

“DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA LA REMEDIACIÓN DEL MEDIOAMBIENTE A PARTIR DE SUSPENSIONES METÁLICAS ESTABLES SINTETIZADAS MEDIANTE PROTOCOLOS “VERDES”

Pietrasanta Ariana Milagros

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.

Área: Ingeniería

Sub-Área: Materiales

Grupo: Y

Palabras clave: Contaminación, Catalizadores, Ag/Cu.

INTRODUCCIÓN

El objeto de estudio de este proyecto de investigación es el análisis de diferentes catalizadores metálicos para la eliminación de contaminantes gaseosos. Los contaminantes en estudio fueron, los óxidos de nitrógeno (NO_x), provenientes de procesos de combustión tanto de fuentes móviles (parque automotor) como fijas (industrias).

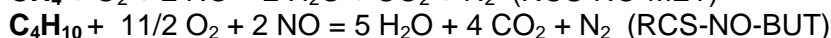
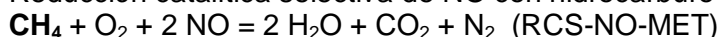
Los óxidos de nitrógeno son nocivos para la salud siendo el NO₂ el más tóxico, causando lesiones en las vías respiratorias y en los pulmones.

Además de sus efectos en la salud afectan al medio ambiente. Donde el óxido de nitrógeno se oxida fácilmente, en el vapor de agua de las nubes, formando ácido nítrico, principal constituyente de la lluvia ácida efectos citados por los autores Richard C. Flagan, John H. Seinfeld.

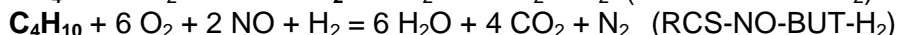
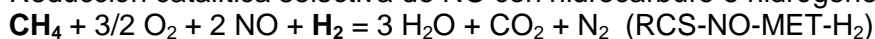
Robert J. Farrauto, Lucas Dorazio, C. H. Bartholomew remarcan la importancia de la aplicación de los métodos catalíticos a la hora de abordar la problemática de los gases invernadero y otros gases que comprometen el equilibrio de la atmósfera.

Reacciones

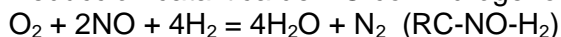
Reducción catalítica selectiva de NO con hidrocarburo (RCS-NO-HC)



Reducción catalítica selectiva de NO con hidrocarburo e hidrógeno (RCS-NO-HC-H₂)



Reducción catalítica de NO con hidrógeno (RC-NO-H₂)



Por otro lado apoyándonos en los estudios realizados por C. H. Bartholomew, Robert J. Farrauto en aplicaciones tecnológicas reales, es necesario soportar el material catalíticamente activo sobre soportes que resulten inertes, con alta resistencia mecánica y térmica. Estos soportes son de tipo panales de abeja o también llamados monolitos cerámicos y son los más adecuados ya que la pérdida de carga es muy baja

METODOLOGÍA

Caracterización

Se caracterizaron los catalizadores en polvo mediante ciclos de oxidación y reducción a temperatura programada (TPO-TPR), en un equipo Micromerith Autochem II 2920, los gases utilizados fueron O_2 e H_2 respectivamente.

Como referencia se utilizaron patrones de Ag_2O , Ag y CuO . También se prepararon las correspondientes muestras mecánicas, las cuales brindan información respecto a la interacción de las nanopartículas de Cu y Ag .

El estudio se realizó en ciclos 1º) TPO; 2º) TPR y 3º) TPO. En cada caso la rampa de calentamiento fue $10^\circ C/min$, desde temperatura ambiente hasta $400^\circ C$, la masa de catalizador fue 50 mg.

De la **Fig 1A** se deduce que inicialmente el catalizador $Ag/Cu:1/2$ se encuentra oxidado como la mezcla mecánica (**Fig 1A**), ya que no presenta un perfil de oxidación, en tanto el catalizador $Ag/Cu:1/1$ presenta los picos de oxidación característicos de Ag_2O (**Fig 3A**), se concluye que las partículas de Ag en el catalizador $Ag/Cu:1/1$ se encuentran como Ag_2O y que el Cu como CuO .

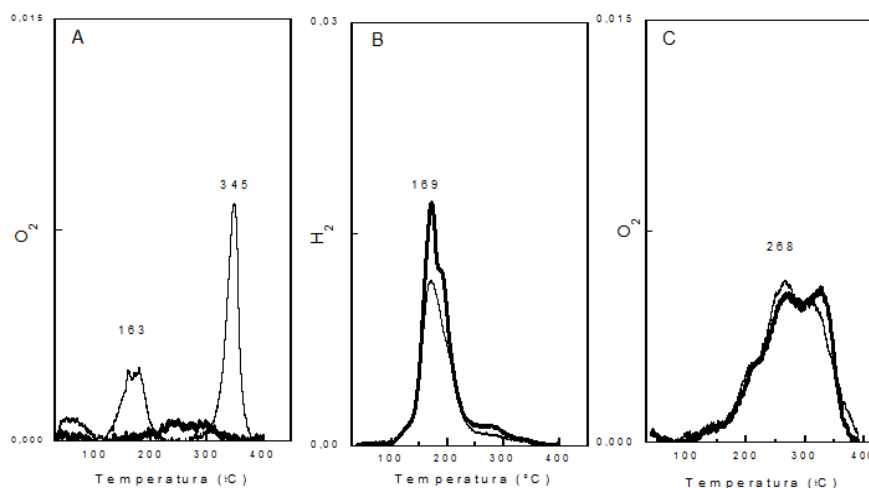


Figura 1: A) TPO, B) TRP, C) TPO. Catalizador $Ag/Cu:1/1$ polvo(---), Catalizador $Ag/Cu:1/2$ polvo(—)

Los perfiles de reducción registrados luego de los TPO muestran que ambos catalizadores presentan similar comportamiento de reducción con un pico en $169^\circ C$ (**Fig 1B**), comparando con los patrones (**Fig 3B**) el CuO presenta un pico similar pero a mayor temperatura ($242^\circ C$). Esta diferencia de temperatura se puede atribuir a la interacción entre las partículas de Ag y Cu que existe en el catalizador, lo que conduce a una mayor reducibilidad de las especies.

En tanto que el registro de la oxidación (**Fig 1C**) luego del TPR presentan un pico ancho del consumo de oxígeno en los que se insinúan dos picos a $268^\circ C$ y $350^\circ C$. Estos termogramas son similares a los obtenidos en la mezcla mecánica (**Fig 2C**) y en el patrón CuO (**Fig 3C**), sugiriendo que los catalizadores luego de los tratamientos térmicos se comportan como CuO masivo, probablemente las nanopartículas de Ag quedan ocluidas dentro de las partículas de CuO e interactúan con estas modificando las temperaturas máximas de reducción.

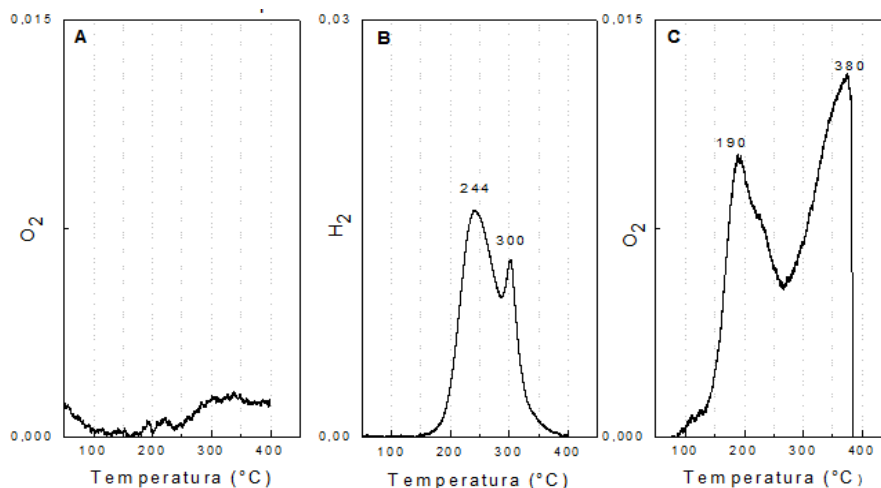


Figura 2: A) TPO, B)TPR, C)TPO. Mezcla mecánica Ag/CuO:1/1

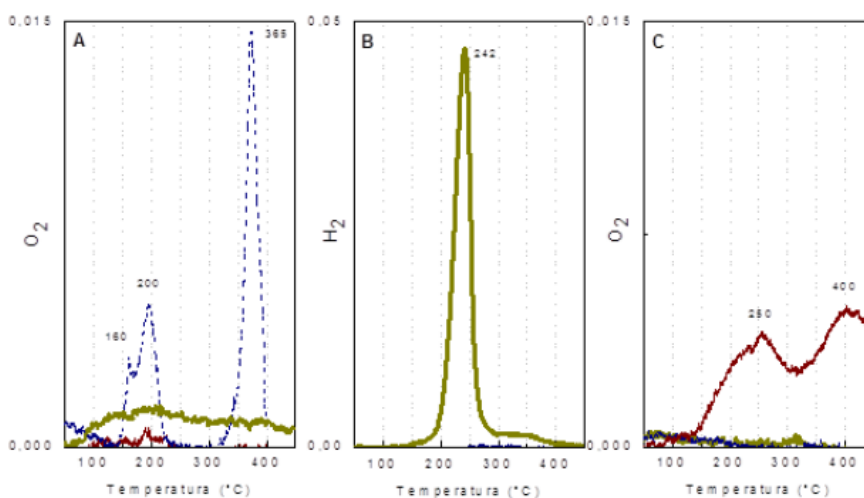


Figura 3: A) TPO, B) TPR, C) TPO. Patrones Ag (—), Ag₂O (---) y CuO (⋯)

Se puede concluir que los catalizadores presentan alta sensibilidad a los procesos de oxidación-reducción, por lo que podría plantearse como posible causa de desactivación o de baja actividad.

Ensayo de actividad catalítica

El equipo de evaluación catalítica se compone de un reactor de lecho fijo de cuarzo, en el cual el caudal total gaseoso se ajustó a fin de conseguir un GHSV (Gas hourly space velocity) de 10000 h^{-1} , se utiliza este valor ya que se aproxima a las condiciones reales de escape, con la finalidad de poder comparar las actividades catalíticas de los diferentes sólidos.

$$GHSV [h^{-1}] = \frac{(Q_t * \rho)}{M_{cat}}$$

Q_t (caudal total): 167 cc/min (Cat.polvo); 129 cc/min (monolito)

ρ (densidad catalizador): 0,5 cc/min

M_{cat} (masa catalizador): 500 mg (Cat.polvo); 110 mg (monolito)

Composición de la mezcla reaccionante: $[\text{NO}] = [\text{HC}] = 1000$ ppm (HC: $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$); $[\text{O}_2] = 10\%$; $[\text{H}_2] = 1,5\%$; balance con He.

Catalizadores en polvo y estructurado Ag/Cu:1/1

Para comparar los efectos de disponer de un catalizador polvo y uno soportado, se realizaron las RCS-NO-BUT- H_2 , RCS-NO-MET- H_2 y RC-NO- H_2 tanto para el catalizador Ag/Cu:1/1 polvo y Ag/Cu:1/1 monolítico con una estructura de cordierita

Aspectos a remarcar:

En las RCS-NO- H_2 tanto en el catalizador estructurado como en el catalizador polvo se obtuvieron conversiones máximas similares.

En todas las experiencias se observa que la conversión máxima para el catalizador estructurado se alcanza a mayores temperaturas, comparada con la misma reacción para catalizador polvo.

En el catalizador Ag/Cu:1/1 polvo para las tres experiencias se aprecian dos picos marcados, los cuales se pueden atribuir a la presencia de diferentes sitios activos, debido a que el catalizador es bimetálico.

De las tres experiencias realizadas, la RC-NO- H_2 con el catalizador estructurado arrojó mejores resultados de conversión.

Comparación pre-tratamiento calcinado y reducido

Previo a su utilización los catalizadores son sometidos a un pre-tratamiento de calcinación o de reducción, los cuales constan en tratar el catalizador con una mezcla de O_2/He y H_2/He respectivamente, a medida que se aumenta progresivamente la temperatura.

La comparación de actividad catalítica con respecto a los pre-tratamientos se llevó a cabo solamente con la RCS-NO- H_2 ya que el catalizador reducido en contacto con altas concentraciones de O_2 y temperatura se calcina y los resultados no son comparables.

En general se observa que el catalizador calcinado arroja mejores resultados de conversión que el reducido.

Desorción a temperatura programada

Se realizó la experiencia de TPD para los sólidos Ag/Cu:1/1 y Ag/Cu:1/2 tanto calcinado como reducido.

El catalizador Ag/Cu:1/1 no presentó capacidad de adsorción, por lo contrario el catalizador Ag/Cu:1/2 si, tanto calcinado como reducido

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Richard C. Flagan, John H. Seinfeld, Publisher: Prentice Hall 1988. Fundamentals of Air Pollution Engineering, ISBN/ASIN: 0133325377.

Robert J. Farrauto, Lucas Dorazio, C. H. Bartholomew. Introduction to Catalysis and Industrial Catalytic Processes, ISBN: 978-1-118-45460-2; Wiley editors.

C. H. Bartholomew, Robert J. Farrauto, Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2nd Edition, ISBN: 978-0-471-45713-8; Wiley Editions.