

ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE HOLLÍN Y ÓXIDOS DE NITRÓGENO DE EFLUENTES GASEOSOS DE MOTORES DIESEL

M.L. Pisarello, C. Saux, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró³¹

Resumen. El objetivo de este trabajo es el desarrollo de materiales catalíticos que permitan reducir la emisión de hollín y óxidos de nitrógeno de las emisiones gaseosas de motores diesel. Se estudian catalizadores de potasio, cobalto y bario soportados en óxido de lantano, óxido de cerio y óxido de magnesio. Se correlaciona el comportamiento catalítico con las propiedades fisicoquímicas del material y se compara la función de los distintos soportes en el mecanismo de reacción. El efecto de depositar la función activa directamente en el hollín fue también estudiada. Se encuentra que si bien el contacto entre el hollín y el catalizador es muy importante, también lo es la posibilidad de diseñar un muy buen catalizador y con esto compensar el pobre contacto entre las fases.

El óxido de magnesio no cumple ningún rol en la reacción, mientras que el óxido de cerio aporta al mecanismo redox, y el de lantano participa a través de la formación de intermediarios tipo carbonato.

Palabras claves: hollín, cerio, lantano.

Abstract. The objective of this project is to develop catalytic materials to reduce soot and NOx emissions from diesel engines. Catalysts containing potassium, cobalt and barium supported on ceria, magnesia and lanthanum oxide are studied. Catalytic performance is correlated with physicochemical properties. The role of each support in the reaction mechanism is studied. The contact between the soot and the catalyst was analyzed by direct impregnation of the active function on the soot. It was found that although the contact is not as good in the case of the mechanical mixture between the soot and the catalyst, the possibility of a proper catalyst design overpass the poor contact, being the activity of the best catalyst physically mixed with the soot, higher than direct impregnation of the active function on the soot.

key words: soot, ceria, lantane

1. Introducción

Las emisiones provenientes de motores de combustión interna constituyen una de las principales causas de contaminación ambiental. En el caso de los motores diesel, la principal emisión está constituida por los óxidos de nitrógeno y las partículas sólidas de hollín, las cuales por su muy pequeño tamaño penetran profundamente en los pulmones y son potencialmente cancerígenas. En la actualidad no existen materiales catalíticos comercializados para la eliminación de las emisiones de este tipo de motores.

En este trabajo se estudian los mecanismos de reacción de la eliminación de hollín y la eliminación simultánea de hollín con NOx. Se proponen mecanismos de reacción para los catalizadores en estudio.

³¹ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE (FIQ, UNL-CONICET)
Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina
e-mail: emiro@figus.unl.edu.ar

2. Parte Experimental

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda, conteniendo cantidades variables de K (0; 4,5 y 7,5% en peso), de Co (0 y 12 % en peso), y de bario (10, 16, 22 % peso). Como soporte se comparan MgO, CeO₂, La₂O₃. El soporte se agrega a una solución que contiene el K, el Co, y/o el Ba, la cual se agita a 90°C hasta sequedad. Luego los catalizadores se calcinan a diferentes temperaturas. La mezcla con hollín se realiza en un mortero, trabajándola por 3-5 minutos. La relación catalizador/hollín usada fue de 20.

Los catalizadores fueron caracterizados por ensayos de Oxidación a Temperatura Programada (OTP) para analizar la actividad catalítica, de Reducción a Temperatura Programada (TPR), pulsos de CO₂, Difracción por rayos X (XRD), y Espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS).

3. Resultados y discusión

Los catalizadores que contienen K soportados en óxido de lantano presentan buena actividad, con un máximo en el perfil de OTP entre 350 y 400°C (Fig. 1). Los catalizadores K(4,5%), Co-K(4,5%), Co-K(7,5%) calcinados a 400°C presentan la misma actividad, siendo superior a la del Co. Al aumentar la temperatura de calcinación a 700°C, la actividad disminuye en todos los casos, produciéndose un corrimiento en el máximo del OTP de unos 20-30°C (Fig. 1B), excepto en el caso del K(4,5)/La₂O₃. Este aumento en la temperatura de calcinación produce una disminución en la cantidad de Co₃O₄, indicado por una disminución en el consumo de H₂ en el perfil de TPR (Querini et al 1997, Querini et al 1999). El aumento en la temperatura de calcinación favorece la formación de un óxido mixto tipo perovskita (LaCoO₃) (observado por XRD) (Miró et al 1999) el cual no es reducible a temperaturas inferiores a 700°C. El aumento del contenido de K también favorece a la formación de la perovskita por su efecto fundente, observando que a mayores cantidades de K se detectan (por XRD) mayores cantidades de LaCoO₃. Por otro lado se observa que el catalizador de K(4,5%), que presenta la mejor actividad, muestra el valor mas alto para la relación superficial K/La (datos de XPS). El K(4,5)/La₂O₃ no presenta especies reducibles observables por TPR.

Existe una correlación entre la cantidad de Co₃O₄ y la actividad para la combustión de hollín, lo que indica que en el mecanismo de reacción la propiedad redox del catalizador es de central importancia. El soporte (MgO) no cumple ninguna función, siendo necesaria la presencia de Co y K. El Co aporta la propiedad redox, y el K favorece a la formación de carbonatos intermediarios de reacción (Querini et al 1997, Querini et al 1999). Para el caso del CeO₂, la presencia de un óxido con capacidad redox (Co₃O₄) no resulta en un incremento significativo de la actividad (Miró et al 1999), debido a que el soporte es el responsable de prácticamente toda la capacidad redox, observándose resultados muy similares tanto para K/CeO₂ como para Co,K/CeO₂, los cuales presentan buena actividad quemando el hollín alrededor de los 300°C. En el CeO₂, en forma similar al La₂O₃, no se observa correlación entre la actividad y la reducibilidad medida por TPR, lo que sí ocurre para el caso del MgO. En dichos materiales, el soporte todo provee una ruta alternativa para la eliminación del hollín.

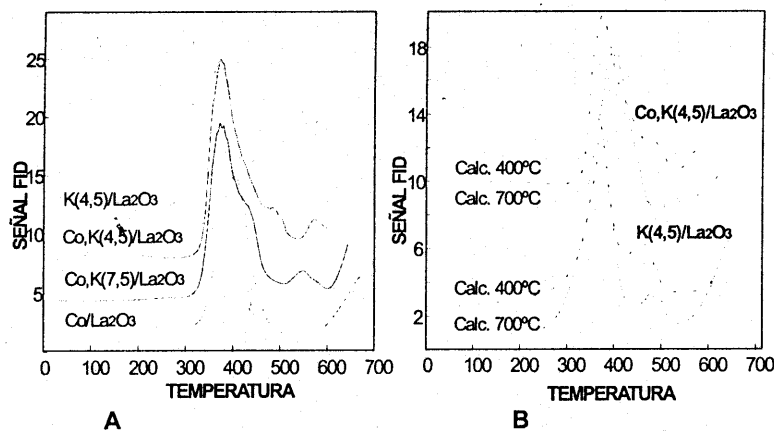


Fig. 1. Perfiles de OTP de catalizadores soportados el La₂O₃. A) Calcinados a 400°C. B) Calcinados a 400°C y 700°C

Por otro lado se realizaron experiencias impregnando directamente el catalizador en el hollín, y se compararon con los respectivos catalizadores mezclados mecánicamente con el hollín. De los resultados se puede observar (Fig.2) que la actividad para el caso de un buen contacto catalizador-hollín (muestra impregnada) no es mejor que la de un buen catalizador con un peor contacto catalizador-hollín (mezcla mecánica). Por ejemplo, para el caso de K/La₂O₃, la mezcla mecánica tiene mejor actividad que el K impregnado en el hollín. Pero a su vez éste último presenta mejor actividad que el K/SiO₂ en mezcla mecánica con el hollín (mal catalizador con mal contacto). Esto indica que si bien el contacto catalizador-hollín es muy importante en la actividad, la dificultad de lograr un buen catalizador depositado en el hollín hace que la actividad de una mezcla mecánica de un catalizador adecuadamente diseñado con el hollín, sea mejor que la actividad lograda con un catalizador de baja actividad depositado sobre el hollín. Esto se debe, a que existe un efecto sinérgico entre las especies que componen el catalizador, siendo necesario una interacción entre las mismas para optimizar el comportamiento catalítico. Esta interacción no es posible de lograr al depositar los componentes en el hollín, mas aún teniendo en cuenta que en una aplicación real, los precursores del catalizador deberían estar disueltos en el combustible, y quedar depositados en las partículas luego de la combustión, por lo que no hay posibilidades de regular la forma en la que los componentes quedan depositados.

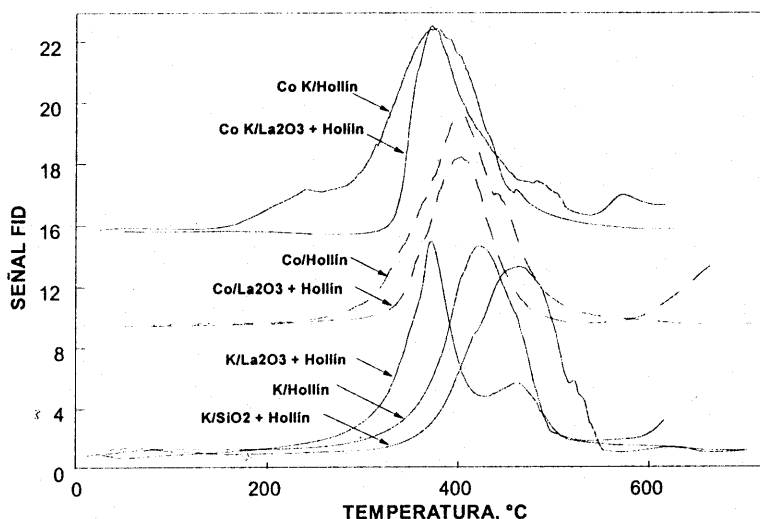


Fig.2 Perfiles de OTP. Comparación entre la actividad del catalizador impregnado y el mezclado mecánicamente con el hollín.

Para evaluar la interacción de los catalizadores con el CO₂, se inyectan pulsos de CO₂ a distintas temperaturas. Se observa que no solo los catalizadores que contienen potasio interaccionan con el CO₂, sino que también el La₂O₃ lo hace, produciéndose una distorsión del pico de CO₂. Esto ocurre a temperaturas cercanas a las de reacción, entre 400 y 500°C, lo que indica una fuerte interacción del CO₂ con estos componentes, y una subsecuente desorción. El agregado de K al catalizador de Co mejora la interacción con el CO₂, lo que se observa como un pico mas pequeño de CO₂ a la salida del reactor. En estos catalizadores dicha interacción es debida en gran parte al La₂O₃ (hecho que no se da en los otros soportes estudiados) que está aportando un camino de reacción similar al que aporta el K en el MgO o CeO₂ (Fig. 3), con formación de un compuesto intermedio tipo carbonato. Tanto el MgO como el CeO₂, sin K no muestran interacción con el CO₂, lo que sí ocurre en el La₂O₃.

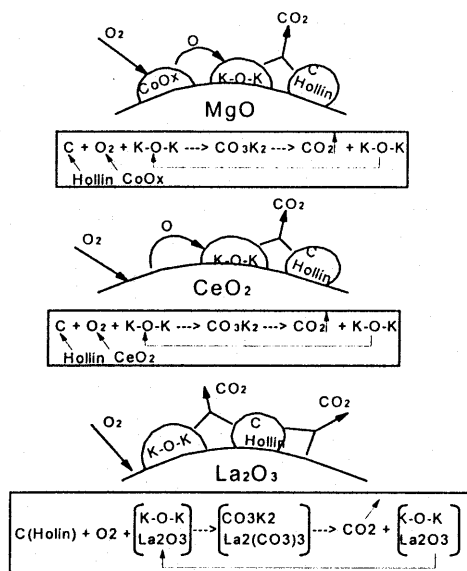


Fig.3. Esquematización de los mecanismos de reacción de los distintos soportes

Por este motivo el catalizador K/La₂O₃ es muy activo, no requiriendo la presencia del Co₃O₄, que aporta la propiedad redox. Por este motivo también, es que no se observa una correlación directa entre reducibilidad y actividad. En el esquema presentado en la Fig. 3 se resumen los mecanismos de reacción en cada uno de los soportes estudiados. El suministro de oxígeno para la reacción es también una etapa importante en el mecanismo. En el caso del CeO₂ el soporte provee este oxígeno a través del mecanismo redox. En los catalizadores con Co, el óxido de este metal es quien provee el oxígeno. La formación de compuestos intermediarios tipo carbonato parecería ser muy importante en el mecanismo de reacción, como ha sido previamente propuesto (Querini et al, 1997; Querini et al, 1999).

Con el objeto de eliminar simultáneamente el hollín y el NO, se prepararon catalizadores conteniendo Ba. Previamente se ha reportado (Mahzoul et al 1999) que catalizadores conteniendo Pt y BaO son buenas trampas del NO, formando nitratos que luego descomponen. Este mecanismo es similar al propuesto arriba para el CO₂ formando carbonatos, que descomponen a la temperatura de reacción. Se prepararon catalizadores de Ba soportado en La₂O₃ y en CeO₂. Se varió el contenido de Ba entre 10 y 22%, y el de potasio entre 4.5 y 7%. Al aumentar el contenido de Ba en los catalizadores Ba/CeO₂, se observa una leve mejora en la actividad. No obstante, estos catalizadores son menos activos que los mostrados en la Figura 1. El máximo en el perfil de OTP se encuentra cerca de 480°C para el Ba(10)/CeO₂ (no mostrado), y en 430°C para el Ba(22)/CeO₂ (Figura 4). Es decir que si bien el Ba presenta un efecto catalítico positivo para el quemado del hollín, este efecto no es muy marcado. Al agregar potasio a estos catalizadores, se observa un aumento de actividad. El catalizador Ba(22),K(7)/CeO₂ calcinado a 400°C, presenta una actividad similar a los mejores catalizadores mostrados en la Figura 1. En la Figura 4 se

muestran los perfiles de OTP para los catalizadores Ba(22); Ba(22),K(4.5); y Ba(22),K(7), todos soportados en CeO₂ y calcinados a 400°C.

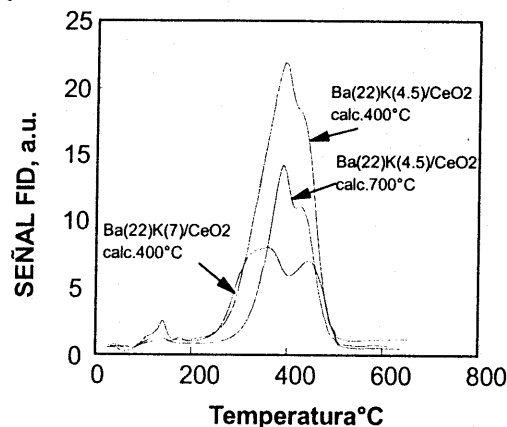


Figura 4: Perfiles de OTP, catalizadores de Ba,K/CeO₂.

La Figura 5 muestra resultados de pulsos de CO₂, realizados cada 10 segundos a 500°C sobre los catalizadores Ba(22) y Ba(22),K(7). La modulación de la señal en este último caso es mucho mayor, lo que indica que en el caso del catalizador de Ba(22)/CeO₂ prácticamente no existe interacción con el CO₂, y al no existir el camino de formación de carbonatos intermedios el catalizador presenta baja actividad. Un aspecto interesante de estos sólidos es que presentan una muy buena estabilidad, superior a la del K(4.5)/CeO₂. Luego de un calentamiento a 700°C, los sólidos conteniendo Ba(22),K(4,5)/CeO₂ muestran la misma actividad medida por OTP. Por otro lado, pulsos de CO₂ realizados en el material Ba(22),K(7)/CeO₂ antes y después de un calentamiento a 700°C, indican que no se produce una alteración importante en la disponibilidad y estructura del K. En el caso del K(4.5)/CeO₂ la interacción del catalizador con el CO₂ se ve mas afectada por este tratamiento térmico.

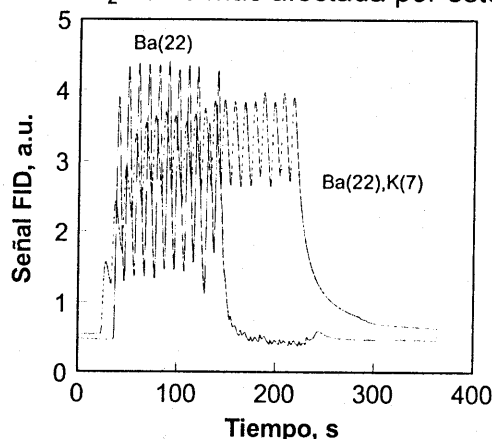


Figura 5: Pulsos de CO₂ a 500°C

En la Figura 6 se muestran experimentos de quemado isotérmico de hollín utilizando Co,K/La₂O₃ en presencia de NO, donde se ha variado el contenido de éste, y también la temperatura y la concentración de O₂. Se observa que el aumento de la concentración de NO incrementa notablemente la velocidad de la reacción. Algo similar ocurre con el oxígeno, observándose que cuando la alimentación consiste en 0% de O₂ y 1 % de NO en He, la conversión de hollín a CO₂ es muy baja. Esto es debido a la formación de NO₂, el cual reacciona con el hollín. La reacción de NO con las partículas carbonosas transcurre a una velocidad mucho menor.

En presencia de 0.5% de NO, y 6%O₂, no se observó efecto catalítico del Ba. Probablemente se deba a que como fuera reportado (Mahzoul et al, 1999), el efecto del Ba para actuar como trampa para el NO. Se está estudiando en estos materiales la actividad en presencia de NO a menores contenidos de O₂.

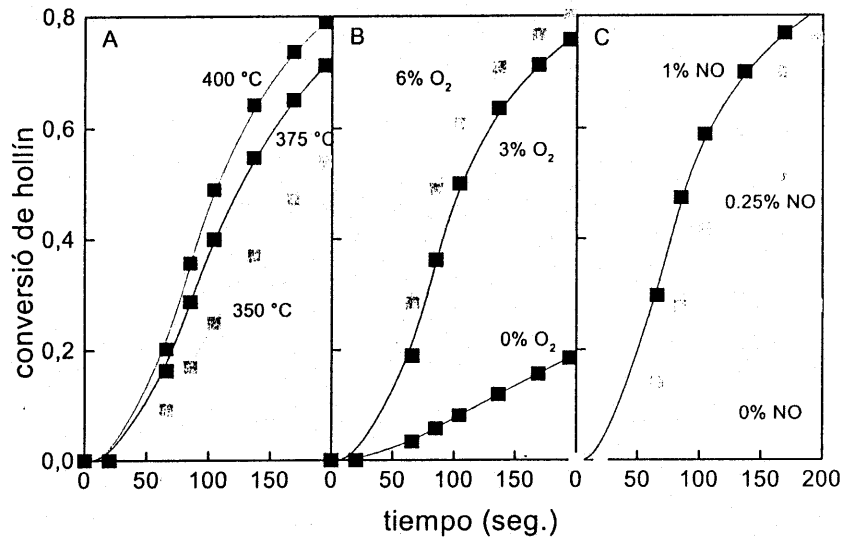


Figura.6: Efecto de la temperatura y de la concentración de NO y O₂ sobre la concentración de hollín. Catalizador: Co,K/La₂O₃. (A) NO (1 %), O₂ (6%). (B) 400°C, NO(1%). (C) 400°C, O₂(6%).

4. Conclusiones

El soporte juega un papel importante en la reacción de combustión de hollín. El La₂O₃ contribuye aportando una vía de reacción a través de la formación de intermediarios de tipo carbonatos, que descomponen a la temperatura de reacción, en forma similar al efecto introducido por el potasio en todos los catalizadores. El CeO₂ por otro lado, aporta el oxígeno necesario para que el mecanismo redox tenga lugar. El agregado de Co al catalizador soportado en La₂O₃, para aportar la vía redox, conduce a una pérdida de estabilidad térmica como consecuencia de la formación de un óxido con estructura tipo perovskita.

En el mecanismo de reacción, el contacto entre el catalizador y el hollín es esencial. No obstante en este trabajo mostramos que solo es posible lograr un muy buen contacto entre alguna de las fases activas y el hollín, o entre varias de ellas y el hollín, pero no es posible lograr el efecto sinérgico que se obtiene cuando un catalizador es adecuadamente formulado. Esto significa, que la opción de usar aditivos en el combustible para generar la función activa en la partícula de hollín, no necesariamente es la mejor opción.

El Ba presenta una pequeña actividad catalítica para el quemado del hollín. Sin embargo parece aumentar la estabilidad térmica de los catalizadores. Estos resultados son promisorios, en cuanto la estabilidad de estos materiales a tratamientos a altas temperaturas es esencial para poder ser aplicados comercialmente.

5. Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero del CONICET y de la Universidad Nacional del Litoral (programa CAID).

6. Referencias

- Querini, C., Ulla, M.A., Requejo, F., Soria, J., Sedrán, U., Miró, E., Appl. Catal. B: Environmental 11(1997)237.
- Querini, C., Cornaglia, L., Ulla, M.A., Miró, E., Appl. Catal. B: Environmental 20(1999)165.
- Mahzoul, H., Brilhac, J.F., Gilot, P., Applied Catalysis B: Environmental 20 (1999) 47.
- Miró, E.E., Ravelli, F., Ulla, M.A., Cornaglia, L.M., Querini, C.A., Catalysis today, 53(4)(1999)631