

ESTUDIO DE CATALIZADORES K/CeO₂-ZrO₂/CORDIERITA EN LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN

Francisco Sposito, Claudia Neyertz*, Eduardo Miró y Carlos Querini

INCAPE - Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Santiago del Estero 2654, (3000)
Santa Fe, Argentina

*cneyertz@fiq.unl.edu.ar

Introducción

La combinación de filtros y catalizadores de oxidación es uno de los métodos más efectivos para el tratamiento de la emisión de hollín en los motores diesel. El CeO₂ es un buen catalizador para la combustión de hollín por acelerar la reacción de éste con el O₂. La incorporación de ZrO₂ en CeO₂ aumentaría la capacidad catalítica por mejorar la reducibilidad de Ce⁴⁺ [1]. Sin embargo, estos catalizadores sólo han sido estudiados en polvo para esta reacción. Hasta ahora existen pocos resultados en bibliografía respecto a la combustión de hollín sobre catalizadores de K/CeZr soportados en cordierita. En este trabajo se estudia el catalizador K/Ce_{1-x}Zr_xO₂/cordierita en la combustión de hollín y se compara con un catalizador K/CeO₂/cordierita con similar concentración de K. Los catalizadores fueron estudiados mediante varios ciclos sucesivos de deposición de hollín y posterior reacción, y caracterizados por difracción de rayos X (DRX) y microscopía óptica.

Experimental

Se utilizó como soporte catalítico un filtro de cordierita (Corning) cortado en secciones de 4x3 canales y 1 cm de longitud. El Ce_{0.65}Zr_{0.35}O₂ se preparó por método sol-gel modificado con una solución acuosa de Ce(NO₃)₃ y una solución de Zr(OC₃H₇)₄ (al 70 % en propanol) disuelto en 20ml de alcohol isopropílico [2]. El óxido obtenido se calcinó 3h a 700°C. El Ce_{0.65}Zr_{0.35}O₂ (CeZr) obtenido y el CeO₂ (Aldrich) se depositaron sobre la cordierita por inmersión en suspensiones acuosas y posteriormente se calcinaron 1 h a 700 °C. El K se depositó por inmersión en solución de KNO₃ y se calcinó a 400 °C por 2 h. Las concentraciones depositadas se determinaron por diferencia gravimétrica. La estabilidad mecánica de las muestras se estudió por baño ultrasónico en inmersión de acetona durante 1h. La actividad se analizó por oxidación a temperatura programada (TPO) en un reactor tubular con una corriente de 4 % de O₂ en N₂ a 40 ml/min y una velocidad de calentamiento de 12 °/min. En todos los casos, se depositó 1 mg de hollín sobre los catalizadores estructurados de 200 mg. Los catalizadores se caracterizaron por DRX y microscopía óptica.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan las concentraciones nominales de las muestras. Una vez fijado el CeO₂ o CeZr a la cordierita, se estudió su adherencia y se observó una pérdida en peso total de 4 y 20 % respectivamente. Estos resultados indican la mayor estabilidad mecánica del catalizador CeO₂/cordierita.

La actividad de los catalizadores se expresa en tabla como temperaturas a 50 % de conversión (T_{50%}) para la primer y la decima reacción de combustión de hollín. En las muestras K/CeZr/cordierita, se analizó el efecto de la concentración de potasio. Una

elevada concentración de K en M1 favorece la reacción con respecto a M2, debido a que mejoraría el contacto hollín-catalizador. Cuando se comparan en reacción catalizadores con similar concentración de potasio pero soportados sobre CeZr y CeO₂, se observa que M3 es de mayor actividad que M2 para el primer TPO, con 448 y 497 °C de T_{50%} respectivamente (Tabla 1, Figura 1). Este comportamiento se mantiene después de 10 ciclos, dando T_{50%} de 472 y 505 °C para M3 y M2 respectivamente. La mayor actividad de CeO₂ respecto a CeZr soportados también se observa cuando se comparan las muestras sin K (M4 y M5) para el primer y décimo TPO. En estos catalizadores se determina una activación después de varios ciclos de reacción. Cabe destacar que M4 y M5 presentan actividades similares a la combustión de hollín sobre la cordierita (Mb) para el primer TPO. La actividad de Mb podría deberse a la presencia de MgO₂ en la cordierita.

Tabla 1. Composición de los catalizadores, resultados de su actividad y caracterización.

muestra	óxido	CeO ₂ o CeZr (g)	K/óxido (p/p)	D (nm)	T _{50%} (°C)	
					1 ^{er} TPO	10 ^{mo} TPO
M1	CeZr	0.0137	0.63	22 ^a	436	414
M2	CeZr	0.0073	0.063	20 ^a	497	505
M3	CeO ₂	0.0153	0.05	21 ^a	448	472
M4	CeZr	0.0111	--	21 ^a	546	515
M5	CeO ₂	0.0154	--	30 ^a	521	483
CeZr	polvo	--	--	10 ^b	417	--
CeO ₂	polvo	--	--	43 ^b	529	--
Mb	--	--	--	--	517	--

D, tamaño de partícula determinado por ecuación de Scherrer para: ^(a) catalizadores después de 10 ciclos de reacción y ^(b) muestras frescas.

El comportamiento de los catalizadores soportados de CeO₂ y CeZr, con y sin K, discrepa con el encontrado en la bibliografía [1, 3]. En la misma, los catalizadores de CeZr tienen mayor actividad que los de CeO₂ debido al aumento de la capacidad redox. Sin embargo, los resultados presentados en bibliografía corresponden a catalizadores en polvo. Para verificar el comportamiento de los óxidos de nuestro trabajo, se estudió la combustión de hollín sobre CeO₂ y CeZr sin soportar y en contacto íntimo con hollín. Los resultados obtenidos (Tabla 1) muestran un comportamiento similar al presentado en la bibliografía, con una T_{50%} de 417 y 529 °C para CeZr y CeO₂ respectivamente. En consecuencia, se puede considerar que la diferencia obtenida en los resultados de actividad para las muestras en polvo respecto a las soportadas se debería a una disminución del contacto con el hollín. No se descarta la penetración en los canales de cordierita del CeZr durante la fijación, disminuyendo así la capacidad de contacto con el hollín.

La caracterización por DRX confirma la formación del óxido mixto CeZr. Los tamaños de cristal obtenidos por ecuación de Scherrer para los polvos frescos y los catalizadores después de 10 ciclos de TPO se presentan en la tabla. El menor tamaño de partícula para el polvo de CeZr respecto a CeO₂ podría corroborar la menor actividad por inserción en los poros de la cordierita. Sin embargo, se considera ampliar el estudio de las muestras de CeO₂/cordierita y CeZr/cordierita por microscopía SEM.

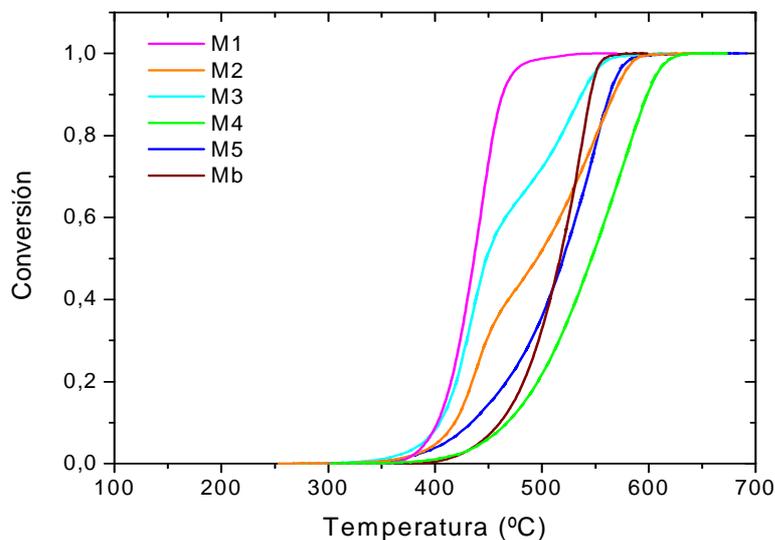


Figura 1. Primer TPO de las distintas muestras

Conclusiones

Este estudio determina una mejor actividad de los catalizadores K/CeO₂/cordierita respecto a K/CeZr/cordierita para similares concentraciones de potasio. Es decir, los resultados promisorios obtenidos en catalizador en polvo no se repiten para muestras sobre soporte, al menos con este método de preparación de CeZr e impregnación sobre la cordierita. Se considera profundizar el estudio de estos catalizadores con microscopía SEM y XPS.

Referencias

- [1] Atribak, I., Bueno-López, A., y García-García, A. *Catal. Commun.*, 9 (2008) 250.
- [2] Rossignol, S., Madier, Y., y Duprez, D. *Catal Today*, 50 (1999) 261.
- [3] Wu, X., Liu, D., Li, K., Li, J., y Weng D. *Catal. Commun.*, 8 (2007) 1274.