

Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química

Catalizadores basados en mezclas CaO-MgO para la combustión catalítica del hollín.

Autor: Romel M. Jiménez Concepción.

Tesis presentada a la ESCUELA DE GRADUADOS DE
LA UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN



Para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
CON MENCIÓN EN INGENIERÍA QUÍMICA

Profesores Patrocinantes: Dra. Ximena García C.
Dr. Alfredo L. Gordon S.

Concepción, Octubre del 2005

INDICE

Resumen	1
1. Introducción General.	4
2. Discusión bibliográfica.	9
2.1. Normas medioambientales.	9
2.2. Utilización de CaO y MgO como catalizadores en combustión y gasificación.	11
2.3. Uso de metales alcalinos como catalizadores en gasificación y combustión.	13
2.4. Mecanismos de reacción.	15
3. Parte Experimental	22
3.1. Preparación de los catalizadores.	22
3.2. Caracterización de los catalizadores	25
3.2.1 Area superficial BET.	26
3.2.2 Termogravimetría.	26
3.2.3 Difracción de rayos X (XRD).	27
3.2.4 Espectroscopía de Absorción atómica (AAS).	28
3.2.5 Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).	28
3.2.6 Reflectancia difusa infrarroja (DRIFT).	29
3.2.7 Desorción y reducción térmica programada (TPD y TPR).	30
3.2.8 Reducción carbotérmica.	31
3.2.9 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).	32
3.2.10 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).	33
3.3. Negro de Humo (NH) como hollín modelo.	34
3.4. Actividad catalítica en la combustión de negro de humo.	37
3.4.1 Ensayos termogravimétricos (TGA).	37
3.4.2 Ensayos de combustión en reactor de lecho fijo.	38
3.4.2-1 Oxidación térmica programada (TPO).	38
3.4.2-1 Ensayos Isotérmicos.	39
4. Catalizadores basados en mezclas CaO-MgO.	41
4.1. Introducción.	41
4.2. Resultados.	41

4.2.1. Efecto del porcentaje de CaO en mezclas CaO-MgO.	41
4.2.1-1 Mezcla 50I respecto a los óxidos puros CaO y MgO.	45
4.2.2 Efecto del método de preparación de las mezclas CaO-MgO.	57
4.3. Discusión.	62
4.3.1 Mezclas CaO-MgO respecto a los óxidos puros. Efecto del % de CaO.	62
4.3.2 Efecto del método de preparación de las mezclas CaO-MgO.	68
5. Metales alcalinos en mezclas CaO-MgO.	70
5.1. Introducción	70
5.2. Resultados	70
5.2.1 Introducción de potasio sobre MgO.	70
5.2.2 Efecto del precursor del potasio sobre la actividad del catalizador.	82
5.2.3 Efecto del tipo de metal alcalino sobre la actividad catalítica.	90
5.2.4 Efecto del método de preparación sobre la actividad de los catalizadores.	100
5.2.5 Efecto del contenido de potasio sobre la actividad catalítica.	104
5.2.6 Efecto de la razón CaO/MgO sobre la actividad de catalizadores con potasio.	107
5.3. Discusión	113
5.3.1 Introducción de potasio sobre MgO.	113
5.3.1-1 Efecto de la adición de potasio sobre la actividad catalítica.	113
5.3.1-2 Activación de las especies superficiales por la presencia de potasio.	114
5.3.1-3 Abundancia y estabilidad de los carbonatos superficiales.	116
5.3.1-4 Propuesta de mecanismo de reacción.	117
5.3.2 Efecto del precursor del potasio sobre la actividad del catalizador.	118
5.3.2-1 Actividad catalítica y sitios activos.	118
5.3.2-2 Especies superficiales activas (oxígeno superficial).	119
5.3.2-3 Carbonatos y grupos OH ⁻ superficiales.	120
5.3.2-4 Efecto del tipo de contacto sobre la actividad catalítica.	121
5.3.3 Efecto del tipo de metal alcalino sobre la actividad catalítica.	121
5.3.3-1 Especies oxigenadas superficiales.	122
5.3.3-2 Propiedades redox.	123

5.3.3-3 Grupos hidroxilos y carbonatos sobre los catalizadores.	124
5.3.3-4 Estabilidad térmica de las especies activas.	125
5.3.4 Efecto del método de preparación en la actividad de catalizadores con K.	126
5.3.5 Efecto del contenido de potasio sobre la actividad catalítica.	129
5.3.6 Efecto de la razón CaO/MgO sobre la actividad de catalizadores con K.	131
6. Presencia de NO _x en el gas reactivo.	133
6.1. Introducción.	133
6.2. Resultados.	134
6.2.1 Reacción NH - NO catalizada.	134
6.2.1-1 Ensayos TPO.	134
6.2.1-2 Ensayos isotérmicos para distintas concentraciones de NO.	135
6.2.2 Reacción NH - O ₂ catalizada.	140
6.2.3 Reacción NH - NO - O ₂ catalizada.	141
6.3. Discusión.	144
6.3.1 Reacción Cat - NH - NO.	144
6.3.2 Reacción Cat - NH - O ₂ .	147
6.3.3 Reacción Cat - NH - NO - O ₂ .	149
7. Conclusiones.	153
8. Bibliografía.	156
ANEXOS	
Anexo N°1	161
Anexo N°2	162
Anexo N°3	163
Anexo N°4	164
Anexo N°5	165
Anexo N°6	167
Anexo N°7	168
Anexo N°8	169
Anexo N°9	170
Anexo N°10	172
Anexo N°11	175
Anexo N°12	176



INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Composición de los gases de escape de motores diesel.	9
Tabla 2.2 Emisiones máximas permisibles para sistema de escape de motores diesel.	11
Tabla 4.1 Temperatura de máxima velocidad de reacción (T_m) y razones CO ₂ /CO en los ensayos de actividad catalítica TPO (Figura 4.3).	46
Tabla 4.2 Temperatura de cada pico observado (T_#) y masas asociadas correspondientes (M_#). Ensayos TGA (Figura 4.1[A] y [B]).	48
Tabla 4.3 Caracterización superficial: XPS y área BET.	50
Tabla 4.4 Asignación de bandas IR para los ensayos DRIFTS.	56
Tabla 4.5 Temperatura de máxima velocidad de combustión de NH (T_m) y superficies específicas (BET) para tres catalizadores con similar razón CaO/MgO, preparados por diferentes métodos.	58
Tabla 4.6 Intensidades relativas de los picos asociados a CaO, CaCO ₃ y Ca(OH) ₂ .	60
Tabla 5.1 Temperatura de máxima velocidad de reacción y parámetros cinéticos (E_{act} , k₀) en la reacción de combustión de NH.	72
Tabla 5.2 Caracterización "bulk" (AAS) y superficial (XPS y área BET) de los catalizadores MgO y KOH/MgO.	73
Tabla 5.3 Temperaturas de máxima velocidad de reacción para la combustión de NH en presencia de los catalizadores KOH/MgO y KNO ₃ /MgO en contacto íntimo y pobre.	83
Tabla 5.4 Caracterización "bulk" (AAS) y superficial (XPS y área BET) de los catalizadores KOH/MgO y KNO ₃ /MgO.	85
Tabla 5.5 Temperatura (T_#) a la cual se ubica cada pico observado en la Figura 5.15 y masas asociadas al área bajo estos picos (M_#) en los ensayos TGA.	92
Tabla 5.6 Caracterización "bulk" (AAS) y superficial (XPS y área BET) de los catalizadores.	95
Tabla 5.7 Caracterización "bulk" (AAS) y superficial (XPS y área BET) de los catalizadores 5K/20PM y 5K/20SG.	103
Tabla 5.8 Temperatura de máxima velocidad de combustión (T_m), incrementos de actividad catalítica (IAC) y razón molar CO ₂ /CO en ensayos TPO.	105

Tabla 5.9 Caracterización "bulk" (AAS) y superficial (XPS y área BET) de los catalizadores 20-PM, 1K/20-PM y 5K/20-PM.	106
Tabla 5.10 Caracterización superficial (XPS y área BET) y razón "bulk" K/Mg de los catalizadores 5K/MgO, 5K/20-PM y 5K/50-PM.	109
Tabla 5.11 Temperatura de máxima velocidad de combustión (T _m), incremento de actividad catalítica (IAC) en ensayos TPO y área específica BET.	112
Tabla 6.1 Velocidad inicial (en micromol/min) para ensayos isotérmicos Cat-NH-NO.	137

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Modelo propuesto para partículas de CaO soportadas en carbón [35].	18
Figura 3.1. Ensayos TGA de combustión de negro de humo y hollín en aire. Masa inicial de muestra < 1.5 mg. Flujo de aire: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.	36
Figura 4.1. Ensayos TGA. [A] Reacción de combustión no catalizada y catalizada con los óxidos puros CaO y MgO. Curva DTA para el catalizador CaO. [B] Combustión catalizada con mezclas CaO-MgO, preparadas por impregnación: 10I, 20I y 50I. [C] Calentamiento de catalizadores en ausencia de negro de humo "Experimentos blancos". Curva DTA para el catalizador 50I. Flujo de aire: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.	42
Figura 4.2. Ensayos TGA al catalizador 20-I, sin presencia de negro de humo, en aire hasta 700°C y en mezcla gaseosa de 3%CO ₂ /N ₂ hasta 800°C. Flujo de gases: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.	45
Figura 4.3. Ensayos de Oxidación Térmica Programada (TPO). Velocidad. Cal.: 10°C/min; Gases: 800ml/min de mezcla Aire+He con 10% O ₂ /(N ₂ +He). [A] Reacción no catalizada de NH, [B] catalizada con 50I, [C] catalizada con MgO, (D) catalizada con CaO.	47
Figura 5.1. Ensayos TGA de actividad catalítica. Reacción de combustión no catalizada y catalizada con MgO y KOH/MgO en contacto pobre e íntimo. Flujo de aire: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.	72
Figura 5.2. XRD de catalizadores MgO y KOH/MgO.	74

Figura 5.3. TPD de CO ₂ para los catalizadores MgO y KOH/MgO.	75
Figura 5.4. Reducción carbotérmica de NH con MgO, KOH/MgO y KOH/SiO ₂ , todos en contacto íntimo. Se incluye "experimento blanco" para el KOH/MgO.	76
Figura 5.5. Ensayos DRIFTS y espectroscopía másica con MgO en He a distintas temperaturas. (A) DRIFTS, (B) Espectrómetro de masa.	77
Figura 5.6. Experimentos DRIFTS con MgO en atmósfera reactiva (5%CO ₂ /10%O ₂ /He) a diferentes temperaturas.	79
Figura 5.7. Ensayos DRIFTS y espectroscopía másica con KOH/MgO en He a distintas temperaturas. (A) DRIFTS, (B) Espectrómetro de masa.	80
Figura 5.8. Experimentos DRIFTS con KOH/MgO en atmósfera reactiva (5%CO ₂ /10%O ₂ /He) a diferentes temperaturas.	81
Figura 5.9. Ensayos TGA de actividad catalítica utilizando KOH/MgO y KNO ₃ /MgO en contacto íntimo y pobre. Flujo de aire: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.	83
Figura 5.10. Ensayos TGA isotérmico de actividad catalítica(T = 380 °C) con KOH/MgO y KNO ₃ /MgO en contacto íntimo. Flujo de aire: 180 ml/min. Vel. de calent.: 10°C/min.	84
Figura 5.11. XRD de catalizadores KOH/MgO y KNO ₃ /MgO.	86
Figura 5.12. Reducción carbotérmica de NH con KOH/MgO y KNO ₃ /MgO, ambos en contacto íntimo.	87
Figura 5.13. Ensayos DRIFTS y espectroscopía másica con KNO ₃ /MgO en He. (A) DRIFTS, (B) Espectroscopía de masa.	88
Figura 5.14. Experimentos DRIFTS con KNO ₃ /MgO en atmósfera reactiva (5%CO ₂ /10%O ₂ /He).	90
Figura 5.15. Ensayos TGA de actividad catalítica. Se incluye la reacción no catalizada de NH. Flujo de aire: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.	92
Figura 5.16. Ensayo termogravimétrico de estabilidad térmica para catalizador 5K/20-SG.	94
Figura 5.17. Ensayos DRIFTS y de espectroscopía másica con 5Li/20PM, 5Na/20PM y 5K/20SG en He. [A] Espectrometría de masa., [B] DRIFTS en la zona de frecuencia de las vibraciones asociada a las especies de grupos OH.	97

- Figura 5.18 Ensayos DRIFTS en atmósfera reactiva (5%CO₂/10%O₂/He) para los catalizadores: a) 5Li/20-SG, b) 5Na/20-SG, c) 5K/20-SG. 98
- Figura 5.19. Energía libre de Gibbs (estándar) para las reacciones de formación de "peróxidos" y "superóxidos" de Li, Na y K. No se disponen de datos para el superóxido de litio (LiO₂). 99
- Figura 5.20. Ensayos de Reducción Térmica Programada (TPR) en H₂. Efecto del tipo de alcalino en las propiedades redox del catalizador. 100
- Figura 5.21. Ensayos TPO de actividad catalítica. Reacción de combustión catalizada con 5K/20-PM y 5K/20-SG en contacto íntimo y pobre. Se presenta también la reacción no catalizada de NH. Flujo de 10%O₂/(N₂+He): 800 ml/min. Vel. de calentamiento: 10°C/min. 101
- Figura 5.22. Ensayos TPO de actividad catalítica en contacto íntimo. Velocidad de calentamiento: 10°C/min. Flujo de 10%O₂/(N₂+He): 800 ml/min. 104
- Figura 5.23. TEM de los catalizadores 20-PM y 5K/20-PM. 107
- Figura 5.24. Ensayos TPO. Efecto de la razón CaO/MgO sobre la actividad de catalizadores con potasio en la combustión de NH. 108
- Figura 5.25. Ensayos TPO. Efecto combinado del porcentaje de potasio y de la razón CaO/MgO sobre la actividad catalítica en la combustión de NH. 110
- Figura 5.26. Ensayos TPO. Efecto del porcentaje de potasio en catalizadores K/MgO sobre la actividad catalítica en la combustión de NH. Contacto íntimo. Velocidad de calentamiento: 10°C/min. Flujo gaseoso: 800 ml/min de 10%O₂/(N₂+He). 111
- Figura 6.1 Ensayos TPO en presencia de NO (825 ppm). Reacción catalizada (Cat-NH-NO) y no catalizada (NH-NO). Flujo: 800 mL/min de NO/(He + N₂). Se incluye el calentamiento de la mezcla catalizador+NH en atmósfera inerte (Cat-NH-N₂). Velocidad de calentamiento: 10°C/min. 134
- Figura 6.2 Ensayos isotérmicos para la reacción catalizada de NH en presencia de NO (Cat-NH-NO). Contacto íntimo entre el catalizador y el NH. 135
- Figura 6.3 Relación logarítmica entre la velocidad de reacción y la concentración (ppm) de NO para la reacción Cat-NH-NO. Datos obtenidos de la Figura 6.2. 136

Figura 6.4 Correlaciones de $\frac{[NO]}{\sqrt{V_o}}$ y $\frac{[NO]}{V_o}$ en función de [NO] para la reacción Cat- 138

NH-NO.

Figura 6.5 Evolución de los gases NO, NO₂ y N₂ durante los ensayos isotérmicos de 139
la reacción Cat-NH-NO para distintas concentraciones de NO. (A) [NO] = 825 ppm,
(B) [NO] = 1100 ppm, (C) [NO] = 1400 ppm.

Figura 6.6 Ensayos isotérmicos para la reacción de NH catalizada con 5K/MgO, en 140
presencia de O₂ (Cat-NH-O₂). Contacto íntimo entre el catalizador y el NH.

Figura 6.7 Ensayos isotérmicos para la reacción catalizada de NH en presencia de O₂ 141
y NO (Cat-NH-NO-O₂). Contacto íntimo catalizador - NH. Se incluye la reacción
catalizada con 10%O₂ sin NO.

Figura 6.8 Conversión de NOx a N₂ en los ensayos isotérmicos de combustión 142
catalítica de NH en presencia de O₂ y NO (Cat-NH-NO-O₂) a 370°C. (1) 8.4%O₂-
1100 ppm NO, (2) 10%O₂-750 ppm NO, (3) 10%O₂-1550 ppm NO.



Resumen

Se evaluó la actividad catalítica de mezclas CaO-MgO y de los óxidos puros CaO y MgO, en la combustión de negro de humo (NH), compuesto utilizado como modelo del hollín emitido por los motores diesel. El NH, por su bajo contenido de volátiles adsorbidos, posee temperaturas de ignición y combustión mayores a las del hollín (con mayor contenido de volátiles), lo que hace factible considerar los resultados aquí presentados como conservadores.

Se estudió la introducción de metales alcalinos (Li, Na y K) sobre mezclas CaO-MgO y se evaluó su efecto sobre la actividad catalítica en la combustión de NH.

Inicialmente los catalizadores se prepararon por tres métodos distintos: mezclado físico, impregnación y sol-gel, con el objetivo de generar interacciones diferentes entre el Ca y el Mg.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante área superficial BET, Absorción Atómica, FTIR, DRIFTS, XPS, Desorción y Reducción Térmica Programadas (TPD y TPR), Reducción Carbotérmica, Termogravimetría, Difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión.

La actividad catalítica se evaluó mediante Ensayos Termogravimétricos (TGA) y de Oxidación Térmica Programada (TPO). Los primeros en una balanza de última generación (Netzsch 409-PC) y los segundos en un reactor de lecho fijo con medición en línea de la concentración de CO y CO₂ en los gases de reacción, mediante analizadores de gases infrarrojo no dispersivo (NDIR) (HORIBA).

La actividad de las mezclas CaO-MgO está directamente relacionada con su contenido de CaO. El MgO resultó muy poco activo en la combustión de NH. A mayor contenido de CaO en la mezcla, mayor actividad, pero menor área superficial BET y mayor carbonatación superficial y "bulk". Una mezcla con 50% de CaO mostró similar actividad que CaO puro, lo que se atribuyó a varios factores: i) mayor área de contacto catalizador-NH y mejor dispersión del calcio en la superficie de la mezcla, ii) menor tendencia a la carbonatación "bulk" y superficial de la mezcla, iii) efecto cooperativo del MgO en la mezcla que disminuye la estabilidad de los compuestos adsorbidos sobre el calcio, iv) una

mayor accesibilidad de $O_{2(g)}$ a los sitios de calcio en la mezcla, en comparación con el CaO puro.

La variación del método de preparación no tuvo un efecto significativo sobre la actividad catalítica de las mezclas CaO-MgO, lo que sugiere que su actividad está más relacionada con su composición que con la interacción Ca-Mg.

La introducción de potasio sobre MgO generó un gran aumento de la actividad catalítica durante la combustión del NH. El KNO_3 resultó un mejor precursor para el potasio que el KOH. El incremento de actividad con la introducción de potasio se debe a: i) un aumento del contenido de oxígeno en la superficie del catalizador, ii) una mayor reactividad de las especies superficiales de oxígeno iii) una disminución de la cantidad y estabilidad de carbonatos en la superficie del catalizador.

De los metales alcalinos estudiados, el potasio fue el que generó un catalizador más activo. La actividad catalítica aumentó con el número atómico del metal alcalino ($K > Na > Li$). El metal menos electronegativo (potasio) tiene mayor capacidad para atraer al oxígeno y formar compuestos oxigenados superficiales que constituyen las especies activas en la combustión del NH.

La preparación de las mezclas CaO-MgO con potasio por diferentes métodos, influyó en la actividad de los catalizadores cuando el contacto con el NH fue pobre. Las diferencias observadas no estuvieron dadas por un cambio en la interacción entre el calcio y el magnesio, sino por las distintas concentraciones y dispersiones superficiales del metal alcalino logradas. El método de mezclado físico generó un catalizador con mayor contenido y dispersión superficial del potasio. En el catalizador preparado por sol-gel, gran parte del potasio queda atrapado en el seno del sólido, lo que afecta su actividad. Este método, además, es mucho más costoso, tanto con respecto a reactivos como al procedimiento experimental.

Un aumento de la razón CaO/MgO disminuye la actividad catalítica en catalizadores con potasio durante ensayos TPO con 10% O_2 en el gas reactivo. Se incrementa la concentración de carbonatos "bulk" y grupos superficiales sobre el calcio, lo que inhabilita gran cantidad de sitios para la reacción con el NH, reduce el acceso del oxígeno a la superficie catalítica y la movilidad de las especies activas hacia el NH.

Para la combustión catalítica de NH con NO, se obtuvo un orden de reacción de 2 con respecto a la concentración de NO, lo que sugiere que la etapa más lenta de la reacción está dada por la migración de las especies adsorbidas NO_{ad} sobre el catalizador hacia la superficie del NH. Por su parte, en presencia simultánea de NO y O_2 , la velocidad de combustión catalítica del NH está determinada por la concentración de oxígeno en el gas. Los NO_x aumentan la cantidad de especies activas, lo que independiza a la velocidad de reacción de la conversión de NH y del número de puntos de contacto entre el catalizador y NH.



1. Introducción general

En la última década, el número de vehículos livianos que utilizan diesel ha crecido en más de 300 % en Chile y sólo en el año 2000 este número se duplicó [1]. Así, el consumo de diesel durante el año 2003 aumentó en un 3.6% respecto a 2002, consumiéndose más de 5 millones de metros cúbicos de este combustible [2]. Esta preferencia por el uso de petróleo diesel se asocia, entre otros factores, a la diferencia entre los impuestos específicos aplicados al diesel (1.5 UTM/m³) y a la gasolina (6.0 UTM/m³).

En los autos basados en gasolina, donde las emisiones de material particulado son hasta 30 veces menor que en los diesel, el uso de los convertidores catalíticos de tres vías (TWC con catalizador de Pt/Pd soportado en alúmina) ha logrado reducir sus emisiones de gases nitrogenados (NO_x), monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos livianos (HC), a niveles similares, o inferiores, a los encontrados en los gases de escape de los motores diesel [3,4].

Por su parte, las emisiones de motores diesel contienen contaminantes como CO, NO_x, óxidos de azufre y hollín, responsables de un importante impacto ambiental. Este hollín constituye uno de los mayores problemas ya que está constituido casi en su totalidad por partículas menores de 10µm (MP10) que pueden ser inhalados y adsorbidos en los alvéolos pulmonares, generando enfermedades respiratorias y carcinogénicas [5,6].

Los NO_x se combinan con otras sustancias presentes en la atmósfera durante los períodos de alta radiación solar provocando lo que se conoce como smog fotoquímico o smog de verano, el cual afecta el funcionamiento pulmonar e irrita las vías respiratorias [3,7],

No obstante lo anterior, se ha estimulado fuertemente la utilización de vehículos con motores sobre la base de diesel, en vez de gasolina, debido a la combinación de precios y bajos impuestos (menores para el diesel), más la insuficiente normativa sobre contaminación por vehículos, especialmente referidas a material particulado.

Muchos países desarrollados como Estados Unidos y los miembros de la Unión Europea, ya cuentan con estrictas normativas medioambientales para regular las emisiones de estos motores. Sin embargo, Chile se encuentra lejos de los estándares europeos y norteamericanos en este aspecto. Con la apertura de los mercados y los tratados de libre comercio, las autoridades tendrán que considerar con la misma seriedad el tema de la contaminación ambiental, de tal forma que se establezca una igualdad de condiciones en los

mercados. Esto implica que la búsqueda de alternativas tecnológicas para disminuir las emisiones de motores diesel, sea un tema de alta prioridad.

Por otra parte, los propios ingenieros de la industria automotriz han reconocido que, a mediano plazo, se dispondrá de modernizaciones tecnológicas en los motores diesel que permitan cumplir con las normas medioambientales sobre material particulado [3,8,9]. Sin embargo, para Chile y otros países menos desarrollados, esta modernización de los motores diesel es aún más lejana, por los costos involucrados.

En la actualidad se ensayan y aplican diversos procedimientos destinados a reducir las emisiones de hollín al ambiente, alguno de los cuales son:

i) El uso de aditivos organo-metálicos en los combustibles [10]: algunos compuestos como carboxilatos y naftinatos de calcio o cobre y sulfonatos de bario, manganeso o calcio, mejoran el contacto entre el hollín y los compuestos metálicos, factor fundamental en la combustión catalítica de las partículas. Sin embargo, estos aditivos tienden a sedimentar y formar depósitos indeseables en los estanques de combustible, debido a su ocasional insolubilidad [11,12]. Además, no es alto el consenso sobre los metales más recomendables para formar los aditivos organo-metálicos, ni sobre las concentraciones más adecuadas, aspectos que influyen decisivamente en la efectividad y en la vida activa de los filtros, siendo la acumulación de cenizas en los mismos un factor a considerar. Adicionalmente, debe considerarse que el empleo masivo de estos aditivos estaría condicionado por un cambio considerable de infraestructura en los puntos de suministro de combustible diesel.

ii) la inyección de agentes oxidantes a los gases de salida, antes de su arribo al filtro [13]: que puede aplicarse a través de dos variantes a) la introducción de compuestos orgánicos que se oxidan a la temperatura de los gases de salida, generando la energía suficiente para oxidar el hollín (combustión) en los filtros; b) la inyección de reactivos inorgánicos como cloruros o cloratos de cobre, CuCl , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, cuyo efecto catalítico aumenta la reactividad del hollín en los filtros. Sin embargo, este método presenta algunas desventajas como:

- las temperaturas necesarias para la combustión de los compuestos orgánicos son elevadas.
- se necesitan altas cantidades de metales para aumentar la reactividad del hollín.
- aumentan, en lugar de disminuir, las emisiones de escape como los NO_x (cuando se emplean compuestos nitrogenados) y cloruro de hidrógeno.

- la presencia de cloruros de cobre favorece la formación de dioxinas y otros compuestos letales a la salud humana [3].

iii) la captura del hollín a la salida y su combustión mediante filtro impregnado con catalizador [3,8,13].

Esta última alternativa es considerada como la solución más viable desde el punto de vista técnico - económico y comprende la utilización de filtros con catalizadores impregnados, a la salida de los gases de combustión, donde se depositen las partículas de hollín, y éstas puedan ser, inmediata y completamente, quemadas a las temperaturas relativamente bajas de los gases de escape.

El principal problema técnico consiste en encontrar catalizadores que promuevan la combustión de hollín tan pronto éste se deposite en el filtro, a temperaturas en el rango de salida de los gases de la combustión (180–400°C), ya que la combustión no-catalítica ocurre a temperaturas superiores a los 550 °C. Precisamente en esta dirección se enfoca este trabajo, que desarrolla catalizadores que favorezcan la combustión del hollín presente en los gases de escape de motores diesel, teniendo en cuenta dos aspectos principales: que su aplicación sea técnicamente factible y que la propuesta sea económicamente atractiva.

De los párrafos anteriores se pueden inferir las propiedades deseables y los requisitos indispensables para que un catalizador sea considerado adecuado en la combustión del hollín proveniente de los motores diesel:

- ◆ Presentar alta actividad catalítica, es decir, que reduzca la temperatura de combustión del hollín al rango de temperaturas de salida de los gases de escape en los motores diesel (180–400°C). El catalizador debe aumentar la reactividad del hollín a tal punto que su combustión en el filtro sea tan rápida como su deposición, de lo contrario se generarían caídas de presión elevadas que afectarán el funcionamiento del motor.
- ◆ Demostrar alta estabilidad térmica.
- ◆ Ser resistente al envenenamiento con otros componentes comunes en los gases de salida, como vapor de agua, CO₂ y SO₂.
- ◆ Mantener su actividad catalítica durante un período prolongado de operación continua.
- ◆ Evitar que su actividad contribuya a generar compuestos adicionales indeseables.
- ◆ Ser de bajo costo, es decir, que pueda ser elaborado a partir de sustancias baratas.

En este sentido, esta investigación pretende ser un aporte para la solución de la problemática descrita en los párrafos anteriores y para ello nos hemos planteado las siguientes hipótesis y objetivos de trabajo.

Hipótesis de Trabajo.

- Los catalizadores basados en mezclas **CaO-MgO** son una alternativa adecuada para elevar la reactividad del hollín y provocar su combustión en un filtro catalítico para motores diesel.
- El método de preparación de catalizadores basados en mezclas CaO-MgO, juega un papel fundamental en la actividad de los mismos durante la combustión del hollín. La selección del más adecuado estará determinada por la relación costo /beneficio.
- La introducción de metales alcalinos como promotores en catalizadores basados en mezclas CaO-MgO elevará significativamente su actividad catalítica para la combustión del hollín y aumentará la estabilidad térmica de los mismos.
- Los catalizadores basados en mezclas CaO-MgO con metales alcalinos como promotores pueden provocar, simultáneamente, la combustión del hollín y reducir de manera apreciable los NO_x presente en los gases de escape.

Objetivos

Objetivo general

Diseño de un catalizador basado en mezclas CaO/MgO y con metales alcalinos como promotores, para la combustión catalítica del hollín.

Objetivos específicos

- Preparación de catalizadores a partir de mezclas CaO/MgO por distintos métodos y definir cuál(es) de ellos entrega(n) los mejores resultados en cuanto a la combustión catalítica del hollín.
- Evaluar el efecto de la introducción de metales alcalinos (Li, Na, K) como promotores en las mezclas CaO/MgO y determinar los metales y niveles que generen la mayor actividad catalítica en la oxidación del hollín.

- Estudiar el papel que juegan los NO_x en la oxidación del hollín sobre mezclas CaO/MgO y evaluar la capacidad de las mezclas CaO/MgO promovidas con metales alcalinos para, simultáneamente, remover los NO_x y el hollín.
- Corroborar que la reacción de combustión de NH con los catalizadores desarrollados en este trabajo, ocurre a través de un mecanismo de oxidación-reducción y eventualmente proponer un mecanismo específico al aplicar estos catalizadores.

A continuación se exponen los antecedentes bibliográficos que sustentan estas hipótesis y objetivos de trabajo.



2. Discusión Bibliográfica

2.1. Normas medioambientales.

Las nuevas generaciones de motores diesel permiten alcanzar altas eficiencias energéticas con limitadas emisiones contaminantes, así, el monóxido de carbono y los hidrocarburos no quemados se encuentran cada vez en menor concentración en las emisiones de salida. Sin embargo, estos sistemas siguen generando significativas cantidades de contaminantes como el hollín y los NO_x, de alto impacto ambiental.

Tabla 2.1 Composición de los gases de escape de motores diesel.

	NO _x (ppm)	HC (ppm)	H ₂ O (%)	CO (ppm)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	MPT ^a (g/h)
Autos ligeros [8]	70-1400	10-100	3-10	150-1500	3.3-10.8	5-16	0.1-27
Camiones y buses [8]	1100	40	-	170	8	10	16.8
Generadores [8]	< 900	30-50	-	40 - 75	3 - 4	11-14	-
Motores Diesel (general) [3]	30-600	50-500	2 - 10	100-1000	2 - 12	5-15	20-200 ^b

MPT^a: Material particulado total.

^b: mg/m³.

Por esta razón, países como USA, Japón y la Comunidad Europea han fijado bajos límites para las concentraciones de NO_x y partículas contaminantes, valores que seguirán disminuyendo en los próximos años.

Si bien es cierto que estas legislaciones referidas al medio ambiente se aplican con mayor fuerza en países desarrollados como los arriba mencionados, cada día se extenderán con mayor persistencia hacia el resto de la comunidad mundial, producto de su enorme importancia en la protección del hombre y el entorno.

En Chile también la contaminación atmosférica se ha convertido en un tema de gran interés. La ciudad de Santiago, por ejemplo, está considerada una de las ciudades más contaminadas del continente, destacándose los altos niveles de monóxido de carbono y partículas totales suspendidas (PTS) [13].

Tanto es así, que desde junio de 1996, la Región Metropolitana fue declarada zona saturada para cuatro contaminantes (ozono, material particulado respirable, partículas en suspensión y monóxido de carbono) y zona latente para dióxido de nitrógeno, lo que llevó a la formulación del Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica de la Región Metropolitana (PPDA), aprobado por decreto supremo N° 16 de 1998 del mismo ministerio. Dicho plan establece una serie de medidas aplicables a las emisiones provenientes de las actividades del transporte, debido a que se ha comprobado que el parque de buses aporta significativamente a la contaminación atmosférica por material particulado, constatándose que un 43% de las emisiones MP10 (partículas menores a 10 μm) se emiten a través de tubos de escape [14].

El PPDA establece que el conjunto de servicios de transporte público de la ciudad de Santiago deberá reducir sus emisiones de material particulado al año 2005 en un 50% respecto de la situación actual, y sus emisiones de óxidos de nitrógeno en un 25% al año 2005 y un 50% al año 2011 [14].

Además, a partir del día 1° de septiembre del año 2002 entró en vigencia el decreto D.S. N° 130/02 del Ministerio de Transportes y Telecomunicaciones, Subsecretaria de Transportes [15], con nuevas Normas de Emisión de CO, hidrocarburos totales (HCT), hidrocarburos no metánicos (HCNM), CH₄, NO_x y material particulado (MP) para motores de buses de locomoción colectiva de la ciudad de Santiago. Las normas de emisión contenidas en el presente decreto buscan reducir los niveles de contaminación del parque de buses, hasta lograr el pleno cumplimiento de la meta de reducción de emisiones definida en el Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica de la Región Metropolitana.

La normativa [15] indica que los motores diesel deberán cumplir, indistintamente, los niveles de emisión señalados en la Tabla 2.2.

La Norma Chilena de Calidad del Aire [16] limita las MP10 a un promedio diario de 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, valor igual al establecido en la norma brasileña y que representa el límite superior recomendado por la OMS (100-150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Sin embargo, estos valores distan significativamente de los exigidos en la norma de algunos países desarrollados como Estados Unidos (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ó Japón (100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). El Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica (PPDA) establece que la meta a alcanzar para el año 2011 es de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabla 2.2 Emisiones máximas permisibles para sistema de escape de motores diesel.

	CO	HCT	NOx	MP
g/bHp-h ^a	15.5	1.3	4.0	0.05
gr/kilowatt-hora ^b	2.1	0.66	5.0	0.10 (0.13 ^c)

^a gramos/caballos de fuerza al freno-hora

^b Motores diesel convencionales, incluyendo los que incorporen equipos electrónicos de inyección de combustible, recirculación de los gases de escape (EGR) y/o catalizadores de oxidación.

^c Motores con una cilindrada unitaria inferior a 0.75 dm³ y un régimen de potencia nominal superior a 3000 min⁻¹.

Con respecto a las MP2.5 (partículas menores a 2.5 µm), también conocido como material particulado fino, en Europa la norma establece 20 µg/m³ para concentración 24 horas y en Estados Unidos 25 µg/m³, mientras que en Chile se está trabajando en la elaboración de una norma al respecto.

Sin dudas, que el importante incremento de las relaciones comerciales con Estados Unidos, Europa y Asia, a través de los tratados firmados recientemente, significan un gran desafío para Chile con vistas a alcanzar estándares similares de calidad del aire y protección ambiental a los de estos países más desarrollados.

2.2. Utilización de CaO y MgO como catalizadores en combustión y gasificación.

El calcio ha resultado muy activo en la gasificación de carbón [17,18,19,20], sobre todo cuando su dispersión es alta [20]. Su elevada actividad en las reacciones C-O₂ se atribuye a la formación de un peróxido intermediario, CaO(O), de alto poder oxidante [19,20,21]. También se ha demostrado [19] la capacidad del CaO de favorecer la migración de oxígeno a través de su superficie, corroborándose un mecanismo spillover en presencia de este óxido.

Neeft [3] realizó un amplio estudio termogravimétrico exploratorio con gran número de óxidos metálicos y evaluó su comportamiento en la combustión catalítica del hollín. Según este estudio, el CaO fue evaluado como "de muy activo a moderadamente activo", mostrando mayor actividad que óxidos de metales de transición como el Cu, Ni y Cr, de

conocidas propiedades redox. Sin embargo, el principal problema encontrado para el CaO es su gran tendencia a la carbonatación, al reaccionar con el CO₂ producido durante la combustión del hollín. Una parte importante de estos carbonatos descomponen sobre los 1000K.

Du y col. [22] demostraron que la introducción de 2% de calcio sobre un hollín, disminuyó la energía de activación para su oxidación y elevó significativamente la razón CO₂/CO en los gases de combustión. Adicionalmente, Ohno y col. [23] estudiaron el efecto de introducir calcio en un catalizador V₂O₅/ZrO₂, para la reducción de NO con propeno, logrando incrementos significativos de la razón N₂/NO a la salida del reactor y constatando que el calcio promueve la oxidación del NO a NO₂. En este sentido, se ha demostrado que el NO₂ es casi 10 veces más activo que el O₂ durante la combustión del hollín [24], pero a su vez es necesario maximizar las razón N₂/NO_x y CO₂/CO en los productos de la reacción, para así concretar la remoción simultánea de hollín y de los NO_x, por lo que la presencia de CaO en los catalizadores pudiera ser una alternativa interesante a considerar.

Por su parte, el MgO es considerado un catalizador de baja actividad para la gasificación de carbones [20] y en la combustión catalítica del hollín [3,25]. Sin embargo, se conoce su uso como catalizador en la "Water - Gas Shift Reaction" (WGSR) [26] como soporte de cobalto y potasio en catalizadores para la combustión del hollín [27,28,29,30].

También existe experiencia en el uso de mezclas CaO-MgO como catalizadores en la gasificación catalítica de alquitranes y de naftaleno como compuesto modelo de éstos [31,32]. Se observó una cooperación entre los óxidos de calcio y magnesio, generándose una sinergia durante la gasificación del naftaleno. Esta sinergia se atribuye a la presencia del MgO en la mezcla, que inhibe la formación de carbonatos, fundamentalmente bidentados, en la superficie del CaO, además de promover la formación de carbonatos unidentados, de menor estabilidad a las temperaturas que se desarrolla la reacción de gasificación en presencia de vapor de agua [31,32]. La mezcla con 10%CaO + 90%MgO (% en peso) mostró la mayor actividad y una sinergia catalítica de 44.2% [32].

Se conoce [20,33] que las reacciones de gasificación de carbón y de alquitranes en atmósferas oxidantes, catalizadas por metales alcalinos y alcalino-térreos, transcurren a través de un mecanismo de transferencia de oxígeno con ciclos redox. También existe un gran número de referencias [24,30,34,35,36] que apoyan la idea de que la oxidación

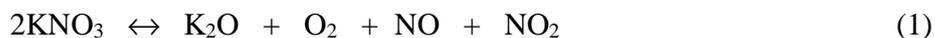
catalítica del hollín transcurre por un mecanismo similar de oxidación-reducción con formación de complejos intermedios C(O), que finalmente se desorben. La similitud entre los mecanismos para estos procesos hace pensar en la eficacia de catalizadores basados en mezclas CaO-MgO, también para la combustión del hollín.

2.3. Uso de metales alcalinos como catalizadores en gasificación y combustión.

El potasio es, probablemente, el metal alcalino más utilizado como catalizador en procesos de combustión y gasificación de carbón, ya sea a través del uso directo de sus sales (KOH, KNO₃, KCl, K₂CO₃, K₂SO₄) en la gasificación de carbón [37,38,39,40,41], como promotor en la combustión a bajas temperaturas del hollín [30,42,43,44,45] y también por su capacidad de formar eutécticos, compuestos de bajo punto de fusión que aumentan el área de contacto catalizador - hollín.

Carrascull et al. [46] estudiaron el efecto de la concentración de nitrato de potasio sobre la actividad catalítica del KNO₃/ZrO₂ para la combustión del hollín. La actividad catalítica observada se atribuye a: i) un aumento del contacto catalizador/hollín debido a la fusión del nitrato de potasio, ii) la formación de intermediarios alcali-carbón en el proceso de gasificación, iii) el fuerte carácter oxidante del ion nitrato, que al reaccionar con el hollín se reduce a especies como el nitrito. Es importante destacar que los autores observaron una importante pérdida de peso del catalizador a partir de los 840K durante los ensayos TGA, la cual es asociada a la evaporación del nitrato de potasio. Sin embargo, durante la preparación de los catalizadores, las muestras fueron calcinadas a 873K por 2 horas [46].

Hüttinger and Minges [37] estudiaron la cinética de la reducción de distintas sales de potasio con carbón en un reactor de lecho fijo y flujo de argón. Encontraron que la activación del KNO₃ comienza con la disociación del óxido de potasio, es decir:



Los productos gaseosos de la ecuación (1) reaccionan con el carbón para formar CO₂, el cual a continuación reacciona con el óxido de potasio para formar el K₂CO₃.

Se propone [37] un esquema general de activación de varias sales de potasio, donde el KOH representa el intermediario fundamental de todos los procesos de activación, a partir

del cual se forma la especie activa basada en un compuesto de composición no estequiométrica del tipo K_xO_y ($y < x$).

Yuh y Wolf [39] evaluaron el efecto catalítico de diferentes sales de potasio durante la gasificación de carbón y coques. Se encontró el siguiente orden de actividad: $KOH \sim K_2CO_3 > KHCO_3 > KNO_3 > K_2SO_4$, mientras que el KCl resultó prácticamente inactivo.

Pisarello y col. [45] estudiaron la combustión de hollín en presencia de catalizador de potasio soportados sobre MgO, CeO₂ y La₂O₃ y concluyeron que el potasio favorece la formación de carbonatos intermediarios durante la reacción de combustión. Respecto a la función del soporte en estos casos, estos autores encontraron que el MgO es muy poco activo, el CeO₂ potencia las propiedades redox mediante el suministro de oxígeno a la superficie del catalizador, mientras que el La₂O₃ participa en la formación de carbonatos que funcionan como intermediarios, al igual que el potasio.

Miró y col. [30] comparan la actividad de catalizadores de potasio y cobalto soportados sobre CeO₂ y MgO (K/CeO₂, K/MgO, Co/CeO₂ and Co/MgO) en la combustión de hollín, utilizando experimentos de reducción y oxidación térmica programada (TPR y TPO, respectivamente). Encontraron muy baja actividad para el MgO y el K/MgO, mientras que la presencia de Co fue imprescindible para lograr una buena actividad del catalizador. Por otra parte, la reducibilidad en H₂ para el K/CeO₂ fue menor que para los catalizadores Co/MgO y Co/CeO₂, sin embargo su actividad fue mayor. A partir de estos resultados, los autores de este trabajo plantean que si bien la capacidad redox de los catalizadores es importante, no se puede establecer una relación directa entre la reducibilidad del seno del catalizador (vista a través de los TPR) y su actividad. Esto se debe, según los autores, a que además de la reducibilidad de la fase activa, es necesario un buen contacto entre el hollín y el catalizador para que la reacción ocurra. En este caso, este contacto es favorecido por la presencia del potasio.

Serra y col. [42] estudian la actividad de catalizadores como K₂V₂O₇, CsVO₃ y KMoO₃ en la combustión del hollín. La gran actividad catalítica se atribuye, en gran medida, a la movilidad de las faces activas, donde el metal alcalino juega un papel fundamental en la formación de eutécticos, que funden a bajas temperaturas y "mojan" la superficie del hollín, potenciando su combustión [42,47]. Se indica que un simple mecanismo de oxidación-reducción no puede explicar completamente la alta actividad mostrada por estos

catalizadores [42]. Se sugiere que la combustión del hollín transcurre a través de un mecanismo redox que se manifiesta después que la fase líquida formada "moja" la superficie de las partículas de hollín, por lo tanto la selección de catalizadores debe considerar tanto su movilidad como sus propiedades redox [42,48].

Se estudió la introducción de metales alcalinos en catalizadores tipo espinela [49] y el potasio resultó el de mejores resultados en cuanto a la remoción simultánea de hollín y NO_x , lográndose un comportamiento óptimo del catalizador para una concentración molar de potasio del 5%. El potasio promovió tanto la actividad en la combustión de hollín como la selectividad hacia la generación de $\text{N}_{2(g)}$. El sodio sólo aumentó la actividad, mientras que el litio resultó negativo en ambos aspectos. La introducción de potasio redujo el área superficial BET, por lo que los autores [49] consideran que la concentración superficial del alcalino en la superficie del catalizador es más importante que su área específica, debido a que la remoción simultánea de hollín y NO_x ocurre en el llamado "punto triple" de contacto (hollín-catalizador-gas). Un incremento en la concentración introducida de potasio provoca la disminución de la actividad y la selectividad del catalizador.

En síntesis, los efectos positivos que diversos estudios atribuyen a los metales alcalinos y en especial al potasio, durante la combustión catalítica del hollín son:

- i) efecto donante de electrones que aumenta la reactividad del oxígeno en el enlace $\text{M}=\text{O}$, donde M es un metal de transición (V, Mo, Co, Ni, Cu).
- ii) formación de compuestos de bajo punto de fusión con otros componentes del catalizador, especialmente eutécticos, como $\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_7$, CsVO_3 y KMoO_3 , que "mojan" la superficie carbonosa, aumentando el contacto del hollín con el catalizador y promoviendo su actividad.
- iii) formación de carbonatos superficiales entre el metal alcalino y el CO_2 producido durante la combustión del hollín. Estos carbonatos constituyen intermediarios que se forman y descomponen en el rango de temperaturas donde ocurre la oxidación catalítica.

2.4. Mecanismos de reacción

Los mecanismos de gasificación de carbón ($\text{C}-\text{O}_2$, $\text{C}-\text{CO}_2$, $\text{C}-\text{H}_2\text{O}$ (vapor)), en presencia de metales alcalinos y alcalino-térreos ha sido un tema muy estudiado en las últimas décadas [18,19,20,35,50,51]. Douglas W. Mckee, investigador de la "General Electric Corporate",

en uno de sus múltiples trabajos resume la participación de metales alcalinos en la gasificación de carbón [51], y describe los dos mecanismos más aceptados para explicar la acción catalítica en estas reacciones: la transferencia electrónica y la transferencia de oxígeno.

El *mecanismo de transferencia electrónica* plantea que en presencia del catalizador, ocurre una transferencia hacia o desde el carbón, que debilita los enlaces C-C y fortalece los enlaces C-O durante la oxidación [20,52].

El *mecanismo de transferencia de oxígeno*, propuesto ya desde 1931 [53] es quizás el más aceptado en la actualidad [20,52,54] y considera al catalizador como un portador de oxígeno que promueve la transferencia de éste desde el gas hacia la superficie del carbón, mediante la formación de compuestos intermediarios.

Estudios de gasificación de carbón impregnado con Ca, que combina el uso de oxígeno marcado y la espectrometría másica de ion secundario (SIMS), demuestran la formación de especies superficiales CaO(O) que se generan por la quimisorción disociativa del O_{2(g)} sobre el CaO [20,21]. El mecanismo de transferencia de oxígeno, asociado a este proceso se describe a través de las siguientes reacciones [20]:



Las reacciones (2 - 4) representan la oxidación del catalizador y la quimisorción disociativa del oxígeno, ya sea sobre el catalizador o sobre los sitios de carbón. Se proponen dos tipos de sitios de carbón: C_e, que representa sitios activos en los bordes del carbón ya sea libres o en la interfase catalizador-carbón, C_b, que representa los átomos inactivos de carbón en la interfase catalizador-carbón. La reacción (5) representa la difusión superficial de oxígeno

desde un átomo inactivo de carbón hacia un átomo activo, en la interfase catalizador-carbón. Las reacciones (6) y (7) reflejan la formación de los gases CO y CO₂, mientras que (8) y (9) representan la reducción del catalizador por el carbón, completándose así el ciclo redox. Las reacciones (3) y (5-7) sugieren la presencia de un mecanismo spillover del oxígeno.

Con relación al mecanismo de transferencia de oxígeno arriba descrito, se conoce que la facilidad de los metales alcalinotérreos para formación de óxidos superiores (peróxidos y superóxidos) es directamente proporcional al tamaño de su catión [20], es decir, Ba > Ca > Mg. Esto resulta coherente con la poca actividad mostrada por el Mg en reacciones de gasificación, mientras que el Ba y el Ca han demostrado ser excelentes catalizadores en este tipo de procesos [19,20].

Otra forma de describir este mecanismo de transferencia de oxígeno [19], coherente con la arriba descrita, plantea que primero se produce la quimisorción disociativa del O₂ sobre las partículas de CaO, formando la especie CaO(O). El oxígeno activo de esta especie migra rápidamente hacia la superficie del carbón para formar el complejo C(O), el cual se descompone liberando CO_(g). Cuando todos los sitios vacantes activos (C_f) alrededor del CaO son remplazados por compuestos superficiales C(O), ya el oxígeno activo no puede migrar, sino que reacciona con los grupos superficiales C(O) de la interfase entre el carbón y el CaO, formando el CO₂ [19]. Esta última reacción es más rápida que la descomposición del C(O), lo que explicaría la mayor generación de CO₂ en la reacción catalizada.

Se plantea que la adición de calcio no provoca un cambio en la naturaleza del sitio C(O), sino que aumenta su cantidad en la superficie [19,20]. Además, mediante la combinación de experimentos TPD con la espectroscopía másica de ion secundario (SIMS) se constató que la oxidación de carbón en presencia de CaO no se limitó al área de contacto C-CaO, sino que se extendió hacia áreas más distantes de esta zona [19]. Esta observación, es una importante evidencia de que en presencia de CaO se desarrolla un mecanismo "spillover", donde el oxígeno puede desplazarse sobre la superficie del catalizador [3,19].

Mediante estudios de Desorción Térmica Programada (TPD) asociados a Espectroscopía Másica (MS), se ha obtenido valiosa información acerca del mecanismo que rige la gasificación del carbón en presencia de CaO y la desactivación del mismo [18,35]. Se

propone un modelo para la quimisorción del CO₂ sobre partículas de CaO soportadas sobre carbón (Figura 2.1).

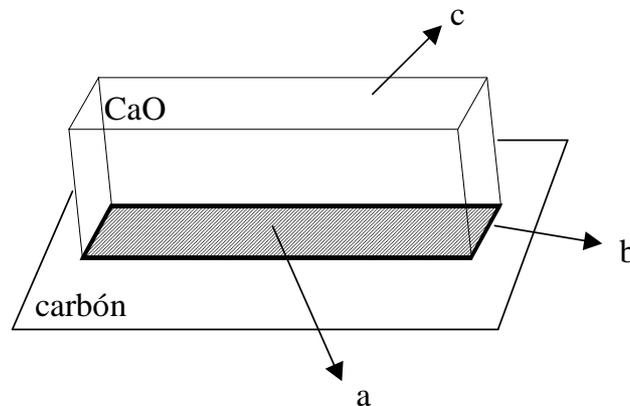


Figura 2.1. Modelo propuesto para partículas de CaO soportadas en carbón [35].

Este modelo considera la existencia de 3 zonas asociadas al CaO. Las zonas **a** y **b**, que contienen la interfase catalizador-carbón y son responsables de la actividad catalítica observada y la zona **c**, donde se encuentra el CaO inactivo por no estar en contacto con el carbón.

Respecto a la gasificación de carbón con oxígeno en presencia de metales alcalinos, Mckee [51] concluye que los óxidos y peróxidos de los metales alcalinos son las especies activas durante la gasificación C-O₂. Basado en evidencias experimentales y cálculos termodinámicos propone la siguiente secuencia de reacciones:



Donde M = Li, Na, K; y la reacción (12) sería el paso más lento de la reacción [51,55].

El mecanismo de reacción a través del cual ocurre la combustión del hollín ha sido un asunto muy discutido, pero en la mayoría de los mecanismos propuestos [3,8,10,24,56] se encuentran claras coincidencias con lo ya aceptado para la gasificación de carbones, lo cual es lógico si se tiene en cuenta la similitud entre las propiedades y composición de esta sustancia carbonosa y el carbón.

La mayoría de los investigadores coinciden en que la combustión catalítica de hollín se desarrolla a través de un mecanismo redox [10,24,27], pero antes es imprescindible un buen contacto entre el catalizador y el hollín [3,8,42]. En este sentido, se proponen catalizadores de bajos puntos de fusión con formación de eutécticos [8], que son denominados "catalizadores líquidos", de composición K-Cs-V-Mo.

En los estudios cinéticos para la combustión de hollín con estos catalizadores [8,17,57], se obtuvo un orden de reacción respecto al hollín cercano a la unidad, y no un orden cero como era de esperar si el mecanismo que estuviera desarrollándose fuera un clásico redox, donde toda la reacción debiera ocurrir en el área de contacto directo catalizador-hollín. Además no se observó una disminución de la energía de activación en la reacción catalizada, (respecto a la no catalizada) por lo que se concluye que la función del catalizador se limita a incrementar la concentración de oxígeno adsorbido en la superficie del hollín y que en los filtros basados en estos "catalizadores líquidos" opera un mecanismo "spillover" que acelera la oxidación del material carbonoso a la distancia [8].

Mul y col. [58] llevaron a cabo experimentos de oxidación de carbón en presencia de isótopos de oxígeno ($^{18}\text{O}_2$ y $^{16}\text{O}_2$), en combinación con ensayos en ausencia de oxígeno gaseoso (reducción carbotérmica), utilizando como catalizadores diferentes óxidos y compuestos basados en metales de transición: MoO_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 y K_2MoO_4 . Se concluye que la combustión de hollín puede ocurrir a través de los siguientes mecanismos: i) un mecanismo redox superficial para el Fe_2O_3 , Cr_2O_3 y Co_3O_4 , que involucra al oxígeno, tanto de la superficie como del seno del sólido, asociado al óxido metálico; ii) un mecanismo "spillover" que involucra al oxígeno superficial adsorbido, que genera complejos superficiales C-O. Para el Cr_2O_3 se propone que en paralelo con el mecanismo redox superficial, se desarrolla un mecanismo "spillover"; iii) un mecanismo redox clásico para MoO_3 , V_2O_5 y K_2MoO_4 , donde el oxígeno de la matriz sólida en el seno del óxido metálico es activo; iv) un mecanismo "push-pull" para el K_2MoO_4 , donde ocurre la simultánea reducción y re-oxidación de un sitio activo, seguido de un intercambio de oxígeno con el seno del sólido.

Reacción hollín - O_2

La reacción C- O_2 ha sido ampliamente estudiada tanto en la combustión de hollín [3,8,24], como en la gasificación catalítica de carbón [20,59]. El orden de reacción con respecto al

oxígeno, obtenido por distintos autores, varía entre 0.5 y 1. Para la reacción no catalizada, Neeft [3] encontró valores entre 0.76-0.94 a 500°C, Ciambelli y col. [60] encontraron un valor de 0.8 y Petersen 0.5. Para la reacción catalizada con CuO, Soete [24] informa un orden de 1, Ciambelli obtiene 0.5 al utilizar un catalizador Cu-V-K, valor similar al obtenido por Shangguan y col. [56] al estudiar la combustión de hollín en presencia de un catalizador tipo "espinela" CuFe₂O₄.

Estos últimos autores, [56], a partir de una investigación basada en reacciones térmicas programadas, proponen la siguiente serie de mecanismos para la combustión de hollín sobre CuFe₂O₄.



El oxígeno gaseoso se adsorbe disociativamente sobre la superficie del catalizador (reacción 1). Este oxígeno adsorbido (O_{ad}) ataca a los sitios libres reactivos del carbón (C_f) para formar el intermediario activo C^{*}[O] (reacción 14). La reacción entre este intermediario con otro O_{ad}, ó con oxígeno gaseoso, produce CO₂ (reacciones 15 y 16), dejando libre nuevos sitios activos C_f [56]. A través de ensayos isotérmicos para distintas presiones parciales de oxígeno, estos autores [56] encontraron que la velocidad de reacción resultó de orden 0.5 respecto al oxígeno y proponen la siguiente expresión:

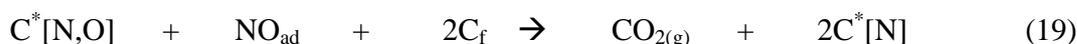
$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = k_2 K_1^{0.5} P_{O_2}^{0.5}$$

para describir la cinética de esta reacción, donde k₂ es la constante

cinética de la ecuación (14), considerada etapa controlante, y K₁ es la constante de equilibrio de la ecuación (13).

Reacción hollín - NO

A partir de los resultados obtenidos en ensayos de reacción térmica programada de hollín-NO, Shangguan y col. [56] proponen la siguiente secuencia de reacciones:



Donde el NO_{ad} es la forma asociativamente adsorbida del NO gaseoso y $\text{C}^*[\text{N},\text{O}]$ y $\text{C}^*[\text{N}]$ son complejos superficiales de carbón. Agrupando (19) y (20) se obtiene:



Se sugiere que esta reacción a bajas temperaturas es controlada por la adsorción de NO (reacción 17), lo que implica que la expresión cinética sería:

$$\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = k_6 P_{\text{NO}} \quad (22)$$

Con el aumento de la temperatura, se observó un orden de reacción entre 1 y 2 respecto al NO. Esto se atribuye a que además de la expresión (22), comienza a involucrarse una cinética de segundo orden [56] y se propone la expresión:

$$\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = k_8 K_6^2 K_7 P_{\text{NO}}^2 \quad (23)$$

Donde la etapa controlante sería la reacción (19) y las reacciones (17) y (18) alcanzan el equilibrio.

Reacción hollín - O_2 - NO

Se encontró [56] que tanto la velocidad de formación de N_2 como de N_2O resultaron proporcionales a $(P_{\text{NO}})^{1.0}(P_{\text{O}_2})^{0.4}$, lo que indica que el paso controlante es el mismo en ambos casos. Por su parte, la velocidad de formación de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ fue proporcional a la expresión $(P_{\text{NO}})^{0.6}(P_{\text{O}_2})^{0.6}$. No obstante, el hecho de obtener tan complicadas dependencias para la velocidad de reacción, son una prueba de lo complicado que resulta el mecanismo de reacción de combustión de hollín en presencia simultánea de NO y O_2 [56].

Moulijn y Kapteijn, a través de una revisión sobre la gasificación de sustancias carbonosas [59] proponen una teoría unificada para explicar los mecanismos de la reacción de carbón con moléculas que contienen oxígeno, encontrando que las moléculas estudiadas presentan el siguiente orden de actividad, tanto en la reacción catalizada como no catalizada: $\text{O}_2 > \text{N}_2\text{O} > \text{NO} > \text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2$. Stanmore et al. [24] ofrecen una revisión muy completa e informativa sobre los mecanismos y modelos propuestos en la literatura para la combustión (catalizada y no catalizada) del hollín hasta el año 2001.

3. Parte Experimental

3.1 Preparación de los catalizadores.

Los métodos utilizados para la preparación de los catalizadores fueron identificados como: Mezclado Físico (PM), Impregnación (I) y Sol-Gel (SG). Los tres métodos difieren en cuanto a la forma en que se introducen el calcio y el magnesio para formar la mezcla CaO-MgO. De esta forma, se pretende variar la interacción entre estos óxidos alcalino-térreos, buscando promover la actividad de estos catalizadores en la combustión del hollín.

La diferencia fundamental entre los métodos de mezclado físico e impregnación consiste en el modo de introducir el calcio a la mezcla CaO-MgO. Durante el mezclado físico, el calcio se añade en forma de CaO sólido, mientras que en la impregnación el calcio se introduce a partir de una solución acuosa de acetato de calcio. Además, durante la preparación por impregnación los reactivos se mezclan en un rotavapor, mientras que en el mezclado físico, los óxidos de calcio y magnesio se mezclan con espátula, añadiendo agua destilada hasta la formación de un lodo o pasta. En la preparación por sol-gel, el magnesio se introduce a partir de una solución alcohólica del etóxido de magnesio (compuesto organometálico), mientras que el calcio se añade en forma de una solución acuosa de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

La introducción de los metales alcalinos sobre las mezclas CaO-MgO es similar para los tres métodos, ya que se realiza siempre a partir de soluciones acuosas de sus nitratos (nitratos de litio, sodio y potasio). Para evaluar el efecto del tipo de precursor del potasio, se utilizó también una solución acuosa de KOH sobre MgO puro. Este catalizador se comparó con uno de similar composición, pero preparado a partir de KNO_3 .

A continuación se resumen los procedimientos de preparación de los catalizadores por cada uno de los métodos.

3.1.1 Mezclado Físico

3.1.1-1 Mezclas CaO-MgO.

Reactivos: CaO, MgO (Merck, 98% de pureza).

1. Se pesan las cantidades adecuadas de óxidos de calcio y magnesio.
2. Se mezclan en seco con espátula.

3. Se añade agua destilada y se mezcla con espátula hasta la formación de un lodo blanco y homogéneo.
4. Se seca en estufa a 120°C por 16 horas.
5. Se calcina en mufla a 760°C por 30 minutos.

3.1.1-2 Metales alcalinos sobre mezclas CaO-MgO.

Reactivos: CaO, MgO (Merck), MNO₃ (M=Li, Na ó K).

1. Se pesan las cantidades adecuadas de óxidos de calcio, magnesio y nitrato del metal alcalino.
2. Se mezclan los óxidos en seco con espátula.
3. Se añade solución en agua destilada de la sal del metal alcalino y se mezcla con espátula hasta la formación de un lodo blanco y homogéneo.
4. Se seca en estufa a 120°C por 16 horas.
5. Se calcina en mufla a 760°C por 30 minutos.

Se realizó además la adición de potasio sobre MgO (sin CaO), a partir de soluciones acuosas de KOH y de KNO₃, para evaluar el efecto del precursor del metal alcalino. Al no utilizar CaO en estos casos, no es exacto ubicar este método de preparación en una de las tres nomenclaturas propuestas, pero los pasos 3-4 de esta sección 3.1.1-2 reflejan fielmente el procedimiento aplicado en estos dos casos.

3.1.2 Impregnación (Esquema en Anexo N°1).

3.1.2-1 Mezclas CaO-MgO

Reactivos: Acetato de calcio, MgO (Merck).

1. Se disuelve el acetato de calcio en agua destilada a 60°C en rotavapor (20 minutos).
2. Se agrega MgO sólido a la solución de acetato de calcio.
3. Agitación y mezcla en rotavapor por 5 minutos a 95 rpm.
4. Aplicación de vacío en el rotavapor para eliminar solvente (H₂O) a 60°C.
5. Se seca en estufa a 120°C por 16 horas.
6. Se calcina en mufla a 760°C por 30 minutos.

3.1.2-2 Metales alcalinos sobre mezclas CaO-MgO.

Reactivos: Acetato de calcio, MgO (Merck), MNO_3 (M=Li, Na ó K).

1. Se disuelven el acetato de calcio y la sal del metal alcalino en agua destilada a 60°C en rotavapor (20 minutos).
2. Se agrega MgO sólido a la solución en el rotavapor.
3. Agitación y mezcla en rotavapor por 5 minutos a 95 rpm.
4. Aplicación de vacío en el rotavapor para eliminar solvente (H_2O) a 60°C .
5. Se seca en estufa a 120°C por 16 horas.
6. Se calcina en mufla a 760°C por 30 minutos.

3.1.3 Sol-Gel (Esquema en Anexo N°2).

3.1.3-1 Mezclas CaO-MgO

Reactivos: Etóxido de magnesio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Etanol, agua, NH_4OH .

1. Agitación continua de etóxido de magnesio con alcohol (ph \approx 9 con NH_4OH) a 70°C .
2. Goteo de la solución: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O - alcohol
3. Se mantiene la agitación y temperatura hasta lograr la gelación.
4. Se seca en estufa a $70 - 80^\circ\text{C}$ hasta la obtención de un sólido seco.
5. Se calcina en mufla a 760°C por 30 minutos.

3.1.3-2 Metales alcalinos sobre mezclas CaO-MgO.

Reactivos: Etóxido de magnesio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Etanol, agua, NH_4OH , MNO_3 (M=Li,Na,K).

1. Agitación continua de etóxido de magnesio con alcohol (ph \approx 9 con NH_4OH) a 70°C .
2. Goteo de la solución: MNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O - alcohol.
3. Se mantiene la agitación y temperatura hasta lograr la gelación.
4. Se seca en estufa a $70 - 80^\circ\text{C}$ hasta la obtención de un sólido seco.
5. Se calcina en mufla a 760°C por 30 minutos. Se calcinaron muestras, además a 400°C y 600°C para evaluar el efecto de la temperatura de calcinación.

3.1.4. Nomenclatura de los catalizadores.

Debido al gran número de catalizadores preparados y caracterizados, fue necesario establecer una nomenclatura que permitiera su identificación, según su composición y método de preparación.

Para identificar los catalizadores sin alcalinos (mezclas CaO-MgO) se utilizará el porcentaje de CaO en la mezcla, seguido de las iniciales que corresponden al método de preparación utilizado y descrito arriba. Por ejemplo, el catalizador con 20% de CaO y 80% de MgO preparado por mezclado físico se identifica como: 20PM. De igual forma, el catalizador de composición 50%CaO y 50%MgO preparado por impregnación se identifica como: 50I.

Para identificar los catalizadores con metales alcalinos, se usa el porcentaje del alcalino seguido por el porcentaje de CaO en la mezcla CaO-MgO y el método de preparación utilizado. Por ejemplo, un catalizador con 5% de potasio sobre una mezcla de 10% CaO - 90% MgO, preparado por sol-gel se identifica como: 5K/10SG.

La razón en peso CaO/MgO será representada por **Rp**. Así, los catalizadores 1K/50PM y 5K/50PM poseen diferente composición de potasio (1 y 5 %, respectivamente), pero su razón en peso CaO/MgO es la misma (**Rp** = 50/50).

Otro ejemplo, el catalizador denominado 5Li/20SG fue preparado por el método sol-gel y contiene 5% en peso de litio sobre una mezcla CaO-MgO con **Rp** = 20/80.

3.2 Caracterización de los catalizadores

Para explicar el comportamiento de los catalizadores se hace imprescindible su caracterización, lo que implica conocer tanto su composición, como la estructura de sus componentes.

En el caso particular de las reacciones heterogéneas, resulta clave la caracterización superficial de los catalizadores, a través de técnicas que permitan conocer las propiedades fisico-químicas de las capas más externas del sólido, porque son éstas las que desempeñan el papel más importante en la catálisis de la reacción.

En las últimas décadas se ha avanzado de manera notoria en la implementación y desarrollo de técnicas que permiten profundizar en la comprensión de los fenómenos que ocurren a nivel de superficie, destacándose la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), la resonancia magnética nuclear (NMR), la microscopía electrónica en sus distintas variantes y la espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), que sigue siendo la técnica más usada para la caracterización superficial.

Otros métodos como las reducciones y desorciones térmicas programadas (TPR y TPD), los análisis termogravimétricos y térmico diferencial (TGA y DTA) y la tan usada difracción de rayos X (XRD) siguen siendo de gran importancia para las investigaciones en catálisis heterogénea.

A continuación se describen las diferentes técnicas de caracterización utilizadas en esta investigación. Se explica el procedimiento asociado a cada técnica y sus principales potencialidades, así como también se resumen las falencias de cada método que pudieran provocar una interpretación errónea de los resultados obtenidos.

3.2.1 Area superficial BET.

La superficie específica de los catalizadores se determinó por el método BET multipunto, en un equipo convencional Micromeritics Flowsorb 2130, mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K. Todas las muestras fueron desgasificadas previamente en una estación de pretratamiento, a vacío y una temperatura de 350°C, durante 8 horas.

Los catalizadores utilizados en esta investigación presentan áreas superficiales inferiores a 100 m²/g, asociadas a macro y meso porosidad, con tamaños de poros superiores a los 20 Å, por lo que la aplicación del método BET resulta correcto, entregando resultados confiables. La aplicación de este método no es recomendable para sólidos con áreas superiores a 500 m²/g, donde comienza a predominar la microporosidad ($D_p < 20 \text{ Å}$).

Las superficies específicas se determinaron conjuntamente en los laboratorios de catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I), México DF, y en el laboratorio de carbones y catálisis del Departamento de Ingeniería Química, UdeC, Concepción.

3.2.2 Termogravimetría.

Esta técnica consiste en el registro continuo del peso de una muestra cuando es sometida a condiciones controladas de temperatura y atmósfera. Se conoce como análisis termogravimétrico (TGA) y las curvas obtenidas de masa en función de la temperatura y/o el tiempo son denominadas termogramas. La derivada de estas curvas respecto al tiempo representa la velocidad de pérdida de peso y se conocen como análisis termogravimétrico diferencial (DTG).

Estos ensayos fueron realizados en una balanza termogravimétrica de última generación NETZSCH STA 409-PC (Anexo N°3), que además incorpora el análisis térmico diferencial (DTA), el cual consiste en la determinación continua de la diferencia de temperatura entre el canastillo que contiene la muestra en estudio y un canastillo vacío de referencia. De esta forma es posible diferenciar fenómenos endotérmicos y exotérmicos para cada zona de pérdida de peso observada a través de los TGA/DTG.

A pesar de las grandes aplicaciones de las técnicas termogravimétricas, hay que tener en cuenta alguna de sus limitaciones. En primer lugar, es imposible determinar con exactitud la naturaleza de los compuestos que se desorben o descomponen durante el calentamiento de la muestra, pudiendo existir una mezcla de procesos y compuestos en la misma zona de pérdida de peso observada a través de los TGA. Esta limitación se acrecienta con el aumento de la velocidad de calentamiento de la muestra. No obstante, en la actualidad es posible minimizar esta limitación mediante la incorporación de técnicas como FTIR y espectroscopía másica a la salida de los gases de la termobalanza.

Otra limitación a tener en cuenta es que en la mayoría de los equipos termogravimétricos (incluido el utilizado en este trabajo) el gas no atraviesa la muestra en análisis, sino que fluye sobre la boca del canastillo. Esto genera serios problemas difusionales, que serán más críticos en estudios de combustión catalítica, donde el control difusional limita el acceso de los reactivos a la muestra y dificulta el cálculo de parámetros cinéticos. Algunas medidas como la disminución del tamaño de la muestra y el aumento del flujo gaseoso pueden contribuir a reducir el efecto de esta limitación.

3.2.3 Difracción de rayos X (XRD).

Esta técnica se utiliza con mucha frecuencia en catálisis para identificar las fases cristalinas presentes en los sólidos y determinar tamaños de cristales. Se llevó a cabo en un instrumento RIGAKU-Dmax-IIIC, con radiación a partir de ánodo de cobre ($\text{CuK-}\alpha_1$), que opera a 40 kV y 20 mA. La velocidad de barrido utilizada fue de $1^\circ/\text{min}$, para un rango entre $3^\circ - 70^\circ$, en todas las muestras analizadas.

La principal desventaja de esta técnica para su aplicación en catálisis es su limitada capacidad de detección de partículas pequeñas y amorfas, que en muchos casos constituyen las principales responsables de la actividad catalítica de un sólido. En este sentido, las bajas

concentraciones de los componentes activos en los catalizadores impiden la observación de sus fases cristalinas mediante esta técnica.

La caracterización por XRD se realizó en el Centro de Geología Económica Aplicada (GEA), UdeC, Concepción.

3.2.4 Espectroscopía de Absorción atómica (AAS).

A través de esta la absorción atómica fue posible determinar la composición de calcio, magnesio y metales alcalinos en los catalizadores analizados. Esta caracterización se llevó a cabo en un espectrómetro Hitachi Z-8100 con polarización Zeeman.

La AAS constituye una técnica de caracterización "bulk", es decir, no discrimina entre la composición superficial y la composición en el seno del sólido. Esto hace que sea utilizada como una técnica complementaria en catálisis heterogénea.

Se realizó en el Centro de Geología Económica Aplicada (GEA), UdeC, Concepción.

3.2.5 Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Es ampliamente aplicada en la caracterización de sólidos por su capacidad para identificar especies adsorbidas sobre el catalizador y la forma en que estos compuestos interaccionan con el sólido. Además, la adsorción controlada de moléculas de propiedades conocidas (Ej. CO, CO₂), en combinación con la espectroscopía FTIR constituye un instrumento muy valioso para estudiar propiedades de la superficie de los catalizadores como la acidez y basicidad, de alta incidencia en su comportamiento y actividad.

Esta técnica de caracterización se desarrolló en un espectrómetro Perkin Elmer Paragon 1000. Se prepararon discos transparentes mezclando polvo seco de catalizador con KBr (ligante) en una prensa. Se registran los espectros de Transmancia para el rango de vibraciones entre 4000 – 230 cm⁻¹, utilizando 200 barridos para maximizar la razón señal/ruido..

Los ensayos FTIR se realizaron en los Laboratorios de Catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I), México DF.

3.2.6 Reflectancia difusa infrarroja (DRIFT).

Esta técnica constituye una variante de la espectroscopía IR y ofrece resultados similares al FTIR de transmisión en cuanto a resolución y razón señal/ruido. Sin embargo, muestra ventajas importantes en lo referido a la sencillez de preparación de la muestra y cuando se analizan muestras que se caracterizan por su alta dispersión de la luz, como puede ser el caso de catalizadores de mucha porosidad.

Los ensayos DRIFTS de este trabajo fueron realizados en un espectrofotómetro IF S55 equinox (Bruker), equipado con una óptica KBr y un detector MCT. Las muestras fueron colocadas en una cámara de atmósfera y temperatura controladas (SpectraTech 0030-103) con ventanas de SeZn y conectada al colector de reflectancia difusa. El espectro de referencia se obtuvo usando un espejo de aluminio. Las muestras colocadas en la celda Drifts fueron calentadas a 10°C/min, haciendo circular 30 ml/min del gas de composición deseada y se registraron espectros entre 4000 y 400 cm^{-1} a distintas temperaturas, incluyendo la ambiental. La resolución espectral fue de 4 cm^{-1} y la razón señal/ruido fue maximizada mediante la acumulación de 200 barridos. Para la captura y el procesamiento de los espectros se utilizó el software OPUS 3.2.

Los gases provenientes de la celda Drifts fueron introducidos en un analizador de gases Balzers ThermoStar GSD300T2, equipado con un espectrómetro de masa QMS200, donde se determina la composición de los gases.

Se realizaron tres tipos de ensayos:

- i) catalizador en atmósfera inerte, haciendo pasar 30ml/min de He.
- ii) catalizador en atmósfera reactiva, haciendo circular 30ml/min de una mezcla gaseosa de composición volumétrica 5%CO₂ / 10%O₂ / He (balance).
- iii) reacción "in situ" de una mezcla de catalizador-NH, haciendo pasar 30ml/min de un gas con composición volumétrica 10%O₂ / He (balance).

Para los ensayos de reacción "in situ" fue necesario utilizar una razón catalizador/NH mayor a la utilizada en los ensayos de actividad catalítica (4/1), para disminuir la oscuridad de la muestra y así obtener espectros IR de mayor calidad.

Los ensayos DRIFTS se realizaron en los Laboratorios pertenecientes a la unidad de catálisis y química de materiales de la Universidad Católica de Lovaina, Bélgica.

3.2.7 Desorción y reducción térmica programada (TPD y TPR).

Estas dos técnicas son muy utilizadas para la caracterización de catalizadores y generalmente se llevan a cabo en un mismo equipo, que basa su funcionamiento en un detector de conductividad térmica (TCD) de gases. Habitualmente, la muestra sólida es colocada en un reactor en forma de U, formando un lecho fijo entre dos trozos de lana de cuarzo o vidrio. Sobre el lecho se coloca una termocupla que mide su temperatura en cada instante y el reactor es colocado en el interior de un horno con calentamiento controlado (PID). La alta sensibilidad del TCD le permite determinar las variaciones de conductividad que experimenta el gas al atravesar la muestra, como consecuencia de los cambios en su composición.

Estos equipos pueden ser adquiridos a través de firmas conocidas (ej: Micromeritics, Quantacrome), sin embargo, gran número de investigadores prefieren construirlos en sus laboratorios por la sencillez del montaje, como es el caso del equipo utilizado en este trabajo.

TPD: La desorción térmica programada de CO₂ es la más comúnmente utilizada y consiste en registrar la desorción de este gas en función de la temperatura, desde una muestra de catalizador que ha sido sometida a adsorción de CO₂ a temperatura ambiente durante un tiempo determinado. En nuestros ensayos TPD se colocan 100 mg de catalizador en un reactor en forma de U, entre dos trozos de lana de cuarzo. Sobre el lecho se adosa una termocupla tipo K. La muestra es calentada en atmósfera inerte (He, pureza 99.9995%) hasta 500°C para eliminar los compuestos adsorbidos. Se enfría hasta temperatura ambiente y se hace pasar un flujo de 30 ml/min de un gas de composición 5%CO₂/He durante 30 minutos. Posteriormente se sustituye el gas por He hasta que la señal entregada por el TCD se estabilice. En este momento se comienza el calentamiento controlado de la muestra hasta 700°C, a una velocidad constante de 10°C/min, registrándose en un PC los valores de temperatura y la señal de TCD en función del tiempo, mediante una tarjeta de captura de datos.

Debido a su acidez, la molécula de CO₂ es muy utilizada para evaluar las propiedades básicas de los distintos sitios presentes en las superficies sólidas. Los sitios más básicos adsorben más fuertemente la molécula de CO₂, permitiendo su desorción a más alta temperatura.

Es posible cuantificar los moles de CO_2 adsorbidos durante todo el ensayo, mediante una calibración que consiste en inyectar, al final del experimento, un volumen conocido de CO_2 (generalmente 1 ml) y registrar la señal entregada por el TCD. El área bajo la curva obtenida (Señal del TCD vs tiempo) será proporcional al volumen de CO_2 inyectado.

TPR: La reducción térmica programada se utiliza para evaluar las propiedades oxidantes de un catalizador a través de su reducción en H_2 . Para realizar este ensayo se utilizó el mismo equipo y procedimiento de montaje que el descrito para el ensayo TPD. De igual forma, la muestra es primeramente calentada en He hasta 500°C para eliminar los posibles compuestos adsorbidos, seguido de un enfriamiento hasta temperatura ambiente. A continuación se sustituye el He por 30 ml/min de una mezcla gaseosa 5% H_2/He . Cuando se estabiliza la señal del TCD comienza el calentamiento controlado hasta 700°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, registrándose los valores de temperatura y señal de TCD en función del tiempo.

El estudio de las propiedades oxidantes resulta de particular importancia cuando se caracterizan catalizadores que participan en reacciones que transcurren a través de mecanismos redox. De esta forma, una mayor reducibilidad en H_2 debe corresponderse con mejores propiedades oxidantes del catalizador y por ende mejor comportamiento durante la reacción con mecanismo redox. También es posible cuantificar los moles de H_2 consumidos durante la reducción del catalizador mediante un ensayo TPR de calibración, donde se desarrolle una reacción de estequiometría y comportamiento conocidos. Con frecuencia se lleva a cabo la reacción de reducción del CuO en H_2 .

3.2.8 Reducción carbotérmica.

Esta técnica de caracterización pudiera considerarse una variante del ensayo TPR, ya que su objetivo es también evaluar la capacidad oxidante de un catalizador, pero mediante su reducción con carbón o alguna sustancia carbonosa, en ausencia de oxígeno gaseoso. Este ensayo es particularmente útil para el estudio de catalizadores que participan en reacciones de combustión y puede llevarse a cabo en un equipo como el usado para los ensayos TPD-TPR, en un reactor de lecho fijo acoplado a un analizador CO/CO_2 , ó también a través de la termogravimetría.

La reducción carbotérmica se realizó a través de ensayos termogravimétricos. Se prepara una mezcla de 16 mg de catalizador y 4 mg de NH en contacto íntimo (macerando en

mortero durante 2 minutos). Se colocan 7 mg de esta mezcla en el canastillo de la termobalanza y se procede al calentamiento en atmósfera inerte a una velocidad de 10°C/min y un flujo de 180ml/min de N₂ hasta 800°C. Finalmente los termogramas se comparan con los obtenidos para el calentamiento de los catalizadores solos (sin NH) en similares condiciones, lo que permite identificar y cuantificar las pérdidas de peso asociadas a consumo de NH.

Para el estudio de reacciones de combustión catalítica como la del NH, la reducción carbotérmica suele ser una técnica más válida que el TPR ya que sus condiciones se asemejan más a las de la reacción de combustión, donde el compuesto a oxidar (NH) se encuentra en fase sólida al igual que el catalizador. Por el contrario, en los ensayos TPR la sustancia reductora (H₂) está en la fase gaseosa.

3.2.9 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Esta técnica es una de las más usadas en la actualidad para la caracterización de catalizadores, ya que entrega información valiosa a cerca de su composición superficial, los distintos estados de oxidación de los elementos que la componen, la dispersión superficial de las fases activas y las energías de enlace de los átomos presentes.

Como su nombre lo indica, esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, que consiste en la eyección de un electrón (de centro o de valencia) desde un átomo, debido a la absorción de un fotón de energía ($h\nu$) por la incidencia de rayos X.

Habitualmente se registra la intensidad fotoelectrónica en función de la energía de enlace (E.E), la cual consiste en la diferencia entre la energía $h\nu$ y la energía cinética (E_c) con que el electrón se desprende del átomo, es decir, $E.E = h\nu - E_c$. En general la energía de enlace aumenta con el estado de oxidación y la electronegatividad de los elementos en análisis.

Uno de los problemas más comunes observado en XPS es el llamado fenómeno de carga diferencial, que consiste en el desplazamiento que sufren los picos XPS hacia energías de enlace mayores, debido al éxodo fotoelectrónico de la muestra durante el ensayo. Las correcciones a este fenómeno generalmente se realizan usando la energía de enlace del C1s (284.4 - 285.0 eV) como patrón.

La mayor parte de los ensayos XPS de este trabajo se realizaron en un espectrómetro fotoelectrónico SSI X-probe (SSX-100/206) de Surface Science Instrument (Fisons),

equipado con un ánodo de aluminio (Al-K α de 1486.6 eV) como fuente de rayos X y un analizador hemisférico. La neutralización de carga se lleva a cabo mediante un cañón de electrones "electron flood gun" ajustado a 8 eV y colocando mallas de Ni a 3 mm sobre las muestras. Las muestras en polvo fueron prensadas en portamuestras de acero inoxidable de 4 mm de diámetro y colocadas en un carrusel cerámico. Las muestras fueron desgasificadas durante toda una noche a vacío (10^{-5} Pa) y luego introducidas en la cámara de análisis, donde la presión alcanza los 10^{-7} Pa. Las energías de enlace se calcularon tomando como referencia el C-(C,H), ajustando el pico de C1s al valor de 284.8 eV. Para cada muestra se registra un espectro general, seguido de barridos detallados para el C1s, O1s, elementos específicos de cada muestra, y al final nuevamente el C1s, para controlar la estabilidad de la compensación de cargas como función del tiempo de análisis. Los espectros fueron ajustados mediante una rutina basada en los mínimos cuadrados, que fue proporcionada por los fabricantes, con una razón Gaussian/Lorentzian de 85/15 después de la resta de la línea base calculada. Se utilizó el programa CASA-XPS. Las concentraciones atómicas de cada elemento analizado fueron calculadas mediante la normalización de las razones de áreas superficiales, con factores de sensibilidad basados en las secciones de Scofield.

Mediante XPS se analizaron los picos de C1s, O1s, Mg2s, Ca2s, K2p y Na1s, obteniendo información valiosa sobre la composición de estos elementos en las superficies de los catalizadores y sus energías de enlace.

La mayor parte de los ensayos de XPS se realizaron en los Laboratorios pertenecientes a la unidad de catálisis y química de materiales de la Universidad Católica de Lovaina, Bélgica. El resto de los ensayos se llevó a cabo en un equipo VG Scientific, ESCALAB 220I-XL, ubicado en los laboratorios de análisis de superficies del Departamento de Ingeniería Química, UdeC, Concepción.

3.2.10 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Mediante microscopía electrónica es posible observar la morfología y estructura de los catalizadores preparados, obteniéndose los tamaños de partícula, la forma de su superficie y la tendencia a la aglomeración.

La caracterización TEM se desarrolló en un microscopio electrónico convencional (CTEM) con un goniómetro y resolución punto a punto de 4 nm, acoplados a un analizador de

imágenes CCD Megavision III. Estos ensayos se realizaron en los Laboratorios de Microscopía Electrónica de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I), México DF.

3.3. Negro de Humo (NH) como hollín modelo.

El hollín presente en los gases de escape de motores diesel se forma como consecuencia de la oxidación incompleta del combustible en la cámara de reacción. Su proceso de formación es bastante complejo y ha sido estudiado en detalle por varios investigadores [3,8]. El hollín primario, que inicialmente se forma en la cámara de combustión, sufre un proceso de agregación y crecimiento superficial, alcanzando tamaños de partícula entre 0.1 y 10 μm . Sobre estas partículas se adsorbe agua, sulfatos e hidrocarburos volátiles y la adsorción se intensifica con el enfriamiento de los gases a lo largo del tubo de escape. La mayor o menor presencia de estos componentes adsorbidos va a influir decisivamente en la reactividad del hollín final.

La composición del hollín varía con la eficiencia y el tipo de motor, el tipo de combustible diesel e incluso con las condiciones de operación del motor como temperatura, lubricantes utilizados, etc. A continuación se presenta la caracterización elemental de tres hollines de motores diesel, utilizados en estudios de combustión por diferentes investigadores.

Tabla 3.1. Composición de hollines de motores diesel [44,61,62].

Composición	Hollín N°1 [62]	Hollín N°2 [61]	Hollín N°3 [44]
C (% peso)	93	68.1	90.1
H (% peso)	2.4	4.0	2.4
N (% peso)	<0.2	2.1	0.2
S (% peso)	0.87	1.78	0.6
O (% peso)	2.3	14.9	5.46
C (% peso)	1.0	9.2	1.24

La diferencia de composición entre los hollines de la Tabla 3.3.1 va a influir de manera importante en la reactividad de los mismos. Las altas composiciones de compuestos volátiles (% de H), cenizas, nitrógeno y azufre pueden afectar de manera distinta la

reactividad del hollín durante su combustión catalítica, al variar la composición del catalizador, por lo que resulta imprescindible la selección de un "hollín modelo" con el cual sea factible la evaluación y comparación de la actividad de catalizadores durante su combustión, con un adecuado control de estas variables.

Querini y col. [27,28,29] para los estudios de combustión catalítica, utiliza un hollín generado artificialmente mediante la combustión de diesel comercial (YPF, Argentina) en un vaso de vidrio. Saracco y col. [63,42,47] utilizan negro de humo amorfo, como modelo del hollín, Jelles y col. [10] capturan el hollín producido por un motor de combustión, manteniendo condiciones estables de operación del motor, tipo de combustible y estabilizando la caída de presión durante la captura del hollín en un filtro de fibra de vidrio.

En esta investigación se utiliza negro de humo (NH) como "hollín modelo". El negro de humo es un compuesto comercial que se obtiene por la quema controlada de hidrocarburos líquidos o gaseosos. Se caracteriza por tener partículas de pequeño tamaño (10 - 500 nm), con alto contenido de carbón y baja composición de volátiles, cenizas, azufre y nitrógeno. Estas propiedades lo hacen ideal para ser oxidado en estudios comparativos de actividad catalítica. En la tabla 3.3.2 se presenta la caracterización de NH (Monarch 430) que fue el compuesto utilizado como "hollín modelo" en este trabajo.

Tabla 3.2. Caracterización del negro de humo (Monarch 430).

Humedad a 105°C	0.71
Cenizas	0.38
Azufre	0.70
Carbono	96.65
Hidrógeno	0.32
Nitrógeno	0.13
Oxígeno (por diferencia)	1.82
Área BET	80 m ² /g
Diámetro medio de partícula	27 nm
Densidad	460 kg/m ³

El alto contenido de volátiles adsorbidos superficialmente y de cenizas en las partículas de hollín tienen un efecto positivo sobre su reactividad [31,56,64,65], por lo que la baja composición de estos compuestos en el NH utilizado, hace que los resultados de esta investigación puedan ser considerados conservadores. Para demostrar esta afirmación se realizaron ensayos de combustión no catalizada en aire del NH (Monarch 430) y de un hollín sintetizado en el laboratorio según el procedimiento de Querini y col. [27,28,29]. Estos resultados de ensayos termogravimétricos se muestran en la Figura 3.1. Una descripción más detallada del procedimiento utilizado en los ensayos de combustión de NH y hollín aparece en la sección 3.4.1 (Reacción no catalizada).

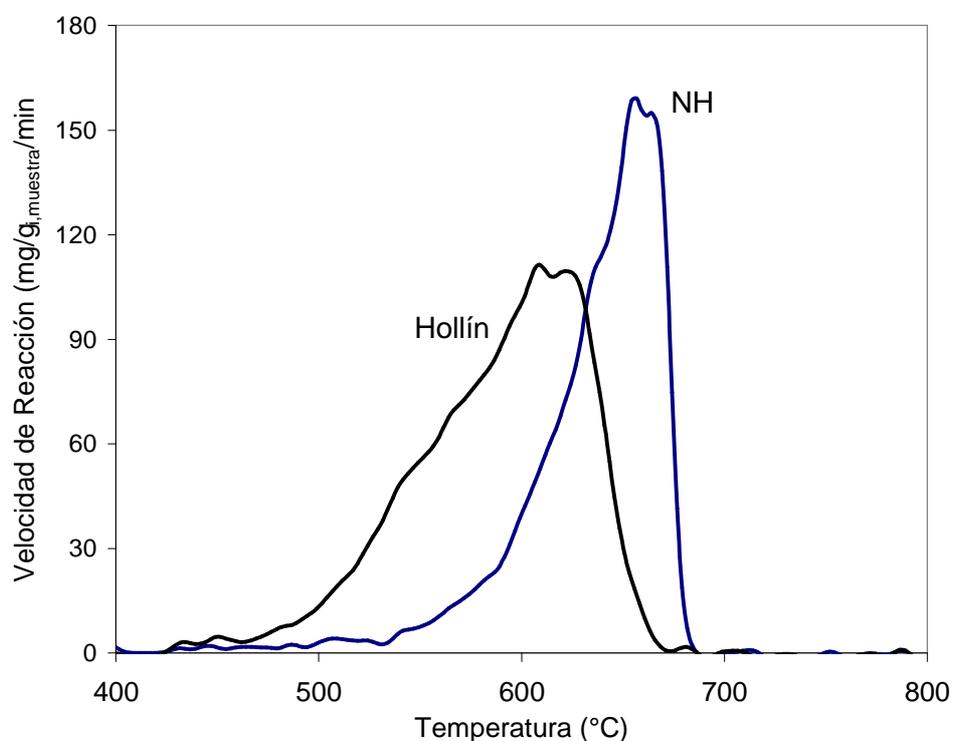


Figura 3.1. Ensayos TGA de combustión de negro de humo y hollín en aire. Masa inicial de muestra < 1.5 mg. Flujo de aire: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

El hollín sintetizado en el laboratorio es más reactivo que el negro de humo en condiciones similares de reacción (Figura 3.1). Las temperaturas de inicio de combustión ($T_i < 500^\circ\text{C}$) y de máxima velocidad de reacción ($T_m = 608^\circ\text{C}$) del hollín son claramente menores a las del negro de humo ($T_i > 500^\circ\text{C}$ y $T_m = 657^\circ\text{C}$, respectivamente). Esto confirma que es

acertado el uso de negro de humo como hollín modelo para realizar estudios comparativos de combustión catalítica.

3.4 Actividad catalítica en la combustión de negro de humo.

3.4.1 Ensayos termogravimétricos (TGA).

Todos los ensayos termogravimétricos se realizaron en una termobalanza NETZSCH STA 409PC. Los distintos tipos de ensayos termogravimétricos que se llevaron a cabo en este trabajo se describen a continuación.

3.4.1-1 Combustión de negro de humo.

Reacción catalizada

1. Se pesan 16 mg de catalizador y 4 mg de NH, formando 20 mg de una mezcla con razón en peso Catalizador:NH = 4:1.
2. El NH y el catalizador se mezclan de dos formas distintas: i) contacto íntimo: mediante macerado en mortero de ágata por 2 minutos, ii) contacto pobre: simple agitación con espátula hasta considerar que la muestra es virtualmente homogénea.
3. Se colocan ~ 7 mg de mezcla en el canastillo de la termobalanza.
4. Se desarrolla un calentamiento continuo, en un horno controlado térmicamente, a 10 K/min en flujo de 180 ml/min de aire (Indura, composición atmosférica).
5. Los datos de tiempo, masa, temperatura y cambios térmicos de la muestra son capturados continuamente.
6. El procesamiento de los datos experimentales obtenidos se realiza mediante software "Proteus", adjunto a la termobalanza NETZSCH.

Reacción no catalizada

Se colocan ~ 1.5 mg de NH en el canastillo de la termobalanza. Otros investigadores [3,66] han comprobado que cantidades de sustancias carbonosas (carbón, hollín, NH) mayores a ésta pueden generar arranques térmicos en ensayo termogravimétricos, lo que impediría la correcta interpretación de los resultados.

Después de colocado el NH en el canastillo, se siguen los pasos del 4 al 6 descritos en el procedimiento para la reacción catalizada.

La velocidad de reacción en la combustión del NH se calcula a partir de la derivada de la masa en función del tiempo. Esta velocidad de reacción es normalizada para cada ensayo, dividiendo por la masa de NH al inicio de cada experimento ($r = \frac{dm}{dt \cdot (m_{iNH})}$).

La temperatura a la cual se observa la máxima velocidad de reacción (velocidad de pérdida de peso) se denomina **T_m** y constituye el principal criterio para comparar la actividad de los catalizadores en los ensayos de combustión.

3.4.1-2 Caracterización termogravimétrica de los catalizadores (muestra sin NH).

Se colocan ~ 7 mg del sólido en el canastillo de la termobalanza y se siguen los pasos del 4 al 6 descritos en la sección 3.4.1-1.

3.4.2 Ensayos de combustión en reactor de lecho fijo.

En Anexo N°4 se presenta el sistema experimental utilizado para los ensayos de combustión del NH en un reactor de lecho fijo. Este sistema consta de un sistema de alimentación de gases a través de válvulas de control másico. Los gases después de pasar por el reactor se introducen en un analizador no dispersivo infra rojo (NDIR, Horiba) que determina las concentraciones volumétricas instantáneas de CO y CO₂. Posteriormente estos gases pasan a través de un analizador quimiluminiscente de NO/NO_x (CLA 230, Horiba).

Los procedimientos seguidos para los dos tipos de ensayos realizados en el reactor de lecho fijo se describen a continuación.

3.4.2-1 Oxidación térmica programada (TPO).

1. Se pesan 10 mg de NH, 40 mg de catalizador (diámetro de partículas 106 - 250 μm) y 800 mg de partículas de inerte (cuarzo: área superficial BET < 0.01 m²/g, diámetro de partículas 250 - 500 μm), obteniéndose una mezcla con razones en peso de catalizador:NH = 4:1 y de inerte:NH = 80:1. El inerte (cuarzo) ayuda a evacuar calor producido en la reacción exotérmica de combustión del NH, evitando los arranques térmicos del sistema y reduce las caídas de presión a través del lecho.
2. El contacto entre el NH y el catalizador se realiza de dos formas: i) contacto íntimo: la mezcla NH - catalizador se macera durante 5 minutos en un mortero de ágata. Posteriormente se añade el inerte y se agita manualmente hasta observar

homogeneidad, ii) contacto pobre: la mezcla NH + catalizador + inerte se agita manualmente en frasco de vidrio hasta observar homogeneidad.

3. Se coloca la mezcla en el reactor de cuarzo (diámetro interno = 14 mm), entre dos pedazos de lana de cuarzo, formando un lecho de 10 mm de alto y 14 mm de diámetro.
4. Calentamiento continuo a 10 K/min en flujo de 800 ml/min de mezcla de gases seleccionados. Los gases se alimentan a través de válvulas de control de flujo másico.
5. El flujo de gases a la salida del reactor es medido por un flujómetro digital OMEGA (0 - 5 L/min) y se introducen en un analizador Infra-rojo No dispersivo (NDIR) (HORIBA), previamente calibrado, que mide concentraciones volumétricas (ppm) de CO y CO₂.
6. Los gases provenientes del analizador NDIR se introducen en un analizador por quimiluminiscencia de NO/NO_x (HORIBA).
7. Se captura de forma continua datos de tiempo, temperatura y concentraciones volumétricas de CO/CO₂ y NO/NO_x.

3.4.2-1 Ensayos Isotérmicos

Se siguen los pasos 1 - 3 del procedimiento anterior (Ensayos TPO).

4. Se calienta el reactor en atmósfera inerte (N₂ ó He) hasta la temperatura deseada y se mantiene la muestra a esta temperatura durante 15 minutos para asegurar una temperatura constante en el lecho.
5. Se sustituye el gas inerte por el gas reactivo deseado, manteniendo la temperatura constante hasta lograr conversiones cercanas al 100%.
6. Se eleva la temperatura del reactor mediante un calentamiento continuo a 10°C/min. hasta 700°C para garantizar la combustión de todo el NH.
7. Se captura de forma continua datos de tiempo, temperatura y concentraciones volumétricas de CO/CO₂ y NO/NO_x.

Para la reacción no catalizada, tanto en ensayos TPO como isotérmicos, se sigue exactamente el mismo procedimiento descrito arriba, con la única diferencia que sólo se coloca en el reactor el NH y el inerte. Se excluye el paso 2 del procedimiento anterior.

En el Anexo N°5 se presenta el procedimiento de cálculo utilizado para convertir los datos obtenidos de los ensayos TPO e isotérmicos en valores de conversión y velocidades de reacción en función del tiempo y la temperatura.

En el Anexo N°6 se muestran los ensayos de reproducibilidad para ensayos de actividad catalítica TGA y TPO.



4. Catalizadores basados en mezclas CaO-MgO

4.1 Introducción

Los antecedentes bibliográficos hacen suponer que las mezclas CaO-MgO serán catalizadores activos para la combustión del hollín y del negro de humo como sustancia modelo de éste. Resulta importante entonces determinar la composición ó la razón CaO/MgO de la mezcla con mejores propiedades catalíticas.

Además, la preparación de las mezclas CaO-MgO por diferentes métodos debe generar niveles distintos de interacción entre el calcio y el magnesio, aspecto clave en la sinergia observada durante la gasificación de naftaleno (sustancia modelo de alquitranes) [31,32].

En este capítulo se estudia y compara la actividad catalítica en la combustión de NH de mezclas CaO-MgO con diferentes razones CaO/MgO. Estas mezclas son preparadas por tres métodos distintos: mezclado físico, impregnación y sol-gel (ver detalles de preparación en sección 3.1).

4.2 Resultados

4.2.1. Efecto del porcentaje de CaO en mezclas CaO-MgO.

Se realizan ensayos de combustión catalítica de NH en termobalanza y en un reactor de lecho fijo, en presencia de los óxidos puros (MgO y CaO) y de mezclas CaO-MgO con 10, 20 y 50% de CaO preparadas por impregnación (10I, 20I y 50I). Más detalles sobre los métodos de preparación de los catalizadores, su nomenclatura y el procedimiento experimental utilizado en los ensayos de combustión aparecen en las secciones 3.1 y 3.4.

Los catalizadores son caracterizados mediante ensayos termogravimétricos en ausencia de NH, área BET, XPS y ensayos DRIFTS acoplados con espectroscopía másica.

Actividad catalítica

Ensayos Termogravimétricos (TGA): En la Figura 4.1[A] y [B] se muestran las curvas de velocidad de pérdida de peso en función de la temperatura, correspondientes a ensayos TGA de combustión de NH.

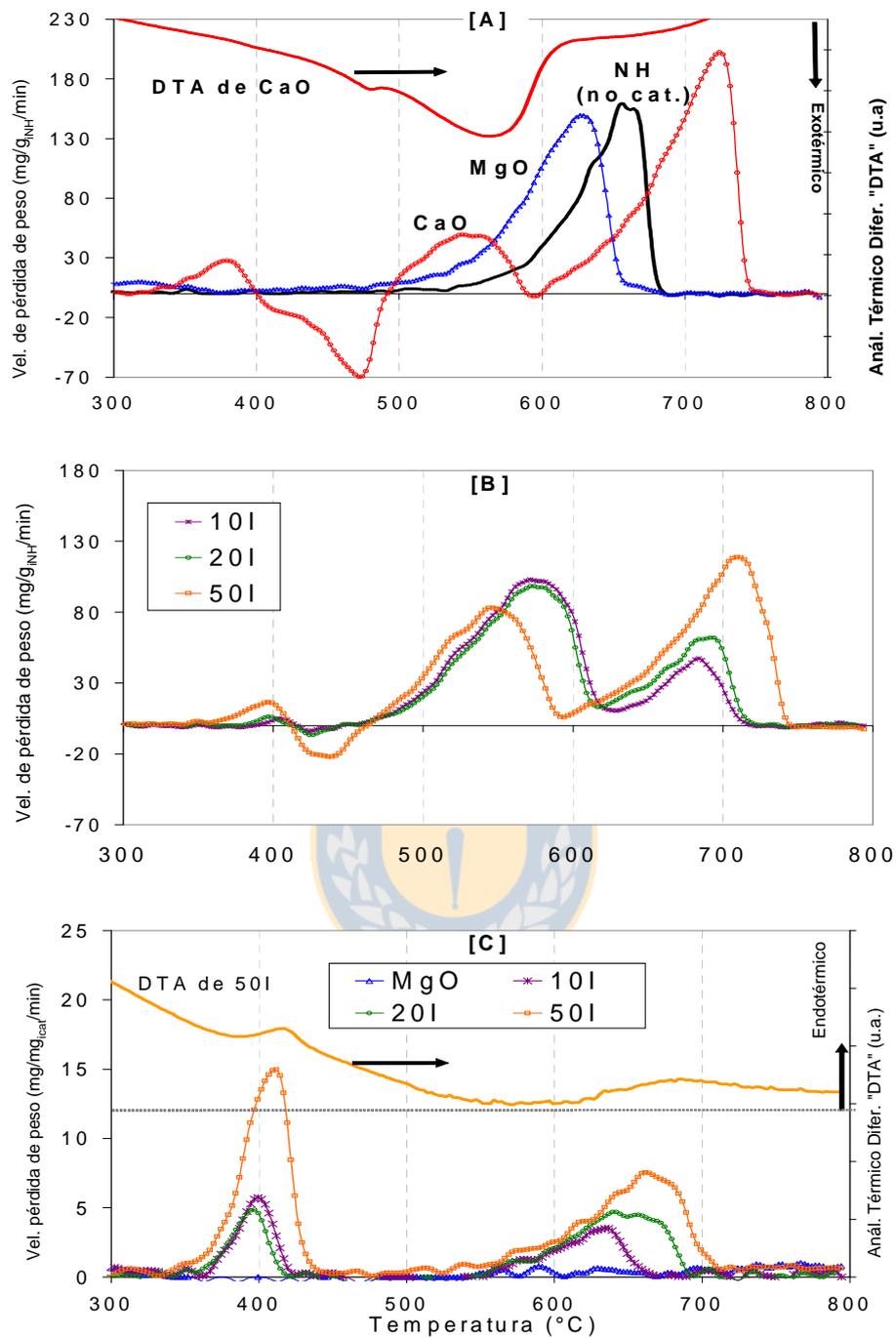


Figura 4.1. Ensayos TGA. [A] Reacción de combustión no catalizada y catalizada con los óxidos puros CaO y MgO. Curva DTA para el catalizador CaO. [B] Combustión catalizada con mezclas CaO-MgO, preparadas por impregnación: 10I, 20I y 50I. [C] Calentamiento de catalizadores en ausencia de negro de humo "Experimentos blancos". Curva DTA para el catalizador 50I. Flujo de aire: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

Las curvas de la Figura 4.1[A] y [B] han sido normalizadas por la masa inicial de NH, presente al inicio de cada ensayo. De esta forma, el área bajo cada curva, asociada sólo a consumo de NH, debe ser igual al área bajo la curva de la reacción no catalizada. Las zonas positivas (valor positivo de la ordenada) en cada curva, representan pérdidas de peso durante el ensayo, mientras que las zonas negativas son aumentos de peso observados durante el experimento.

La Figura 4.1 [C] representa los ensayos TGA de catalizador solo (sin NH) en idénticas condiciones de operación (flujo y velocidad de calentamiento), para poder discernir entre las pérdidas de peso asociadas a la combustión del NH y las relacionadas con fenómenos de desorción y descomposición del propio catalizador.

En la Figura 4.1 [A] se observa que la oxidación no catalizada del NH comienza sobre los 500°C con el pico de máxima velocidad de combustión a 657°C, mientras que el MgO muestra una baja actividad catalítica, ya que sólo desplaza ligeramente ($\approx 30^\circ\text{C}$) el pico de combustión del NH.

En la Figura 4.1[C], correspondiente al calentamiento de los catalizadores en ausencia de NH, se evidencia que las mezclas CaO-MgO presentan dos zonas de pérdida de peso, una alrededor de los 400°C y la otra entre 600 y 700°C. Ambos procesos corresponden a fenómenos de desorción, que generalmente son endotérmicos, como se puede comprobar a través de la curva DTA para el catalizador 50-I que se representa en la Figura 4.1[C].

De esta forma, el pico entre 500 y 600°C observado en las Figuras 4.1 [A] y [B] se asocia con la combustión del NH y la temperatura a la cual se encuentra su máximo, se identifica como **T_m**.

Además, el pico exotérmico de la curva DTA, correspondiente a la combustión catalizada con CaO (Figura 4.1[A]), es propio de reacciones de combustión y aparece en la misma zona de temperatura (500-600°C) que el pico de pérdida de peso asociado al consumo de NH.

A medida que aumenta el contenido de CaO en la mezcla, se observa un desplazamiento del pico a 500-600°C hacia menores temperaturas, lo que se asocia con una disminución en el valor de **T_m** ($\text{MgO} > 10\text{I} \approx 20\text{I} > 50\text{I} \approx \text{CaO}$) y por lo tanto con un aumento de la actividad catalítica. Sin embargo, la actividad observada para el CaO sólo fue ligeramente superior a

la del catalizador con 50% de CaO (50I), lo que sugiere que el incremento de actividad no fue proporcional al aumento en la composición de CaO en la mezcla.

Por otra parte, en la Figura 4.1[C] se observa que a medida que aumenta el contenido de CaO en la mezcla, se hacen mayores las pérdidas de peso del catalizador, tanto a los 400°C como por encima de los 600°C.

En las reacciones de combustión catalizada (Figuras 4.1[A]y[B]), la razón de área bajo la curva entre el picos >600°C y el observado a 400°C es siempre mayor que esta misma razón, en los ensayos TGA de los catalizadores sin NH (Figura 4.1[C]). Además, los picos >600°C están más desplazados hacia mayores temperaturas en los ensayos de combustión. Esto sugiere que la reacción de combustión del NH afecta la cantidad y estabilidad de los compuestos que el catalizador desorbe sobre los 600°C.

Para esclarecer este comportamiento se realizó un ensayo termogravimétrico especialmente diseñado para evaluar el efecto de la presencia de CO₂, que se genera durante la reacción de combustión de NH, sobre el comportamiento del catalizador. Aproximadamente 7 mg de catalizador 20-I fueron colocados en el canastillo de la termobalanza y se procedió al calentamiento continuo hasta 700°C en 180 ml/min de aire para eliminar los compuestos adsorbidos. A continuación se dejó enfriar la muestra y nuevamente se procedió al calentamiento a 10°C/min hasta 800°C, pero ahora sustituyendo el aire por una mezcla de 3%CO₂/N₂. Los resultados de este ensayo se presentan en la Figura 4.2, donde se incluye la curva de calentamiento de la muestra en aire para facilitar la comparación.

En la Figura 4.2 se observa que en presencia de CO₂ el catalizador comienza la adsorción de este gas por encima de los 350°C, lo que explica el aumento de peso de la muestra (zonas negativas). Este aumento de peso se detiene entre 450 y 500°C, pero a partir de esta temperatura, comienza nuevamente la adsorción de CO₂, ahora de manera más intensa, alcanzando una máxima velocidad de adsorción alrededor de los 600°C. A partir de esta temperatura, el catalizador comienza la pérdida de peso hasta desorber todo el CO₂ a los 780°C.

El pico de máxima velocidad de pérdida de peso para el calentamiento de la muestra en aire se observa alrededor de los 650°C, mientras que en presencia de 3% de CO₂/N₂, este pico se desplaza hacia mayores temperaturas aproximadamente en 100°C.

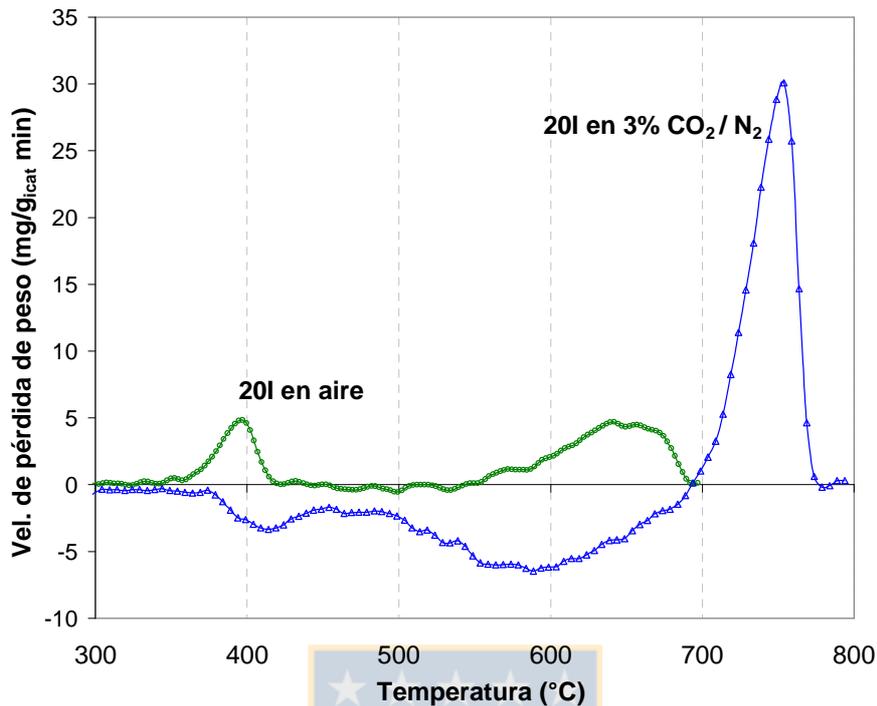


Figura 4.2. Ensayos TGA al catalizador 20-I, sin presencia de negro de humo, en aire hasta 700°C y en mezcla gaseosa de 3%CO₂/N₂ hasta 800°C. Flujo de gases: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

Con el objetivo de profundizar en el comportamiento de las mezclas CaO-MgO y sus diferencias respecto a los óxidos puros que la componen, se desarrolló un estudio de caracterización más detallado de tres catalizadores: CaO, MgO y la mezcla 50-I, que contiene 50% de CaO y 50% de MgO. Este estudio incluye ensayos de actividad catalítica en un reactor de lecho fijo y caracterización de estas muestras por técnicas de superficie como XPS y DRIFTS.

4.2.1-1 Mezcla 50-I respecto a los óxidos puros CaO y MgO.

Actividad catalítica

Ensayos TPO: La Figura 4.3 muestra los resultados de los ensayos TPO, a través de las curvas de concentración de CO y CO₂ en función de la temperatura. Para comparar la actividad catalítica se utiliza el valor de **T_m**, que representa la temperatura correspondiente

a la máxima velocidad de reacción del negro de humo (picos de CO₂ y CO). Un menor valor de **T_m** se asocia a una mayor actividad catalítica.

La Tabla 4.1 resume los valores de **T_m** y las razones totales CO₂/CO calculadas mediante el área bajo las curvas de la Figura 4.3, lo que permite evaluar la selectividad hacia la generación de CO₂ y por consiguiente hacia la reacción de oxidación completa.

Tabla 4.1 Temperatura de máxima velocidad de reacción (**T_m**) y razones CO₂/CO en los ensayos de actividad catalítica TPO (Figura 4.3).

Catalizador	T _m (°C)	Razón molar CO ₂ /CO
NH (Reacción no catalizada)	679	1.0
MgO	656	1.7
CaO	561	8.4
50I	563	8.3

La reacción no catalizada de NH comienza alrededor de los 500°C, pero tiene su máxima velocidad de reacción por encima de los 650°C (Fig 4.3(A)). Por su parte, la razón molar CO₂/CO es igual a la unidad, es decir, durante la reacción de combustión no catalizada se produce prácticamente la misma cantidad de CO que de CO₂.

La actividad catalítica del MgO es muy limitada (Fig 4.3[B]), lo que coincide con lo observado en los ensayos TGA y lo encontrado por otros autores [25,27]. Sin embargo, la presencia de este catalizador mejora la selectividad hacia el CO₂ (respecto a la reacción no catalizada), en un 13% aproximadamente (Tabla 4.1).

La incorporación de CaO desplaza en casi 100°C el valor de **T_m** hacia menores temperaturas, respecto al MgO (Fig 4.3[C]), lo que significa un importante aumento de la actividad catalítica. También se observa un incremento de la razón CO₂/CO (Tabla 4.1) y un segundo pico de CO₂ por encima de los 600°C que no va acompañado de generación de CO.

El catalizador 50I (Fig. 4.3[D]) mostró un comportamiento similar al CaO en cuanto a actividad catalítica (valor de **T_m**) y razón molar CO₂/CO (Tabla 4.1). También para este catalizador se observa un doble pico de CO₂, pero el área bajo la curva del segundo pico en el ensayo con 50I es menor que en el caso del CaO (Fig 4.3 (C) y (D)).

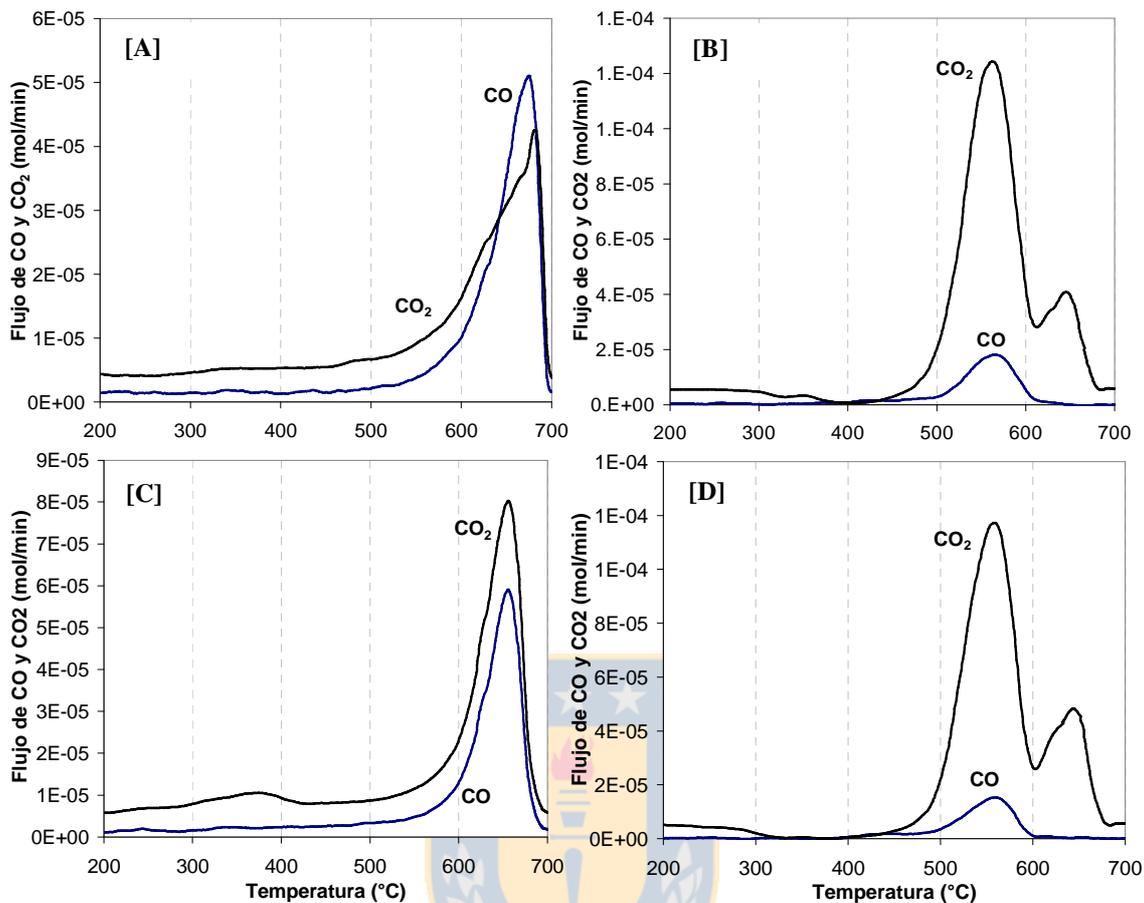


Figura 4.3. Ensayos de Oxidación Térmica Programada (TPO). Velocidad. Cal.: 10°C/min; Gases: 800ml/min de mezcla Aire+He con 10%O₂/(N₂+He). [A] Reacción no catalizada de NH, [B] catalizada con 50I, [C] catalizada con MgO, (D) catalizada con CaO.

En los ensayos TGA de actividad catalítica para el MgO (Figura 4.1 [A]) se observa una ligera pérdida de peso alrededor de los 300°C que se atribuye a descomposición de grupos superficiales hidroxilos y carbonatos de baja estabilidad que se formaron a temperatura ambiente durante la exposición a la atmósfera [31,32,67].

Las curvas TGA para el CaO y el 50I (Figura 4.1) muestran también una pérdida de peso en 350 - 400°C, mayor para el CaO, que se atribuye a descomposición de grupos hidroxilos y carboxílicos superficiales [31,32,67]. Estos compuestos se forman por el contacto de los catalizadores con el CO₂ atmosférico, producto de la conocida tendencia a la carbonatación del CaO [20,31,32,35]. Sobre los 400°C se observa una zona de aumento de peso de la muestra (zona negativa) que fue más intensa para el CaO (Figura 4.1[A] y [B]). Con el

continuo aumento de la temperatura, se observa una zona de pérdida de peso entre 500 y 600°C, más intensa para el catalizador 50I y otra zona alrededor de los 700°C que resultó mucho más intensa en el caso del CaO (Figura 4.1[A] y [B]).

En la Tabla 4.2 se resumen los valores de temperaturas correspondientes a cada pico observado en los ensayos TGA de combustión (Figura 4.1[A] y[B]) y las masas asociadas a cada pico, calculadas a partir del área bajo las curvas. La masa total de NH consumida en la reacción no catalizada ($M_1 = 1.455$ mg) es ligeramente menor a la inicialmente presente en los experimentos, lo que se debe al contenido de cenizas del NH y al error asociado a la determinación del área bajo la curva. Las diferencias observadas entre las temperaturas de máxima velocidad de reacción de la Tabla 4.2 (TGA) y la Tabla 4.1 (TPO) se deben a las distintas calibraciones de las termocuplas de cada equipo. No obstante, estas diferencias en ningún caso superan el 5% y la tendencia se conserva para todos los ensayos.

La masa asociada al pico de combustión con MgO (Pico N°2) fue un 12% mayor que la de la reacción no catalizada, mientras que para los ensayos con CaO y 50I, la masa asociada a la descomposición alrededor de 400°C (Pico N°1) del CaO es prácticamente el doble de la pérdida de peso observada para el 50I en esta zona, lo que indica una relación directa entre la composición CaO en el catalizador y la presencia de grupos hidroxilos y carboxílicos en la superficie de éste.

Tabla 4.2 Temperatura de cada pico observado ($T_{\#}$) y masas asociadas correspondientes ($M_{\#}$). Ensayos TGA (Figura 4.1[A] y [B]).

Sample	Pico N°1		Pico N°2		Pico N°3		Pico N°4	
	T_1 (°C)	M_1 (mg)	T_2 (°C)	M_2 (mg)	T_3 (°C)	M_3 (mg)	T_4 (°C)	M_4 (mg)
NH (no cat)	657	1.455	-	-	-	-	-	-
MgO	317	0.183	627	1.639	-	-	-	-
CaO	380	0.165	474	0.443	545	0.470	724	1.892
50I	397	0.086	437	0.107	546	0.891	710	1.242

Al comparar los picos de aumento de peso (Figura 4.1 [A]y[B]) para CaO y 50I (Picos N°2, zonas negativas), se ve que el incremento de masa fue cuatro veces mayor cuando la reacción es catalizada con CaO, lo que confirma la directa relación entre el contenido de

CaO en el catalizador y su tendencia a la carbonatación. Las temperaturas correspondientes al Pico N°3 para el CaO y el 50I son similares (545 y 546 °C, respectivamente), lo que se asocia a una actividad catalítica similar. Sin embargo, la pérdida de peso (asociada a consumo de NH) en esta zona fue mayor para el 50I (0.891 mg > 0.470 mg). Finalmente, la pérdida de peso observada a partir de los 600°C (Pico N°4) fue mayor para la reacción catalizada con CaO (1.892 mg), indicando que el contenido y formación de carbonatos más estables es superior para el catalizador con mayor composición de CaO.

Area superficial BET y análisis XPS

En la Tabla 4.3 se observa que el área superficial BET de los catalizadores sin potasio disminuye con el aumento del contenido de CaO, es decir, MgO > 50-I > CaO. Este resultado se corresponde con lo observado por Alarcón y col. [32].

La Tabla 4.3 muestra también la caracterización superficial por XPS de los catalizadores antes de ser utilizados en la reacción de combustión (frescos) y se incluye la caracterización XPS del catalizador 50-I (usado), después de su uso en la reacción de oxidación catalítica de NH en el reactor de lecho fijo (ensayo TPO).

Para los catalizadores frescos, el contenido superficial de carbono asociado a carbonatos (Energía de enlace del C1s \approx 290 eV) es mayor a medida que crece el contenido de calcio en las muestras, observándose el mayor porcentaje atómico de carbonatos para el CaO puro (Tabla 4.3).

Respecto a la concentración superficial de oxígeno en la forma de O²⁻, para el MgO se observa un porcentaje atómico superficial de 12.3%, mientras que en los catalizadores CaO y 50I no se observó O²⁻.

La energía de enlace del Mg2s en el MgO (88.4 eV) es ligeramente menor que en la mezcla 50I (88.9 eV), mientras que las energías de enlace asociada al Ca2s en el CaO y en la mezcla 50-I son casi idénticas (438.4 y 438.5 eV, respectivamente). Por su parte, la razón atómica Ca/Mg superficial (XPS) para el catalizador 50I (0.57) resultó menor a la razón atómica Ca/Mg "bulk" (0.72), que se calcula a partir de la razón másica (CaO/MgO = 1) presente en el catalizador.

Tabla 4.3 Caracterización superficial: XPS y área BET.

Catalizador	MgO (fresco)	CaO (fresco)	50-I (fresco)	50-I (usado)
Mg 2s (% at.) ^a	28.37	-	12.12	6.67
Mg 2s (E.E.) ^b	88.4	-	88.9	89.2
Ca 2s (% at.)	-	12.6	6.87	6.06
Ca 2s (E.E.)	-	438.4	438.5	439.1
Ca/Mg	-	-	0.57	0.91
C1s (CO ₃ ⁻²) (E.E.)	290	289.4	289.3	289.3
C1s (CO ₃ ⁻²) (% at.)	5.78	12.2	9.71	6.07
(CO ₃ ⁻²)/ Mg	0.20	-	0.80	0.91
(CO ₃ ⁻²)/ Ca	-	0.97	1.41	1.00
O ²⁻ (% at.)	12.3	0	0	0
O ²⁻ /Mg	0.43	-	0	0
Área BET (m ² /g)	61.7	37.0	42.5	n.d.

^a % at.: Porcentaje atómico

^b E.E.: Energía de enlace (eV)

Algunos cambios superficiales pueden observarse en el catalizador 50I si se compara su caracterización por XPS antes y después de ser usado en la reacción de combustión catalítica del NH en el reactor de lecho fijo (Tabla 4.3). Se observa que el contenido superficial de carbonatos (C1s (CO₃⁻²) (% at.)) y la concentración superficial de Mg2s (Mg2s (% at.)) se reducen después de la reacción. Además, las energías de enlace asociadas al Ca2s y al Mg2s son mayores en el catalizador usado. También aumenta la razón Ca/Mg con respecto al catalizador fresco, llegando a superar el valor calculado de la razón "bulk" (0.91 > 0.72).

DRIFTS durante reacción de combustión "in situ".

Los ensayos DRIFTS de las reacciones de combustión catalítica "in situ" de NH con los tres catalizadores, se muestran en las Figuras 4.4 - 4.6 [A] y [B], mientras que la Tabla 4.4 resume las especies asociadas a cada banda IR.

En los espectros a temperatura ambiente se observan bandas similares para todos los catalizadores en la región de 1300-1600 cm^{-1} , que corresponden a diferentes especies de carbonatos formados debido al carácter básico de las muestras y su afinidad por el CO_2 ambiental [31,32,67]. La banda ancha a 2800-3600 cm^{-1} y el hombro a 1645 cm^{-1} son propios de agua absorbida y resultaron más intensos en presencia de MgO, mientras que las bandas en la región entre 3600-3750 cm^{-1} se asocian a los diferentes tipos de grupos hidroxilos superficiales. Además, se observa en todas las muestras una banda ancha en la región 1100 - 1200 cm^{-1} , con su máximo desplazado hacia una mayor frecuencia según el orden: $\text{MgO} > \text{CaO} > 50\text{-I}$.

Para la reacción "in situ" con MgO (Figura 4.4 [A]) a 300°C se observa la banda a 3585 cm^{-1} que se asocia a grupos carboxílicos y la intensa banda a 920 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones del óxido en la matriz sólida.

La pequeña banda que aparece a 3730 cm^{-1} a partir de 400°C, corresponde a OH^- tipo I, de marcado carácter nucleofílico, que a menores temperaturas se encuentra enmascarada por la banda ancha de agua absorbida. También a partir de 400°C disminuyen en intensidad las bandas de carbonatos unidentados (1410-1540 cm^{-1}) y la banda a 1080 cm^{-1} se desplaza hasta 1035 cm^{-1} . Las bandas a 1200 y 920 cm^{-1} no sufren cambios durante todo el ensayo.

Por su parte, la espectroscopía másica de los gases provenientes de la celda DRIFTS (Figura 4.4 [B]) muestra presencia de agua alrededor de los 300°C y un pico de CO_2 . Un segundo aumento de la concentración de CO_2 sobre los 450°C indica el inicio de la reacción de combustión del NH.

En la reacción "in situ" con CaO (Figura 4.5 [A]) a temperatura ambiente, se observan las bandas asociadas a grupos OH^- tipo II (3695 cm^{-1}) y tipo III (3633 cm^{-1}). La primera en forma de un pequeño hombro y la segunda una intensa banda que, junto a la banda a 3540 cm^{-1} , comienzan a desaparecer sobre los 400°C.

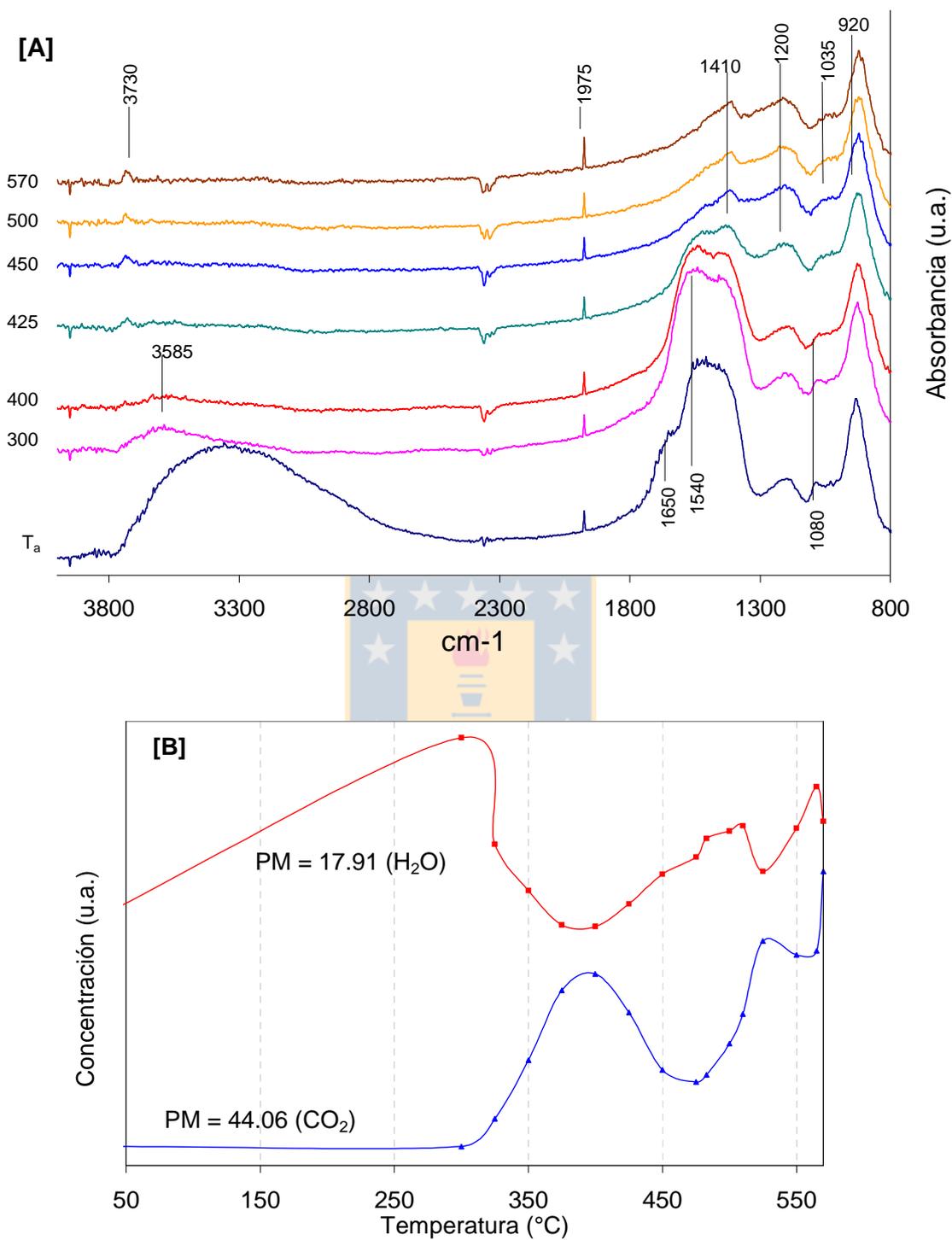


Figura 4.4. Ensayos DRIFTS de la reacción "in situ" de combustión catalítica de NH con MgO. [A] Espectros DRIFTS, [B] Espectroscopía másica de los gases de reacción.

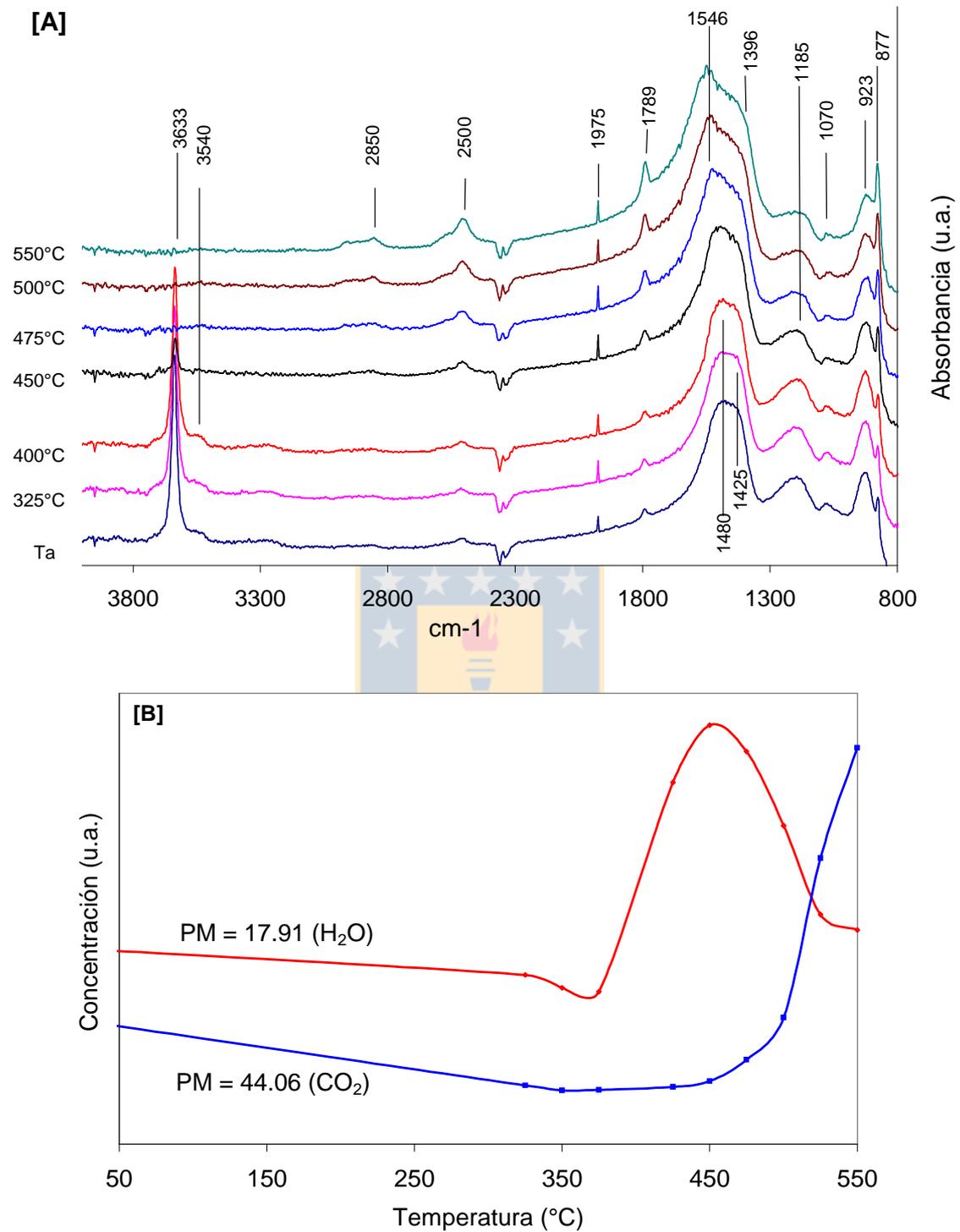


Figura 4.5. Ensayos DRIFTS de la reacción "in situ" de combustión catalítica de NH con catalizador CaO. [A] Espectros DRIFTS, [B] Espectroscopía másica.

La banda a 3633 cm^{-1} deja de observarse definitivamente a los 500°C . También sobre los 400°C comienza el ensanchamiento de la banda entre $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, indicando la formación de carbonatos bidentados [31]. Se observa una banda a 877 cm^{-1} , que no se observó en el ensayo con MgO , que se asocia a carbonatos de calcio (calcita) [68] y que aumenta su intensidad a partir de los 400°C . También se observan las bandas a 923 cm^{-1} (óxido en el sólido), 1787 cm^{-1} (carbonatos tipo puente) y 1070 cm^{-1} (carbonatos unidentados), presentes a temperatura ambiente y que se mantienen sobre los 550°C . Un conjunto de bandas en la región $2800\text{ - }2900\text{ cm}^{-1}$ pueden asociarse a especies de aldehídos y formiatos, y se intensifican con el aumento de la temperatura. La banda a 2500 cm^{-1} puede asociarse tanto a CO_2 linealmente adsorbido como a grupos carboxílicos con H-puente.

A su vez, las curvas de espectroscopía másica (Figura 4.5 [B]) evidencian la liberación de agua y CO_2 por encima de los 350°C , con un pico intenso para el agua alrededor de los 450°C . La concentración de CO_2 aumenta levemente entre los 350 y 450°C y a partir de esta temperatura, se eleva bruscamente, indicando el inicio y desarrollo de la reacción de combustión de NH .

La Figura 4.6 [A] muestra los espectros DRIFTS para la reacción "in situ" con la mezcla 50-I. Las bandas a 1789 (carbonatos tipo puente), 1070 cm^{-1} (carbonatos unidentados), hombro a 920 cm^{-1} (óxido) y 877 cm^{-1} (calcita) se observan en todo el rango de temperaturas analizado.

Entre 400 y 450°C desaparece completamente la intensa banda a 3633 cm^{-1} (grupos OH^-), mientras que los OH^- tipo II (3693 cm^{-1}) de banda intensa a temperatura ambiente, prácticamente ya no se observan a 350°C . La banda asociada a las diferentes especies de carbonatos ($1400\text{ - }1600\text{ cm}^{-1}$) aumenta ligeramente su ancho por encima de los 450°C . Al igual que en la muestra CaO , se observan las bandas alrededor de 2500 , 2800 y 2900 , que se asocian a las diferentes especies de grupos carboxílicos, formiatos y aldehídos, respectivamente.

La espectroscopía de masas para el ensayo con 50I (figura 4.6 [B]) muestra picos de agua entre 300 y 500°C , zona de temperatura que coincide con la desaparición de las bandas asociadas a grupos OH observada en los ensayos DRIFTS. Sobre los 450°C la curva de CO_2 aumenta violentamente, indicando el desarrollo de la reacción de combustión del NH .

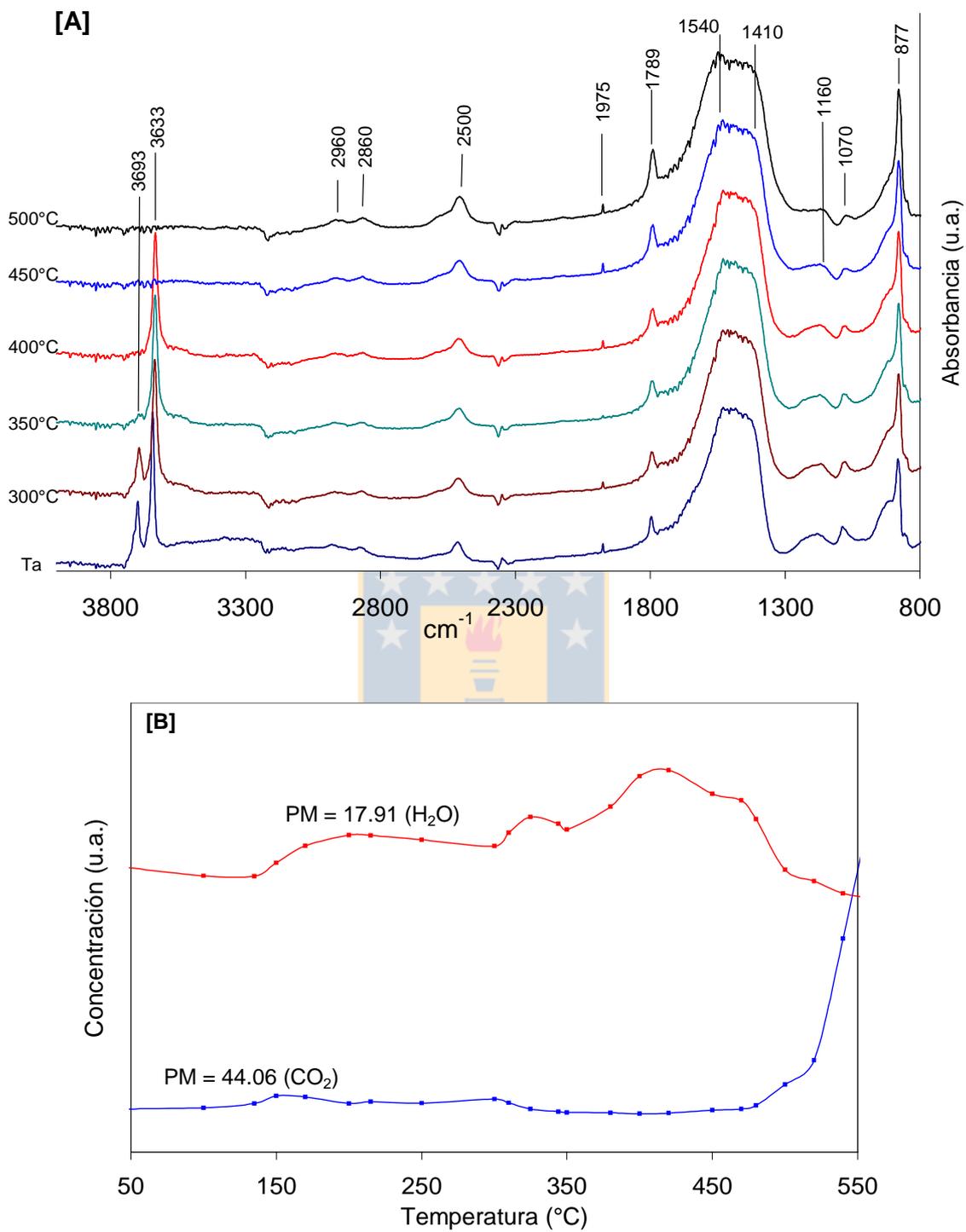


Figura 4.6. Ensayos DRIFTS de la reacción "in situ" de combustión catalítica de NH con catalizador 50I. [A] Espectros DRIFTS, [B] Espectroscopía másica.

Es importante señalar que el aumento de intensidad de las bandas en los experimentos DRIFTS, por encima de los 400°C en todos los experimentos descritos arriba, debe ser observado con cautela, toda vez que con el inicio de la reacción "in situ" de combustión de NH, la muestra se hace más clara y por lo tanto mejora la señal del espectro capturado, lo que no implica necesariamente un aumento en la concentración de la especie asociada. Sin embargo, una disminución en la intensidad de las bandas, sí puede ser interpretada como desaparición del compuesto superficial correspondiente.

Tabla 4.4 Asignación de bandas IR para los ensayos DRIFTS.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Especies	Referencia
3750 – 3630	Grupos OH	[69]
3600 – 2800	Agua adsorbida	[31,32]
3650 – 3500	v(OH) grupos carboxílicos	[32]
3000 – 2900	v(CH) grupos aldehídicos	[32]
2840, 2811, 2750	Diferentes especies de formiatos	[31,32]
2700 – 2500	v(CO) grupos carboxílicos con H-puente	[31]
2500 – 2250	CO ₂ linealmente adsorbido	[67]
1789 – 1760, 1035	Carbonatos tipo puente	[31]
1760 - 1700	v(CO) grupos carboxílicos v(CO) grupos aldehídicos	[32]
1630 – 1660 (hombro)	Agua adsorbida Bicarbonatos	[31] [67]
~1600, ~1300	Carbonatos bidentados	[31,32]
1540 – 1480, 1410, 1070	Carbonatos unidentados	[31,67]
~ 1220, ~ 3600	Bicarbonatos	[67,69]
1150 – 1259	Carbonatos tipo puente	[67]
1122 – 1107	SOCs*	[68,70]
930 – 920	Vibraciones del óxido en la red	[67]
880 – 870	Carbonato de calcio (calcita)	[70]

* Complejos superficiales oxigenados.

4.2.2 Efecto del método de preparación de las mezclas CaO-MgO.

Se compara la actividad en la combustión de NH de tres catalizadores con igual razón CaO/MgO ($R_p = 20/80$), preparados por tres métodos distintos: mezclado físico (20PM), impregnación (20I) y sol-gel (20SG). Más detalles sobre los métodos de preparación de los catalizadores y su nomenclatura se presentan en la sección 3.1 de esta tesis.

Los tres catalizadores son caracterizados mediante FTIR, área BET, TEM y XRD con el objetivo de explicar el comportamiento observado.

Actividad catalítica

En la Figura 4.7 se presentan las curvas de velocidad de pérdida de peso en función de la temperatura, correspondientes a los ensayos TGA con los tres catalizadores y la reacción no catalizada.

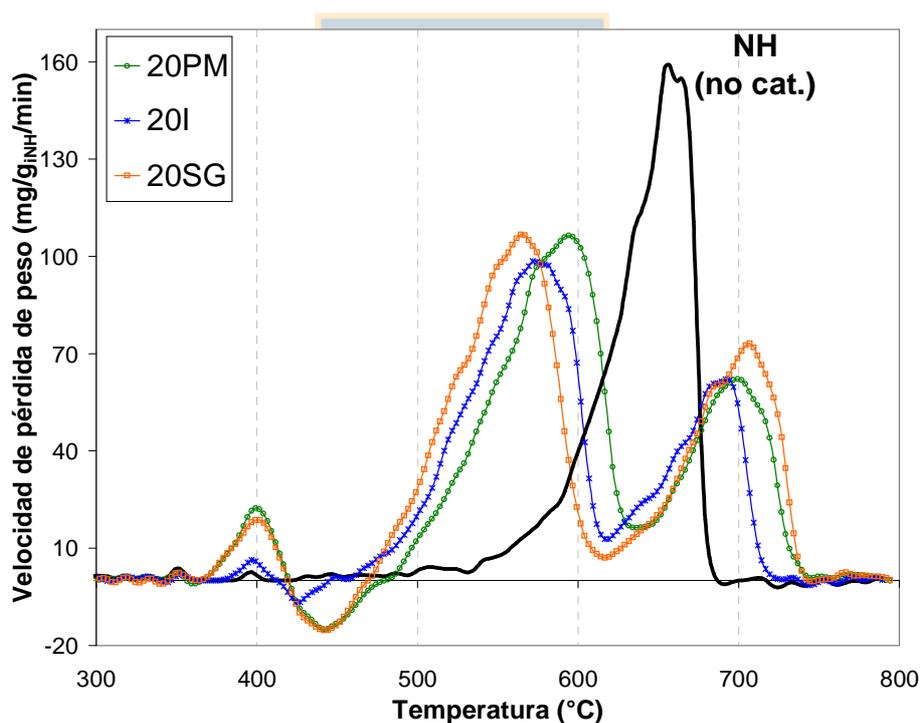


Figura 4.7. Ensayos TGA de combustión catalítica con mezclas CaO-MgO de igual razón $R_p = 20/80$, preparadas por mezclado físico (20PM), impregnación (20I) y sol-gel (20SG). Flujo de aire: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

Los tres catalizadores mostraron similar comportamiento durante los ensayos termogravimétricos de actividad catalítica (Figura 4.7), con diferencias pequeñas entre los valores de **T_m** (Tabla 4.5). La actividad del catalizador preparado por sol-gel resultó ligeramente superior (menor valor de **T_m**), seguido por el 20I, mientras que el catalizador preparado por mezclado físico fue el menos activo de los tres (Figura 4.7 y Tabla 4.5).

Tabla 4.5 Temperatura de máxima velocidad de combustión de NH (**T_m**) y superficies específicas (BET) para tres catalizadores con similar razón CaO/MgO, preparados por diferentes métodos.

Catalizador	T_m (°C)	Area BET (m ² /g)
20PM	596	52.8
20I	574	26.9
20SG	567	20.4

El área superficial BET varió con el método de preparación. La mayor área se observó en el catalizador preparado por mezclado físico, mientras que el 20SG fue el catalizador de menor área superficial (Tabla 4.5).

Caracterización de los catalizadores

Microscopía electrónica de transmisión (TEM):

Se observaron diferencias en el tamaño de partículas para los tres catalizadores analizados mediante TEM (Figura 4.8).

La muestra preparada por mezclado físico tiene partículas más pequeñas, con tamaños cercanos a los 20 nm, mientras que las partículas de los catalizadores 20-I y 20-SG alcanzan tamaños entre 50 y 100 nm.

El catalizador 20I muestra partículas con contornos bien definidos, mientras que para el 20PM y 20SG se observa una mayor aglomeración de partículas y se hace más difícil determinar el contorno que las divide.

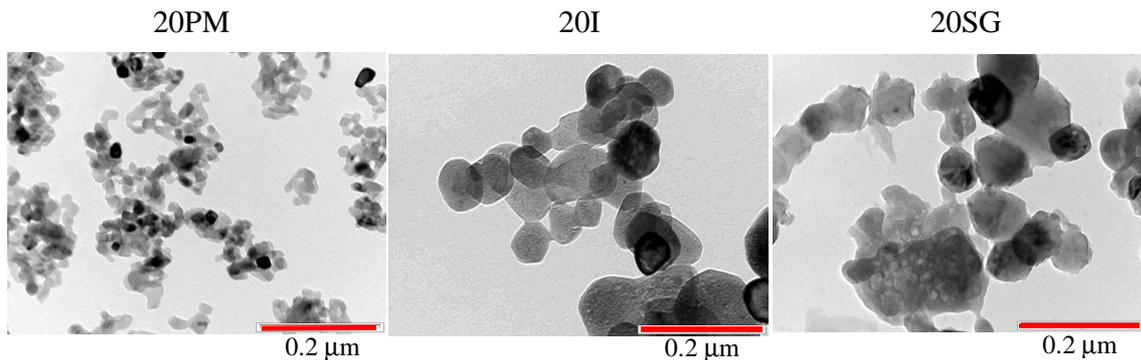


Figura 4.8. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de tres catalizadores con igual razón $\text{CaO/MgO} = 20/80$, preparados por mezclado físico (20PM), impregnación (20I) y sol-gel (20SG).

Difracción de rayos X (XRD):

Se prepararon cuidadosamente mezclas de cada catalizador con cuarzo puro, logrando muestras con 5% de cuarzo en cada caso, para intentar una comparación cualitativa y cuantitativa de los tres catalizadores, en cuanto a las fases cristalinas presentes. Estas muestras fueron analizadas por XRD para el intervalo 2θ de $25 - 55^\circ$ (Figura 4.9). Los difractogramas están normalizados con respecto a la intensidad del máximo pico asociado al cuarzo ($2\theta = 26.6^\circ$).

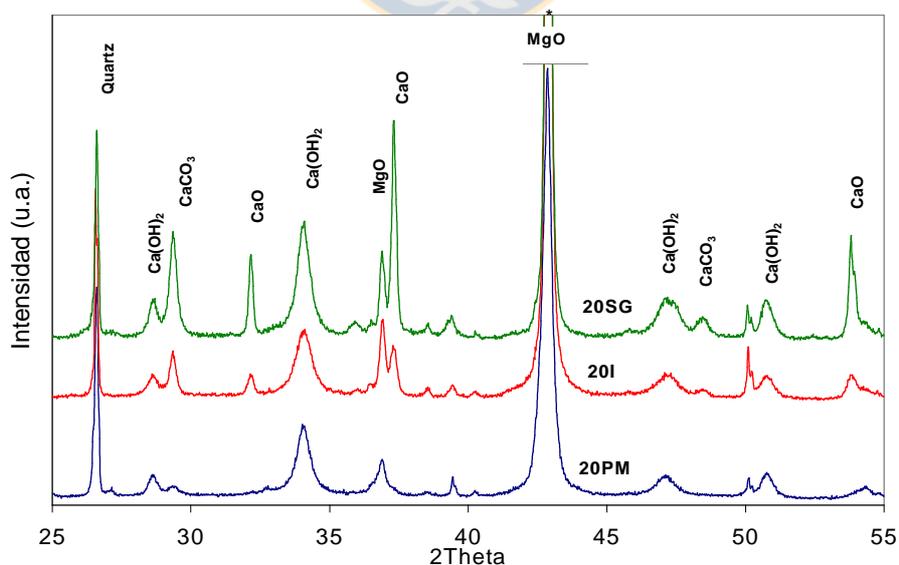


Figura 4.9. XRD de mezclas con igual razón $\text{CaO/MgO}=20/80$, preparadas por mezclado físico (20PM), impregnación (20I) y sol-gel (20SG).

Se observa que los tres catalizadores muestran presencia de fases cristalinas de CaO, MgO, así como hidróxido y carbonato de calcio.

Se compara la abundancia de fases cristalinas de CaO, CaCO₃ y Ca(OH)₂ en los tres catalizadores, calculando las razones entre los picos CaO (37.32°) / MgO (36.90°), CaCO₃ (29.32°) / MgO (36.96°) y Ca(OH)₂ (28.60°) / MgO (36.96°), respectivamente. Los valores de estas razones para los catalizadores caracterizados, aparecen resumidos en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Intensidades relativas de los picos asociados a CaO, CaCO₃ y Ca(OH)₂.

Catalizador	CaO/MgO	CaCO ₃ /MgO	Ca(OH) ₂ /MgO
20PM	0.263	0.288	0.583
20I	0.660	0.584	0.287
20SG	2.525	1.230	0.440

Se observa que la abundancia de fases cristalinas de CaO y CaCO₃ en los catalizadores siguen el orden: 20SG > 20I > 20PM cristalino (Tabla 4.6). Mientras que, con respecto a los cristales de hidróxido de calcio, el orden resulta: 20PM > 20SG > 20I.

Espectroscopía infra-rojo con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR, obtenidos para los tres catalizadores a temperatura ambiente, resultaron muy similares (Figura 4.10). En los tres catalizadores se observa la intensa banda a 3644 cm⁻¹, que se asocia a grupos OH enlazados a más de un átomo metálico [69], mientras que la banda ancha a 3460 cm⁻¹ corresponde a agua adsorbida. Sólo la muestra 20PM muestra un pequeño hombro a 3720 cm⁻¹, asociado a grupos OH tipo I.

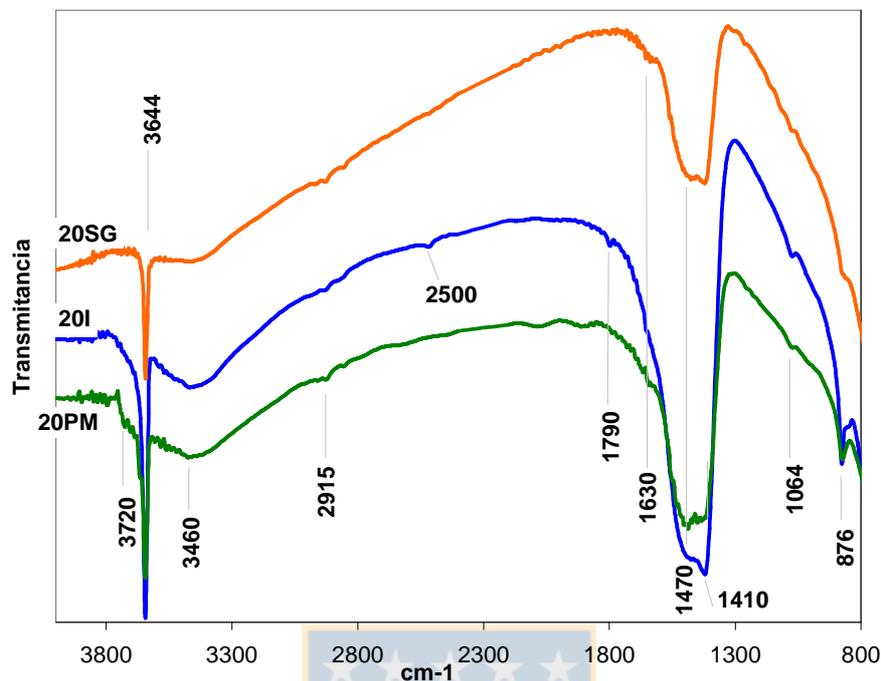


Figura 4.10. Espectros FTIR de los tres catalizadores con igual razón CaO/MgO = 20/80, preparados por mezclado físico (20PM), impregnación (20I) y sol-gel (20SG). Espectros a temperatura ambiente.

En la zona de frecuencias de 1300 a 1600 cm^{-1} se observan las vibraciones de los diversos tipos de carbonatos. Las bandas a 1410 y 1470 cm^{-1} son características de las tensiones simétricas y asimétricas del enlace OCO en los carbonatos unidentados. Esto se confirma por la presencia de la banda a 1064 cm^{-1} , propia de la tensión en el enlace C-O de este mismo tipo de carbonatos.

La banda a 1790 cm^{-1} sólo se observa con nitidez en el catalizador preparado por impregnación y se asocia a carbonatos tipo puente, mientras que el hombro a 1630 cm^{-1} es más evidente en las muestras 20PM y 20SG y se asocia tanto a las tensiones simétrica y asimétrica de bicarbonatos, como a la presencia de agua adsorbida [31,67]. Por último, la banda a 876 cm^{-1} ha sido asociada a carbonato de calcio en forma de calcita [70].

4.3 Discusión

4.3.1 Mezclas CaO-MgO respecto a los óxidos puros. Efecto del porcentaje de CaO.

Los experimentos de actividad catalítica en la combustión del NH, tanto en el reactor de lecho fijo (TPO) como en termobalanza (TGA), demuestran que la actividad de los catalizadores que contienen CaO es superior a la del MgO puro (Figuras 4.1 y 4.3). Esto se corresponde con lo informado por otros autores en estudios de combustión de hollín [25] y de gasificación de carbones [19,20].

Sin embargo, para el CaO puro y la mezcla 50I, (50%CaO - 50%MgO), se observó una actividad catalítica similar, vista a través del valor de **T_m** en los ensayos TPO (Figura 4.3 y Tabla 4.1). Así mismo, la selectividad hacia la generación de CO₂ fue también similar en estos dos catalizadores.

En la Figura 4.1 [C] se observa que las pérdidas de peso alrededor de 400°C aumentan con el contenido de CaO en la mezcla, lo que sugiere que a mayor contenido de CaO se favorece la formación de especies superficiales, fundamentalmente grupos hidroxilos y también carboxílicos, en presencia del CO₂ y la humedad ambiental. Esto se refleja también en la Tabla 4.2, donde $M_1^{\text{CaO}} > M_1^{50I}$.

En los ensayos DRIFTS para los catalizadores CaO y 50I (Figuras 4.4 y 4.5) se observa que alrededor de los 400°C comienzan a desaparecer las bandas entre 3500 y 3700 cm⁻¹ (grupos OH), mientras que la espectroscopía másica asociada a estos ensayos refleja fundamentalmente liberación de agua, con escasa formación de CO₂ en esta zona de temperaturas. Tampoco los ensayos TPO para CaO y 50I muestran pico alguno de CO₂ alrededor de los 400°C (Figura 4.3 [B] y [D]).

Sin embargo, en el caso del MgO sí se observa un pico de CO₂ cerca de los 350°C, tanto en el ensayo TPO (Figura 4.3 [C]) como a través de la espectroscopía másica (Figura 4.4 [B]), lo que es coherente con la disminución de la intensidad de la banda asociada a carbonatos unidentados en los espectros DRIFTS (Figura 4.4 [A]).

Estos resultados sugieren que para el catalizador MgO, los compuestos superficiales que se descomponen previo al inicio de la reacción de combustión ($\approx 400^\circ\text{C}$) son fundamentalmente carbonatos unidentados, mientras que para los catalizadores que

contienen CaO (CaO y 50I), prevalece la descomposición de grupos hidroxilos, que se encuentran enlazados al átomo metálico en la superficie [69].

En los catalizadores con calcio (CaO y 50I), con la descomposición de los hidroxilos, los átomos de calcio quedan libres para participar en la activación del oxígeno gaseoso, a través de la formación del complejo CaO(O), desarrollándose un mecanismo de oxidación catalítica del carbón mediante la formación de complejos superficiales C(O). Este mecanismo se basa en el ciclo redox $\text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaO(O)}$ [19,21] y según lo informado [19], la presencia de calcio no influye en la naturaleza de los sitios de C(O), pero sí en la cantidad de los mismos.

El Pico N°2 (zona negativa) observado para las reacciones con catalizadores que contienen calcio (Figura 4.1 [A] y [B]), constituye aumentos de peso de la muestra debido a la adsorción del CO₂ que comienza a generarse durante la reacción de combustión del NH. Esto se confirma a través de la Figura 4.2 y de los ensayos DRIFTS (Figuras 4.5 y 4.6), donde se observa que a partir de la descomposición de los grupos OH⁻ superficiales (descrito en el párrafo anterior), comienza la reacción de combustión, vista por un aumento violento en la intensidad del pico de CO₂ en la espectroscopía másica (Figuras 4.5 y 4.6 [B]). Parte de este CO₂ producido se adsorbe sobre los catalizadores con calcio y esto se refleja en el ensanchamiento e intensificación de las bandas asociadas a carbonatos (1300 - 1600 cm⁻¹) y a especies de aldehidos y formiatos (2800 - 2900 cm⁻¹) con el aumento de la temperatura y el desarrollo de la reacción de combustión.

Para el catalizador MgO no se observa la adsorción de CO₂ (pico negativo) en los ensayos TGA y esto se confirma en los ensayos DRIFTS (Figura 4.4), donde aparece el pico intenso de CO₂ sobre los 450°C en la espectroscopía másica ([B]). Sin embargo, la banda asociada a carbonatos continúa desapareciendo con el aumento de la temperatura ([A]).

Para los catalizadores que contienen CaO, se desarrollan simultáneamente las reacciones de consumo de NH y adsorción de CO₂, que pudieran representarse como:



Al inicio de la reacción de oxidación, cuando aún la velocidad es baja y teniendo en cuenta que 1 mol consumido de carbón produce 1 mol de CO₂ (reacción 1), la masa consumida de carbón (PM = 12 g/mol) es menor que la masa adsorbida de CO₂ (PM = 44 g/mol), lo que

se refleja en el aumento de peso de la muestra (pico negativo), observado en los ensayos TGA para los catalizadores con calcio (Figura 4.1 [A]).

Con el aumento de la temperatura, se incrementa la velocidad de consumo de NH y disminuye la adsorción de carbonatos, observándose una velocidad máxima de pérdida de peso entre 500 y 600°C, que se asocia a la combustión catalítica del NH (Figura 4.1 y Pico N°3 en Tabla 4.2). Por su parte, en la combustión catalítica con MgO la máxima velocidad de reacción se observa por encima de los 600°C (Figs. 4.1 [A] y 4.3 [C]).

La pérdida de peso observada a partir de los 600°C en los ensayos TGA para las reacciones con catalizadores que contienen CaO, es más intensa a medida que aumenta el contenido de CaO en el catalizador (Fig. 4.1). Esta pérdida de peso se atribuye a la descomposición del carbonato de calcio "bulk", formado fundamentalmente durante la combustión del NH, como consecuencia de la reacción de equilibrio del CaO con el CO₂ producido (Reacción 2). Esta formación y descomposición de carbonatos "bulk" de calcio también fue observada por Cazorla-Amorós et al. [18,35] en ensayos de gasificación catalítica de carbón con CaO y por Neeft en ensayos TGA de combustión de hollín con CaO [3].

A través de la Figura 4.2 se confirma que los catalizadores que contienen calcio sufren una importante carbonatación en presencia del CO₂ gaseoso, prevaleciendo la formación de carbonatos estables, denominados "bulk", que descomponen sobre los 600°C. La presencia de CO₂ en el gas desplaza la reacción de equilibrio (2) hacia la derecha, lo que explica el desplazamiento del pico de descomposición de estos carbonatos hacia mayores temperaturas (Figuras 4.1 y 4.3).

La posición del pico de descomposición de carbonatos "bulk" en la Figura 4.2 (750°C) se observa a mayor temperatura que cuando el catalizador 20I participa en la reacción de combustión de NH (694°C, en Figura 4.1[B]). Esto se debe, precisamente, a que durante la reacción de combustión, la generación de CO₂ varía con el avance de la combustión. Por lo tanto, la presión parcial de CO₂ en el gas será máxima entre 500 y 600°C, pero muy inferior al término de la combustión del NH. Sin embargo, para el ensayo en presencia de 3%CO₂/N₂ (Figura 4.2), la presión parcial de CO₂ se mantuvo constante durante todo el calentamiento y esta concentración volumétrica (3% de CO₂) supera al máximo valor que pudiera generarse durante los ensayos TGA, para las condiciones descritas.

Así, con el aumento de la composición de CaO en las mezclas CaO-MgO, se incrementa la cantidad de carbonatos formados a través de la reacción (2) y una mayor presión parcial de CO₂ aumenta la estabilidad de estos carbonatos.

En los ensayos TPO con 50I y CaO (Figura 4.3 [B]y[D]) también se observa un segundo pico de CO₂ sobre los 600°C, que se atribuye al fenómeno de descomposición de carbonatos. Se descarta que este segundo pico esté asociado a la combustión no catalizada de parte del NH, ya que no se observa generación de CO, mientras que la reacción no catalizada de NH (Figura 4.3 [A]) genera tanto CO como CO₂.

Existe correspondencia entre los resultados de actividad catalítica obtenidos mediante TPO y TGA, sin embargo se observan diferencias en la temperatura de ubicación de los picos asociados a la combustión de NH y descomposición de carbonatos, así como una menor intensidad de los picos de descomposición de carbonatos en los TPO.

El principal factor que influye es que el flujo gaseoso en los ensayos TPO pasa a través del lecho reactivo, aumentando así el contacto con el sólido y favoreciendo el arrastre del CO₂ producido, lo que disminuye la presión parcial de CO₂ sobre el catalizador y reduce su carbonatación. Por su parte, en los ensayos TGA el gas nunca atraviesa la muestra NH-catalizador.

En la Figura 4.1 y la Tabla 4.2 se observa que la carbonatación del catalizador aumenta con el contenido de calcio en la muestra (CaO > 50-I > MgO), lo que también fue confirmado mediante los análisis XPS (Tabla 4.3). Por su parte, los ensayos TPO y TGA muestran que la actividad catalítica en la combustión de NH resultó ser: CaO ≈ 50I > MgO.

En la caracterización por XPS (Tabla 4.3) para las muestras CaO y 50-I no se observó la presencia de especies O²⁻ (≈ 530 eV), probablemente por la mayor abundancia de grupos hidroxilos y carbonatos superficiales, mientras que el O²⁻ observado en el MgO es seguramente oxígeno reticular, estrechamente ligado al Mg y de poca actividad (O²⁻/Mg = 0.43 < 1 (razón estequiométrica), Tabla 4.3).

Si el MgO resultó casi inactivo en la combustión del NH, la introducción de calcio (50I) aumentó la actividad del catalizador, lo que sugiere que la actividad catalítica observada está asociada fundamentalmente al calcio. Sin embargo, el CaO puro mostró similar actividad que la mezcla 50I, a pesar de su mayor contenido de calcio.

Podría suponerse que los sitios catalíticos de calcio son más activos en la mezcla que en el CaO puro, aunque en este último su cantidad sea mayor, pero esta hipótesis queda en dudas a partir de los ensayos XPS, donde la energía de enlace observada para el Ca2s en los catalizadores CaO y 50I fue similar (Tabla 4.3). Esto sugiere que la energía de activación asociada a estos átomos de calcio con igual energía de enlace, será similar en ambos catalizadores. Un estudio destinado a determinar parámetros cinéticos intrínsecos podría contribuir a esclarecer este aspecto, pero la interacción del CO₂ con el catalizador a las temperaturas de inicio de la combustión del NH, dificulta la obtención de valores confiables para los parámetros cinéticos; sobre todo si la velocidad de reacción es determinada a partir de la generación de CO y CO₂ (Ensayos TPO) o a través de la pérdida de peso experimentada por la muestra (TGA). Un procedimiento, probablemente más adecuado para este caso, sería el seguimiento de la velocidad de reacción de combustión de NH a través del consumo instantáneo de oxígeno, mediante un analizador de oxígeno, pero no se cuenta aún con este tipo de analizador.

Sin embargo, otra explicación a estos resultados quizás esté relacionada con lo observado durante la gasificación de carbón en presencia de CaO [18,35], donde se demuestra que se pueden diferenciar dos tipos de sitios en el CaO: los activos, que son los que se encuentran en el área de contacto Carbón-Catalizador, participando en la oxidación; y los inactivos que están más distantes del área de contacto y reaccionan con el CO_{2(g)} para formar carbonatos. Desde este punto de vista, el catalizador 50I mostró igual actividad que el CaO, probablemente porque el número de sitios activos en contacto con el NH resultó similar en ambos casos. En primer lugar, el área superficial BET para la mezcla fue mayor que para el CaO puro, lo que pudo haber contribuido a que el área de contacto Catalizador-NH durante el contacto íntimo fuese mayor en 50I. Además, la dispersión del calcio en la superficie del catalizador juega un papel fundamental en este sentido [20]. La caracterización superficial por XPS (Tabla 4.3) indica que la razón Ca/Mg para la muestra 50I fresca (0.57) fue menor a la razón "bulk" (0.72), pero este análisis se realizó a temperatura ambiente, cuando es evidente la presencia de grupos superficiales adsorbidos sobre el calcio (fundamentalmente grupos OH⁻ y distintas especies de carbonatos), que impiden su observación. Sin embargo, la razón Ca/Mg para la mezcla 50I después de ser utilizada en la combustión catalítica resultó 0.91. Este valor refleja de mejor forma la alta dispersión del calcio lograda en la

mezcla 50I, ya que en la reacción de combustión el catalizador alcanzó una temperatura de 700°C, lo que provoca la descomposición de los compuestos superficiales que limitaban la observación del calcio.

Por otra parte, el MgO en la mezcla 50I pudiera estar contribuyendo a disminuir la estabilidad de los compuestos superficiales adsorbidos sobre el CaO, habilitándose así más sitios activos para la combustión del NH. Algo similar fue observado en la gasificación de alquitranes con mezclas CaO-MgO, donde se atribuye un efecto cooperativo del MgO hacia el CaO, que favorece la formación de carbonatos unidentados, mucho más fáciles de remover de la superficie que los bidentados [31,32]. En este sentido, en la Tabla 4.3 se observa un ligero aumento de la energía de enlace del Mg2s en la mezcla 50I (88.9 eV), con respecto al MgO puro (88.4 eV), lo que podría significar que en la mezcla el magnesio muestra una mayor interacción con los grupos superficiales adsorbidos, disminuyendo así la interacción de estos grupos con el calcio. Además, los ensayos DRIFTS (Figs. 4.5 y 4.6) indican que la descomposición de los grupos OH⁻ ocurre a menor temperatura en la mezcla 50I que en el CaO, ya que la banda a 3633 cm⁻¹ en 50I ya no se observa a 450°C, mientras que para el CaO esta banda desaparece a los 500°C.

Otro aspecto a tener en cuenta es que la intensa carbonatación observada para el catalizador CaO (ensayos TGA y XPS) podría significar un obstáculo importante (impedimento estérico) para la llegada del oxígeno gaseoso a los sitios de calcio, disminuyendo así el número de sitios activos durante la combustión catalítica. Esto se relaciona con lo observado en estudios de gasificación de carbones con CO₂ [18,35], donde la pérdida de actividad catalítica del CaO resultó ser función del área superficial del catalizador expuesta a la atmósfera reactiva y se relaciona con la disminución del área disponible del catalizador y por lo tanto, con la reducción del área de contacto calcio-carbón.

En resumen, el catalizador MgO resultó muy poco activo para la combustión catalítica del NH. La actividad catalítica del CaO y de la mezcla 50I resultó similar, pero esta última mostró una menor tendencia a la carbonatación. Esta similar actividad, a pesar del menor contenido de CaO, se puede atribuir a: i) mayor área superficial BET para el 50I que contribuye a aumentar el área de contacto Catalizador-NH, ii) una excelente dispersión del calcio en la superficie del catalizador 50I que incrementa el número de sitios activos en

contacto con el NH y disminuye la concentración de sitios inactivos (considerados responsables de la carbonatación "bulk"), iii) un efecto cooperativo del magnesio que disminuye la estabilidad de los compuesto superficiales adsorbidos sobre el calcio, facilitando así la liberación de estos sitios y su participación en la reacción de combustión del NH, iv) un menor acceso del $O_{2(g)}$ a los sitios de calcio en el CaO debido a la alta concentración de grupos superficiales, como los carbonatos.

4.3.2 Efecto del método de preparación de las mezclas CaO-MgO.

La Figura 4.7 y la Tabla 4.5 demuestran que la diferencia de actividad (asociada al valor de T_m) entre los tres catalizadores resultó muy pequeña. La mayor diferencia ($\Delta T_m = 29^\circ C$) se observa entre los catalizadores 20SG y 20PM, mientras que la ΔT_m entre 20I y 20PM fue de sólo $7^\circ C$. Esta diferencia resulta poco significativa, si se tiene en cuenta que en estos ensayos TGA la velocidad de calentamiento fue de $10^\circ C/min$ y existen estudios termogravimétricos [3] que demuestran que el error experimental esperado para los valores de T_m (en $^\circ C$) es del orden de la velocidad de calentamiento utilizada (en $^\circ C/min$), es decir, error $\approx \pm 5^\circ C$.

Sin embargo, el método de preparación sí tuvo un efecto significativo en la superficie específica obtenida en estos sólidos. De acuerdo con el área BET observada se tiene que $20-PM > 20-I > 20-SG$, orden inverso al de la actividad catalítica mostrada en los ensayos de combustión de NH (Tabla 4.5).

Probablemente las menores área específicas obtenidas en los catalizadores 20I y 20SG estén relacionadas con los mayores tamaños de partículas observados mediante microscopía electrónica de transmisión para estos catalizadores (Figura 4.8). El catalizador preparado por mezclado físico tiene un área superficial dos veces mayor que el 20I, mientras que sus partículas son de 2 a 4 veces más pequeñas.

Sin embargo, resulta difícil establecer una relación directa entre el área superficial BET y la actividad catalítica, ya que no toda esta área participa activamente en la catálisis, sino sólo aquella fracción que se encuentra en contacto con el NH [18]. Además, una buena dispersión de la fase activa, asociada al calcio en este caso, también es fundamental para lograr una mayor actividad catalítica [20], pero la dispersión de calcio no fue determinada para estos tres catalizadores.

Por su parte, los difractogramas de la Figura 4.9 muestran una mayor cantidad de fase cristalina de CaO en la muestra preparada por sol-gel, precisamente el catalizador que mostró una actividad ligeramente mayor en los ensayos de combustión. Es probable que la introducción del calcio a través de soluciones (nitrato y acetato para sol-gel e impregnación, respectivamente), favorezca la formación de cristales de CaO durante la preparación y a su vez contribuya a elevar la dispersión del CaO en la superficie del catalizador y su actividad en la combustión del Hollín.

No obstante, la caracterización por FTIR (Figura 4.10) no mostró diferencias importantes entre los tres catalizadores, respecto a la composición superficial a temperatura ambiente. Esto indica que las superficies de estos tres sólidos son cualitativamente similares, a pesar de haber sido preparados por tres métodos distintos, lo que es congruente con la similar actividad catalítica mostrada por ellos en la combustión de NH.

Además de los resultados aquí discutidos, también fue estudiado el efecto del método de preparación para catalizadores con otras razones CaO/MgO (Anexo N°7), así como también se analizó el efecto de la razón CaO/MgO en las mezclas CaO-MgO sobre su actividad catalítica, para los métodos de preparación por sol-gel y mezclado físico (Anexo N°8). La tendencia de estos resultados para cada efecto se corresponde con lo anteriormente expuesto y discutido, por lo que sólo se muestran los ensayos termogravimétricos de actividad catalítica en los anexos mencionados.

La preparación de mezclas CaO-MgO por tres métodos distintos, en busca de diferentes interacciones Ca-Mg, no afectó significativamente su actividad catalítica. Esto sugiere que la actividad de estas mezclas está más determinada por su composición que por la interacción entre los metales alcalinotérreos.

Finalmente es importante destacar que a pesar de haber logrado un aumento importante de la actividad catalítica y un comportamiento favorable con el uso de mezclas CaO-MgO para la combustión catalítica de NH, la actividad de estas mezclas CaO-MgO no es lo suficientemente alta como para ser utilizadas con éxito en la combustión catalítica del hollín emitido por los motores diesel, donde la temperatura de sus gases de escape difícilmente supera los 450°C. Por lo tanto, se hace necesaria la introducción de nuevos componentes al catalizador, que mejoren aun más su actividad, como puede ser el caso de los metales alcalinos.

5. Metales alcalinos en mezclas CaO-MgO

5.1 Introducción

En el Capítulo 4 se demuestra que las mezclas CaO-MgO resultaron catalizadores activos en la combustión del NH. Sin embargo, su actividad no es lo suficientemente elevada como para considerarlas catalizadores adecuados para formar parte de un filtro catalítico eficiente en la eliminación del hollín emitido por los motores diesel.

En este sentido, se hace necesario aumentar aún más la actividad de las mezcla CaO-MgO y una forma prometedora consiste en la introducción de metales alcalinos sobre estas mezclas, teniendo en cuenta los positivos efectos catalíticos que han demostrado estos metales y que se mencionan en el Capítulo 1 de esta tesis. Así, se prepararon catalizadores con metales alcalinos del tipo M/CaO-MgO, donde M = Li, Na ó K, en los cuales se pretende potenciar las propiedades de cada componente para lograr la máxima actividad posible en la combustión catalítica de NH.

En este capítulo se caracterizan estos catalizadores M/CaO-MgO y se estudia la actividad de los mismos, explicando su comportamiento a través del análisis de:

- El efecto de la introducción del metal alcalino (específicamente potasio).
- El efecto del precursor utilizado para introducir el potasio.
- El efecto del método de preparación utilizado para la introducción del potasio.
- El efecto del porcentaje de CaO en la mezcla CaO-MgO en presencia de potasio.
- El efecto del tipo de metal alcalino (Li, Na ó K) introducido en el catalizador.
- El efecto del porcentaje de potasio introducido en el catalizador.

Todos los ensayos de actividad catalítica del presente capítulo se realizaron utilizando una mezcla de oxígeno y nitrógeno en el gas reactivo, ya sea aire en los ensayos TGA como 10% O₂/ N₂ durante los experimentos TPO en el reactor de lecho fijo. La presencia de otro componente gaseoso como los NO_x, presentes también en los gases de escape de motores diesel, se evalúa en el Capítulo 6 de esta tesis.

5.2 Resultados

5.2.1. Introducción de potasio sobre MgO.

Para evaluar el efecto de la introducción de potasio, se preparó un catalizador del tipo K/MgO, con 5% de potasio, añadiendo una solución acuosa de KOH sobre MgO sólido. (Ver procedimiento detallado en sección 3.1). Este catalizador fue identificado como KOH/MgO y se comparó su comportamiento con respecto al MgO, a través de ensayos TGA de combustión catalítica de NH. Ambos catalizadores se caracterizaron mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS), análisis XPS, área superficial BET, difracción de rayos X (XRD), desorción térmica programada (TPD), reducción carbotérmica y DRIFTS acoplado con espectroscopía másica en distintas atmósferas.

Específicamente para un "experimento blanco" de reducción carbotérmica se preparó un catalizador KOH/SiO₂, mediante un procedimiento idéntico al KOH/MgO.

Actividad catalítica

Fue determinada mediante ensayos Termogravimétricos (TGA) a mezclas Catalizador-NH, en contacto íntimo y pobre, según el procedimiento descrito en la sección 3.4.1.

La Figura 5.1 muestra los ensayos TGA de combustión catalítica del NH en presencia del catalizador KOH/MgO, usando contacto íntimo y pobre. También se presentan en esta figura las curvas de la reacción no catalizada de NH y de la combustión catalítica con MgO puro en contacto íntimo.

A partir de estos ensayos de actividad catalítica, se determinó la energía de activación (E_{act}) y el factor de frecuencia (k_0) para cada reacción de combustión. Estos parámetros cinéticos fueron calculados mediante un procedimiento (Anexo N°9) similar al utilizado por Stratakis et al. [71], para un rango de conversión del NH entre 10 y 25%, que se calcula a través del área bajo las curvas representadas en la Figura 5.1. La Tabla 5.1 resume los valores de T_m y de los parámetros cinéticos obtenidos para cada ensayo.

Se observa que el MgO muestra una actividad catalítica discreta ($T_m = 627^\circ\text{C}$), reduciendo el valor de T_m en 30°C , respecto a la reacción no catalizada ($T_m = 657^\circ\text{C}$). El catalizador KOH/MgO, tanto en contacto pobre como íntimo, muestra un incremento de actividad significativo ($T_m = 545^\circ\text{C}$ y $T_m = 440^\circ\text{C}$, respectivamente).

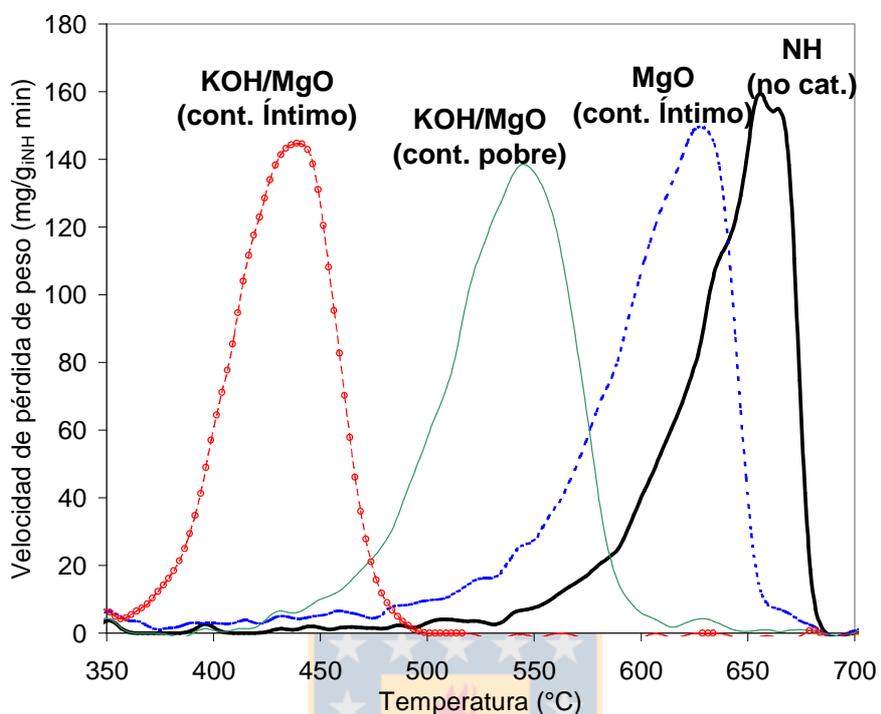


Figura 5.1. Ensayos TGA de actividad catalítica. Reacción de combustión no catalizada y catalizada con MgO y KOH/MgO en contacto pobre e íntimo. Flujo de aire: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

Tabla 5.1 Temperatura de máxima velocidad de reacción y parámetros cinéticos (E_{act} , k_0) en la reacción de combustión de NH.

Muestra	T_m^a (°C)	E_{act}^b (kJ mol ⁻¹)	k_0^b (min ⁻¹ mg _{icat} ⁻¹)	Rangos de Temperatura (°C) (10-25% de conversión. de NH)
NH (no catalizada)	657	253.7	$5.7 \cdot 10^{13}$	589 - 622
MgO (contacto íntimo)	627	204.2	$1.8 \cdot 10^{11}$	559 - 587
KOH/MgO (contacto pobre)	545	180.5	$7.0 \cdot 10^{10}$	489 - 514
KOH/MgO (contacto íntimo)	440	181.9	$5.3 \cdot 10^{12}$	399 - 415

^a Temperatura de máxima velocidad de reacción.

^b Parámetros cinéticos calculados para el rango de conversión de NH entre 10-25%.

Con respecto a la reacción no catalizada, el MgO reduce la energía de activación en casi 50 kJ/mol, mientras que el KOH/MgO lo hace en más de 70 kJ/mol. Para el catalizador con potasio, los valores de la energía de activación tanto para contacto íntimo como pobres son similares (~180 kJ/mol), pero el factor de frecuencia (k_0) es dos órdenes de magnitud mayor cuando el contacto es íntimo.

Caracterización de los catalizadores

Espectroscopía de absorción atómica (AAS), análisis XPS y área superficial BET

La Tabla 5.2 muestra los resultados de caracterización de los catalizadores por XPS.

Tabla 5.2 Caracterización "bulk" (AAS) y superficial (XPS y área BET) de los catalizadores MgO y KOH/MgO.

Catalizadores	MgO	KOH/MgO
Caracterización "bulk"		
K (% en peso)	-	2.31
K/Mg (razón atómica "bulk")	-	0.03
Caracterización superficial		
C/Mg	0.82	0.44
CO ₃ ⁼ /Mg	0.20	0.10
O _{Total} /Mg	1.70	1.90
O ²⁻ /Mg	0.43	1.89
K 2p (% atómico)	-	1.12
K/Mg	-	0.04
Mg 2s (EE)	88.4	87.9
O1s (O ²⁻)(EE)	529.4	530.6
K 2p _{3/2} (EE)	-	292.7
C _{Carbonatos} 1s (EE)	290	289.2
<u>Área superficial BET (m²/g)</u>	61.7	27.7

EE: Energía de enlace (eV)

Para el catalizador MgO, la energía de enlace (EE) 88.4 eV se asocia al Mg2s, mientras que para el O1s la energía de enlace de 529.4 eV corresponde a la especie de oxígeno O²⁻. Por su parte, los carbonatos se asocian a la EE de 290 eV, asociada al espectro del C1s.

Con respecto al catalizador KOH/MgO, la energía EE asociada al Mg2s fue de 87.9 eV, mientras que la EE del carbono asociado a carbonatos (C_{Carbonatos}1s) resultó de 289.2 eV, es decir, 0.8 eV menor que para el catalizador MgO. Además, con la introducción de potasio, se observó un aumento en la energía de enlace correspondiente al O²⁻, observándose un valor de 530.6 eV para el KOH/MgO (Tabla 5.2).

El catalizador KOH/MgO presenta una mayor razón atómica superficial O²⁻/Mg y una menor razón atómica CO₃⁻/Mg que el MgO. Por otra parte, para el catalizador con potasio la razón XPS atómica superficial K/Mg (0.04) es ligeramente mayor que la razón "bulk" (0.03), determinada por espectroscopía de absorción atómica (AAS).

La superficie específica BET sufre una importante reducción con la introducción del potasio, disminuyendo en más del 50%.

Difracción de rayos X (XRD)

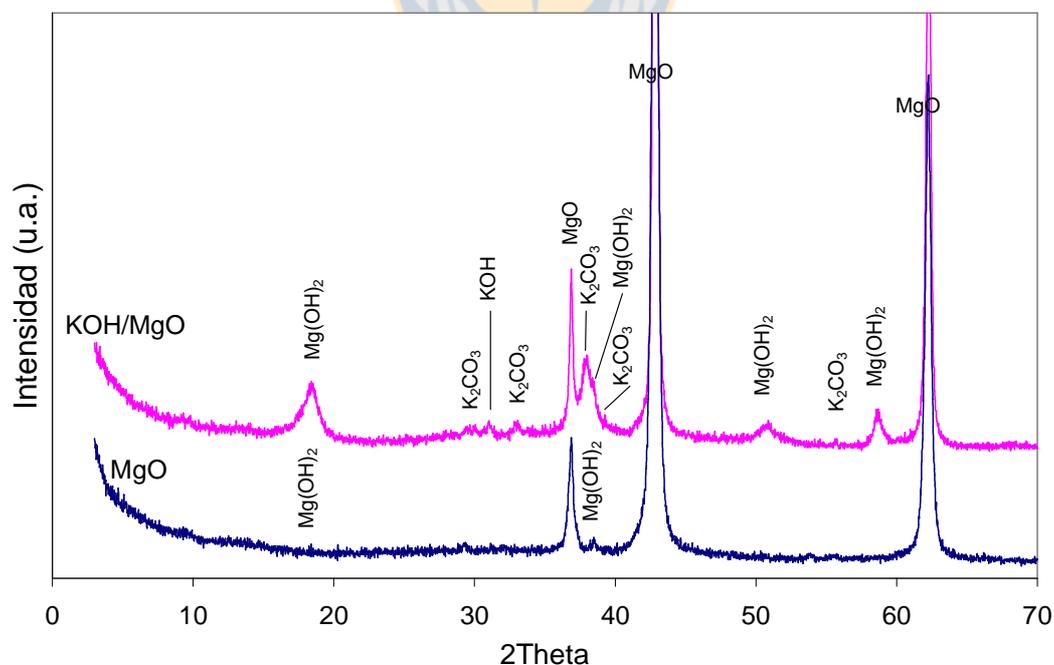


Figura 5.2. XRD de catalizadores MgO y KOH/MgO.

En la muestra de MgO, se observan las fases cristalinas correspondientes al MgO y al hidróxido de magnesio. Cuando se adiciona potasio, a partir de KOH, se observa la presencia de hidróxidos de potasio y magnesio, así como de fases cristalinas de carbonato de potasio.

Desorción térmica programada de CO₂ (TPD)

En la Figura 5.3 se observa que ambos catalizadores muestran picos de desorción de CO₂ entre 100 y 450°C, así como picos menos intensos por encima de los 500°C. El MgO mostró picos de mayor intensidad y área bajo la curva, que el catalizador con potasio KOH/MgO. La similitud de las condiciones en que se realizaron estos ensayos hace válida la comparación tanto cualitativa como cuantitativa de los resultados.

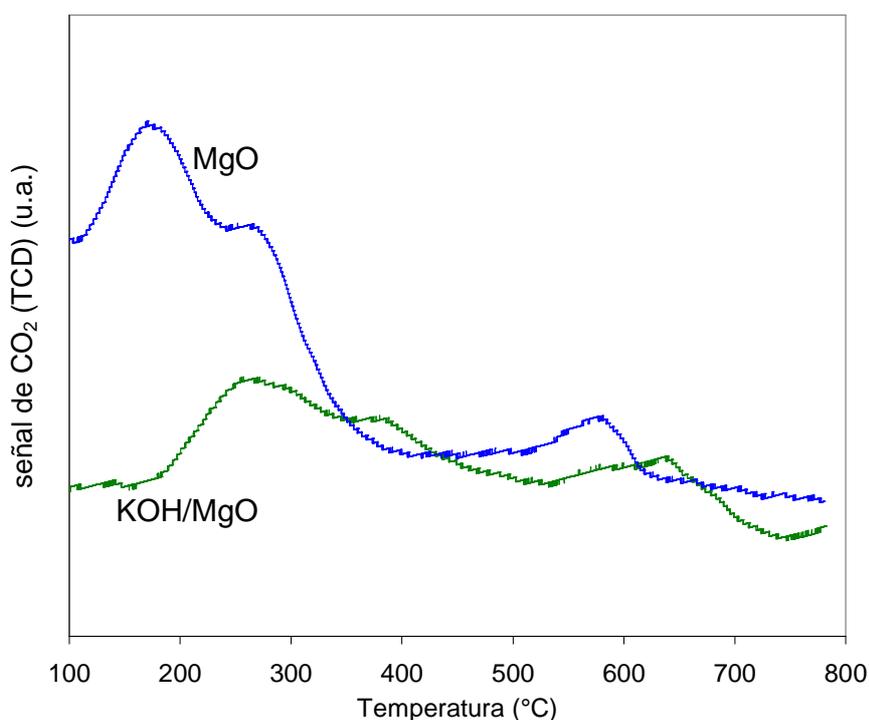


Figura 5.3. TPD de CO₂ para los catalizadores MgO y KOH/MgO.

Reducción carbotérmica

En la Figura 5.4 se observa que los catalizadores MgO y KOH/SiO₂ resultaron inactivos en ausencia de oxígeno gaseoso, mientras que el KOH/MgO mostró un intenso pico de

consumo de NH alrededor de los 400°C. En la Figura 5.4 se incluye como referencia la curva del "experimento blanco" para el catalizador KOH/MgO.

El área bajo la curva correspondiente a la reducción carbotérmica con KOH/MgO en N₂ (Figura 5.4) resultó el 63% del área bajo el pico de combustión de NH en contacto íntimo con KOH/MgO en aire (Figura 5.1).

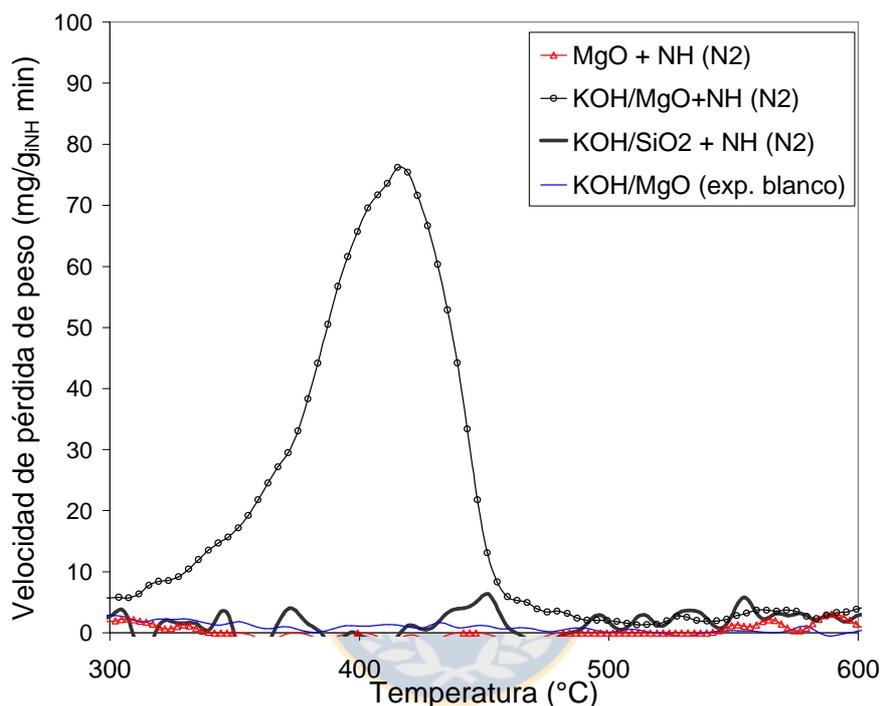


Figura 5.4. Reducción carbotérmica de NH con MgO, KOH/MgO y KOH/SiO₂, todos en contacto íntimo. Se incluye "experimento blanco" para el KOH/MgO.

DRIFTS de catalizadores en atmósfera inerte y reactiva.

Las figuras 5.5 y 5.6 muestran los resultados de este ensayo para el catalizador MgO en atmósfera inerte (He) y reactiva (5%CO₂ / 10%O₂ / He), respectivamente. Un resumen de las especies asociadas a cada banda IR para los ensayos DRIFTS se presenta en la Tabla 4.4 (Capítulo 4).

En los espectros del MgO en He (Figura 5.5[A]), a temperatura ambiente se observa la banda ancha a 2800-3600 cm⁻¹ y el hombro a 1645 cm⁻¹ (agua absorbida), una pequeña banda en la zona de los grupos OH (3712 cm⁻¹) y bandas intensas entre 1300 y 1600 cm⁻¹, que corresponden a especies de carbonatos [27].

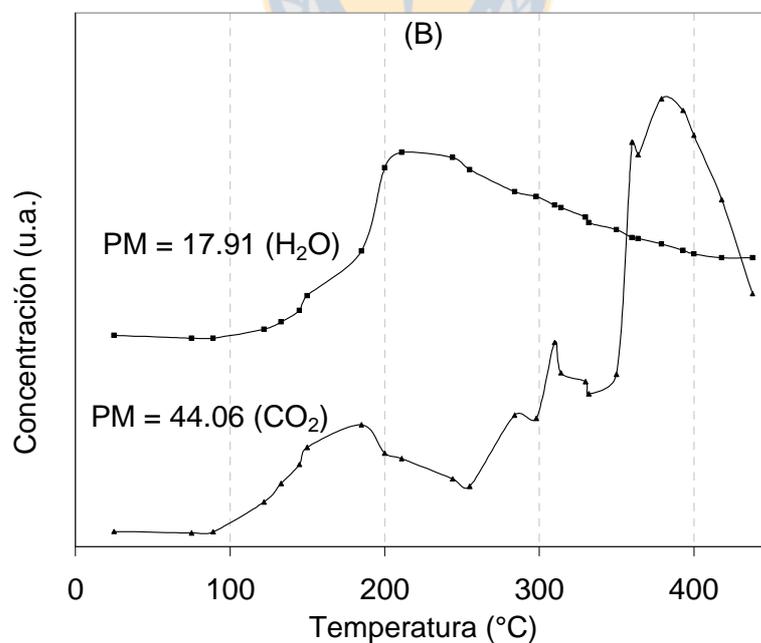
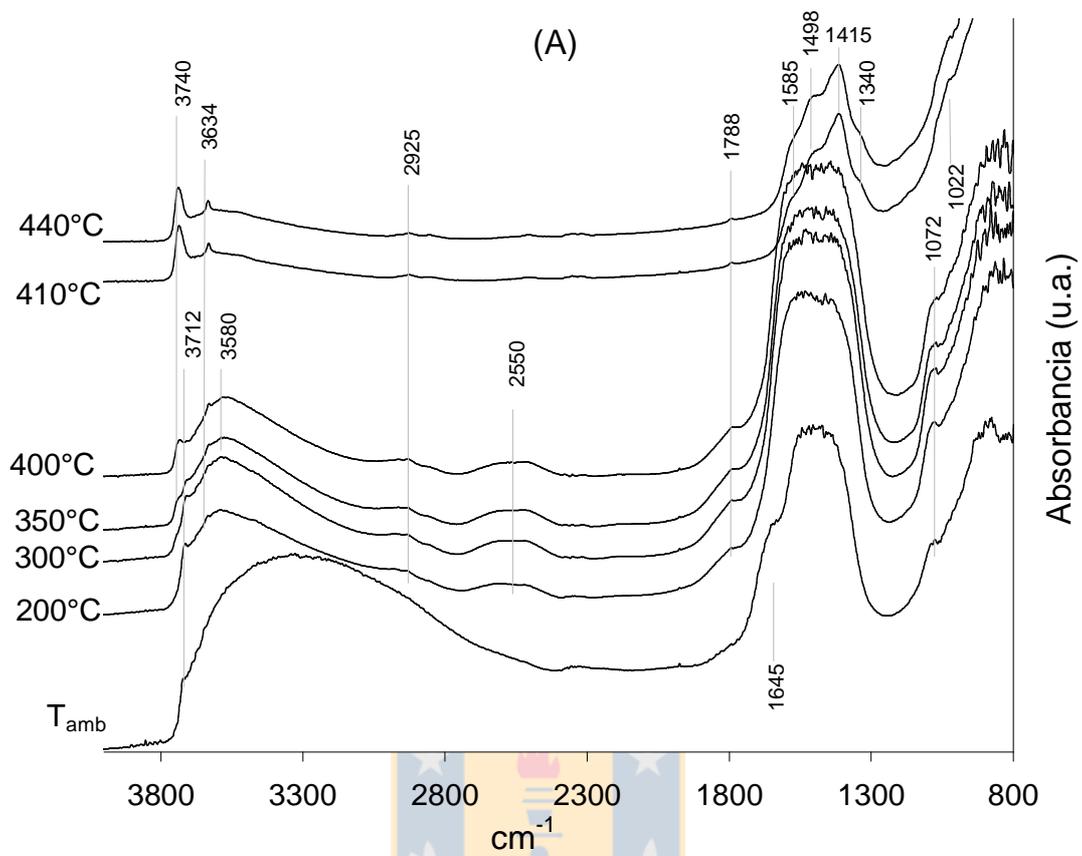


Figura 5.5. Ensayos DRIFTS y espectroscopía másica con MgO en He a distintas temperaturas. (A) DRIFTS, (B) Espectrómetro de masa.

Con el aumento de la temperatura comienza la desorción de agua (reducción de la banda a $2800-3600\text{ cm}^{-1}$ y del hombro a 1645 cm^{-1}). La espectrometría másica indica que además de agua, se libera CO_2 por encima de los 100°C (Figura 5.5[B]). Esto pudiera asociarse a la descomposición de bicarbonatos, también presentes a temperatura ambiente (bandas a $1400-1480\text{ cm}^{-1}$ y hombro a $1630 - 1660\text{ cm}^{-1}$ [28]).

La banda a 3712 cm^{-1} (grupos OH^-) disminuye en intensidad sobre los 200°C , desapareciendo prácticamente cuando aparece la banda a 3740 (OH^- tipo I), que se intensifica sobre los 300°C . Esto probablemente se deba a la alta reactividad y carácter nucleofílico de los grupos OH^- tipo I (el oxígeno enlazado al átomo metálico), que interaccionan con el CO_2 presente a bajas temperaturas, desplazando sus bandas hacia menores frecuencias vibracionales [29,72]. Con el calentamiento y la desorción del CO_2 sobre los 100°C (Fig. 5.5[B]), los OH^- tipo I comienzan a observarse a 3740 cm^{-1} .

La banda a 3634 cm^{-1} puede asociarse a grupos OH^- tipo II ó III (el oxígeno enlazado a dos o más átomos metálicos) y se observa durante todo el ensayo, aunque es menos visible a menor temperatura por el enmascaramiento bajo la banda de agua absorbida.

A temperaturas superiores a 400°C , la banda asociada a carbonatos unidentados sufre una reducción drástica de su intensidad. La banda a 1072 cm^{-1} también desaparece, indicando la descomposición de carbonatos unidentados (bandas a 1415 , 1498 y 1072 cm^{-1} [27]); sin embargo, se hacen visibles pequeñas bandas a 1340 y 1585 cm^{-1} (carbonatos bidentados) y a 1022 cm^{-1} (carbonatos tipo puente) [28]. También desaparece la banda a 3585 cm^{-1} (grupos carboxílicos). Esta descomposición se confirma por el pico de CO_2 observado alrededor de los 400°C en el espectrómetro de masas (Fig. 5.5[B]).

La Figura 5.6 muestra los experimentos DRIFTS en atmósfera reactiva ($5\%\text{CO}_2/10\%\text{O}_2/\text{He}$); Se observa que los carbonatos parecen más estables. Las bandas asociadas a carbonatos unidentados (1410 , 1500 cm^{-1}), bidentados (1340 , 1560 cm^{-1}) y tipo puente (1787 cm^{-1}) aún se observan a 480°C . Con el aumento de la temperatura, la banda a 3734 cm^{-1} , en la región de los grupos OH^- , se hace más definida e intensa y disminuye la banda ancha a 3595 cm^{-1} .

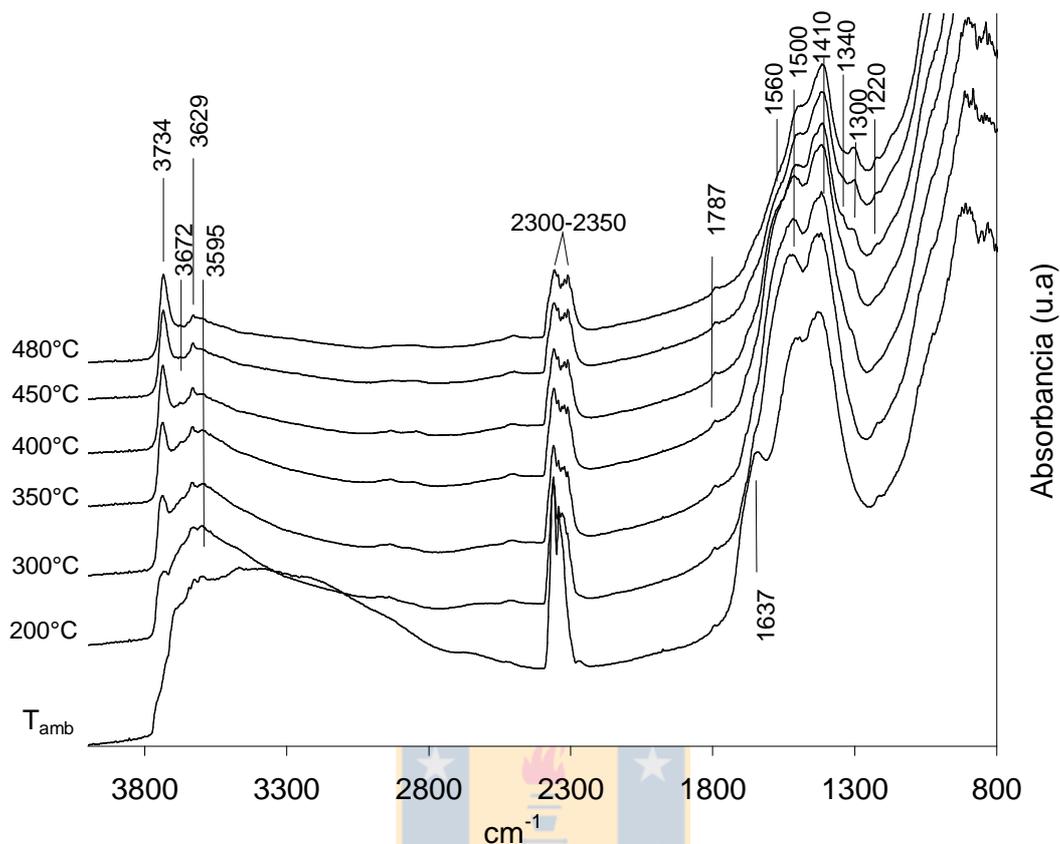


Figura 5.6. Experimentos DRIFTS con MgO en atmósfera reactiva (5%CO₂/10%O₂/He) a diferentes temperaturas.

Los resultados de experimentos similares para el catalizador KOH/MgO en presencia de He se muestran en la Figura 5.7 [A] y [B], mientras que los espectros DRIFTS en atmósfera reactiva para este mismo catalizador se muestran en la Figura 5.8.

Los picos de agua y CO₂ que se observan en la Figura 5.7[B] antes de los 250°C pueden relacionarse con la desaparición de la banda ancha a 2800 - 3600 cm⁻¹ (agua absorbida) y del hombro a 1645 cm⁻¹ (Agua y bicarbonato) [28]. La liberación de CO₂ alrededor de los 350°C coincide con la disminución de la banda a 1520 cm⁻¹ y el desplazamiento de la banda a 1064 cm⁻¹ hacia la frecuencia de 1035 cm⁻¹. Este desplazamiento y la intensificación de la banda a 1772 cm⁻¹ indican la presencia de carbonatos tipo puente, parte de los cuales ya se observan a temperatura ambiente (Figura 5.7[A]). Sin embargo, también pueden haberse formado durante el calentamiento, a partir de los carbonatos unidentados.

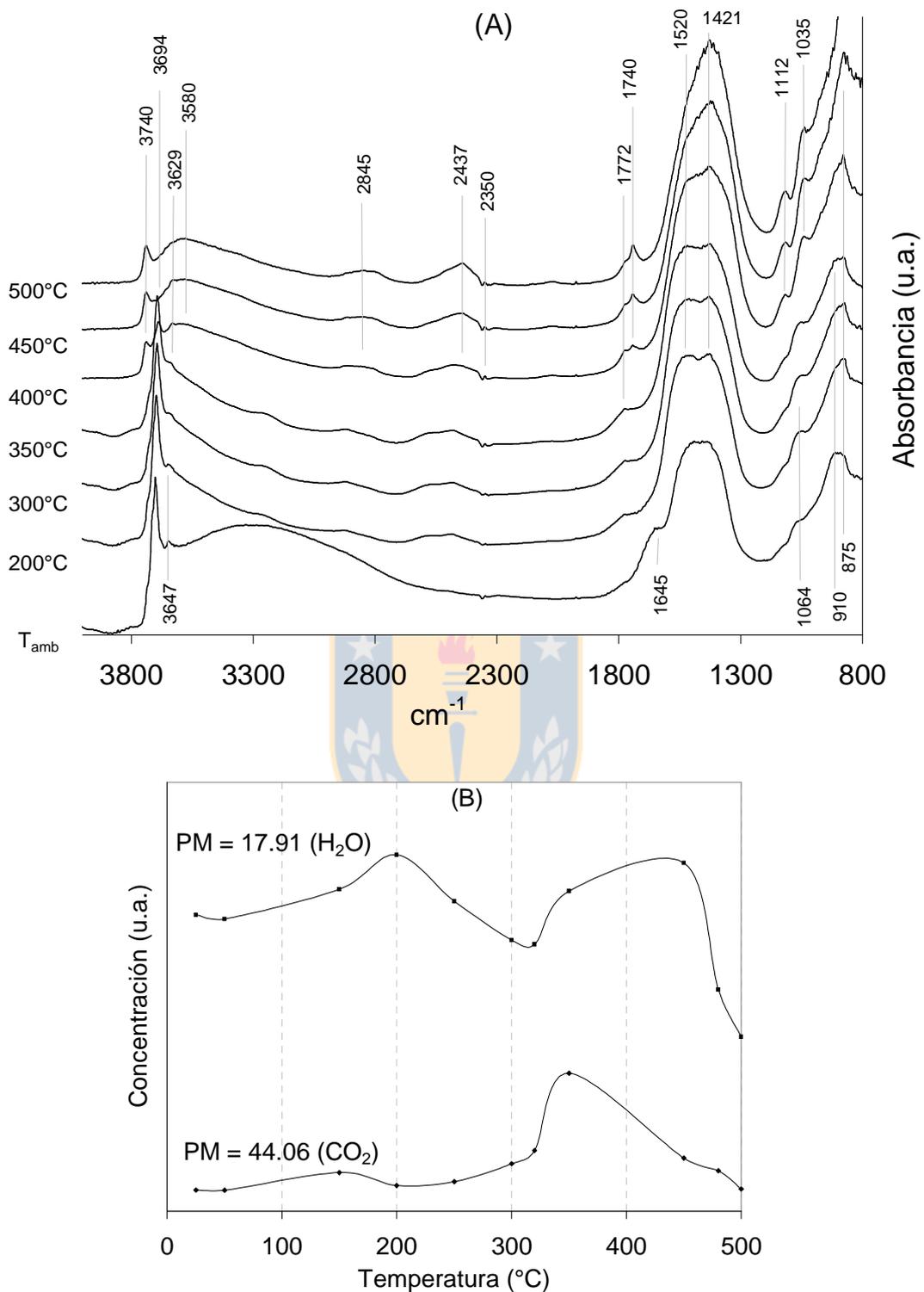


Figura 5.7. Ensayos DRIFTS y espectroscopía másica con KOH/MgO en He a distintas temperaturas. (A) DRIFTS, (B) Espectrómetro de masa.

A partir de los 300°C comienza a desaparecer la banda intensa a 3694 cm⁻¹ (OH⁻ tipo II), mientras que por encima de los 400°C se observa la aparición e intensificación de las bandas a 3580 cm⁻¹ y a 1740 cm⁻¹ (grupos carboxílicos).

Las bandas a 1740 cm⁻¹ (grupos aldehídicos y carboxílicos) y a 3740 cm⁻¹ (OH⁻ tipo I) se intensifican con el aumento de la temperatura, a la vez que se observa la descomposición de los carbonatos unidentados. El pico de agua sobre los 300°C en la Figura 5.7[B] también sugiere la descomposición de bicarbonatos.

La banda a 1421 cm⁻¹ en la región de carbonatos indica la presencia de carbonato de potasio [63], que se hace más estrecha con la descomposición de los carbonatos unidentados, sin disminuir en intensidad.

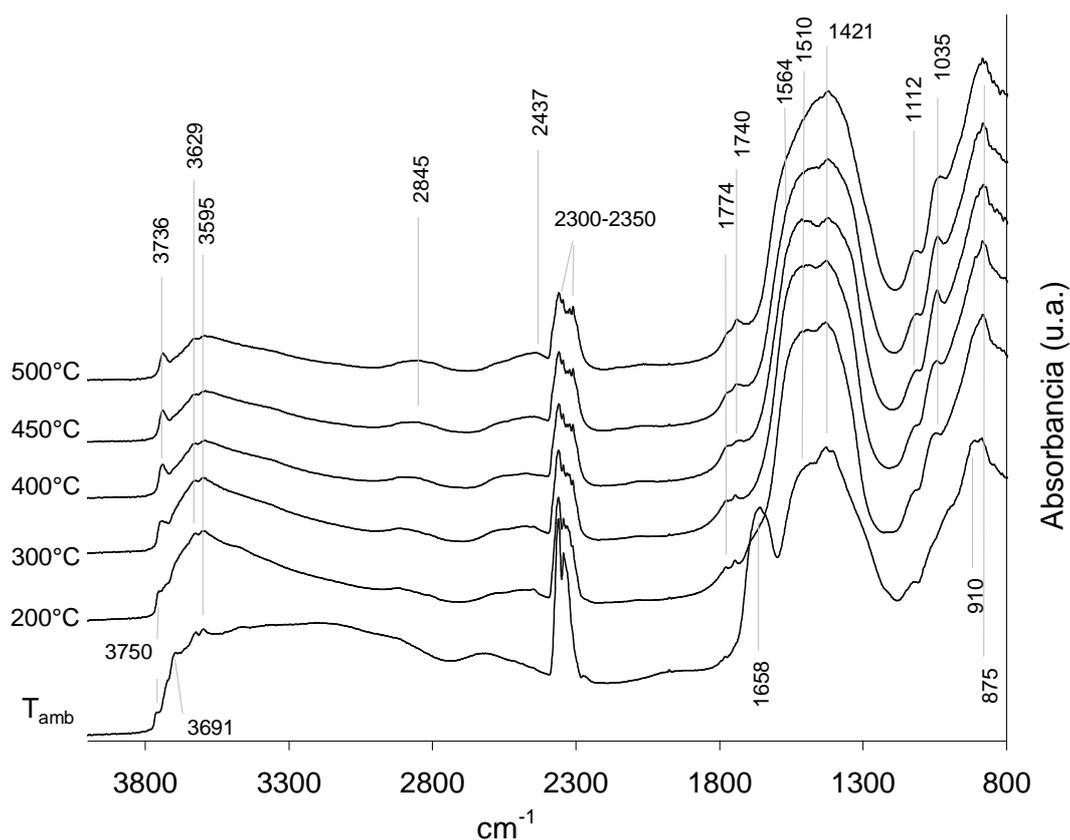


Figura 5.8. Experimentos DRIFTS con KOH/MgO en atmósfera reactiva (5% CO₂/10% O₂/He) a diferentes temperaturas.

Los ensayos DRIFTS en atmósfera reactiva (Figura 5.8) indican que las bandas asociadas a carbonatos unidentados comienzan a disminuir sobre los 450°C. A 550°C se observan hombros a 1285 y 1564 cm^{-1} (carbonatos bidentados) y a 1035 y 1774 cm^{-1} (carbonatos tipo puente). Desde las bajas temperaturas se aprecian también grupos carboxílicos (3595, 1740 cm^{-1}), que son estables hasta los 550°C.

Se observa una banda a 1112 cm^{-1} , que se asocia a grupos superficiales oxigenados en interacción con el metal alcalino y que también fue observada por Mul y col. [47]. Esta banda se intensifica con el calentamiento.

5.2.2. Efecto del precursor del potasio sobre la actividad del catalizador.

Se estudian dos catalizadores del tipo K/MgO, con un 5% en peso de potasio introducido a partir de precursores distintos: KOH y KNO_3 . Estos catalizadores son identificados en esta sección como KOH/MgO y KNO_3/MgO , respectivamente. El procedimiento de preparación es similar para ambos catalizadores y el KOH/MgO corresponde al mismo catalizador caracterizado en la sección 5.2.1.

Se compara la actividad de los catalizadores KOH/MgO y KNO_3/MgO , tanto en contacto íntimo como pobre, durante la combustión de NH en ensayos TGA. Además, ambos catalizadores se caracterizan mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS), análisis XPS, área superficial BET, difracción de rayos X (XRD), reducción carbotérmica y DRIFTS acoplado con espectroscopía de masa.

Actividad catalítica

La Figura 5.9 muestra los ensayos TGA de combustión catalítica del NH en presencia de los catalizadores KOH/MgO y KNO_3/MgO , usando contacto íntimo y pobre.

Se observa que el catalizador KNO_3/MgO resultó más activo que el KOH/MgO, tanto en contacto íntimo como pobre. La Tabla 5.3 resume los valores de T_m y los parámetros cinéticos para el rango de conversión entre 10 y 25%, calculados según el procedimiento que se describe en el Anexo N°9.

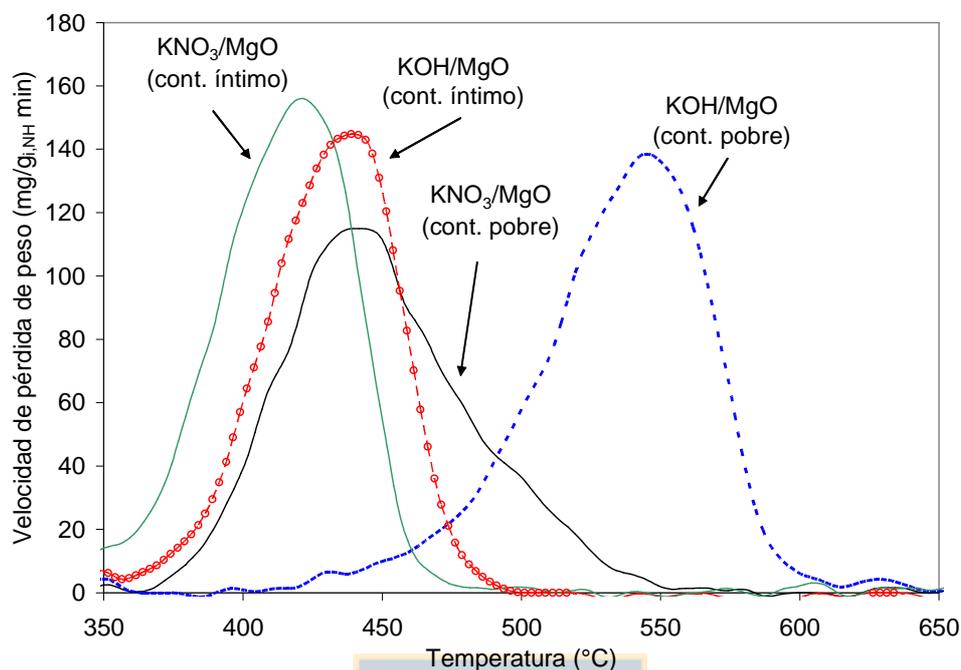


Figura 5.9. Ensayos TGA de actividad catalítica utilizando KOH/MgO y KNO₃/MgO en contacto íntimo y pobre. Flujo de aire: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

Tabla 5.3 Temperaturas de máxima velocidad de reacción para la combustión de NH en presencia de los catalizadores KOH/MgO y KNO₃/MgO en contacto íntimo y pobre.

Muestra	T _m (°C)	E _{act} ^a (kJ mol ⁻¹)	k _o ^a (min ⁻¹ mg _{icat} ⁻¹)	Rangos de Temperatura (°C) (10-25% de conversión. de NH)
KOH/MgO (contacto pobre)	545	180.5	7.0·10 ¹⁰	489 - 514
KOH/MgO (contacto íntimo)	440	181.9	5.3·10 ¹²	399 - 415
KNO ₃ /MgO (contacto pobre)	440	169.5	4.9·10 ¹⁰	402 - 424
KNO ₃ /MgO (contacto íntimo)	421	175.4	4.9·10 ¹²	379 - 402

^a Parámetros cinéticos calculados para el rango de conversión de NH entre 10-25%.

El efecto del tipo de contacto sobre la actividad para cada catalizador puede expresarse a través del valor $\Delta T_m = T_m (\text{cont. pobre}) - T_m (\text{cont. íntimo})$. Se observa que el catalizador KOH/MgO ($\Delta T_m = 105^\circ\text{C}$) es más sensible al tipo de contacto que el catalizador KNO₃/MgO ($\Delta T_m = 19^\circ\text{C}$).

La energía de activación aparente (E_{act}) resultó muy similar para los dos catalizadores (ligeramente inferior para el KNO_3/MgO) y su valor no se vio afectado por el tipo de contacto entre el catalizador y el NH (Tabla 5.3). Esta E_{act} es aproximadamente 20 kJ/mol menor que la obtenida para la reacción catalizada con MgO (ver sección 5.2.1). Los valores del factor de frecuencia (k_0) tienen el mismo orden de magnitud en los dos catalizadores cuando se utiliza el mismo tipo de contacto: para contacto pobre $k_0 \sim 10^{10}$, mientras que para contacto íntimo $k_0 \sim 10^{12}$. Es decir, un mejor contacto entre el catalizador y el NH se reflejó en un aumento del k_0 en dos órdenes de magnitud para ambos catalizadores (Tabla 5.3).

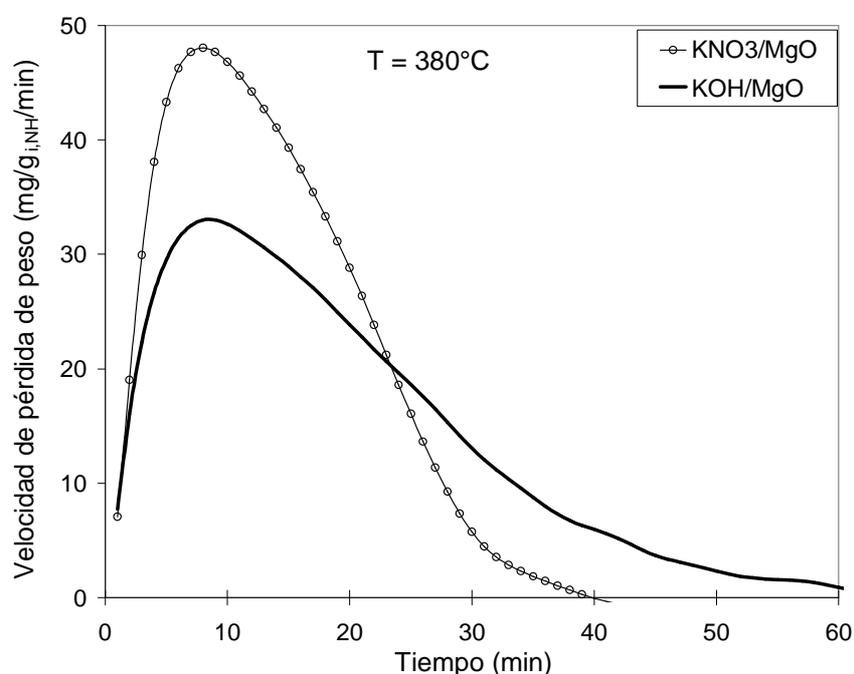


Figura 5.10. Ensayos TGA isotérmico de actividad catalítica($T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$) con KOH/MgO y KNO_3/MgO en contacto íntimo. Flujo de aire: 180 ml/min. Vel. de calent.: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los ensayos isotérmicos de combustión de NH a 380°C , utilizando KOH/MgO y KNO_3/MgO con contacto íntimo (Figura 5.10) demuestran que ambos catalizadores son activos en la combustión de NH a esta temperatura, la cual está dentro del rango de temperaturas encontrado en los gases de escape de motores diesel ($180 - 400^{\circ}\text{C}$). Se observa que la reacción catalizada con KNO_3/MgO alcanza una mayor velocidad de reacción a 380°C , lo que concuerda con los resultados TGA de la Figura 5.9. Además, el

KNO₃/MgO provocó el consumo total de NH en 40 minutos, más rápido que el KOH/MgO (> 60 minutos).

Caracterización de los catalizadores

Espectroscopía de absorción atómica (AAS), análisis XPS y área superficial BET

La Tabla 5.4 muestra los resultados de caracterización por XPS para los catalizadores. Se observa que la razón atómica superficial K/Mg (determinada por XPS) es mayor que la "bulk" (por AAS) en ambos catalizadores (aproximadamente 33% y 100% mayor para el KOH/MgO y KNO₃/MgO, respectivamente), lo que indica que el potasio se ha depositado con preferencia en la superficie del catalizador. Es importante destacar que el KNO₃/MgO tiene una mayor razón atómica superficial K/Mg (0.06) que el KOH/MgO (0.04), a pesar que la razón atómica K/Mg "bulk" fue similar para ambos catalizadores (0.03).

Tabla 5.4 Caracterización "bulk" (AAS) y superficial (XPS y área BET) de los catalizadores KOH/MgO y KNO₃/MgO.

Catalizadores	KOH/MgO	KNO ₃ /MgO
Caracterización "bulk"		
Mg (% en peso)	45.9	51.40
K (% en peso)	2.31	2.80
K/Mg (razón atómica "bulk")	0.03	0.03
Caracterización superficial		
K 2p (% atómico)	1.12	1.86
K/Mg	0.04	0.06
O ²⁻ /Mg	1.89	0.64
CO ₃ ⁻ /Mg	0.10	0.12
K 2p _{3/2} (EE)	292.7	292.8
Mg 2s (EE)	87.9	87.9
O 1s (O ²⁻) (EE)	530.6	529.2
Área superficial BET (m ² /g)	27.7	15.2

La razón atómica superficial O^{2-}/Mg del KOH/MgO (1.89) fue mayor que la del KNO_3/MgO (0.64) y la energía de enlace asociada al O^{2-} para este último catalizador (529.2 eV) resultó menor que la correspondiente al KOH/MgO (530.6 eV). Por su parte, las EE asociadas al $Mg2s$ y $K2p_{3/2}$ fueron similares para los dos catalizadores (Tabla 5.4). Estos resultados sugieren que la actividad de estos catalizadores no sólo estaría determinada por la concentración superficial de especies de oxígeno sino también por la reactividad y movilidad superficial de estas especies, como será discutido en la sección 5.3.2.

Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 5.11 muestra los difractogramas obtenidos para los dos catalizadores con potasio. Cuando el potasio es añadido a partir de KOH se observan las fases cristalinas de MgO , $Mg(OH)_2$, hidróxido y carbonato de potasio. Cuando el precursor utilizado es KNO_3 , aparecen además del MgO , cristales de nitratos de potasio, carbonato de potasio y nitrato de magnesio.

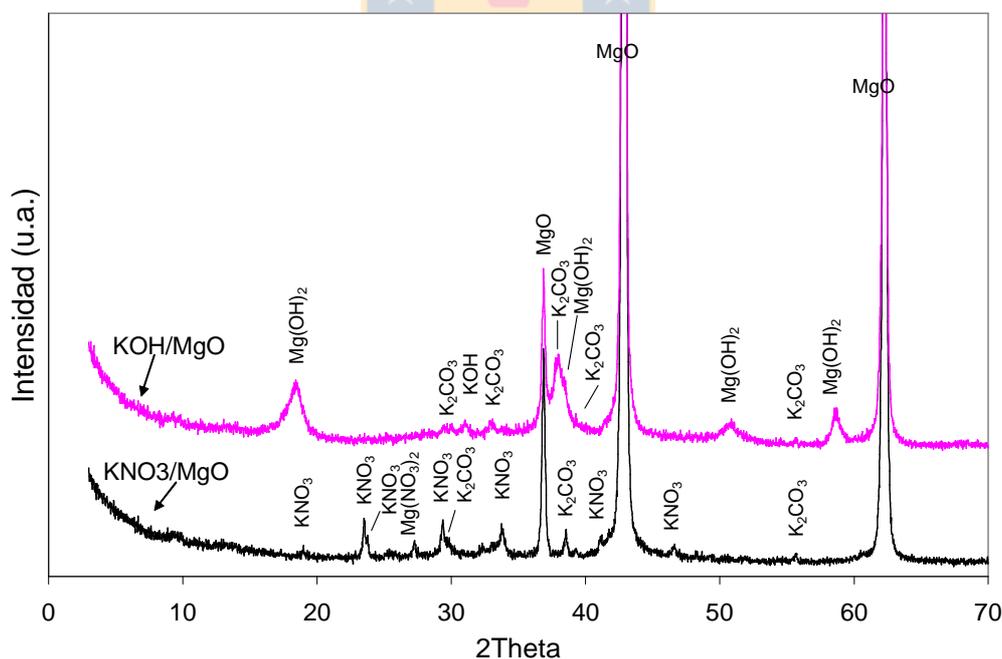


Figura 5.11. XRD de catalizadores KOH/MgO y KNO_3/MgO .

En el KOH/MgO se observa una mayor razón K_2CO_3/MgO (Figura. 5.11), vista a través de la relación de intensidades entre su picos ($2\theta = 38.44$ y 36.86 , respectivamente), lo que

indica que este catalizador contiene mayor cantidad de carbonato de potasio en fase cristalina. Estos resultados apuntan a que las superficies de ambos catalizadores son cualitativamente distintas, con basicidades diferentes, lo cual puede ser un aspecto determinante en la interacción y movilidad de las especies activas sobre la superficie catalítica, como se discutirá más adelante.

Reducción carbotérmica

En la Figura 5.12 se observa que ambos catalizadores promueven la oxidación del NH en ausencia de oxígeno gaseoso. La actividad del catalizador KOH/MgO es superior a la del KNO₃/MgO en ausencia de oxígeno gaseoso, ya que el pico de reacción para KOH/MgO es más intenso y ocurre a menor temperatura que el de KNO₃/MgO. Las curvas de la Figura 5.12 están normalizadas por la masa de NH presente al inicio de cada ensayo, por lo que resulta evidente que la conversión de NH durante este ensayo, en ausencia de oxígeno gaseoso, es mayor en presencia del catalizador KOH/MgO. Como se mencionó antes, el área bajo la curva correspondiente a la reacción con KOH/MgO representa el 63% del área obtenida para la reacción en aire (Figura 5.9), mientras que en la reducción carbotérmica con KNO₃/MgO esta área alcanzó sólo el 15%.

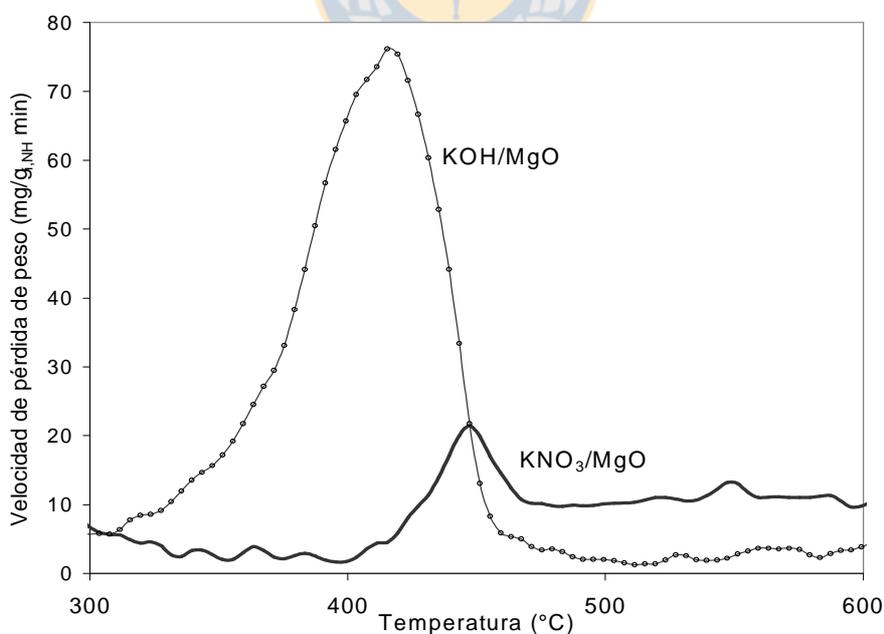


Figura 5.12. Reducción carbotérmica de NH con KOH/MgO y KNO₃/MgO, ambos en contacto íntimo.

DRIFTS de catalizadores en atmósfera inerte y reactiva.

Las figuras 5.13 y 5.14 muestran los resultados de este ensayo para el catalizador KNO_3/MgO en atmósfera inerte (He) y reactiva ($5\% \text{CO}_2 / 10\% \text{O}_2 / \text{He}$), respectivamente.

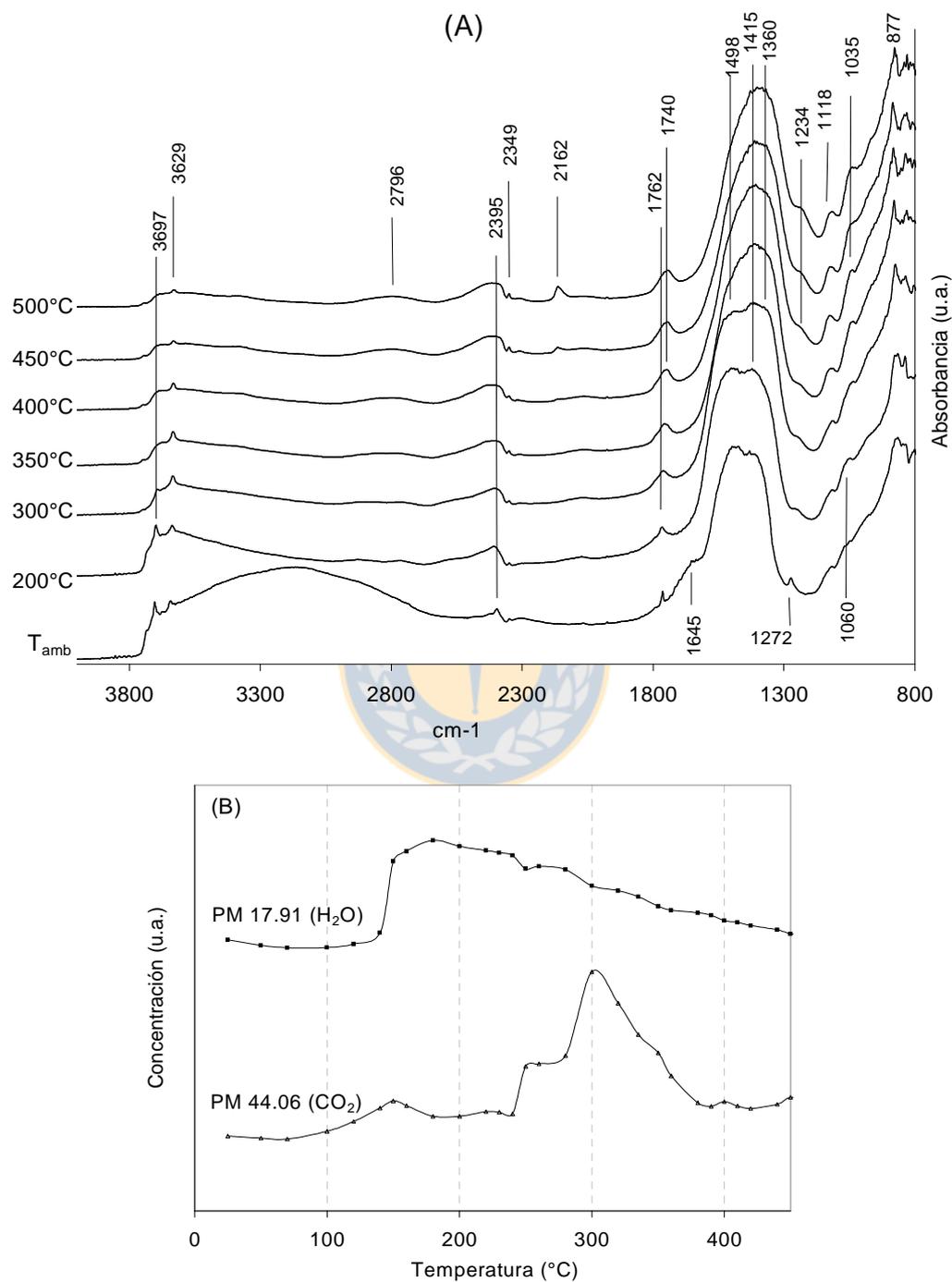


Figura 5.13. Ensayos DRIFTS y espectroscopía másica con KNO_3/MgO en He.

(A) DRIFTS, (B) Espectroscopía de masa.

Los ensayos similares correspondientes al catalizador KOH/MgO se describen en la sección anterior (5.2.1), a través de las figuras 5.7 y 5.8. En la Tabla 4.4 (Capítulo 4) se resumen las especies asociadas a cada banda IR para los ensayos DRIFTS.

En la Figura 5.13 [A] se observa a temperatura ambiente la presencia de carbonatos unidentados (1415 , 1498 and 1060 cm^{-1}) y tipo puente (1762 cm^{-1}). Se hace evidente la desorción de agua y bicarbonatos superficiales por la desaparición de la banda ancha a ($2800 - 3600\text{ cm}^{-1}$) y el hombro a 1645 cm^{-1} , respectivamente. Esto se confirma a través de la espectroscopía másica, con la liberación de CO_2 y agua sobre los $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 5.13 [B]). Con el aumento de la temperatura disminuye la banda a 1498 cm^{-1} , al mismo tiempo que aparece la banda a 1035 cm^{-1} . Esto se asocia con la descomposición de carbonatos unidentados y la transformación de parte de ellos en carbonatos tipo puente. Este fenómeno comienza entre 200 y $300\text{ }^\circ\text{C}$ y parece ocurrir a menor temperatura en el catalizador KNO_3/MgO , ya que en la espectrometría másica (Figura 5.13 [B]) se observa que el pico de CO_2 tiene su máximo alrededor de $300\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para el KOH/MgO (Figura 5.7 [B]) este pico se observa a los $350\text{ }^\circ\text{C}$.

También entre 200 y $300\text{ }^\circ\text{C}$ disminuye la intensidad de la banda a 3697 cm^{-1} (OH^- tipo II) y se reduce la banda a 3629 cm^{-1} (OH^- tipo II) con el aumento de la temperatura. En general, la cantidad y estabilidad de los grupos OH^- parece ser menor en el catalizador KNO_3/MgO . A $500\text{ }^\circ\text{C}$ aún es posible encontrar carbonatos tipo puente (1760 , 1035 cm^{-1}), carbonatos de potasio (1415 - 1420 cm^{-1}) y se observa la banda a 1234 cm^{-1} , asociada a nitratos.

La Figura 5.14 muestra los espectros DRIFTS en atmósfera reactiva. Se observa la banda a 1107 cm^{-1} , asociada a complejos de oxígeno superficial adsorbido en interacción con el potasio y la banda a 1247 cm^{-1} , que comienza a desaparecer sobre los $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Con el aumento de la temperatura se observa la disminución de la banda a 1520 cm^{-1} y el desplazamiento de la banda a 1047 cm^{-1} hacia 1035 cm^{-1} , lo que sugiere la descomposición y transformación de los carbonatos unidentados en carbonatos tipo puente. Sobre los $500\text{ }^\circ\text{C}$ se hace visible una banda a 3626 cm^{-1} , de muy baja intensidad, que a menores temperaturas puede haber sido enmascarada por la banda ancha entre $3500 - 3700\text{ cm}^{-1}$.

Esta caracterización superficial demuestra que existen claras diferencias entre las superficies de ambos catalizadores y contribuye a explicar los comportamientos observados en los ensayos de actividad catalítica, como se verá en la sección de discusión (5.3.2)

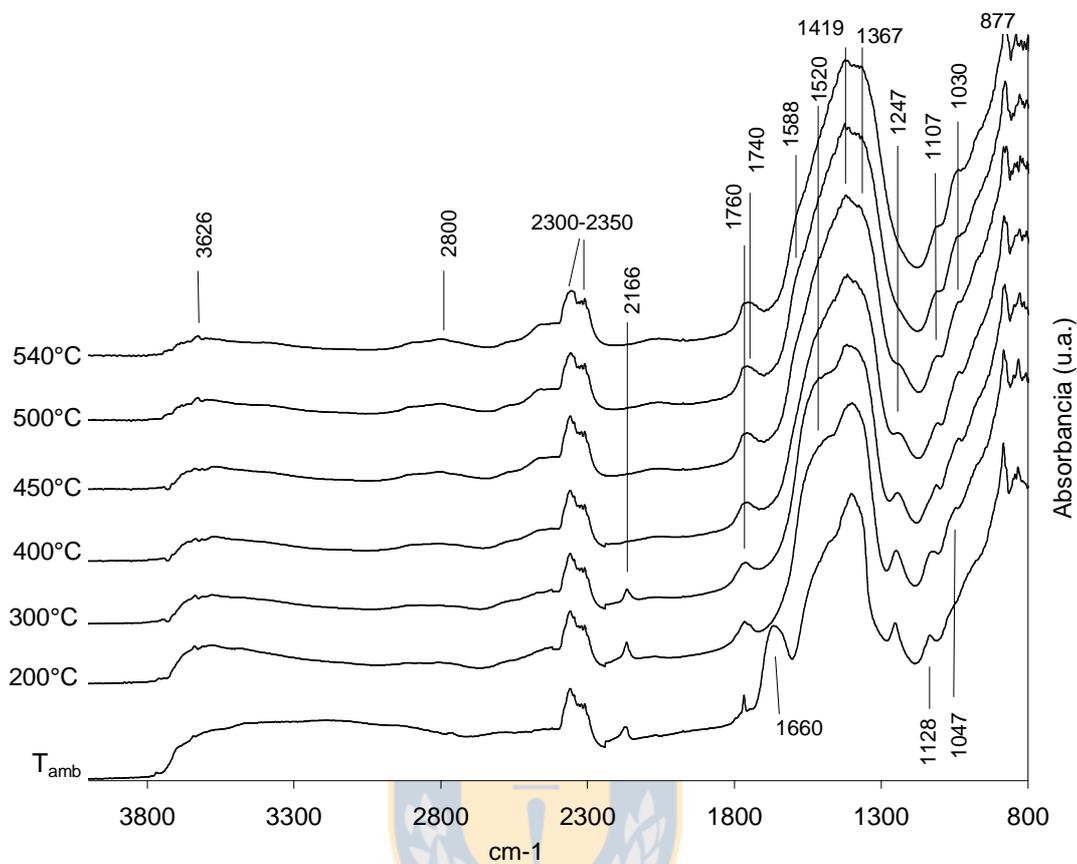


Figura 5.14. Experimentos DRIFTS con KNO_3/MgO en atmósfera reactiva ($5\% \text{CO}_2/10\% \text{O}_2/\text{He}$).

5.2.3. Efecto del tipo de metal alcalino sobre la actividad catalítica.

En la sección 5.2.2 se observó que el KNO_3 resultó un mejor precursor del potasio que el KOH , ya que generó un catalizador más activo y menos sensible al tipo de contacto con el NH_3 . Por lo tanto, los catalizadores con metales alcalinos que serán estudiados a partir de esta sección se preparan utilizando el nitrato como precursor.

Así, en esta sección se estudia el efecto del tipo de metal alcalino sobre la actividad en la combustión catalítica de NH_3 , comparando tres catalizadores con distintos metales alcalinos: $5\text{Li}/20\text{SG}$, $5\text{Na}/20\text{SG}$ y $5\text{K}/20\text{SG}$, que poseen la misma razón **Rp** y han sido preparados por el método sol-gel. Para evaluar este efecto, se eligieron estos tres catalizadores preparados por sol-gel porque de ellos, en particular, se cuenta con una mayor información,

fruto de una caracterización más extensa. Además, este método de preparación constituye el más novedoso de los tres usados en este trabajo. Como un primer intento por evaluar este efecto, se extrapola la tendencia observada para este método, al resto de los métodos de preparación, pero es recomendable corroborar esta tendencia en futuras investigaciones. No obstante, los resultados que se muestran en la siguiente sección (5.2.4), donde se evalúa el efecto del método de preparación sobre el comportamiento de catalizadores con potasio, apoyan lo aquí planteado.

Durante la preparación de los tres catalizadores por sol-gel, se añadieron estrictamente las mismas cantidades (en peso) de los tres metales alcalinos en cada catalizador. En cuanto a los resultados de actividad catalítica presentados en esta sección, se incluye el del catalizador sin alcalino 20SG, preparado por el mismo método y con igual razón **Rp**.

Los catalizadores se caracterizan mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS), análisis XPS, área superficial BET, reducción térmica programada en H₂ (TPR) y DRIFTS acoplados a espectroscopía másica.

Actividad catalítica

La Figura 5.15 muestra los ensayos TGA de la combustión catalítica de NH en presencia de 5Li/20SG, 5Na/20SG y 5K/20SG, con contacto íntimo entre el catalizador y el NH. Se presentan además las curvas correspondientes a la combustión catalítica con la mezcla 20SG y la reacción no catalizada de NH.

La Tabla 5.5 muestra los valores de temperatura ($T_{\#}$) correspondientes a los picos de la Figura 5.15 y las pérdidas de peso ($M_{\#}$) asociadas a cada pico, calculadas a partir del área bajo las curvas de dicha figura.

La introducción de metales alcalinos (Li, Na y K) en una mezcla CaO-MgO con razón en peso **Rp** = 20/80 y utilizando el método de preparación sol-gel, generó un incremento significativo de la actividad catalítica. En los tres casos, el pico de combustión catalítica de NH se desplaza más de 100°C con respecto a la curva de la reacción con la mezcla sin alcalino (20SG). El catalizador con potasio resultó el de mayor actividad, con un valor de **Tm** = 429°C (Figura 5.15 y Tabla 5.5).

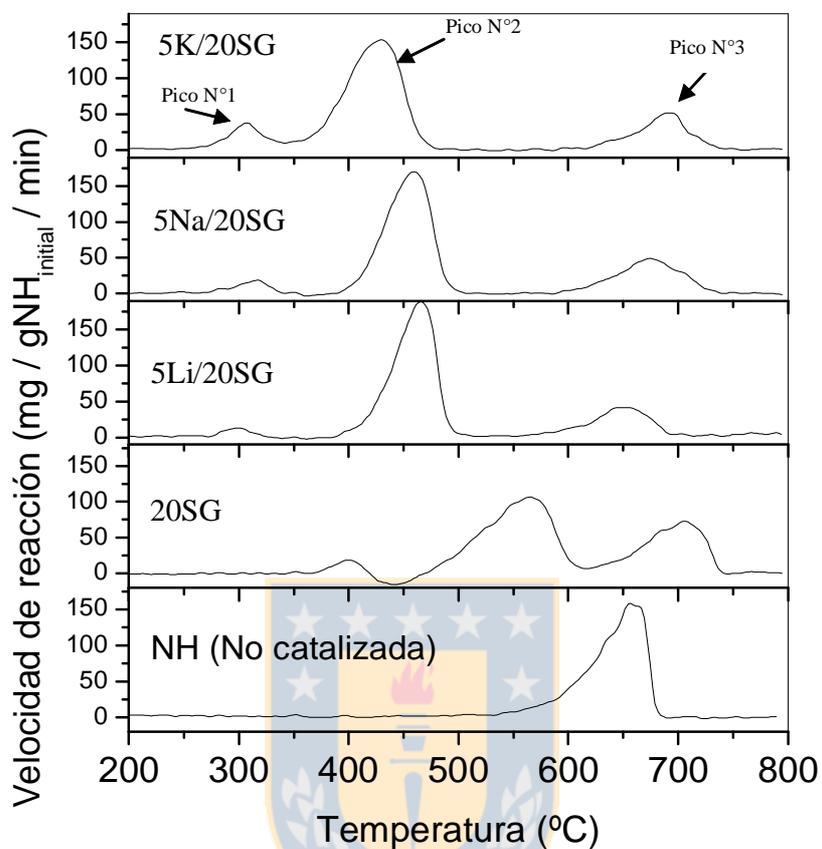


Figura 5.15. Ensayos TGA de actividad catalítica. Se incluye la reacción no catalizada de NH. Flujo de aire: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

Tabla 5.5 Temperatura ($T_{\#}$) a la cual se ubica cada pico observado en la Figura 5.15 y masas asociadas al área bajo estos picos ($M_{\#}$) en los ensayos TGA.

Muestra	Pico N°1		Pico N°2		Pico N°3	
	T_1 (°C)	M_1 (mg)	T_2 (°C)	M_2 (mg)	T_3 (°C)	M_3 (mg)
NH (no catalizada)	657	1.46	-	-	-	-
20SG	401	0.06	564	1.24	707	0.75
5Li/20SG	300	0.07	466	1.39	654	0.46
5Na/20SG	320	0.11	459	1.35	674	0.54
5K/20SG	307	0.25	429	1.53	694	0.47

En la reacción con 20SG, además del pico de combustión, se observan otras dos zonas de pérdida de peso alrededor de 400°C y por encima de 600°C (Figura 5.15). Estas se asocian a descomposición de grupos hidroxilos y diferentes tipos de carbonatos, como se demuestra en el Capítulo 4 de este trabajo. De igual forma, en los ensayos con catalizadores que contienen Li, Na y K se observan pérdidas de peso alrededor de 300°C y sobre los 600°C, asociadas también a descomposición de hidroxilos y carbonatos. Los picos por encima de los 600°C son de menor intensidad en los catalizadores con alcalino que en la mezcla 20-SG, donde este pico se ubica a mayor temperatura (Tabla 5.5).

A partir de los valores de **T_m** indicados en la Tabla 5.5, se puede establecer el siguiente “ranking” de actividad para los catalizadores en estudio:

5K/20SG > 5Na/20SG > 5Li/20SG > 20SG.

Evaluación de la estabilidad térmica del catalizador.

Para el catalizador con mejor actividad catalítica (5K/20SG) en los ensayos representados en la Figura 5.16, se realizó un ensayo termogravimétrico de actividad catalítica diseñado para evaluar la estabilidad térmica de este catalizador. Esta estabilidad térmica se asocia con la capacidad del catalizador para conservar su actividad catalítica después de calentamientos hasta temperaturas superiores a las de la reacción catalítica de NH. El procedimiento desarrollado se describe a continuación.

En una primera etapa de calentamiento a 20°C/min, 7 mg de la mezcla 4:1 Catalizador:NH en contacto íntimo, se calienta en atmósfera inerte (180 ml/min de N₂) hasta 700°C, manteniéndose a esta temperatura por 5 minutos. A continuación se deja enfriar la muestra hasta 200°C en N₂ y en este instante se sustituye el gas inerte por 180 ml/min de aire. Se comienza un nuevo calentamiento de la muestra a 10°C/min hasta 800°C.

En la Figura 5.16 se representa la última etapa de este ensayo, es decir, el calentamiento en aire a 10°C/min que es donde ocurre la reacción de combustión del NH. Esta curva se denomina Ensayo N°2 y se compara con el ensayo tradicional termogravimétrico de actividad catalítica (descrito en sección 3.4.1, Capítulo 3), denominado Ensayo N°1 en la Figura 5.16.

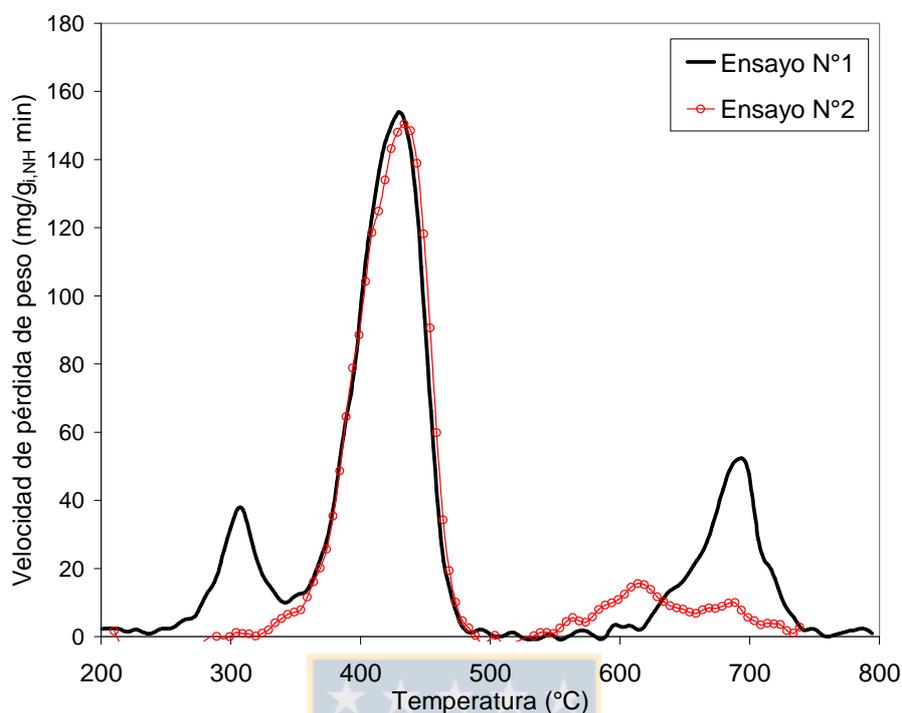


Figura 5.16. Ensayo termogravimétrico de estabilidad térmica para catalizador 5K/20-SG.

Se puede apreciar que la actividad catalítica para la combustión del NH se mantuvo inalterable a pesar del calentamiento de la muestra previamente en nitrógeno, ya que ambas curvas coinciden perfectamente en la zona asociada al consumo de NH (340 – 480°C).

Para el Ensayo N°2 se observa una zona de pérdida de peso entre 550 y 750°C que se asocia a la descomposición de los carbonatos formados como consecuencia de la adsorción (sobre el catalizador) de parte del CO₂ generado durante la etapa de combustión de NH.

Caracterización de los catalizadores

Espectroscopía de absorción atómica (AAS), análisis XPS y área superficial BET.

En la Tabla 5.6 se observa que la introducción de los metales alcalinos provocó una disminución del área superficial, con respecto al área del catalizador sin alcalino (20SG). El ordenamiento de los catalizadores en función del área BET es: 20SG > 5Na/20SG > 5K/20SG > 5Li/20SG.

La caracterización "bulk" (AAS) y superficial (XPS y área BET) de los catalizadores que contienen metal alcalino se resume en la Tabla 5.6. La caracterización XPS del catalizador con litio no fue realizada, como se explica en el pie tabla.

Como se esperaba, y de acuerdo con el procedimiento de preparación, la razón molar "bulk" Ca/Mg resultó similar en los tres catalizadores. Sin embargo, las razones en peso "bulk" Alcalino/Mg resultaron ligeramente diferentes ($\text{Li/Mg} > \text{Na/Mg} > \text{K/Mg}$), a pesar de haber agregado en todos los casos la misma masa de metal alcalino durante la preparación del catalizador (Tabla 5.6).

Tabla 5.6 Caracterización "bulk" (AAS) y superficial (XPS y área BET) de los catalizadores.

Catalizador	5Li/20SG*	5Na/20SG	5K/20SG
Caracterización "bulk"			
Ca/Mg (% atómico.)	0.12	0.12	0.10
Alcalino/Mg (razón en peso)	0.09	0.07	0.06
Alcalino/Mg (razón atómica)	0.30	0.08	0.04
Caracterización superficial			
Ca/Mg	n.d.	0.03	0.01
Alcalino/Mg		0.15	0.03
(O ²⁻) (EE)		530.7	529.3
O ²⁻ /Mg		2.24	0.65
O ²⁻ /Alcalino		14.9	21.7
Mg 2s (EE)		88.2	88.0
C _{Carbonates} 1s (EE)		290.0	289.2
<u>Área superficial BET (m²/g)</u>	5.7	17.8	8.5

Área superficial BET del catalizador 20SG: 20.40 m²/g.

* El catalizador Li/20SG no fue caracterizado por XPS ya que el pico asociado al Li1s (~ 56 eV) es solapado por el pico correspondiente al Mg2p (~ 50 eV), debido al alto contenido de magnesio en estos catalizadores.

n.d.: no determinado.

La razón atómica superficial Ca/Mg (XPS) resultó menor que la "bulk" para los catalizadores con sodio y potasio, siendo la razón atómica superficial del 5K/20-SG inferior a la del 5Na/20-SG (Tabla 5.6).

La razón atómica superficial Alcalino/Mg fue mayor para el catalizador con sodio (0.15) y este valor es superior a la razón atómica "bulk" determinada por AAS. Sin embargo, para el catalizador con potasio, las razones Alcalino/Mg "bulk" (0.04) resultó ligeramente superior a la superficial (0.03), lo que sugiere que para el catalizador con sodio se logró una mayor dispersión superficial del metal alcalino.

El oxígeno asociado a la especie O^{2-} (EE < 531 eV) fue más abundante en el catalizador con sodio, visto a través de la razón O^{2-}/Mg . Sin embargo, la energía de enlace asociada al O^{2-} fue menor en el catalizador 5K/20SG (529.3 eV) y la razón $O^{2-}/Alcalino$ fue mayor para el catalizador con potasio, lo que probablemente justifique la mayor actividad de este catalizador, como se verá en la discusión de estos resultados.

La energía del C1s asociado a carbonatos ($C_{Carbonates} 1s$) fue menor en el catalizador con potasio, lo que pudiera estar relacionado con una menor estabilidad de estos compuestos en la superficie del catalizador con potasio. Por su parte, las energías de enlace asociadas al Mg2s fueron similares en los dos catalizadores (Tabla 5.6).

Ensayos DRIFTS en atmósfera inerte y reactiva.

En la Figura 5.17 se presentan los resultados de los ensayos DRIFTS en atmósfera inerte (He) para los catalizadores con alcalino, donde se combina la espectrometría de masa con los espectros DRIFTS en la zona de frecuencia de las vibraciones donde se observan las distintas especies de grupos OH.

En el catalizador 5Li/20-SG, a temperatura ambiente se observan bandas alrededor de 3740, 3700 y 3640 cm^{-1} , que se desplazan hacia menores frecuencias con el aumento de la temperatura y se asocian a distintos tipos de grupos OH (Figura 5.17 [B]). La cerca de 3700 cm^{-1} desaparece entre 300 y 400 °C, mientras que la banda cercana a los 3640 cm^{-1} comienza a disminuir su intensidad sobre los 300°C y ya no se observa a los 450 °C. La espectrometría másica asociada a este ensayo indica liberación de agua y/o grupos OH alrededor de 200°C y un pico más intenso que comienza sobre los 300°C, con su máximo a

400°C. La presencia de CO₂ en los gases provenientes de la celda DRIFTS se observó cerca de los 200°C, alrededor de 300°C y por sobre los 450°C (Figura 5.17 [A]).

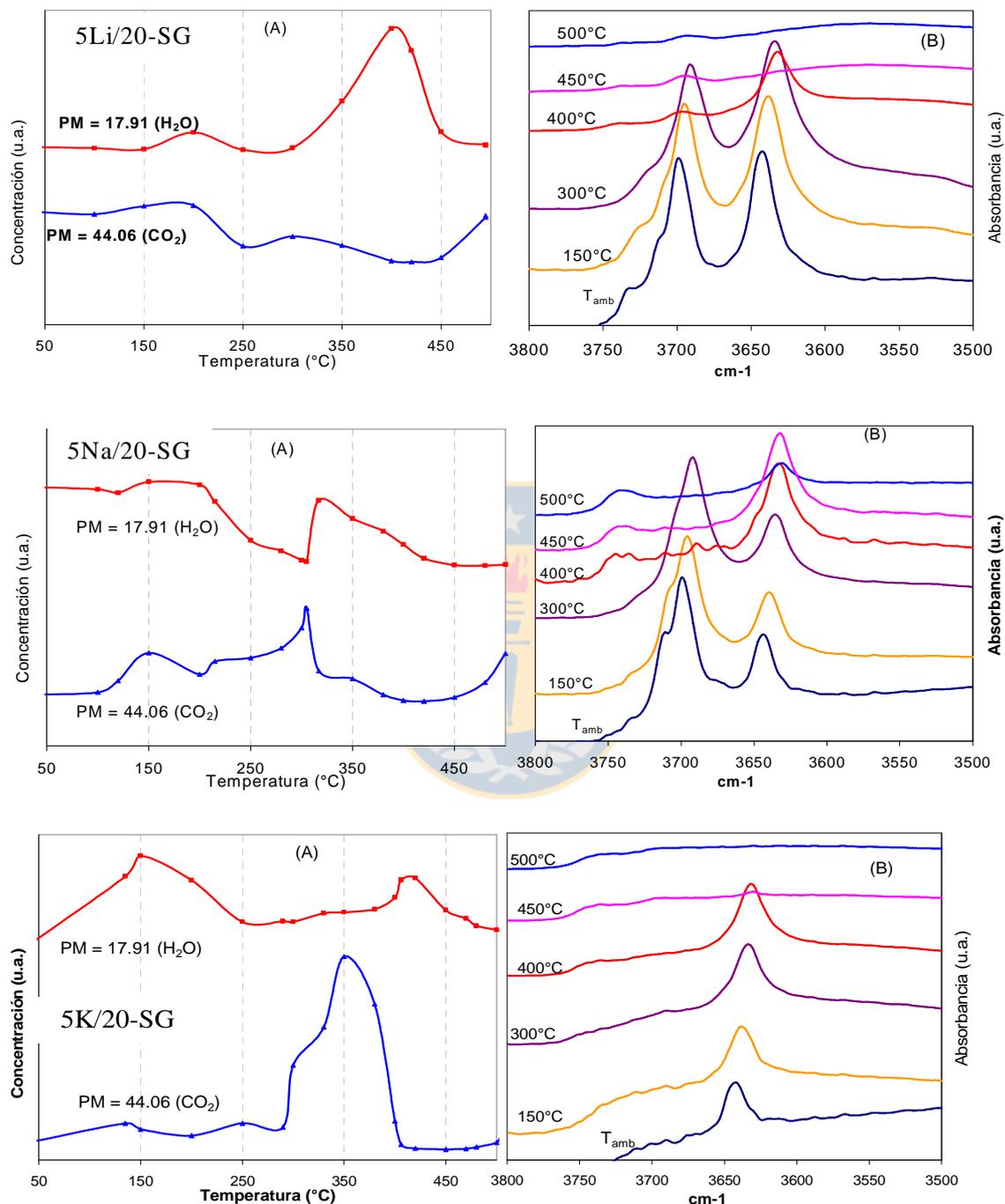


Figura 5.17. Ensayos DRIFTS y de espectroscopía másica con 5Li/20PM, 5Na/20PM y 5K/20SG en He. [A] Espectrometría de masa., [B] DRIFTS en la zona de frecuencia de las vibraciones asociada a las especies de grupos OH.

Los ensayos DRIFTS para el 5Na/20-SG (Figura 5.17 [B]) muestran la banda a 3635 cm^{-1} (asociada a grupos OH tipo III) que aumenta en intensidad sobre los 300°C y luego comienza a desaparecer sobre los 450°C , mientras que la banda a 3691 cm^{-1} desaparece entre 300 y 400°C . Estas bandas se desplazan hacia menores frecuencias con el aumento de la temperatura. El hombro observado a 3740 cm^{-1} (OH tipo I) se intensifica con el aumento de la temperatura. La espectrometría másica muestra picos de agua y/o grupos OH en los rangos de temperatura 150 - 250°C y 300 - 400°C , mientras que se observa liberación de CO_2 a 150 , 300°C y sobre los 450°C (Figura 5.17 [A]).

Para el catalizador 5K/20-SG sólo se observa la banda a 3641 cm^{-1} , asociada a grupos OH tipo III, que igualmente se desplaza hacia menores temperaturas con el aumento de la temperatura. Esta banda desaparece sobre los 400°C (Figura 5.17 [B]). Las curvas de espectroscopía másica indican la liberación de grupos OH y/o agua alrededor de 150 y cerca de los 400°C , mientras que se observan pequeños picos de CO_2 a 150 y 250°C y uno más intenso entre 300 y 400°C .

La Figura 5.18 muestra los espectros DRIFTS en atmósfera reactiva ($5\%\text{CO}_2/10\%\text{O}_2/\text{He}$) para los catalizadores con Li, Na y K, en el rango de frecuencia entre 1100 y 1200 cm^{-1} . En esta zona aparecen las bandas propias de la vibración $\nu(\text{O}_2)$, asociadas a la adsorción del oxígeno sobre los metales alcalinos, formando las especies $\text{M}^+(\text{O}_2)^-$ [27,73].

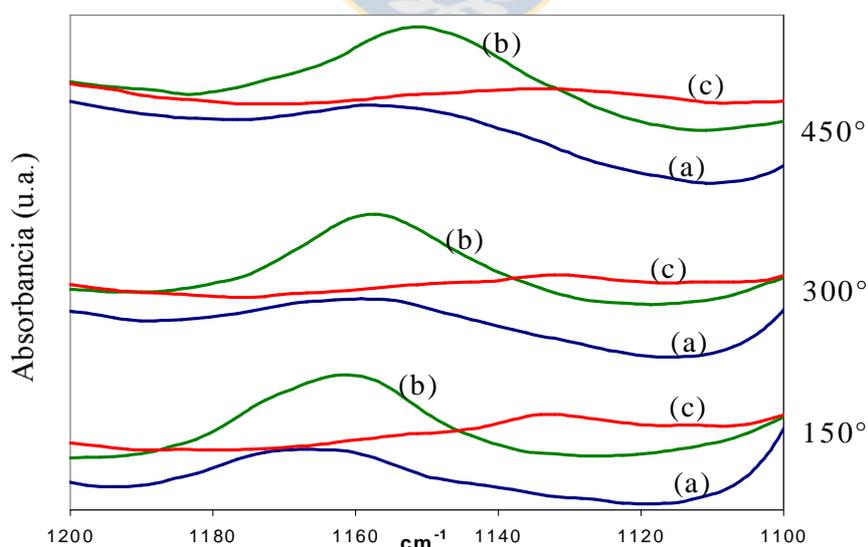


Figura 5.18 Ensayos DRIFTS en atmósfera reactiva ($5\%\text{CO}_2/10\%\text{O}_2/\text{He}$) para los catalizadores: a) 5Li/20-SG, b) 5Na/20-SG, c) 5K/20-SG.

Para cada temperatura, las bandas asociadas al litio ($1164 - 1157 \text{ cm}^{-1}$) y al sodio ($1160 - 1151 \text{ cm}^{-1}$) aparecen a mayor frecuencia que las asociadas al potasio ($1132 - 1130 \text{ cm}^{-1}$), es decir, $\nu(\text{O}_2)_{\text{Li}} > \nu(\text{O}_2)_{\text{Na}} > \nu(\text{O}_2)_{\text{K}}$. También se observa un desplazamiento de todas las bandas hacia menores frecuencias, con el aumento de la temperatura.

La tendencia o facilidad de formación de estas especies oxigenadas debe estar relacionada con la naturaleza de la superficie catalítica, y más específicamente con las propiedades del metal alcalino presente. Una forma de evaluar lo anterior es a través de cálculos termodinámicos como los que se muestran a continuación.

Cálculos termodinámicos

La Figura 5.19 representa la variación de la energía libre de Gibbs para la formación de las especies de peróxidos y superóxidos de litio, sodio y potasio, a partir de sus respectivos óxidos y el oxígeno gaseoso [74]. Se observa que con el aumento del número y el radio atómico ($\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$), se favorece, termodinámicamente, la formación de los peróxidos y superóxidos de los metales alcalinos.

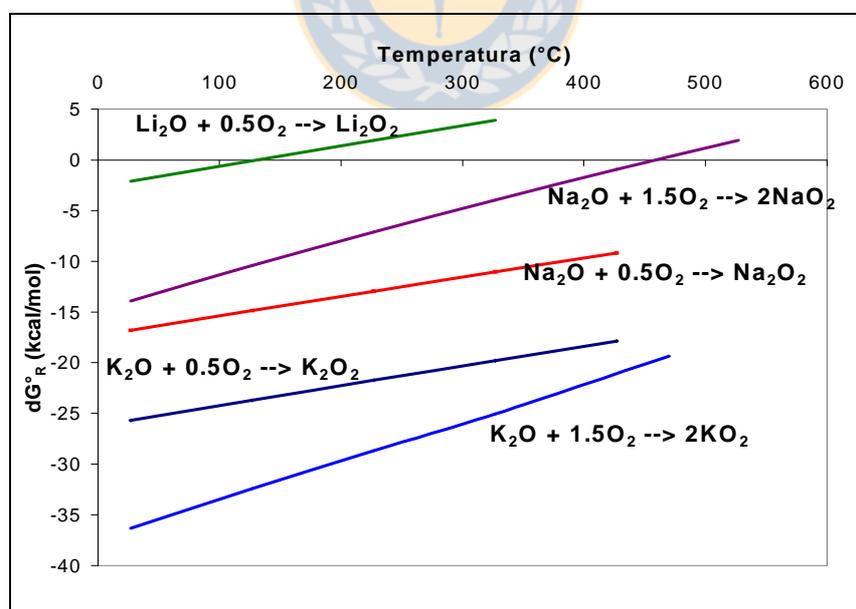


Figura 5.19. Energía libre de Gibbs (estándar) para las reacciones de formación de "peróxidos" y "superóxidos" de Li, Na y K. No se disponen de datos para el superóxido de litio (LiO_2).

En el caso del sodio, la formación del Na_2O_2 es más favorecida que la del superóxido NaO_2 , sin embargo, para el potasio ocurre lo contrario, obteniéndose valores más negativos de la variación de la energía de Gibbs para la formación del superóxido KO_2 .

Reducción térmica programada (TPR) en H_2

La Figura 5.20 muestra las curvas de consumo de H_2 en función de la temperatura durante los ensayos de Reducción Térmica Programada. El catalizador con potasio genera dos picos de consumo de H_2 , el primero comienza alrededor de los 400°C . El catalizador con sodio genera sólo un pico que comienza sobre los 450°C , mientras que el catalizador 5Li/20SG comienza a consumir H_2 sobre los 600°C . Por su parte, el catalizador que no contiene metal alcalino (20SG) mostró un pico de consumo de hidrógeno que comienza sobre los 550°C y tiene su máximo a 670°C .

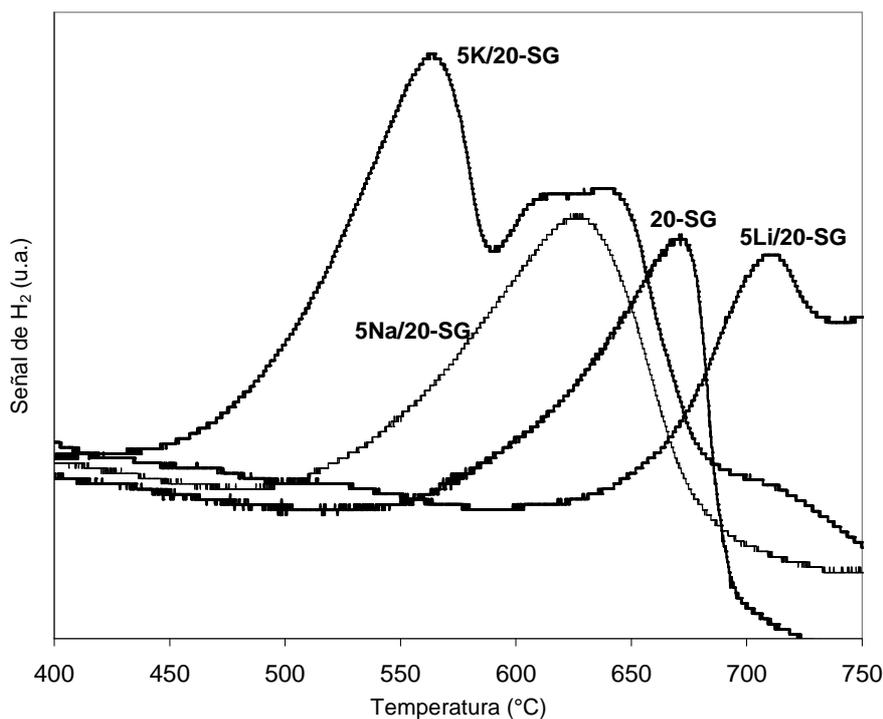


Figura 5.20. Ensayos de Reducción Térmica Programada (TPR) en H_2 . Efecto del tipo de alcalino en las propiedades redox del catalizador.

5.2.4. Efecto del método de preparación sobre la actividad de los catalizadores.

Se compara la actividad de dos catalizadores, 5K20PM y 5K20SG, con la misma composición, pero que han sido preparados por mezclado físico y sol-gel, respectivamente.

Se realizaron ensayos de oxidación térmica programada (TPO) en un reactor de lecho fijo, utilizando contacto íntimo y pobre entre los catalizadores y el NH. En el Capítulo 3 se describen más detalles sobre la preparación de los catalizadores y el procedimiento utilizado en los ensayos TPO de actividad catalítica.

Los catalizadores se caracterizaron mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS), análisis XPS, área superficial BET y difracción de rayos X (XRD).

Actividad catalítica

Fue determinada mediante ensayos TPO a mezclas Catalizador-NH, tanto en contacto íntimo como pobre, según el procedimiento descrito en la sección 3.4.

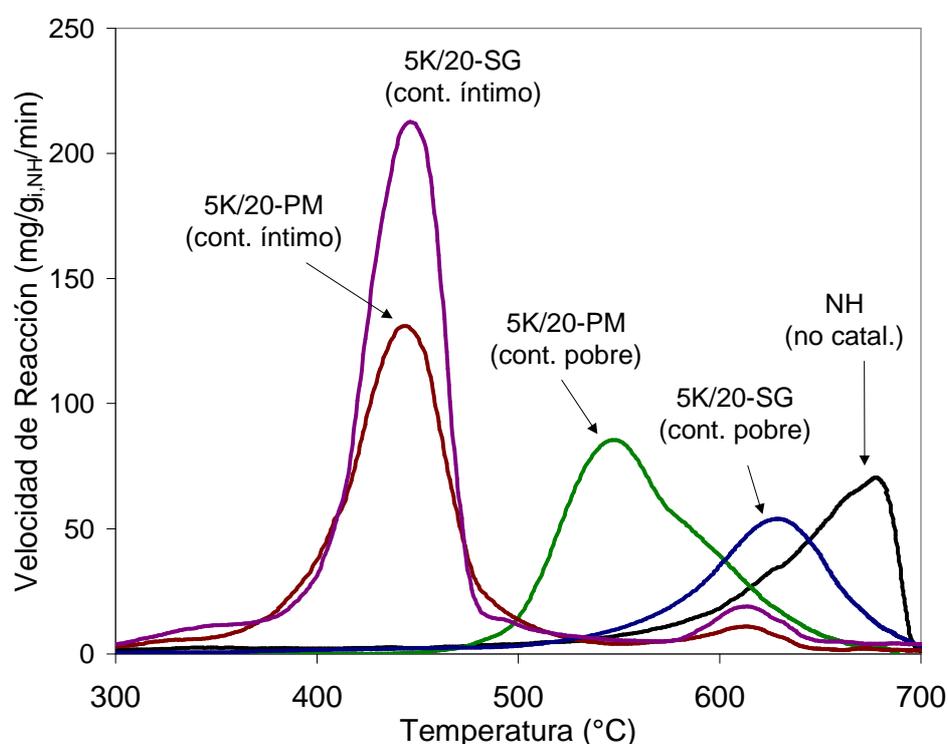


Figura 5.21. Ensayos TPO de actividad catalítica. Reacción de combustión catalizada con 5K/20-PM y 5K/20-SG en contacto íntimo y pobre. Se presenta también la reacción no catalizada de NH. Flujo de 10% O₂/(N₂+He): 800 ml/min. Vel. de calentamiento: 10°C/min.

En la Figura 5.21 se observa que la actividad catalítica en contacto íntimo fue similar para los dos catalizadores analizados, ya que la combustión del NH ocurrió prácticamente en el mismo rango de temperaturas, con un valor de **T_m** igual a 445°C en ambos casos. Las

diferencias entre las áreas bajo las curvas de las reacciones en contacto íntimo, se atribuye a una mayor cantidad de carbonatos adsorbidos el catalizador 5K/20SG, que descomponen en la misma zona de temperaturas donde ocurrió la reacción catalizada del NH.

La principal diferencia en los ensayos TPO se observa cuando el contacto catalizador-NH es pobre. Para este tipo de contacto, el catalizador 5K/20-PM muestra un valor de T_m igual a 548°C, mientras que para el 5K/20SG fue de $T_m = 630^\circ\text{C}$. Los valores de $\Delta T_m = T_m$ (cont. pobre) - T_m (cont. íntimo), calculados para cada catalizador resultan 113 y 185°C para 5K/20PM y 5K/20SG, respectivamente. Es decir, el catalizador preparado por sol-gel resultó más sensible al tipo de contacto con el NH.

A pesar que las curvas de la Figura 5.21 están normalizadas por la masa inicial de NH, se observan diferencias entre las áreas bajo las curvas. Esto se debe a una disminución de la velocidad de calentamiento durante los ensayos TPO cuando la temperatura supera los 550°C. Esta ineficiencia en el sistema de calentamiento fue imposible de eliminar durante los ensayos TPO porque está asociada a una falta de potencia en el horno. No obstante, la velocidad de calentamiento nunca cayó por debajo de los 7°C/min. Sin embargo, se calcularon las áreas bajo las curvas de velocidad de reacción ($\text{mg/g}_{\text{NH}}/\text{min}$) contra tiempo (min) y se comprobó la similitud entre ellas para todos los ensayos, confirmándose total conversión del NH en todos los casos.

Caracterización de los catalizadores

Espectroscopía de absorción atómica (AAS), análisis XPS y área superficial BET

En la Tabla 5.7 se observa que las áreas superficiales BET fueron similares en ambos catalizadores, aunque ligeramente mayor en el catalizador preparado por mezclado físico.

La caracterización "bulk" (por AAS) indica que el catalizador 5K/20PM tiene un contenido de potasio (2.82%) mayor que el catalizador preparado por sol-gel (2.32%). Además, las razones atómicas K/Mg y Ca/Mg determinadas a partir de la caracterización "bulk" fueron ligeramente superiores en el catalizador preparado por mezclado físico (Tabla 5.7).

El porcentaje atómico superficial (XPS) de potasio fue mucho mayor en el catalizador 5K/20PM (2.99%) que en el 5K/20SG (0.92%). En el catalizador preparado por mezclado físico la razón atómica superficial K/Mg (0.13) es mayor que la "bulk" (0.04), mientras que

en el catalizador preparado por sol-gel las razones atómicas K/Mg superficial y "bulk" son iguales (0.03) (Tabla 5.7).

Tabla 5.7 Caracterización "bulk" (AAS) y superficial (XPS y área BET) de los catalizadores 5K/20PM y 5K/20SG.

Catalizadores	5K/20PM	5K/20SG
Caracterización "bulk"		
K (% en peso)	2.82	2.32
K/Mg (razón atómica "bulk")	0.04	0.03
Ca/Mg (razón atóm. "bulk")	0.14	0.10
Caracterización superficial		
K 2p (% atómico)	2.99	0.92
K/Mg	0.13	0.03
Ca/Mg	0.08	0.01
O ²⁻ /Mg	2.48	0.65
CO ₃ ⁻ /Mg	0.20	0.13
K 2p _{3/2} (EE)	292.3	292.7
Mg 2s (EE)	88.1	88.0
<u>Área superficial BET (m²/g)</u>	10.70	8.46

Las razones superficiales (XPS) Ca/Mg y CO₃⁻/Mg fueron mayores en el catalizador 5K/20PM, mientras que las energía de enlace asociadas al K2p_{3/2} y Mg2s fueron similares en ambos catalizadores (Tabla 5.7). El oxígeno O1s asociado a O²⁻ es más abundante en el catalizador preparado por mezclado físico, ya que su razón superficial O²⁻/Mg (2.48) es mayor que la encontrada en el catalizador preparado por sol-gel (0.65).

Los ensayos XRD no entregaron diferencias significativas en cuanto a fases cristalinas presentes en los dos catalizadores, por lo que no se presentan los difractogramas en esta sección.

5.2.5. Efecto del contenido de potasio sobre la actividad catalítica.

Se compara la actividad mediante ensayos TPO de combustión de NH, utilizando catalizadores de diferente composición de potasio (1K/20PM y 5K/20PM), con la misma razón ($R_p = 20/80$) y preparados por el mismo método (mezclado físico). Se incluye el comportamiento y caracterización de la mezcla sin potasio (20PM), que posee la misma razón R_p . Se eligieron estas concentraciones de potasio, suponiendo que para contenidos intermedios (entre 1 y 5%) y superiores al 5% seguirán la misma tendencia aquí observada. Los sólidos se caracterizaron mediante AAS, XPS, área BET y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Actividad catalítica

La Figura 5.22 muestra que la actividad en la combustión de NH aumenta con el contenido de potasio en el catalizador, ya que los picos de combustión se desplazan hacia menores temperaturas.

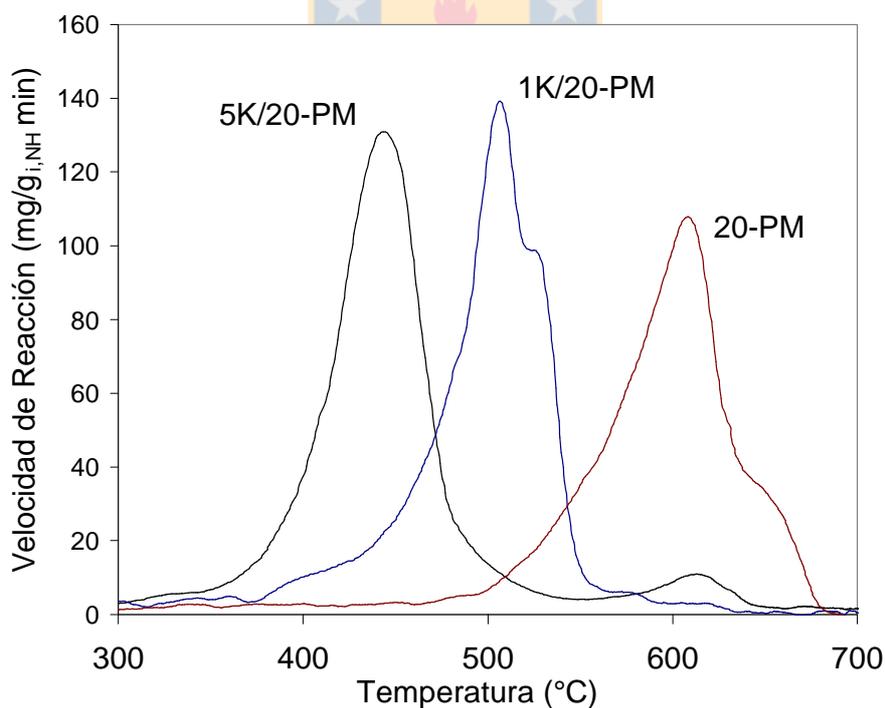


Figura 5.22. Ensayos TPO de actividad catalítica en contacto íntimo. Velocidad de calentamiento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Flujo de $10\% \text{O}_2/(\text{N}_2+\text{He})$: $800 \text{ ml}/\text{min}$.

El catalizador 1K/20PM redujo el valor de **Tm** en más de 100°C, respecto al catalizador sin potasio, mientras que al aumentar en 5 veces el contenido de potasio, la disminución de **Tm** fue de 160°C aproximadamente (Tabla 5.8 y Figura 5.22).

En la Tabla 5.8 se presenta el incremento de actividad catalítica (IAC) expresado en valores porcentuales de disminución de **Tm** de los catalizadores con potasio ($Tm^{K/20PM}$) con respecto al valor de **Tm** del catalizador sin potasio (Tm^{20PM}), es decir:

$$IAC(\%) = \frac{(Tm^{20-PM} - Tm^{K/20-PM})}{Tm^{20-PM}} \cdot 100 \quad (5.2-1)$$

La razón molar CO₂/CO, y por consiguiente la selectividad hacia la generación de CO₂ en la combustión catalítica de NH₃, se hace mayor con el aumento del contenido de potasio en el catalizador (Tabla 5.8).

Tabla 5.8 Temperatura de máxima velocidad de combustión (Tm), incrementos de actividad catalítica (IAC) y razón molar CO₂/CO en ensayos TPO.

Catalizador	Tm (°C)	IAC (%)	Razón molar CO ₂ /CO
20PM	610	-	4.2
1K/20PM	510	16.6	6.6
5K/20PM	446	26.9	6.9

Caracterización de los catalizadores

Espectroscopía de absorción atómica (AAS), análisis XPS y área superficial BET.

En la Tabla 5.9 se observa que el área específica BET disminuye a medida que aumenta el contenido de potasio en el catalizador.

En ambos catalizadores la razón atómica superficial K/Mg es mayor que la "bulk". El cociente entre estas razones ($C_{sb} = \frac{K/Mg(Sup)}{K/Mg("bulk")}$) es mayor para el catalizador 1K/20PM

($C_{sb}=3.75$) que para el 5K/20PM ($C_{sb}=2.95$), lo que puede asociarse con una mejor dispersión superficial del potasio en el catalizador 1K/20PM.

En la Tabla 5.9 se observa que la introducción de potasio provoca un aumento significativo del contenido superficial de oxígeno, lo que fue observado en secciones anteriores y puede explicar el incremento de actividad catalítica. El catalizador con mayor contenido de

potasio muestra la más alta razón superficial Oxígeno/Mg, mientras que la energía de enlace asociada a O^{2-} , es similar para los catalizadores con potasio. También es probable que el catalizador 5K/20PM presente un mayor contenido de grupos superficiales OH^- , pero resulta difícil cuantificar con exactitud esta especie porque las EE del pico de oxígeno tiene un valor intermedio entre el asociado a O^{2-} y a OH^- . Es decir, el pico asociado al oxígeno superficial en los ensayos XPS de los catalizadores con potasio, contiene estas dos especies. La razón atómica superficial Ca/Mg es menor que la "bulk" para los tres catalizadores (Tabla 5.9). El catalizador con mayor contenido de potasio presentó la mayor razón atómica superficial Ca/Mg, lo que pudiera estar relacionado con su mayor contenidos superficial de carbonatos.

Tabla 5.9 Caracterización "bulk" (AAS) y superficial (XPS y área BET) de los catalizadores 20-PM, 1K/20-PM y 5K/20-PM.

Catalizador	20-PM	1K/20-PM	5K/20-PM
Caracterización "bulk"			
K (% en peso)	-	0.53	2.98
K/Mg (razón atómica)	-	0.008	0.044
Ca/Mg (razón atómica)	0.18	0.19	0.15
Carácterización Superficial			
O^{2-} /Mg (razón atómica)	0.08	1.13	2.48
O1s (O^{2-}) (EE)	529.7	530.6*	530.7*
K/Mg (razón atómica)	-	0.03	0.13
Ca/Mg (razón atómica)	0.05	0.04	0.08
CO_3^- /Mg (razón atómica)	0.07	0.07	0.20
<u>Área BET</u> (m^2/g)	52.8	17.8	10.7

* Se observó un único pico de O1s que contiene las especies O^{2-} (530 eV) y OH^- (531.1 eV).

Las especies de carbonatos superficiales se identifican a partir del C1s con energía de enlace alrededor de 290 eV. La razón atómica CO_3^- /Mg indica que los carbonatos superficiales fueron más abundantes en el catalizador con mayor contenido de potasio (Tabla 5.9).

Microscopía electrónica de transmisión (TEM):

En la Figura 5.23 se observan claras diferencias entre las partículas de los dos catalizadores analizados por TEM. Las partículas del catalizador con potasio son mayores 4 ó 5 veces más grandes que las del 20-PM, lo que probablemente ayude a explicar las diferencias entre las áreas BET de ambos catalizadores.

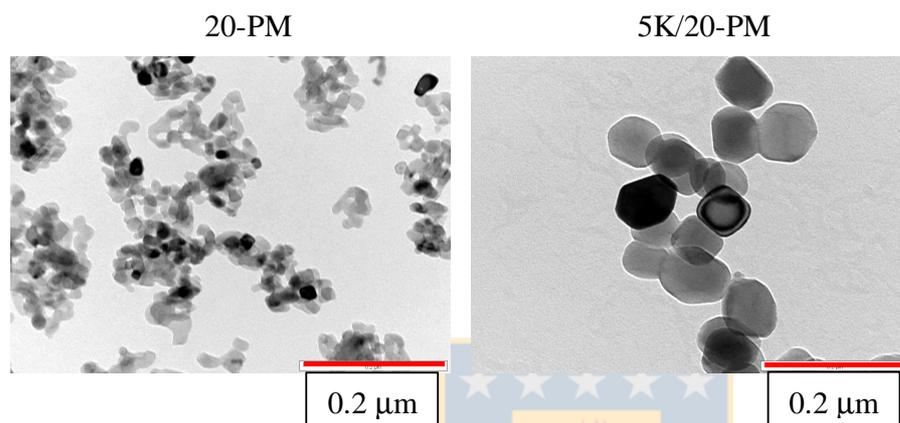


Figura 5.23. TEM de los catalizadores 20-PM y 5K/20-PM.

5.2.6. Efecto de la razón CaO/MgO sobre la actividad de catalizadores con potasio.

Se compara la actividad catalítica a través de ensayos TPO, utilizando tres catalizadores con un mismo contenido de potasio y diferentes razones CaO/MgO (5K/MgO, 5K/20-PM y 5K/50-PM). Se extiende este estudio para otras concentraciones de potasio en el catalizador, lo que permite evaluar el efecto combinado de la razón CaO/MgO (**Rp**) y el % de K sobre la actividad catalítica en la combustión de NH.

Actividad catalítica

En la Figura 5.24 se observa que la actividad catalítica disminuye con el aumento de la razón CaO/MgO en los catalizadores con potasio. El catalizador que no contiene calcio (5K/MgO) resultó más activo en los ensayos TPO de combustión de NH.

El pico sobre los 600°C se asocia a la descomposición de carbonatos de alta estabilidad. Este pico es mayor y está desplazado hacia mayores temperaturas para el catalizador con mayor contenido de calcio (mayor **Rp**).

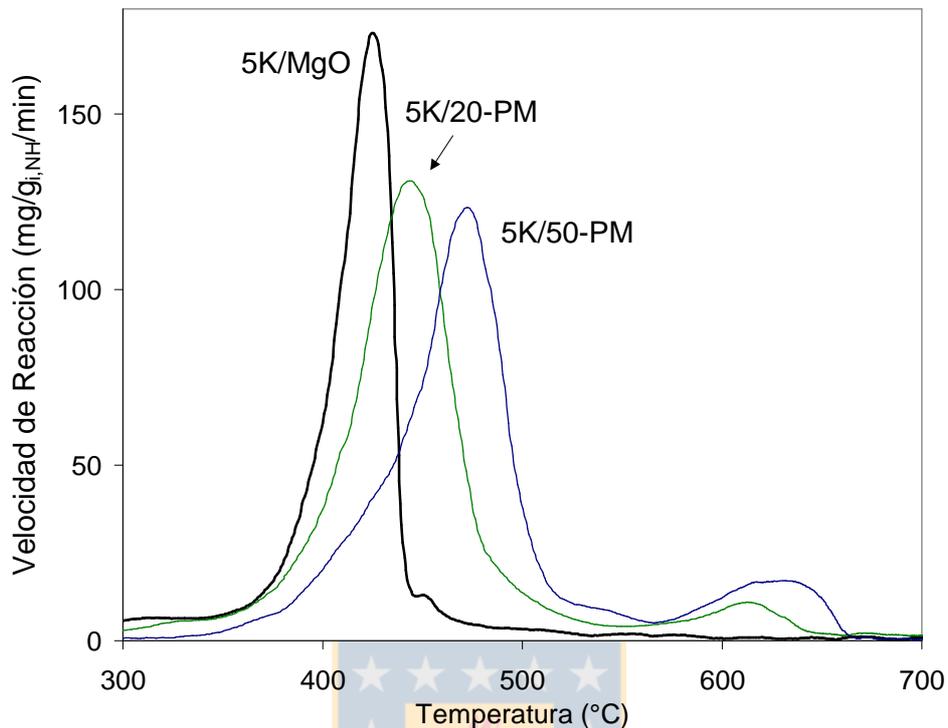


Figura 5.24. Ensayos TPO. Efecto de la razón CaO/MgO sobre la actividad de catalizadores con potasio en la combustión de NH₃.

Caracterización de catalizadores.

Espectroscopía de absorción atómica (AAS), análisis XPS y área superficial BET.

En la Tabla 5.10 se presenta la caracterización superficial y la razón atómica "bulk" K/Mg de los tres catalizadores con igual contenido de potasio y distintas razones **R_p**, donde el contenido de calcio aumenta según el orden: 5K/MgO < 5K/20-PM < 5K/50-PM. Y por lo tanto, el contenido de magnesio sigue el orden inverso.

En este caso, el uso del contenido superficial de magnesio (medido según Mg2s) como base para comparar las razones atómicas Ca/Mg, O/Mg, K/Mg, etc, no es adecuado ya que el porcentaje de magnesio es diferente para cada catalizador (ver preparación de catalizadores en sección 3.1). Es por ello que en la Tabla 5.10 se presentan las composiciones atómicas de cada elemento de interés y no sus razones atómicas respecto al Mg. Sin embargo, las razones K/Mg superficial y "bulk" sí pueden ser utilizadas para calcular el cociente C_{sb}, definido en la sección 5.2.5, y utilizado para comparar la dispersión del potasio en la superficie de los catalizadores (Tabla 5.10).

Tabla 5.10 Caracterización superficial (XPS y área BET) y razón "bulk" K/Mg de los catalizadores 5K/MgO, 5K/20-PM y 5K/50-PM.

Caracterización \ Catalizador	5K/MgO	5K/20-PM	5K/50-PM
K/Mg (bulk)	0.034	0.044	0.068
K/Mg (atómica)	0.06	0.13	0.14
$C_{sb} = \frac{K / Mg(Sup)}{K / Mg("bulk")}$	1.76	2.95	2.05
O1s (EE)	529.2 (O ²⁻) 531.1 (OH ⁻)	530.7 (O ²⁻ + OH ⁻)	531.0 (O ²⁻ + OH ⁻)
Mg 2s (EE)	87.9	88.1	88.6
K (% atómico)	1.86	2.99	2.1
O1s (% atómico)	49.19	56.96	57.45
CO ₃ ⁼ (% atm)	3.67	4.6	8.22
Área BET (m ² /g)	15.2	10.7	9.17

Se observa que el área específica BET disminuye con el aumento de la razón CaO/MgO, aunque la diferencia entre las áreas es pequeña.

La caracterización superficial (XPS) sugiere que en los tres catalizadores se encuentran especies de oxígeno asociadas a O²⁻ y OH⁻. Para el catalizador sin calcio fue posible la clara separación de los picos asociados a estas dos especies, pero en presencia de calcio se observó un único pico a 530 eV < EE < 531.1 eV, que contiene ambas especies. Este pico para el 5K/50-PM (EE = 531.0 eV) está más cercano al valor de EE que se asocia con grupos OH⁻ (EE = 531.1-531.5), mientras que el contenido superficial de oxígeno aumenta con la razón **Rp**, lo que sugiere que la composición de grupos OH⁻ es mayor en el catalizador 5K/50-PM.

El catalizador 5K/20-PM presentó la mayor composición de potasio y la mayor dispersión del metal alcalino (visto a través de C_{sb}) en su superficie. Además, se observó un aumento de la EE asociada al Mg y del contenido superficial de carbonatos, con el incremento de la razón CaO/MgO.

5.2.5-1 Extensión del estudio a otros porcentajes de potasio. Efecto combinado de R_p y %K sobre la actividad catalítica.

La Figura 5.25 resume los ensayos TPO de actividad catalítica para un grupo de catalizadores con distintas razones CaO/MgO y diferentes porcentajes de potasio, representando la temperatura de máxima velocidad de combustión (T_m) como medida de actividad catalítica. Como se define en el Capítulo 3, un menor valor de T_m se asocia a una mayor actividad catalítica en la combustión del NH.

Se observa que para las mezclas sin potasio T_m disminuye con el aumento de la razón CaO/MgO ($0 < R_p < 50/50$), lo cual fue analizado en el Capítulo 4 de este trabajo. Sin embargo, la introducción de potasio cambia esta tendencia, ya que T_m aumenta con el aumento de la razón CaO/MgO para los catalizadores con metal alcalino (Figura 5.25). Es decir, cuando el catalizador contiene potasio, un aumento de R_p tiene un efecto negativo sobre la actividad catalítica para la combustión del NH. Estos resultados enfatizan el papel protagónico del metal alcalino en la actividad de estos catalizadores

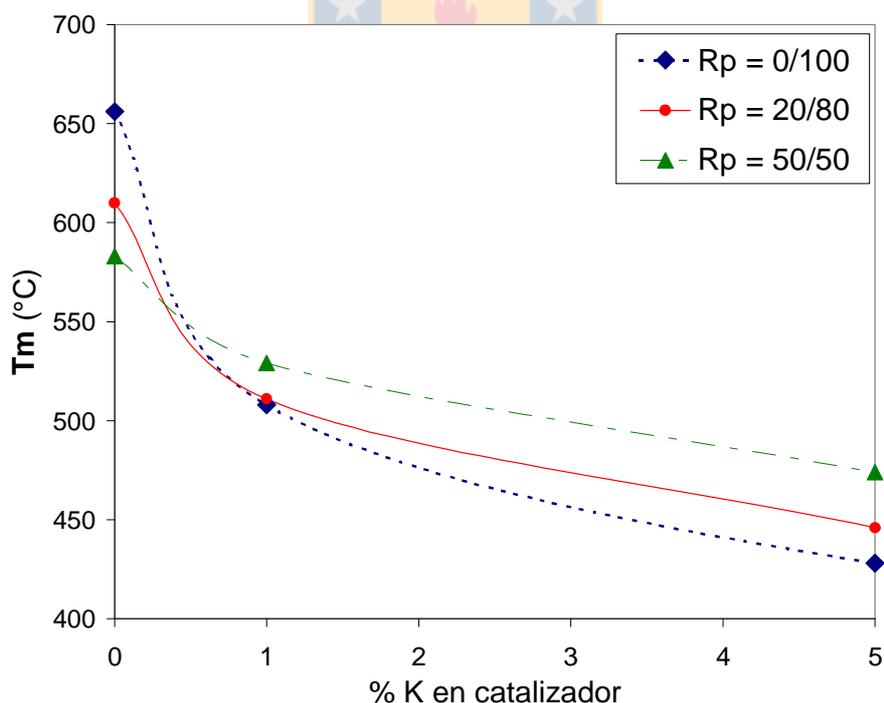


Figura 5.25. Ensayos TPO. Efecto combinado del porcentaje de potasio y de la razón CaO/MgO sobre la actividad catalítica en la combustión de NH.

Teniendo en cuenta estos resultados, se preparó un catalizador del tipo K/MgO con una mayor concentración de potasio (10%) y los resultados de actividad catalítica para toda la serie de catalizadores K/MgO se presenta en la Figura 5.26, incluyendo la reacción no catalizada.

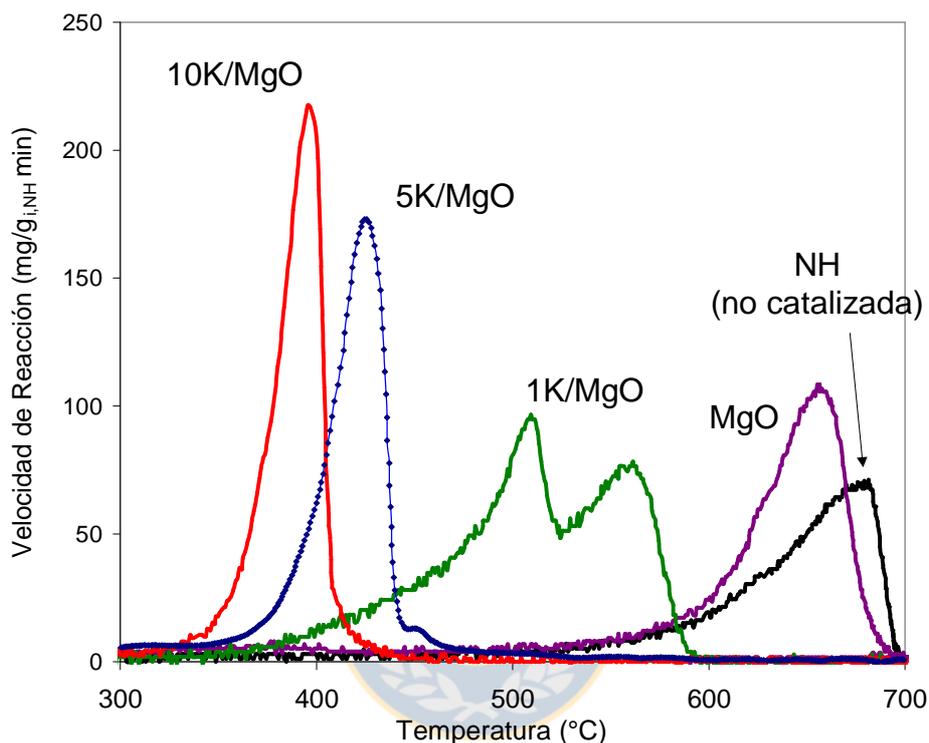


Figura 5.26. Ensayos TPO. Efecto del porcentaje de potasio en catalizadores K/MgO sobre la actividad catalítica en la combustión de NH. Contacto íntimo. Velocidad de calentamiento: 10°C/min. Flujo gaseoso: 800 ml/min de 10% O₂/(N₂+He).

La Tabla 5.11 contiene los valores de área superficial, **T_m** y los incrementos de actividad catalítica (IAC) calculados según la expresión (5.2-1).

Se observa que la actividad catalítica aumenta y el área BET disminuye con el contenido de potasio en catalizadores sin calcio, lo que confirma los resultados presentados en la sección 5.2.5 para catalizadores con **R_p** = 20/80.

También se comprueba, al igual que en la sección 5.2.5, que el aumento del IAC (%) no es proporcional al incremento del contenido de potasio en el catalizador (Tabla 5.11).

Tabla 5.11 Temperatura de máxima velocidad de combustión (T_m), incremento de actividad catalítica (IAC) en ensayos TPO y área específica BET.

Catalizador	T_m (°C)	IAC (%)	Área BET (m^2/g)
MgO	656	0	61.7
1K/MgO	509	22.4	34.4
5K/MgO	426	35.1	15.2
10K/MgO	397	39.5	7.9

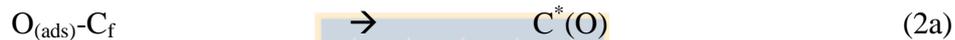
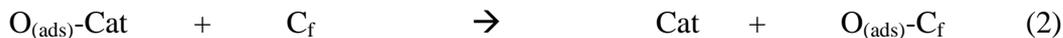


5.3 Discusión

5.3.1. Introducción de potasio sobre MgO.

El MgO en ausencia de oxígeno gaseoso no mostró actividad catalítica (Figura 5.4), mientras que en aire disminuyó la temperatura de combustión del NH en 30°C (Figura 5.1). Esto sugiere que en presencia de MgO, la oxidación ocurre a través de la adsorción del O_{2(g)} sobre la superficie del catalizador, generándose una especie capaz de oxidar el NH.

La siguiente secuencia de reacciones representa el conocido mecanismo de transferencia de oxígeno [20], propuesto en la gasificación catalítica de carbón.



Un mecanismo similar ha sido utilizado por Shangguan y col. [56] para la combustión de hollín y puede representar adecuadamente nuestros resultados.

El oxígeno adsorbido disociativamente (reacción 1) es transferido hacia un sitio libre y reactivo de carbón (C_f), probablemente mediante un mecanismo "spillover" (reacción 2), reaccionando con el sitio activo de carbón en el NH para formar el complejo superficial intermediario C^{*}(O) (reacción 2a). Finalmente, el complejo oxigenado superficial se descompone o desorbe de la superficie del NH generando CO₂ y CO (reacciones 3 y 4). Más adelante se discute la función que desempeña el potasio en este mecanismo.

5.3.1-1 Efecto de la adición de potasio sobre la actividad catalítica.

La introducción de potasio como KOH incrementa significativamente la actividad catalítica en la combustión del NH. Mezclado en contacto pobre con el NH, disminuye el valor de **T_m** en casi 100°C, mientras que en contacto íntimo esta reducción supera los 200°C (Figura y Tabla 5.1). Estos resultados no concuerdan con lo observado por Miró, Querini y

col. [27,28,30] con respecto al comportamiento de un catalizador de similar composición K/MgO (K desde KOH), que fue evaluado como muy poco activo en la combustión de hollín. Durante la preparación del catalizador, estos autores calcinaron sólo hasta 400°C, mientras que en este estudio se realizó esta operación a 760°C, por lo que atribuimos (al menos parcialmente) la diferencia de actividad observada, a la mayor interacción entre el potasio y el MgO debido a la mayor temperatura de calcinación.

Por otra parte, la disminución de la energía de activación en más de 20 kJ/mol cuando se introduce potasio sugiere que la naturaleza de los sitios activos ha sido modificada con la adición de potasio.

Por su parte, el tipo de contacto entre el NH y el catalizador parece ser determinante en el número de estos sitios activos. Así, el desplazamiento de la curva de combustión hacia menores temperaturas para contacto íntimo se atribuye a un aumento en el número de puntos de contacto entre el catalizador y el NH (mayor valor de k_o en la Tabla 5.1), ya que la actividad intrínseca de los sitios permanece constante (similares valores de E_{act}). Estos resultados indican que el contacto catalizador-NH es fundamental para lograr una elevada actividad catalítica.

Cuando el contacto es pobre, con el avance de la conversión del NH ocurre un rápido descenso en el número de puntos de contacto NH-catalizador, disminuyendo la velocidad de reacción y desplazándose el pico de combustión hacia mayores temperaturas. Esto sugiere que la etapa controlante en este mecanismo puede ser la adsorción disociativa del oxígeno sobre el catalizador (reacción 1) ó la transferencia del oxígeno adsorbido desde la superficie del catalizador hasta la superficie del NH (reacción 2). La naturaleza del mecanismo propuesto sugiere que, a través de ensayos de combustión catalítica con diferentes presiones parciales de oxígeno, sería posible determinar cuál de estas dos reacciones es la etapa más lenta.

5.3.1-2 Activación de las especies superficiales por la presencia de potasio.

La dispersión superficial del potasio sobre el MgO en el catalizador KOH/MgO se puede verificar comparando las razones atómicas K/Mg "bulk" (determinado por AAS) y superficial (obtenido de XPS). Esta última resultó ligeramente superior a la primera, lo que

demuestra que el potasio se encuentra preferentemente en la superficie y es coherente con su positivo efecto sobre la actividad del catalizador.

Los ensayos DRIFTS para el KOH/MgO, tanto en He como en atmósfera reactiva (Figuras 5.7 y 5.8) pueden esclarecer lo referido a las fases activas de este catalizador. La banda a 1112 cm^{-1} , que no fue observada en el MgO, es asociada con oxígeno superficial adsorbido [70], y más específicamente con la especie O_2^- , observada en el complejo triangular M^+O_2^- que se forma por la reacción del metal alcalino con el O_2 [68].

La razón atómica superficial O^{2-}/Mg indica que la concentración superficial de oxígeno es cuatro veces mayor para el catalizador impregnado con potasio que para el MgO. Esta alta concentración de oxígeno superficial puede explicar la alta actividad catalítica observada con la introducción de potasio. Además, este oxígeno superficial no sólo es más abundante en el catalizador con potasio, sino que también parece ser más activo. Esto se demuestra en los ensayos de reducción carbotérmica, donde no existe oxígeno gaseoso: en efecto, sólo el KOH/MgO fue activo en la combustión del NH (Figura 5.4), mientras que el MgO no mostró actividad alguna.

El KOH/SiO₂ también se utilizó en ensayos de reducción carbotérmica, pero resultó inactivo para la combustión de NH en ausencia de oxígeno gaseoso. Esto indica que la formación del oxígeno superficial activo en el catalizador KOH/MgO está relacionada con la interacción K-MgO. La energía de enlace del Mg en el MgO es 0.5eV mayor que en el KOH/MgO. Esto apoya la idea de que la adición de potasio genera una interacción entre el K y el Mg en el MgO; esta interacción puede debilitar los enlaces Mg-O, facilitando la migración de las especies superficiales O^{2-} . Esto es también consistente con la baja electronegatividad del potasio, que explica su gran facilidad para ceder electrones. Este fenómeno provoca un aumento de la densidad electrónica del oxígeno "lattice" y de la superficie, lo que se traduce en un debilitamiento del enlace Mg-O y promueve la adsorción superficial del $\text{O}_{2(\text{g})}$, altamente electrofílico.

En los espectros XRD (Figura 5.2) no se observa la formación de alguna nueva fase cristalina como consecuencia de la interacción entre el potasio y el MgO. Sin embargo, esta posibilidad no se puede descartar totalmente ya que la concentración de potasio en el catalizador es menor al 3% (Tabla 5.2), valor cercano al límite de detección en los ensayos XRD.

5.3.1-3 Abundancia y estabilidad de los carbonatos superficiales.

La descomposición de carbonatos unidentados y bidentados en el catalizador con potasio ocurre a menor temperatura que en el MgO (figuras 5.5 y 5.7). En efecto, la banda a 1498 cm^{-1} , asociada a carbonatos unidentados, comienza a disminuir su intensidad en el MgO alrededor de 400°C , mientras que para el KOH/MgO esta banda empieza a desaparecer a los 350°C . Por su parte, en la espectroscopía másica (Figuras 5.5 y 5.7 [B]) se observó la misma tendencia, ya que para el catalizador con potasio el máximo del pico de CO_2 se ubica cerca de los 350°C , mientras que para el MgO este máximo se observa sobre 380°C . Además, la banda a 3580 cm^{-1} , asociada a grupos carboxílicos, aún se observa en el MgO sobre los 400°C .

Los ensayos TPD (Figura 5.3) muestran picos de desorción de CO_2 en el mismo rango de temperaturas para ambos catalizadores. Sin embargo, la cantidad de CO_2 liberada (dada por el área bajo las curvas) es mucho mayor para el MgO, lo que indica que la introducción de potasio redujo la carbonatación del catalizador. Así mismo, los análisis XPS muestran una disminución de la razón CO_3^-/Mg cuando se adiciona potasio (Tabla 5.2), mientras que la EE del carbón asociado a carbonatos ($\text{C}_{\text{carbonates}1s}$) es menor en este catalizador, lo que sugiere una menor estabilidad de estos compuestos superficiales.

Para el catalizador MgO la razón atómica superficial O^{2-}/Mg es menor a la unidad (estequiométrica), probablemente debido a la carbonatación e hidroxilación de la superficie. Además, los análisis XPS indican que la EE del $\text{Mg}2s$ es ligeramente superior en el MgO sin potasio, lo que sugiere que en este catalizador el magnesio presenta un mayor nivel de interacción con los grupos superficiales adsorbidos (carbonatos e hidroxilos). Esto es coherente con la disminución de la razón superficial CO_3^-/Mg para el catalizador que contiene potasio (Tabla 5.2).

Los resultados combinados de los análisis DRIFTS-espectroscopía másica, TPD y XPS indican que la cantidad y estabilidad de los carbonatos es mayor en el catalizador MgO. Estos compuestos en la superficie del catalizador probablemente inhiben la formación de especies móviles de oxígeno, ya que por una parte participan en la competencia por los sitios metálicos, y por otra dificultan la movilidad de las especies activas de oxígeno. Esto explicaría la baja actividad observada para el MgO [31,69]. La introducción de potasio

contribuye a disminuir la cantidad y estabilidad de estos compuestos en la superficie, facilitando la oxidación del NH por parte del oxígeno superficial.

5.3.1-4 Propuesta de mecanismo de reacción.

El catalizador KOH/MgO mostró alta actividad en ausencia de oxígeno gaseoso (Figura 5.4), lo que prueba que las especies de oxígeno presentes en la superficie del catalizador pueden oxidar directamente al NH. Incluso en contacto pobre el catalizador KOH/MgO es más activo que el MgO en contacto íntimo (Figura 5.1), lo que indica que el oxígeno superficial es más activo en el catalizador con potasio que en la superficie del MgO.

Se determinó la conversión total de NH en los ensayos de combustión en aire y de reducción carbotérmica, a través del área bajo las curvas de pérdida de peso (Figuras 5.1 y 5.4). La conversión de NH en los ensayos de reducción carbotérmica (ausencia de $O_{2(g)}$) alcanzó un 63%, mientras que durante la combustión catalítica en aire se consumió todo el NH. Este resultado indica que las especies de oxígeno superficial que participan en la reacción catalizada del NH no son suficientes para lograr una conversión total, y para tal efecto necesitarían ser regeneradas en presencia de oxígeno gaseoso.

Las siguientes reacciones pueden describir adecuadamente el proceso de oxidación de NH en presencia del catalizador con potasio, complementándose así el mecanismo general presentado en las ecuaciones 1 – 4 de la sección 5.3.1.



El oxígeno activado por el metal alcalino migra hacia la superficie del NH, donde reacciona para formar el complejo superficial $\text{C}^*(\text{O})$ (reacción 2b). Este complejo superficial intermediario se descompone ó desorbe de la superficie liberando CO_2 y CO (reacciones 3 y 4 del mecanismo general).

En ausencia de oxígeno gaseoso (reducción carbotérmica) se propone el siguiente mecanismo (para las reacciones 2 y 2a):



Esta última expresión representa el agotamiento de las especies de oxígeno en el catalizador y evidencia la necesidad de su regeneración en presencia del oxígeno gaseoso.

5.3.2. Efecto del precursor del potasio sobre la actividad del catalizador.

La introducción de potasio sobre MgO a partir de dos precursores diferentes (KNO_3 y KOH), generó catalizadores con propiedades superficiales cualitativamente distintas y por ende con diferentes comportamientos en la combustión catalítica de NH. El conocimiento de estas diferencias y sus causas puede ser particularmente relevante en la búsqueda de catalizadores apropiados para la construcción de filtros catalíticos destinados a la eliminación de hollín. Por ejemplo, en la Figura 5.11 se evidencian diferencias en las fases cristalinas que conforman ambos catalizadores. Así, en el KOH/MgO se observan hidróxidos de magnesio y potasio, mientras que en el KNO_3/MgO se observan los nitratos de estos mismos metales.

5.3.2-1 Actividad catalítica y sitios activos.

Estos resultados junto a los discutidos en la sección 5.3.1, demuestran que la introducción de potasio sobre MgO provoca un significativo aumento de la actividad catalítica, con una disminución de la energía de activación, respecto a la reacción con MgO ($E_{\text{act}} = 204.2$ kJ/mol) y a la combustión no catalizada de NH ($E_{\text{act}} = 253.7$ kJ/mol). Esto confirma que el potasio juega un rol fundamental en la etapa lenta del proceso de combustión del NH. Esta etapa pudiera estar relacionada con la migración del oxígeno, previamente adsorbido y disociado (muy probablemente sobre sitios asociados al potasio), sobre la superficie del catalizador hacia los sitios de carbón (ver sección 5.3.1).

La energía de activación fue ligeramente menor para la reacción catalizada con KNO_3/MgO , lo que se asocia a la presencia de sitios catalíticos más activos en este catalizador (Tabla 5.3). También en los ensayos isotérmicos de combustión catalítica (Figura 5.10), el KNO_3/MgO resultó más activo que el KOH/MgO , destacándose por su mayor velocidad máxima de combustión (~ 50 mg/g_{CB}/min) y por su rapidez en el consumo de todo el CB (40 min), aunque ambos catalizadores resultaron activos a 380°C, temperatura que se encuentra dentro del rango a que salen los gases de escape de motores diesel.

La mayor actividad del catalizador KNO_3/MgO durante la combustión de NH (Figura 5.9) se atribuye a su mayor concentración y mejor dispersión superficial de potasio (Tabla 5.4), lo que se asocia con el mayor porcentaje atómico superficial de potasio y la mayor razón atómica superficial K/Mg para este catalizador (Tabla 5.4). No obstante, para los dos catalizadores KOH/MgO y KNO_3/MgO , la razón atómica superficial K/Mg fue mayor que la "bulk" (Tabla 5.4), lo que indica que el metal alcalino se encuentra depositado preferentemente en la superficie del MgO. También la mayor concentración superficial del metal alcalino en el KNO_3/MgO pudiera ser responsable de su menor área específica BET. Por otra parte, en ausencia de oxígeno gaseoso (ensayos de reducción carbotérmica), el catalizador con mayor concentración superficial de O^{2-} (KOH/MgO) resultó más activo (Figura 5.12), pero en ningún caso se completó la combustión del NH presente al inicio del ensayo. La razón entre los consumos totales de NH (63%/15%) fue proporcional a la relación entre las razones atómicas superficiales O^{2-}/Mg (1.89/0.64). Además, en la Figura 5.4 se observó que el catalizador MgO resultó inactivo en ausencia de $\text{O}_2(\text{g})$. Esto demuestra que la presencia de potasio activa al oxígeno "lattice" en la superficie del catalizador, haciéndolo reactivo para participar en la combustión del NH y también que es imprescindible la presencia del oxígeno gaseoso, su adsorción y disociación sobre el catalizador, para que la combustión del NH se lleve a cabo en su totalidad, cuando la razón molar catalizador/NH es igual a 4.

5.3.2-2 Especies superficiales activas (oxígeno superficial).

Como se discutió en la sección 5.3.1, la presencia de potasio aumenta la concentración de oxígeno en la superficie del catalizador y eleva la actividad de estas especies para la combustión del NH (si se compara con la reacción catalítica usando MgO). Así, los ensayos DRIFTS muestran la presencia de complejos de oxígeno superficial adsorbido en interacción con el metal alcalino tanto en el catalizador KNO_3/MgO (Figuras 5.13 [A] y 5.14) como en el KOH/MgO (Figuras 5.7 [A] y 5.8).

El catalizador KOH/MgO , a pesar de su mayor razón atómica superficial O^{2-}/Mg (1.89), resultó menos activo que el KNO_3/MgO (0.64) en los ensayos TGA (Figura 5.9). Esto sugiere que la velocidad de reacción en presencia de oxígeno gaseoso está más determinada por la reactividad y movilidad de las especies de oxígeno superficial, que por su

concentración. Esto es concordante con el mecanismo de reacción propuesto en la sección 5.3.1-4, donde el paso limitante de la reacción de combustión de NH pudiera ser la transferencia del oxígeno adsorbido hacia la superficie del NH, a través de la superficie del catalizador. En este sentido, las especies de oxígenos superficiales en el KNO_3/MgO parecen ser más reactivos o tener mayor movilidad que en el KOH/MgO .

La presencia del potasio en la superficie del catalizador, con su alta tendencia a ceder electrones, favorece la adsorción superficial del oxígeno gaseoso y su disociación, y a la vez debilita los enlaces Mg-O en la superficie del catalizador, elevando la reactividad del oxígeno "lattice". El catalizador con mayor concentración superficial de potasio (KNO_3/MgO) tiene enlaces Mg-O más débiles y por lo tanto especies de oxígeno superficial más reactivas y posiblemente más móviles.

5.3.2-3 Carbonatos y grupos OH^- superficiales.

Los resultados de ensayos DRIFTS acoplados con espectrometría másica (Figura 5.13) para el KNO_3/MgO , y para el KOH/MgO (Figura 5.7) muestran que la descomposición de carbonatos ocurre a menor temperatura en el catalizador KNO_3/MgO , es decir, sobre este catalizador los carbonatos superficiales son menos estables. Esta menor estabilidad de carbonatos es un indicador de que el precursor KNO_3 genera una superficie menos básica que si el potasio se introduce desde KOH . La naturaleza del anión del precursor de potasio es la causante de esta diferencia.

La mayor estabilidad de carbonatos y grupos hidroxilos sobre el KOH/MgO puede limitar el acceso de oxígeno a los sitios activos durante la reacción de combustión. Además, durante la combustión del NH se genera $\text{CO}_{2(g)}$, que interactúa más fuertemente con la superficie del KOH/MgO , producto de su mayor basicidad, adsorbiéndose y afectando el número de sitios catalíticos disponibles. Además, la mayor presencia y estabilidad de grupos OH^- y carbonatos sobre el KOH/MgO pudiera reducir la movilidad de las especies de oxígeno superficiales adsorbidas sobre el catalizador. Así, la menor basicidad de la superficie del KNO_3/MgO es un factor importante a la hora de explicar su mayor actividad catalítica durante la combustión del NH.

Otro aspecto a considerar en este sentido es que la atracción y adsorción de oxígeno es más intensa sobre una superficie más básica (de alta densidad electrónica) como la del

KOH/MgO, que sobre el KNO_3/MgO , como lo demuestran la mayor concentración superficial de O^{2-} (mayor razón O^{2-}/Mg) y la mayor energía de enlace asociada a esta especie (530.6 eV) en el catalizador KOH/MgO. Esta interacción más fuerte va a reducir la movilidad de los oxígenos superficiales y esto explica la mayor actividad observada en los ensayos de combustión cuando la reacción es catalizada con KNO_3/MgO , donde la menor basicidad de su superficie reduce la estabilidad de carbonatos e hidroxilos superficiales y las especies de oxígeno superficiales tiene una mayor movilidad debido a una interacción más débil con la superficie catalítica.

5.3.2-4 Efecto del tipo de contacto sobre la actividad catalítica.

Se evaluó además, la variación en la actividad para los dos catalizadores cuando cambia su tipo de contacto con el NH (Figura 5.9 y Tabla 5.3). Se observa claramente que la actividad del KOH/MgO resultó más afectada que la del KNO_3/MgO cuando se cambia de un contacto íntimo a uno pobre. Esto puede atribuirse tanto a la mayor composición superficial de potasio en el KNO_3/MgO , como a una mayor movilidad del oxígeno superficial activado sobre este catalizador. Con el avance de la reacción de combustión disminuyen los puntos de contacto catalizador-NH, a través de los cuales las especies activas procedentes del catalizador alcanzan la superficie del NH. Así, el catalizador con mayor número de sitios activos en la superficie y/o con mayor movilidad de sus fases activas verá menos afectada su actividad por el número de puntos de contacto con el NH. Este es el caso del KNO_3/MgO . En este sentido es importante destacar que en un filtro catalítico real, el contacto hollín-catalizador es más cercano al tipo "pobre" que al "íntimo, por lo que la evaluación del efecto del tipo de contacto para los catalizadores en estudio resulta de gran importancia.

5.3.3 Efecto del tipo de metal alcalino sobre la actividad catalítica.

La introducción de metales alcalinos (Li, Na y K) sobre una mezcla CaO-MgO provocó un incremento significativo de la actividad catalítica en la combustión de NH. Este efecto aumenta con el número atómico del metal alcalino, es decir, $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ (Figura 5.15 y Tabla 5.5). Estos resultados indican que la actividad de estos catalizadores en la

combustión del NH está dada por especies asociadas a los metales alcalinos que los componen y que la actividad de estas especies depende de la naturaleza del metal alcalino.

5.3.3-1 Especies oxigenadas superficiales.

La mayor actividad del catalizador con potasio se asocia a la menor electronegatividad de este metal (mayor carácter metálico), lo que hace que ceda más fácilmente sus electrones y favorezca la adsorción superficial del oxígeno gaseoso. Se forman especies de peróxidos y superóxidos de altos contenidos de oxígeno que elevan las propiedades oxidantes de la superficie de catalizador. Los ensayos DRIFTS de la Figura 5.18 demuestran la formación de estas especies. La frecuencia de vibración del oxígeno, en estas especies, disminuye a medida que aumenta el número atómico del metal alcalino presente en el catalizador ($\nu(\text{O}_2)_{\text{Li}} > \nu(\text{O}_2)_{\text{Na}} > \nu(\text{O}_2)_{\text{K}}$). Una interacción más fuerte entre el átomo metálico y la molécula de oxígeno debilita el enlace O-O, disminuyendo su frecuencia vibracional [68]. Así, la disociación superficial del oxígeno será más promovida en el catalizador con potasio.

Los cálculos representados en la Figura 5.19 también demuestran que la formación de especies de peróxidos y superóxidos es termodinámicamente más favorable, a medida que aumenta el número atómico del metal alcalino ($\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$). Este orden coincide con el de actividad catalítica observada para la combustión del NH (Figura 5.15).

La caracterización superficial (XPS) indica que a temperatura ambiente el catalizador 5Na/20-SG presenta mayor concentración superficial de O^{2-} que el 5K/20-SG, visto a través de la razón O^{2-}/Mg en la Tabla 5.6. Esto se atribuye a la mayor concentración atómica superficial de sodio ($\text{Alcalino}/\text{Mg} = 0.15$). Sin embargo, la concentración de O^{2-} por átomo de metal alcalino en la superficie ($\text{O}^{2-}/\text{Alcalino}$) es mayor en el catalizador con potasio (21.7) que en el 5Na/20-SG (14.9), lo que confirma la mayor capacidad del potasio de enriquecer de oxígeno la superficie del catalizador. La menor EE asociada al O^{2-} en el catalizador con potasio podría relacionarse con un mayor debilitamiento del enlace O-O en este catalizador.

Los resultados observados se harían más evidentes mediante una preparación y comparación de estos catalizadores, pero con iguales contenidos atómicos (o molares) de los metales alcalinos.

5.3.3-2. Propiedades redox.

La combustión de sustancias carbonosas y específicamente de NH, parece transcurrir a través de un mecanismo redox, donde las propiedades oxidantes del catalizador juegan un papel fundamental [10,24,27]. En este sentido, la mayor reducibilidad del catalizador con potasio en los ensayos TPR con H₂ (Figura 5.20), explica su mayor capacidad oxidante y actividad en la combustión catalítica del NH (Figura 5.15), lo que se atribuye a la mayor capacidad del potasio para formar especies superficiales altamente oxigenadas.

El orden de actividad catalítica en la combustión de NH para los catalizadores con metal alcalino (Figura 5.15) coincide con el orden de reducibilidad en H₂ observado en los ensayos TPR (Figura 5.20). Sin embargo, el 20-SG presenta su pico de consumo de H₂ a menor temperatura que el 5Li/20-SG, a pesar de que este último resultó un catalizador más activo en la combustión de NH que la mezcla sin alcalino. Esto se atribuye a limitaciones de acceso del H₂ en los ensayos TPR con el catalizador 5Li/20-SG como consecuencia de su muy baja área superficial, lo que seguramente está asociado a la baja temperatura de fusión del LiNO₃, que provoca el tapado de gran cantidad de los poros del sólido durante la calcinación. Un efecto similar del área superficial sobre el consumo de H₂ en ensayos TPR ha sido observado por otros autores [30,75], con iguales explicaciones.

5.3.3-3 Grupos hidroxilos y carbonatos sobre los catalizadores.

La pérdida de peso constatada en los ensayos de actividad catalítica alrededor de los 300°C, previo al inicio de la reacción de combustión de NH, se atribuye a la descomposición de carbonatos y grupos OH superficiales. Esto se demuestra a través de los espectros DRIFTS acoplados con espectroscopía másica de la Figura 5.17, donde se aprecia la presencia y descomposición de grupos superficiales adsorbidos sobre los catalizadores con metales alcalinos. En el catalizador con potasio se observa sólo una banda asociada a grupos OH, mientras que en los catalizadores con Li y Na estas especies parecen ser más diversas. La estabilidad de estas especies parece ser menor en el 5K/20-SG ya que por encima de 400°C prácticamente no se observa banda alguna, mientras que en los catalizadores con sodio y litio se observa la presencia de grupos OH por encima de los 450°C (Figura 5.17 [B]).

Estos grupos superficiales adsorbidos sobre el catalizador inhabilitan los sitios activos e impiden la adsorción y disociación del oxígeno. Por lo tanto, su descomposición va a generar disponibilidad de sitios para el inicio de la reacción de combustión del NH.

Por su parte, la pérdida de peso observada sobre los 600°C (Figura 5.15) corresponde a descomposición de carbonatos más estables. En el Capítulo 4 se estudiaron las mezclas CaO-MgO y se determinó que estos carbonatos se asocian al calcio, denominándolos carbonatos "bulk". Esto se confirma en las primeras secciones de este capítulo, durante los ensayos TGA de catalizadores K/MgO (Figura 5.1), donde no se observó esta descomposición a altas temperaturas, lo que demuestra que el calcio es el responsable de la formación de estos carbonatos más estables en catalizadores basados en mezclas CaO-MgO.

La introducción de metales alcalinos sobre la mezcla 20SG redujo la estabilidad de estos carbonatos que descomponen sobre los 600°C, lo que parece coherente con la mayor temperatura del pico de descomposición para la mezcla sin alcalino 20-SG (Figura 5.15 y Tabla 5.5). Además, la cantidad de estos carbonatos también se redujo con la introducción de los alcalinos (Tabla 5.5). Esto se puede atribuir a dos factores, no necesariamente excluyentes.

Por una parte, la presencia de los metales alcalinos reduce la tendencia de los catalizadores a la carbonatación estable en presencia de CO₂, ya sea proveniente de la atmósfera, como de la combustión de NH.

Por otro lado, la introducción del metal alcalino provocó una disminución importante del área superficial BET, sobre todo para el Li y el K (Tabla 5.6), que son los catalizadores con pérdida de peso sobre los 600°C, ligeramente menor a la del 5Na/20SG. La disminución del área BET puede dificultar el acceso del CO₂ a los átomos de calcio en el seno del catalizador, disminuyendo así la posibilidad de formación de carbonatos. Incluso a nivel superficial la mayor presencia de calcio puede ser clave en el nivel de carbonatación, ya que se observa una relación directa entre la razón Ca/Mg (Tabla 5.6) y la pérdida de peso sobre los 600°C (Tabla 5.5), al comparar los catalizadores 5Na/20-SG y 5K/20-SG. Adicionalmente, la menor EE asociada a carbonatos ($C_{\text{Carbonatos}1s}$) observada para el 5K/20-SG (Tabla 5.6) pudiera asociarse a una menor estabilidad de los carbonatos sobre este catalizador.

5.3.3-4 Estabilidad térmica de las especies activas.

La Figura 5.16 demuestra que la actividad del catalizador 5K/20SG para la combustión del NH no se ve afectada por el calentamiento hasta 700°C, una temperatura muy superior a la de la reacción catalítica del NH. Esto indica que las especies activas en la superficie de este catalizador son estables y no varían cualitativa ni cuantitativamente, al menos para un ciclo de calentamiento como el representado en la Figura 5.16. No obstante, es recomendable ampliar este tipo de estudio para un número mayor de ciclos de calentamiento con períodos cortos de sobrecalentamiento, para de esta forma evaluar de manera más estricta la estabilidad térmica de estos catalizadores en condiciones similares a las encontradas en un filtro catalítico real.

El pico de descomposición de grupos OH y especies de carbonatos que se observa en el Ensayo N°1 sobre los 300°C, ya no se observa en el Ensayo N°2 porque su descomposición ocurrió durante el calentamiento previo en N₂.

Por otra parte, la descomposición de carbonatos más estables ($T > 550^{\circ}\text{C}$) durante el Ensayo N°2 ocurre a menor temperatura y es menos intensa que para el primer calentamiento (Ensayo N°1). En el Ensayo N°1 estos carbonatos se forman tanto a temperatura ambiente, por el contacto del catalizador con la atmósfera, como producto de la adsorción de parte del CO₂ liberado en la combustión del NH. Sin embargo, para el Ensayo N°2 estos carbonatos sólo pueden haberse formado por la interacción del catalizador con CO₂ producido en la combustión. Por lo tanto, estos resultados indican que estos últimos carbonatos (Ensayo N°2) son menos estables y abundantes que los que se forman como consecuencia de la exposición del catalizador a la atmósfera a temperatura ambiente, luego de su preparación.

Este fenómeno debe estar relacionado con las temperaturas a las cuales se produce la adsorción del CO₂ sobre el catalizador. A temperatura ambiente la adsorción es más fuerte, generando carbonatos más estables, mientras que a la temperatura de combustión del NH (350- 450°C) se forman carbonatos de menor estabilidad.

En resumen, la introducción de metales alcalinos (Li, Na y K) sobre una mezcla CaO-MgO produjo un aumento significativo de la actividad catalítica, debido a la formación de especies oxigenadas superficiales que incrementan las propiedades oxidantes de la

superficie del catalizador. La actividad catalítica para la combustión del NH aumenta con el número atómico del metal alcalino presente en el catalizador.

La presencia de alcalinos también disminuyó la estabilidad y cantidad de los carbonatos que se forman sobre el catalizador y se comprobó la estabilidad térmica de las especies activas para el catalizador con mayor actividad en la combustión del NH (la muestra 5K/20SG).

5.3.4. Efecto del método de preparación sobre la actividad de catalizadores con K.

Cuando el contacto NH-catalizador es íntimo no se observó efecto alguno del método de preparación sobre la actividad catalítica para la combustión de NH con catalizadores basados en potasio sobre una mezcla CaO-MgO (Figura 5.21). En el Capítulo 4 de este trabajo se comprobó también que el método de preparación de las mezclas CaO-MgO (sin metales alcalinos) no influyó de manera significativa en su actividad catalítica para un contacto íntimo. Para los catalizadores sin alcalino, no se presentó el análisis para un contacto pobre con el NH, por la baja actividad de las mezclas y la escasa diferencia entre las actividades catalíticas para ese tipo de contacto.

Sin embargo, para las mezclas CaO-MgO con potasio sí se observa un efecto significativo del método de preparación sobre la sensibilidad de los catalizadores al tipo de contacto con el NH (Figura 5.21). El catalizador preparado por mezclado físico resultó mucho más activo que el preparado por sol-gel cuando el contacto con el NH fue pobre. Esto se atribuye a la mayor concentración superficial y mayor dispersión del potasio lograda en el 5K/20PM.

Para el catalizador preparado por mezclado físico, la razón atómica superficial K/Mg (0.13) resultó mucho mayor que la "bulk" (0.04), lo que indica que por este método se logró una alta dispersión del potasio en la superficie del catalizador. Por el contrario, el catalizador preparado por sol-gel muestra una razón atómica superficial K/Mg (XPS) igual a la razón atómica K/Mg "bulk", lo que indica que la distribución del potasio fue homogénea en todo el catalizador, por lo que existe una importante cantidad de potasio que quedó en el seno del sólido y su dispersión superficial es baja (Tabla 5.7).

Durante la preparación por mezclado físico (sección 3.1.1) la solución de nitrato de potasio se añade a una suspensión acuosa de los óxidos sólidos de CaO y MgO. Después del secado

en estufa, la sal de potasio queda depositada sobre los óxidos alcalino-térreos, lo que explica la mayor presencia de potasio en la superficie del catalizador después de la calcinación.

En cambio, en el caso de la preparación por sol-gel (sección 3.1.3), el magnesio, el calcio y el potasio son introducidos a partir de soluciones, formándose una nueva solución que contiene a los tres metales y que luego de la gelificación y secado, produce un sólido de composición homogénea, sin diferencias significativas entre la composición superficial y la "bulk" (Tabla 5.7).

Por otra parte, en los catalizadores estudiados no se descarta la formación de nuevas fases cristalinas asociadas al potasio en interacción con la matriz sólida del CaO y el MgO, pero las concentraciones de potasio en los catalizadores analizados ($< 3\%$) son tan cercanas al límite de detección de los ensayos XRD, que se hace difícil la visualización de estas fases. Esta es, probablemente, la causa de que no se detectaran diferencias significativas entre los difractogramas para los dos catalizadores. En este sentido es quizás recomendable un estudio similar con catalizadores de mayor contenido de potasio.

El mayor contenido superficial de potasio en el 5K/20-PM, favorece la adsorción superficial de oxígeno, generándose un mayor número de especies activas con propiedades oxidantes capaces de provocar la combustión del NH. Esta propiedad de los metales alcalinos y en especial del potasio ha sido demostrada en las primeras secciones de este capítulo.

Cuando el contacto es íntimo y la razón catalizador/NH = 4/1, se logra que la cantidad de especies activas en ambos catalizadores sea suficiente para provocar la combustión total de NH en la zona de temperatura observada. El número de puntos de contacto entre el catalizador y el NH no sería limitante y la velocidad de reacción va a estar determinada por la actividad intrínseca de los sitios activos. La coincidencia en la posición de los picos de combustión para contacto íntimo (Figura 5.21) indica que la actividad y por lo tanto la naturaleza de los sitios activos parece ser similar en ambos catalizadores.

Cuando el contacto catalizador-NH es pobre y la naturaleza de los sitios activos es similar, la velocidad de reacción va a estar determinada por el número de puntos de contacto entre las especies activas del catalizador y el NH. Lógicamente, el catalizador con mayor concentración superficial de especies activas (5K/20PM) va a promover la combustión más

rápida del NH (Figura 5.21). Desde este punto de vista, es probable que para razones catalizador/NH menores a 4, se observen diferencias entre las actividades de ambos catalizadores, incluso para contacto íntimo.

Mediante la preparación por diferentes métodos de los catalizadores basados en mezclas CaO-MgO, se perseguía como objetivo fundamental generar interacciones distintas entre el calcio y el magnesio, para de esta forma, encontrar la que produjera mejores propiedades catalíticas en la combustión de NH. Esta idea tiene su base en la sinergia observada para mezclas CaO-MgO durante la gasificación de naftaleno y que se atribuyó a la cooperación entre Mg y el Ca, como consecuencia de su interacción en el catalizador [31,32,71].

Sin embargo, los resultados obtenidos demuestran que la interacción calcio-magnesio resultó de poca importancia en la actividad de catalizadores para la combustión de NH, basados en mezclas CaO-MgO, tanto en ausencia de potasio (Capítulo 4) como en presencia de éste. La búsqueda de catalizadores con mayor concentración y dispersión superficial del metal alcalino parece ser un aspecto de mayor transcendencia en la actividad de estos sólidos.

En resumen, el catalizador preparado por sol-gel resultó más sensible al tipo de contacto con el NH por su baja concentración superficial de potasio. Como se señaló en la sección 5.3.2, el contacto entre el hollín y el catalizador en los filtros catalíticos colocados a la salida del escape de motores diesel, va a ser más cercano al tipo pobre que al íntimo, por lo que este resultado sugiere que la preparación por sol-gel de catalizadores con potasio sobre mezclas CaO-MgO, al menos como ha sido desarrollado en este trabajo, no es un método adecuado para producir catalizadores potencialmente aplicables en la eliminación del hollín.

Por su parte, la preparación por mezclado físico puede generar catalizadores con mayor contenido y dispersión superficial de potasio, lo que promueve la actividad en contacto pobre con el hollín. A esto se une la diferencia significativa de costos entre los dos métodos de preparación comparados. El método sol-gel resulta 4 ó 5 veces más caro que el de mezclado físico en materia de reactivos, equipamiento y proceso experimental.

5.3.5 Efecto del contenido de potasio sobre la actividad catalítica.

Los ensayos TPO representados en la Figura 5.22 demuestran que la introducción de potasio y el aumento de su concentración sobre mezclas CaO-MgO, generan un importante incremento de la actividad catalítica en la combustión de NH. Este efecto positivo de los metales alcalinos y en especial del potasio se atribuye a su capacidad de enriquecer con especies oxigenadas, de marcado carácter oxidante, la superficie del catalizador, como ya ha sido discutido en secciones anteriores (5.3.1 - 5.3.4) de este trabajo. Esto se confirma en esta sección al comparar las razones superficiales O^2/Mg de la Tabla 5.9. Un aumento en el contenido de potasio produjo un incremento significativo del contenido superficial de oxígeno en los catalizadores.

Pero el incremento de actividad catalítica (IAC (%), Tabla 5.8) no es proporcional al aumento del contenido de potasio en el catalizador. Un aumento en 5 veces del contenido de potasio en el catalizador sólo consigue un incremento de actividad catalítica (IAC) 1.6 veces mayor.

De acuerdo con la caracterización realizada a los sólidos, este comportamiento puede estar relacionado con dos propiedades claves de los catalizadores: la dispersión superficial de la fase activa y el área superficial BET.

En ambos catalizadores la razón atómica superficial K/Mg es mayor que la "bulk", lo que indica que el potasio se encuentra fundamentalmente en la superficie del catalizador. Sin embargo, el cociente entre estas razones (C_{sb}), que puede representar una medida comparativa de dispersión superficial del potasio, es mayor para el catalizador 1K/20-PM ($C_{sb} = 3.75$) que para el 5K/20-PM ($C_{sb} = 2.95$). Es decir, al aumentar la composición del potasio en el catalizador, se perdió en dispersión superficial del metal alcalino. Aquellos átomos de potasio que no estén accesibles para el oxígeno en la superficie del catalizador, no podrán aportar en actividad catalítica mediante la formación de especies oxigenadas.

Por otra parte, el área superficial BET disminuye con el aumento del contenido de potasio en el catalizador, lo cual también ha sido observado por Carrascull y col. [46] durante el estudio de catalizadores K/ZrO₂.

En las fotografías TEM (Figura 5.23) se observa que la introducción de potasio provoca un aumento en el tamaño de las partículas de catalizador, lo que puede estar relacionado con la disminución de área BET. Una relación similar fue observada entre el área BET y el

tamaño de las partículas de catalizador para las mezclas CaO-MgO sin alcalinos, preparadas por diferentes métodos (Capítulo 4 de este trabajo). No se dispone de fotos TEM para el catalizador 1K/20PM, pero si la tendencia observada se mantiene, sus partículas deben ser de tamaño intermedio entre las del 20-PM y las del 5K/20-PM.

Con el aumento del tamaño de partículas del catalizador, disminuye el número de puntos de contacto posibles con el NH₃, incluso en contacto íntimo. Al parecer, este aspecto es de poca trascendencia frente al aumento de actividad que provoca la introducción de potasio, lo que explica que los catalizadores 1K/20PM y 5K/20SG tengan menor área BET pero son mucho más activos que el 20PM. Sin embargo, esta disminución del contacto NH₃-catalizador como consecuencia del aumento del tamaño de partícula y la disminución del área superficial, puede tener un papel más importante para catalizadores con especies activas de igual naturaleza como son los catalizadores 1K/20PM y 5K/20PM, donde este último tiene un área superficial menor.

Por otra parte, la caracterización superficial (Tabla 5.9) indica que con el aumento del contenido de potasio en el catalizador, se observó una mayor razón superficial Ca/Mg y aumenta la presencia de carbonatos y grupos hidroxilos superficiales. Como se demostró en el Capítulo 4, el calcio es el principal responsable de la formación de grupos hidroxilos que descomponen alrededor de 400°C (zona de inicio de la reacción de combustión de NH₃) y de carbonatos estables que descomponen sobre los 600°C, lo que se demuestra en la Figura 5.22 mediante el pico observado sobre esta temperatura. La mayor presencia de estos grupos superficiales va a inhabilitar un número importante de sitios catalíticos.

La disminución del área superficial BET asociada a un mayor tamaño de partículas del catalizador, la disminución en la dispersión superficial de potasio y la mayor presencia de grupos superficiales adsorbidos, podrían explicar por qué un aumento de 5 veces en el contenido de potasio no se reflejó en un aumento proporcional de la actividad catalítica en los ensayos TPO de combustión de NH₃.

Estos resultados sugieren que un continuo incremento del contenido de potasio en el catalizador no necesariamente se va a traducir en un aumento de su actividad catalítica. Algo similar fue observado por Carrascull y col. [46] mediante la introducción de nitrato de potasio sobre ZrO₂, constatando que la actividad catalítica en la combustión de hollín llegó a su máximo valor para una concentración de nitrato de 11.5% y se mantuvo constante

hasta 20.5%. Sin embargo, para el catalizador con 44% de nitrato de potasio la actividad disminuyó significativamente. Estos autores no ofrecen una explicación para ese fenómeno observado [46].

También Querini y col. [28] observaron un máximo de actividad catalítica en la combustión de hollín al estudiar un catalizador Co,K/MgO con 1.5, 4.5 y 7.5% en peso de potasio, siendo el de 4.5% el de mayor actividad. Los autores sólo atribuyen este comportamiento a la máxima razón superficial K/Mg observada por XPS para el catalizador más activo.

5.3.6 Efecto de la razón CaO/MgO sobre la actividad de catalizadores con potasio.

En el Capítulo 4 de esta Tesis se demuestra que el aumento de la razón CaO/MgO desde cero hasta $R_p = 50/50$ generó un incremento de actividad catalítica de las mezclas CaO-MgO en la combustión de NH. Sin embargo, con la introducción de potasio sobre estas mezclas, se observa un efecto negativo de la razón R_p sobre la actividad de catalizadores con similar contenido del metal alcalino (Figuras 5.24 y 5.25).

Con el aumento de la razón CaO/MgO se observa una mayor cantidad de carbonatos altamente estables (denominados "bulk" en el Capítulo 4), que descomponen sobre los 600°C (Figuras 5.24). Estos carbonatos se han formado tanto a temperatura ambiente (con el CO₂ ambiental), como por la interacción del catalizador con parte del CO₂ producido durante la oxidación del NH, como ha sido demostrado en secciones anteriores de este trabajo. Además de estos carbonatos "bulk", también se observa un aumento de la cantidad de carbonatos y grupos OH⁻ superficiales con el incremento de la razón CaO/MgO (Tabla 5.10). En este sentido, es coherente el aumento de la EE asociada al Mg2s a medida que aumenta R_p , ya que los átomos de magnesio se encuentran más afectados por la mayor presencia de estos compuestos.

Todos estos compuestos adsorbidos sobre el catalizador van a inhabilitar gran número de sitios para la reacción de combustión de NH, reduciendo el acceso del oxígeno a la superficie catalítica y la movilidad de las especies activas hacia los sitios del NH. La mayor cantidad y estabilidad de carbonatos y grupos hidroxilos sobre el catalizador con mayor razón CaO/MgO, explica su menor actividad en la combustión del NH.

En ausencia de potasio (Capítulo 4) el incremento de la composición de calcio en el catalizador redujo el área superficial, pero la introducción de potasio (sección 5.2.1 y 5.2.5)

provocó una disminución mucho más drástica del área BET. Es decir, que el efecto de la razón CaO/MgO sobre el área superficial BET (Tabla 5.10) es menor que el efecto de la introducción de potasio en el catalizador. La presencia y composición del metal alcalino tiene un efecto más preponderante sobre el valor de área específica BET, que la razón CaO/MgO.

En las Figuras 5.24 y 5.25 se demuestra que los catalizadores del tipo K/MgO son los de mejor comportamiento en la combustión de NH, siendo el potasio el principal responsable de su actividad. En base a estos resultados, se prepara un catalizador con una mayor composición de potasio, con el fin de encontrar un catalizador más activo.

En la Figura 5.26 se observa que un mayor contenido de potasio efectivamente eleva la actividad catalítica, confirmándose lo observado para catalizadores del tipo K/20-PM (sección 5.2.5). Sin embargo, también se confirma que el aumento del contenido de potasio no es equivalente al incremento de actividad catalítica, como lo demuestra la Tabla 5.11 a través de los valores de IAC (%). Esto último se atribuye al efecto de factores como: i) la disminución del área superficial BET, ii) la disminución de la dispersión superficial del potasio, iii) la mayor presencia de grupos superficiales adsorbidos (ver sección 5.3.5).

Por lo tanto, la decisión de incrementar la composición de potasio para preparar un catalizador más activo, debe pasar por un análisis de costo - beneficio que no es el objetivo prioritario de este trabajo.

Es importante destacar que los ensayos de actividad catalítica presentados hasta este momento han sido realizados en presencia de aire (TGA) ó mezcla gaseosa con 10% O₂/(N₂+He) (TPO). Por lo tanto, estos resultados de actividad catalítica se limitan a la presencia del oxígeno como único componente reactivo en el gas. Sin embargo, en los gases de escape de motores diesel, además del oxígeno, están presentes otros gases como los NO_x (NO + NO₂), de conocido carácter oxidantes y que su presencia puede influir de manera significativa en el proceso de combustión catalítica del hollín. La razón de concentraciones de estos gases es cercana a NO/NO₂ = 95/5 (predomina el NO) y su reducción (preferiblemente a N₂) también constituye un desafío científico importante.

Es por ello que en el siguiente capítulo se introduce NO en los gases de reacción, evaluando su efecto sobre la combustión de NH, tanto en ausencia como presencia de catalizadores.

6. Presencia de NO_x en el gas reactivo.

6.1 Introducción

En el Capítulo 5 se demuestra la excelente actividad de los catalizadores del tipo K/MgO para la combustión del NH (utilizado como hollín modelo). Esta actividad fue evaluada mediante ensayos TPO y TGA con flujos gaseosos donde el único componente activo fue el oxígeno, ya sea usando aire (21% O₂) ó una mezcla de 10% O₂/N₂.

Sin embargo, la presencia de otros compuestos en los gases de escape de los motores diesel, como es el caso de los NO_x (NO + NO₂), puede incidir de manera significativa en la actividad, estabilidad y comportamiento del catalizador. Las concentraciones más frecuentes de estos gases oscila entre 500 y 1500 ppm, siendo el NO el más abundante.

Estos compuesto NO_x son tan indeseables como el hollín, por lo que la solución más atractiva consiste en reducirlos (a N₂) al mismo tiempo que se oxide al NH. Para ello es importante la generación de catalizadores que potencien simultáneamente ambos procesos, aprovechando la capacidad oxidante de los NO_x y reductora del hollín como sustancia carbonosa.

En este capítulo se estudia el efecto de la presencia de NO sobre la actividad del catalizador 5K/MgO, con o sin presencia de O_{2(g)} en el gas reactivo. Se realizan ensayos TPO e isotérmicos en un reactor de lecho fijo para las reacciones catalizadas y no catalizadas de NH-NO, NH-O₂ y NH-NO-O₂. A partir de estos resultados experimentales y considerando otros estudios informados en la literatura, se proponen mecanismos de reacción para las reacciones catalizadas con 5K/MgO.

6.2 Resultados

6.2.1 Reacción NH - NO catalizada.

Se realizan ensayos TPO de combustión catalítica y no catalizada de NH, en presencia de NO (ausencia de oxígeno gaseoso), alimentando un gas con 825 ppm de NO/(N₂+He). Debido a limitaciones operacionales fue necesario utilizar una mezcla de gases inertes (N₂+He). También se realizaron ensayos isotérmicos para la reacción catalizada de NH con tres concentraciones de NO en el gas reactivo: 825, 1100 y 1400 ppm.

6.2.1-1 Ensayos TPO.

En la Figura 6.1 no se observa combustión de NH para la reacción no catalizada con 825 ppm de NO (NH-NO), mientras que la reacción catalizada (Cat-NH-NO), para la misma concentración de NO, comienza por encima de los 500°C.

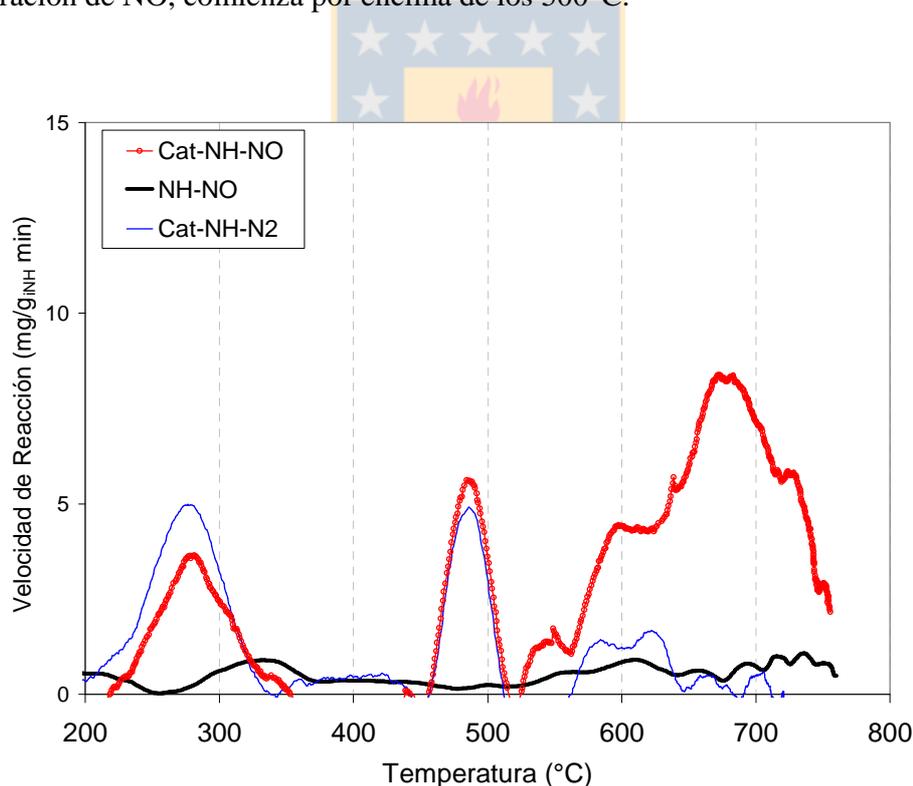


Figura 6.1 Ensayos TPO en presencia de NO (825 ppm). Reacción catalizada (Cat-NH-NO) y no catalizada (NH-NO). Flujo: 800 mL/min de NO/(He + N₂). Se incluye el calentamiento de la mezcla catalizador+NH en atmósfera inerte (Cat-NH-N₂). Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

Los picos observados cerca de 300 y 500°C también se observan para el calentamiento de la mezcla catalizador-NH en atmósfera inerte (Cat-NH-N₂), por lo que no se asocian al efecto oxidante del NO. En el Capítulo 5 de esta tesis se caracterizó este catalizador y se demostró que el pico cercano a 300°C está asociado a descomposición de carbonatos, mientras que el pico entre 450 y 500°C confirma la capacidad oxidante del catalizador en ausencia de oxígeno gaseoso, verificándose así los ensayos de reducción carbotérmica presentados.

A través del área bajo la curva en la Figura 6.1 se determinó que la conversión alcanzada para la reacción Cat-NH-NO fue cercana al 20%.

6.2.1-2 Ensayos isotérmicos para distintas concentraciones de NO.

Los ensayos isotérmicos a 715°C representados en la Figura 6.2 demuestran que la velocidad de la reacción catalizada en presencia de NO aumenta con la concentración de NO en el gas reactivo.

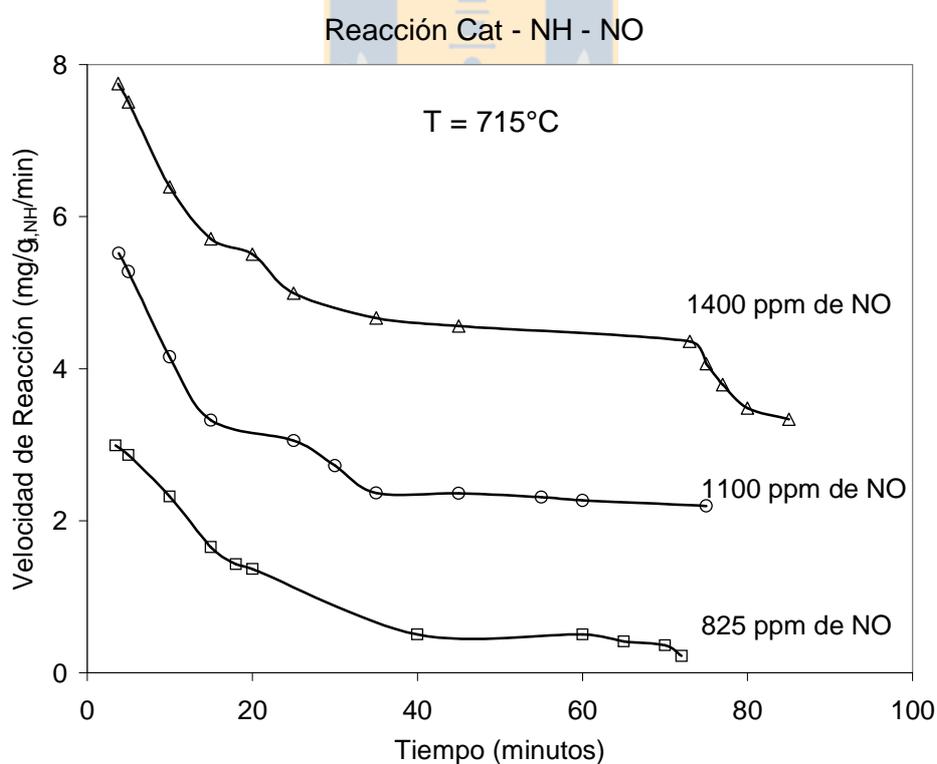


Figura 6.2 Ensayos isotérmicos para la reacción catalizada de NH en presencia de NO (Cat-NH-NO). Contacto íntimo entre el catalizador y el NH.

A partir de los resultados de la Figura 6.2 se calcula la dependencia logarítmica entre la velocidad de reacción y la concentración de NO ([NO]) durante los primeros minutos de la reacción:



Para la cual,

$$\text{Vel} = k [\text{C}][\text{NO}_{\text{ad}}]^n \quad (6.2.2)$$

Durante los primeros minutos de la reacción, para bajas conversiones de NH (considerado C), la velocidad inicial (V_o) puede expresarse como:

$$V_o = k[\text{C}_o][\text{NO}_{\text{ad}}]^n \quad (6.2.3)$$

Y aplicando logaritmo en ambos miembros se obtiene:

$$\text{Ln}(V_o) = \text{Ln}(k[\text{C}_o]) + n \cdot \text{Ln}([\text{NO}_{\text{ad}}]) \quad (6.2.4)$$

Esto se representa en la Figura 6.3 y permite determinar, a partir de la pendiente, el orden de la reacción (n) con respecto a la concentración de NO.

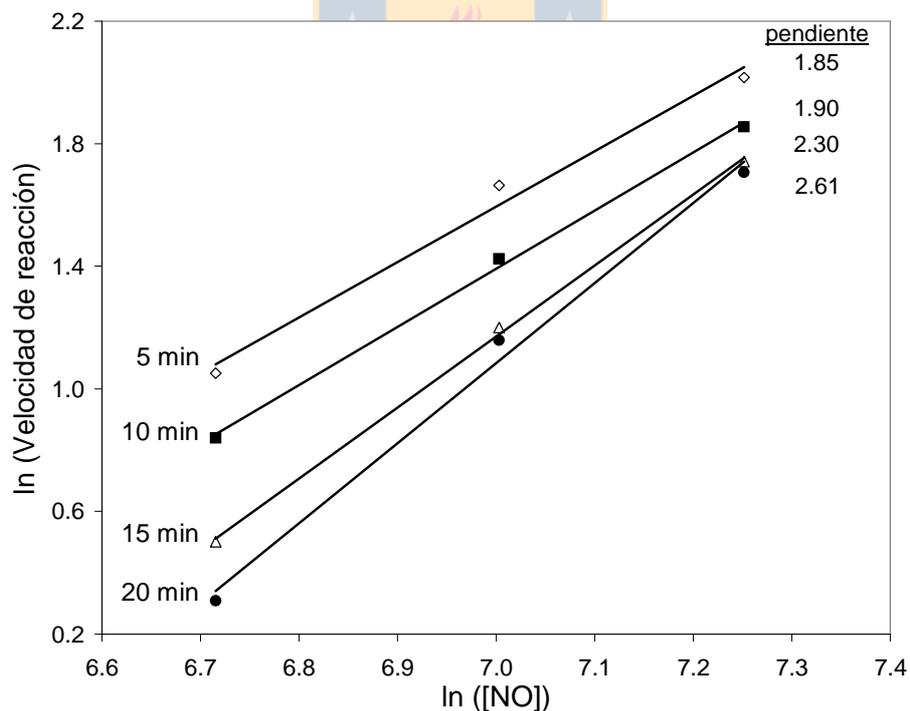


Figura 6.3 Relación logarítmica entre la velocidad de reacción y la concentración (ppm) de NO para la reacción Cat-NH-NO. Datos obtenidos de la Figura 6.2.

En la Figura 6.3 se observa que para 5, 10 y 15 minutos de reacción se obtiene una pendiente (orden de reacción respecto a [NO]) cercano a 2 (promedio = 2.01). Pero también se observa que el orden de reacción (pendiente en Figura 6.3) aumenta con el tiempo de reacción (Figura 6.3). El punto de esta figura que más influye en este aumento aparente del orden de reacción es el que corresponde a la mayor [NO] y al mayor tiempo de reacción, es decir, cuando se ha alcanzado la mayor conversión del NH. Por ejemplo, a los 20 minutos de reacción se determinó que las conversiones de NH alcanzadas para [NO] igual a 825, 1100 y 1400 ppm son 5, 9 y 13.6%, respectivamente. Con el avance de la conversión de NH, la velocidad de reacción se verá afectada por la disminución del número de puntos de contacto entre el catalizador y el NH, lo que pudiera explicar este comportamiento, como se discutirá más adelante.

A partir de los resultados representados en la Figura 6.2 se determinó el valor de velocidad inicial de combustión de NH (V_o) para cada ensayo isotérmico con NO. Estos valores se presentan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Velocidad inicial (en micromol/min) para ensayos isotérmicos Cat-NH-NO.

Concentración de NO (ppm)	V_o ($\mu\text{mol}/\text{min}$)
825	2.438
1100	4.498
1410	6.357

Para indagar sobre el mecanismo a través del cual se desarrolla la reacción Cat-NH-NO y eventualmente determinar valores para las constantes cinética y de equilibrio, se utilizaron los valores de la Tabla 6.1 para correlacionar las expresiones $\frac{[NO]}{\sqrt{V_o}}$ y $\frac{[NO]}{V_o}$ en función de la concentración de NO. Esto se representa en la Figura 6.4 y se observa que el ajuste lineal de $\frac{[NO]}{\sqrt{V_o}}$ vs [NO] entrega un valor positivo de la pendiente, mientras que la reacta de $\frac{[NO]}{V_o}$ vs [NO] tiene pendiente negativa. Una discusión más detallada sobre la interpretación de estos resultados y las consideraciones y modelos utilizados para ello, aparece en la sección de discusión de este capítulo.

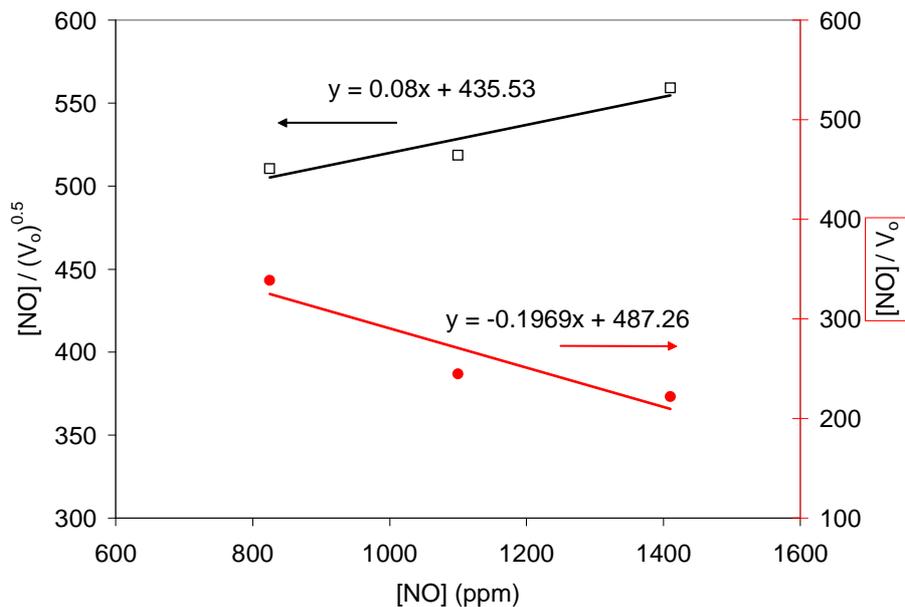


Figura 6.4 Correlaciones de $\frac{[NO]}{\sqrt{V_o}}$ y $\frac{[NO]}{V_o}$ en función de [NO] para la reacción Cat-NH-NO.

La Figura 6.5 representa las concentraciones (ppm) de NO, NO₂ y N₂ obtenidas a partir de los registros de NO y NO_x (NO + NO₂) en los ensayos isotérmicos. La concentración de NO₂ se calcula como $[NO_2] = [NO_x] - [NO]$, mientras que la concentración de nitrógeno se calcula a partir del balance de nitrógeno, es decir, $[N_2] = [NO_x]_{inicial} - [NO_x]$. En el caso del N₂ se hace la suposición de que todo el nitrógeno que no está en forma de NO_x, es N₂, donde se incluye al N₂O posiblemente formado. Esto porque no se cuenta con un analizador de gases capaz de medir directamente el N₂O.

Para los tres ensayos (Figura 6.5) se observa que en los primeros instantes de la reacción, se produce un importante consumo de NO con generación de N₂ y la ecuación 6.2.1 puede describir esta reacción. La presencia de pequeñas cantidades de NO₂ resulta difícil de explicar para las condiciones de este ensayo, donde no hay presencia de oxígeno gaseoso. No obstante, las concentraciones de NO₂ se calculan de forma indirecta, como se indicó anteriormente, por lo que no se descarta que estos valores (muy bajos) estén asociados al error experimental y de cálculo [NO₂]. El consumo inicial de NO y el pico de N₂ son mayores a medida que aumenta la concentración de NO en el gas de reacción.

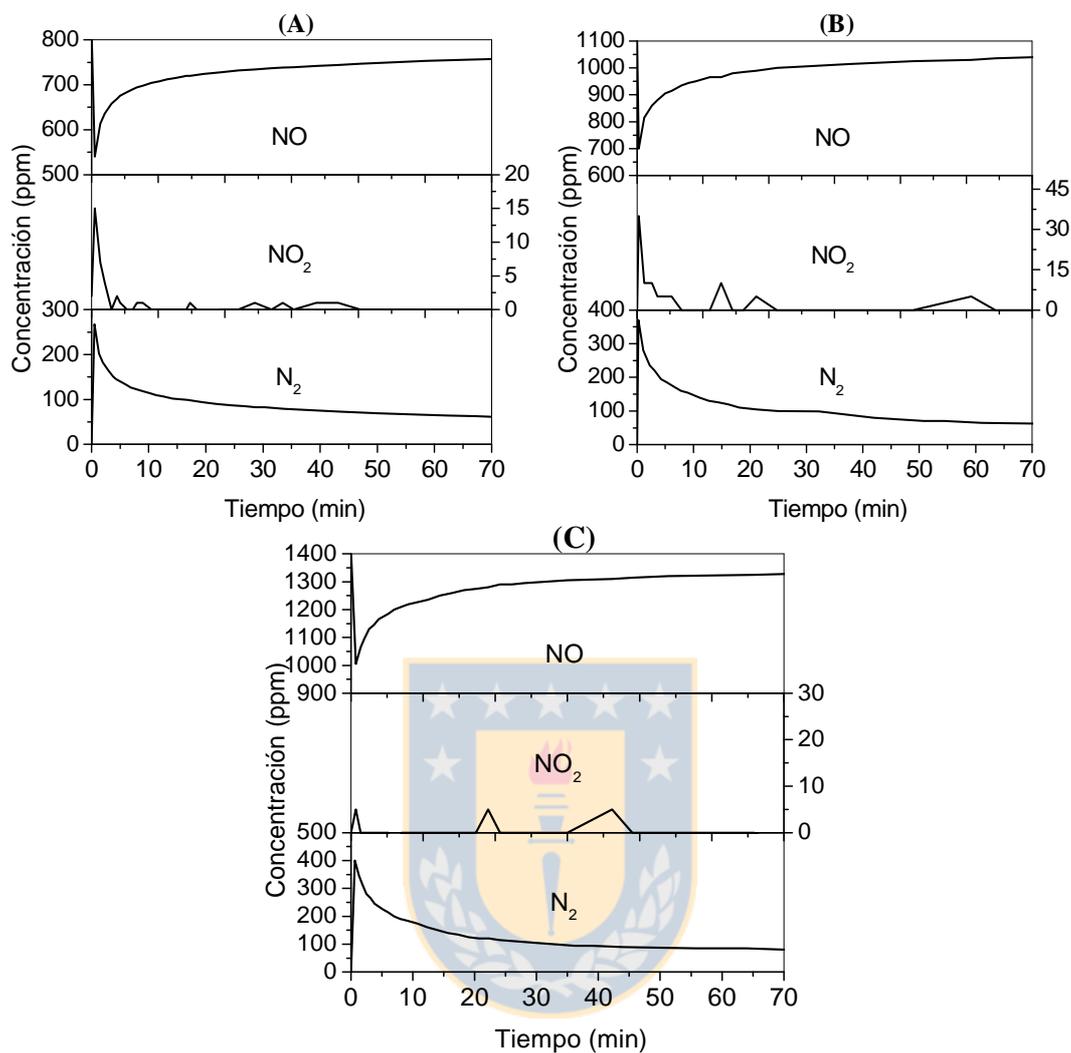


Figura 6.5 Evolución de los gases NO, NO₂ y N₂ durante los ensayos isotérmicos de la reacción Cat-NH-NO para distintas concentraciones de NO. (A) [NO] = 825 ppm, (B) [NO] = 1100 ppm, (C) [NO] = 1400 ppm.

Se determinó la razón molar $\{ N_2/(NO)_{\text{alimentado}} \}$ para cada ensayo, a partir del área bajo las curvas de la Figura 6.5. Para ello se consideró todo el tiempo de reacción, hasta el instante en ésta terminó y la concentración de NO retomó su valor inicial. Esta razón expresada en porcentaje resultó: 10.4, 8.4 y 8.1% para los ensayos con [NO] igual a 825, 1100 y 1400 ppm, respectivamente. Es decir, la razón molar $N_2/(NO)_{\text{alimentado}}$ disminuyó ligeramente con el aumento de la concentración de NO alimentado al reactor.

Además, se calculó la razón entre los moles totales de N_2 producidos y los moles de carbón (NH) consumido $(N_2/C)_{Total}$. Esta razón molar resultó 1.8, 1.2 y 0.9 para los ensayos con [NO] igual a 825, 1100 y 1400 ppm, respectivamente. Se observa una disminución de esta razón molar hasta valores cercanos a la unidad, con el aumento de la concentración de NO en el gas reactivo.

6.2.2 Reacción NH - O_2 catalizada.

Se realizan ensayos isotérmicos para la reacción catalizada de NH con tres concentraciones de oxígeno: 10, 13.8, 17.5%, utilizando He como gas inerte. Estos ensayos persiguen dos objetivos: i) determinar la dependencia entre la velocidad de reacción y la concentración de oxígeno, lo que permitiría conocer el orden de la reacción respecto a este gas y con esta información precisar la etapa controlante del mecanismo propuesto en el Capítulo 5; ii) constituir una especie de “blanco” para un estudio de combustión posterior donde se incluirá NO en el gas reactivo.

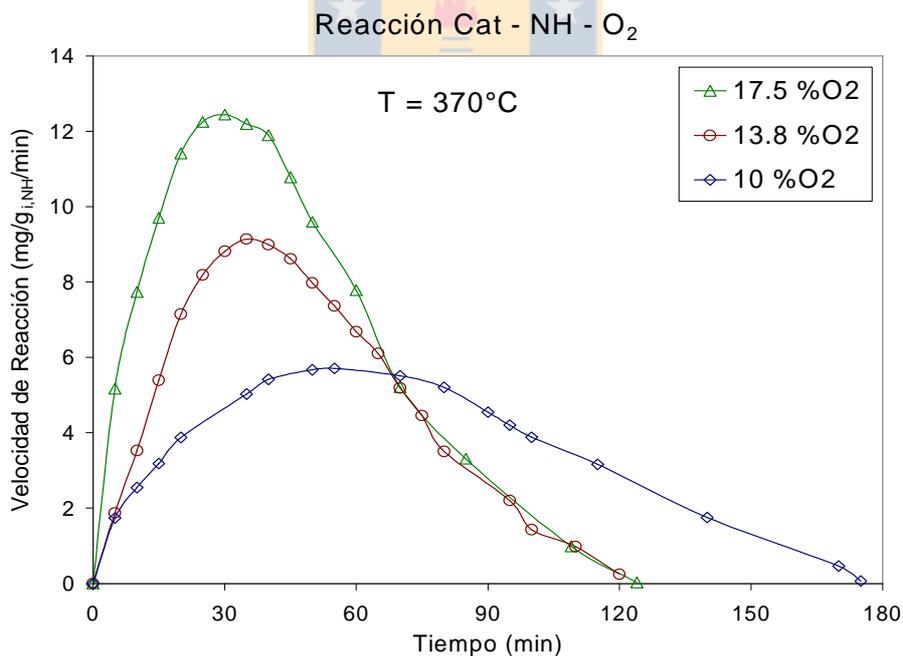


Figura 6.6 Ensayos isotérmicos para la reacción de NH catalizada con 5K/MgO, en presencia de O_2 (Cat-NH- O_2). Contacto íntimo entre el catalizador y el NH.

En la Figura 6.6 se observa que la velocidad de combustión de NH a 370°C aumenta con el incremento de la concentración volumétrica de oxígeno en el gas reactivo. En ausencia de catalizador, no se observó combustión de NH a esta temperatura (no se representa).

El máximo valor para la velocidad de reacción se observa a menores tiempos a medida que aumenta la concentración de oxígeno (Figura 6.6). Para el ensayo con mayor concentración de oxígeno (17.5%), la velocidad máxima se observa a los 30 minutos de iniciada la reacción, mientras que para $[O_2] = 10\%$, el máximo valor de velocidad está a 55 minutos de iniciada la combustión.

Por otra parte, se calculó la conversión de NH en cada instante de tiempo a partir del área bajo las curvas de la Figura 6.6. La conversión alcanzada cuando la velocidad de reacción es máxima resultó igual a 20, 21 y 27% para los ensayos con 10, 13.8 y 17.5% de O_2 , respectivamente.

6.2.3 Reacción NH - NO - O_2 catalizada.

Se realizan ensayos isotérmicos para la reacción catalizada de NH con diferentes concentraciones de oxígeno y NO en el gas reactivo (Figura 6.7).

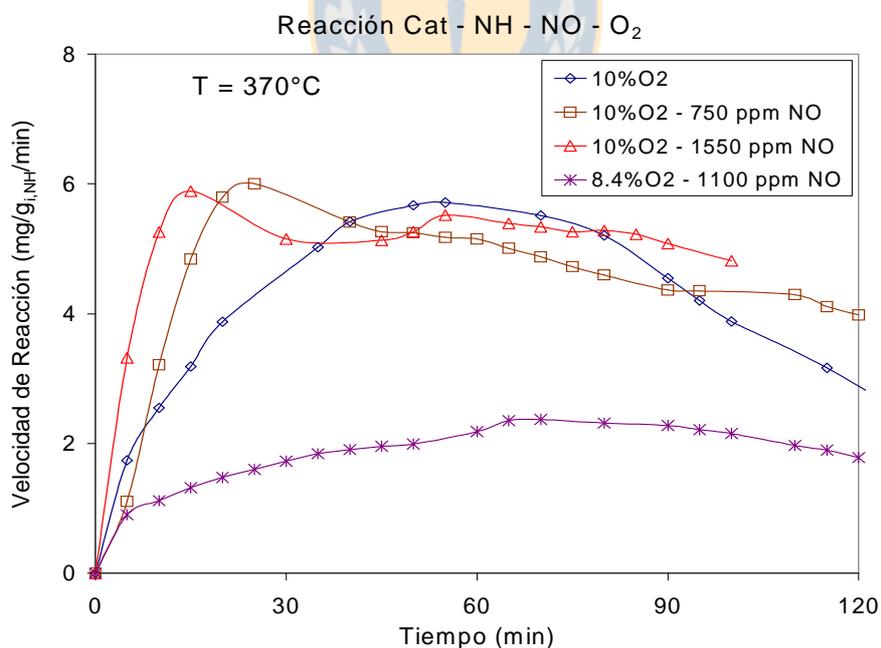


Figura 6.7 Ensayos isotérmicos para la reacción catalizada de NH en presencia de O_2 y NO (Cat-NH-NO- O_2). Contacto íntimo catalizador - NH. Se incluye la reacción catalizada con 10% O_2 sin NO.

Además, se realizó el ensayo isotérmico para la reacción no catalizada de NH con 8.4% O₂ - 1100 ppm NO y no se observó combustión de NH a 370°C (no se representa en Figura 6.7). La máxima velocidad de reacción resultó similar para los ensayos con igual concentración de oxígeno y diferentes concentraciones de NO (0, 750 y 1550 ppm). Se observa una disminución significativa de la velocidad de reacción para el ensayo con menor concentración de oxígeno (8.4%) y una concentración intermedia de NO (1100 ppm NO) (Figura 6.7).

En presencia de NO el valor de velocidad se ve menos afectado por el tiempo de reacción y la conversión del NH (curvas más paralelas al eje de las abscisas), mientras que para la reacción sin NO (10% O₂), se observa una caída más intensa de los valores de velocidad aproximadamente a partir de los 80 minutos (35% de conversión).

Para los ensayos en presencia de NO se registraron las concentraciones experimentales de NO y NO_x en función del tiempo, a partir de las cuales se calcula la concentración de N₂ y el porcentaje que éste representa con respecto a los NO_x ($[N_2]/[NO_x]$). Este porcentaje se representa para cada ensayo en la Figura 6.8.

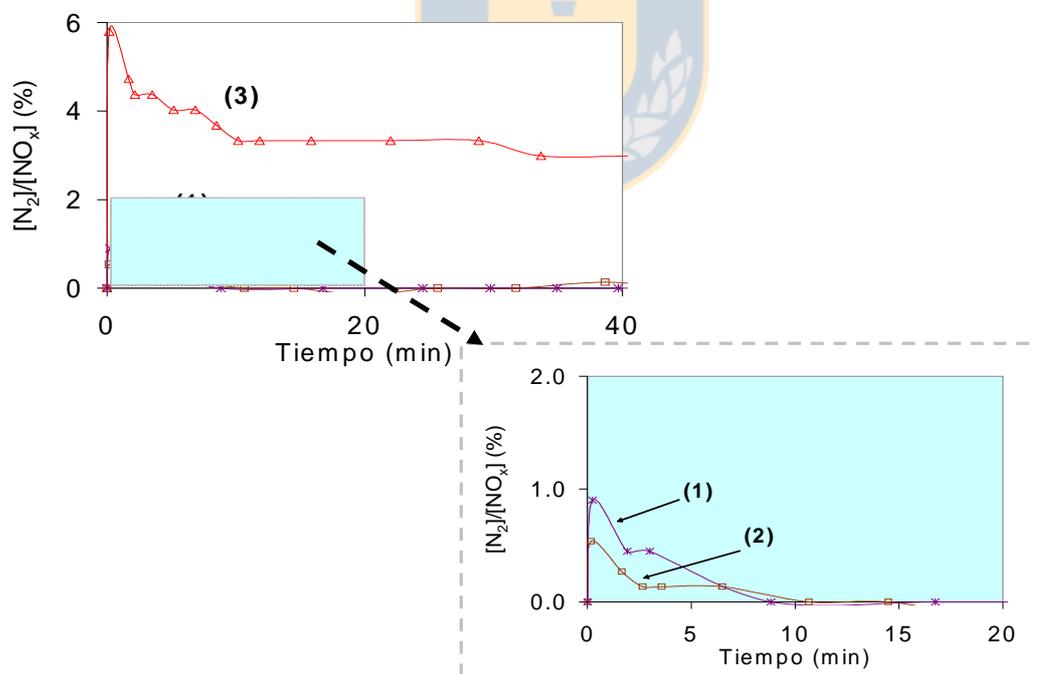


Figura 6.8 Conversión de NO_x a N₂ en los ensayos isotérmicos de combustión catalítica de NH en presencia de O₂ y NO (Cat-NH-NO-O₂) a 370°C. (1) 8.4% O₂-1100 ppm NO, (2) 10% O₂-750 ppm NO, (3) 10% O₂-1550 ppm NO.

Para la reacción no catalizada de NH con 8.4% O₂-1100 ppm NO la generación de N₂ fue nula y no se representa en la Figura 6.8).

En la Figura 6.8 se observa que la conversión de NO_x a N₂ fue muy escasa para las menores concentraciones de NO (750 y 1100 ppm), pero aumentó de manera importante cuando la concentración de NO fue de 1500 ppm. Sin embargo, la variación de la concentración de oxígeno mostró un efecto menos significativo sobre la generación de N₂, como se discutirá más adelante.



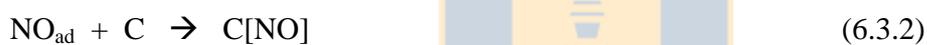
6.3 Discusión

6.3.1 Reacción Cat - NH - NO.

La reactividad del NH en presencia de NO y ausencia de $O_{2(g)}$ resultó muy baja. Para la reacción no catalizada prácticamente no se observó combustión a $700^{\circ}C$, sin embargo, la reacción catalizada con 5K/MgO comienza sobre los $500^{\circ}C$ (Figura 6.1). Esto demuestra que el catalizador participa en la reacción, activando al NO, mediante su adsorción superficial.

Los ensayos isotérmicos de oxidación catalítica de NH con NO (Figura 6.2) indican que la velocidad de reacción (consumo de NH) aumenta con la concentración de NO en el gas reactivo.

La siguiente secuencia de reacciones está basada en otras propuestas encontradas en la literatura [56,59] y pudiera describir el mecanismo a través del cual se desarrolla la oxidación catalítica del NH, en los ensayos con NO como único compuesto oxidante:



Primero ocurre la adsorción del NO en la superficie del catalizador (6.3.1). El NO adsorbido y activado por el catalizador debe ponerse en contacto con un sitio de carbono del NH, generando un complejo (C[NO]) en la superficie del NH (6.3.2). Finalmente otro NO_{ad} reacciona con este complejo superficial, generando CO_2 y N_2 como productos de la reacción (6.3.3). A partir de las curvas de CO y CO_2 (no se muestran) de los ensayos isotérmicos de combustión, se comprobó que la producción de CO fue prácticamente nula.

Si se agrupan las ecuaciones (6.3.2) y (6.3.3) se obtiene:



Utilizando cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood [76] es posible deducir la expresión cinética más apropiada para este sistema de reacciones. En el Anexo N°10 se describe el procedimiento seguido para obtener las expresiones propuestas a continuación.

Si la ecuación (6.3.4) representa la etapa determinante en la reacción Cat-NH-NO, es decir, que la migración del NO_{ad} sobre el catalizador hacia los sitios de carbón del NH con la formación del CO₂ ocurre a menor velocidad que la adsorción del NO sobre el catalizador, entonces la expresión cinética es (ver Anexo N°10):

$$Vel. = k \cdot \left(\frac{K_{NO}[NO]}{1 + K_{NO}[NO]} \right)^2 \quad (6.3.5)$$

donde $k = k_4 [C][s_0]^2$, k_4 es la constante cinética para la reacción (6.3.4), $[s_0]$ es la concentración inicial de sitios (constante para cada catalizador) y K_{NO} es la constante de equilibrio para la reacción (6.3.1), que se define como: $K_{NO} = \frac{[NO_{ad}]}{[NO] \cdot [s]}$.

La $[C]$ puede considerarse constante al inicio de la reacción, cuando la conversión de NH es muy baja. En este caso $Vel. = V_o$ y la expresión (6.3.5) se escribe como:

$$V_o = k \cdot \left(\frac{K_{NO}[NO]}{1 + K_{NO}[NO]} \right)^2 \quad (6.3.6)$$

Re-estructurando la expresión (6.3.6) se obtiene:

$$\frac{[NO]}{\sqrt{V_o}} = \frac{1}{K_{NO} \cdot \sqrt{k}} + \frac{[NO]}{\sqrt{k}} \quad (6.3.7)$$

La expresión (6.3.7) permite correlacionar $\frac{[NO]}{\sqrt{V_o}}$ vs $[NO]$, utilizando los valores experimentales de la Tabla 6.1 y calcular valores para la constante de velocidad (k) y la constante de equilibrio (K_{NO}), a partir de la pendiente y el coeficiente de posición de la correlación lineal. Esta correlación se representa en la Figura 6.4 y los valores de las constantes resultaron:

$$k = 1.56 \cdot 10^2 \mu\text{mol}/\text{min}.$$

$$K_{NO} = 1.84 \cdot 10^{-4} \text{ppm}^{-1}.$$

Por otra parte, al considerar la adsorción de NO (reacción 6.3.1) como etapa limitante, la expresión de velocidad resulta (ver Anexo N°10):

$$V_o = \frac{k[NO]}{1 + K_{NO}[NO]} \quad (6.3.8)$$

donde $k = k_1 [s_o]$.

Reordenando esta expresión se obtiene:

$$\frac{[NO]}{V_o} = \frac{1}{k} + \left(\frac{K_{NO}}{k}\right) \cdot [NO] \quad (6.3.9)$$

En la Figura 6.4 también se representa esta correlación con los datos experimentales de la Tabla 6.1, obteniéndose valores negativos para la pendiente (K_{NO}/k), lo cual no tiene sentido físico. De esta forma se demuestra que la etapa más lenta es la reacción (6.3.4), que está dada por la migración de las especies adsorbidas de NO sobre el catalizador hacia la superficie del NH y la reacción con el carbón para formar el CO₂.

Un caso particular de la expresión (6.3.5) es considerar que $(K_{NO} \cdot [NO]) \ll 1$ (a partir del valor calculado para K_{NO} y de las $[NO]$ utilizadas en estos ensayos). Así, la expresión (6.3.5) quedaría:

$$Vel = k \cdot (K_{NO})^2 \cdot [NO]^2 \quad (6.3.10)$$

En la Figura 6.3 se demuestra que la expresión (6.3.10) representa adecuadamente los resultados experimentales obtenidos para los primeros 15 minutos de reacción isotérmica a 715°C. El orden de la reacción con respecto al NO es muy cercano a 2, valor que se corresponde con el obtenido por Shangguan y col. [56] para la zona de altas temperaturas en ensayos TPO con NO.

Con el aumento del tiempo de reacción (mayor conversión de NH), se observa un aumento de orden de reacción con respecto al NO (Figura 6.4). Para tiempos mayores a 15 minutos la expresión (6.3.10) es cada vez menos apropiada para representar los valores experimentales de velocidad de reacción. Esto se debe a que con el avance de la conversión, continuamente se reduce el número de puntos de contacto entre el NH y el catalizador, lo que afecta la llegada de las especies $[NO_{ad}]$ a la superficie del NH. Así, la velocidad de reacción pasará a ser determinada por el número de estos puntos de contacto.

Por otra parte, de la expresión (6.3.4) se deduce que el número total de moles de N₂ producidos durante todo el ensayo debe ser igual a los moles de C consumidos, lo que

concuerta con las razones molares $(N_2/C)_{Total}$ determinadas a partir del área bajo las curvas de la Figura 6.5. Para las reacciones con 1100 y 1400 ppm de NO, esta razón resultó 1.2 y 0.9, respectivamente. Para la reacción con $[NO] = 825$ ppm, el valor de $(N_2/C)_{Total}$ se aleja más de la unidad (1.8). Probablemente esto se deba a la siguiente reacción:



donde la razón N_2O/C es 2 y todo el posible N_2O generado se considera como parte integral del N_2 calculado durante la medición experimental, como se explica en la sección 6.2.1-2.

El cálculo de la razón $(N_2/C)_{Total}$ considera todo el tiempo de reacción, donde las conversiones totales de NH resultaron 10, 28 y 45% para $[NO] = 825, 1100$ y 1400 ppm, respectivamente. Si la migración del NO_{ad} es la etapa controlante en los primeros tiempos de reacción, para mayores conversiones de NH (al parecer $> 10\%$), el número de puntos de contacto NH-catalizador comienza a ser determinante en el valor de la velocidad de reacción. Por lo tanto, es más probable que la reacción (6.3.11) ocurra con mayor frecuencia durante el ensayo donde se alcanzó la menor conversión de NH (825 ppm de NO) lo que explicaría la mayor razón $(N_2/C)_{Total}$. Además, el valor de $N_2/NO_{alimentado}$ fue ligeramente superior para el ensayo con menor concentración de NO, lo que resulta coherente con lo explicado anteriormente.

6.3.2 Reacción Cat - NH - O₂.

En la Figura 6.5 se observa que la velocidad de reacción catalizada de NH a 370°C aumenta con la concentración de oxígeno en el gas alimentado. Además, no se observó combustión de NH en ausencia de catalizador a esta temperatura. Esto indica que el catalizador resulta imprescindible para que ocurra la adsorción y activación del oxígeno en su superficie a 370°C y se desarrolle la combustión del NH a través de un mecanismo muy similar al propuesto para la reacción con NO:



agrupando (6.3.13) y (6.3.14):



El oxígeno adsorbido y activado sobre el catalizador (6.3.12) se pone en contacto con un sitio de C en la superficie del NH para reaccionar formando un complejo superficial (6.3.13), que luego reacciona con otro O_{ad} para finalmente liberar CO_2 (6.3.14). También se ha propuesto [24,56] que la reacción (6.3.14) puede ocurrir entre el $O_{2(g)}$ y el complejo superficial C[O].

Se comprobó que la generación de CO fue mínima en estos ensayos (no se muestra) por lo cual se consideró al CO_2 como único producto de la oxidación del carbón.

Al igual que para la reacción con NO, es posible aplicar el modelo de Langmuir-Hinshelwood [76] para obtener la expresión cinética que mejor represente los resultados experimentales para la reacción Cat-NH- O_2 .

Esta reacción y su mecanismo han sido ampliamente estudiados [3,11,24,43] y la literatura informa órdenes de reacción respecto al oxígeno que oscilan entre 0.5 y 1. Un orden de 0.5 indica que la velocidad está determinada por la ecuación (6.3.13) y la expresión cinética más general para esta velocidad inicial de reacción sería:

$$V_o = \frac{k\sqrt{K_{O_2}}\sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_{O_2}P_{O_2}} \quad (6.3.16)$$

donde $k = k_{13}[C][s_o]$ y se ha supuesto que $K_{O_2}P_{O_2} \ll 1$.

Por su parte, si el orden de reacción respecto al oxígeno fuese 1, la adsorción superficial del oxígeno (6.3.12) sería la etapa más lenta y la expresión general correspondiente para la velocidad inicial sería:

$$V_o = \frac{kP_{O_2}}{(1 + K_{O_2}P_{O_2})^2} \quad (6.3.17)$$

donde $k = k_{12}[s_o]^2$ y $K_{O_2}P_{O_2} \ll 1$.

Los datos experimentales de velocidad obtenidos para nuestros ensayos isotérmicos con oxígeno (Figura 6.6) estuvieron afectados por una dificultad operacional que impidió una determinación precisa de la velocidad en los primeros tiempos de reacción (V_o), como se explica a continuación.

Durante estos ensayos isotérmicos con oxígeno, el calentamiento de la muestra hasta la temperatura de reacción se realiza en N₂. Después que la temperatura se estabiliza en 370°C, se abre la válvula de oxígeno. Los flujos de oxígeno utilizados para lograr las concentraciones deseadas son bajos (80 - 140 mL/min) lo que eleva el tiempo requerido para que se complete la difusión entre los gases. Así, el NH comienza a reaccionar sin que la concentración de oxígeno en el reactor alcance el valor deseado y esto explica que los máximos valores de la velocidad de reacción se detectan sobre los 30 minutos.

Esta dificultad operacional afectó la determinación del orden de reacción respecto al oxígeno, ya que la concentración de oxígeno en el reactor alcanzó el valor deseado (valor de máxima velocidad de reacción) cuando la conversión de NH casi supera el 20% para los tres ensayos (Figura 6.6). Para este valor de conversión, el número de puntos de contacto entre el catalizador y el NH se hace determinante para la velocidad de reacción.

La solución operacional a este problema está en utilizar bombonas con mezclas O₂/N₂ que contengan las concentraciones exactas de oxígeno requeridas para cada ensayo, realizando el cambio total del gas inerte por el gas reactivo cuando se estabilice la temperatura de reacción.

En el caso de la reacción con NO este factor resultó de menor importancia debido a que el NO procede de una bombona preparada con NO/He y el flujo alimentado de esta mezcla gaseosa fue mayor que el flujo de oxígeno. Además, el NO resultó mucho menos reactivo que el oxígeno a las temperaturas de los respectivos ensayos isotérmicos, lo que permitió que la concentración de NO en el reactor alcanzara su valor deseado para bajas conversiones de NH. Así, fue posible calcular órdenes de reacción respecto al NO para conversiones de NH menores al 10%.

6.3.3 Reacción Cat - NH - NO - O₂.

Cuando están presente simultáneamente el O₂ y el NO en el gas reactivo, resulta mucho más complejo el estudio del mecanismo a través del cual se desarrolla la combustión del NH, ya que el oxígeno y el NO están involucrados en la siguiente reacción de equilibrio:



En el Anexo N°11 se describe el procedimiento para calcular la constante de equilibrio de esta reacción a la temperatura de 370°C y las concentraciones de equilibrio para NO y NO₂ en cada instante de tiempo.

A 370°C no se observó combustión de NH para la reacción no catalizada con 8.4%O₂ y 1100 ppm NO (no se representa en la Figura 6.7), a pesar de la presencia de NO₂ formado a partir de la ecuación (6.3.18). Esto indica que el NO₂ (~ 60 ppm) desde la fase gaseosa, no oxidó al NH, al menos para las condiciones de este ensayo (T = 370°C y [NO_x] = 1100 ppm). Este resultado no concuerda con algunos mecanismos propuestos en la literatura [10,24,77], donde se sugiere que el NO_{2(g)} oxida directamente al carbón.

Este resultado en combinación con los ensayos representados en la Figura 6.7 permite concluir que la presencia del catalizador fue imprescindible para que ocurriera la reacción a 370°C. Es necesaria la adsorción de los gases sobre el catalizador para que se generen las especies activas que provocan la combustión del NH.

El O_{2(g)} y el NO_{2(g)} son probablemente los gases que se adsorban sobre el catalizador a 370°C, generando las especies activas para la combustión del NH.

Las expresiones (6.3.12) y (6.3.19) representan los procesos de adsorción para el O_{2(g)} y el NO_{2(g)}, respectivamente:



Por su parte, queda en dudas la adsorción a 370°C del NO_(g), representada mediante la ecuación (6.3.1), ya que durante el ensayo TPO (Figura 6.1) de la reacción catalizada en presencia de NO (825 ppm), no se observó combustión de NH a esta temperatura. El efecto oxidante del NO comenzó sobre los 500°C.

La ecuación (6.3.19) representa la adsorción disociativa del NO₂ sobre el catalizador y ha sido también propuesta por otros investigadores [56]. Nuestros resultados sugieren que la adsorción disociativa del NO₂ es más favorecida a bajas temperaturas que la adsorción del NO.

Por otra parte, la Figura 6.6 muestra que los valores de la máxima velocidad de combustión prácticamente no dependen de la concentración de NO y sí de la concentración de O₂, lo que sugiere que la etapa controlante en la reacción con NO-O₂ es la formación del complejo C[O], representada por la ecuación (6.3.13).

La adsorción del NO₂ (6.3.19) va a producir las especies NO_{ad} y O_{ad}; esta última también se genera mediante la reacción (6.3.12). Se presupone que las especies O_{ad} formadas por (6.3.12) y (6.3.19) son de igual naturaleza. Tanto el NO_{ad} como el O_{ad} van a ser especies activas para la oxidación del NH. Por lo tanto, la superficie catalítica para la reacción en presencia de NO₂ y O₂ va a estar más enriquecida de especies activas que durante la reacción en ausencia de NO_x.

El complejo superficial C[O] puede reaccionar con las especies O_{ad} (ecuación 6.3.14), NO_(g) (6.3.20), NO_{2(g)} (6.3.21) y NO_{ad} (6.3.22) para generar CO₂



Las reacciones propuestas (6.3.20 – 22) sólo contemplan la generación de CO₂, ya los resultados experimentales demostraron que la producción de CO fue despreciable en estos ensayos.

Aunque la velocidad de reacción va a estar determinada por la concentración de oxígeno, probablemente por la etapa de formación del complejo C[O], los NO_x en el gas reactivo contribuyen a aumentar el número de especies activas en la superficie del catalizador (6.3.19) y también puede reaccionar directamente con los complejos superficiales C[O] (ecuaciones 6.3.20 y 6.3.21) para generar el CO₂. De esta forma, la velocidad de reacción será menos dependiente de la conversión de NH y del número de puntos de contacto entre el catalizador y NH, ya que existe un mayor número de especies activas que pueden participar en la reacción con los complejos superficiales C[O]. En la Figura 6.6 se observa que la reacción con mayores concentraciones de NO_x y O₂ (10% O₂ - 1550 ppm NO) mostró un valor de velocidad de reacción más estable con el avance de la combustión. Además, para esta reacción también se observó una mayor generación de N₂ (Figura 6.7), que se puede explicar a través de las ecuaciones (6.3.20 y 6.3.22).

Estos resultados demuestran que la combustión del NH a 370°C se favorece por la presencia simultánea de NO y O₂, ya que la velocidad de reacción se ve menos afectada por el avance de la conversión de NH y la disminución del contacto catalizador-NH. El catalizador utilizado para estos ensayos (5K/MgO) juega un papel fundamental en la

adsorción del O_2 y el NO_2 , generándose las especies activas capaces de oxidar al carbón del NH a bajas temperaturas.

Es probable que la adsorción y disociación de los gases sobre el catalizador se realice únicamente sobre sitios de potasio, lo que sugiere que existe una competencia entre el NO_2 y el O_2 por el acceso a estos sitios. En este sentido, resulta interesante evaluar el comportamiento de catalizadores con distintos tipos de sitios catalíticos (de naturalezas distintas), como puede ser el caso de un catalizador con Ca y K (Ejemplo 5K/20-PM), donde quizás la competencia por un único tipo de sitio se vea reducida y esto permita una mayor adsorción de la especie que participa en la etapa limitante de la combustión del NH.



7. Conclusiones.

- ◆ Las mezclas CaO-MgO son catalizadores activos para la combustión del negro de humo, compuesto que demostró ser un adecuado modelo del hollín emitido por motores diesel.
- ◆ El MgO resultó muy poco activo para la combustión del negro de humo (NH), siendo el CaO el principal responsable de la actividad de las mezclas CaO-MgO. Con el aumento del contenido de CaO en las mezclas, aumenta la actividad y la selectividad hacia la formación de CO₂, pero también se incrementa la carbonatación del catalizador y disminuye su área superficial BET. Estos carbonatos se forman tanto por el contacto del catalizador con el CO₂ ambiental como por la adsorción y absorción del CO₂ generado en la reacción de combustión de NH.
- ◆ Aumentos del contenido de CaO sobre el 50% en las mezclas CaO-MgO no significaron incrementos significativos de la actividad catalítica. Así, una mezcla con 50% de CaO (50-I) mostró similar actividad que el CaO puro, lo que se explica mediante la combinación de los siguientes factores: i) una mayor área de contacto catalizador-NH en la mezcla 50-I y una mejor dispersión del calcio en la superficie del catalizador, ii) una menor tendencia a la carbonatación "bulk" y superficial de la mezcla, iii) un efecto cooperativo del MgO que disminuye la estabilidad de los compuestos adsorbidos sobre el calcio, iv) una mayor accesibilidad de O_{2(g)} a los sitios de calcio en la mezcla que en el CaO puro.
- ◆ La preparación de las mezclas CaO-MgO por tres métodos distintos no tuvo un efecto significativo sobre su actividad catalítica, concluyéndose que la actividad está más determinada por la composición del catalizador que por la interacción entre el calcio y el magnesio en la mezcla.
- ◆ La actividad de las mezclas CaO-MgO no es suficientemente alta como para ser utilizadas con éxito en la combustión catalítica del hollín emitido por los motores diesel, donde la temperatura de sus gases de escape generalmente es menor a 400°C. Así, se adicionaron metales alcalinos para generar catalizadores más activos.

- ◆ La introducción de potasio sobre MgO, desde soluciones acuosas de KOH y KNO₃, incrementó significativamente la actividad catalítica, lo que se atribuye a: i) un aumento del contenido de oxígeno en la superficie del catalizador, ii) una mayor reactividad de estas especies superficiales activas, iii) una disminución de la cantidad y estabilidad de carbonatos en la superficie del catalizador.
- ◆ El catalizador preparado a partir de KNO₃ resultó más activo y menos sensible al tipo de contacto con el NH. La demostrada mayor concentración y probable mejor dispersión superficial de potasio, favorece la adsorción superficial del oxígeno gaseoso y los enlaces Mg-O en la superficie del catalizador, elevando la reactividad de las especies oxigenadas. Además, la menor basicidad de la superficie (a partir de KNO₃) reduce la estabilidad y abundancia de los carbonatos en la superficie del catalizador y mejora la movilidad de las especies superficiales activas de oxígeno.
- ◆ Al comparar la actividad de catalizadores con Li, Na y K en igual concentración molar, el catalizador con potasio resultó el más activo, explicado por la mayor capacidad del potasio para formar compuestos oxigenados superficiales que constituyen las especies activas en la combustión del NH. La actividad catalítica aumentó con el número atómico del metal alcalino y disminuyó con su electronegatividad.
- ◆ Para los catalizadores con potasio se observó un efecto del método de preparación sobre la actividad cuando el contacto con el NH es pobre (contacto más probable en los filtros catalíticos). El mezclado físico fue el mejor método porque generó un catalizador con mayor contenido y dispersión superficial del potasio, además de considerarse un método poco costoso. En el catalizador preparado por sol-gel, gran parte del potasio queda atrapado en el seno del sólido, lo que afecta su actividad.
- ◆ La actividad catalítica aumenta con el contenido de potasio en la muestra, pero el incremento de actividad no es proporcional al aumento de la composición de K, ya que a mayor porcentaje de potasio disminuye el área superficial BET y la dispersión del potasio en la superficie del catalizador.
- ◆ Para los catalizadores con potasio y ensayos con 10% de oxígeno, un aumento de la razón CaO/MgO afecta negativamente la actividad catalítica para la combustión del NH, ya que se incrementa la cantidad de carbonatos "bulk" y grupos superficiales sobre

el calcio. Estos compuestos inhabilitan gran número de sitios para la reacción de combustión de NH, reduciendo el acceso del oxígeno a la superficie catalítica y la movilidad de las especies activas hacia el NH.

- ◆ Para las reacciones de combustión de NH en presencia de NO_x, el catalizador (5K/MgO) resultó imprescindible para generar las especies activas adsorbidas que participan en la oxidación del NH durante los ensayos isotérmicos.
- ◆ En la combustión catalítica de NH con NO, como único gas reactivo, se obtuvo un orden de reacción de 2 con respecto a la concentración de NO, de acuerdo al mecanismo considerado, indicando que la etapa más lenta de la reacción está dada por la migración de las especies adsorbidas NO_{ad} sobre el catalizador hacia la superficie del NH.
- ◆ En presencia simultánea de NO_x y O₂, la velocidad de reacción catalizada de NH está determinada por la concentración del oxígeno en el gas. Los NO_x aumentan la cantidad de especies activas que pueden participar en la reacción de combustión, lo que independiza, en gran medida, a la velocidad de reacción de la conversión de NH y del número de puntos de contacto entre el catalizador y NH.

8. Bibliografía

1. Revista Ingenieros. Edición N°162, Septiembre - Diciembre 2001.
2. “Memoria Anual 2003 Grupo de Empresas ENAP”, pp 26.
3. J.P.A. Neeft, “catalytic oxidation of soot”, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands (1995).
4. Botas J.A, Gutiérrez-Ortiz M.A., González-Marcos M.P., Applied Catalysis B: Environmental, 32 (2001) 243.
5. K. Iwai, S. Adachi, M. Takahashi, L. Möller, T. Udagawa, S. Mizuno, I. Sugawara, “Early Oxidative DNA Damages and Late Development of Lung Cancer in Diesel Exhaust-Exposed Rats” (2000) 255.
6. T. Ichinose, H. Takano, Y. Miyabara, M. Sagai, ” Long-Term Exposure to Diesel Exhaust Enhances Antigen-Induced Eosinophilic Inflammation and Epithelial Damage in the Murine Airway”(1998) 70.
7. Dr. L. Barraueto,”Enfermedades respiratorias por contaminación atmosférica en Santiago”, Revista Chilena de Enfermedades respiratorias (1999).
8. Barry van Setten, “Development of a liquid catalyst for diesel soot oxidation: from powder to prototype”, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands (2001).
9. Mats Anderson, Sara Bergqvist, Patrik Yrjas and ven A. Jansson, “ABB’S PFBC fuel flexibility test program”. Proceedings of the 15th International Conference on fluidized bed combustion, Georgia, May 16-19 (1999).
10. S.J.Jelles, R.R. Krul, M. Makkee, J. A. Moulijn, Catalysis Today 53 (1999) 623.
11. G. Mul, John P. A. Neeft, F. Kapteijn M. Makkee, J. A. Moulijn, Applied Catalysis B: Environmental 6 (1995) 339.
12. G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Applied Catalysis B: Environmental 12 (1997) 33.
13. Dieselnet diesel emissions online. <http://www.dieselnet.com> (enero del 2004)
14. D.S. N° 131 del 12 de junio de 1996, Ministerio Secretaría General de la Presidencia. www.conama.cl (junio del 2005).
15. Decreto N° 130 de 2002, Ministerio de Transportes y Telecomunicaciones. Subsecretaria de Transportes (DO 13.03.2002). www.conama.cl (junio del 2005).

16. U.S. Environmental Protection Agency. www.epa.gov (junio del 2005).
17. S.J.Jelles, B. A. A. L. Van Setten, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 21 (1999) 35.
18. D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, T. Kyotani, H. Yamashita and A. Tomita, *Carbon* 30 N°7 (1992) 995.
19. T. Kyotani, S. Hayashi and A. Tomita, *Energy & Fuels* 5 (1991) 683.
20. L.R. Radovic, P.L. Walker, R.G. Jenkins, *Journal of Catalysis* 82 (1983) 382.
21. R.R. Martin, J.A. MacPhee, T. Kyotani, S. Hayashi and A. Tomita, "Letters to the Editor", *Carbon* 29 N°3 (1991) 475.
22. Du, Z. Sarofin A.F., Longwell J.P, Mims C.A, *Energy Fuels* 5 (1991) 214.
23. T. Ohno, Y. Bunno, F. Hatayama, Y. Toda, H. Miyata, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 421.
24. Stanmore B.R., Brilhac J.F., Gilot P., *Carbon* 39 (2001) 2247.
25. J.P.A. Neeft, Makkee, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 8 (1996) 57.
26. T. Shido, K. Asakura, Y. Iwasawa, *Journal of Catalysis* 122 (1990) 55.
27. C. A. Querini, M. A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U. A. Sedrán, E. E. Miró, *Applied Catálisis B: Environmental* 15 (1998) 5.
28. C. A. Querini, M. A. Ulla, L. M. Cornaglia, E. E. Miró, *Applied Catálisis B: Environmental* 20 (1999) 165.
29. C.A. Querini, F. Ravelli, M. Ulla, L. Cornaglia, E. Miró, *Catalyst Deactivation 1999*, 8th International Symposium, Brugge, Belgium, October 10-13 (1999).
30. E. E. Miró, F. Ravelli , M. A. Ulla, L. M. Cornaglia, C. A. Querini, *Catalysis Today* 53 (1999) 631.
31. Alarcón NA, García XA, Centeno MA, Ruiz P, Gordon AL, *Surface and interface Analysis*, 31 (2001) 1031.
32. N. Alarcón, X. García, M.A. Centeno, P. Ruiz, A. Gordon, *Applied Catalysis A: General* 267 (2004) 251.
33. D.W. McKee, in "Chemistry and Physics of Carbon" (P.L. Walker, Jr. And P.A. Thrower, Eds.), Vol. 16, p.1. Dekker, New York (1981).
34. B. A. A. L. Van Setten, J. Bremmer, S.J.Jelles, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Catalysis Today* 53 (1999) 613.

35. D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, J.P. Joly, Carbon 29 N°3 (1991) 361.
36. S.G. Chen and R.T. Yang, Energy & Fuels 11 (1997) 421.
37. K. Hüttinger, R. Minges, Fuel 65 (1986) 1112.
38. M.B. Cerfontain, A. Moulijn, Fuel 65 (1986) 1349.
39. Sh.J. Yuh, E. E. Wolf, Fuel 62 (1983) 252.
40. B.C. Gorrini, L.R. Radovic, A.L. Gordon, Fuel 69 (1990) 789.
41. S.G. Chen, R.T. Yang, Journal of Catalysis 138 (1992) 12.
42. V. Serra, G. Saracco, C. Badini, V. Specchia, Applied Catalysis, B: Environmental 11 (1997) 329.
43. P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, Applied Catalysis B: Environmental 22 (1999) 5.
44. P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, Catalysis Today 60 (2000) 43.
45. M.L. Pisarello, V. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró, Catalysis Today 75 (2002) 465.
46. Carrascull A. L., Ponzi M. I., Ponzi E. N., Ind. Eng. Chem. Res. (2003).
47. G. Saracco, N. Russo, C. Badini, V. Specchia, Applied Catalysis, B: Environmental 21, (1999) 233.
48. C. Badini, G. Saracco, V Serra, V. Specchia, Applied Catalysis B: Environmental 18 (1998) 137.
49. W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, Applied Catalysis B: Environmental 16 (1998) 149.
50. M.J. Illán-Gomez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic and C. Salinas-Martínez de Lecea, Energy & Fuels 9 (1995) 112.
51. D.W. Mckee, Fuel 62 (1983) 171.
52. B.J. Wood, K.M. Sancier, Catal. Rev. -Sci. Eng 26 (1984) 233.
53. C. Kröger, B. Neumann, E.Z. Fingas, anorg. Chem 197 (1931) 321.
54. P.J. Goethel, r.T. Yang, J. Catalysis 119 (1989) 201.
55. G.B. Dunks, D. Stelman, S.J. Yosim, Carbon 18 (1980) 365.
56. W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, Applied Catalysis B: Environmental 12 (1997) 237.

57. B. A. A. L. Van Setten, R. Van Dijk, S.J.Jelles, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 21 (1999) 51.
58. G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp and J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis* 179 (1998) 258.
59. J.A. Moulijn, F. Kapteijn, , *Carbon* 33 N°8 (1995) 1155.
60. P. Ciambelli, M. D'Amore, V. Palma, S. Vaccaro, *Combustion and Flame* 99 (1994) 413.
61. J. Ma, M.Fang, P. Li, B. Zhu, X. Lu, N.T. Lau, *Applied Catalysis A: General* 159 (1997) 211.
62. S. Yuan, P. Mériaudeau, V. Perrichon, *Applied Catalysis B: Environmental* 3 (1994) 319.
63. G. Saracco, V. Serra, C. Badini, V. Specchia, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2051.
64. W.F.Wells, L.D.Smoot, *Fuel* 70, 3 (1991) 454.
65. García XA, Alarcón NA and Gordon AL, *Fuel Processing Technology*, 58/2-3 (1999) 83.
66. G.A. Stratakis, A.M. Stamatelos, *Combustion and Flame* 132 (2003) 157.
67. Philipp et al., *J. Catalysis* 134 (1992) 422.
68. K. Nakamoto, Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York (1986).
69. Lavalley J.C., *Catalysis Today* 27 (1996) 377.
70. G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Carbon* 37 (1999) 401.
71. Alarcón NA, "Estudio de catalizadores alcalino-térreos y sus mezclas (puras y naturales). Efecto sobre la gasificación de naftaleno (Reacción modelo de la gasificación de alquitranes)", Tesis Doctoral, Escuela de Graduados, Universidad de Concepción (2001).
72. G. Saracco, N. Russo, M. Ambrogio, C. Badini, V. Specchia, *Catalysis Today* 60 (2000) 33.
73. Phil Amick, "Gasification of petcoke using the e-gas technology at wabash river", 2000 gasification conference, Houston, Texas (2000).
74. I. Barin, O. Knacke, "Thermochemical properties of inorganic substances", 1er edition, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg and Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf (1973).

75. D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, T. Kyotani, H. Yamashita and A. Tomita, *Carbon* 30 N°7 (1992) 995.
76. N.M. Laurendeau, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 4 (1978) 221.
77. A. Setiabudi, B. A. A. L. Van Setten, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2002) 159.



ANEXOS

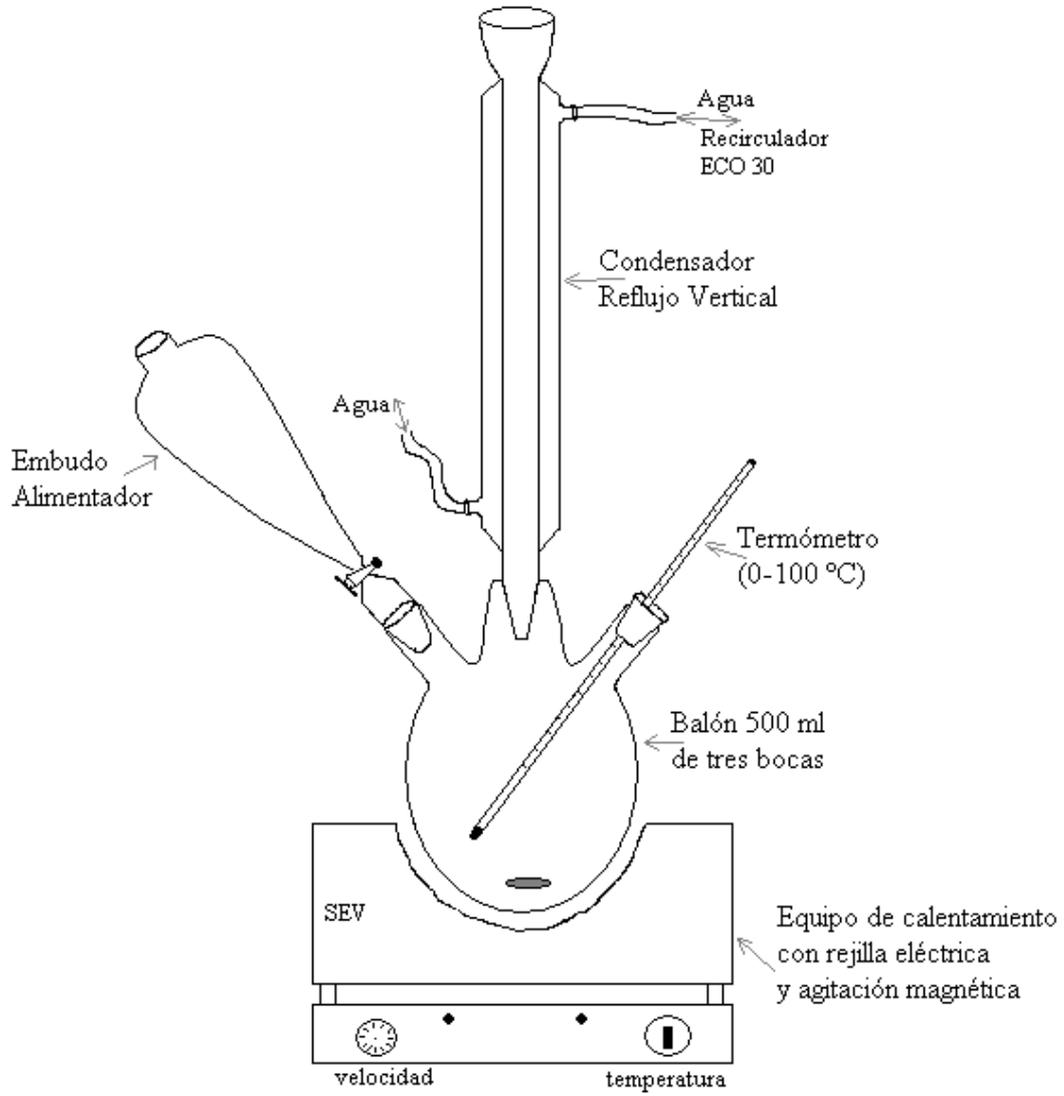
Anexo N°1

Montaje experimental para la preparación de catalizadores por impregnación (rotavapor).

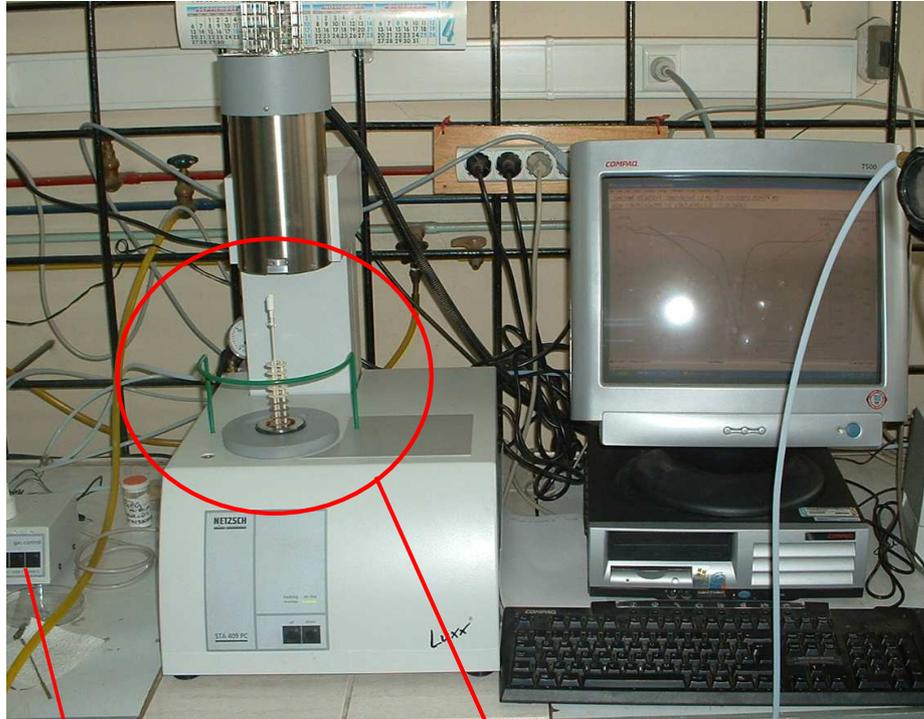


Anexo N°2.

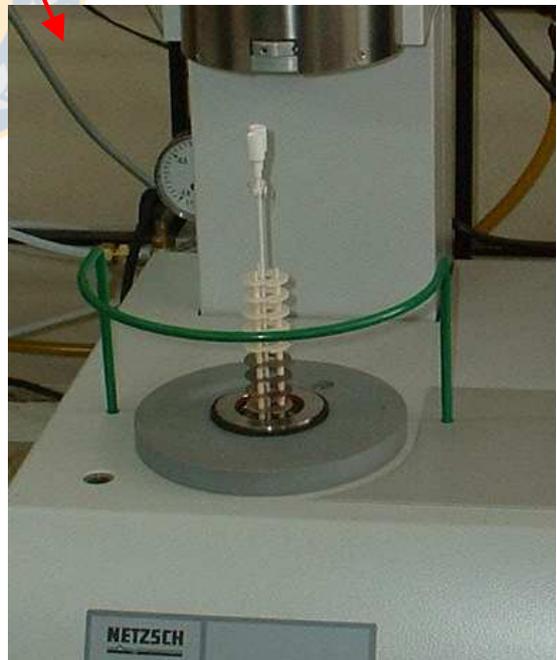
Montaje experimental para la preparación de catalizadores por el método Sol-Gel.



Anexo N°3.
Balanza termogravimétrica NETZSCH STA 409PC.



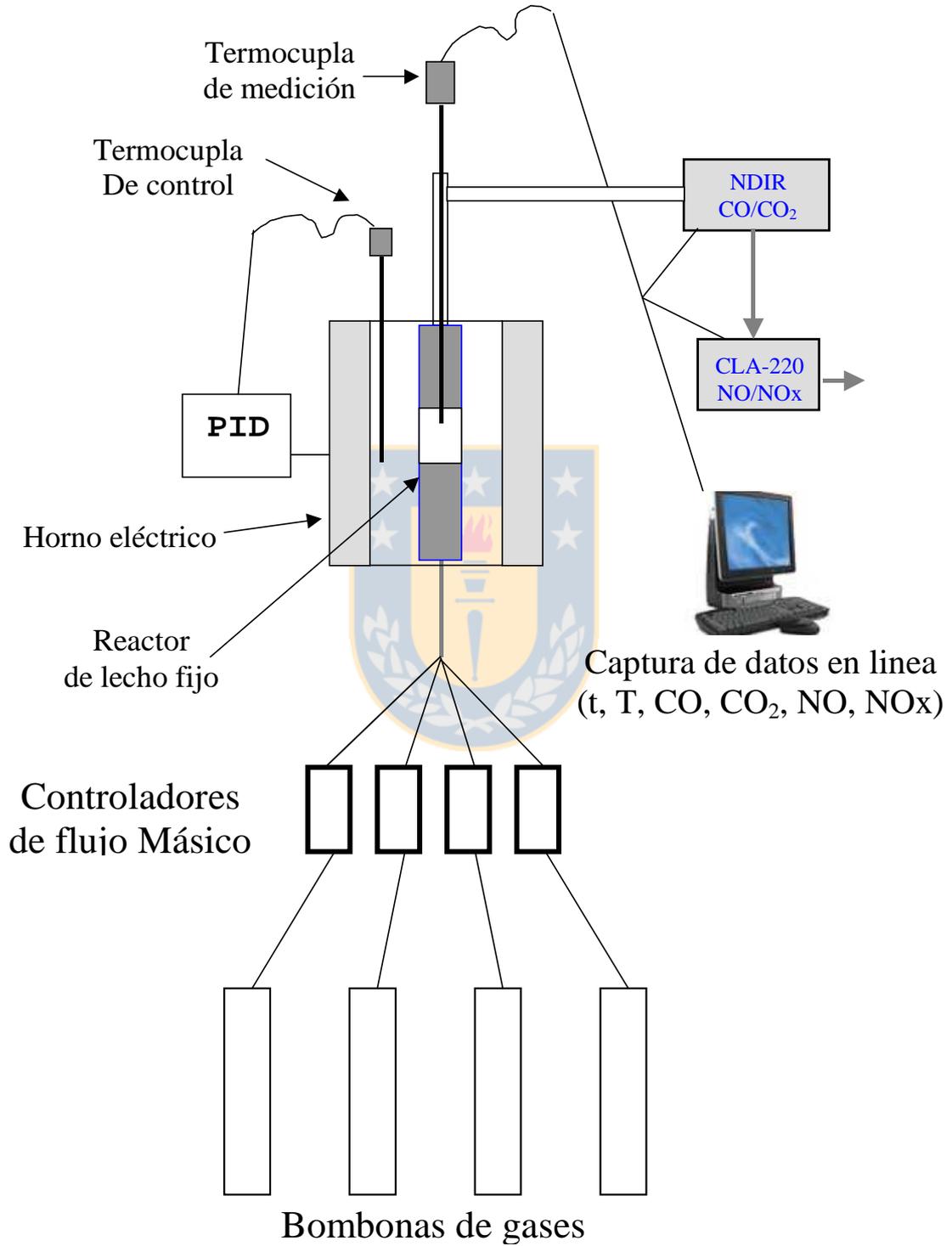
Rotámetros para gases



Canastillos portamuestras

Anexo N°4

Diseño experimental para ensayos TPO de actividad catalítica en reactor de lecho fijo.



Anexo N°5

Ejemplo de cálculo a partir de datos experimentales de los ensayos TPO.

El analizador NDIR entrega concentraciones volumétricas de CO y CO₂ en partes por millón (ppm) cada 5 segundos.

La generación de CO_(g) y CO_{2(g)} producto de la reacción de combustión de NH ocurre según las siguientes reacciones:



Es decir, se produce un mol de CO cuando se consume un mol de carbón (reacción 1).

De igual forma, se genera 1 mol de CO₂ cuando se consume 1 mol de C.

Por tanto, la velocidad de reacción en mg de carbón consumido por minuto puede calcularse como:

$$r(\text{mg}/\text{min}) = \frac{(\text{ppmCO} + \text{ppmCO}_2) \cdot \text{PM}_C \cdot F}{1000 \cdot V_M}$$

Donde,

ppmCO: concentración de CO (partes por millón) indicada por el analizador NDIR en cada instante de tiempo.

ppmCO₂: concentración de CO₂ (partes por millón) indicada por el analizador NDIR en cada instante de tiempo.

PM_C: Peso molecular del carbón (12 g/mol).

F: Flujo volumétrico total de los gases través del reactor (0.8 L/min).

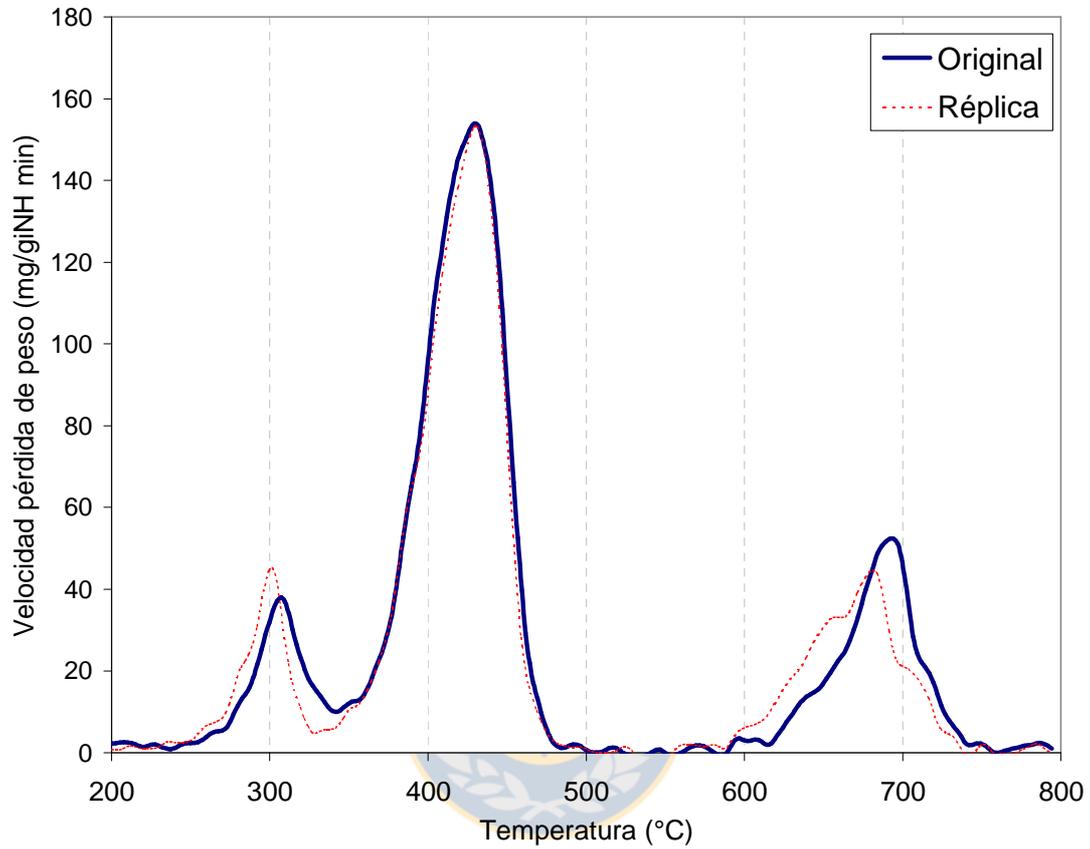
V_M: Volumen molar a 25°C y presión atmosférica (24.5 L/mol).

Al dividir el valor de velocidad (r, mg/min) por la masa inicial de NH utilizada en cada ensayo (10mg), se obtiene la velocidad normalizada para cada instante de tiempo, es decir: r_n (mg/mg_{iNH}/min).

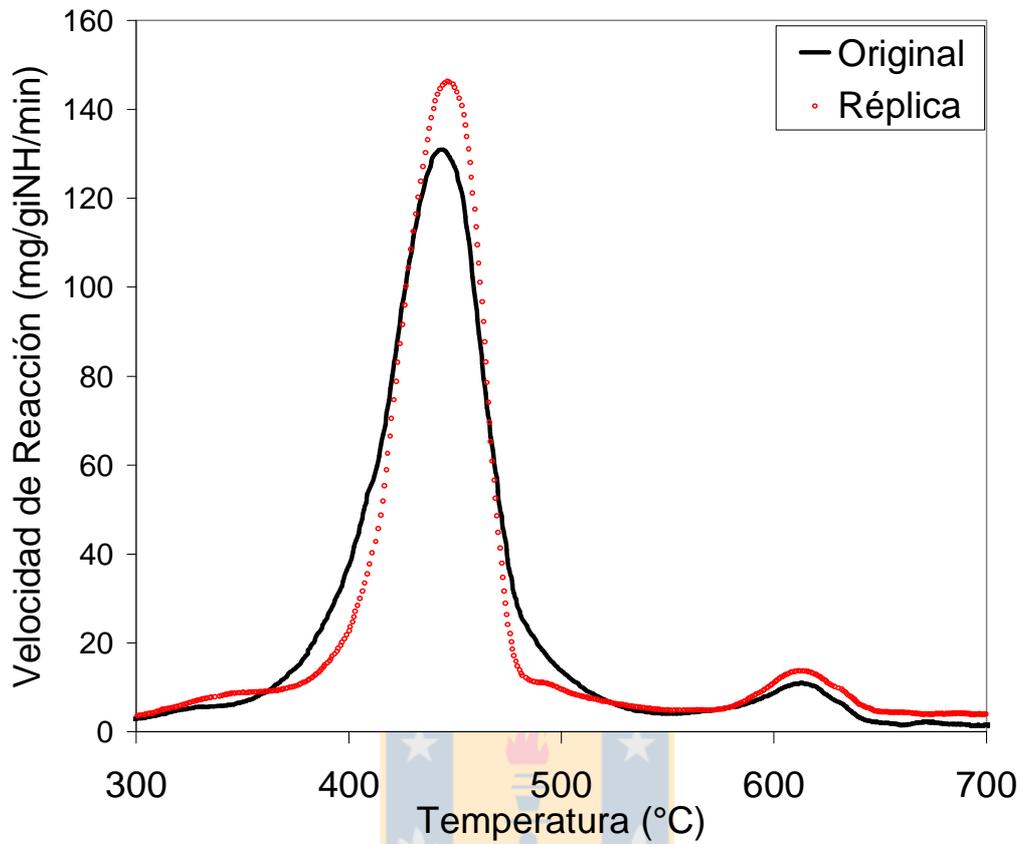
La fracción de NH convertido en cada instante de tiempo se calcula a partir del área bajo la curva en el gráfico de r_n (mg/mg_{iNH}/min) vs tiempo(min). La conversión para cada tiempo se calcula multiplicando esta fracción por 100.

Anexo N°6

Reproducibilidad en ensayos de actividad catalítica (TGA y TPO).



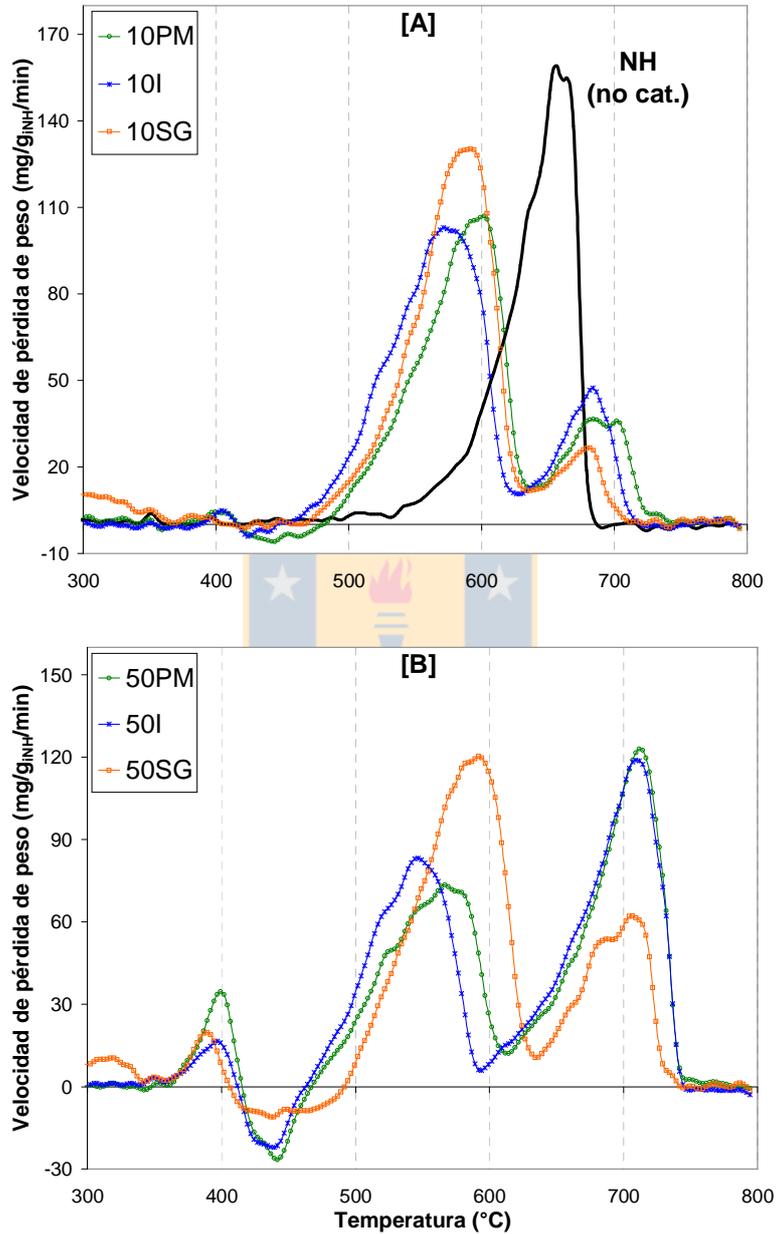
Ensayos TGA de combustión catalítica de NH con 5K/20-SG. Razón Catalizador/NH = 4/1.
Contacto íntimo Catalizador-NH. Flujo de aire: 180 ml/min. Vel.Cal: 10°C/min.



Ensayos TPO de combustión catalítica de NH con 5K/20-PM. Razón Catalizador/NH = 4/1.
Contacto íntimo Catalizador- NH. Flujo de 10% O₂/N₂: 180 ml/min. Vel.Cal: 10°C/min.

Anexo N°7

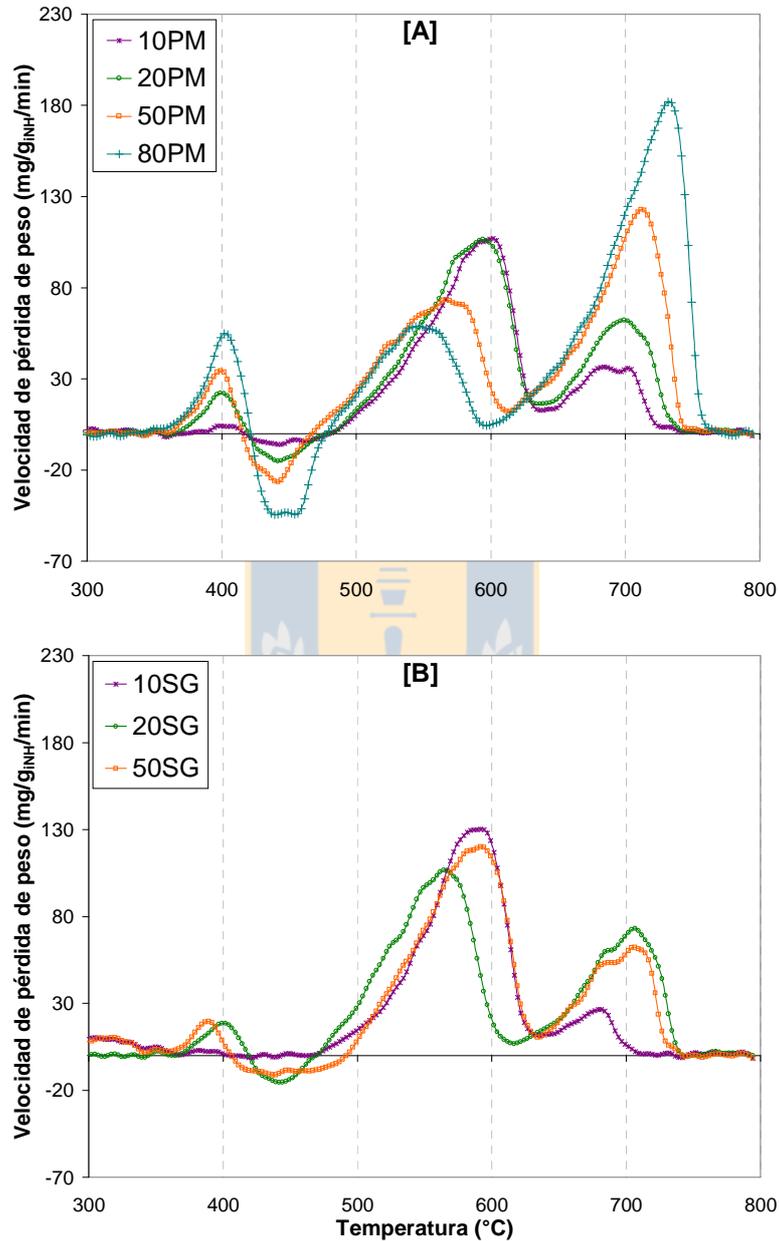
Efecto del método de preparación de las mezclas CaO-MgO sobre su actividad catalítica. Otras razones CaO/MgO, Rp = 10/90 y 50/50.



Ensayos TGA de combustión catalítica de NH con mezclas CaO-MgO de igual razón CaO/MgO, preparadas por mezclado físico (PM), impregnación (I) y sol-gel (SG). [A] **Rp** = 10/90; [B] **Rp** = 50/50. Flujo de aire: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

Anexo N°8

Efecto de la razón CaO/MgO sobre la actividad catalítica de las mezclas CaO-MgO.
Otros métodos de preparación.



Ensayos TGA de combustión catalítica de NH con mezclas CaO-MgO de distintas razones CaO/MgO, preparadas por diferentes métodos. [A] mezclado físico (PM); [B] sol-gel (SG). Flujo de aire: 180 ml/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

Anexo N°9

Cálculo de parámetros cinéticos a partir de ensayos TGA de combustión de NH.

Este cálculo está basado en la siguiente expresión cinética:

$$-\frac{dm}{dt} = k(T) \cdot f(m) \quad (1)$$

donde:

t: tiempo (minutos).

m: masa de NH para cada tiempo.

k: constante específica de velocidad.

T: Temperatura absoluta (K).

Se considera que la constante específica de velocidad (k) tiene una dependencia tipo Arrhenius de la temperatura, es decir:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{act}}{RT}} \quad (2)$$

donde:

k₀: factor de frecuencia.

E_{act}: energía de activación.

R: constante molar de los gases.

La función $f(m)$ depende del mecanismo a través del cual se desarrolle la reacción. Para un proceso térmicamente homogéneo, se propone la expresión:

$$f(m) = m^n \quad (3)$$

donde n es el orden de la reacción, respecto al NH.

Durante todo el ensayo, el oxígeno se encuentra en exceso, ya que se utiliza un flujo de aire (21% O₂) de 180 ml/min, lo que permite considerar que la concentración de oxígeno permanece constante durante todo el ensayo de combustión. Entonces, la velocidad de reacción se considera de orden cero respecto a la concentración de oxígeno y no se incluye la concentración de oxígeno en la expresión (1).

Sustituyendo las expresiones (2) y (3) en (1) se obtiene:

$$-\frac{dm}{dt} = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{act}}{RT}} \cdot m^n \quad (4)$$

Diversos investigadores [3,8,24,63,66] han realizado estudios termogravimétricos similares de combustión de hollín y consideran que $n = 1$ representa adecuadamente el orden de reacción para este tipo de ensayos. Por lo tanto, la expresión final se supone de la forma:

$$-\frac{dm}{dt} = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{act}}{RT}} \cdot m \quad (5)$$

Aplicando logaritmo natural a ambos miembros de la expresión (5) se obtiene:

$$\ln\left(-\frac{dm}{mdt}\right) = \ln k_0 - \frac{E_{act}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (6)$$

A partir de la pendiente de la gráfica $\ln\left(-\frac{dm}{mdt}\right)$ vs $\left(\frac{1}{T}\right)$ se obtiene la energía de activación aparente E_{act} , mientras que del intercepto se calcula el valor del factor de frecuencia k_0 . Para fines comparativos, el factor de frecuencia puede normalizarse dividiendo k_0 por la masa inicial de NH ó de catalizador.

Anexo N° 10

Deducción de las expresiones cinéticas a partir del modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Reacción NH-NO



Agrupando (2) y (3) se obtiene:



donde:

s: número de sitios,

$$[\text{s}_0] = [\text{s}] + [\text{NO}_{\text{ad}}] \quad (5)$$

$[\text{s}_0]$: concentración inicial de sitios (constante para cada catalizador).

La constante de equilibrio para la reacción (1) será:

$$K_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}_{\text{ad}}]}{[\text{NO}] \cdot [\text{s}]} \quad (6)$$

k_1 y k'_1 van a ser las constantes cinéticas directa e inversa para las reacciones (1).

k_4 es la constante cinética para la reacción (4).

Vel: velocidad de reacción.

Combinando (5) y (6) se obtiene:

$$[\text{s}] = \frac{[\text{s}_0]}{1 + K_{\text{NO}}[\text{NO}]} \quad (7)$$

Si la reacción (1) es la etapa lenta (paso limitante):

$$\text{Vel} = k_1 [\text{s}][\text{NO}] \quad (8)$$

Sustituyendo (7) en (8):

$$\text{Vel.} = \frac{k[\text{NO}]}{1 + K_{\text{NO}}[\text{NO}]} \quad (9)$$

donde $k = k_1 [\text{s}_0]$.

Si la reacción (2) es la etapa lenta (paso limitante):

$$\text{Vel} = k_4 [\text{C}][\text{NO}_{\text{ad}}]^2 \quad (10)$$

Combinando (6) y (7) se obtiene:

$$[\text{NO}_{\text{ad}}] = \frac{[s_o] \cdot K_{\text{NO}} \cdot [\text{NO}]}{1 + K_{\text{NO}}[\text{NO}]} \quad (11)$$

y sustituyendo (11) en (10):

$$\text{Vel.} = k \cdot \left(\frac{K_{\text{NO}}[\text{NO}]}{1 + K_{\text{NO}}[\text{NO}]} \right)^2 \quad (12)$$

donde $k = k_4 [\text{C}][s_o]^2$.

Reacción NH-O₂



agrupando (14) y (15):



La constante de equilibrio para la reacción (13) será:

$$K_{\text{NO}} = \frac{[\text{O}_{\text{ad}}]^2}{[\text{O}_2] \cdot [s]^2} \quad (17)$$

Si la reacción (13) es la etapa lenta (paso limitante):

$$\text{Vel} = k_{13} [s]^2 [\text{O}_2] \quad (18)$$

$$V_o = \frac{kP_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2})^2} \quad (19)$$

donde $k = k_{13}[s_o]^2$ y se considera que $K_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2} \ll 1$.



Si la reacción (14) es la etapa lenta (paso limitante):

$$\text{Vel} = k_{14} [\text{C}][\text{O}_{\text{ad}}] \quad (20)$$

$$V_o = \frac{k\sqrt{K_{O_2}}\sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_{O_2}P_{O_2}} \quad (21)$$

donde $k = k_{14}[\text{C}][s_o]$ y se considera que $K_{O_2}P_{O_2} \ll 1$.



Anexo N°11

Cálculo de la constante y de las concentraciones en el equilibrio $\text{NO} \leftrightarrow \text{NO}_2$ para los ensayos de combustión de NH en presencia de O_2 y NO_x .

La ecuación de equilibrio químico involucrada en estos ensayos es:



La constante de equilibrio químico (K_{eq}) para esta reacción se calcula a partir de la ecuación de van 't Hoff:

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \quad (2)$$

donde:

T es la temperatura absoluta (K), **R** es la constante de los gases ideales (8.314 J/mol/K) y ΔG° es la energía de Gibbs de la reacción (6.1), calculada a partir de la energía de formación de los reactantes y productos para la temperatura de reacción [74], es decir:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{f(\text{NO}_2)} - 0.5 \cdot \Delta G^\circ_{f(\text{O}_2)} - \Delta G^\circ_{f(\text{NO})} \quad (3)$$

A la temperatura que se realizaron los ensayos isotérmicos ($T = 370^\circ\text{C} = 643 \text{ K}$):

$$\Delta G^\circ = 9326.5 \text{ J/mol.}$$

$$K = 5.723.$$

Por otra parte, a presión atmosférica

$$K_{eq} = \frac{x_{\text{NO}_2}}{x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{O}_2}^{0.5}} \quad (4)$$

donde x_{NO_2} , x_{NO} y x_{O_2} son las fracciones molares en equilibrio de los gases involucrados.

$$\text{Se sabe que : } x_{\text{NO}_x} = x_{\text{NO}_2} + x_{\text{NO}} \quad (5)$$

x_{NO_x} se obtiene a partir de la concentración de NO_x medida en cada instante.

Así, la fracción molar en equilibrio para el NO se calcula a partir de la expresión:

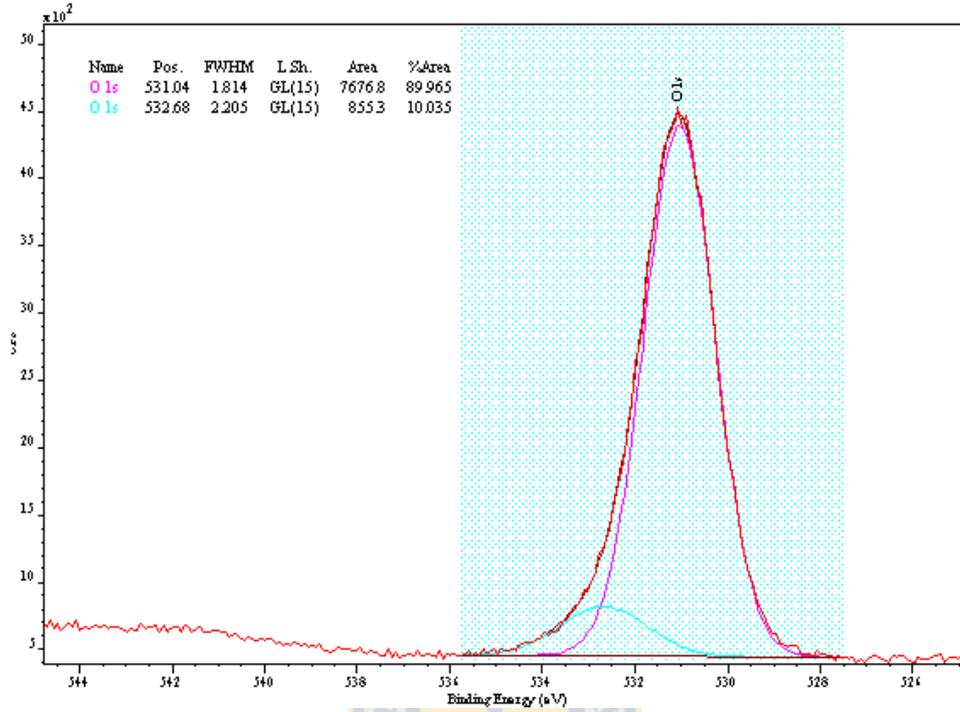
$$x_{\text{NO}} = \frac{x_{\text{NO}_x}}{(K_{eq} \cdot x_{\text{O}_2}^{0.5} + 1)} \quad (6)$$

Anexo N°12

Espectros del oxígeno (O1s) en ensayos XPS para los catalizadores caracterizados.

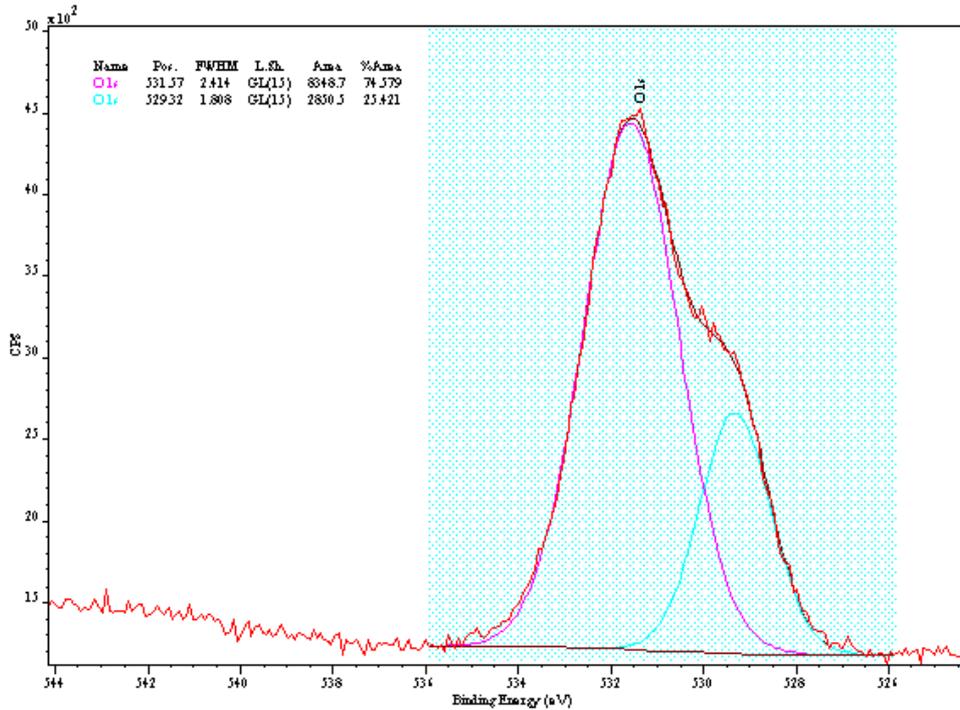
Muestra: 100CaO

O1s



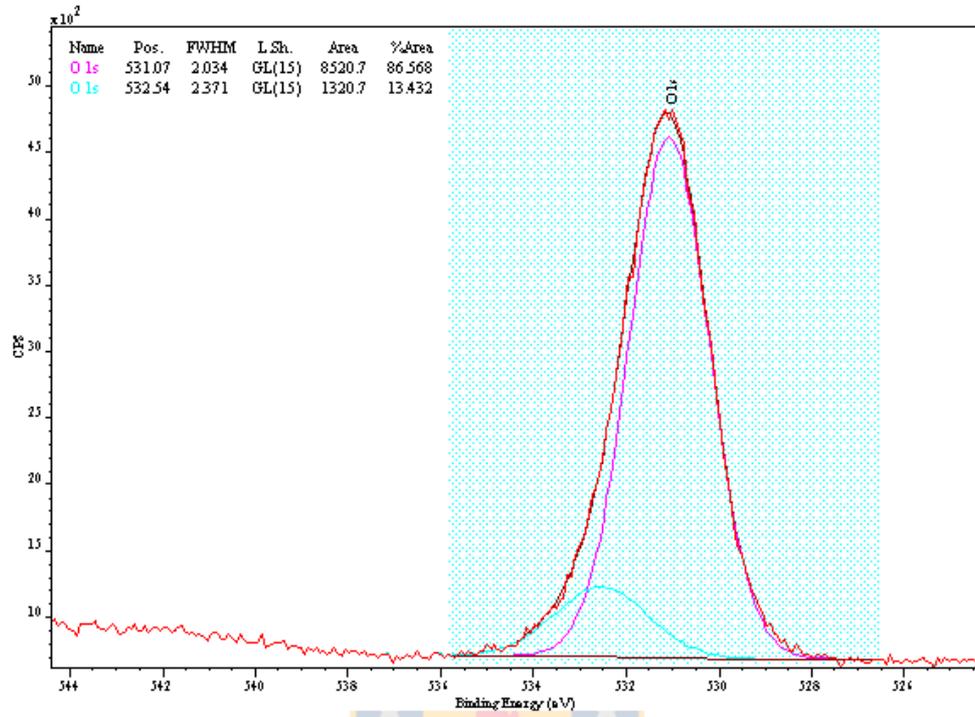
Muestra: 100MgO

O1s



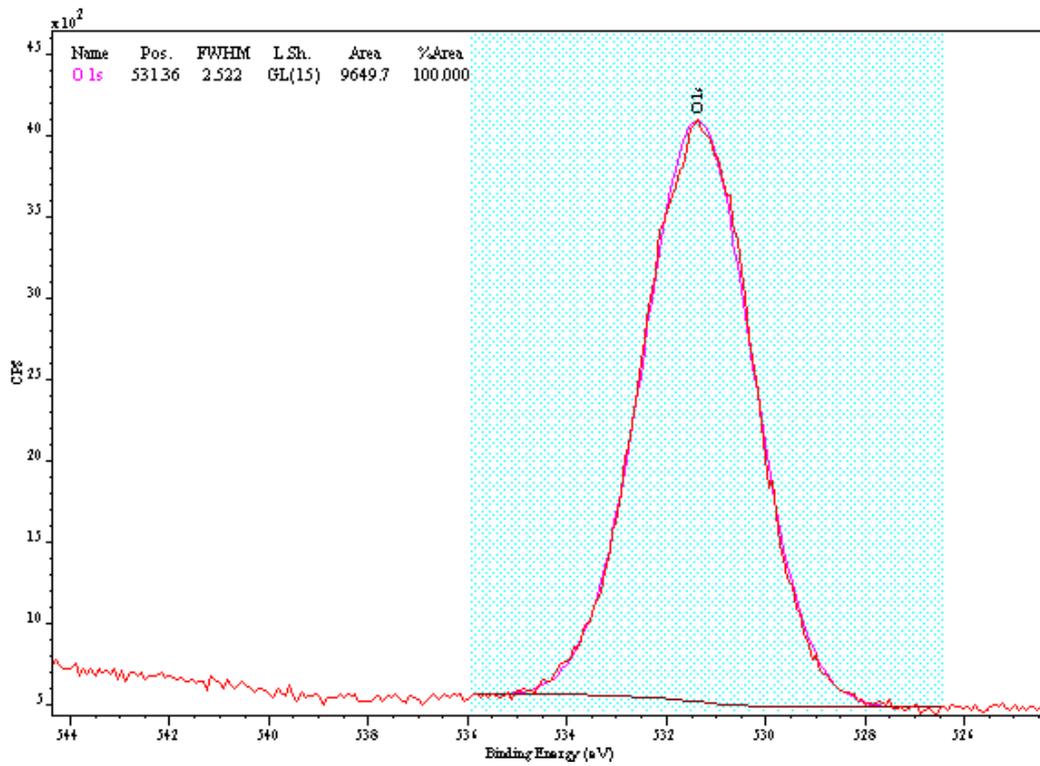
Muestra: 50I (fresco)

O1s



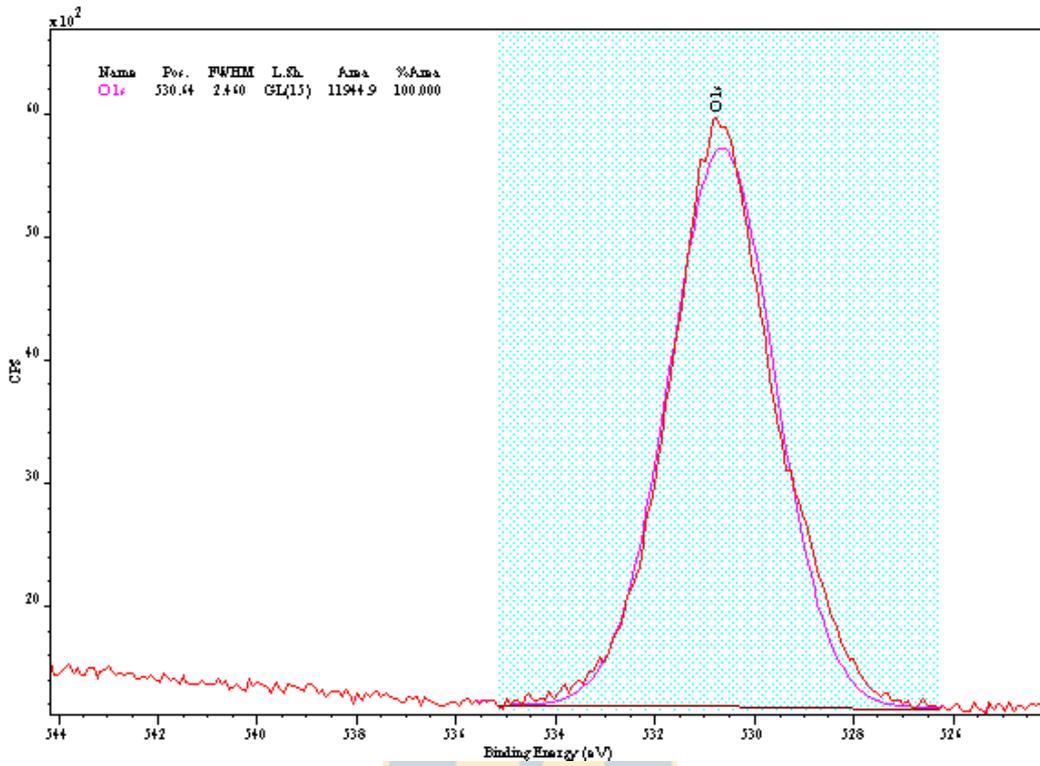
Muestra: 50I (usado)

O1s



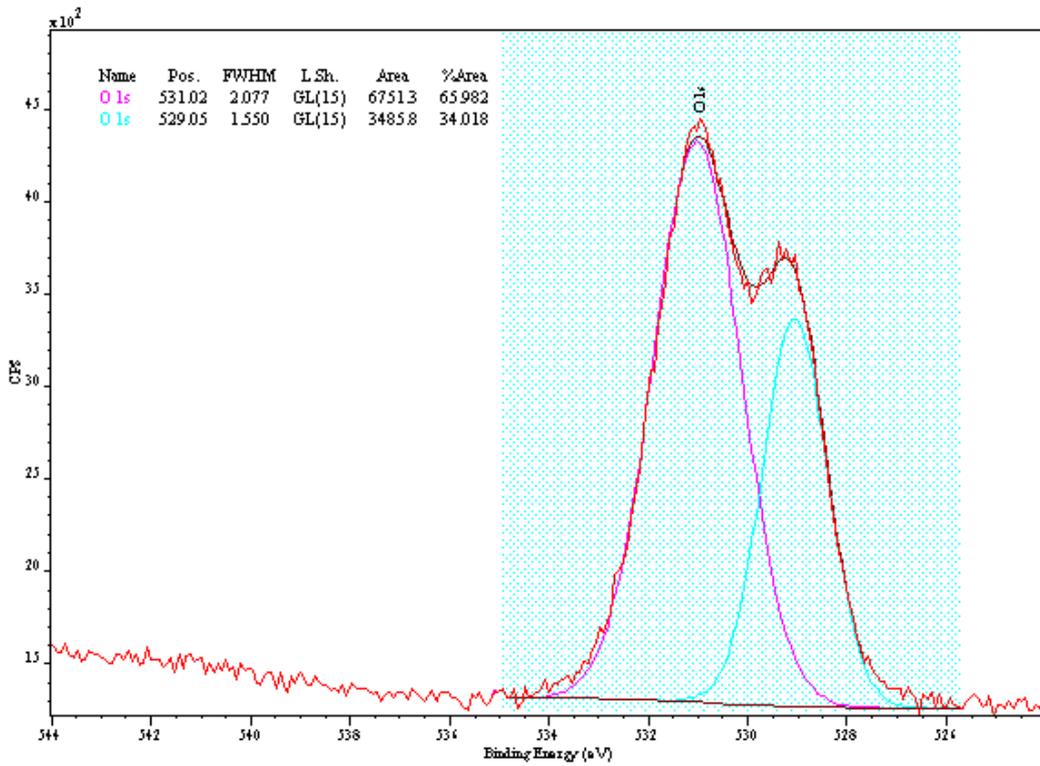
Muestra: KOH/MgO

O1s



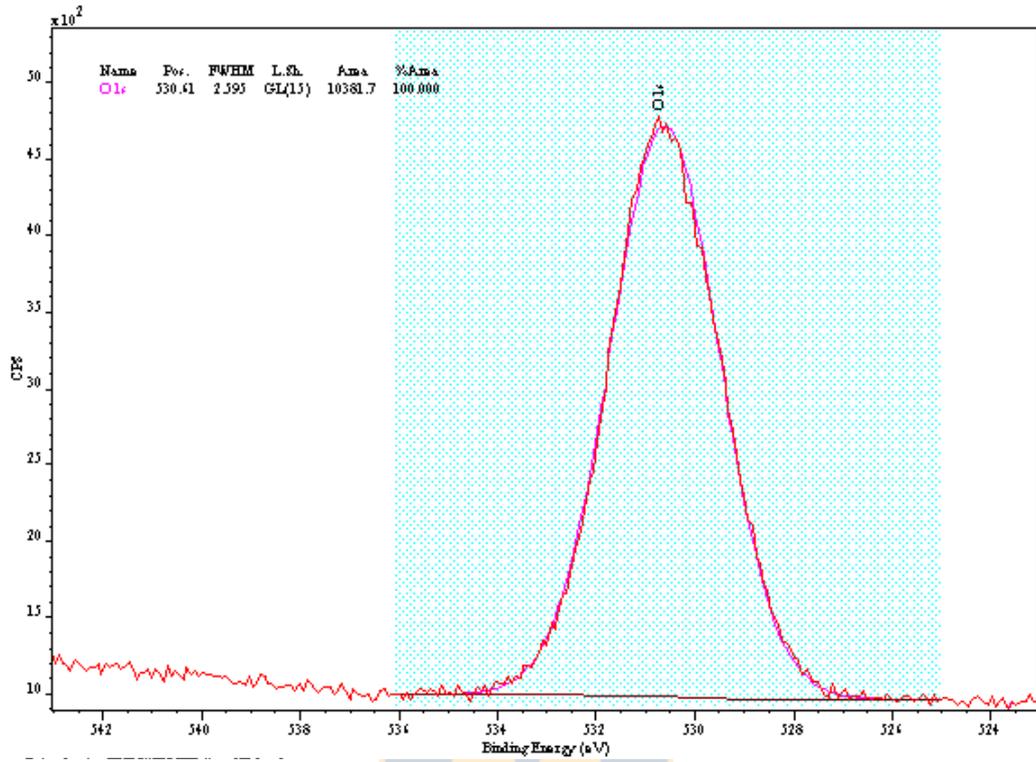
Muestra: KNO₃/MgO

O1s



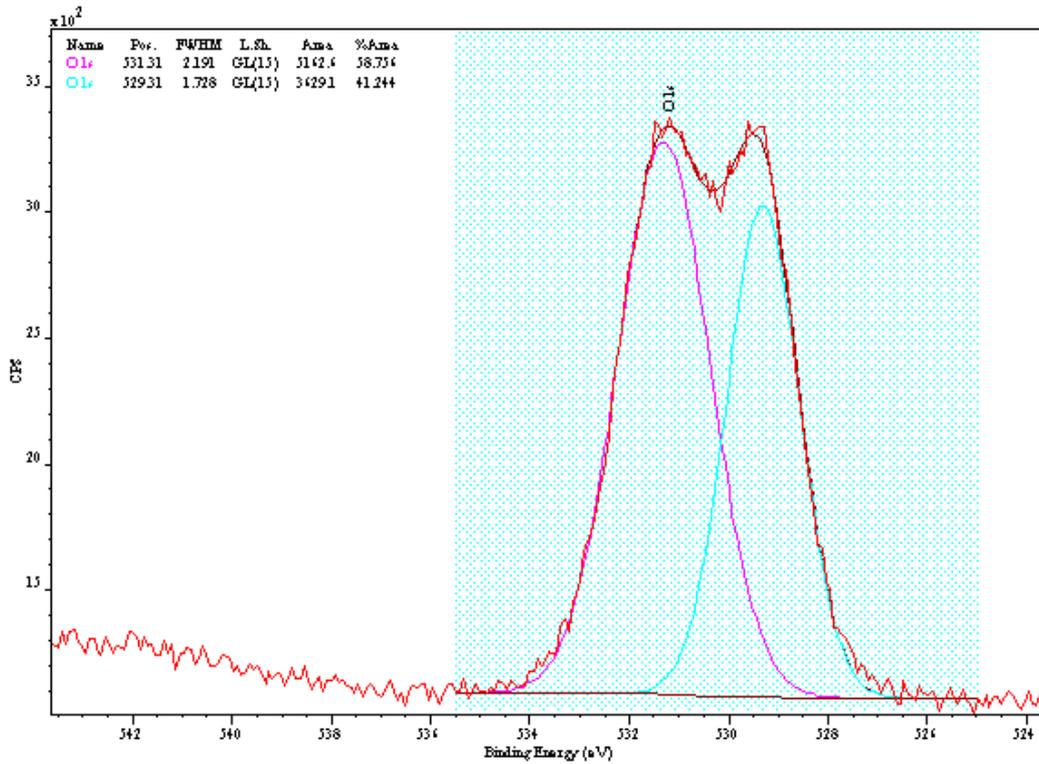
Muestra: 5K/20PM

O1s



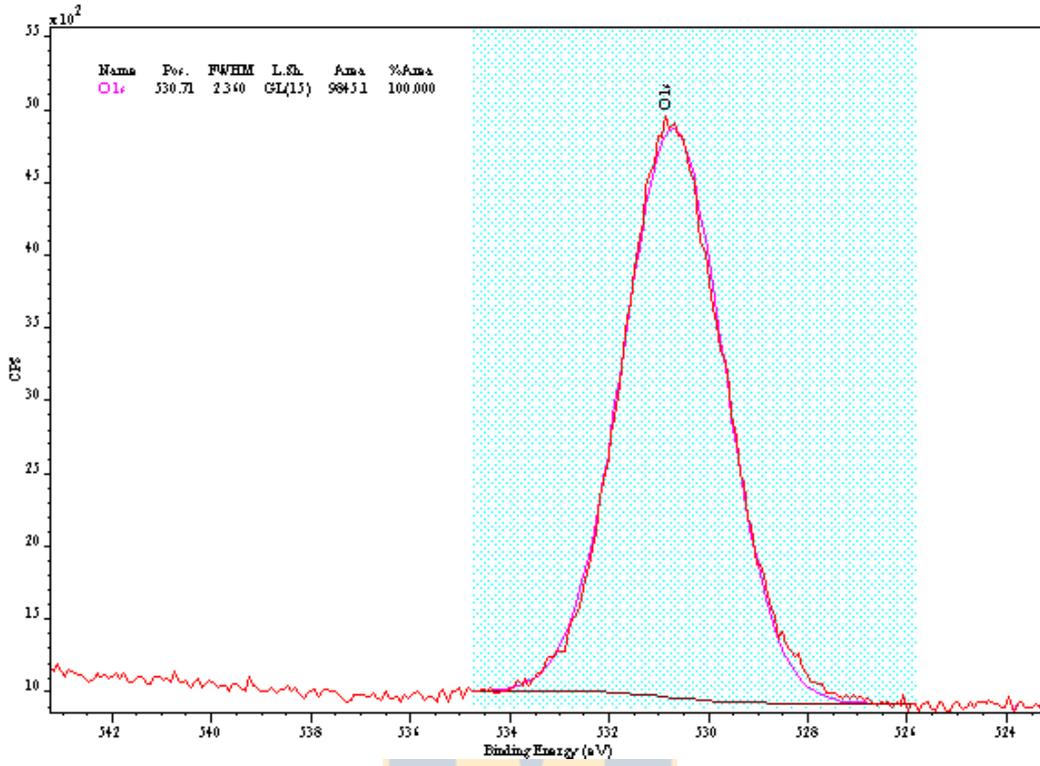
Muestra: 5K/20SG

O1s

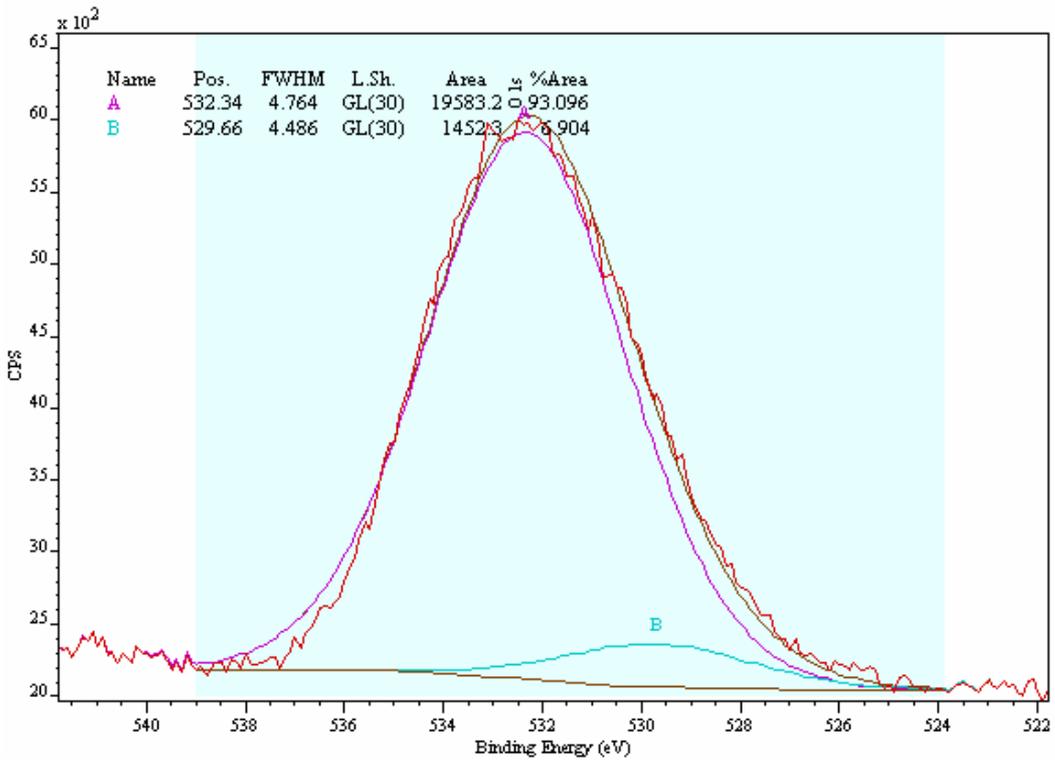


Muestra: 5Na/20SG

O1s



Muestra: 20PM



Muestra: 1K/20PM

