

CATALIZADORES DE ÓXIDO DE COBALTO SOPORTADO SOBRE MALLAS DE ACERO INOXIDABLE PARA LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE ÓXIDO NITROSO

Laura del Río Fernández¹, Gregorio Marbán Calzón¹, Juan Carlos Luengo García²
laura.delrio@incar.csic.es

¹Grupo de Materiales Porosos Funcionales. Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC)

²Departamento de Energía. Universidad de Oviedo.

RESUMEN

En este trabajo se han preparado catalizadores estructurados consistentes en óxido de cobalto soportado sobre mallas de acero inoxidable y dopados con potasio, que han sido probados en la reacción de descomposición de N_2O en presencia y ausencia de H_2O . Los catalizadores de óxido de cobalto se sintetizaron por el método de evaporación inducida de amoníaco. De entre los métodos de dopaje empleados, la impregnación por goteo con disoluciones de carbonato potásico proporcionó los mejores resultados catalíticos a bajas relaciones molares K/Co. Del análisis cinético de un catalizador dopado con potasio se obtuvo un orden de reacción con respecto a la presión parcial de N_2O ligeramente por debajo de la unidad (0.87). Los valores de energía de activación y de los logaritmos neperianos de los factores pre-exponenciales para los diferentes catalizadores siguieron el clásico efecto de compensación. Dicho efecto puede ser el resultado de la combinación de reacciones que compiten sobre diferentes grupos de centros activos. Así, los iones de cobalto afectados por potasio muestran una energía de activación baja (~ 40 kJ/mol), mientras que los átomos de cobalto no afectados por potasio muestran una mayor energía de activación, igual a la de los catalizadores sin dopar (~ 106 kJ/mol). La actividad catalítica de los catalizadores en la descomposición de N_2O aumenta con la cantidad de iones Co^{3+} reducibles,

aunque no parece haber una relación directa entre la cantidad de iones Co^{3+} y las propiedades texturales y cristalinas de los catalizadores. La adición de agua produce cierta inhibición de la reacción de descomposición de N_2O sobre los catalizadores dopados con potasio, aunque la actividad catalítica se restaura completamente cuando el agua es eliminada de la corriente de reacción. Los catalizadores preparados en este trabajo se encuentran entre los catalizadores más activos, selectivos y estables descritos en la literatura.

ABSTRACT

Structured catalysts consisting of potassium-doped cobalt oxide supported on stainless steel wire mesh have been tested for the decomposition of N_2O under dry and wet conditions. The cobalt oxide catalysts were prepared by the ammonia-evaporation-induced method. Of the several doping procedures tested, dropwise impregnation with potassium carbonate solutions provided the best catalytic results at lower K/Co molar ratios. Kinetic analysis of a potassium-doped catalyst yielded a reaction order on the N_2O partial pressure slightly below unity (0.87). The activation energy values and the natural logarithms of the pre-exponential factors for the different catalysts followed the classical compensation effect. This effect may be the result of a combination of competing reactions on different groups of active centers. Thus, cobalt



ions affected by potassium display a low activation energy (~ 40 kJ/mol), whereas cobalt atoms unaffected by potassium display a higher activation energy equal to that of the undoped catalysts (~ 106 kJ/mol). The catalytic activity of the catalysts in N_2O decomposition increases with the amount of reducible Co^{3+} ions, although there does not appear to be a direct relation between the amount of Co^{3+} ions and the textural and crystal properties of the catalysts. The addition of water produces some inhibition of the N_2O decomposition reaction on K doped catalysts, although catalytic activity is completely restored when the water is removed from the reaction stream. The catalysts prepared in this work were found to be among the most active, selective and stable catalysts reported in the literature.

catalizador de cobalto más común (la espinela Co_3O_4) es bastante estable y no sufre ningún efecto inhibitorio por la acumulación de oxígeno en su superficie durante la reacción a temperaturas alrededor de los 300 °C [30]. El dopaje de la espinela de cobalto con pequeñas cantidades de óxido de cerio [13], o metales alcalinos [2,11,14,16] aumenta significativamente la actividad del catalizador. El papel de estos agentes, especialmente el potasio, es aumentar la cantidad de oxígeno adsorbido sobre los iones de cobalto y promover a la reducción de Co^{3+} a Co^{2+} a través de un efecto de donación de electrones [2,11,16,25,30], favoreciendo entonces la desorción de oxígeno desde la superficie de los catalizadores, que es la etapa controlante en la descomposición de N_2O [13].

INTRODUCCIÓN

El óxido nitroso ha sido identificado como un agente que ataca la capa de ozono reduciendo el mismo, y se considera como un poderoso gas de efecto invernadero [1]. Las conocidas fuentes antropogénicas de emisiones de N_2O incluyen las industrias de ácido adípico y ácido nítrico, la combustión en lecho fluidizado de carbón y biomasa, las plantas de fertilizantes y las técnicas de eliminación de NO_x , tales como SCR y los catalizadores de tres vías [2-6]. La conciencia acerca del impacto ambiental de N_2O ha llevado a un enorme esfuerzo internacional desde el acuerdo de Kyoto para reducir las emisiones antropogénicas de N_2O , a través de una serie de proyectos de desarrollo limpio [7]. Entre las diversas técnicas de reducción de N_2O consideradas, la descomposición térmica [6,8] y la descomposición catalítica [6,9] han sido las más ampliamente estudiadas:



Es conocido que los catalizadores de cobalto presentan excelentes actividades catalíticas en la descomposición de N_2O [2,3,10-30]. Precursores típicos para catalizadores de cobalto son las zeolitas de intercambio iónico [3,15,21,22,29] e hidrotalcitas [12,28]. El

La mayoría de estos catalizadores se presentan en forma particulada, y han de ser utilizados en lechos de relleno lo que puede conducir a canales preferenciales para el paso de gas, distribuciones de temperatura y altas caídas de presión. El uso de catalizadores estructurados para superar estos inconvenientes no ha sido investigado en profundidad. Un estudio llevado a cabo por Pérez-Ramírez et al. [6] sobre las alternativas de reducción de N_2O en las plantas de ácido nítrico mostró que el concepto de reactor estructurado es óptimo no sólo para la descomposición catalítica de N_2O o reducción en el gas de cola (aguas arriba o aguas abajo del expansor), sino también para la descomposición de N_2O en el gas de proceso, es decir, por debajo de las rejillas de platino. Wang et al. [26] utilizaron un soporte de panel cerámico para producir catalizadores de Ni-Co para la descomposición de N_2O con buena actividad catalítica y buena estabilidad aunque, en su caso, el soporte se trituró como paso previo a su impregnación con la fase activa.

En este trabajo se han empleado reactores estructurados basados en un concepto nuevo, probado inicialmente para la oxidación preferencial de monóxido de carbono [31] y la descomposición catalítica de metanol [32]. El reactor consta de una malla de alambre de acero inoxidable muy fina, recubierta con nanovarillas de Co_3O_4 mesoporoso (catalizador) y enrolladas dentro de un tubo de acero inoxidable (1/4 "OD). En este tipo de reactor, la malla de alambre de



metal proporciona una gran área superficial para soportar el catalizador. También garantiza una caída de presión insignificante y buena transferencia de calor a través del reactor.

En este trabajo los catalizadores soportados se modificaron con potasio con el fin de provocar el aumento esperado de la actividad catalítica. Los catalizadores obtenidos fueron empleados en la reacción de descomposición de N_2O en presencia de oxígeno y agua.

MÉTODO DE TRABAJO

Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores de óxido de cobalto soportados en mallas se prepararon por el método de evaporación inducida de amoníaco a 90 °C durante 18 horas usando $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ como precursor de cobalto. La descripción detallada del procedimiento de síntesis se puede encontrar en trabajos previos [31,32]. Dos tipos de malla metálica de acero inoxidable se ensayaron como soportes de los catalizadores: M40 (30 micras de diámetro de alambre y 40 micras de luz de malla, tejido liso) y M25 (25 micras de diámetro de alambre y 25 micras de luz de malla, tejido asargado). Como paso previo a su uso, ambas mallas se lavaron con HNO_3 (4M) a 60 °C durante 4 horas y después con alcohol isopropílico en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos.

Los catalizadores soportados de hidróxido de cobalto sin calcinar se impregnaron con potasio por la adición gota a gota de una disolución acuosa de K_2CO_3 (0.15 a 0.21 M) o KOH (0.21 M). Tras humedecer la muestra, el exceso de solución fue eliminado mediante la aplicación de una corriente de aire, seguido por secado a vacío a 60 °C durante 1 h. El proceso de impregnación se repitió el número de veces necesario con el fin de obtener la cantidad deseada de potasio. La relación molar de potasio a cobalto (K/Co) se varió entre 0 y 0.03. En algunos casos específicos el dopaje con potasio se realizó por impregnación en el equilibrio. En esos casos, cada muestra se

sumergió en soluciones acuosas de KOH (0.21 M) y se mantuvo bajo agitación magnética durante varias horas. Después, la malla de alambre metálico se retiró de la solución, se lavó cuidadosamente con agua desionizada y se secó a vacío a 60 °C. Finalmente todas las muestras fueron calcinadas en aire a 400 °C durante 2 h.

Las muestras se denotan como M-KP-IM-K/Co donde M se refiere al tipo de malla de acero inoxidable (M40 o M25), KP se refiere al precursor de potasio (KC para el carbonato potásico, KO para el hidróxido de potasio), IM es el método de impregnación (DW para impregnación por goteo, EA para impregnación por adsorción en el equilibrio) y K/Co es la relación molar de metal dopado (entre 0.006 y 0.029). Los catalizadores sin dopar simplemente se denotan como M25 o M40.

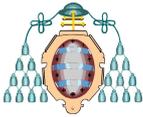
Caracterización de los catalizadores

El contenido en metal de las muestras se determinó por espectroscopía de absorción atómica (AAS) y espectrometría de masas (ICP-MS).

Se obtuvieron imágenes microscópicas de las muestras usando un microscopio electrónico de barrido (Zeiss, modelo DSM 942).

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se llevaron a cabo con un instrumento Bruker (D8 Advance) operando a 40 kV y 40 mA y utilizando radiación $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm). Los valores de tamaño de cristal (dXRD) se estimaron a partir de los espectros de difracción de rayos X por medio de la ecuación de Scherrer.

Los análisis de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un analizador de quimisorción (Autochem II) equipado con un detector TCD. Para cada análisis alrededor de 80 mg de muestra fueron pre-tratados a 400 °C durante 1 h bajo una corriente de argón, posteriormente se enfriaron hasta temperatura ambiente y luego se trataron con un flujo de 50 mL/min, compuesto por un 10% en volumen de H_2 en argón desde 100 hasta 600 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K se obtuvieron en un



sistema de adsorción volumétrico Micromeritics ASAP 2010.

La superficie específica BET se determinó a partir del análisis de la isoterma en el intervalo de presión relativa de 0.04 a 0.20.

Test de actividad catalítica

Los test de actividad catalítica para la descomposición de N_2O se llevaron a cabo en un sistema compuesto por seis microrreactores de flujo paralelo que permite el análisis simultáneo de hasta seis muestras, por medio de una válvula multiposicional que funciona automáticamente. Cada catalizador consiste en una tira de 5cm x 1cm que se enrolla formando una pieza cilíndrica de 1 cm de altura. Cada tira enrollada de catalizador es introducida en cada uno de los seis reactores de acero inoxidable (1/4in. diámetro exterior). Se alimentó un flujo compuesto por 1300 ppm N_2O , 0.5% vol. O_2 , 0 o 4% vol. H_2O y 10% vol. Ar en helio a cada reactor a una velocidad espacial horaria del gas de $\sim 20.000 \text{ h}^{-1}$. (Velocidades espaciales horarias por peso varían en el rango de $0.08-0.10 \text{ g}_{N_2O} \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, dependiendo de la cantidad de catalizador cargado en la malla). Las muestras fueron pretratadas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo un flujo de He durante 30 min. Después, la corriente reaccionante se hizo pasar a través de los catalizadores y su actividad catalítica y selectividad fueron evaluadas a temperaturas decrecientes de 400 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, en intervalos isotérmicos de 3 horas. Se encontró que 30 minutos después de cada cambio en las condiciones los niveles de conversión eran constantes y se consideraron, por tanto, como valores en estado estacionario. La rampa de transición entre cada etapa de temperatura se realizó bajo una atmósfera de helio. Los productos se analizaron en línea por espectrometría de masas (OmniStar 3000). Se analizaron cuantitativamente N_2O , N_2 , O_2 , y H_2O con la ayuda de etapas de calibración previas, mientras que la evolución de NO y NO_2 fue seguida a través de los cambios en las intensidades de los fragmentos de masas 15 (NO) y 46 (NO_2). Por medio de este procedimiento fue posible conocer con certeza la existencia de otros productos diferentes del N_2 formados durante la reacción. El parámetro de

conversión, X representa la fracción de N_2O convertido a N_2 y O_2 según la reacción:



Se evaluó cada punto de conversión experimental tras dos horas de reacción a la temperatura especificada. Para el análisis cinético, se llevaron a cabo experimentos a diferentes presiones parciales de N_2O (0.17-0.40 atm) y temperaturas ($150-300 \text{ }^\circ\text{C}$). Se utilizó a siguiente ecuación potencial para la velocidad de reacción para ajustar los resultados experimentales:

$$-\frac{dP_{N_2O}}{dt} = k P_{N_2O}^n \quad (1)$$

donde P_{N_2O} es la presión parcial de salida de N_2O , n es el orden de reacción y k es la constante de velocidad de reacción, que sigue una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius; $k = k_0 \cdot \exp[-E_a/(RT)]$.

Se empleó el comportamiento de reactor integral para resolver la ecuación (1), obteniéndose la siguiente expresión para calcular los valores de la constante de velocidad de reacción:

$$k = \frac{F_{N_2O}^0}{w_{cat} (P_{N_2O}^0)^n} \frac{1 - (1 - X)^{1-n}}{1 - n} \quad (2)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización estructural

La Figura 1 muestra las imágenes SEM de dos muestras, una dopada con potasio y otra sin dopar. Las muestras presentan la típica formación de nanovarillas mesoporosas en forma de ramillete, espaciadas uniformemente sobre las mallas metálicas [31].

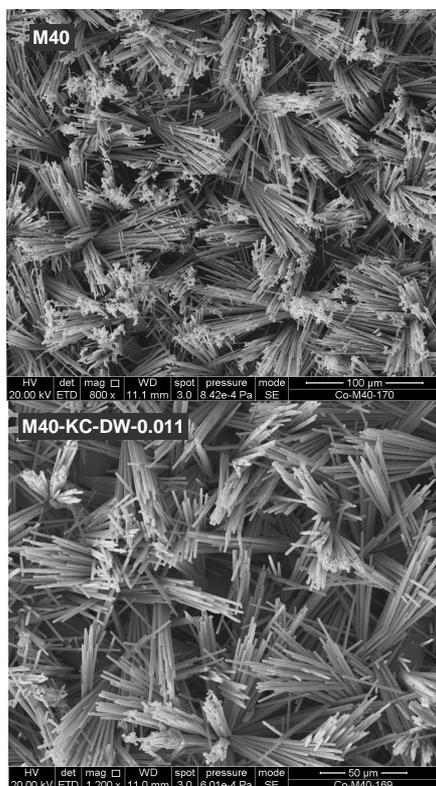
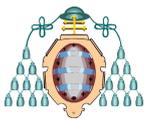


Fig. 1 Imágenes SEM de las muestras M40 y M40-KC-DW-0.011

El rendimiento en Co_3O_4 para todos los catalizadores soportados preparados en este trabajo fue del $46 \pm 4\%$ en peso. La Figura 2 muestra el espectro de difracción de una muestra sin dopar (M40) y de las muestras dopadas con potasio mediante impregnación por goteo con soluciones de carbonato potásico. Todos los picos visibles son atribuidos a la espinela Co_3O_4 .

El óxido de potasio, K_2O , no fue detectado como una fase separada en los espectros de difracción. Como puede verse en la Figura 2, la adición de potasio provoca un ensanchamiento de los picos de Co_3O_4 , que es debido al menor tamaño de los cristales en la espinela.

Los tamaños de cristal fueron evaluados por medio de la ecuación de Scherrer y los resultados aparecen representados frente a la relación molar K/Co en la Figura 3. Se puede observar que el tamaño del cristal disminuye desde 27 a ~ 21 nm cuando se añade una pequeña cantidad de potasio (K/Co = 0.006), pero se

mantiene sin cambios para cargas más altas de potasio, de hasta K/Co = 0.020.

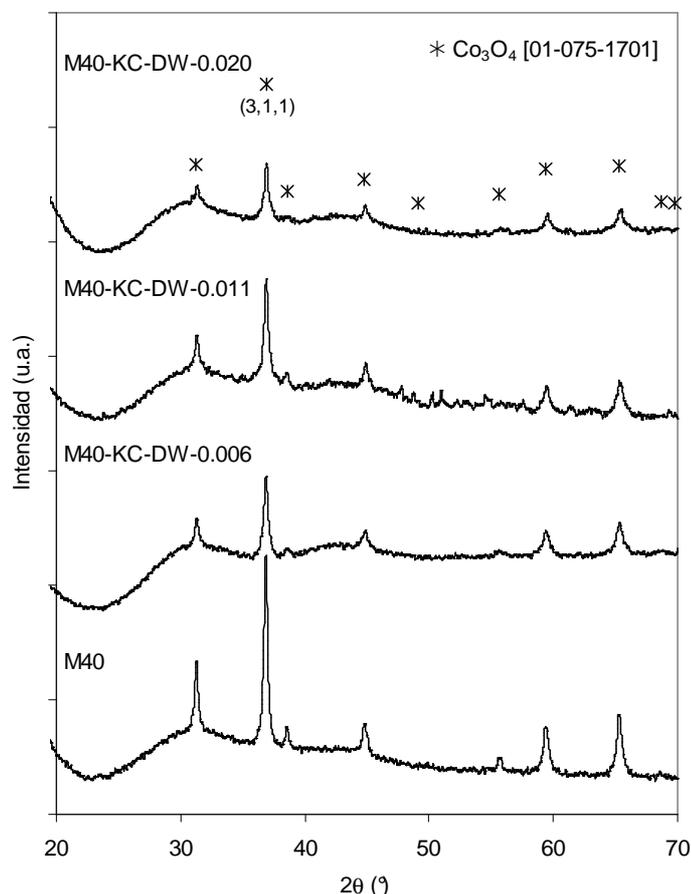
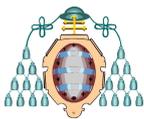


Fig. 2 Espectros de difracción de rayos X (XRD) de los catalizadores soportados sobre mallas M40.

En contraste, el área superficial específica evaluada por fisisorción de N_2 , sigue una tendencia diferente: hay una ligera disminución para la carga más baja de potasio (K/Co = 0.006) seguida por un crecimiento continuo para cargas más altas de potasio (Figura 3) hasta un valor de $52 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta tendencia es similar a la encontrada por otros autores para catalizadores de Co_3O_4 dopado con potasio, preparados mediante calcinación de carbonato de cobalto impregnado con KNO_3 [10].

Al parecer no hay correspondencia entre la variación en el tamaño de cristal y el área superficial BET al incrementar la relación molar K/Co. Una cantidad mínima de potasio hace que el



$\text{Co}(\text{OH})_2$ se transforme durante la calcinación en cristales de Co_3O_4 ligeramente más pequeños, pero, al aumentar la carga de potasio, su función principal es evitar que estos cristales formen grandes agregados.

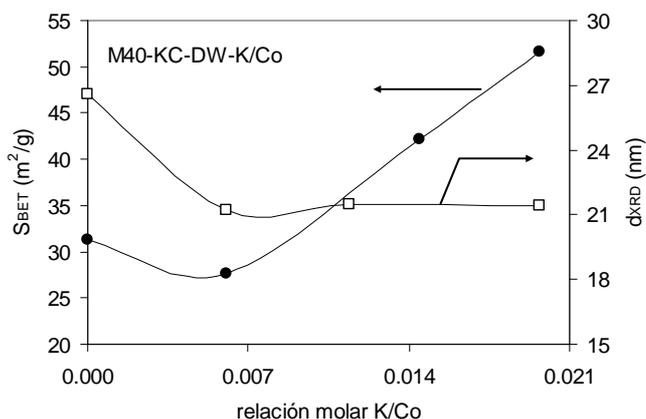


Fig. 3 Variación del área superficial BET y el tamaño de cristal (d_{XRD} evaluado por medio de la ecuación de Scherrer) con la relación molar K/Co para los catalizadores soportados en mallas M40.

Así, suponiendo geometría perfectamente esférica y una densidad del Co_3O_4 de 6.1 g/cm^3 , el número de cristales por partícula disminuye desde ~ 5 a ~ 1 cuando la relación molar K/Co aumenta de 0.006 a 0.020.

Cinética de reacción de los catalizadores dopados con potasio

Con el fin de obtener una ecuación que permita comparar las actividades de los catalizadores sintetizados entre sí y con los catalizadores descritos en la literatura, se llevó a cabo un análisis cinético con el catalizador M40-KC-DW-0.011, mediante la aplicación de la ecuación potencial presentada en la sección experimental. La velocidad de reacción se asume de orden cero con respecto a la presión parcial de oxígeno, como es habitual en el caso de catalizadores basados en cobalto [3]. Los mejores ajustes para diferentes presiones parciales de N_2O (0.17-0.50 atm) se obtuvieron para $n = 0.87$; $k_0 = 83.8 \text{ mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0.87}$ y $E_a = 60.1 \text{ kJ/mol}$.

La Figura 4 muestra la comparación entre los resultados experimentales y las predicciones

del modelo. Como se puede ver, el valor medio del error relativo es muy bajo, de $-0,2 \pm 0.9\%$.

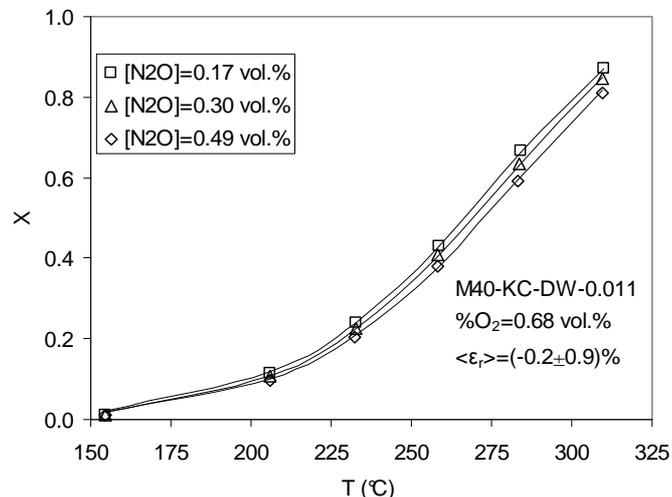


Fig. 4 Ensayos cinéticos llevados a cabo con la muestra M40-KC-DW-0.011. Las líneas representan el ajuste de la ecuación potencial (1) para $n = 0.87$.

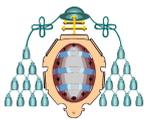
El orden de reacción se encontró que es ligeramente inferior a 1 (0.87). Esto puede ser debido al efecto casi insignificante, pero perceptible, que la adsorción de N_2 por los centros activos tiene sobre la velocidad de reacción en la descomposición de N_2O (cinética de Langmuir-Hinshelwood). Este efecto no fue observado por Kapteijn et al. [3], aunque sus análisis se realizaron a temperaturas más altas (400–500 °C) a las empleadas en este trabajo (150-350 °C).

No se observó formación de NO o NO_2 en ninguno de los experimentos de este estudio a temperaturas inferiores a 400 °C, con lo que el valor de selectividad a N_2 es, por tanto, la unidad.

Tipo de soporte y método de impregnación

La Figura 5 muestra los gráficos de conversión de N_2O frente a temperatura de reacción para los catalizadores preparados con los diferentes soportes (mallas M25 y M40) y métodos de impregnación (impregnación en el equilibrio con disoluciones de KOH e impregnación por goteo con disoluciones de KOH y K_2CO_3).

Los catalizadores sin dopar presentan actividades catalíticas muy similares,



independientemente del tipo de malla utilizada como soporte.

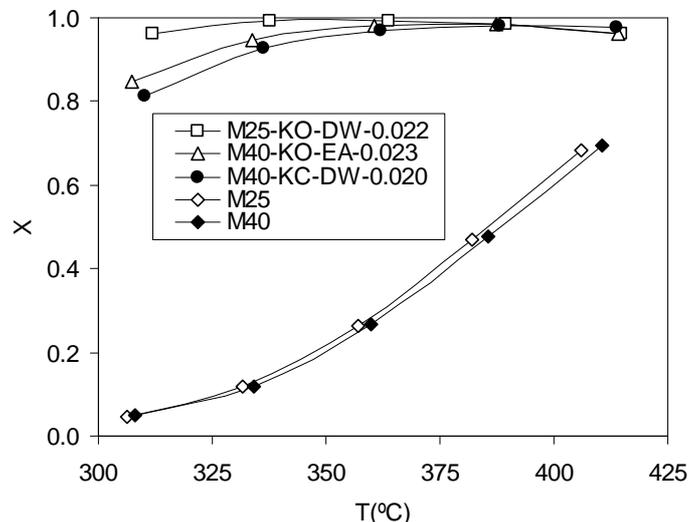


Fig. 5 Conversión de N_2O para los catalizadores sintetizados sobre diferentes soportes y métodos de impregnación ($F_{N_2O}/w_{cat} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $p_{N_2O}^0 = 0.13 \text{ atm}$; $p_{O_2}^0 = 0.5 \text{ atm}$).

Por otro lado, con los catalizadores dopados con potasio se obtienen resultados mucho mejores, logrando conversiones superiores a 0.98 a temperaturas de alrededor de 350 °C. En principio, el catalizador preparado por la adición gota a gota de una disolución de KOH parece ser el más activo de todos los catalizadores dopados con potasio. Sin embargo, pequeñas diferencias en el peso de la fase activa, el flujo molar de N_2O y la relación molar K/Co (que son inevitables dado el tipo de configuración del sistema de reacción y los métodos de preparación utilizados en este trabajo) hacen que sea difícil usar los valores de conversión con el fin de clasificar los catalizadores de acuerdo con su actividad catalítica.

Para evitar este inconveniente, se evaluaron las constantes de velocidad de reacción por medio de la ecuación (2), usando $n = 0.87$. La Figura 6 muestra la variación en la velocidad de reacción a 300 °C en ausencia de H_2O con el aumento de la relación molar K/Co para los catalizadores preparados con distintos procedimientos de impregnación. Como puede verse, la impregnación gota a gota con disoluciones de carbonato de potasio produce los valores más altos de actividad catalítica a una

menor proporción molar K/Co que la impregnación de KOH.

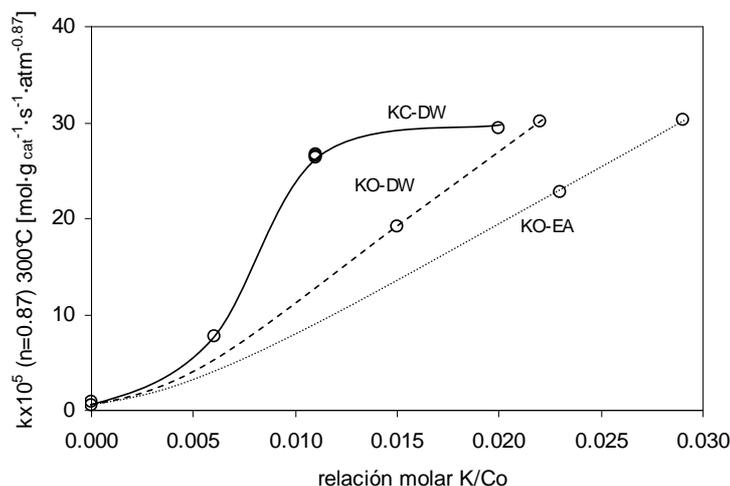


Fig. 6 Variación de la constante de velocidad de reacción con la relación molar K/Co para los catalizadores sintetizados sobre diferentes soportes y diferentes métodos de impregnación ($F_{N_2O}/w_{cat} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $p_{N_2O}^0 = 0.13 \text{ atm}$; $p_{O_2}^0 = 0.5 \text{ atm}$).

La Figura 7 muestra como la adición de potasio provoca una disminución de la energía de activación aparente de la reacción de descomposición de N_2O .

Para aquellos catalizadores que no contienen potasio, los valores de energía de activación (104-108 kJ/mol) son idénticos a los encontrados por Kapteijn et al. [3] utilizando zeolitas intercambiadas con cobalto (106 kJ/mol). Con la adición de potasio, la energía de activación obtenida en ausencia de H_2O en la corriente de reacción, cae a valores tan bajos como 38 kJ/mol (K/Co = 0.029).

La energía de activación obtenida en el caso de catalizadores impregnados con KOH experimenta una disminución lineal a medida que el contenido en potasio de los catalizadores aumenta (Figura 7), mientras que los catalizadores impregnados con carbonato de potasio experimentan una disminución marcada para bajos valores de la relación K/Co (0.006), aunque a partir de dicho valor la energía de activación se mantiene constante al aumentar el contenido de potasio (Figura 7).

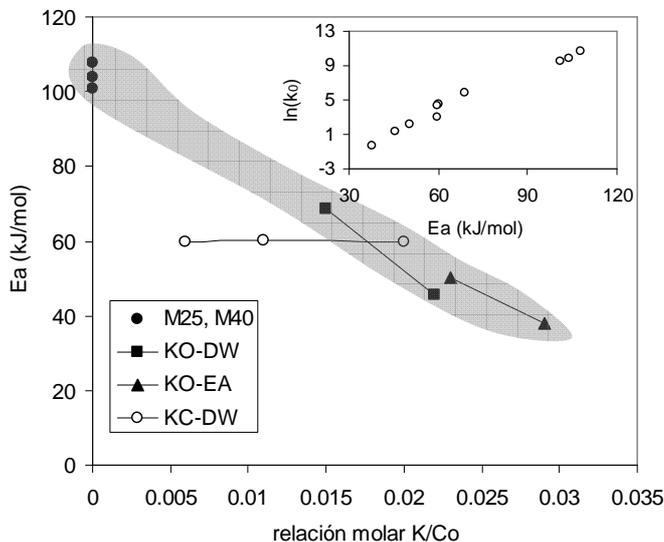
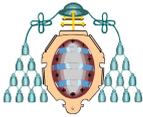


Fig. 7 Valores de energías de activación obtenidos por aplicación de la ecuación de Arrhenius a los valores de k (ecuación (2); $n=0.87$) correspondientes a los catalizadores preparados con diferentes métodos de impregnación y ensayados en ausencia de H_2O . ($F_{N_2O}/W_{cat} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). El gráfico insertado representa el efecto de compensación.

A la luz de este resultado es evidente que el potasio no sólo causa variaciones en las propiedades texturales y en el tamaño de cristal de los catalizadores con base de cobalto (Figura 3), lo que no sólo puede alterar el número de centros activos iniciales para la catálisis, sino que también cambia la entalpía de activación de los centros de cobalto. El gráfico insertado en la figura 7 muestra la variación en la energía aparente de activación, junto con el logaritmo neperiano del factor pre-exponencial k_0 .

La relación casi lineal que muestran los datos se encuentra a menudo en reacciones heterogéneas y es conocida desde principios del siglo 20 como el efecto de compensación [33,34] de los parámetros cinéticos o la regla theta [35]. En la literatura se encuentran muchas posibles explicaciones. Sin embargo, una explicación particularmente interesante es la propuesta por Nicolas [36] y Bagg [34], quienes sugirieron que el efecto de compensación puede producirse cuando la reacción global es una combinación de reacciones competitivas que se llevan a cabo en

diferentes grupos de centros activos, cada uno de los cuales mostrando un valor diferente de energía de activación y un factor pre-exponencial diferente.

Según esta teoría son las proporciones variables de estos grupos de centros activos las que causan la variación de las energías de activación aparentes y los factores pre-exponenciales de la velocidad de reacción global. En el caso de los catalizadores dopados con potasio los átomos de potasio pueden cambiar la configuración electrónica de los centros activos, como describen Inoue et al. [2,10]. Por lo tanto, los iones de cobalto afectados por potasio mostrarían una menor energía de activación, mientras que los átomos de cobalto no afectados por el potasio exhibirían una energía de activación igual a la de los catalizadores sin dopar.

Para una mayor comprensión de los mecanismos de reacción, se llevaron a cabo análisis TPR con los catalizadores preparados por impregnación gota a gota con carbonato de potasio. La Figura 8 muestra los perfiles TPR obtenidos. Como puede verse, hay dos picos de reducción a alrededor de 250 °C y 350-400 °C. El primer pico se atribuye a la reducción de Co^{3+} a Co^{2+} [10] y es independiente de la adición de K. El pico a alta temperatura, que es atribuido a la reducción de Co^{2+} a Co metálico [10], se desplaza hacia más altas temperaturas tras la adición de K.

La Figura 8 también muestra los valores de tres parámetros para los diferentes perfiles de TPR: h_1 , que representa la altura del primer pico, A_T , el área total bajo la curva TPR (consumo de hidrógeno específico) y ΔT , la diferencia de temperatura entre el primer pico y el segundo. Los valores de todos estos parámetros, junto con los de superficie específica (S_{BET}) y el tamaño de cristal (d_{XRD}) se representan gráficamente en la Figura 9 con respecto a la constante de velocidad de reacción a 300 °C.

Como puede verse, se obtiene una correlación directa de las variaciones de h_1 y ΔT con k . Una mayor densidad de Co^{2+} permite una mayor captación de átomos de oxígeno provenientes de la descomposición de N_2O . El Co^{3+} resultante debe ser reducido a Co^{2+} de manera que se regeneren los sitios activos.

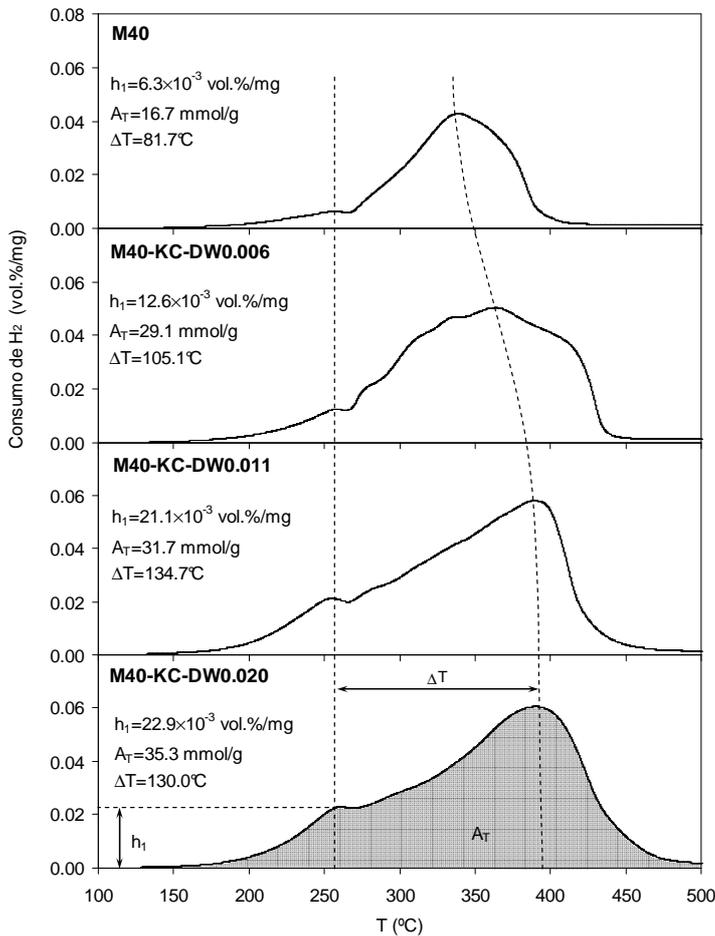


Fig. 8 Perfiles TPR (10 vol.% H_2/Ar) para los catalizadores preparados con diferentes relaciones molares K/Co.

Los resultados que se muestran en las Figuras 8 y 9 sugieren que la interacción entre K y Co_3O_4 incrementa el número de centros activos disponibles para experimentar el ciclo redox Co^{3+}/Co^{2+} para la reducción de N_2O (h_1 , A_T) y evita la reducción indeseada de Co^{2+} , desplazándola hacia temperaturas más altas (ΔT).

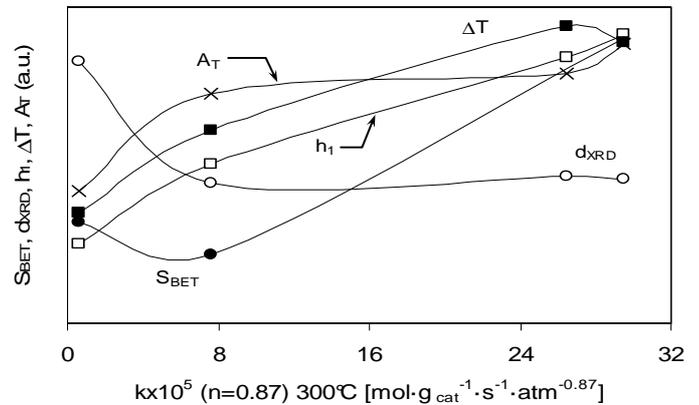


Fig. 9 Variación de S_{BET} , d_{XRD} , h_1 , ΔT y A_T con la constante de velocidad de reacción, k (ecuación (2); $n=0.87$), correspondiente a los catalizadores preparados con diferentes relaciones molares K/Co ($F_{N_2O}/W_{cat} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Efecto de la presencia de agua en la corriente de reacción

La figura 10 muestra la variación de la conversión de N_2O (X) con la temperatura para los catalizadores dopados por impregnación con disoluciones de carbonato de potasio.

Los experimentos realizados se componen de tres etapas consecutivas:

Etapa 1, cuando no hay H_2O en la corriente de gas, etapa 2, cuando se añade un 4% vol. de H_2O a la corriente de reacción y la etapa 3, tras haber retirado el agua de la corriente de reacción.

Como puede verse, los catalizadores sin dopar sufren una fuerte desactivación después de haber sido expuestos al agua, mientras que los catalizadores dopados sólo experimentan cierta inhibición en presencia de agua, especialmente a bajas temperaturas. Sin embargo, la actividad catalítica se encuentra totalmente restaurada en la etapa 3 para los catalizadores con proporciones molares K/Co superiores a 0.006. El vapor de agua compete con el N_2O por la adsorción sobre los mismos centros activos. Sin embargo, también puede causar cierta pérdida de área superficial activa en los catalizadores sin dopar, pérdida que se minimiza por la presencia de potasio. La recuperación total de la actividad mostrada por los catalizadores dopados es otra indicación de la alta estabilidad de los mismos.

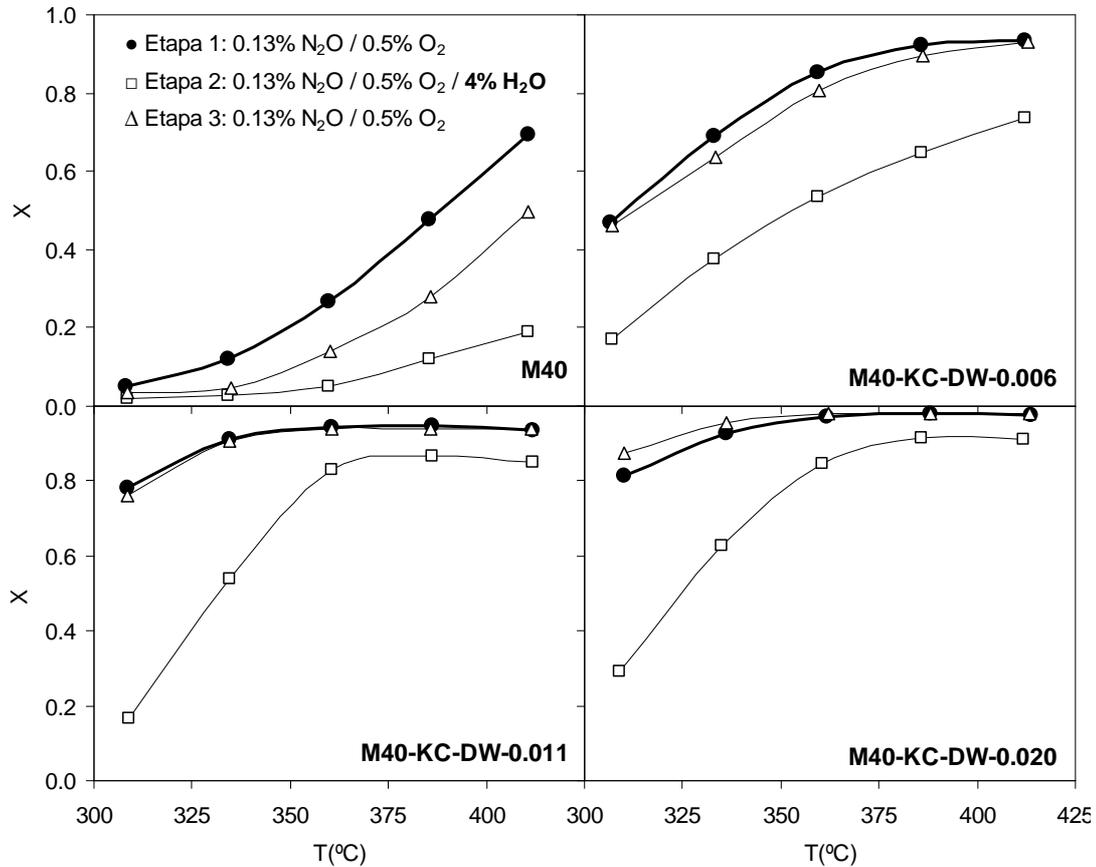


Fig. 10 Perfiles de conversión del N_2O para las diferentes etapas de los experimentos (1- sin agua; 2- con agua; 3- sin agua) llevados a cabo con los catalizadores preparados con diferentes relaciones molares K/Co ($F_{N_2O}/W_{cat} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

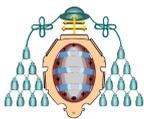
Comparación con otros catalizadores basados en cobalto descritos en la literatura

Los datos extraídos de la bibliografía existente acerca de catalizadores basados en cobalto para la descomposición de N_2O se muestran en las Tablas 1 (catalizadores sin dopar) y 2 (catalizadores dopados con potasio). Los valores de la constante cinética a 300 °C para estos catalizadores se obtuvieron mediante la aplicación de la ecuación (2), para $n = 0.87$, a los valores de conversión extraídos con un programa de Visual-basic [37] a partir de imágenes digitales de las gráficas de conversión incluidas en los artículos de referencia. Se debe señalar que todos los catalizadores incluidos en las tablas se encuentran en forma particulada y han sido probados en reactores de lecho fijo. Los catalizadores preparados en el presente estudio se encuentran en forma monolítica y permiten una

alta velocidad de transmisión de calor (soporte metálico) y una baja caída de presión durante la reacción.

Como puede verse en la Tabla 1, sólo un catalizador sin dopar [14] presenta una actividad catalítica superior a la de los catalizadores sin dopar preparados en el presente estudio (M25 y M40). Dicho catalizador, ensayado en ausencia de oxígeno [14], fue preparado mediante precipitación con Na_2CO_3 . Por lo tanto, puede contener una cantidad residual de sodio, que podría ser la causa de su elevada actividad catalítica.

La Tabla 2 muestra los valores de la constante de velocidad de reacción para la descomposición de N_2O a 300 °C, correspondiente a los catalizadores dopados con potasio



preparados en este trabajo, junto con los catalizadores dopados con potasio descritos en la literatura [2,10,12]. Los mejores catalizadores estructurados obtenidos en este trabajo muestran actividades catalíticas que coinciden con las de los mejores catalizadores particulados descritos en la literatura. La configuración de estos catalizadores monolíticos, junto con su alta actividad, selectividad, estabilidad y resistencia al agua, los hacen muy adecuados para la descomposición de N_2O en corrientes gaseosas.

Tabla 1. Estudios con catalizadores basados en cobalto sin dopar para la descomposición de N_2O .

Ref.	Precursor	Forma del catalizador	Composición de la corriente gaseosa	$k \times 10^5$ ($n=0.87$) 300°C $\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0.87}$
[14]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ precipitado con Na_2CO_3 y calcinado a 400°C	Partículas	0.25 vol.% N_2O 0.00 vol.% O_2	3.6
M25 (Este trabajo)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ tratado hidrotérmicamente y calcinado a 400°C	Catalizador soportado en malla M25	0.13 vol.% N_2O 0.50 vol.% O_2	0.8
M40 (Este trabajo)		Catalizador soportado en malla M40		0.6
[2]	CoCO_3 calcinado a 400°C	Partículas 0.8-2.0 mm	0.5 vol.% N_2O 2.0 vol.% O_2	0.6
[10]	CoCO_3 calcinado a 400°C			0.5
[12]	Hidrotalcita calcinada a 700°C	Partículas 0.25-0.42 mm	0.05 vol.% N_2O 0.00 vol.% O_2	0.1

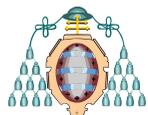
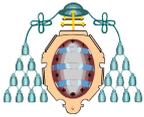


Tabla 2. Estudios con catalizadores basados en cobalto dopados con potasio para la descomposición de N₂O.

Ref.	Precursor	Agente dopante	Relación molar K/Co	Forma del catalizador	Composición de la corriente gaseosa	$k \times 10^5$ (n=0.87) 300°C $\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0.87}$
[10]	CoCO ₃ calcinado a 400°C	KNO ₃	0.050	Partículas 0.8-2.0 mm	0.5 vol.% N ₂ O 2.0 vol.% O ₂	69.8
[2]	CoCO ₃ calcinado a 400°C	KOH	0.020			43.8
		KNO ₃				40.7
		KHCO ₃				36.7
		CH ₃ COOK				35.1
		K ₂ SO ₄				6.5
		KCl				3.5
[12]	Hidrotalcita calcinada a 700°C	KNO ₃	0.040	Partículas 0.25-0.42 mm	0.05 vol.% N ₂ O 0.00 vol.% O ₂	18.4
M25-KO-DW-0.022 (Este trabajo)	Co(NO ₃) ₂ hidrotermalmente tratado y calcinado a 400°C	KOH (Impregnación por goteo)	0.022	Catalizador soportado en malla M25	0.13 vol.% N ₂ O 0.50 vol.% O ₂	30.2
M40-KO-EA-0.023 (Este trabajo)		KOH (Impregnación en el equilibrio)	0.023	Catalizador soportado en malla M40		22.8
M40-KC-DW-0.006 (Este trabajo)		K ₂ CO ₃ (Impregnación por goteo)	0.006			7.6
M40-KC-DW-0.011 (Este trabajo)			0.011			26.5
M40-KC-DW-0.020 (Este trabajo)			0.020			29.5



CONCLUSIONES

En resumen, los catalizadores estructurados preparados en este trabajo se encuentran entre los catalizadores más activos, selectivos y estables descritos en la literatura. En la preparación de los catalizadores se encontró que la impregnación gota a gota con disoluciones de carbonato de potasio proporciona los mejores resultados catalíticos a bajas relaciones molares K/Co. El análisis cinético de las reacciones en ausencia de H₂O para los diferentes catalizadores muestra una correlación entre los valores de energía de activación y los logaritmos neperianos de los factores preexponenciales. Este efecto puede ser el resultado de la combinación de reacciones competitivas que tienen lugar en diferentes grupos de centros activos. Así, los iones de cobalto afectados por potasio muestran una energía de activación baja (~40 kJ/mol), mientras que los átomos de cobalto no afectados por el potasio exhiben una energía de activación superior, igual a la de los catalizadores sin dopar (~106 kJ/mol). También se observó que la adición de potasio incrementa la cantidad de iones reducibles Co³⁺, lo cual favorece la actividad catalítica en la descomposición de N₂O. La adición de agua produce cierta inhibición de la reacción de descomposición de N₂O para los catalizadores dopados con potasio, aunque la actividad catalítica se restaura completamente cuando el agua se retira de la corriente de reacción.

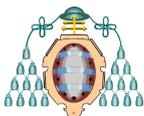
NOMENCLATURA

X	Conversión de N ₂ O
P_{N2O}	Presión parcial de salida de N ₂ O (atm)
n	Orden de reacción
k	Constante de velocidad de reacción (mol · g _{cat} ⁻¹ · s ⁻¹ · atm ^{-0.87})
k₀	Factor pre-exponencial (mol · g _{cat} ⁻¹ · s ⁻¹ · atm ^{-0.87})

E_a	Energía de activación (kJ/mol)
F⁰_{N2O}	Flujo de entrada de N ₂ O (mol/s)
W_{cat}	Masa de catalizador (mg)
ε_r	Error relativo
P⁰_{N2O}	Presión parcial de entrada de N ₂ O (atm)
P⁰_{O2}	Presión parcial de entrada de O ₂ (atm)
h₁	Altura del primer pico del perfil TPR (vol.%/mg)
ΔT	Diferencia de temperatura entre el primer y el segundo pico del perfil TPR (°C)
A_T	Área total bajo la curva TPR (mmol/g)
S_{BET}	Superficie específica (m ² /g)
d_{XRD}	Tamaño de cristal (nm)

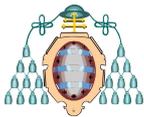
AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero ofrecido por el MEC español (CTQ2011- 24776) para este trabajo de investigación, así como la financiación a través del Proyecto Regional FICYT IB08- 103.



REFERENCIAS

- [1] H. Rodhe, A Comparison of the Contribution of Various Gases to the Greenhouse Effect, *Science*, 248 (1990) 1217-1219.
- [2] H. Yoshino, Optimized synthesis method for K/Co_3O_4 catalyst towards direct decomposition of N_2O , *J. Mater. Sci.*, 46 (2011) 797-805.
- [3] F. Kapteijn, G. Marban, J. Rodriguez-Mirasol, and J.A. Moulijn, Kinetic analysis of the decomposition of nitrous oxide over ZSM-5 catalysts, *J. Catal.*, 167 (1997) 256-265.
- [4] F. Kapteijn, G. Mul, G. Marban, J. Rodriguez-Mirasol, and J.A. Moulijn, Decomposition of nitrous oxide over ZSM-5 catalysts, 11Th International Congress on Catalysis - 40Th Anniversary, Pts A and B, 101 (1996) 641-650.
- [5] H. Zhou, J. Lu, and H. Zhou, A Review of the Measures Aimed at Reducing Nitrous Oxide Emissions from a Fluidized Bed Coal-combustion Process, *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 15 (2000) 1-3.
- [6] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, and J.A. Moulijn, Formation and control of N_2O in nitric acid production: Where do we stand today?, *Appl. Catal. B: Environ.*, 44 (2003) 117-151.
- [7] S.J. Lee, I.S. Ryu, B.M. Kim, and S.H. Moon, A review of the current application of N_2O emission reduction in CDM projects, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5 (2011) 167-176.
- [8] G. Marban, F. Kapteijn, and J.A. Moulijn, Fuel-gas injection to reduce N_2O emissions from the combustion of coal in a fluidized bed, *Combustion and Flame*, 107 (1996) 103-113.
- [9] F. Kapteijn, J. Rodríguez-Mirasol, and J.A. Moulijn, Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide, *Applied catalysis. B, Environmental*, 9 (1996) 25-64.
- [10] K. Asano, C. Ohnishi, S. Iwamoto, Y. Shioya, and M. Inoue, Potassium-doped Co_3O_4 catalyst for direct decomposition of N_2O , *Appl. Catal. B: Environ.*, 78 (2008) 242-249.
- [11] G. Maniak, P. Stelmachowski, F. Zasada, W. Piskorz, A. Kotarba, and Z. Sojka, Guidelines for optimization of catalytic activity of 3d transition metal oxide catalysts in N_2O decomposition by potassium promotion, *Catal. Today*, In Press, Corrected Proof (2011).
- [12] H. Cheng, Y. Huang, A. Wang, L. Li, X. Wang, and T. Zhang, N_2O decomposition over K-promoted Co-Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors, *Appl. Catal. B: Environ.*, 89 (2009) 391-397.
- [13] L. Xue, C. Zhang, H. He, and Y. Teraoka, Catalytic decomposition of N_2O over CeO_2 promoted Co_3O_4 spinel catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 75 (2007) 167-174.
- [14] N. Pasha, N. Lingaiah, N.S. Babu, P.S.S. Reddy, and P.S.S. Prasad, Studies on cesium doped cobalt oxide catalysts for direct N_2O decomposition in the presence of oxygen and steam, *Cat. Comm.*, 10 (2008) 132-136.
- [15] R.S. da Cruz, A.J.S. Mascarenhas, and H.M.C. Andrade, Co-ZSM-5 catalysts for N_2O decomposition, *Appl. Catal. B: Environ.*, 18 (1998) 223-231.
- [16] P. Stelmachowski, G. Maniak, A. Kotarba, and Z. Sojka, Strong electronic promotion of Co_3O_4 towards N_2O decomposition by surface alkali dopants, *Cat. Comm.*, 10 (2009) 1062-1065.
- [17] Q. Shen, L. Li, J. Li, H. Tian, and Z. Hao, A study on N_2O catalytic decomposition over Co/MgO catalysts, *J. Hazard. Mater.*, 163 (2009) 1332-1337.
- [18] K. Karásková, L. Obalová, K. Jiráťová, and F. Kovanda, Effect of promoters in Co-Mn-Al mixed oxide catalyst on N_2O decomposition, *Chem. Eng. J.*, 160 (2010) 480-487.
- [19] L. Xue, C. Zhang, H. He, and Y. Teraoka, Promotion effect of residual K on the decomposition of N_2O over cobalt-cerium mixed oxide catalyst, *Catal. Today*, 126 (2007) 449-455.
- [20] L. Obalová, G. Maniak, K. Karásková, F. Kovanda, and A. Kotarba, Electronic nature of potassium promotion effect in Co-Mn-Al mixed oxide on the catalytic decomposition of N_2O , *Cat. Comm.*, 12 (2011) 1055-1058.
- [21] M.C. Campa, V. Indovina, and D. Pietrogiacomì, The dependence of catalytic activity for N_2O decomposition on the exchange extent of cobalt or copper in Na-MOR, H-



MOR and Na-MFI, Appl. Catal. B: Environ., 91 (2009) 347-354.

[22] M.F. Fellah and I. Onal, N₂O decomposition on Fe- and Co-ZSM-5: A density functional study, Catal. Today, 137 (2008) 410-417.

[23] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, and V. Specchia, N₂O catalytic decomposition over various spinel-type oxides, Catal. Today, 119 (2007) 228-232.

[24] C.H. Ohnishi, K. Asano, H.J. Jeon, S. Hosokawa, S. Iwamoto, and M. Inoue, Synthesis of alkali-metal cobalt kambaldaite by precipitation method, Polyhedron, 28 (2009) 1295-1300.

[25] F. Zasada, P. Stelmachowski, G. Maniak, J.F. Paul, A. Kotarba, and Z. Sojka, Potassium Promotion of Cobalt Spinel Catalyst for N₂O Decomposition Accounted by Work Function Measurements and DFT Modelling, Cat. Lett., 127 (2009) 126-131.

[26] Y. Wang, J. Zhang, J. Zhu, J. Yin, and H. Wang, Experimental research on catalytic decomposition of nitrous oxide on supported catalysts, Energy Conv. Manag., 50 (2009) 1304-1307.

[27] K. Karásková, L. Obalová, and F. Kovanda, N₂O catalytic decomposition and temperature programmed desorption tests on alkali metals promoted Co-Mn-Al mixed oxide, Catal. Today, In Press, Corrected Proof (2011).

[28] L. Obalová, K. Karásková, K. Jirátová, and F. Kovanda, Effect of potassium in calcined Co-Mn-Al layered double hydroxide on the catalytic decomposition of N₂O, Appl. Catal. B: Environ., 90 (2009) 132-140.

[29] X. Zhang, Q. Shen, C. He, Y. Wang, J. Cheng, and Z. Hao, CoMOR zeolite catalyst prepared by buffered ion exchange for effective decomposition of nitrous oxide, J. Hazard. Mater., 192 (2011) 1756-1765.

[30] C. Ohnishi, K. Asano, S. Iwamoto, K. Chikama, and M. Inoue, Alkali-doped Co₃O₄ catalysts for direct decomposition of N₂O in the presence of oxygen, Catal. Today, 120 (2007) 145-150.

[31] G. Marbán, I. López, T. Valdés-Solís, and A.B. Fuertes, Highly active structured catalyst made up of mesoporous Co₃O₄ nanowires supported on a metal wire mesh for the preferential oxidation of CO, Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008) 6687-6695.

[32] G. Marbán, A. López, I. López, and T. Valdés-Solís, A highly active, selective and stable copper/cobalt-structured nanocatalyst for methanol decomposition, Appl. Catal. B: Environ., 99 (2010) 257-264.

[33] Y. Moro-Oka and A. Ozaki, Application of the power rate law to the compensation effect observed in propylene oxidation over metal oxides, J. Catal., 10 (1968) 84-86.

[34] J. Bagg, Apparent activation energies on catalysts with heterogeneous surfaces: II. Dual-site catalysts and compensation effect, J. Catal., 16 (1970) 377-385.

[35] G.M. Schwab, On the apparent compensation effect, J. Catal., 84 (1983) 1-7.

[36] J.F. Nicholas, Apparent Activation Energy and Frequency Factor for a Process Involving Copeting Mechanisms, J. Chem. Phys., 31 (1959) 922-925.

[37] I. López, T. Valdés-Solís, and G. Marbán, An attempt to rank copper-based catalysts used in the CO-PROX reaction, Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008) 197-205.