

CATALIZADOR ESTRUCTURADO DE Pt/Al₂O₃ SOBRE UNA ESPUMA DE ACERO INOXIDABLE (AISI 314) PARA LA OXIDACIÓN DE CO

Pt/Al₂O₃ STRUCTURED CATALYST ONTO A STAINLESS STEEL (AISI 314) FOAM FOR CO OXIDATION

Juan P. Bortolozzi, Ezequiel D. Banús, Laura B. Gutierrez y María A. Ulla
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE (FIQ, UNL - CONICET),
S3000AOM - Santa Fe, Argentina
(e-mail: mulla@fiq.unl.edu.ar)

Recibido: 28/12/2010 - Evaluado: 27/01/2011 - Aceptado: 14/02/2011

RESUMEN

Se obtuvo un catalizador estructurado por recubrimiento de Pt/Al₂O₃ sobre las paredes de una espuma de acero inoxidable AISI 314. Para estabilizar térmicamente e incrementar la rugosidad de la superficie de la espuma original se realizó un tratamiento a 900°C por 2 h. El soporte, Al₂O₃, y el metal activo, Pt, se incorporaron por inmersión. Las técnicas de caracterización aplicadas, XRD, LRS y SEM-EDX, permiten concluir que el tratamiento térmico previo indujo la formación de óxido de cromo y de las espinelas Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_{4-x} y FeCr₂O₄ como fases principales en las paredes del sustrato. El espesor de la capa formada es cercano a 1 μm y los cristales producidos tienen forma octaédrica. El cubrimiento de alúmina presentó en general una apariencia homogénea, sin interacción con los óxidos formados durante el tratamiento. El Pt se distribuyó de manera uniforme, resultando un catalizador muy activo para la reacción test elegida: oxidación de monóxido de carbono.

ABSTRACT

A structured catalyst was obtained by Pt/Al₂O₃ coating onto the walls of stainless steel foam. To stabilize thermally and to increase the roughness of the surface of the original foam, a treatment at 900°C for 2 h was performed. The Al₂O₃ support and the Pt active metal were incorporated by immersion. The characterization techniques applied, XRD, LRS and SEM-EDX, allows us to conclude that the previous thermal treatment induced the formation of chromium oxide and Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_{4-x} and FeCr₂O₄ spinels as main phases on the substrate walls. The thickness of the layer formed is close to 1 μm and the crystals produced have octahedral shape. The alumina coating showed, in general, a homogeneous appearance, without interaction with the oxides formed during the thermal treatment. The Pt was distributed uniformly, turning out to be a very active catalyst for the chosen test reaction: oxidation of carbon monoxide.

Palabras clave: catalizador estructurado; espuma metálica; Pt/Al₂O₃; oxidación de CO
Keywords: structured catalyst; metallic foam; Pt/Al₂O₃; CO oxidation

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años la eliminación de contaminantes de corrientes gaseosas ha sido tema de estudio de varios investigadores (Gutierrez et al., 2001; Arnby et al., 2004; Salomons et al., 2007).

Una vía promisorio para llevar a cabo estos procesos es la utilización de catalizadores estructurados debido a que, si se los compara con los catalizadores convencionales empleados en reactores de lecho fijo, poseen baja caída de presión y menores restricciones a la transferencia de materia (Cybulski y Moulijn, 2006).

Entre sus principales aplicaciones se incluyen algunas reacciones de interés industrial y medioambiental como la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno, oxidación de CO o hidrocarburos (Ulla et al., 2008).

Uno de los sustratos más utilizados para estos catalizadores son los monolitos cerámicos debido a sus propiedades mecánicas aceptables (resistencia) y bajo peso, como también a su pequeño coeficiente de dilatación térmica (Heck y Farrauto, 1995).

Investigaciones recientes muestran que las espumas constituyen una alternativa interesante para efectuar las reacciones mencionadas. Su estructura macroporosa con canales interconectados y de alta tortuosidad permiten obtener un régimen de flujo turbulento, mejorando sensiblemente el mezclado de reactivos e incrementando la dispersión radial.

Las espumas pueden clasificarse principalmente en dos clases: de poros cerrados y abiertos. Las primeras no son adecuadas para su utilización como sustratos catalíticos. Las segundas son materiales celulares tridimensionales con canales que conforman una red, que pueden construirse en aluminio, níquel, aleaciones especiales o aceros inoxidable. Estos últimos poseen elevada producción, buena soldabilidad y costo moderado.

Es conocido además que los catalizadores de Pt/Al₂O₃ presentan alta actividad para la oxidación de CO (Arnby et al., 2004), por lo tanto resulta interesante disponerlos en sustratos estructurados (Salomons et al., 2007), aprovechando las ventajas características que poseen estos sistemas, como fue señalado anteriormente.

En este contexto, se estudiaron espumas de acero inoxidable AISI 314 tratadas térmicamente, como sustrato de un catalizador de platino sobre alúmina para la oxidación de monóxido a dióxido de carbono.

MATERIALES Y MÉTODOS

Tratamiento térmico del sustrato

Se cortaron esponjas de acero inoxidable AISI 314 Porvair[®] de 60 ppi en forma de cilindros de 1 cm de diámetro y 2,5 cm de altura. Se lavaron en ultrasonido durante 30 minutos con agua deionizada y luego con acetona para eliminar posibles impurezas. Posteriormente se secaron en estufa a 120°C.

La composición del acero inoxidable 314 utilizado se muestra en la Tabla 1 (balance Fe).

Tabla 1: Composición del acero inoxidable utilizado^a

| Elemento (% p/p) | C | Si | Mn | Cr | Ni |
|---------------------|-------------|----------------|-----------|---------------|---------------|
| EDX | - (≤0.2) | 2 (1.5-2.5) | 1 (≤2) | 21 (24-26) | 19 (19-22) |

^a Entre paréntesis se encuentra la composición reportada por Goodwin et al. (2005).

El tratamiento térmico se realizó en mufla a 900°C durante 2 h, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y se enfrió hasta temperatura ambiente en la misma atmósfera (Bortolozzi et al., 2010).

Catalizador estructurado

La alúmina se incorporó por inmersión de la esponja en suspensión coloidal Nyacol® AL20DW a través de pasaje forzado del líquido por medio de vacío y eliminación del excedente por soplado con aire (Banús et al., 2010).

Esta operación se repitió dos veces, calcinando en ambos casos en aire estático a 700°C por 2 h, con una velocidad de calentamiento de 2°C/min.

El Pt se agregó por impregnación utilizando una solución de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) como precursor y el sistema de inmersión y soplado descrito anteriormente. Luego se calcinó en flujo de aire a 500°C durante 1 h y finalmente se redujo en corriente de H_2 diluido en He en proporción 1:2 a 350°C por 2 h.

Caracterización

Las muestras se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL JSM-35C, equipado con sistema dispersivo de energía (EDX) marca EDAX. La observación se realizó bajo el modo de imágenes de electrones secundarios utilizando una tensión de aceleración de 20 kV.

Para la obtención de micrografías se seleccionaron trozos de esponjas de 3 mm por 6 mm, que se adhirieron a un portamuestra metálico con pintura de plata y se recubrieron con oro (para SEM) o con carbono (para EDX) empleando un sistema de deposición combinado metal/carbono SPI SUPPLIES 12157-AX, operado bajo atmósfera de argón.

Para el análisis químico elemental las muestras se adhirieron con cinta adhesiva de grafito sobre el portamuestra. Los espectros de rayos X se adquirieron con una tensión de aceleración de 20 kV.

Los espectros de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron con un equipo Shimadzu XD-D1 operado a 35 kV y 40 mA con radiación $Cu K\alpha$. La velocidad de barrido fue 1°/min en el rango 2θ de 20 a 80°. En este caso, se cortó una placa del material de 20 mm por 20 mm y se compactó con 2 ton durante 1 min.

Los espectros Raman (LRS) se obtuvieron con un instrumento Horiba Jobin Ivon LabRam. La fuente de excitación fue láser de He-Ne con longitud de onda de 632,13 nm.

La determinación de Pt incorporado se realizó por Absorción Atómica (AA), analizando la solución del precursor antes y después de la impregnación. Se utilizó un espectrofotómetro de absorción y emisión atómica Perkin Elmer 3110 con llama de aire-acetileno y una corriente de lámpara de 30 mA.

Para analizar la estabilidad del cubrimiento se realizó un test en ultrasonido durante 1 h en acetona. El instrumento empleado fue un baño ultrasónico Testlab TB04, de 160 W de potencia y 40 kHz de frecuencia. La temperatura del ensayo fue de 25°C.

Evaluación catalítica

Se utilizó un reactor de cuarzo de 19 mm de diámetro con el catalizador sostenido entre dos piezas de lana de cuarzo. La composición de la corriente reaccionante fue de 5000 ppm de CO, 10% de O_2 y el balance se realizó con He de alta pureza, ajustando los caudales para lograr un flujo total de 100 cm^3/min . La conversión de CO se determinó midiendo las concentraciones inicial y final mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) con un espectrómetro Mattson Genesis II. En cada valor de temperatura fijado se dejó estabilizar el sistema durante 1 h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tratamiento térmico del sustrato

Las micrografías del acero inoxidable original obtenidas por SEM muestran, en general, una superficie lisa (Figura 1) con ciertas irregularidades y poros pequeños, con un tamaño promedio de los mismos del orden de 5 μm .

Es bien conocido que la alta temperatura produce la migración preferencial de algunos elementos, que luego forman compuestos al combinarse con oxígeno. La naturaleza de los compuestos formados depende de los elementos aleantes presentes, del tiempo y de la composición de la atmósfera (Martínez et al., 2009).

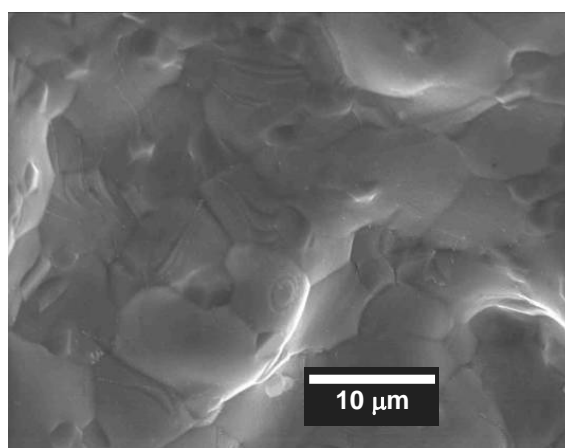


Fig. 1: Micrografía de la superficie del acero sin tratar (3.000X).

Considerando que la adherencia de los recubrimientos está relacionada con la morfología superficial del sustrato y con la diferencia de coeficientes de dilatación térmica entre el metal y la película catalítica, es necesario incrementar la rugosidad y la estabilidad de alguna manera.

Entre varios métodos posibles se eligió el tratamiento térmico, con el objetivo de generar una capa de óxidos de Fe, Cr y Mn que incremente el nivel de imperfecciones, creando un medio adecuado y estable para el anclaje del material catalítico (Bortolozzi et al., 2010).

Luego del tratamiento (900°C, 2 h en mufla) el aspecto de la superficie se modificó sustancialmente, distinguiéndose el crecimiento de cristales de forma octaédrica. La distribución de los mismos es homogénea y está presente a lo largo de toda la extensión del material, manifestándose en algunas zonas pequeñas fisuras (Figura 2) y leves signos de desprendimiento de la capa formada, especialmente en zonas cercanas a los bordes. El espesor estimado es cercano a 1 μm , que concuerda con lo sugerido en literatura (Martínez et al., 2009). El tamaño de los cristales oscila entre 0,2 y 1,1 μm aproximadamente (Figura 3).

La ganancia en peso luego del tratamiento resultó de 0,85 %, debida exclusivamente a la incorporación de oxígeno en la estructura (Paúl et al., 2002).

Los resultados de microanálisis químico indican la presencia de cromo, hierro, manganeso y silicio en las proporciones mostradas en la Tabla 2.

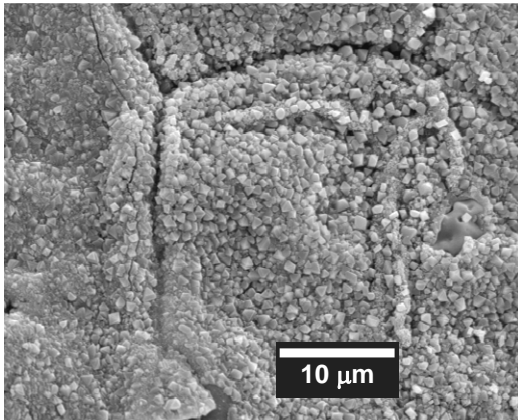


Fig. 2: Micrografía de la superficie del acero luego del tratamiento (3.000X).

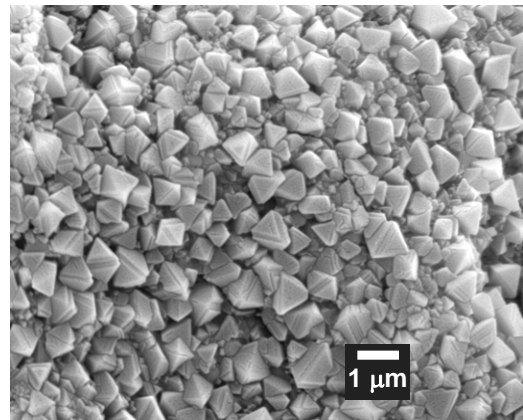


Fig. 3: Micrografía de la superficie del acero luego del tratamiento (10.000X).

Tabla 2: Resultados de EDX luego del tratamiento térmico.

| Elemento (%p/p) | Cr | Fe | Mn | Ni | Si |
|-----------------|----|----|----|----|----|
| Original | 21 | 57 | 1 | 19 | 2 |
| Tratada | 51 | 33 | 3 | 10 | 3 |

Se observa un enriquecimiento de cromo en la superficie respecto del acero original, debido a la segregación del elemento y a la combinación con el oxígeno. Un comportamiento similar experimenta el manganeso.

Las figuras 4 y 5 muestran los difractogramas del acero antes y después del tratamiento térmico. En el caso de la muestra sin tratar (Figura 4) pueden apreciarse los picos característicos de la matriz de la aleación austenítica, cuyos valores de 2θ son $43,6^\circ$; $50,8^\circ$ y $74,7^\circ$.

En la muestra oxidada se observan las señales correspondientes a las fases cristalinas del óxido de cromo Cr_2O_3 y las espinelas $Mn_{1+x}Cr_{2-x}O_{4-x}$ y $FeCr_2O_4$ (Figura 5).

La intensidad de las señales es baja indicando que el espesor de la capa de óxidos formados es bajo, en concordancia con lo observado en las micrografías SEM. Asimismo la intensidad de los picos correspondientes a la aleación austenítica se mantiene aproximadamente constante.

La aparición de las fases óxidos y espinelas está de acuerdo con los resultados de EDX en cuanto a la composición de los compuestos formados.

En la figura 6 se muestra el espectro Raman del sustrato tratado térmicamente. Pueden distinguirse perfectamente las bandas correspondientes al óxido de cromo en las zonas de $530-570$, 350 y 310 cm^{-1} . Además se observan las bandas características de las espinelas $MnCr_2O_4$ o de $FeCr_2O_4$ en el rango de $685-675\text{ cm}^{-1}$.

Un hombro en la zona de $660-610\text{ cm}^{-1}$ indicaría la presencia de óxido de hierro (FeO , Fe_3O_4). También pueden visualizarse las bandas propias de la hematita (Fe_2O_3) en las regiones de $613-608$, $414-408$, $300-288$, $240-220\text{ cm}^{-1}$ (Gardiner et al., 1987; Bortolozzi et al., 2010).

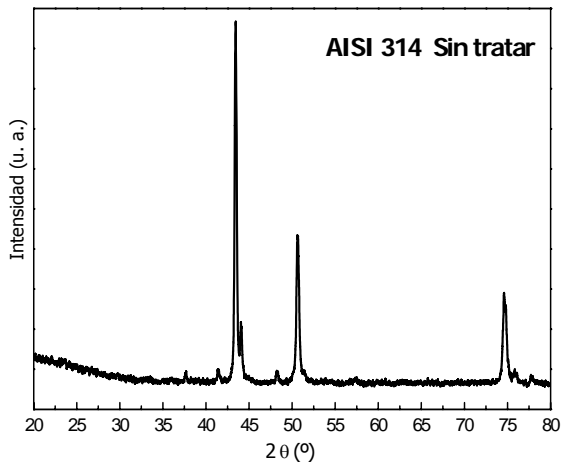


Fig. 4: Difractograma de la muestra sin tratamiento.

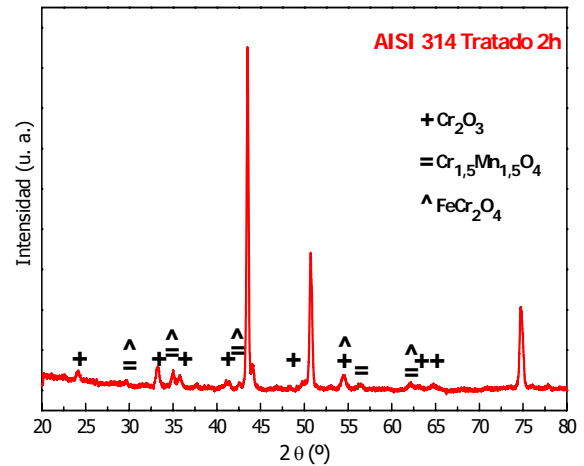


Fig. 5: Difractograma de la muestra luego del tratamiento de 2 h.

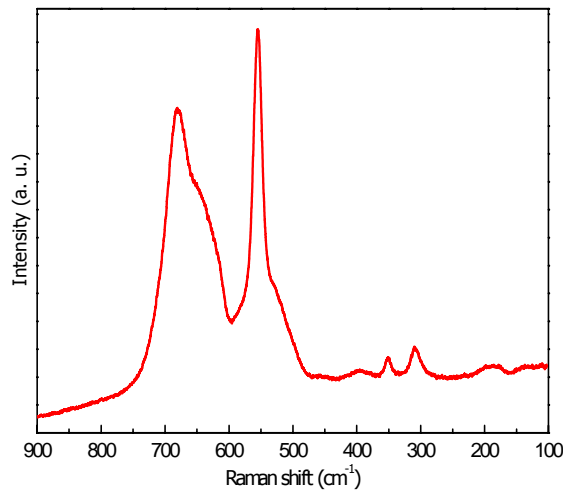


Fig. 6: Espectro Raman de la muestra luego del tratamiento de 2 h.

Catalizador estructurado

El espectro del sustrato recubierto con el soporte es idéntico al del sustrato sin recubrir (no se muestra), con los que puede concluirse que no existe interacción entre el soporte y los óxidos formados en las paredes de la espuma durante el tratamiento térmico. Cabe aclarar que la alúmina no presenta señales debido a la baja polarizabilidad de los átomos livianos y al carácter iónico del enlace Al-O (Wachs, 1996).

La incorporación del soporte al sustrato estructurado se tradujo en una ganancia en peso de 5,63% luego de la primera impregnación y de 12,18% luego de la segunda, resultando una masa total de Al₂O₃ de 213 mg. El porcentaje de Pt se determinó por Absorción Atómica de la solución remanente y fue de 0,86%.

El test de estabilidad de 1 h en ultrasonido manifestó una pérdida de masa total de 2,48% respecto de la masa original (Figura 7).

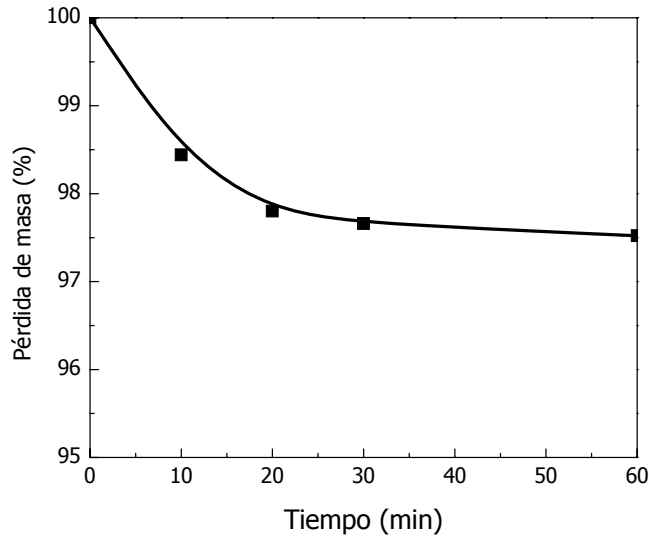


Fig. 7: Pérdida de masa durante el test de adherencia en ultrasonido.

En la figura 8 puede observarse la superficie luego de la incorporación del material catalítico. El cubrimiento presenta en general una apariencia homogénea y de espesor uniforme, sin imperfecciones considerables. El metal activo se distribuyó de manera uniforme, según lo verificado por EDX. Sin embargo, es posible encontrar pequeños sectores en los cuales se manifiesta la presencia de grietas, principalmente en la capa más externa del material depositado (Figura 9).

Evaluación catalítica

Las curvas de evaluación catalítica muestran el comportamiento típico para la reacción de oxidación de CO (Salomons et al., 2007). La misma no está limitada por el equilibrio termodinámico (Figura 10). A baja temperatura (40°C) se consigue un 5% de conversión. El 50% se alcanza a 100°C logrando la oxidación total a 110°C con el catalizador estructurado a base de Pt.

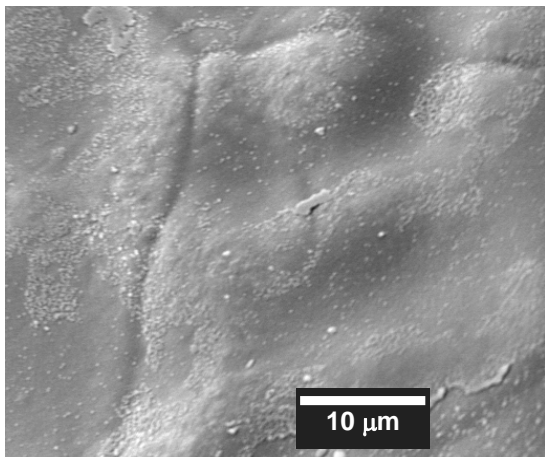


Fig. 8: Micrografía de la superficie del catalizador (3.000X).

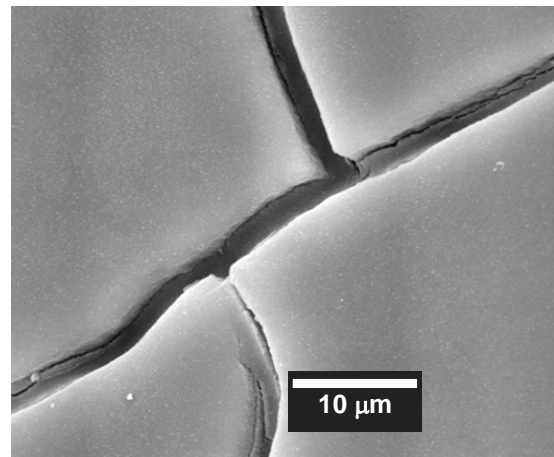


Fig. 9: Micrografía de la superficie del catalizador en la zona de grietas (3.000X).

En las pruebas realizadas con el soporte estructurado (espuma + Al_2O_3), la temperatura para alcanzar 50% de conversión fue de aproximadamente 270°C . La máxima conversión se situó en 280°C , confirmando el efecto promotor del metal.

Bourane y Bianchi (2004) estudiaron esta reacción sobre catalizadores de $\text{Pt}(2,9\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ y reportaron que el 50% de conversión se alcanza a 170°C . Debido a que la relación de masa de catalizador por unidad de flujo total utilizada es comparable con las condiciones operativas de los experimentos catalíticos reportados en este trabajo, pueden verificarse las ventajas características que posee el catalizador estructurado.

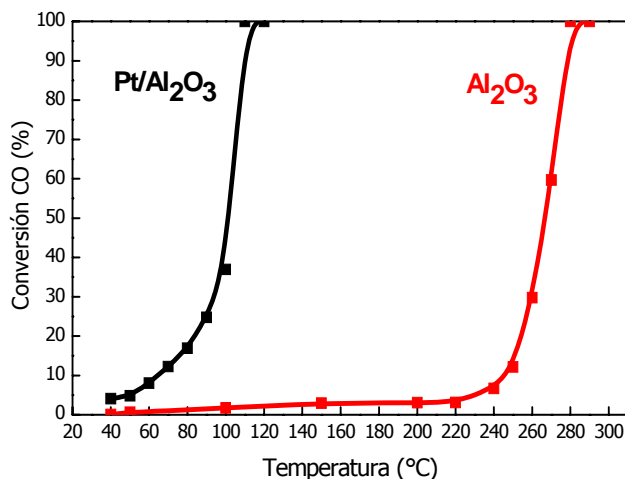


Fig. 10: Curvas de evaluación catalítica.

CONCLUSIONES

Con un tratamiento térmico se logró generar, en un sustrato estructurado de acero inoxidable AISI 314, un medio adecuado y estable para la deposición del catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La capa rugosa obtenida está compuesta principalmente por óxidos de cromo y espinelas de cromo, hierro y manganeso.

El cubrimiento de Al_2O_3 obtenido y el metal activo se distribuyeron uniformemente sobre el acero.

El agregado de Pt al soporte de alúmina resultó en un catalizador muy activo para la reacción test elegida.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero recibido de la ANPCYT (Grant PME 87-PAE 36985 para la compra del Espectrómetro Láser Raman), UNL y CONICET.

REFERENCIAS

Arnby, K.; Törncrena, A.; Andersson, B.; Skoglundh, M. (2004); *Investigation of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts with locally high Pt concentrations for oxidation of CO at low temperatures*. Journal of Catalysis: 221, 252–261.

Banús, E.D.; Milt, V.G.; Miró, E.E.; Ulla, M.A. (2010); *Co,Ba,K/ZrO₂ coated onto metallic foam (AISI 314) as a structured catalyst for soot combustion: Coating preparation and characterization*. Applied Catalysis A: General: 379, 95–104.

Bortolozzi, J.P.; Banús, E.D.; Milt, V.G.; Gutierrez, L.B.; Ulla, M.A. (2010); *The significance of passivation treatments on AISI 314 foam pieces to be used as substrates for catalytic applications*. Applied Surface Science: 257, 495–502.

Bourane, A.; Bianchi D. (2004); *Oxidation of CO on a Pt/Al₂O₃ catalyst: from the surface elementary steps to light-off tests. Experimental and kinetic model for light-off tests in excess of O₂*. Journal of Catalysis: 222, 499–510.

Cybulski, A.; Moulijn, J. (2006); *Structured Catalysts and Reactors*. Segunda edición. Taylor and Francis Group. Boca Raton, Estados Unidos, pp 23.

Gardiner, D.J.; Littleton, C.J.; Thomas, K.M.; Stratford, K.N. (1987); *Distribution and characterization of high temperature air corrosion products on Iron-Chromium alloys by Raman microscopy*. Oxidation of metals: 27, 57–72.

Goodwin, F.; Guruswamy, S.; Kainer, K.U.; Kammer, C.; Knabl, W.; Koethe, A.; Leichfried, G.; Schlamp, G.; Strickler, R.; Warlimont, W. (2005); *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* (W. Martienssen y H. Warlimont, eds.), Springer, Germany, pp 259.

Gutierrez, L.; Ramallo-López, J.M.; Irusta, S.; Miró, E.E.; Requejo, F.G. (2001); *Promotional effect of reduction treatments of PtIn(ferrierite) on its activity in the SCR of NO with methane. Kinetics and novel characterization studies*. Journal of Physical Chemistry B: 105, 9514-9523.

Heck, M.; Farrauto, R. (1995); *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*. Van Nostrand Reinhold, New York, pp 176.

Martínez, L.M.; Sanz, O.; Dominguez, M.I.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A. (2009); *AISI 304 Austenitic stainless steels monoliths for catalytic applications*. Chemical Engineering Journal: 148, 191-200.

Paúl, A.; El Mrabet, S.; Ager, F.J.; Odriozola, J.A.; Respaldiza, M.A.; da Silva, M.F.; Soares, J.C. (2002); *Influence of preoxidation and annealing treatments on the isothermal oxidation in air at 1173 K of cerium-implanted EN-1.4301 stainless steel*. Oxidation of Metals: 57, 33-51.

Salomons, S.; Hayes, R.E.; Votsmeier, M.; Drochner, A.; Vogel, H.; Malmberg, S.; Gieshoff, J. (2007); *On the use of mechanistic CO oxidation models with a platinum monolith catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental: 70, 305–313.

Ulla, M.A.; Mallada, R.; Gutierrez, L.B.; Casado, L.; Bortolozzi, J.P.; Miró, E.E.; Santamaría, J. (2008); *Preparation and characterization of Co mordenite coatings onto cordierite monoliths as structured catalysts*. Catalysis Today: 133-135, 42-48.

Wachs, I.E. (1996); *Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts*. Catalysis Today: 27, 437-455.

