona el desempeño del catalizador estructurado. Esto es coincidente con información obtenida con las diferentes técnicas de caracterización (DRX, FTIR, EDX, SEM y FTIR), no se identificaron cambios significativos en la estructura química y/o morfológica entre ambos catalizadores estructurados.

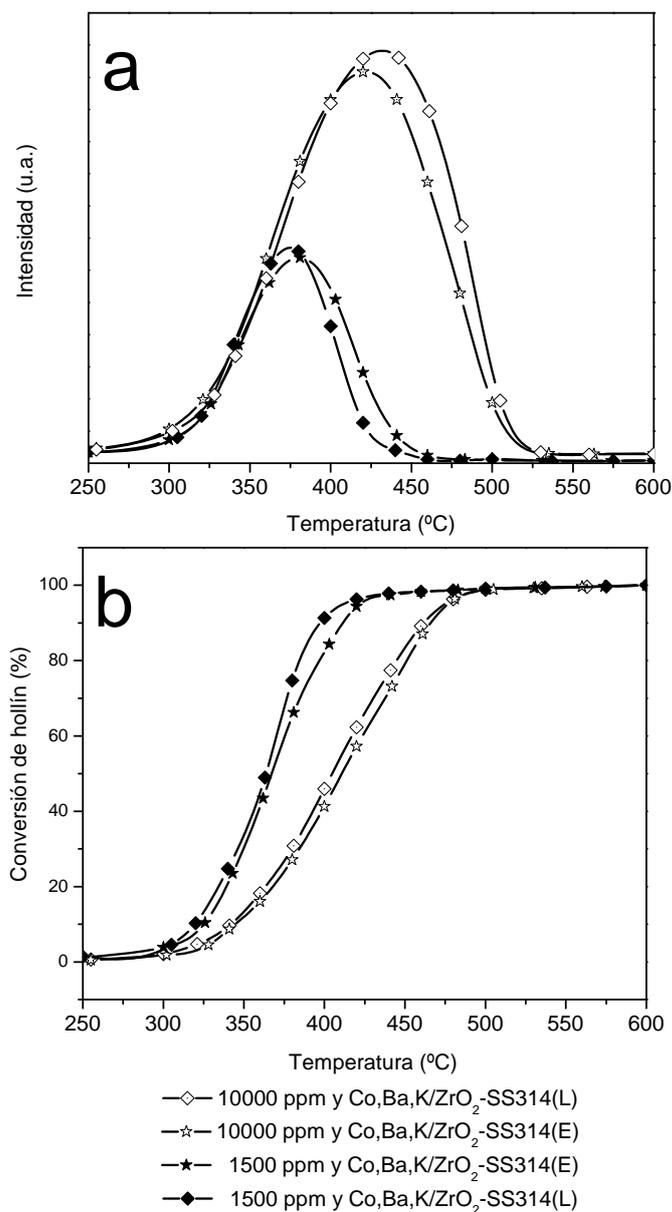


Figura 6.26: Comparación de las curvas de combustión entre los catalizadores estructurados con la capa de ZrO₂, seca en estufa o por liofilización, obtenidas al incorporar hollín con una suspensión de 1500 ppm ó 10000 ppm. Alimentación: 18% O₂ + 0,1%NO. a- CO₂ en función de la temperatura y b- Conversión de hollín en función de la temperatura (curva construida con los datos de a)

Comparación con el catalizador en polvo:

Se presenta aquí una comparación entre el desempeño del catalizador en polvo, Co,Ba,K/ZrO₂ y el correspondiente los catalizadores estructurados sobre esponja metálica, Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(X) (X: E o L), de igual manera a lo realizado en el Capítulo 3 cuando se utilizó como sustrato la esponja de Al₂O₃.

Las similitudes y diferencias entre ambos sistemas catalíticos, polvo y estructurado, se analizan a través de las curvas de conversión de hollín (Figura 6.27). Los experimentos de TPO se realizaron en atmósfera de 18% O₂ + 0,1% NO (Balance en He) y utilizando para ambos sistemas, una relación entre la masa de hollín y la masa catalítica de 1:6. Para el catalizador en polvo, la mezcla hollín -catalizador se realizó por el método correspondiente para obtener un contacto íntimo entre ambos tipo de partículas. Mientras que, para los catalizadores estructurados, la relación hollín:cubrimiento catalítico de 1:6 se obtuvo utilizando una suspensión de hollín de 1500 ppm (Tabla 6.14).

Aunque los perfiles de conversión de hollín para los dos catalizadores estructurados presentan un cierto desplazamiento a temperaturas mayores al compararlos con el perfil del catalizador en polvo (Figura 6.27), puede decirse que no hay gran diferencia entre ambos catalizadores, estando asociada esta pequeña diferencia al contacto entre el hollín y en catalizador. Mientras que el contacto de la mezcla hollín-

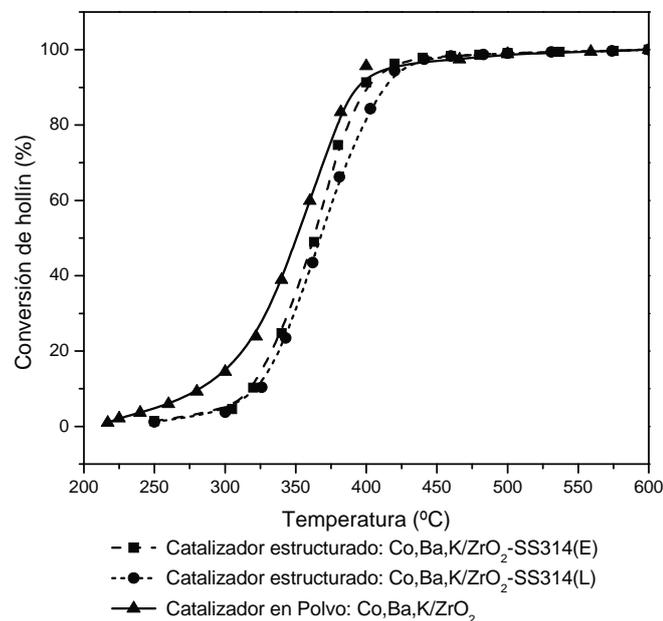


Figura 6.27: Conversión de hollín, usando el catalizador en polvo, o los catalizadores estructurados con la capa de ZrO₂ seca en estufa ó por liofilización. Relación hollín:catalizador 1:6, Alimentación: 18%O₂ + 0,1%NO (Balance en He).

catalizador en polvo es íntimo de acuerdo al procedimiento de mezclado utilizado, el contacto entre ambas partículas en el catalizador estructurado se asemeja más a un contacto débil.

Considerando la diferencia de contacto hollín/catalizador, puede decirse que el catalizador estructurado y el correspondiente en polvo exhiben un comportamiento catalítico semejante, lo que implica haber obtenido un sistema catalítico estructurado activo y potencialmente aplicable.

Estabilidad térmica y química:

En las Figuras 6.28 y 6.29 se recopilan los valores de las temperaturas de máxima velocidad de combustión ($T_{m\acute{a}x}$) para un conjunto de los ensayos de TPO realizados en forma consecutiva. Esta recopilación se realizó para los dos catalizadores estructurados producidos y se aclaran en las figuras las condiciones de la evaluación. Del análisis de esta secuencia de ensayos se evidencia que los cubrimientos catalíticos obtenidos exhiben una importante estabilidad química y térmica. El valor de $T_{m\acute{a}x}$ oscila entre 350 y 400 °C para 5 experimentos consecutivos de TPO realizados en presencia de NO y utilizando para la incorporación del hollín, una suspensión de 600ppm (columna 2, Figura 6.28), luego se realizaron 13 experimentos más en diferentes condiciones y posteriormente se repitieron 3 ensayos en presencia de NO y usando nuevamente una suspensión de hollín de 600ppm, obteniéndose los mismos valores de $T_{m\acute{a}x}$ (columna 6, Figura 6.28). Independientemente de las condiciones de los ensayos previos, al repetir las mismas condiciones de evaluación, el valor de $T_{m\acute{a}x}$ no se modifica sustancialmente, lo que confirma la estabilidad térmica y química.

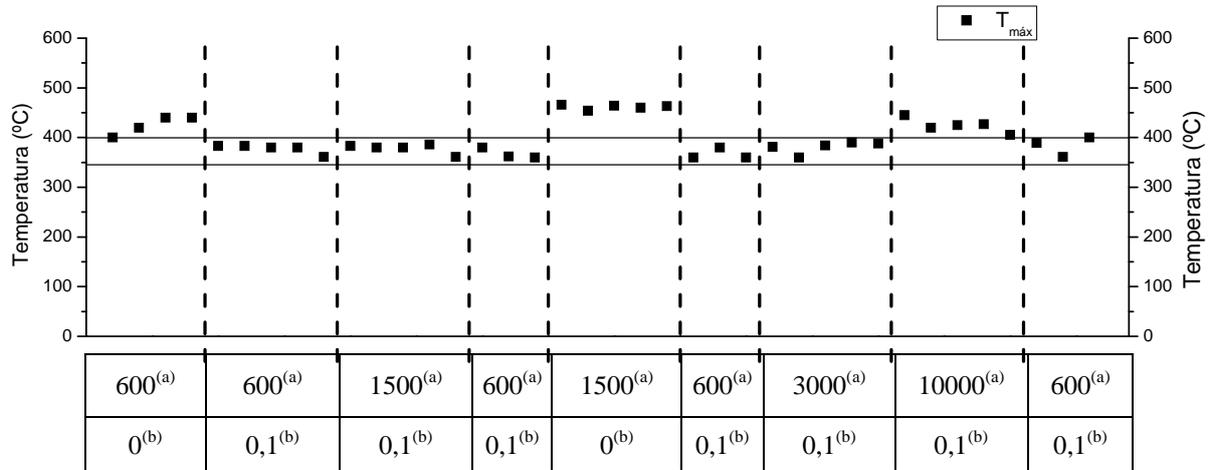


Figura 6.28: Temperatura de máxima velocidad de combustión ($T_{máx}$) para el catalizador estructurado: Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(E), para los distintos ensayos de TPO, ordenados de forma cronológica. (a) Suspensión de hollín (ppm) y (b) % NO.

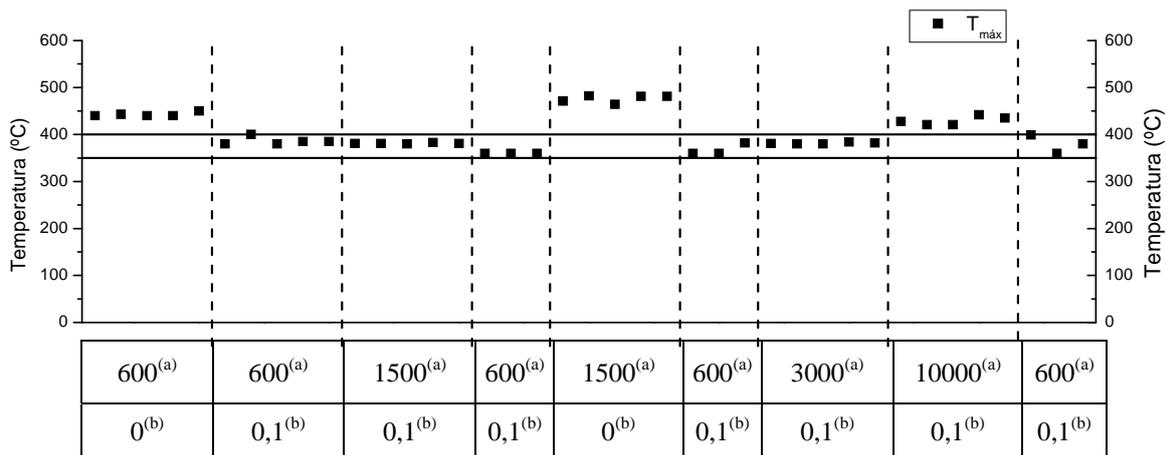


Figura 6.29: Temperatura de máxima velocidad de combustión ($T_{máx}$) para el catalizador estructurado: Co,Ba,K/ZrO₂-SS314(L), para los distintos ensayos de TPO, ordenados de forma cronológica. (a) Suspensión de hollín (ppm) y (b) % NO.

6.4) Conclusiones

El acondicionamiento térmico (pasivación) de la esponja metálica es necesario para inhibir segregaciones de los componentes hacia la superficie cuando opere en condiciones de alta temperatura y atmósfera oxidante. Dicha protección se logra generando una capa de óxido, la cual a su vez provee mayor rugosidad a la superficie,

favoreciendo el anclaje del cubrimiento catalítico. En el caso particular de las esponjas de acero inoxidable SS314, el Cr migra preferentemente a la superficie formando una protección de Cr₂O₃, con contribución de Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄.

El procedimiento secuencial utilizado para producir cubrimientos catalíticos sobre esponjas de acero inoxidable SS314 resultó ser efectivo. En primer lugar se desarrolla por inmersión una capa de ZrO₂, cuya fase cristalina mayoritaria es la fase tetragonal. Esta formación preferencial se debe a la influencia del óxido de Cr base. Luego, los componentes activos se incorporan por impregnaciones sucesivas. La presencia de la capa de ZrO₂ evita la reacción de dichos elementos activos con el Cr₂O₃.

Se utilizaron dos procedimientos en la etapa de secado correspondiente al ciclo de generación de la capa de ZrO₂, estufa y liofilización, obteniéndose cubrimientos semejantes. Ambos procesos conducen a capas que tienen una estructura morfológica tipo mosaico con una red de grietas interconectadas, además de regiones de cubrimiento continuo, distribuidas al azar. Estos diferentes aspectos morfológicos son consecuencia de la contracción de la película de nanopartículas de Zr(OH)_x y de la descomposición del agente estabilizante de la solución coloidal. Además, contribuye a producir estas diferencias, el tipo de estructura porosa tridimensional de la esponja original, lo que genera una retención no homogénea de las nanopartículas de ZrO₂ durante las etapas de inmersión y el posterior soplado.

Los cubrimientos catalíticos desarrollados contienen los componentes de interés presentes en el catalizador en polvo: Co₃O₄, BaCO₃, KNO₃ y ZrO₂. Todos en su conjunto desempeñan un rol importante para su potencial uso como trampa de NO_x y para la combustión catalítica de hollín.

Se realizaron diferentes cargas de hollín por inmersión del catalizador estructurado en suspensiones de material particulado en n-hexano, determinándose una buena reproducibilidad del proceso. Esto permitió estudiar tanto el desempeño catalítico de los cubrimientos como también el tipo de contacto entre las partículas de hollín y las partículas de dichos cubrimientos catalíticos.

La actividad catalítica para la combustión del hollín del sustrato estructurado luego del acondicionamiento térmico, en el cual se genera una capa de Cr₂O₃, es notablemente menor a la correspondiente al cubrimiento catalítico (Co,Ba,K/ZrO₂-

SS314), confirmando así, el efecto positivo de los agregado de los componentes catalíticos. Más aún, el desempeño catalítico del catalizador estructurado es comparable al del catalizador en polvo, lo que corrobora la eficacia del procedimiento secuencial para producir estos cubrimientos catalíticos.

La pérdida de peso en los ensayos acelerados de resistencia mecánica a la vibración resulta cercana al 2,5 %, valor que es similar al obtenido en el sustrato estructurado luego del tratamiento de acondicionamiento, sugiriendo que esta pérdida de masa podría estar asociada a desprendimientos de la capa de óxido de cromo. Además, la cantidad de masa desprendida no es significativa, lo que valida una buena adhesividad a la superficie del sustrato. Asimismo, es de destacar la estabilidad térmica y química del catalizador estructurado. La adherencia y la composición se mantuvieron tras los diferentes ciclos térmicos a los que fueron sometidos los mencionados cubrimientos.

6.5) Referencias:

- [1] J. Banhart, *Adv. Eng. Mater* 8 (2006) 781.
- [2] K. Prabhakaran, N.M. Gokhale, S.C. Sharma, R. Lal, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2008) 2600.
- [3] O. Sanz, F.J. Echave, M. Sánchez, A. Monzón, M. Montes, *App. Catal. A: General*, 340 (2008) 125.
- [4] O. Sanz, L.C. Almeida, J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, M. Montes, *App. Catal. B: Environmental* 78 (2008) 166.
- [5] N.A. Jarrah, J.G. van Ommen, L. Lefferts, *J. Catal.* 239 (2006) 460.
- [6] R. Ghidossi, J.P. Bonnet, G. Rebolgar-Perez, E. Carretier, J.H. Ferrasse, J. Vicente, F. Topin, P. Moulin, *J. Mater. Process. Tech.* 209 (2009) 3859.
- [7] Z. Sun, B. Li, X. Hu, M. Shi, Q. Hou, Y. Peng, *J. Environmental Sci* 20 (2008) 268.
- [8] L. Bonacorsi, A. Freni, E. Proverbio, G. Restuccia, F. Russo, *Micro. Meso. Mat.* 91 (2006) 7.
- [9] E.M. Castrodeza, C. Mapelli, *J. Mat. Proc. Tech.*, en prensa.
- [10] X.L. Huang, G.H. Wu, Q. Zhang, Z.Y. Dou, *S. Chem, Mat. Sci. Eng. A.* 497 (2008) 231.
- [11] N. Gokon, Y. Osawa, D. Nakazawa, T. Kodama, *Int. J. Hydrogen Energy*, en prensa.
- [12] L. Giani, C. Cristiani, G. Groppi, E. Tronconi, *Appl. Catal. B: Environmental* 62 (2006) 121.
- [13] M.I. Domínguez, M. Sánchez, M.A. Centeno, M. Montes, J.A. Odriozola, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 277 (2007) 145.
- [14] M.I. Domínguez, M. Sánchez, M.A. Centeno, M. Montes, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A: General* 302 (2006) 96.
- [15] L. Giani, G. Groppi, E. Tronconi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4993.
- [16] N. Gokona, Y. Osawaa, D. Nakazawaa, T. Kodama, *Inter. J. Hydrog. Energy* 34 (2009) 1878.
- [17] G.I. Garrido, F.C. Patcas, S. Lang, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 5202.

-
- [18] F. Goodwin, S. Guruswamy, K.U. Kainer, C. Kammer, W. Knabl, A. Koethe, G. Leichtfried, G. Schlamp, R. Stickler, H. Warlimont en: W. Martienssen, H. Warlimont, Germany (Eds.), "Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data", Springer, 2005 pp 259.
- [19] V. Meille, *Appl. Catal. A: General* 315 (2006) 1.
- [20] G. Tyuliev, D. Panayotov, I. Avramova, D. Stoichev, T. Marinova, *Mater. Sci. Eng. C* 23 (2003) 117.
- [21] P. Stefanov, D. Stoychev, T. Valov, A.K. Georgieva, T. Tarinova, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 222.
- [22] A. Sirijaruphan, J.G. Goodwin Jr., R.W. Rice, D. Wei, K.R. Butcher, G.W. Roberts, J.J. Spivey, *Appl. Catal. A: General* 281 (2005) 1.
- [23] S. Zhao, J. Zhang, D. Weng, X. Wu, *Surf. Coat. Technol.* 167 (2003) 97.
- [24] W. Kaltner, M. Veprek-Heijman, A. Jentys, J.A. Lercher, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2009, en prensa.
- [25] F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, S. Perrier, *J. Mater. Science* 37 (2002) 3925.
- [26] G. Štefanić, S. Popović, S. Musić, *Mat. Let.* 36 (1998) 240.
- [27] S. Chang, R. Doong, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4837.
- [28] W. Lan, X. Wang, P. Xiao, *J. Eur. Ceramic. Society* 26 (2006) 3599.
- [29] I.D. Lick, A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3834.

Capítulo 7

Conclusiones y actividades futuras

7) CONCLUSIONES Y ACTIVIDADES FUTURAS

7.1) Conclusiones

En esta tesis se presentó un estudio sistemático del desarrollo de tres catalizadores estructurados y sus potenciales aplicaciones para la disminución de los contaminantes presentes en los gases de escape de motores diesel. En primera instancia, se seleccionó un catalizador estable y activo (Co,Ba,K/ZrO₂) tanto para la oxidación del hollín como para el almacenamiento de los óxidos de nitrógeno. Se preparó dicho catalizador en polvo y se realizaron los ensayos catalíticos pertinentes y los análisis de caracterización fisicoquímica, los cuales en su conjunto sirvieron como referencia para los sistemas estructurados. A posteriori, se desarrollaron cubrimientos, conteniendo los mismos componentes del catalizador en polvo, sobre tres tipos de sustratos estructurados: esponja de α -Al₂O₃, monolito de cordierita y esponja metálica SS314. La elección de los mismos se basó en sus usos como estructuras filtrantes típicas en los tratamientos pasivos de los gases de escape. El desarrollo de los cubrimientos consistió en la generación de la capa de ZrO₂ por inmersión en una suspensión coloidal, soplado y calcinación a 700 °C y luego la incorporación de los componentes activos, Co, Ba y K, por impregnación y calcinación a 500 °C. Tanto los soportes como los catalizadores estructurados fueron caracterizados, para definir su composición química, determinar su morfología y establecer su resistencia mecánica a la vibración, A todos los catalizadores estructurados se realizaron los estudios catalíticos como también se compararon los resultados entre los diferentes sistemas obtenidos, a continuación se resumen las conclusiones más relevantes del estudio realizado.

7.1.1) Sobre la metodología de trabajo:

La metodología de trabajo propuesta nos permitió llevar adelante esta tesis, siguiendo una línea interactiva de tal manera de poder comparar los resultados entre los distintos catalizadores estructurados tomando como referencia el catalizador en polvo.

7.1.2) Sobre los catalizadores en polvo:

El desarrollo de un catalizador estructurado no es un tema trivial. Previo a la producción del mismo, es necesaria la selección de una formulación catalítica activa y estable.

La selección del catalizador Co(12)Ba(16)K(7)/ZrO₂ se fundamentó en estudios previos realizados en el INCAPE y en concordancia con la bibliografía, resultando ser un buen catalizador para el sistema adsorción-almacenamiento de NO_x y para la combustión catalítica de hollín. En cuanto a los NO_x, combina la capacidad de la ZrO₂ de adsorber NO_x a bajas temperaturas y la interacción del BaCO₃ con estos óxidos para su almacenamiento, formando Ba(NO₃)₂, a temperaturas más altas. Ambos procesos se favorecen con la presencia del KNO₃, el cual confiere una mayor basicidad a la superficie. La elección de K y Co, como agentes activos para la combustión de hollín resultó ser adecuada. Al analizar las curvas de oxidación a temperatura programada (TPO), se observa que la temperatura de máxima velocidad de combustión fue cercana a los 400 °C en ausencia de NO en la corriente de reacción y en presencia de NO es valor es menor: 350 °C. Además, el KNO₃ por su bajo punto de fusión, otorgó al catalizador un amplio rango de relaciones hollín:catalizador donde es igualmente efectivo.

7.1.3) Sobre los catalizadores estructurados:

Desarrollo de cubrimientos catalíticos:

El desarrollo de los catalizadores estructurados se dividió en tres etapas: acondicionamiento del sustrato original, producción de la capa de ZrO₂ e incorporación de los componentes activos (Co, Ba y K). Este procedimiento permitió una buena reproducción en la elaboración de estos sistemas, el cual también resultó ser sencillo, si bien demandó un tiempo apreciable.

El tratamiento térmico en las esponjas de acero inoxidable fue necesario para estabilizar la superficie de las mismas por la segregación preferencial de Cr y Mn, formando los compuestos Cr₂O₃ y Cr_{1,5}Mn_{1,5}O. Esta estabilización es fundamental para evitar que se produzca durante la síntesis del catalizador estructurado.

Morfología, composición y resistencia mecánica:

La capa de ZrO_2 depositada sobre las esponjas (metálicas y cerámicas) presentó una estructura tipo mosaico con grietas interconectadas como consecuencia de la contracción de la capa coloidal de partículas de $Zr(OH)_x$ durante el secado y calcinación. Estos aspectos morfológicos se mantuvieron luego de la incorporación de los componentes activos, mientras que sobre el monolito de cordierita se produjo una capa muy fina e imperceptible con las técnicas usadas.

Asimismo, sobre las esponjas metálicas se desarrolló la fase tetragonal de ZrO_2 en mayor proporción, como consecuencia de su formación sobre una superficie rica en Cr_2O_3 , el cual se había segregado durante el acondicionamiento térmico previo. Mientras que en el monolito de cordierita y en la esponja de $\alpha-Al_2O_3$ la fase mayoritaria de ZrO_2 resultó ser monoclinica, al igual que en catalizador en polvo.

La incorporación de los componentes activos sobre las películas de ZrO_2 en la esponja de alúmina, resultó en la formación de idénticos compuestos a los identificados en el catalizador en polvo: $BaCO_3$, KNO_3 y Co_3O_4 , desarrollándose principalmente sobre los mosaicos. En el caso de la esponja de SS314, junto con los componentes mencionados se identificaron también los cromatos de Ba y K. Esto se debería a la deposición parcial de los componentes activos en las grietas donde el contenido de Zr fue menor. No obstante, la presencia de estos componentes no produjo alteraciones en el desempeño catalítico de estos catalizadores estructurados. Del conjunto de las observaciones se concluye que la ZrO_2 cumple con el propósito de ser el soporte sobre el cual se depositan los componentes activos y de evitar la interacción entre estos y los elementos constituyentes del sustrato estructurado.

Mientras que en la estructura monolítica de cordierita, aún cuando se estableció la formación de $BaCO_3$ y KNO_3 y debido al color negro final se infirió la formación Co_3O_4 , se identificó la presencia de estos elementos junto al Zr en el interior de las paredes, como consecuencia de la presencia de macro- y meso-poros en las paredes de los canales. Considerando que el sistema filtrante para un monolito es a través de las paredes, la presencia de componentes catalíticos en su interior es ventajoso.

Estudiando los resultados resistencia mecánica puede hacerse el siguiente orden decreciente en resistencia mecánica a la vibración según el tipo de sustrato estructurado:

monolito de cordierita > esponja de $\alpha-Al_2O_3$ > esponja de acero inoxidable - SS314.

El monolito de cordierita es altamente poroso, por lo que las partículas de ZrO_2 poseen muchos puntos de anclaje, confiriendo una alta resistencia mecánica. Por otro lado, el catalizador estructurado producido sobre la esponja metálica (SS314) presenta una resistencia mecánica a la vibración semejante a la observada para el sustrato estructurado luego del acondicionamiento térmico, sugiriendo que la pérdida en masa del cubrimiento catalítico se debería al desprendimiento de la capa de óxidos de Cr.

Actividad catalítica:

El método de incorporación de hollín, por inmersión en una suspensión de hollín en n-hexano, resultó ser adecuado y reproducible. Además, permitió realizar diferentes cargas de hollín sobre los catalizadores estructurados producidos y así modificar en un rango amplio, la relación hollín:cubrimiento catalítico e interpretar el tipo de contacto entre las partículas de hollín y las partículas del cubrimiento catalítico.

Al comparar el desempeño catalítico de los catalizadores estructurados con respecto al comportamiento que presenta el catalizador en polvo, manteniendo las mismas condiciones de operación, se infiere que el conjunto exhibe comportamientos semejantes a bajas temperaturas, es decir para valores de conversión de hollín menores al 5%, mientras que a temperaturas mayores, los sistemas estructurados son menos activos. Esto es consecuencia de los diferentes contactos entre las partículas de hollín y las partículas del material catalítico, puesto que en el catalizador en polvo la mezcla con hollín se realizó de acuerdo al método de contacto íntimo mientras que en los sistemas estructurados a mayores conversiones (temperaturas alta) se espera un contacto entre las partículas mencionadas del tipo flojo.

Los catalizadores estructurados, resultaron ser estables y activos para la combustión catalítica de hollín, confirmando así, el efecto positivo del agregado de los componentes catalíticos. Aún cuando, los cubrimientos sobre las esponjas cerámica y metálicas contienen grietas y la relación entre las fases cristalinas monoclinica y tetragonal del óxido de Zr es diferente, el comportamiento catalítico de ambos es significativo y comparable, indicando que estas características no afectan notablemente en la actividad. Más aún, el desempeño catalítico de los catalizadores estructurados son comparable al del catalizador en polvo, lo que corrobora la eficacia del procedimiento secuencial para producir estos cubrimientos catalíticos.

7.2) Actividades futuras

Los resultados de esta tesis demostraron que los catalizadores estructurados, los cuales se sintetizaron de una manera sencilla, fueron estables y activos y tuvieron una muy buena resistencia mecánica, pero también abrieron numerosos interrogantes que resultan de gran interés para realizar estudios futuros.

En cuanto a la síntesis:

- Analizar la distribución de los componentes activos en los cubrimientos y estudiar la relación causa-efecto que tiene las sucesivas incorporaciones sobre la composición final y a partir de este estudio, optimizar el método de incorporación de dichos componentes
- Optimizar las propiedades fisicoquímicas de la suspensión coloidal de ZrO_2 para evitar la formación de grietas durante la etapa de secado y calcinación.
- Estudiar la viabilidad de otros métodos para la deposición de la capa de ZrO_2 tales como el proceso electroquímico, con el objetivo de disminuir el tiempo de síntesis del catalizador y evitar la formación de las grietas en la capa de ésta.

En cuanto a la evaluación catalítica:

- Diseñar un sistema de flujo el cual permita crear una corriente de hollín suspendida en aire, con el fin de medir con mayor precisión el poder de filtrado de la esponja, como así también la capacidad de auto regeneración.
- Estudiar la viabilidad de utilizar sustratos estructurados construidos con diferentes materiales tales como monolito y/o esponja de sepiolita ó SiC o esponja de FeCrAl alloy.

Anexo I

Especificaciones de la esponja de acero inoxidable

Metpore® EFCS



Exhaust Filtration/Catalyst Support

Diesel Particulate Filter Media

from **Porvair Advanced Materials** (ISO 9000:2000 and ISO 14001 certified)

Porvair Advanced Materials is the leading commercial manufacturer of a wide range of metal foam products and has successfully developed foams which are now sold into a number of demanding applications. Porvair has been supplying metal foam for diesel particulate filters for five years and retrofit filters employing Porvair **Metpore® EFCS** are employed in a number of vehicle applications.

The success of **Metpore® EFCS** in this application is due to its unique combination of low pressure drop and therefore back pressure, fast thermal response, depth filtration efficiency, physical robustness and Porvair's ability tailor key performance attributes to meet specific customer needs.

Metpore® EFCS offers a patented and proven catalyst support technology to assist designers in developing solutions to meet ever tightening emissions regulations. Low density "tortuous path" structure and unique alloy composition of **Metpore® EFCS** provides many features and benefits simply not possible with straight channel substitutes. **Metpore® EFCS** cell geometry provides a significant improvement to conversion efficiency by breaking the boundary layers and therefore extending the area of turbulent flow for greater catalytic activity.

Metpore® EFCS readily accepts any catalyst coating requirement and is familiar to most leading catalyst suppliers and coaters. The density is carefully controlled to meet today's stringent exhaust flow specifications and offers a durable and cost effective alternative to ceramic substrates. The metal media and cellular construction provide a more robust substrate than ceramic alternatives. **Metpore® EFCS** enables designers to easily combine porosity, density and shape to engineer the optimum solution for retrofit or new build.

Features of Metpore® EFCS:

- Cell structure provides "tortuous path", deep bed filtration
- Can be produced in range of metals, pore sizes, densities and shapes
- Density and porosity can be independently modified to optimise filtration and back pressure
- Physical strength to withstand vibration and shock in use as well as in canning
- Foam pieces can be shaped to give designers maximum flexibility
- Manufactured to close dimensional tolerances using low cost process

Benefits of Metpore® EFCS:

- Low pressure drop and fast thermal response makes it ideal for retrofit applications
- High internal surface area and high reactivity enhances catalytic activity
- Optimisation of geometric surface area for specific applications via pore size and density
- Low back pressure and high filtration efficiency enables 90% particulate removal



Metpore[®] EFCS Material Property Data

Properties	Units	Specifications				
Pore Density	Pores Per Inch	30ppi	40ppi	50ppi	60ppi	
Maximum Operating Temperature	°C	1600				
Density Range	% Bulk	3-15%				
Coefficient of Thermal Expansion	X10 ⁻⁶ in/in/°C	11				
Thermal Shock Resistance	n/a	Excellent				
Modulus of Rupture at 25°C	psi	210				
Compressive Strength @ 5% Density	N/mm ²	0.86				
Custom Shapes available from any blank not exceeding the maximum dimensions listed	Length	in	24	24	24	24
	Width	in	30	30	30	30
	Thickness	in	1	1	1	1
Tolerance Specifications are +-2% for Length and Width, +-0.06" Thickness for an as fired part.						
Tolerance Specifications are +-0.10" for Length and Width, +-0.06" Thickness for a post fired cut part.						

Stock materials:

Metpore[®] EFCS diesel particulate filter media is available from stock in two standard sizes for immediate trial

- 144mm diameter x 25mm thickness
- 160mm diameter x 25mm thickness

Contact:

For more information on how Metpore[®] EFCS can help your design team meet current and future emission regulations, please contact:

Mark Heamon (USA)
+1 828 696 9854
mheamon@pamus.com

Ian Stirling (UK)
+44 1553 765500
istirling@porvair.com

Porvair Advanced Materials

700 Shepherd Street
Hendersonville, NC 28792
Tel: (800) 843-6105
(828) 696-9854
Fax: (828) 697-7960
www.porvairmetalloam.com

Anexo II

Tarjetas de difracción de rayos X utilizadas en esta tesis

12-303 JCPDS-ICDD Copyright (C) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: 1

Mg Al Si O
2 4 5 18

Magnesium Aluminum Silicate

Cordeirite

Rad: Cukal Lambda: 1.54056 Filter: d-sp: D.5. -114.6

Cutorff: Int: I/Corr:

Ref: de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD

Grant-in-Aid

Sys: Orthorhombic S.G.: Cccm (66) A: 0.5702 C: 0.5471

a: 9.739 b: 17.08 c: 9.345 A: 0.5702 C: 0.5471

Ref: Ibid. B: Z: 4 mp:

Dx: 2.50 Dni: 2.67 SS/FOM: F(30)=36.7(.0199,41)

ea: 1.555(3) mwb: 1.549(2) ey: 1.5525(2) Stgn: +/- 2V: 65-104 deg.

Ref: Deer, W., Howie, R., Zussman, J., Rock Forming Minerals, 1 268

Color: Grayish blue, light violet-blue, dark blue

Specimen from Kragero, Norway. Beryl group, cordeirite subgroup. PSC: oc116.

Mwt: 584.95. Volume[CD]: 1554.47.

2-theta	Int.	h	k	l	2-theta	Int.	h	k	l	2-theta	Int.	h	k	l
10.358	80	0	2	0	19.003	12	0	0	2	26.289	70	1	3	2
10.469	80	1	1	0	20.416	4	1	3	1	26.447	60	2	0	2
14.125	2	1	1	1	20.802	6	0	4	0	27.880	4	2	4	0
18.066	30	1	3	0	21.001	2	2	2	0	28.332	45	0	4	2
18.254	12	2	0	0	21.729	75	1	1	2	28.517	100	2	2	2
										29.320	65	1	5	1
										29.449	55	2	4	1
										29.639	60	3	1	1
										31.432	2	0	6	0
										31.764	2	3	3	0
										33.230	2	3	3	1
										33.785	25	1	5	2
										33.890	18	2	4	2
										34.063	14	1	3	3
										36.587	8	2	6	0
20	4	0	4	4	54.453	20	4	0	4					
4	1	7	4	4	55.234	4	1	7	4					
4	2	8	3	3	55.488	4	2	8	3					
4	5	1	3	3	55.965	2	5	1	3					
4	3	9	0	0	56.151	4	3	9	0					
2	6	0	0	0	56.755	2	6	0	0					
2	2	4	5	3	56.985	2	2	4	5					
6	2	10	0	0	57.139	6	2	10	0					
2	0	10	2	2	57.451	2	0	10	2					
4	1	9	3	3	57.647	4	1	9	3					
6	4	6	3	3	58.004	12	6	4	6					
6	5	3	3	3	58.205	6	5	3	3					

43,246	16	4	2	2	52,924	2	1	9	2				
43,930	2	4	4	1	53,290	2	4	6	2				
44,246	2b	2	2	4	53,491	8	5	3	2				
46,447	4	2	8	0	53,660		0	10	0				
46,599	6	3	7	0	54,174	40	2	6	4				

1- 506 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: 0 DELETED

		2-theta	Int.	h	k	l
BaCO	3	19.466	7	1	0	1
Barium Carbon Oxide		23.920	100	0	0	2
		27.443	8	0	0	2
		29.281	2	0	1	2
		34.089	40	0	2	2
Rad: Moka	Lambda: 0.709	39.705	3	2	0	2
Cutoff:	Int: Densitometer	42.229	20	0	3	2
Ref: Hanawalt, et al., Anal. Chem., 10 475 (1938)	Filter: ZrO2	44.637	20	3	1	0
	I/Icorr:	46.828	20	3	1	1
	d-sp:	49.253	1	1	2	3
Sys: Orthorhombic	S.G.: Pcm (62)	55.707	6	3	3	1
a: 6.25	b: 8.83	59.230	2	4	0	0
A:	B:	60.951	5	4	0	1
Ref: ***misspelled or not in coden file***	C:	67.921	10	4	2	4
Dx: 3.632	Dm: 4.274	70.241	4	1	5	3
	SS/FOM: F(21)=1.5(0.067,213)					
ea: 1.529	nwB: 1.676	72.740	1	2	3	4
Ref: Ibtid.	ey: 1.677	76.880	4	5	1	0
	Sign: -	82.430	1	5	0	2
	2V: 16 deg.	86.992	28	2	5	4
		92.186	18	4	6	0
Color: White, colorless in section		98.188	18	5	5	0
Transition to II at 811. C.D. Cell: a=6.540, b=8.830, c=6.250, a/b=0.7407,		102.281	1	5	4	5
c/b=0.7078, S.G.=Pnma (62). PSC: oP20. Superseded by NBS 5-378. Mwt: 197.34.						
Volume[CD]: 360.93.						

Strong lines: 3.72/X 2.63/4 1.12/3 2.14/2 2.03/2 1.94/2 1.07/2 1.02/2

15-254 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality:

AlPO 4	2-theta	Int.	h	k	l
Aluminum Phosphate	12.943	100			
	14.473	30			
	16.570	20			
	17.354	30			
	18.141	40			

Rad: CuKa Lambda: 1.5418 Filter: Mono. d-sp:
 Cutoff: Int: Visual I/Icor:
 Ref: d'Yvoire, Bull. Soc. Chim. Fr., 1762 (1961)

Sys: a: b: c: A: C:
 A: B: C: Z: mp:
 Ref:

Dx: Dm: SS/FOM: ey: Sign: 2V:
 ea: mwb: Ref:

CAS no.: 7784-30-7. Sample formed by dehydrating Al P O₄ 11.5 H₂ O \ at 110 C.
 Transforms to Al P O₄ (tridymite and cristobalite forms) at 600-850 C. Plus 4
 additional reflections to 2.013. Mwt: 121.95.

2-theta	Int.	h	k	l
26.054	50			
27.103	30			
27.703	20			
27.969	20			
28.990	50			
29.281	20			
29.479	50			
30.832	5			
31.274	5			
32.559	10			

2-theta	Int.	h	k	l	2-theta	Int.	h	k	l
33.307	30				40.392	20			
33.563	40				40.869	5			
35.626	30				41.558	10			
35.773	20				42.105	40			
36.327	20								

Strong lines: 6.84/X 4.28/X 4.78/5 4.35/5 4.15/5 3.42/5 3.08/5 3.03/5

33-397 JCPDS-ICDD Copyright (C) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *

Cr Fe Ni
0.19 0.7 0.11

Chromium Iron Nickel

Rad: CuKa Lambda: 1.541880 Filter: Mono. d-sp: Diff.
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:
Ref: Pfoertsch, Ruud, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD
Grant-in-Aid, (1982)

Sys: Cubic S.G.: Fm3m (225)

a: 3.5911(1) b: c: A: 4 C:
A: B: C: Z: mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.950 Dm: SS/FOM: F(6)=56.6(.0177,6)

ea: rwb: ey: Sign: 2V:

Ref:

Color: Black
Quantitative analysis by Atomic Absorption Spectroscopy: chromium 17.9%, nickel 11.4%, molybdenum <0.01%, silicon 0.88%. Austenitic Steel. \Cu\ type. Also called: 304-stainless steel. Silicon used as internal standard. PSC: cF4. Mwt: 55.43. Volume[CD]: 46.31.

2-theta	Int.	h	k	l
43.619	100	1	1	1
50.835	45	2	0	0
74.768	26	2	2	0
90.788	30	3	1	1
96.067	12	2	2	2
118.310	3	4	0	0

Strong Lines: 2.08/X 1.80/5 1.27/3 1.08/3 1.04/1 0.90/1 0.00/1 0.00/1

33-892 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality:

Mn Cr O
1.5 1.5 4

Manganese Chromium Oxide

Rad: CuKa Lambda: 1.5418 Filter: d-sp: Diff.
Cutoff: Int: Diffractometer I/ICor:
Ref: Chamberland, B. et al., Inorg. Chem., 16 44 (1977)

Sys: Cubic S.G.: Fd3m (227)
a: 8.455 b: c: A: C:
Ref: Ibid. A: mp:
Z:

Dx: Dm: SS/FOM: F(10)=10.3(0.069,14)

ea: nwb: ey: Sign: 2V:
Ref:

Color: Brownish black
Produced by reaction: \6 Mn Cr O3\ = \4 Mn1.5 Cr1.5 O4\ + \O2\ between 690 deg.
and 1150 C or by heating \Cr2 O3\ + \Mn2 O3\ at 1000 C for 20 hours.
Semiconducting between -193 C and +300 C. Spinel type. PSC: CF?. Mwt: 224.40.
Volume[CD]: 604.42.

2-theta	Int.	h k l
18.178	25	1 1 1
29.933	50	2 2 0
35.265	100	3 1 1
36.867	6	2 2 2
42.859	20	4 0 0
53.156	10	4 2 2
56.641	30	5 1 1
62.175	45	4 4 0
73.529	6	5 3 3
74.541	2	6 2 2
75.514	2	

Strong Lines: 2.55/X 2.99/5 1.49/5 1.63/3 4.88/3 2.11/2 1.72/1 2.44/1

34-140 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *

FeCr O
2 4

Iron Chromium Oxide

Chromite, syn

Rad: CuKα Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.

Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:

Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 19 50 (1982)

Sys: Cubic S.G.: Fd3m (227)

a: 8.3790(2) b: c: A: 8 C: mp:

Ref: Ibid. Dx: 5.05 Dm: SS/FOM: F(27)=72.2(.0110,34)

ea: Ref: nwb: ey: Sign: 2V:

Color: Dark reddish brown
 Pattern taken at 25 C. CAS no.: 12068-77-8. The sample was prepared from a 1:1 molar ratio of Fe₂O₃ and Cr₂O₃ in a controlled atmosphere furnace. The procedure adapted from Katsura, Muan (1964) was followed. Spinel group, spinel subgroup. Silver used as internal standard. PSC: CF56. Mwt: 223.84. Volume[CD]: 588.27.

2-theta	Int.	h	k	l	2-theta	Int.	h	k	l
18.334	13	1	1	1	18.334	13	1	1	1
30.171	33	2	2	0	30.171	33	2	2	0
35.539	100	3	1	1	35.539	100	3	1	1
37.183	7	2	2	2	37.183	7	2	2	2
43.196	22	4	0	0	43.196	22	4	0	0
53.576	11	4	2	2	53.576	11	4	2	2
57.120	39	5	1	1	57.120	39	5	1	1
62.726	48	4	4	0	62.726	48	4	4	0
65.960	2	5	3	1	65.960	2	5	3	1
71.175	3	6	2	0	71.175	3	6	2	0
74.220	10	5	3	3	74.220	10	5	3	3
75.219	5	6	2	2	75.219	5	6	2	2
79.192	3	4	4	4	79.192	3	4	4	4
82.140	1	7	1	1	82.140	1	7	1	1
87.021	4	6	4	2	87.021	4	6	4	2
89.949	12	7	3	1	89.949	12	7	3	1
94.762	5	8	0	0	94.762	5	8	0	0
102.671	2	6	6	0	102.671	2	6	6	0
105.650	10	7	5	1	105.650	10	7	5	1
106.647	2	6	6	2	106.647	2	6	6	2
110.772	2	8	4	0	110.772	2	8	4	0
119.350	1	6	6	4	119.350	1	6	6	4
122.737	5	9	3	1	122.737	5	9	3	1
128.692	12	8	4	4	128.692	12	8	4	4
139.495	1	10	2	0	139.495	1	10	2	0

2-theta	Int.	h	k	l	2-theta	Int.	h	k	l
144.206	7	9	5	1	144.206	7	9	5	1
145.918	<1	10	2	2	145.918	<1	10	2	2

Strong Lines: 2.53/X 1.48/5 1.61/4 2.96/3 2.09/2 4.84/1 1.09/1 0.86/1

37-1484 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *

ZrO	2-theta	Int.	h	k	l
2	17.433	3	0	0	1
	24.065	14	1	1	0
	24.461	10	0	1	1
	28.195	100	-1	1	1
	31.489	68	1	1	1
	34.183	21	2	0	0
	34.413	11	0	2	0
	35.336	13	0	0	2
	35.930	2	-2	0	1
	38.427	1	-2	1	0

Zirconium Oxide
 Baddeleyite, syn
 Radi: CuKα1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.
 Cutoff: 17.7 Int: Diffractometer I/Cor: 2.6
 Ref: McMurdie, H, et al., Powder Diffraction, 1 275 (1986)

Sys: Monoclinic S.G.: P21/a (14)
 a: 5.3129(4) b: 5.2125(4) c: 5.1471(5) A: 1.0193 C: 0.9875
 Ref: Ibid. B: 99.218(8) Z: 4 mp:

Dx: 5.82 Dm: SS/FOM: F(30)=111.1(.0073,37)
 ea: nwb: ey: Sign: 2v:
 Ref:

Color: Colorless
 Peak height intensities. The mean temperature of the data collection was 25.5 deg.
 Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 1300 deg. for 48 hours. CAS no.: 1314-23-4. Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Hf and Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, JTCDD Grant-in-Aid\RG (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. sigma(Iobs)/sigma(Icalc) = +/- 0.01. There are a number of polymorphic forms of Zr O2 (Baddeleyite) was determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by Smith and Newkirk temperatures and pressures. The structure of Zr O2 (Baddeleyite) was also called: zirconia. Silver, Fluorophlogopite used as internal standards. PSC: mp12. To replace 13-307 and 36-420 and validated by calculated pattern 24-1165. Structure references: (1) McCullough, J., Trueblood, K., Acta

2-theta	Int.	h	k	l	2-theta	Int.	h	k	l
55.317	11	1	2	2	65.439	2	-2	3	1
55.448	11	3	1	0	65.756	6	0	2	3
55.619	9	-3	1	1	65.944	4	-1	3	2
55.932	6	0	3	1	68.973	1	2	3	1
57.217	7	-1	1	3	69.681	<1	3	2	1
57.909	4	-1	3	1	70.253	<1	-3	2	2
58.318	3	-2	2	2	71.138	2	-2	2	3
59.825	8	1	3	1	71.361	4	-4	0	1
60.107	7	-2	0	3	72.015	1	4	0	0

61.421	5	3	1	1	72.168	1	-2	3	2	34-1484
62.036	5	-3	1	2	72.514	<1	0	4	0	
62.891	8	1	1	3	72.708	<1	3	1	2	
64.136	1	3	2	0	73.648	<1	-3	1	3	
64.304	2	2	3	0	74.747	2	0	0	4	
65.024	<1	0	3	2	75.114	4	1	4	0	

Strong Times: 3.16/X 2.84/7 1.82/2 2.62/2 1.85/2 3.70/1 2.54/1 1.80/1

37-1413 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: i

		2-theta	Int.	h k l	
ZrO ₂					
Zirconium Oxide					

Rad:	Lambda:			d-sp:	Diff.
Cutoff:	Int: Diffractometer			I/Cor:	
Ref: Suyama, R., Ashida, T., Kume, S., J. Am. Ceram. Soc., 68 C314 (1985)					

Sys: Orthorhombic	S.G.:				
a: 5.042	b: 5.092	c: 5.257	A:	Z:	C:
A:	B:		4		mp:
Ref: Ibid.					
Dx: 6.064	Dm:	SS/FOM: F(22)=6.1(0.046,78)			

ea:	nwb:	ey:	Sign:	2V:	
Ref:					

Metastable under atmospheric pressure and reverts to the monoclinic phase on heating above 300 C or when ground in a mortar. C.D. Cell: a=5.092, b=5.257, c=5.042, a/b=0.9686, c/b=0.9591. To replace 33-1483. Mwt: 123.22. Volume[CD]: 134.97.					
		30.192	100	1	1
		34.224	14	0	2
		35.336	16	0	0
		35.626	13	2	0
		38.470	4	0	1
		43.508	5	2	1
		49.857	19	0	2
		50.121	21	2	0
		51.020	13	2	2
		53.424	5	2	1
		55.488	6	0	1
		58.651	10	1	1
		60.207	15	1	3
		60.642	10	3	1
		62.830	6	2	2
		67.532	3	1	2
		74.541	4	0	1
		81.083	3	1	3
		81.499	2	3	1
		82.862	3	2	0
		84.550	2	0	4
		85.470	5	2	4
				0,	2
				4	0
				2	2

Strong lines: 2.96/X 1.82/2 1.83/2 2.54/2 1.54/2 2.62/1 2.52/1 1.79/1

38-1479 JCPDS-ICDD Copyright (C) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *

Cr O
2 3

Chromium Oxide

Eskolaite, syn

Radi: CuKα1

Lambda: 1.540598

Filter: Mono.

d-sp: Diff.

Cutoff: 17.7

Int:

I/For:

2.45 (1987)

Ref: McMurdie, H. et al., Powder Diffraction, 2.45 (1987)

Sys: Rhombohedral (Hex)

a: 4.95876(14)

b: 5.6.: R-3c (167)
c: 13.5942(7)

A:

B:

C:

A: 6

Z: 6

C: 2.7415
mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.23

Dm:

SS/FOM: F(30)=75.7(.0094,42)

ea:

nwb:

ey:

Sign:

2V:

Color: Dark grayish yellow-green

The mean temperature of data collection was 26.1 C. Further literature

crystallizations may be found in reference 3. CAS no.: 1308-38-9, Chromium nitrate

hydrate, Cr (N O3)3 19 H2 O, was heated to 500 C for 4 hours then annealed

at 1200 C for 1 day in a chromium crucible. sigma(Iobs)=+/-0.02. The

structure of chromium oxide was determined by Wretblad (1) and later on was

redetermined by Saalfeld (2). A12 O3\ type. Corundum group, corundum

subgroup. Also called: green, cinnabar. Also called: chrome green. Silicon

used as internal standard. PSC: hR10. To replace 6-504, Swanson et al. (3).

Structure references: (1) Wretblad, P., Z. Anorg. Allg. Chem., 189 329 (1930);

(2) Saalfeld, H., Z. Kristallogr., Kristallphys., Kristallchem., 1

120 342 (1964). Additional powder pattern reference: (3) Swanson, H., Gilfrich,

N., Ugrinic, G., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 5 22 (1955). Mwt: 151.99.

Volume [CD]: 289.49.

2-theta

Int.

h k l

h k l

2-theta

Int.

97.698

2

4

0

4

132.385

3

4

0

10

104.496

<1

2

2

3

2

2

12

107.113

<1

3

2

2

14

109.105

6

3

0

5

4

3

0

110.718

5

4

1

0

114.288

<1

4

1

3

150.158

5

3

2

10

118.762

7

1

3

10

120.417

3

0

12

121.236

1

2

0

14

125.793

10

4

1

6

24.516

73

0

1

2

36.628

100

1

1

0

33.221

93

0

0

39.778

7

0

0

41.514

35

1

1

3

44.231

6

0

2

50.262

38

0

2

54.897

87

1

1

6

57.159

<1

2

1

1

58.447

7

1

2

63.505

28

2

1

65.162

39

3

0

73.008

14

1

0

73.396

6

1

1

76.924

9

2

2

79.129

6

3

0

80.274

1

2

2

82.165

4

3

1

84.323

7

0

2

85.760

2

0

0

86.625

7

1

3

90.287

13

2

6

93.292

1

0

95.421

9

2

96.837

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

38-1479

Strong lines: 2.67/X 2.48/9 1.67/9 3.63/7 1.43/4 1.82/4 2.18/4 1.47/3

38-471 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *

Al ₂ SiO ₅	Aluminum silicate	Sillimanite	2-theta	Int.	h	k	l
Rad: CuKα Lambda: 1.54178 Filter: Mono. d-sp: Diff. Cutoff: 17.7 Int: Diffractometer I/Icor: Ref: Keller, L., Rask, J., Buseck, P., Arizona State Univ., Tempe, AZ, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1987)			16.520	12	1	1	0
			19.402	2	1	0	1
			23.168	14	0	2	0
			23.771	3	2	0	0
			26.093	100	1	2	0
			26.479	35	2	1	0
			27.916	1	0	2	1
			30.413	1	1	2	1
			30.756	1	2	1	1
			30.986	7	0	0	2
Sys: Orthorhombic S.G.: Pbnm (62) a: 7.486(1) b: 7.675(1) c: 5.7729(6) A: 0.9754 C: 0.7522 Ref: Ibid. B: C: Z: 4 mp:			33.435	16	2	2	0
			35.308	20	1	1	2
			36.993	3	2	2	1
			37.135	20	1	3	0
			37.915	1	3	1	0
Dx: 3.24 Dm: 3.25 SS/FOM: F(30)=49.5(.0159,38) ea: 1.6575 rMB: 1.66 ey: 1.678 Stgn: + 2V: 25 deg. Ref: Deer, W., Howie, R., Zussmann, J., Rock Forming Minerals, 1121 (1962)			39.043	2	3	0	2
			39.362	3	0	1	2
			40.392	1	1	3	1
			40.947	30	1	2	2
			41.162	2	3	1	2
Color: Colorless Specimen from Norwich, CT, USA. Chemical analysis, average of seven (wt.%): \Si O2 \36.15, \Al2 O3 \62.17, \Fe2 O3 \0.90, \SiHcon used as internal standard. PSC: op32. To replace 10-369 and 22-18. Wwt: 162.05. Volume[CD]: 331.68.			42.816	12	3	2	0
			43.246	1	3	2	0
			45.739	1	2	3	1
			46.190	1	3	2	2
			48.650	2	3	2	2

2-theta	Int.	h	k	l	2-theta	Int.	h	k	l	2-theta	Int.	h	k	l
48.867	1	1	0	3	63.679	1	4	3	1	74.706	2	2	2	4
49.061	1	4	0	1	64.022	1	1	5	1	74.989	1	4	2	3
49.741	2	3	1	2	64.262	1	5	0	1	75.373	2	5	3	1
50.135	1	0	4	1	64.564	5	0	0	4	75.733	2	2	5	2
51.134	2	3	3	0	65.589	1	5	1	1	76.276	1	0	6	1
51.661	1	1	4	1	65.745	4	2	5	0	76.909	1	1	3	4
53.694	7	2	4	3	65.954	1	3	2	3	77.390	1	3	1	4
54.147	2	3	2	2	67.137	2	5	2	0	77.494	1	1	6	1
54.554	3	4	2	0	67.972	1	2	5	1	78.748	1	6	4	2
54.752	1	1	2	3	69.592	1	0	2	4	79.114	1	2	6	0
54.969	1	2	1	3	70.307	2	4	0	4	80.648	1	2	3	4
57.679	12	0	4	2	70.428	8	1	4	3	80.918	1	4	3	3
58.803	1	4	0	2	70.634	2	1	5	2	81.183	1	5	3	3
59.109	3	2	3	1	70.885	5	1	2	4	81.591	1	5	4	0

		Viernes, 19 de Febrero de 2010																	
		82.473			83.883			84.613			84.842			85.108			87.323		
60.783	1	3	0	3	71.076	3	5	1	2,	3	3	3	1	0	6	2			
60.951	14	3	4	0,	72.136	1	3	3	5	0	3	3	1	0	4	4			
61.376	1	4	3	0	72.257	1	3	5	0	4	4	1	1	6	0	2			
61.684	1	1	5	0	72.411	1	4	4	1	0	6	0	1	4	1	4			
62.096	1	2	4	2,	74.119	30	0	6	0	2	5	2	2	1	4	4			
63.278	1	2	4	2,	74.418	8	3	5	1,	2	5	2	1	3	6	1,			

38-471 JCPDS-ICDD Copyright (C) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *

2-theta		Int.		h k l		2-theta		Int.		h k l		2-theta		Int.		h k l	
88.761	1	2	4	4													
89.037	1	4	4	3													
89.232	3	4	5	2,	6	2	2										
89.469	1	4	2	4													
89.782	1	5	4	2,	2	1	5										

Strong Lines: 3.42/X 3.37/4 2.20/3 1.28/3 2.54/2 2.42/2 2.68/2 3.84/1

46-1212 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *

alpha-Al ₂ O ₃		2-theta		Int.	h k l		
Aluminum Oxide		25.599	45	0	1	2	2
		35.182	100	1	0	4	4
		37.807	21	1	1	0	0
		41.710	2	0	1	6	6
		43.392	66	1	1	3	3
Corundum, syn		46.215	1	2	0	2	2
Rad: CuKα1		52.594	34	0	2	4	4
Cutoff: 4.4		57.545	89	1	1	6	6
Ref: Huang, T. et al., Adv. X-Ray Anal., 33 295 (1990)		59.791	1	2	1	1	1
		61.169	2	1	2	2	2
Sys: Rhombohedral (Hex)		61.353	14	0	1	8	8
a: 4.7587(1)		66.580	23	2	1	4	4
A: B: C:		68.276	27	3	0	0	0
Ref: Ibid.		70.483	1	1	2	5	5
Dx: 3.99 Dm: SS/FOM: F(25)=357.5(.0028,25)		74.363	2	2	0	8	8
ea: 1.7604 nwb: 1.7686 ey: Sign: - 2V:		76.939	29	1	0	10	10
Ref: Ibid.		77.300	12	1	1	9	9
		80.493	1	2	1	7	7
		80.779	2	2	2	0	0
		83.299	1	3	0	6	6
		84.441	3	2	2	3	3
		85.229	<1	1	3	1	1
		86.443	2	3	1	2	2
		86.586	3	1	2	8	8
		89.088	9	0	2	10	10

The sample is an alumina plate as received from \ITICDD\RG. Unit cell computed from dobs. \A12 03\ type. Corundum group, corundum subgroup: PSC: hR10. Structure reference: Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 49 973 (1993). Mwt: 101.96. Volume[CD]: 254.81.

Strong Lines: 2.55/X 1.60/9 2.09/7 3.48/5 1.74/3 1.24/3 1.37/3 1.40/2

9-418 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: i DELETED

Co O
3 4

Cobalt Oxide

Radi: Cokal Lambda: 1.78897 Filter: Fe d-sp:
Cutoff: Int: Diffractometer I/Tor:
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9 29 (1960)

Sys: Cubic S.G.: Fd3m (227)

a: 8.084

A: Ref: Ibid.

Dx: 6.055 Dm: SS/FOM: F(19)=34.3(0.023,24)

ea: Ref: nwb: ey: Sign: 2V:

Color: Black
Pattern taken at 24 C. CAS no.: 1308-06-1. Sample prepared at NBS,
Gaithersburg, MD, USA, by heating cobalt fluoride to 850 C for 24 hours.
Spectrographic analysis: 1.0-0.1% Ca, Ni; 0.1-1.0% each of Al, Fe, Mg, Si;
0.001-0.01% each of Ba, Cu, Mn; 0.001-0.001% of Cr. ITMerk Index\RG, 8th Ed.,
p. 272. \A12 Mg O4\ type. PSC: cF56. Validated by calculated pattern 43-1003.
Deleted by 42-1467, better FN, higher QM, McMurdie 12/95. Mwt: 240.80.
Volume[CD]: 528.30.

Strong Lines: 2.44/X 1.43/5 2.86/4 1.56/4 2.02/3 4.67/2 1.05/2 0.93/2

2-theta	Int.	h	k	l
19.007	20	1	1	1
31.274	40	2	2	0
36.867	100	3	1	1
38.590	12	2	2	2
44.846	25	4	0	0
55.689	12	4	2	2
59.401	35	5	1	1
65.279	45	4	4	0
74.146	6	6	2	0
77.397	12	5	3	3
78.448	8	6	2	2
82.680	4	4	4	4
85.835	4	5	5	1
91.057	8	6	4	2
94.196	16	5	5	3
99.439	8	8	0	0
107.997	6	6	6	0
111.343	16	7	5	1
112.436	6	6	6	2

Anexo III

*Wide Scan (XPS) de las esponjas SS314 calcinadas y sin
calcinar*

Wide scan

