

## PREPARACION, CARACTERIZACION DE HIDROTALCITAS Mg/Al, DOPADAS CON NITRATO DE Li, K, Cs y SU ACTIVIDAD EN LA COMBUSTION DE SOOT

Nora Comelli<sup>a</sup>, Lucía Ruiz<sup>a</sup>, Nora Merino<sup>a</sup>, Alfredo Carrascull<sup>a</sup>, Ileana Lick<sup>b</sup>, y Marta Ponzi<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>INTEQUI (CONICET-UNSL. Villa Mercedes, San Luis, Argentina.

<sup>b</sup>CINDECA, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

[mponzi@fices.unsl.edu.ar](mailto:mponzi@fices.unsl.edu.ar)

### Resumen

Se sintetizó una hidrotalcita con una relación molar  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  de 3/1, la cual fue calcinada a 600°C y 900°C para obtener los óxidos mixtos de Mg y Al. Los sólidos calcinados fueron dopados con nitratos alcalinos de Li, K y Cs y su actividad catalítica se probó en la reacción de combustión de material particulado. Todos estos compuestos presentaron actividad catalítica y los mejores resultados se obtuvieron con las hidrotalcitas promovidas con nitrato de Cs calcinados a 900°C que son las que presentan la mayor cantidad de nitratos libres en superficie

### INTRODUCCIÓN

En algunos procesos donde la combustión de hidrocarburos o coque es incompleta (motores diesel, procesamiento de coque) se generan partículas de carbón. Cuando el tamaño de las partículas es muy pequeño, éstas contaminan el aire y son riesgosas para la salud fundamentalmente generando enfermedades en las vías respiratorias. Este es un problema que se presenta en todos los centros urbanos donde se emplean vehículos con motores diesel y es particularmente significativo en nuestro país porque no existe legislación exigente, vinculada con los niveles de partículas de carbón permitidos en el aire.

El material particulado se produce como un subproducto no deseado en muchos sistemas de combustión, en particular en las emisiones de motores diesel. Este material particulado es contaminante y debe ser eliminado, una de las formas de eliminación es a través de la combustión catalítica o mediante la adsorción sobre filtros especiales que luego son regenerados mediante una limpieza del filtro.

Las emisiones de motores diesel son una mezcla compleja de compuestos en fase gaseosa y en partículas sólidas. Los componentes gaseosos son: dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno, agua, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y numerosos hidrocarburos de bajo peso molecular. Entre los compuestos gaseosos con relevancia toxicológica se encuentran: los aldehídos (formaldehído y acetaldehído) benceno, 1-3 butadieno, hidrocarburos poli aromáticos (PAHs) y nitro-PAHs).

Las partículas presentes en las emisiones están constituidas por un centro de carbono elemental con hidrocarburos poli aromáticos adsorbidos. El mayor énfasis en las regulaciones ambientales ha conducido al desarrollo de métodos de eliminación de contaminantes, entre los que se encuentra la oxidación catalítica.

Existen numerosos estudios de formulaciones capaces de disminuir la temperatura de combustión del material particulado desde altas temperaturas (aproximadamente 600°C) hasta temperaturas que se encuentran en los gases del caño de escape.

Las distintas hipótesis mecanísticas propuestas se basan en las siguientes propiedades del catalizador, capacidad de almacenar oxígeno, aumentar el contacto entre el material particulado (sólido) y el catalizador (sólido), presentar función redox.

Asimismo, este tipo de materiales deben cumplir con la necesidad de ser estables y activos en atmósferas similares a las presentes en el caño de escape.

Los catalizadores que contienen compuestos de metales alcalinos (potasio, litio, sodio, cesio) son particularmente activos, siendo el potasio el elemento más estudiado del grupo I.

Las hidrotalcitas tienen aplicación en la remoción catalítica de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> [1,2] y en la remoción simultánea de NO<sub>x</sub> y material particulado [3]. La combustión de material particulado necesita temperaturas elevadas. Quitar simultáneamente material particulado y NO<sub>x</sub> en la región de baja temperatura de trabajo del caño de escape de un motor de combustión interna (entre 200°C y 400°C) todavía resulta una tarea difícil. De modo que explorar catalizadores para la combustión de material particulado y almacenamiento de NO<sub>x</sub> es de gran interés y altamente necesario.

El propósito de este trabajo es sintetizar compuestos tipo hidrotalcita calcinados a dos temperaturas diferentes (600°C y 900°C) e impregnados con nitratos de metales alcalinos para ser probados como catalizadores en la combustión de material particulado. El trabajo está focalizado en el efecto del agregado de nitratos alcalinos a un compuesto tipo hidrotalcita y analizar su comportamiento en la combustión de material particulado.

## EXPERIMENTAL

### *Preparación del catalizador*

La hidrotalcita fue preparada con una relación molar 3/1 (Mg<sup>+2</sup>/Al<sup>+3</sup>) por coprecipitación mediante la adición gota a gota, de una solución básica (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH) a la solución que contiene los nitratos de los metales, manteniendo agitación vigorosa, pH constante (9,5-10), y temperatura constante de 70°C [4]. El precipitado obtenido se mantuvo bajo agitación a 70°C durante 30 minutos se lo dejó en reposo a temperatura ambiente por 3 horas y posteriormente se lavó hasta pH 7 y se secó a 110°C por 12 horas.

Los precursores obtenidos fueron calcinados a dos temperaturas diferentes 600°C y 900°C durante 4 hs. De ahora en adelante los compuestos serán indicados como HTMgAl y los calcinados HTMgAl600 y HTMgAl900, respectivamente.

Los catalizadores promovidos con litio, potasio y cesio fueron preparados por impregnación a humedad incipiente usando nitratos de los metales, manteniendo la concentración de ión nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) en 6 %. Los compuestos tipo hidrotalcita y promovidos con nitratos de metales alcalinos fueron calcinados a 500°C durante 4 horas, obteniéndose los siguientes catalizadores HTMgAl600Li, HTMgAl600K, HTMgAl600Cs correspondientes a los precursores calcinados a 600°C y HTMgAl900Li, HTMgAl900K, HTMgAl900Cs, obtenidos a partir de los precursores calcinados a 900°C.

### *Medidas de Actividad.*

Los ensayos de actividad de los catalizadores en la reacción de combustión del material particulado fueron realizadas en una termobalanza con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con un flujo de aire de 40 cc/min y 20 cc/min de nitrógeno. Para realizar los experimentos catalíticos, el material particulado y el catalizador, en una relación de 1/10, fueron cuidadosamente molidos en un mortero de ágata antes de ser introducidos en el reactor. La pérdida de peso y la temperatura fueron registradas en función del tiempo. La derivada de la curva (DTGA) fue obtenida a partir de la información de la pérdida de peso en función del

tiempo, y a partir de esta curva se determino la temperatura donde se produce la máxima velocidad de combustión ( $T_{max}$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Medidas de Actividad

En la Tabla 1 se presentan los valores de temperatura inicial ( $T_i$ ) y de máxima velocidad de combustión ( $T_{max}$ ) correspondiente al quemado del material particulado en presencia de aire para las hidrotalcitas calcinadas y promovidas a 600 °C y 900°C. También se muestran valores de  $\Delta T$  correspondientes a la diferencia de  $T_{max}$  correspondiente al material particulado sin catalizar y catalizado. Como puede apreciarse la HTMgAl calcinada a 600°C presenta muy baja actividad y produce una disminución en la temperatura de máxima velocidad de combustión, respecto a material particulado de solo 38°C, mientras que cuando es calcinada a 900°C, la disminución asciende a 60°C.

Al promoverse la HTMgAl con metales alcalinos se observa una marcada disminución en la temperatura de máxima velocidad de combustión del material particulado con respecto a la obtenida en la reacción sin catalizar, en el orden de 120°C a 205°C. La menor temperatura de máxima velocidad de combustión corresponde a la hidrotalcita impregnada con la sal de nitrato de cesio a partir del precursor a 900°C, (HTMgAl900Cs) cuyo valor es 406°C.

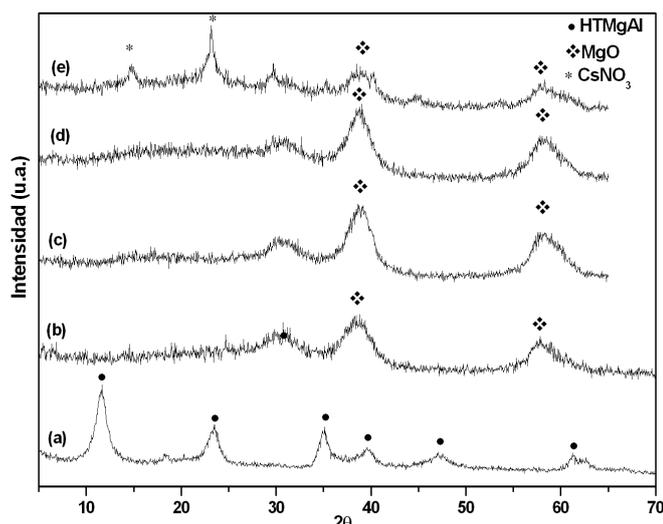
**Tabla 1:** Resultados de los ensayos catalíticos en termobalanza.

Catalizador	$T_{calcinación}$ (°C)	$T_i$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
Material particulado	-	439	612	701	0
HTMgAl600	600	427	574	664	38
HTMgAl600Li		407	492	556	120
HTMgAl600K		370	435	504	177
HTMgAl600Cs		313	418	484	194
HTMgAl900	900	415	552	700	60
HTMgAl900Li		405	470	535	130
HTMgAl900K		325	417	486	195
HTMgAl900Cs		313	406	480	206

La hidrotalcita calcinadas a 900°C y promovidas con los nitratos alcalinos presentan  $T_{max}$  menores, en comparación a aquellas que se obtuvieron cuando el precursor se calcino a 600 °C.

### Caracterización de los Catalizadores

El difractograma del compuesto tipo hidrotalcita, HTMgAl600, presenta señales correspondientes al óxido de magnesio (Periclase) mientras que en el compuesto tipo hidrotalcita HTMgAl900 se observó la formación del óxido mixto tipo espinelas. El compuesto tipo hidrotalcita, HTMgAl600 promovido con  $Cs(NO_3)$  presenta señales asignadas a la sal alcalina de cesio con sus picos característicos en  $2\theta$ : 28,8° y 19,8°. En las hidrotalcitas promovidas con  $KNO_3$  y  $LiNO_3$  las señales correspondientes a los nitratos cristalinos no están presentes ( Figura 1).



**Figura 1.** Difracción de Rayos X: (a) HTMgAl; (b) HTMgAl600; (c) HTMgAl600Li; (d) HTMgAl600K; (e) HTMgAl600Cs

Estos resultados indican que al impregnar el soporte con el nitrato de cesio, esta sal queda soportada en forma de cristales bien definidos. La ausencia de señales de estructuras cristalinas de  $\text{LiNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  puede deberse a que estas sales no se encuentran como fases cristalinas con un tamaño adecuado para ser observado por DRX y/o que parte de la sal se descompone en sus respectivos óxidos, encontrándose estos de manera muy dispersa en la superficie de las hidrotalcitas. Lo mismo se observó en los catalizadores obtenidos a partir de la hidrotalcita calcinada a  $900^\circ\text{C}$ .

Las propiedades texturales, superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volumen ( $V_p$ ) y radio de poro ( $r_p$ ) de la hidrotalcita calcinada a  $600^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$  y las dopadas con las sales alcalinas se muestran en la Tabla 2. Se observa un incremento en la superficie específica cuando es calcinada a  $600^\circ\text{C}$ , este incremento se atribuye a que el sistema esta más desordenado a esta temperatura de calcinación que antes de la calcinación, lo que concuerda con los resultados de Rayos X. La incorporación de los metales alcalinos no provoca un impacto considerable en los valores de volumen y radio medio de poro los cuales permanecen sin grandes diferencias.

**Tabla 2: Propiedades texturales de los compuestos tipo hidrotalcitas**

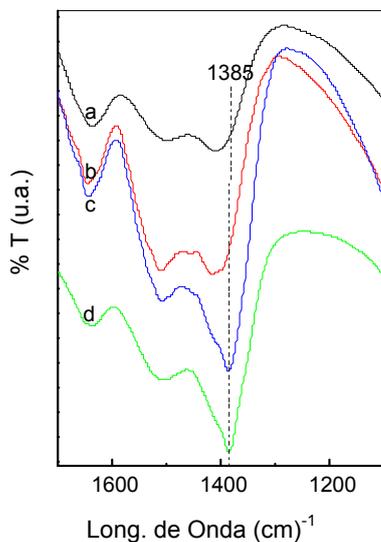
Composición formal	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{mLg}^{-1}$ )	$r_p$ (Å)
HTMgAl	160	--	--
HTMgAl600	269	0,277	46,1
HTMgAl600Li	240	0,331	50,8
HTMgAl600K	257	0,328	46,8
HTMgAl600Cs	199	0,249	47,5
HTMgAl900	123	0,128	47,5
HTMgAl900Li	136	0,137	43,9
HTMgAl900K	135	0,150	46,9
HTMgAl900Cs	112	0,119	43,6

Cuando la hidrotalcita es calcinada a  $900^\circ\text{C}$  el área disminuye marcadamente debido a la formación de espinelas [1]. La superficie específica de las hidrotalcitas promovidas con  $\text{LiNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  calcinados a  $900^\circ\text{C}$  se mantiene casi constante, mientras que cuando se promueve con  $\text{CsNO}_3$  se observa una marcada

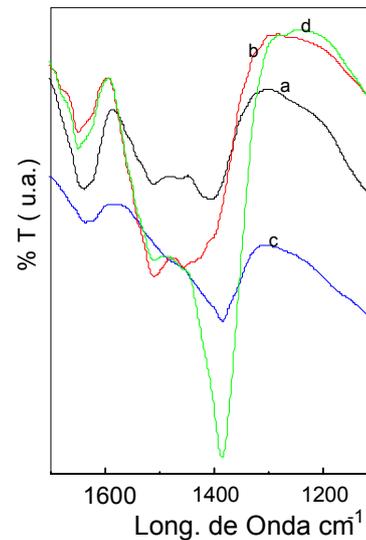
disminución. Desde estudios de Rayos X se concluye que hay mayor cristalinidad en la HTMgAl900Cs, lo cual constituye un sistema más ordenado, un comportamiento similar se observó en las hidrotalcitas calcinadas a 600°C y promovidas. Los valores de radio de poro están en el límite entre los microporos y los mesoporos, ya que esta última región comprende poros de 2 a 50 nm.

Los estudios de espectroscopia de infrarrojo son útiles para identificar los aniones presentes en los compuestos tipo hidrotalcitas. En la preparación de las hidrotalcitas se usan nitratos de metales alcalinos y carbonato de potasio como precipitante. Cuando los nitratos se encuentran libres se observa la vibración de estiramiento N-O antisimétrico ( $1385\text{ cm}^{-1}$ ) que es representada por la banda más intensa y las señales originadas por las deformaciones angulares O-N-O ubicadas entre  $770\text{--}715\text{ cm}^{-1}$  y  $850\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  que son más débiles. Cuando el nitrato se encuentra coordinado, ya sea como monodentado o como bidentado, se observan señales de estiramiento de  $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

Los espectros correspondientes a la hidrotalcita calcinada a 600°C, y las muestras de HTMgAl600 promovidas con las  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{CsNO}_3$ , se muestran en la Figura 2. La señal que se observa en  $1630\text{ cm}^{-1}$  corresponde al agua. En los espectros de HTMgAl600 promovidas con  $\text{KNO}_3$  y  $\text{CsNO}_3$  (curva c y curva d) se evidencia una banda de absorción a  $1385\text{ cm}^{-1}$  asignada al estiramiento antisimétrico de la especie nitrato libre. Mientras que en la curva a y curva b, se observa una señal en  $1415\text{ cm}^{-1}$  que podría ser asignada a la presencia de carbonato. En el caso de la HTMgAl600 promovida con  $\text{LiNO}_3$  no se observa señal de nitrato por espectroscopia de infrarrojo. Los modos de estiramiento de los nitratos coordinados con el soporte se solapan con señales de la HTMgAl en  $1415\text{ cm}^{-1}$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ .



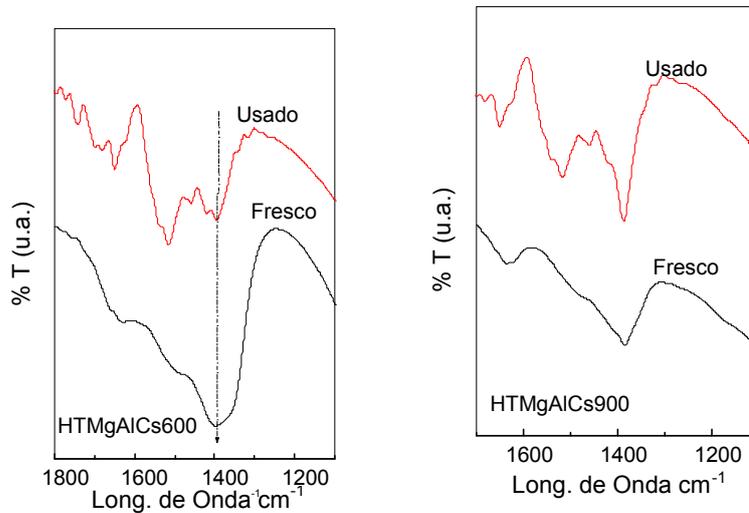
**Figura 2:** Espectros FTIR de la Hidrotalcita y la hidrotalcita dopada con sales alcalinas. (a) HTMgAl600; (b) HTMgAl600Li; (c) HTMgAl600K; (d) HTMgAl600Cs.



**Figura 3:** Espectros FTIR de la Hidrotalcita y la hidrotalcita dopada con sales alcalinas. (a) HTMgAl900; (b) HTMgAl900Li; (c) HTMgAl900K; (d) HTMgAl900Cs.

En la Figura 3 correspondiente a la hidrotalcita calcinadas a 900°C y promovidas se observa un comportamiento similar al presentado en la hidrotalcita calcinadas a 600°C y promovidas.

En la Figura 3 se muestran los FTIR de los catalizadores calcinados y promovidos con Cs a 600 °C y 900°C junto con los correspondientes luego de ser usados en la reacción de combustión de material particulado.



**Figura 3:** Espectros de FTIR de los Catalizadores Frescos y Usados en la reacción de combustión.

Observándose la señal de los nitratos libres con mayor intensidad en el HTMgAl900Cs después que ha sido usado en la reacción de combustión de material particulado.

### CONCLUSIONES

Los compuestos tipo hidrotalcita dopadas con las sales alcalinas, estudiadas en este trabajo, presentan buena actividad para la combustión de material particulado en el rango de temperatura de trabajo del caño de escape de un motor de combustión interna.

Los resultados de las medidas de actividad, mostraron que los compuestos tipo hidrotalcita dopados con la sal alcalina nitrato de cesio es la que mejor actividad presenta. Logrando una  $T_{max}$  de 406°C para la hidrotalcita calcinada a 900°C y promovida con  $CsNO_3$ . Esta mayor actividad podría atribuirse a la presencia de iones nitratos libres, los cuales fueron observados por FTIR, y al carácter electropositivo del catión.

**Palabras claves:** hidrotalcitas, nitratos alcalinos, combustión de soot,  $NO_x$ .

**AGRADECIMIENTOS:** CONICET, UNSL, UNLP, ANPCYT y a la Dra. Esther Ponzi por la colaboración prestada en la discusión de los resultados

### REFERENCIAS:

- [1] J.Perez-Ramirez, J.Overeijnder, F. Kapteijn, J. Mouling. Appl. Catal. B:Environmental 23 (1999)59-72.
- [2] M. Sanchez-Cantu, L. M. Peez-Diaz, A. M. Maubert, J.S. Valente, Catal. Today 150 (2010) 332-339.
- [3] Z. Wang, Z. Jiang, W. Shangguan. Cat. Comm. 8 (2007) 1659-1664. [8] Qian Li, Ming Meng, Zhi-Qiang Zou, Xin-Gang Li, Yu-Qing Zha. Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 366-372
- [4] Z. Zhang, Z. Mou, P. Yu, Y. Zhang, X. Ni. Cat, Comm. 8 (2007) 1621-1624.