

## ELIMINACION CATALITICA DE MATERIAL PARTICULADO DE EMISIONES DIESEL. EFECTO DEL ENVENENAMIENTO DE LOS CATALIZADORES CON SO<sub>2</sub>

Sandra. Mosconi<sup>a</sup>, Ileana. D. Lick<sup>b</sup>, Marta I. Ponzi<sup>a</sup> y Esther. N. Ponzi<sup>b</sup>

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

<sup>(b)</sup> CINDECA (CONICET-UNLP), La Plata, Buenos Aires, Argentina.

*ilick@quimica.unlp.edu.ar; smosconi@fices.unsl.edu.ar*

### Resumen

En este trabajo se estudia el efecto de tratamientos "ex situ" con compuestos de azufre en catalizadores de nitratos alcalinos y óxidos de cobre que son utilizados en la reacción de combustión catalítica de material particulado proveniente de motores Diesel. Se prepararon, caracterizaron y probaron los siguientes catalizadores: NaNO<sub>3</sub> - CuOx/soposte, NaNO<sub>3</sub>/soposte y CuOx/soposte (soposte: ZrO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>). Los catalizadores frescos que contienen nitrato de sodio en su composición presentan alta actividad y son capaces de disminuir la temperatura de la máxima velocidad de quemado (T<sub>max</sub>) del soot a valores muy bajos ubicados entre 390 y 404°C las cuales son aproximadamente 200°C mas bajas que la temperatura obtenida en el proceso sin catalizar (610°C). Los catalizadores envenenados evidencian una resistencia muy buena frente a los tratamientos con óxidos de azufre Tomando en cuenta los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización (FTIR y DRX) se observa únicamente una incipiente formación de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en los catalizadores. Dicha formación es más evidente en los catalizadores soportados sobre ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

### Introducción

El material particulado (soot) proveniente de emisiones diesel se puede considerar como un contaminante peligroso que puede ser eliminado mediante el uso de filtros catalíticos de oxidación. Existen numerosos sistemas catalíticos que se han reportado como activos para la reacción de combustión de material particulado entre ellos los catalizadores que contienen sales de metales alcalinos en su formulación [1-8].

Las emisiones diesel además de material particulado contienen en su composición óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, agua, hidrocarburos y óxido de azufre (SO<sub>2</sub>). El nivel de emisión actual de SO<sub>2</sub> es de aproximadamente 10-100 ppm con combustibles que contienen alrededor de 500 ppm de azufre en su formulación, si bien se espera que estos niveles de emisor bajen acorde a la reducción del contenido de azufre en los combustibles [9-10].

Existen pocos trabajos en la literatura tendientes a mostrar el efecto de tratamientos con SO<sub>2</sub> en la actividad, utilizados en la combustión de material particulado y muchos de los trabajos muestran que los compuestos sulfurados forman compuestos en el catalizador que tienden a desactivarlos [11-16]. Este fenómeno de desactivación depende de la concentración de SO<sub>2</sub> y de la composición de la mezcla de gases desactivantes del catalizador.

En el presente trabajo se estudia la influencia del soporte en la actividad y resistencia al envenenamiento de catalizadores de cobre y nitrato de sodio soportados sobre óxidos (zirconio, zirconio-ceria) utilizados en la reacción de combustión catalítica de material particulado.

## Experimental

### *Preparación y caracterización de catalizadores*

Los catalizadores fueron preparados usando como soporte  $ZrO_2$  y un óxido mixto  $ZrO_2-CeO_2$ .

El óxido de zirconio fue obtenido por hidrólisis de oxiclورو de zirconio,  $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$  (Fluka), con hidróxido de amonio (Tetrahedron 28 %) a  $pH = 10$ . El gel obtenido fue lavado hasta que no se identificó la presencia del ión cloruro en el agua de lavado, por último el material fue secado a  $100^\circ C$  durante 24 h. El resultado de esta síntesis es un óxido de zirconio hidratado,  $ZrO_2 \cdot n H_2O$ , que en las etapas posteriores de preparación del catalizador (calcinación) perderá sus aguas de hidratación para dar  $ZrO_2$ .

El soporte que contiene  $ZrO_2$  y  $CeO_2$  se prepara con el método descrito en el párrafo anterior con una variante, al medio de hidrólisis del oxiclورو de zirconio se le añade la cantidad necesaria de  $Ce(NO_3)_4$  para alcanzar un soporte con una relación Zr:Ce de 9:1. En esta síntesis se preparan óxidos hidratados de zirconio y cerio.

Para preparar los catalizadores, se utilizó el método de humedad incipiente impregnando los óxidos hidratados con soluciones acuosas de nitrato de sodio y/o nitrato de cobre. De esta manera se prepararon catalizadores de nitrato de sodio soportado ( $NaNO_3(10)/soporte$ ), cobre soportado ( $Cu(5)/soporte$ ) y catalizadores de cobre y nitrato de sodio ( $NaNO_3(10)-Cu(5)/soporte$ ). Los valores indicados entre paréntesis en la denominación de los catalizadores son los porcentajes de las especies soportadas (Cu y/o  $NaNO_3$ ) expresados en gramos de cobre o gramos de ion nitrato por 100 g de catalizador. Los materiales obtenidos por impregnación del soporte y posterior secado en estufa a  $80^\circ C$  durante 24 h se denominan precursores. Para obtener los catalizadores los precursores fueron calcinados a  $600^\circ C$  durante 2h.

En la nomenclatura de los catalizadores aparece la fórmula de los soportes sin hidratar: óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) y óxido mixto de zirconio y cerio ( $ZrO_2-CeO_2$ ).

La estructura cristalina de los catalizadores fue evaluada mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo Rigaku, modelo D-Max III C, lámpara de cobre  $K\alpha$ , filtro de Níquel 30 Kv y 20 mA.

La presencia de iones nitratos en los catalizadores fue analizada mediante espectroscopia FTIR utilizando un espectrofotómetro Spectrum RX1 Perkin Elmer.

### *Envenenamiento con $SO_2$*

Los catalizadores fueron envenenados utilizando un reactor de lecho fijo calefaccionado eléctricamente, con una alimentación conteniendo dióxido de azufre ( $SO_2$ ), provisto con una línea para la entrada de este gas ( $SO_2$ ). En las experiencias de envenenamiento se utilizó una masa de 100 mg, una corriente de 30 mL/min conteniendo 100 ppm de  $SO_2$ . El tratamiento con  $SO_2$  se realizó durante 2 h a la temperatura de  $600^\circ C$ . Los catalizadores envenenados con ( $SO_2$ ) se denominan:  $NaNO_3(10)/soporte(env)$ ,  $Cu(5)/soporte(env)$  y  $NaNO_3(10)-Cu(5)/soporte(env)$ . Asimismo, a los catalizadores sin envenenar se los denomina con frescos.

### *Medidas de actividad*

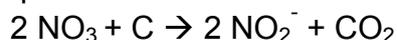
La combustión del material particulado fue realizada en una termobalanza marca Shimadzu, modelo DTG-60 utilizando una velocidad de calentamiento de  $10^\circ C/min$  y una corriente de aire/ $N_2$  (2:1). Para realizar las experiencias de actividad el material particulado modelizado cuyo componente mayoritario es carbón (Printex-U,

Degussa) y el catalizador, en una relación 1/10, fueron cuidadosamente molidos en un mortero de ágata antes de ser introducidos en el reactor (tight contact).

La pérdida de peso y la temperatura se registraron en función del tiempo. De la información de pérdida de peso en función del tiempo se obtuvo la curva de la derivada (DTGA) y a partir de ella la temperatura a la cual se inicia la combustión, y así también la temperatura donde la velocidad de combustión es máxima.

## Resultados y discusión

Los catalizadores frescos y envenenados fueron utilizados en la reacción de combustión de material particulado. Las experiencias de quemado se realizaron en una termobalanza siguiendo la pérdida de masa de material particulado el cual se transforma en óxidos de carbono. De la curva de pérdida de masa se obtiene la derivada en función del tiempo y la temperatura que corresponde a una derivada nula se denomina Tmax. Esta temperatura es la temperatura que corresponde a la máxima velocidad de quemado. En la **Tabla 1** se presentan las Tmax de la combustión de material particulado en presencia y ausencia de catalizadores. Al realizar la combustión del material particulado sin catalizador se obtiene una Tmax de 610°C. En presencia de los catalizadores esta temperatura disminuye considerablemente. El catalizador Cu(5) / ZrO<sub>2</sub> resulta ser el menos activo de esta serie con una Tmax de 447°C. El catalizador NaNO<sub>3</sub>(10) / ZrO<sub>2</sub> presenta su Tmax a 397° y el agregado de cobre sobre este catalizador genera un ligero aumento de la actividad. La buena actividad de los catalizadores que contienen nitratos en su composición se asocia con algunas características presentes en estos catalizadores las cuales son necesarias para un buen comportamiento catalítico entre ellas: contienen fases que funden a baja temperatura, contienen elementos electropositivos y presentan características redox. En los nitratos alcalinos soportados el efecto redox lo aporta el anión nitrito según la siguiente reacción:



Luego el ion nitrito se oxida a nitrate con oxígeno para cerrar el ciclo catalítico.

La presencia de óxidos de cobre con sus características redox es necesaria para incrementar la selectividad de la oxidación de carbón hacia CO<sub>2</sub>.

Los catalizadores que contienen NaNO<sub>3</sub> preparados sobre el soporte modificado (ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>), presentan buena actividad. En esta serie el agregado de cobre sobre el catalizador NaNO<sub>3</sub>(10) / ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> genera una leve disminución de la Tmax (14°C). Si comparamos las Tmax de combustión de los catalizadores Cu(5)-NaNO<sub>3</sub>(10)/ZrO<sub>2</sub> y Cu(5)- NaNO<sub>3</sub>(10)/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> vemos que la actividad es prácticamente igual. El agregado de CeO<sub>2</sub> no genera un aumento de la actividad.

**Tabla 1.** Tmax de combustión obtenida con los catalizadores frescos y envenenados en la combustión de soot

Material particulado	Tmax °C	
	Fresco	Envenenado
Material particulado	610	
<i>Catalizadores</i>	Fresco	Envenenado
Cu(5) / ZrO <sub>2</sub>	447	515
NaNO <sub>3</sub> (10) / ZrO <sub>2</sub>	397	390
Cu(5) -NaNO <sub>3</sub> (10) / ZrO <sub>2</sub>	388	391
Cu(5) / ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	498	502
NaNO <sub>3</sub> (10) / ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	404	404
Cu(5) -NaNO <sub>3</sub> (10) / ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	390	400

En esta tabla también se presentan las Tmax obtenidas en los ensayos de combustión del material particulado cuando se utilizaron los catalizadores ya envenenados con 100 ppm de azufre a 600°C durante 2 horas.

Se puede observar claramente que los catalizadores continúan teniendo buena actividad, ya que la reacción de combustión ocurre en todos ellos a menor temperatura que en la reacción sin catalizar.

El catalizador de cobre, que presenta baja actividad cuando está fresco, presenta un pequeño grado de desactivación. En cambio los catalizadores que contienen sodio en su composición prácticamente no se envenenan, mostrando un incremento de la temperatura de máxima velocidad de quemado menor a 10°C

Con la técnica de espectroscopía FTIR se analizó la presencia de bandas de absorción características de especies nitratos libres y coordinados con el soporte.

Los iones nitrato libres pueden presentar los siguientes modos de absorción de energía en el espectro Infrarrojo:

- absorción en la región 1500-1300  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la vibración de estiramiento N-O antisimétrico (1385  $\text{cm}^{-1}$  en el nitrato libre), la cual puede considerarse como la banda más intensa.

- absorción a 1070-1010  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la vibración de estiramiento N-O simétrico. Este modo de vibración es inactivo en IR para iones libres y activo en Raman. En IR puede activarse si el nitrato se encuentra coordinado con el soporte (mono o bidentado) y con ello también se observa un corrimiento y un desdoblamiento de la banda del estiramiento antisimétrico. Por ejemplo si el nitrato se encuentra monodentado se puede observar un desplazamiento hacia mayor número de ondas en el espectro (1400-1500  $\text{cm}^{-1}$ ), respecto al nitrato libre y un desdoblamiento de la banda.

- las señales debidas a las deformaciones angulares O-N-O ubicadas a 770-715 y 850-800  $\text{cm}^{-1}$ .

En la **Figura 1 A** se observan los espectros del catalizador  $\text{NaNO}_3(10)/\text{ZrO}_2$  y  $\text{Cu}(5)-\text{NaNO}_3(10)/\text{ZrO}_2$  frescos y envenenados. Los espectros obtenidos muestran claramente que los catalizadores que contienen nitrato de sodio en su formulación presentan las bandas del modo de estiramiento N-O antisimétrico típico de los iones nitrato libre (1385  $\text{cm}^{-1}$ ) y la banda del modo de deformación angular O-N-O antisimétrico ubicado a 840  $\text{cm}^{-1}$ . Estos resultados revelan la presencia de iones nitratos libres en los catalizadores.

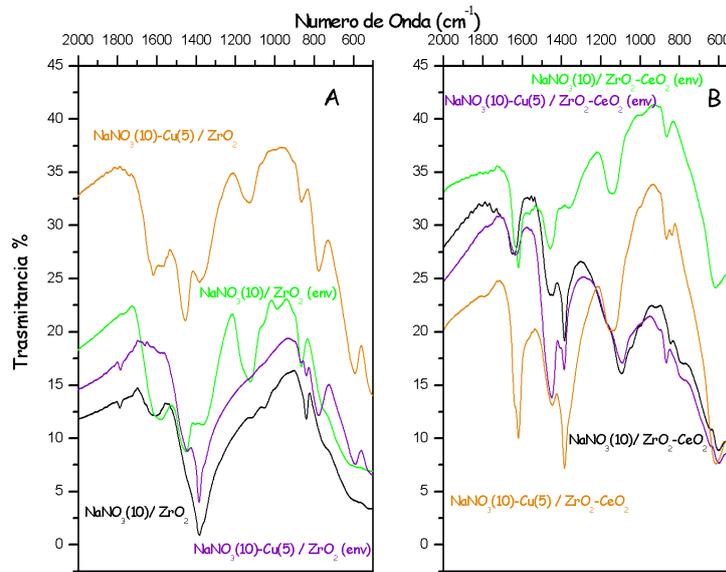
Además se puede observar que en el catalizador que tiene Cu y Na en su formulación contiene la banda asociada a la presencia de especies nitrato coordinadas con el soporte ubicada a 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

En los catalizadores envenenados con  $\text{SO}_2$  se produce una disminución de las bandas del modo de estiramiento N-O antisimétrico típico de los iones nitrato libre (1385  $\text{cm}^{-1}$ ) y se intensifican la banda asociada a la presencia de especies nitrato coordinadas con el soporte ubicadas a 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

Las principales frecuencias del ión sulfato también pueden ser observadas con esta técnica y están a 1200-1040  $\text{cm}^{-1}$  (estiramiento S-O antisimétrico), 1030-960  $\text{cm}^{-1}$  (estiramiento S-O simétrico) y las bandas de las deformaciones angulares 680-570  $\text{cm}^{-1}$  y a aproximadamente 451  $\text{cm}^{-1}$ .

En los catalizadores envenenados se observa una banda en la zona de los 1100  $\text{cm}^{-1}$  que se puede atribuir a la presencia de iones sulfato, específicamente al modo de estiramiento antisimétrico del enlace S-O, por lo que puede sugerirse que las especies  $\text{NaNO}_3$  libres disminuyen para dar lugar a una incipiente formación de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

En la **Figura 1 B** se presentan los espectros de los catalizador  $\text{NaNO}_3(10)/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  y  $\text{Cu}(5)\text{-NaNO}_3(10)/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  frescos y envenenados.



**Figura 1:**(A) Espectros FTIR del catalizador  $\text{NaNO}_3(10)/\text{ZrO}_2$  y  $\text{Cu}(5)\text{-NaNO}_3(10)/\text{ZrO}_2$  fresco y envenenado y (B) FTIR del catalizador  $\text{NaNO}_3(10)/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  y  $\text{Cu}(5)\text{-NaNO}_3(10)/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  fresco y envenenado

Estos espectros muestran que los catalizadores frescos soportados sobre  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  presentan también las bandas del modo de estiramiento N-O antisimétrico típico de los iones nitrato libre ( $1385\text{ cm}^{-1}$ ) y la banda del modo de deformación angular O-N-O antisimétrico ubicado a  $840\text{ cm}^{-1}$ . Y a diferencia de los catalizadores frescos soportados sobre  $\text{ZrO}_2$ , los catalizadores frescos soportados sobre  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ , presentan la banda asociada a la presencia de especies nitrato coordinadas con el soporte ubicadas a  $1400\text{ cm}^{-1}$  con mayor intensidad, las mismas siguen estando cuando los catalizadores son envenenados.

También en estos catalizadores luego de ser envenenados se observa una banda en la zona de los  $1100\text{ cm}^{-1}$  que se puede atribuir a la presencia de iones sulfato, específicamente al modo de estiramiento antisimétrico del enlace S-O.

Por otro lado, podemos decir que los soportes,  $\text{ZrO}_2$  y la  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ , presentan estructura tetragonal según resultados de DRX y que los catalizadores tratados con óxidos de azufre no presentan líneas de difracción de DRX de cristales  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### Conclusiones

La temperatura de la máxima velocidad de combustión de los catalizadores que contienen nitrato de sodio es menor que la de los catalizadores de cobre, esta diferencia en el comportamiento puede estar asociada, entre otros factores, por el efecto de mojado de la superficie catalítica que tienen los catalizadores de nitratos alcalinos permitiendo un mejor contacto soot-catalizador y al efecto de la presencia del ion nitrato el que puede participar en un ciclo de óxido reducción nitrato/nitrito utilizando al carbón como agente reductor.

Los catalizadores soportados con  $\text{ZrO}_2$  presentan mejor actividad que los respectivos catalizadores preparados  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ . Resulta evidente que el agregado

de  $\text{CeO}_2$  no conduce a un aumento de la actividad catalítica y este hecho se puede atribuir a una menor disponibilidad de las especies nitrato en este soporte.

Los catalizadores siguen presentando buena actividad luego de ser envenenados, y continúan teniendo en su composición especies nitratos coordinadas con el soporte, que presentan actividad catalítica. La temperatura de la máxima velocidad de combustión de estos catalizadores solo aumenta en  $10^\circ\text{C}$  aprox, lo que indicaría una muy buena resistencia al envenenamiento en condiciones severas.

**Palabras claves:** material particulado, combustión, soot,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$

**Agradecimientos:** Los autores agradecemos el apoyo económico recibido de UNLP, UNSL, CONICET y ANpCyT.

**Referencias:**

- [1] S. Yuan, P. Mériaudeau, V. Perrichon, 1994, *Catalytic combustion of diesel soot particles on copper catalysts supported on  $\text{TiO}_2$ . Effect of potassium promoter on the activity.* Applied Catalysis B: 3, 319-333
- [2] John P.A. Neeft, Michiel Makkee, Jacob A. Moulijn. 1996 *Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study.* Applied Catalysis B: Environmental 8 57-78
- [3] Wang S., Haynes B., 2003, *Catalytic combustion of soot on metal oxides and their supported metal chlorides.* Catal. Comm., 4, 591-596.
- [4] Sullivan J.A., Keane O., Maguire L. 2005, *The influence of  $\text{SO}_4^{2-}$  on the catalytic combustion of soot using  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}/\text{O}_2$  mixtures over Na-promoted  $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts.* Catal. Comm., 6, 472-475.
- [4] Cauda E., Mescia D., Fino D., Saracco G., Specchia V., 2005, *Diesel Particulate Filtration and Combustion in a Wall-Flow Trap Hosting a  $\text{LiCrO}_2$  Catalysts.* Ind. Eng. Chem. Res., 44, 9549-9555
- [6] Zhang Y., Zou X., Sui L. 2006, *The effects of potassium halides on catalytic activities of  $\text{CeO}_2$ -K based catalysts for diesel soot oxidation* Catal. Comm., 7, 855-859
- [7] Jiménez R., García X., Cellier C., Ruiz P., Gordon A. L. 2006, *Soot combustion with K/MgO as catalyst.* Appl. Catal. A, 297, 125-134.
- [8] Galdeano N.F, Carrascull A.L, Ponzi M.I., Lick I.D., Ponzi E.N. 2004, *Catalytic combustion of particulate matter. Catalysts of alkaline nitrates supported on hydrous zirconium.* Thermochem. Acta, 421, 117-121
- [9] J. Kaspar P. Fornasiero N. Hickey, 2003 *Automotive catalytic converters: current status and some perspective.* Catalysis Today 77 419-449
- [10] G. Corro, 2002, *Sulfur impact on diesel emission control.* React. Kinet. Catal. Lett, 75 , 89-106
- [11] J. A. Sullivan, O. Keane, 2006 *The combustion of carbon particulates using  $\text{NO}/\text{O}_2$  mixtures: The influence of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_x$  trapping materials* Catalysis Today 114 340-345
- [12] J. A. Sullivan, O. Keane, L. Maguire. 2005, *The influence of  $\text{SO}_4^{2-}$  on the catalytic combustion of soot using  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}/\text{O}_2$  mixtures over Na-promoted  $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts.* Catal. Comm., 6, 472-475.
- [13] J. Oi-Uchisawa, S. Wang, T. Nanba, A. Ohi, A. Obuchi, 2003, *Improvement of Pt catalyst for soot oxidation using mixed oxide as a support.* Appl. Catal. B. 44, 207-215
- [14] M.A. Peralta, V.G.Milt, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, 2006, *Stability of Ba,K/ $\text{CeO}_2$  catalyst during diesel soot combustion :Effect of temperature, water, and sulfur dioxide.* Journal of Catalysis 242, 118-130.
- [15] S. M. Mosconi, I.D. Lick, A. Carrascull, M.I. Ponzi. 2007 *Catalytic combustion of diesel soot: Deactivation by  $\text{SO}_2$  of copper and potassium nitrate catalysts supported on alumina.* Catalysis Communications 8 1755-1758
- [16] Bueno-López and A. García-García.; 2005 *Influence of  $\text{SO}_2$  in the reduction of  $\text{NO}_x$  by potassium-containing coal-pellets.* Energy Fuels, 19, 94-100