

UNIVERSIDAD: Universidad Nacional de La Plata.

NÚCLEO DISCIPLINAR: Ciencia e Ingeniería de los Materiales.

TÍTULO DEL TRABAJO: CATALIZADORES DE COBRE Y NITRATOS ALCALINOS SOPORTADOS SOBRE CORDIERITA COMO MATERIALES ACTIVOS PARA LA COMBUSTIÓN DE MATERIAL PARTICULADO.

AUTOR/ES: Epele Bernarda, Salomón Sebastián, Lick Ileana D, Ponzi Marta I., Ponzi Esther N.

E-MAIL DE LOS AUTORES: sebastian_salomon@hotmail.com, mbepele@hotmail.com, ilick@quimica.unlp.edu.ar, eponzi@quimica.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVES: Eliminación de Diesel soot, catalizadores.

PALAVRAS-CHAVES: Redução do Diesel soot, catalisadores.

INTRODUCCIÓN

El incremento del interés público por los problemas que genera la contaminación del medio ambiente y la fijación de normas de control cada vez más estrictas por parte de las autoridades, han estimulado la intensa búsqueda de nuevas tecnologías compatibles con el medio ambiente y de tecnologías de remoción de contaminantes [1-5].

Las emisiones de los automóviles que utilizan Diesel como combustible contienen material particulado (PM) en su composición además de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, hidrocarburos y monóxido de carbono, entre otros contaminantes. Este material recibe el nombre de soot (hollín) y en su composición se encuentran carbón, residuos de hidrocarburos adsorbidos y algunas sustancias inorgánicas. Estas emisiones son nocivas para la salud, porque el tamaño de las partículas es muy pequeño y pueden penetrar en los pulmones y en consecuencia las regulaciones mundiales tienden a disminuir los límites de emisión permitidos. Para reducir las emisiones de PM se puede usar dispositivos especiales, entre ellos se encuentran los filtros y los catalizadores. Los filtros consisten en sustratos metálicos o cerámicos en formas de monolitos que retienen al material particulado, éstos deben regenerarse periódicamente para eliminar el PM acumulado y de ese modo evitar una obturación en la salida de los gases. La regeneración se denomina regeneración activa cuando es necesario calentar el filtro a alta temperatura (aproximadamente 600-650°C) para quemar el material retenido y regeneración pasiva cuando el PM retenido puede ser oxidado a CO₂ a la temperatura a la que operan los escapes de los automóviles (250-400°C) para lograrlo los filtros deben contener catalizadores que aceleren la reacción de combustión.

Existe abundante bibliografía sobre el tema de eliminación catalítica de material particulado, sin embargo aun es tema de investigación pues se deben diseñar catalizadores activos, resistentes al ambiente hidrotérmico donde serán ubicados y que no se desactiven por sinterizado y por la presencia de otros contaminantes (Por. Ej. SO₂). Muchos de los trabajos encontrados en la bibliografía estudian el comportamiento de catalizadores en forma de polvo o pellets los cuales provocarían una alta pérdida de carga si se ubicaran en el escape de un automóvil. Existen pocos trabajos publicados de catalizadores soportados sobre materiales estructurados. Los sistemas que pueden ser aplicados son los catalizadores monolíticos con recubrimiento. Se pueden utilizar monolitos cerámicos, generalmente de cordierita (2 MgO . 2 Al₂O₃ . 5 SiO₂) o soportes metálicos (aleaciones de FeCrAl capaces de soportar hasta 1000°C) los cuales pueden estar recubiertos con un material adecuado, como alúmina estabilizada o zirconia en el cual se impregna la fase activa. Otra alternativa es impregnar las especies activas, tales como sistemas oxídicos, sales, metales, etc, directamente sobre los monolitos, esta opción resulta atractiva porque elimina la etapa de formación del recubrimiento y su estabilización [3]. Existen en el mercado numerosas empresas que ofrecen monolitos (metálicos o cerámicos) de distintas formas, composiciones, diseños y tamaños que se pueden adaptar a las necesidades.

En la última década se analizó la posible utilización de metales de transición y post-transición (en forma metálica y/o en forma de óxidos) como catalizadores para la combustión de material particulado en los filtros de regeneración pasiva. Entre los compuestos que muestran actividad podemos mencionar los siguientes compuestos: Rh, CuO, V₂O₅, Cs₂O,

Co₃O₄, PbO, Pt soportados sobre óxidos binarios (alúmina, óxido de magnesio, zirconia, sílice) [6-11].

Asimismo, existe información bibliográfica acerca de la actividad de las sales de metales alcalinos soportadas. En tal sentido, en un trabajo previo, nuestro grupo de trabajo encontró resultados promisorios tanto en actividad como en estabilidad hidrotérmica cuando se utilizaron nitratos alcalinos (KNO₃, NaNO₃, CsNO₃, LiNO₃) soportados sobre zirconia [12-14]. Las sales de metales alcalinos pueden considerarse especies activas o pueden ser promotoras de actividad cuando se preparan materiales catalíticos bimetálicos.

El objetivo de este trabajo es investigar el efecto del agregado del nitrato de litio y nitrato de potasio, en catalizadores de cobre soportado sobre cordierita.

Los catalizadores se prepararon en esta etapa sobre cordierita en polvo, para investigar las propiedades fisicoquímicas y catalíticas que permitirán luego ser comparadas con las obtenidas en catalizadores formulados sobre monolitos de cordierita.

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es investigar la actividad de catalizadores de cobre promovidos con nitrato de potasio o nitrato de litio soportados sobre cordierita en polvo, como una primera etapa para la preparación y evaluación catalítica de materiales monolíticos cerámicos, monolitos de cordierita. Para evaluar la actividad catalítica se medirá la velocidad de reacción en la combustión de material particulado utilizando una corriente conteniendo oxígeno y óxido de nitrógeno (NO) en cantidades similares a las encontradas en los gases de escape de un motor diesel.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de catalizadores

La cordierita en polvo (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) se obtuvo por molienda de un monolito de cordierita comercial, seguido de tamizado para retener la porción de granulometría elegida, menor que malla de 60 mesh.

Para preparar los catalizadores la cordierita en polvo se impregnó con solución acuosa de nitrato alcalino (nitrato de potasio o nitrato de litio) y de nitrato de cobre según la técnica de humedad incipiente, es decir agregando solo la cantidad necesaria de solución para humedecer el soporte. Para la preparación de los catalizadores bimetálicos se efectuó una impregnación con una solución acuosa conteniendo ambas sales y en el caso de la obtención de los catalizadores monometálicos se obvió el agregado del co-catión. Los materiales obtenidos por impregnación del soporte y posterior secado en estufa a 100°C durante 18 horas se denominan precursores. Para obtener los catalizadores los precursores fueron calcinados a 600°C durante 2hs. La temperatura de calcinación de los catalizadores fue elegida luego de realizar ensayos de análisis térmicos, termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El catalizador de cobre monometálico fue preparado con una concentración nominal de cobre del 5% y los catalizadores bimetálicos se los formuló con un contenido de 10% del metal alcalino (potasio o litio). Estos catalizadores serán denominados genéricamente Cu(5),KNO₃(10)/cordierita o Cu(5),LiNO₃(10)/cordierita donde 5 es la concentración nominal de cobre y 10 es la concentración nominal del catión alcalino, donde el porcentaje se refiere a los gramos de la especie considerada cada 100 g de catalizador.

Ensayos de Caracterización.

La temperatura de calcinación a la cual serían calcinados los catalizadores fue elegida luego de realizar los respectivos análisis térmicos. Las experiencias de termogravimetría (TGA), muestran la pérdida de masa en función de la temperatura. Para realizar las experiencias se utilizó una termobalanza marca Shimadzu modelo TGA 50 con una alimentación de He (20 ml/min) con una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

Medidas catalíticas

Para realizar las experiencias catalíticas se utilizó un reactor de lecho fijo construido en cuarzo ($\text{id} = 0.8 \text{ cm}$), calentado eléctricamente y la temperatura es medida por medio de una termocupla de tipo K, en contacto con el lecho catalítico. La mezcla de reacción se obtuvo a partir de tres líneas controladas individualmente: NO/He , O_2/He y He para cerrar el balance. La composición de la mezcla fue de 1500 ppm de NO y 8% de O_2 y el caudal de 50 ml/min. La masa de material particulado/catalizador (1/10) cargada en el reactor fue de 33 mg, el rango de temperatura estudiado entre 200-700°C y la velocidad de calentamiento de 2°C/min. Los productos de reacción fueron analizados con un cromatógrafo de gas marca Shimadzu modelo GC-8A provisto con un detector TCD. La separación de los productos se realizó con una columna concéntrica CTRI de Alltech. Este sistema permite la identificación y cuantificación de los picos de O_2 , N_2 , CO_2 y CO . La cantidad de material particulado quemado se calcula de la información cromatográfica de CO_2 y CO .

RESULTADOS

En la Figura 1 a se puede observar el diagrama de pérdida de masa en función de la temperatura del precursor del catalizador bimetálico $\text{Cu}(5),\text{KNO}_3(10)/\text{cordierita}$. Para poder dilucidar los procesos que se generan al calcinar el soporte impregnado con las dos sales resulta interesante el análisis de las pérdidas de masa de las sales puras utilizadas en la preparación. La Figura 1b muestra la pérdida de masa de las sales utilizadas en la preparación de los catalizadores ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 y KNO_3).

Los diagramas de TGA de las sales de los nitratos alcalinos (LiNO_3 y KNO_3) no muestran importantes pérdidas de peso hasta los 550°C, a esta temperatura se produce la volatilización de las sales. Los nitratos alcalinos funden a baja temperatura (aproximadamente 350°C) y volatilizan sin descomponer a temperaturas cercanas a los 600°C.

El TGA de la sal de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ muestra una pérdida inicial de peso (hasta los 200°C) debida a las moléculas de agua adsorbidas y de cristalización y una posterior pérdida de peso que ocurre entre los 200 y los 300°C debida a la descomposición de la sal (pérdida de los nitratos).

Tal como se puede observar en el diagrama termogravimétrico del precursor del catalizador, éste presenta una importante pérdida de masa hasta los 500°C, sin embargo las pérdidas mas importantes se encuentran a temperaturas inferiores a los 250°C. En esta región de temperatura se encuentran las pérdidas de peso asociadas a la pérdida de moléculas de agua (hasta aprox. los 200°C) tanto de las sales utilizadas como moléculas de agua adsorbidas a la cordierita en polvo. En el rango de temperaturas que abarca desde los 200 a los 300°C se puede observar un incremento de la velocidad de pérdida de masa que se atribuye a la descomposición del nitrato de cobre. A aproximadamente los 320°C se observa un aumento de masa que puede estar asociado a procesos de oxidación del cobre. Hasta los 600°C no se observan pérdidas de masa muy importantes y por encima de esta temperatura se observan la pérdida de masa debida a la volatilización del nitrato de potasio.

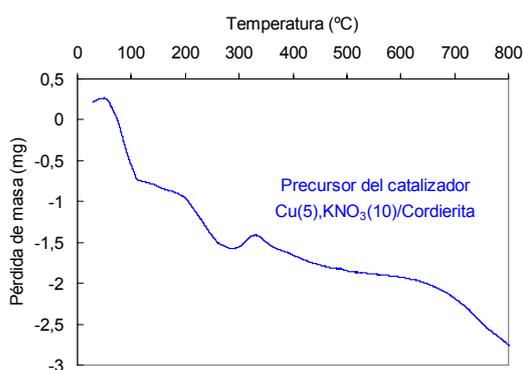


Figura 1a

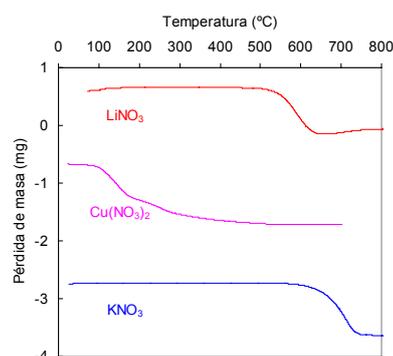


Figura 1b

Figura 1a: a Diagrama de pérdida de peso del catalizador Cu(5),KNO₃ (10)/cordierita

Figura 1b: Diagrama de las pérdidas de peso de las sales utilizadas para la preparación de catalizadores

Del análisis de los resultados presentados surge que se puede calcinar el precursor a los 600°C. Esta temperatura resulta conveniente pues todos los procesos asociados con el aumento de la temperatura (pérdidas de moléculas de agua, descomposición de nitrato de cobre, oxidación) ocurren a temperaturas inferiores. No conviene calcinar a temperaturas superiores pues se debe evitar la pérdida de masa debida a la volatilización del nitrato de potasio. Este mismo análisis fue efectuado para los demás precursores hallando resultados similares por lo que todos los precursores fueron calcinados a 600°C durante 2 horas.

A continuación se muestran los resultados catalíticos obtenidos con los catalizadores preparados según la metodología descrita en los ítems anteriores. Tal como se expuso en los detalles experimentales estos resultados se obtuvieron en un reactor de lecho fijo alimentado con una mezcla que contiene 1500 ppm de NO y 8% de oxígeno. El óxido nítrico (NO) es agregado porque es uno de los contaminantes presentes en los gases de emisión de automotores operados con tecnología Diesel. Las experiencias se realizan mezclando con espátula el material particulado y el catalizador en una relación 1/10, para simular condiciones similares a las existentes en los gases de salida de un caño de escape.

En la figura 3 se muestran los mmoles de CO₂ generados cuando se quema material particulado en presencia de los catalizadores monometálicos de cobre y de nitrato de litio, (Cu(5)/cordierita y LiNO₃(10)/cordierita) así como en presencia del catalizador bimetálico, Cu(5),LiNO₃ (10)/cordierita.

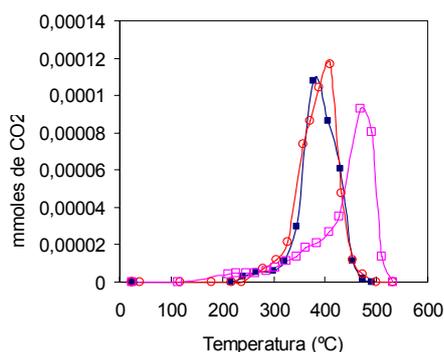


Figura 2: Resultados de la combustión del material particulado (soot) en función de la temperatura. ■) Cu(5)/cordierita, □) LiNO₃(10)/cordierita y ○) Cu(5),LiNO₃ (10)/cordierita

Al realizar la reacción de oxidación en ausencia de catalizador la temperatura donde se observa la máxima cantidad de moles de CO₂ generados (T_{max}) es 585°C. De los resultados presentados en las Figura 2 se puede observar que todos los catalizadores (Cu(5)/cordierita, LiNO₃(10)/cordierita, Cu(5),LiNO₃(10)/cordierita) muestran actividad para la combustión de material particulado. Las temperaturas encontradas para la combustión del soot en presencia de los catalizadores son menores. El catalizador monometálico de cobre muestra la máxima conversión de carbón a CO₂ a los 468°C si bien el material particulado comienza a quemar a partir de los 200°C muy lentamente, es decir que a baja temperatura el catalizador ya presenta actividad. Los catalizadores que contienen el nitrato de litio son capaces de disminuir la temperatura de quemado del material particulado considerablemente, los dos catalizadores (LiNO₃(10)/cordierita y Cu(5),LiNO₃ (10)/cordierita) son activos en el mismo rango de temperatura, comenzando a quemar el material particulado a los 250°C. Existe, sin embargo, una pequeña diferencia en lo que se refiere a la temperatura de la máxima velocidad de quemado, mientras que el catalizador bimetálico presenta su T_{max} a los 410°C, el catalizador que contiene únicamente la sal de litio presenta su T_{max} a los 377°C. Por lo tanto la utilización de éste último catalizador permite disminuir la temperatura de quemado del material particulado aproximadamente 200°C respecto a la temperatura de quemado del soot en la reacción sin catalizar. Evidentemente

la presencia de cobre no aumenta la actividad respecto a la actividad que muestra el catalizador monometálico $\text{LiNO}_3(10)/\text{cordierita}$.

En la figura 3 se muestran los resultados catalíticos obtenidos utilizando la serie de catalizadores que contienen nitrato de potasio en su formulación. Tal como puede observarse en la figura 3 los catalizadores que contienen el nitrato de potasio en su composición, el catalizador $\text{KNO}_3(10)/\text{cordierita}$ y el catalizador $\text{Cu}(5),\text{KNO}_3(10)/\text{cordierita}$, muestran muy buena actividad. Esta actividad no se muestra afectada por la presencia de cobre, pues ambos catalizadores presentan la máxima velocidad de quemado a los 354 y 357°C para el catalizador bimetalico y monometálico, respectivamente. Asimismo se puede observar que el proceso de quemado es muy rápido comenzando a los 250°C y presentando combustión total a los 430°C. Para los catalizadores promovidos con nitrato de litio la combustión finaliza a mayor temperatura, 500°C.

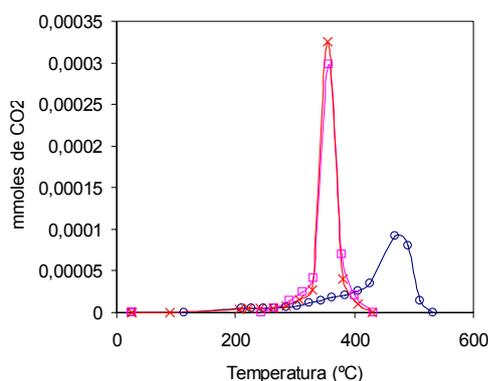


Figura 3: Resultados de la combustión del material particulado (soot) en función de la temperatura: O) $\text{Cu}(5)/\text{cordierita}$, □) $\text{KNO}_3(10)/\text{cordierita}$ y X) $\text{Cu}(5),\text{KNO}_3(10)/\text{cordierita}$

De la comparación de ambas series de catalizadores que contienen el mismo contenido del catión alcalino se puede observar que la serie de catalizadores preparada con nitrato de potasio muestra mejor actividad que la serie preparada a partir de nitrato de litio. Los catalizadores que contienen potasio son capaces de mostrar una la máxima velocidad de quemado a los 231°C antes lo que se puede observar en la reacción sin catalizar. Asimismo, este proceso ocurre antes que en los catalizadores que contienen nitrato de litio, es más mientras que el catalizador bimetalico de litio presenta su máxima velocidad de quemado a los 410°C a esta temperatura el catalizador bimetalico de potasio ya prácticamente presenta quemado total. Esta diferencia de actividad puede estar asociada con el mayor carácter electropositivo del potasio. Además como la carga del metal alcalino es la misma para ambos catalizadores el contenido de las respectivas sales es muy diferente, el catalizador preparado a partir de nitrato de litio contiene más de cuatro veces el contenido de nitrato que el catalizador preparado a partir de nitrato de potasio. Este hecho podría generar una pérdida importante de la dispersión de la sal en la superficie catalítica. Por lo que resulta interesante seguir a futuro el estudio del sistema donde se contemple una misma carga del nitrato alcalino. Además, se puede observar que la cantidad de moles totales de CO_2 generados utilizando los catalizadores de nitrato de litio es menor que la cantidad de moles totales generados con el catalizador que contiene nitrato de potasio. Como la carga de material particulado es la misma en ambos casos, probablemente en el catalizador que contiene nitrato de litio en alta concentración el CO_2 formado en la combustión puede reaccionar con el ión alcalino formando estructuras del tipo carbonato.

CONCLUSIONES

Los catalizadores de cobre y nitratos alcalinos soportados sobre polvo de cordierita son buenos catalizadores para la oxidación de material particulado en presencia de una mezcla NO/O_2 . Asimismo, la presencia de cobre no incrementa la actividad catalítica.

Los catalizadores que contienen nitrato de potasio son más activos que los catalizadores que contienen nitrato de litio. Esta diferencia de actividad puede estar generada en la diferencia del carácter electropositivo de los cationes. La mayor cantidad de sal de litio comparada con la de potasio puede generar una pérdida importante de la dispersión de la sal en la superficie catalítica y disminuir el área superficial del catalizador.

Los catalizadores preparados en forma de polvo resultaron activos por lo que se puede seguir trabajando en la obtención de estos sistemas catalíticos en forma de catalizadores estructurados (monolitos).

BIBLIOGRAFÍA

- 1) R.M. Harrison, Understanding our environment: An introduction to Environmental Chemistry and pollution, The royal Society of Chemistry, Cambridge,(1992).
- 2) J. Kaspar, P. Fornasiero, Neal Hickey, "Automotive catalytic converters: current status and some perspectives", Catal. Today 77 (2003) 419-449
- 3) Cybulski, J.A. Moulijn, Structured catalysts and reactors, Marcel Dekker Inc. New York (1998)
- 4) Monografía del Proyecto V7 del CYTED, Reducción de la contaminación atmosférica provocada por los óxidos de nitrógeno, Ed. E.A. Lombardo (2003).
- 5) G. Centi, P. Ciambelli, S. Perathoner, P. Russo, "Environmental catalysts: trends and outlook." Catal. Today 75 (2002) 3-15
- 6) A. Setiabuldi, M. Makkee, J.A. Moulijn, "An optimal NO_x assisted abatement of diesel soot in an advanced catalytic filter design", Appl. Catal. B 42 (2003) 35-45
- 7) J.P.A. Neeft, M. Makee, J.A. Moulijn, Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study, App. Catal. B 8 (1996) 57-78
- 8) G. Neri, L. Bonaccorsi, A. Donato, C. Milone, M.G. Musolino, A.M. Visco, Catalytic combustion of diesel soot over metal oxide catalysts, Appl. Catal. B 11 (1997) 217-231
- 9) C.A. Querini, M. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U.A. Sedran, E.E. Miró, Catalytic combustion of diesel soot particles. Activity and characterization of Co/MgO and Co,K/MgO catalysts, Appl. Catal. B 15 (1998) 5-19
- 10) J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, R. Enomoto, S. Liu, T. Nanba, S. Kushiya, Catalytic performance of Pt supported on various metal oxides in the oxidation of carbon black. Appl. Catal. B 26 (2000) 17-24
- 11) L. Montaro, Durability of ceramic filters in the presence of some diesel soot oxidation additives, Ceramics International 25 (1999) 437-445.
- 12) A. Carrascull, M. I. Ponzi, E. N. Ponzi, Ind.Eng.Chem.Res., Catalytic combustion of soot on KNO₃/ZrO₂ catalysts. Effect of potassium nitrate loading on activity. 42 (4) (2003), 692.
- 13) A. Carrascull, I. D. Lick, E. N. Ponzi, M. I. Ponzi, Catalytic combustion of soot with a O₂/NO mixture. KNO₃/ZrO₂ catalysts. Catal. Commun. 4 (2003) 124.
- 14) N. F. Galdeano, A. L. Carrascull, M. I. Ponzi, I. D. Lick, E. N. Ponzi, Catalytic Combustion of particulate matter. Catalysts of alkaline nitrates supported on Hydrous Zirconium. Thermochemica Acta, 421, (2004) 117 - 121