

CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE SEPIOLITA PARA PREPARAR FILTROS DE PARTÍCULAS DE HOLLÍN-DIESEL.

Tuler, Fernando E.^{*}, Milt, Viviana G., Banús Ezequiel D., Miró, Eduardo E.

¹*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL – CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina.*

*ftuler@fiq.unl.edu.ar

Introducción

Los motores diesel son ampliamente utilizados debido a su durabilidad, confiabilidad y economía de combustible. No obstante, los gases de escape de estos motores contienen concentraciones elevadas de partículas (hollín) y de óxidos de nitrógeno [1,2]. El modo más eficiente de eliminar dichos contaminantes consiste en el empleo de filtros, que posean buena resistencia mecánica y térmica y baja pérdida de carga. La deposición de un catalizador sobre su superficie permite la auto-regeneración del mismo [3].

Los filtros utilizados más frecuentemente son monolitos de cordierita. En este trabajo se plantea la preparación de catalizadores de Co, Ba y K depositados sobre una arcilla natural, sepiolita ($\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), apuntando a la conformación de filtros masivos de este material [4].

Experimental

Se prepararon los catalizadores de sepiolita en polvo depositando los metales catalíticos por humedad incipiente y a su vez, la incorporación se realizó por impregnaciones sucesivas o por coimpregnación. La primera consiste en agregar gota a gota la solución (con volumen exacto para llenar los poros del soporte) con la sal de cada metal. En cada paso intermedio se deja secar en estufa a 130°C para poder volver a impregnar el próximo metal, así la secuencia fue: primero $\text{Co}(\text{Ac})_2$, luego $\text{Ba}(\text{Ac})_2$ y finalmente KNO_3 .

Para la coimpregnación se preparó una solución con las mismas sales y un volumen de agua igual al doble del volumen de poros del soporte, debido a la saturación de las sales si se usase un volumen igual al de los poros. En la etapa intermedia de saturación se secó en estufa a 130°C y se volvió a impregnar. Finalmente los polvos fueron calcinados a 400°C y 600°C.

Caracterización de catalizadores: se analizaron por DRX los catalizadores calcinados para determinar los distintos compuestos cristalinos formados. Se utilizó un equipo Shimadzu XD-D1 con monocromador, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$, desde $2\theta = 5$ a 80° , barriendo a $1^\circ/\text{min}$.

Los espectros Raman se registraron con un espectrómetro de LabRam (Horiba-Jobin Yvon) acoplado a un microscopio Olympus confocal. La longitud de onda de excitación era en todos los casos 532,13nm (Spectra Physics láser de iones de Argón). La potencia del láser fue fijada en 30 mW.

Para evaluar el desempeño catalítico de los polvos se estudió la actividad para la combustión de hollín de los diferentes catalizadores en atmósfera de O_2 (diluido en He) y $\text{O}_2 + \text{NO}$ (diluidos en He), donde el hollín se mezcló con los catalizadores tanto en forma íntima (tight contact) como débil (loose contact).

Resultados y Discusión

Los DRX de los polvos calcinados a 400°C presentan las siguientes fases: la sepiolita muestra todas las señales de esta estructura, correspondientes al anhídrido junto con otras señales de distintos óxidos que acompañan esta arcilla natural [5]. Con el agregado de Co Ba y K, tanto en forma sucesiva como coimpregnada aparecen las fases cristalinas del Co_3O_4 , BaCO_3 y KNO_3 .

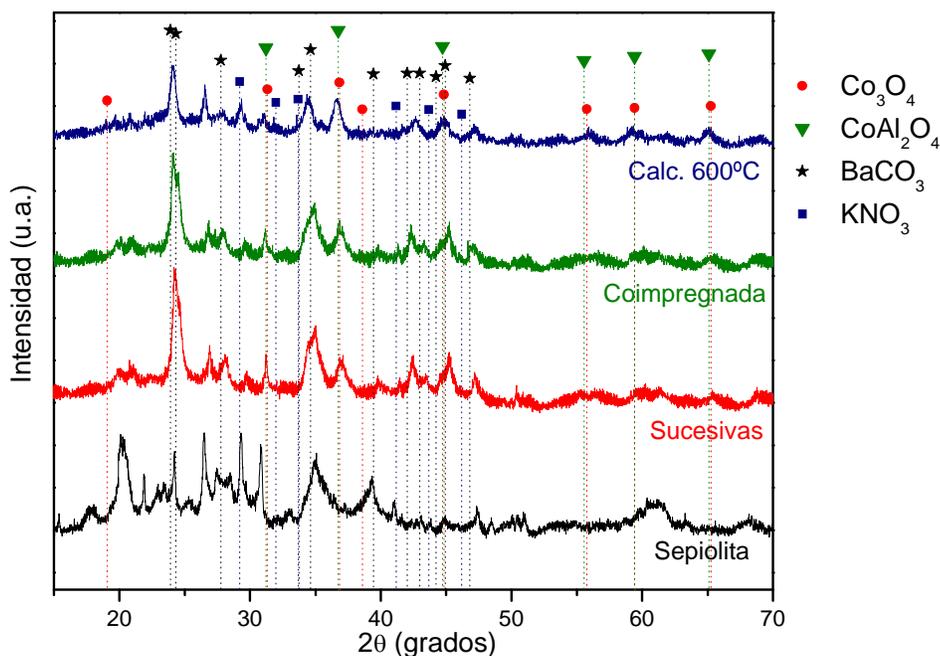


Figura 1. DRX de Sepiolita, Co,Ba,K/Sepiolita Sucesivas, Co,Ba,K/Sepiolita Coimpregnadas y Co,Ba,K/Sepiolita Coimpregnadas calcinada a 600°C.

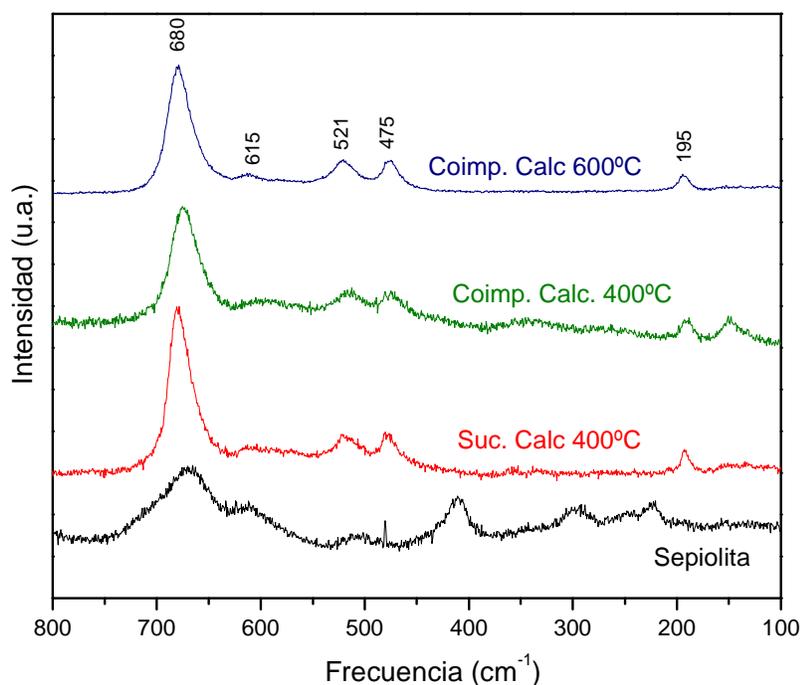


Figura 2. Espectroscopía de Laser Raman

Para detectar posibles interacciones entre el Co y el Al, a levada temperatura, la muestra calcinada a 600°C se analizó mediante espectroscopia Raman, puesto que por DRX no se puede distinguir entre las señales correspondientes a Co_3O_4 y CoAl_2O_4 .

Como se observa en la figura 2 no existen diferencias entre los espectros correspondientes a las muestras preparadas por impregnación sucesiva o coimpregnadas, calcinadas a 400°C. Tampoco se observa diferencia al calentar la muestra a 600°C. En todos los casos se observan las señales características de Co_3O_4 (680, 615, 521, 475 cm^{-1}). Si bien estas señales coinciden en frecuencia con las correspondientes a CoAl_2O_4 , esta espinela debería además mostrar las señales a 753 y 412 cm^{-1} , por lo que mediante esta técnica se descarta la presencia de este óxido mixto en las muestras estudiadas [5].

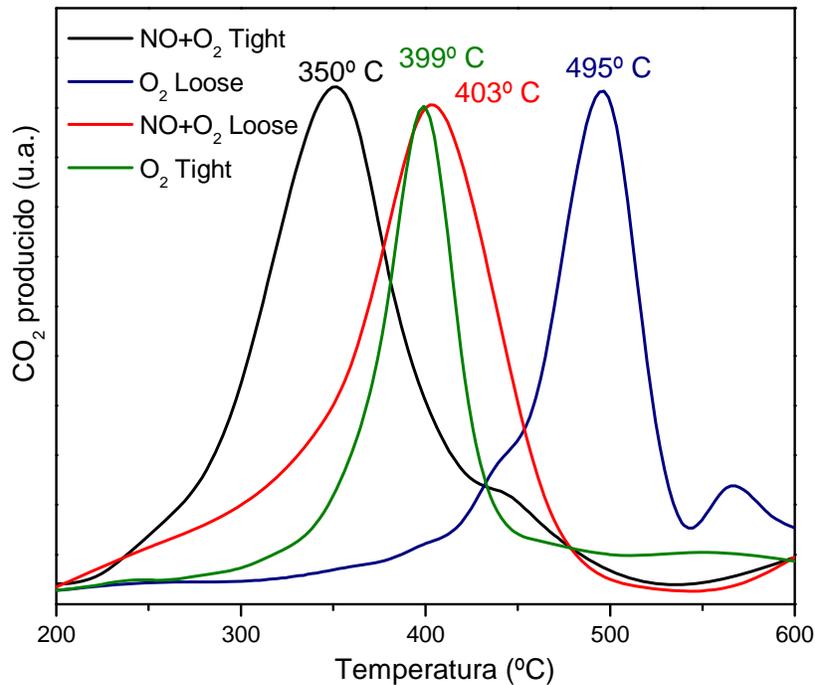


Figura 3. Evaluación catalítica de Co,Ba,K/Sepiolita coimpregnada calcinadas a 400 °C.

De las figuras 3 y 4 se observa que para un contacto íntimo no existe una diferencia significativa en la temperatura a la cual se produce la máxima velocidad de combustión del hollín, lo que sugiere que ambos métodos de impregnación son efectivos, además de la excelente eficiencia catalítica, teniendo en cuenta que la temperatura de combustión de hollín sin catalizador es de ~ 550°C. Al presentar la coimpregnación un paso de secado menos, se decidió continuar con este método para la síntesis de los futuros catalizadores en polvo. Se puede ver una diferencia en temperaturas de máxima combustión de hollín para el contacto débil, lo cual puede ser atribuido a la no homogeneidad de la mezcla hollín-catalizador.

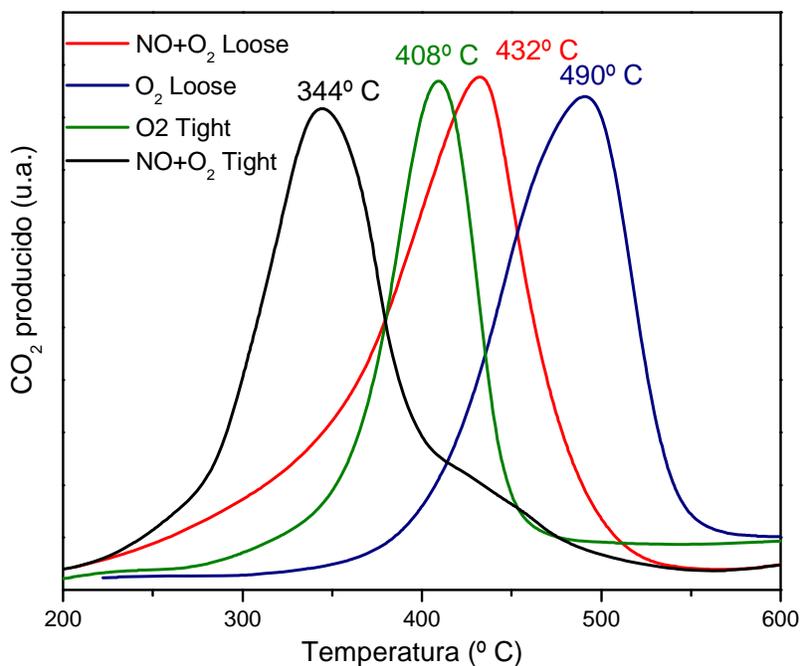


Figura 4. Evaluación catalítica de Co,Ba,K/Sepiolita sucesivas calcinadas a 400 °C.

Los resultados de evaluación catalítica para el sistema Co,Ba,K/Sepiolita coimpregnada y calcinada a 600°C (Figura 5) muestran un pequeño aumento en la temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín. Esto podría ser atribuido a la formación de la espinela CoAl_2O_4 . Aunque esta estructura no se pudo detectar por DRX ni por Raman, el ensayo catalítico indicaría su presencia.

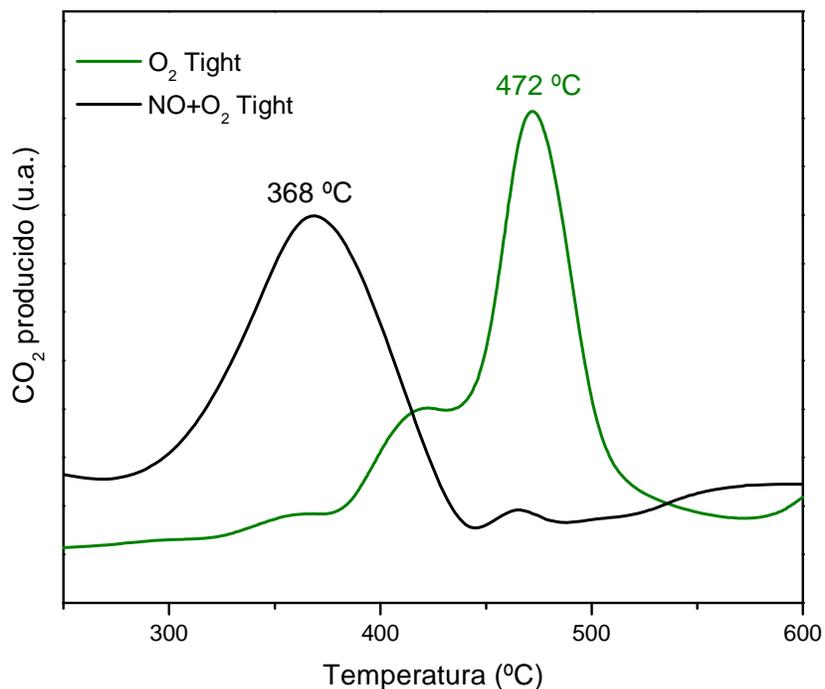


Figura 5. Evaluación catalítica de Co,Ba,K/Sepiolita coimpregnadas calcinadas a 600°C.

Conclusiones

Los sistemas catalíticos preparados resultaron activos y estables para la reacción de combustión de hollín, mostrando temperaturas de máxima velocidad de quemado próximas a las temperaturas de salidas de los gases de escapes de los motores Diesel. La actividad catalítica del sistema estaría asociada a la fase Co_3O_4 .

Referencias

- [1] M.V. Twigg, Catal. Today 163 (2011) 33.
- [2] D. Fino, Sci. Technol. Adv. Mater. 8 (2007) 93.
- [3] E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, V.G. Milt, Appl. Catal. A: General 393 (2011) 9.
- [4] V. Milt, E. Banús, E. Miró, M. Yates, J. Martín, S. Rasmussen, P. Ávila, Chem. Eng. Journal 157 (2010) 530.
- [5] B. Jongsomjit, J.G. Goorwin Jr., Catal. Today 77 (2002) 191.