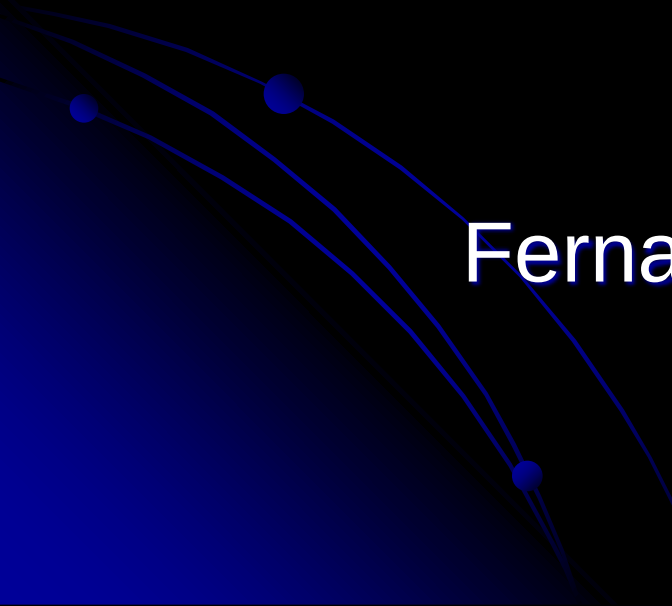


Preparación y Caracterización de Materiales Catalíticos por Descomposición Térmica de Carbón Mineral



Fernando Vallejos Burgos

Motivación

- Las emisiones de NOx son un problema de interés considerable.
 - Smog urbano
 - Acidificación de las lluvias
 - Calentamiento global
 - Deterioran calidad del agua
- Soluciones existentes:
 - Reducción catalítica selectiva (SCR)
 - Reducción selectiva no-catalítica (SNCR)

Motivación

- Presente trabajo: posibilidad de utilizar carbón mineral como agente reductor y como soporte de catalizadores metálicos para reducir emisiones de NO.
- En Chile: 1000 Mton en reservas de carbón
- Valor agregado: tres órdenes de magnitud
- Filtro NOx de 200 g para el mercado nacional requeriría 400 ton/año

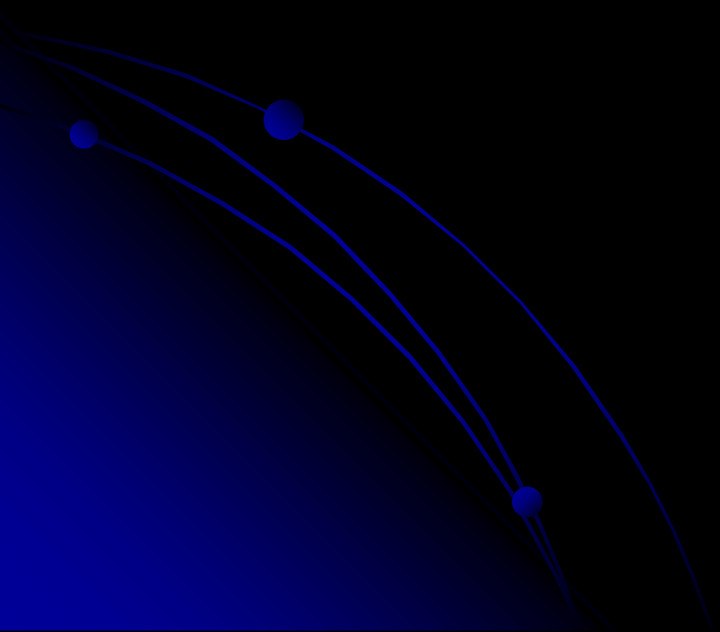
Motivación

- Afinidad del C por el O_2 : aumentar la selectividad de la reducción de NO_x contra la combustión del C.
- En este estudio se contempla el uso de C como soporte y agente reductor “desechable”.
- Posible solución al problema de “*ammonia slip*”.

Objetivos

- Utilización de materias primas carbonosas abundantes y baratas para convertirlas en productos de alto valor agregado.
 - Preparar catalizadores baratos, eficientes y de fácil preparación para reducir emisiones de NO.
 - Efectos de preparación sobre actividad catalítica.
 - Comparar efectos de aditivos representativos con las impurezas del carbón mineral y con la actividad del carbón desmineralizado.

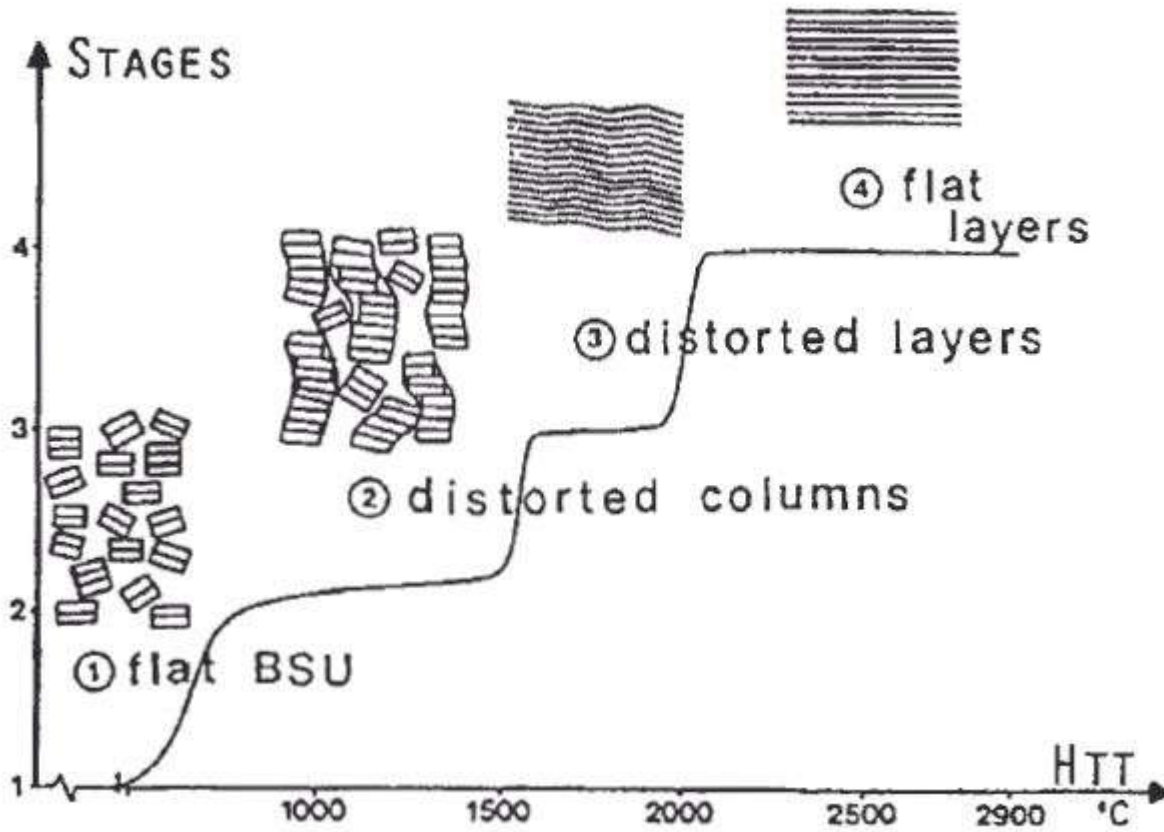
Aspectos Teóricos



Carbón mineral

- Pirólisis: Descomposición química de materiales orgánicos por calentamiento en ausencia de agentes oxidantes. Durante el proceso de pirólisis se producen gases, líquidos y un residuo sólido (char o coque).
- Gasificación: Descomposición de material carbonoso sometiéndolo a altas temperaturas en ambientes oxidantes. Produce CO_2 y O_2 principalmente.

Char



Propiedades del carbón en la reducción de NO

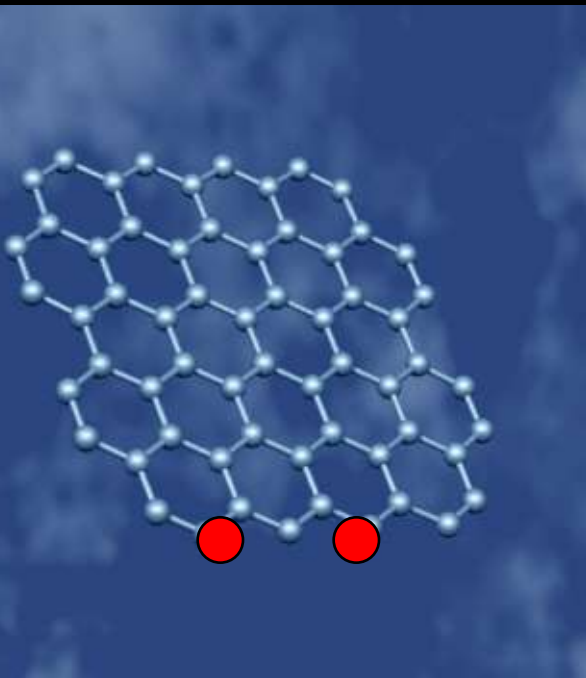
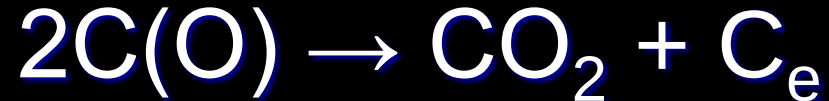
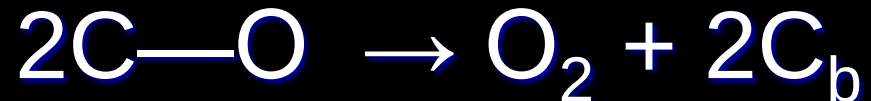
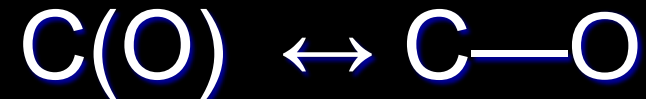
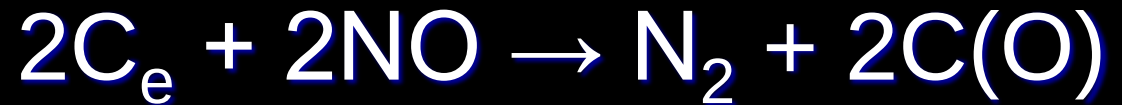
- Presenta una superficie auto renovable en ambientes reductores y oxidantes, lo que elimina el problema de la destrucción de catalizador debido a cambios inesperados en los reactivos gaseosos
- Es menos sensible a envenenamientos irreversibles por parte de metales pesados
- Puede permitir la descomposición de NO sin segundas fuentes reductoras evitando así el problema de *ammonia slip*

Reducción de NO por carbón

- La acción de los oxidantes (como O_2 , H_2O , CO_2 , NO , NO_2 y N_2O) involucra al menos dos pasos:
 - Transferencia de un átomo de oxígeno desde el gas para formar un complejo sólido.
 - El complejo se descompone y se libera un átomo de carbono desde la superficie.

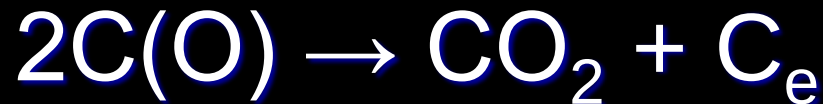
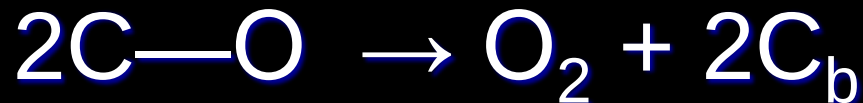
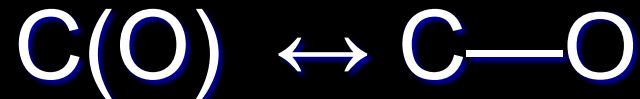
Reducción de NO por carbón

- Mecanismo no catalizado

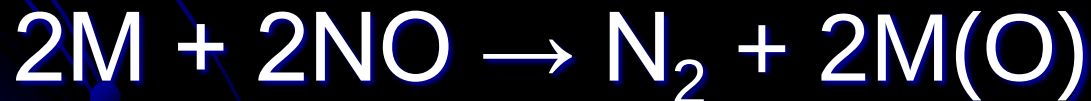


Reducción de NO por carbón

- Mecanismo no catalizado



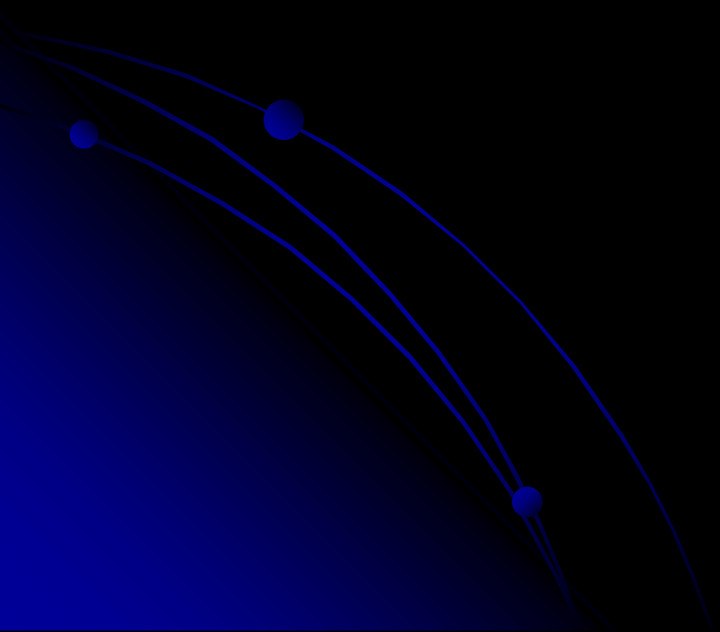
- Mecanismo Catalizado



Factores que afectan la reacción

- Estructura del soporte: área superficial
- Oxígeno ($k' > k$)
- Metal (catalizador)

Parte Experimental



Nomenclatura

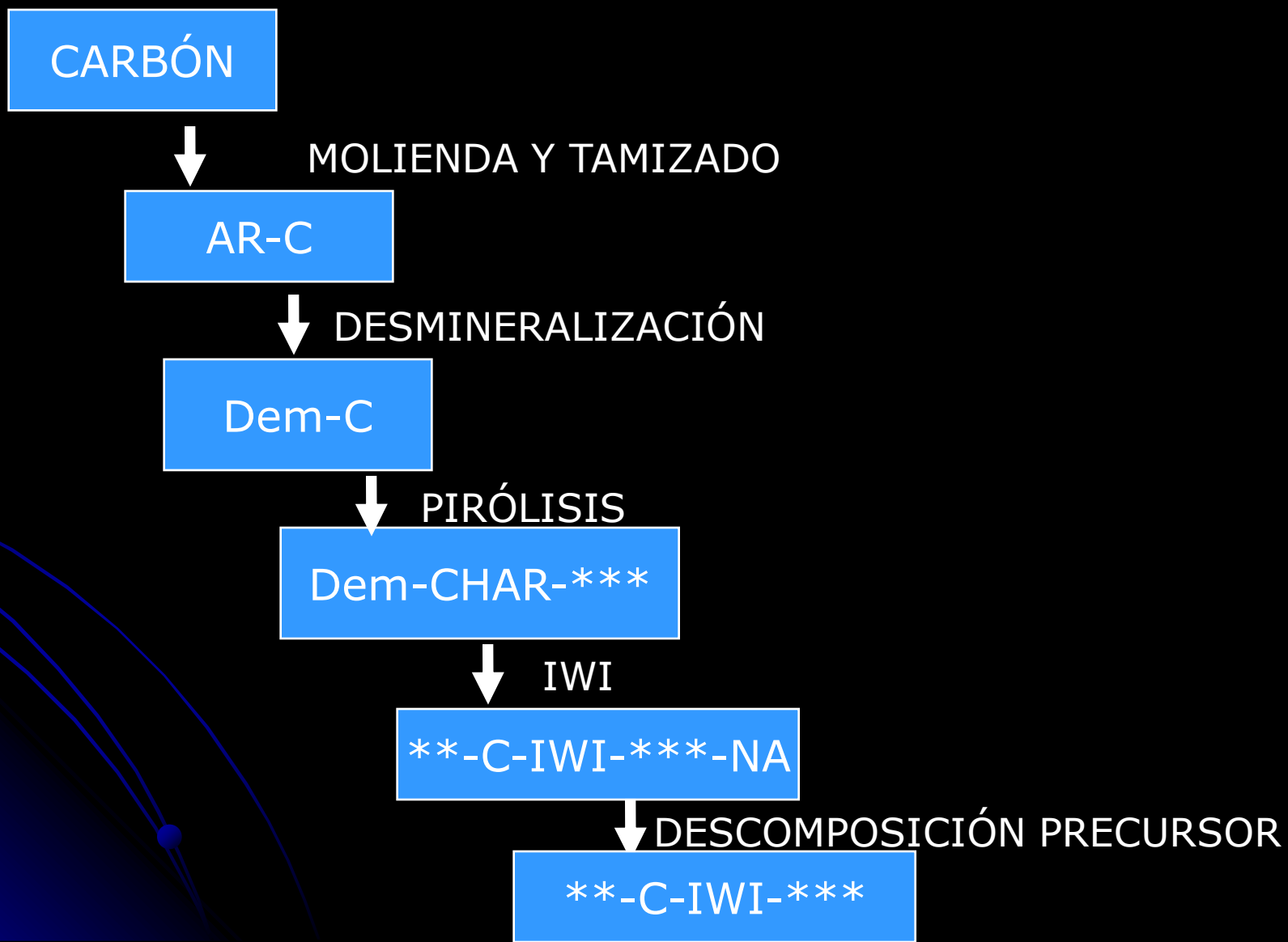
Identificador	Significado
Coal o C	Carbón mineral, soporte de catalizador
AR	Tal como se recibió (<i>as received</i> , sin desmineralizar)
Dem	Desmineralizado
Char	Char (o material carbonoso carbonizado)
IWI	Preparado por impregnación a humedad incipiente (<i>Incipient Wetness Impregnation</i> , IWI)
550, 700, 850, 1000	Temperatura en °C a la cual se realizó la pirólisis (carbonización)
Cu, Co, K	Metal activo en la superficie del catalizador soportado
Blank o H	Muestra en blanco, esto es, sin metales activos, con hidrógeno (H) intercambiado en los grupos carboxílicos, en lugar de metales, en el carbón mineral de bajo rango)
** o ***	Indica todos. Utilizado para indicar varias temperaturas o varios precursores.

AR-Coal / AR-C

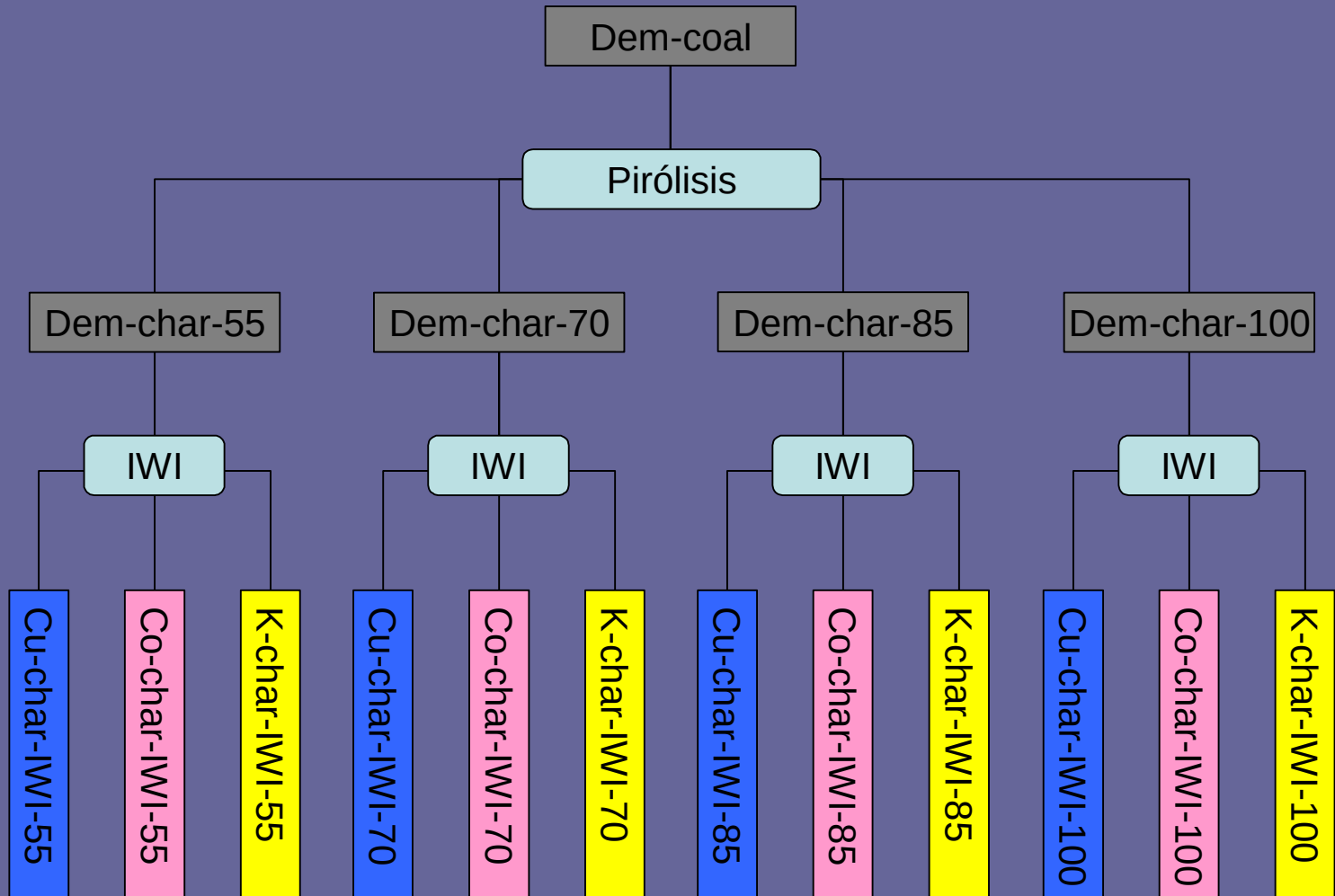
K-C-IWI-700

** -C-IWI-850

Preparación de muestras



Muestras a preparar



Activación en N_2 a diferentes temperaturas

Soporte del catalizador

- Carbón chileno
- Rango subbituminoso
- Mina Pecket



Precursores del catalizador

- Acetato de cobalto $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Acetato de cobre $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot \text{H}_2\text{O}$
- Acetato de potasio CH_3COOK

Molienda y tamizado

- Moler el carbón que se recibe
- Tamizar: 53 – 180 μm :
 - Evita problemas difusionales
 - Evita caída de presión excesiva en reactor

Desmineralización

- Se aplica para descartar y evaluar los efectos catalíticos de impurezas del carbón, principalmente Na, Mg, Fe, K y Ca / Al y Si
- Lavado ácido (HF+HCl) a 60 °C

Pirólisis (carbonización)

- Horno de flujo horizontal. Nitrógeno
- Programas de temperatura:
 - Calentamiento en rampa a 5 °C/min
 - (550, 700, 850, 1000 °C) durante 1 hora

Impregnación a humedad incipiente (IWI)

- Encontrar punto de humedad incipiente
- Preparar solución con la cantidad de sal necesaria para que la muestra contenga la cantidad de metal deseada
- Secado: 48 horas a 30 °C

Descomposición de los acetatos

- Objetivos:
 - Descomponer los acetatos contenidos en las sales metálicas
 - Convertir la sal en una especie insoluble.
 - Reducir el catalizador a su fase activa (e.g., $\text{Co} \leftrightarrow \text{CoO}$, redox)
- Encontrar temperatura en que el acetato se descompone mediante ensayo TGA: “temperatura de descomposición”
- Horno. Flujo nitrógeno

Nombre de la Sal	Fórmula Química	Temp. Descomposición	Especie Obtenida
Acetato de Cobalto	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot\text{H}_2\text{O}$	360.3°C	CoO
Acetato de Cobre IV	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$	299.4 °C	Cu
Acetato de Potasio	CH_3COOK	509.9 °C	No Identificada

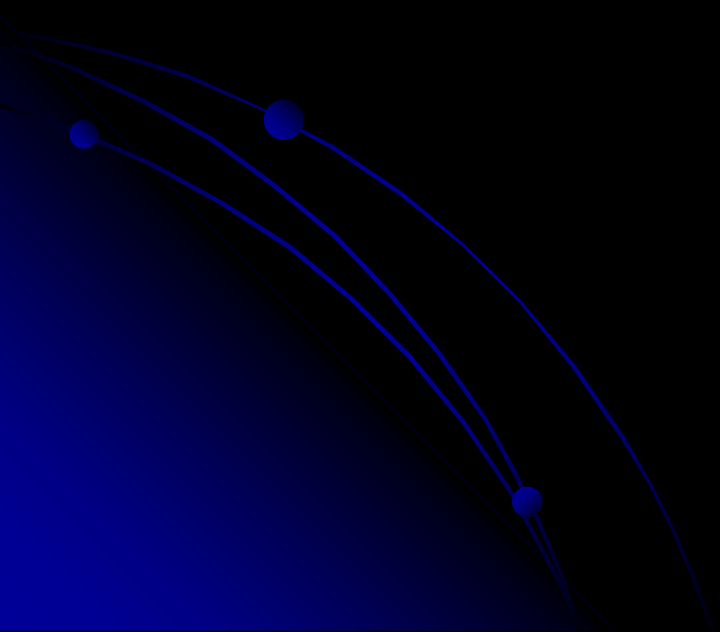
Caracterización de las muestras

- Análisis inmediato
- Análisis elemental
- Análisis termogravimétrico (TGA)
- Área superficial (BET y DR)
- Difracción de rayos X (XRD)
- Absorción atómica (AAS)

Determinación actividad catalítica

- Reactor de flujo laminar lecho poroso
- Experimentos tipo TPR: mezcla $\text{NO} + \text{N}_2/\text{He}$
- Temperatura 25 a 1100 °C. 5 °C/min.
- Variables medidas:
 - Flujo volumétrico
 - Concentración NO , CO y CO_2 a la salida
 - Temperatura del lecho
 - Tiempo

Resultados y Discusión



Desmineralización

AR-C

	<u>Bcr*</u>
Humedad	16.8%
Cenizas	16.0%
Materia Volátil	35.3%
Carbono Fijo	31.9%



Dem-C

	<u>bcr</u>
Humedad	4.6%
Cenizas	0.1%
Materia Volátil	44.8%
Carbono Fijo	50.5%

Absorción Atómica (ppm)

Muestra	<u>Na</u>	Mg	Fe	Al	K	<u>Ca</u>	Cu	<u>Co</u>
AR-Coal	2257	1908	558	2070	728	1290	36	5.9
Dem-Coal	4.4	13.7	171	31	0.51	169	16.5	3.0
Ef. <u>Desmin.</u>	99.8%	99.3%	69.4%	98.5%	99.9%	86.9%	54.2%	49.2%

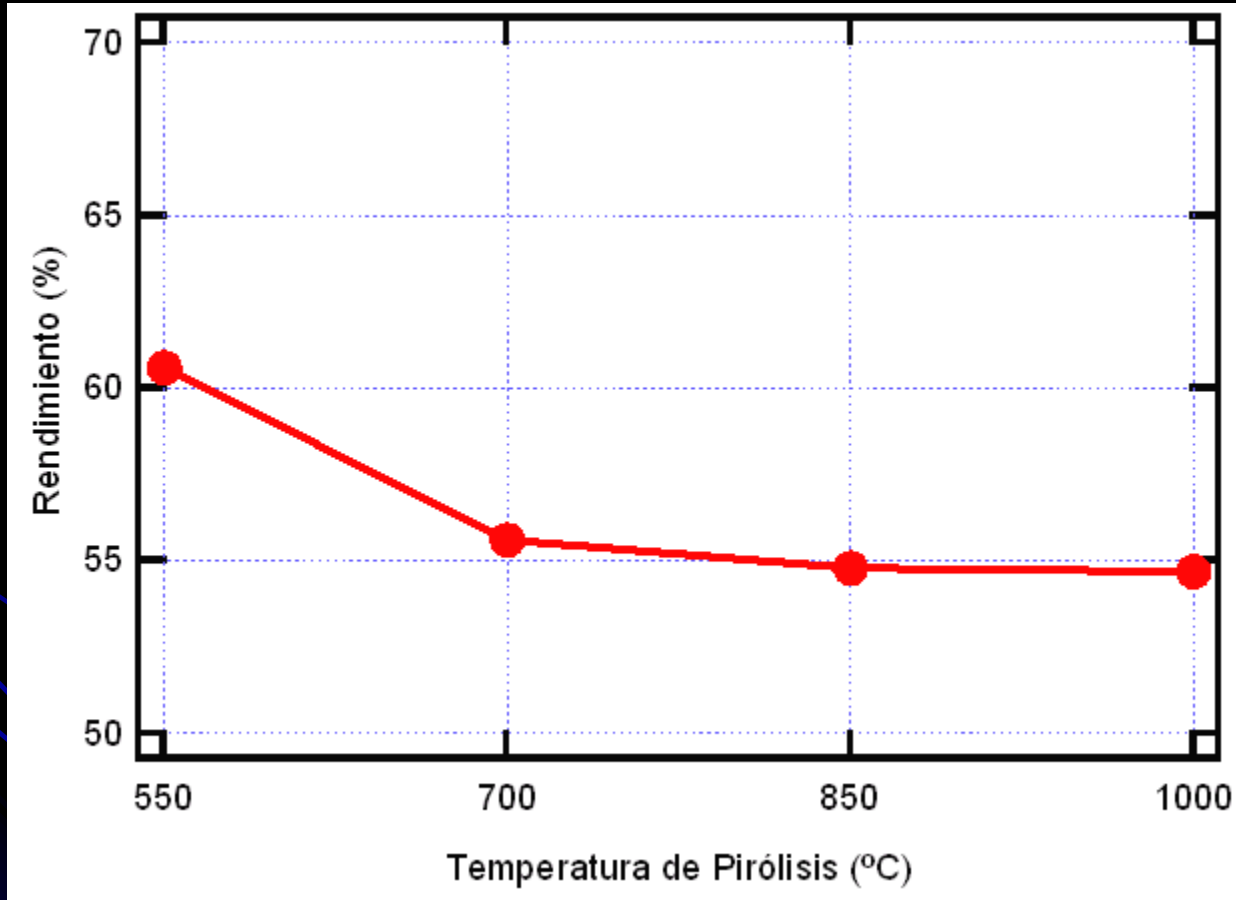
$\Sigma=0.89\%$

$\Sigma=0.04\%$

Análisis de óxidos en Dem

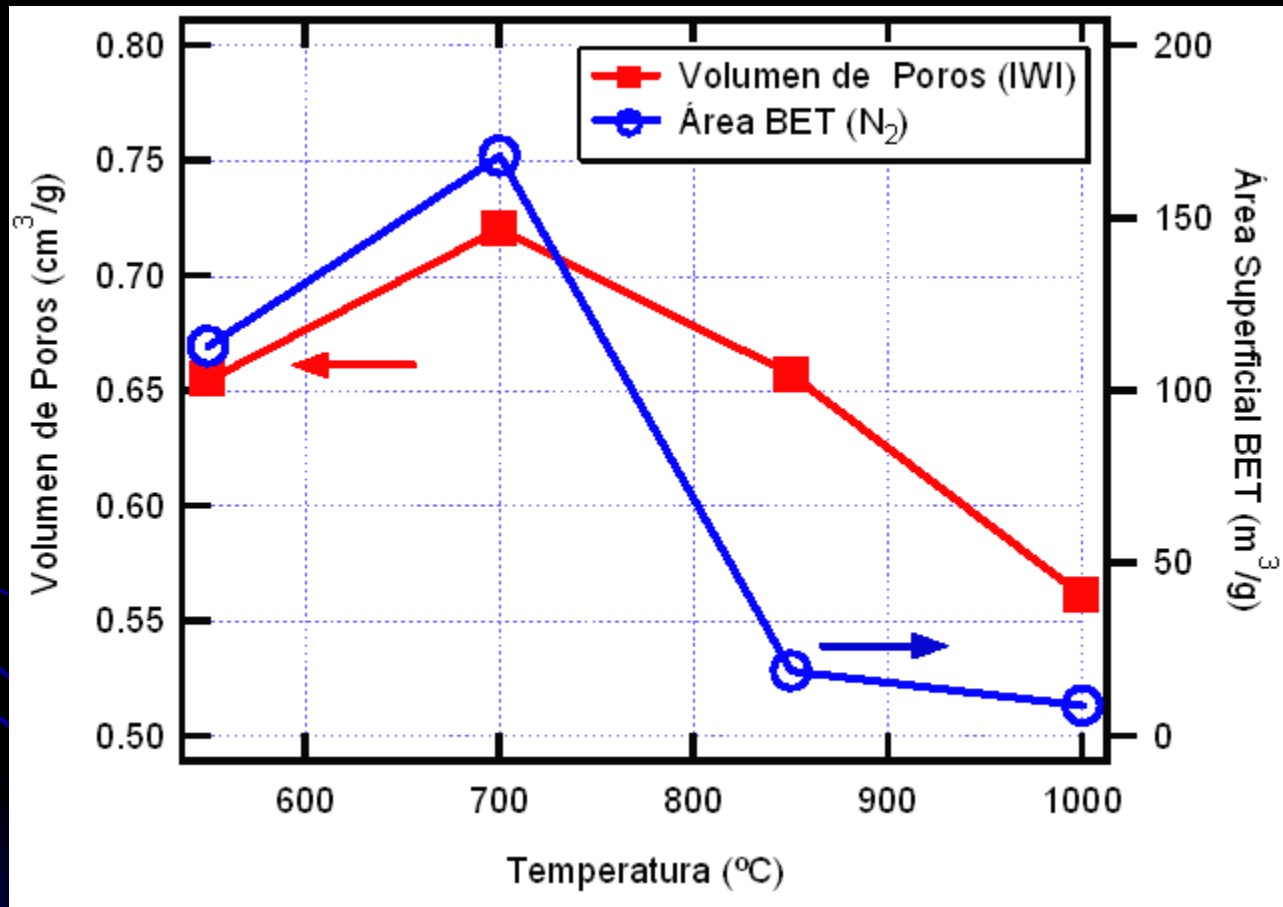
	PM	nºMET	nºOX	ppm Metal	ppm Óxido
Na	22.99	2	1	2257	3042
Mg	24.305	1	1	1908	3164
Fe	55.845	2	3	558	798
Al	26.982	2	3	2070	3911
K	39.098	2	1	728	877
Ca	40.078	1	1	1290	1805
Cu	63.546	1	1	36	45
Co	58.933	1	1	5.9	8
Oxígeno	15.999		Total		
			(ppm)	8852.9	13650
			Total (%)	0.89%	1.36%

Pirólisis: rendimiento

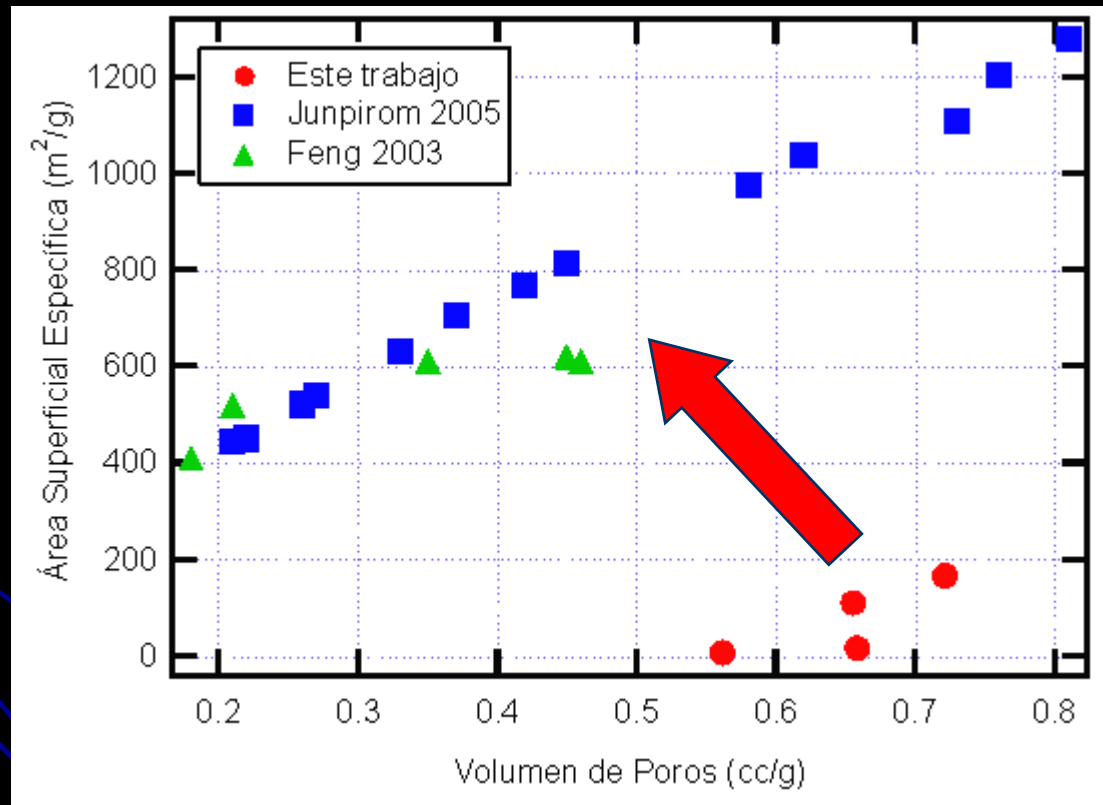


Estimación mediante análisis inmediato Dem-C = 58%

Punto de humedad incipiente



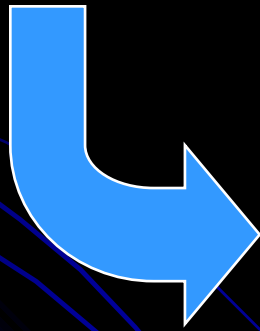
Relación volumen de poros y área superficial



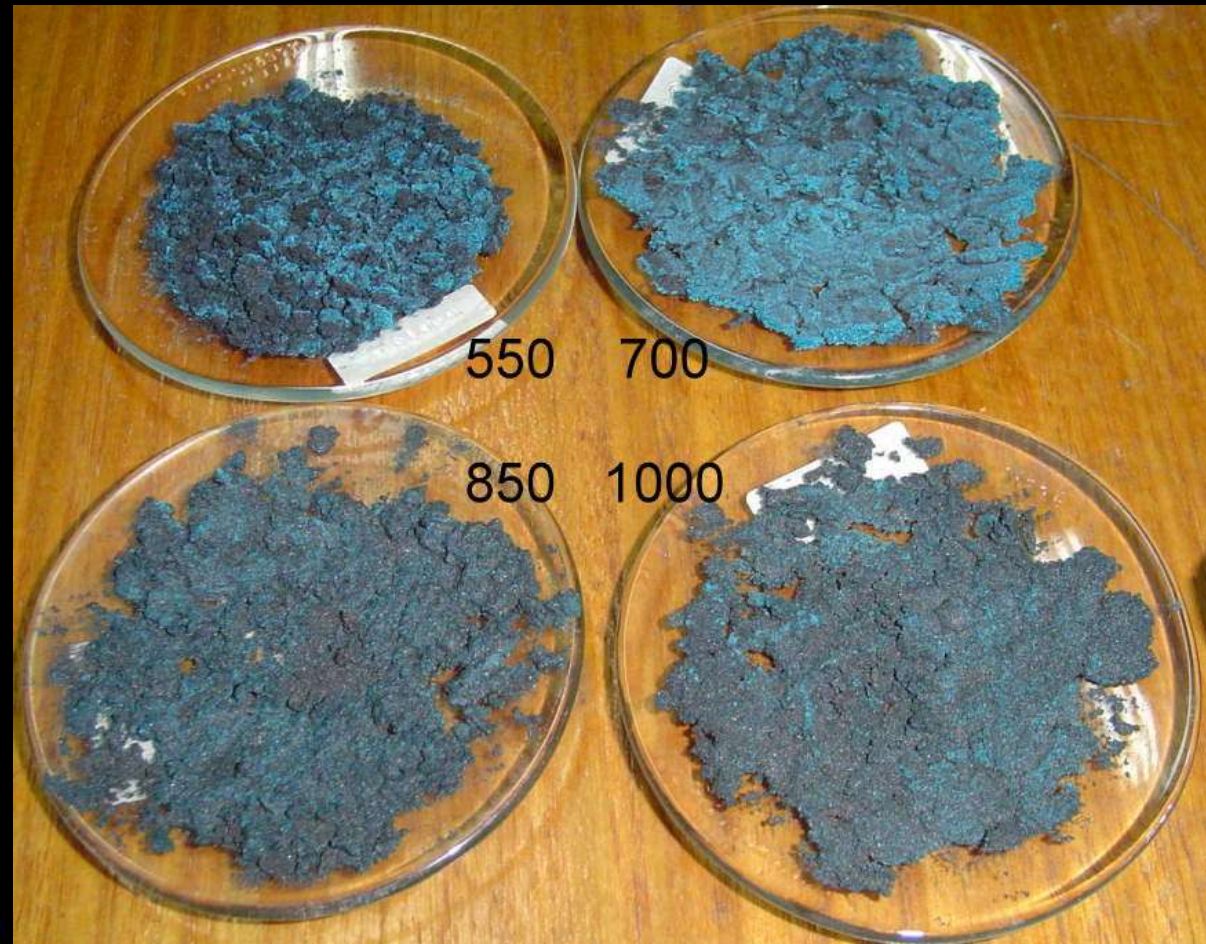
Problemas en IWI

- Solubilidad

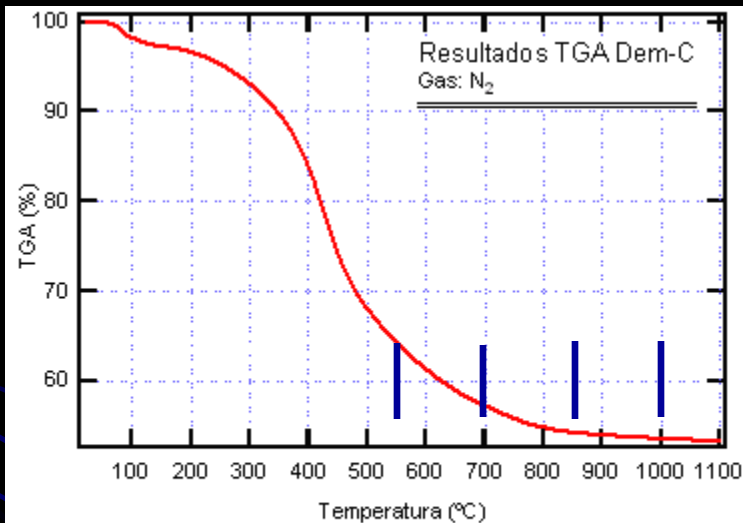
- Secado



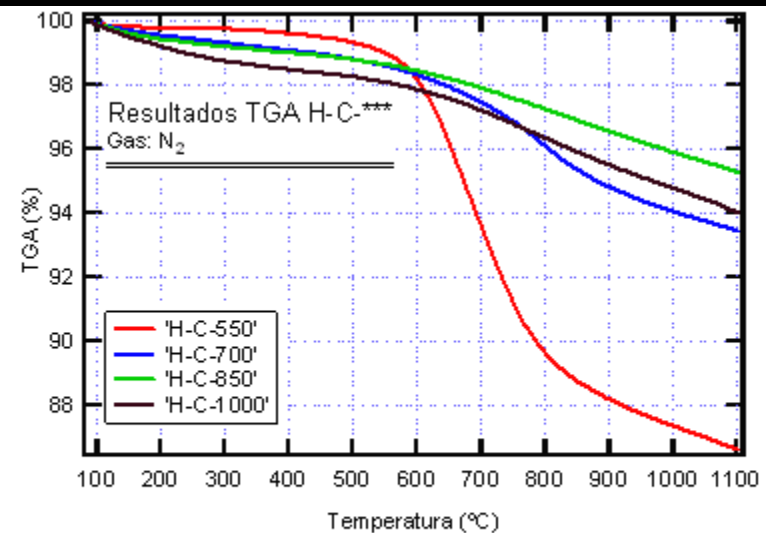
Muestras
con Cobre



TGA en nitrógeno

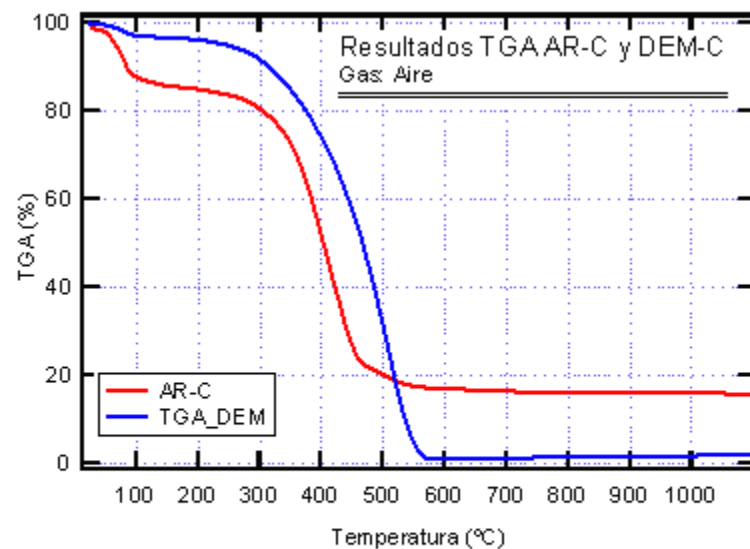


TGA en N₂ Dem-C

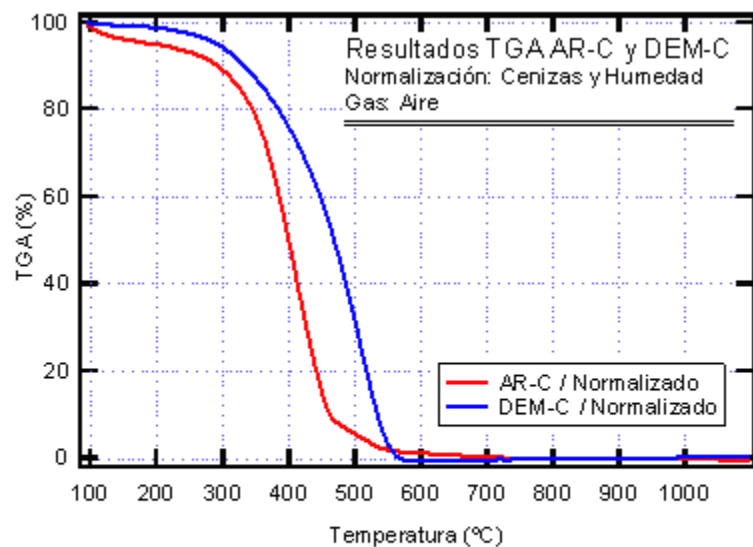


TGA en N₂ H-C-***

TGA en aire: Desmineralización



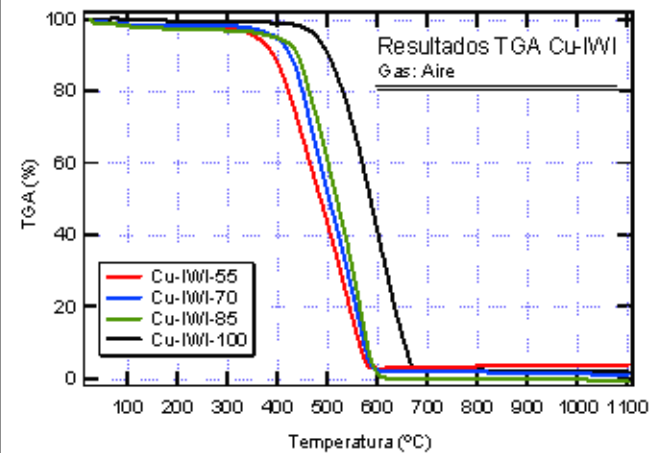
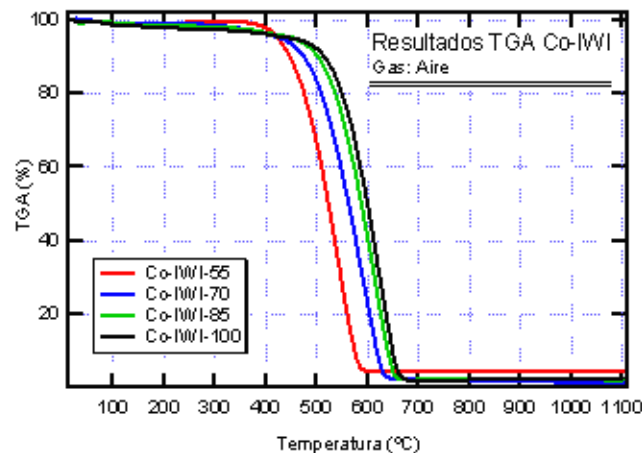
TGA en aire AR-C y Dem-C



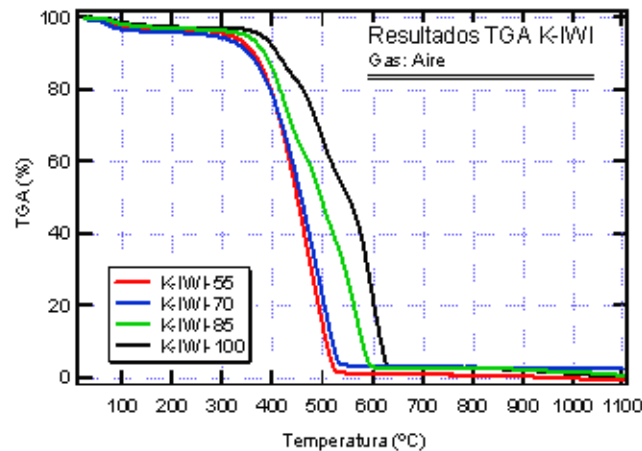
**TGA en aire AR-C y Dem-C
normalizados**

TGA en aire:

Temperatura de carbonización

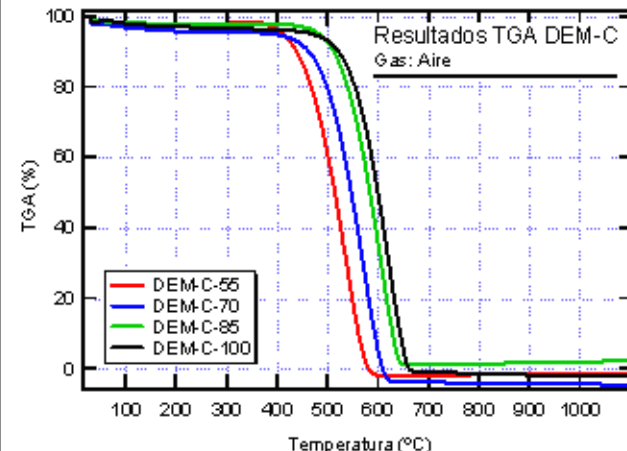


TGA en aire Co-C-IWI-***



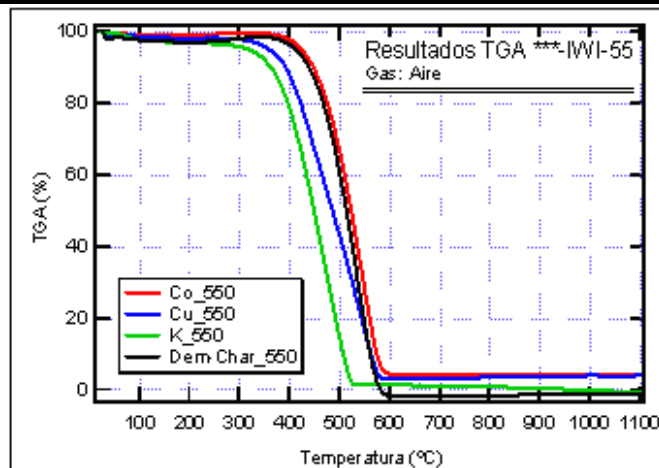
TGA en aire K-C-IWI-***

TGA en aire Cu-C-IWI-***

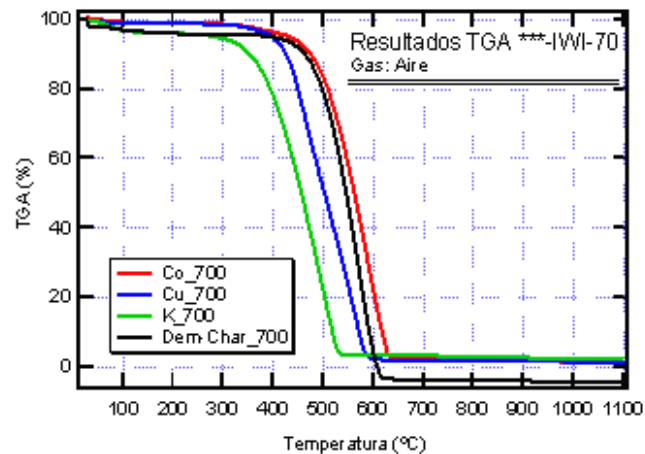


TGA en aire Dem-C-***

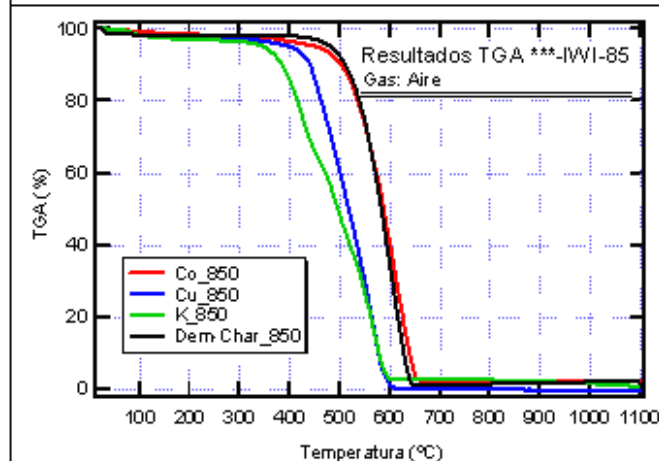
TGA en aire: Catalizador



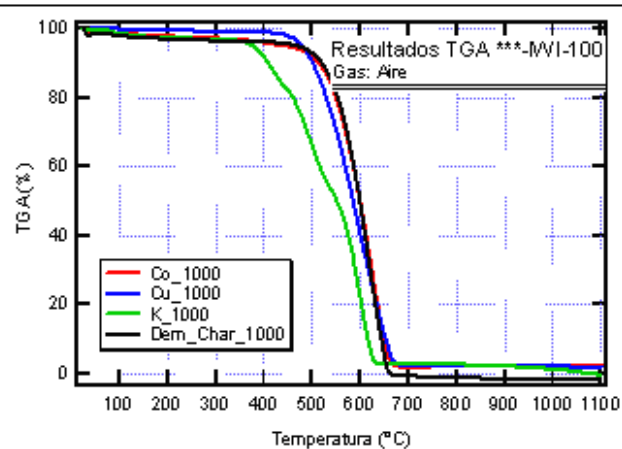
TGA en aire ** -C-IWI-550



TGA en aire ** -C-IWI-700

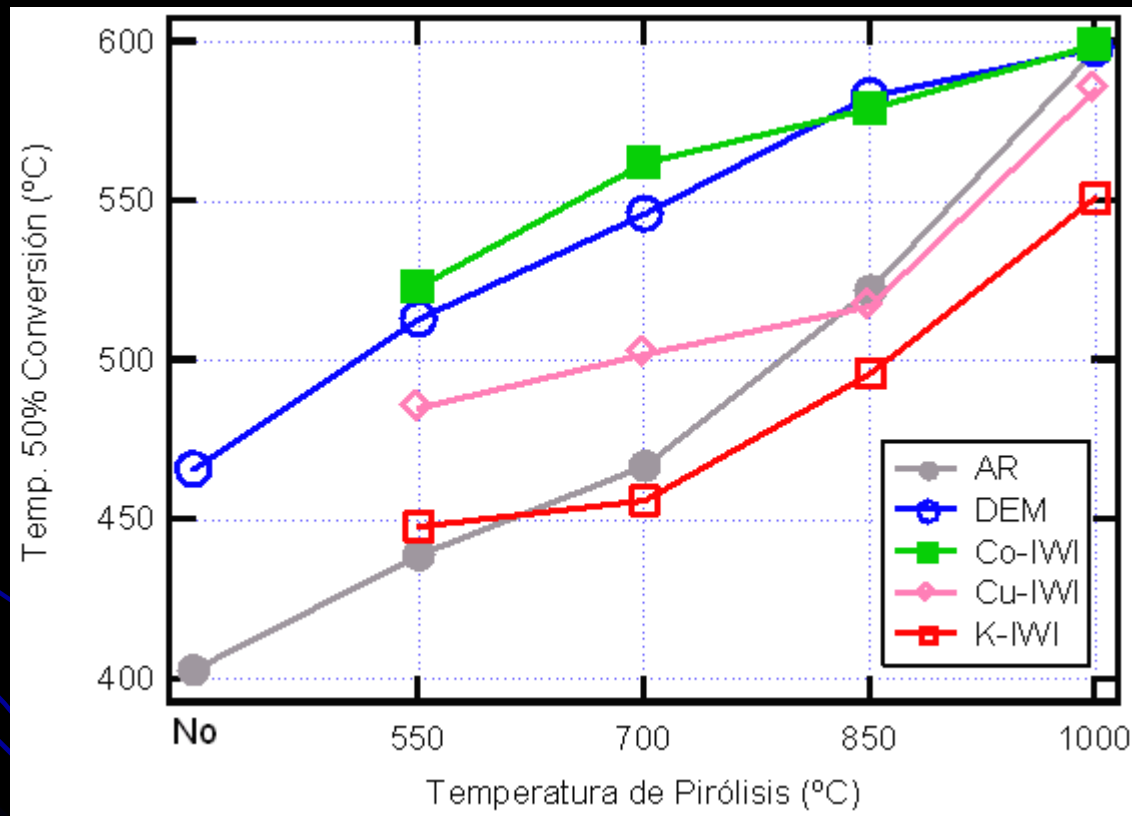


TGA en aire ** -C-IWI-850

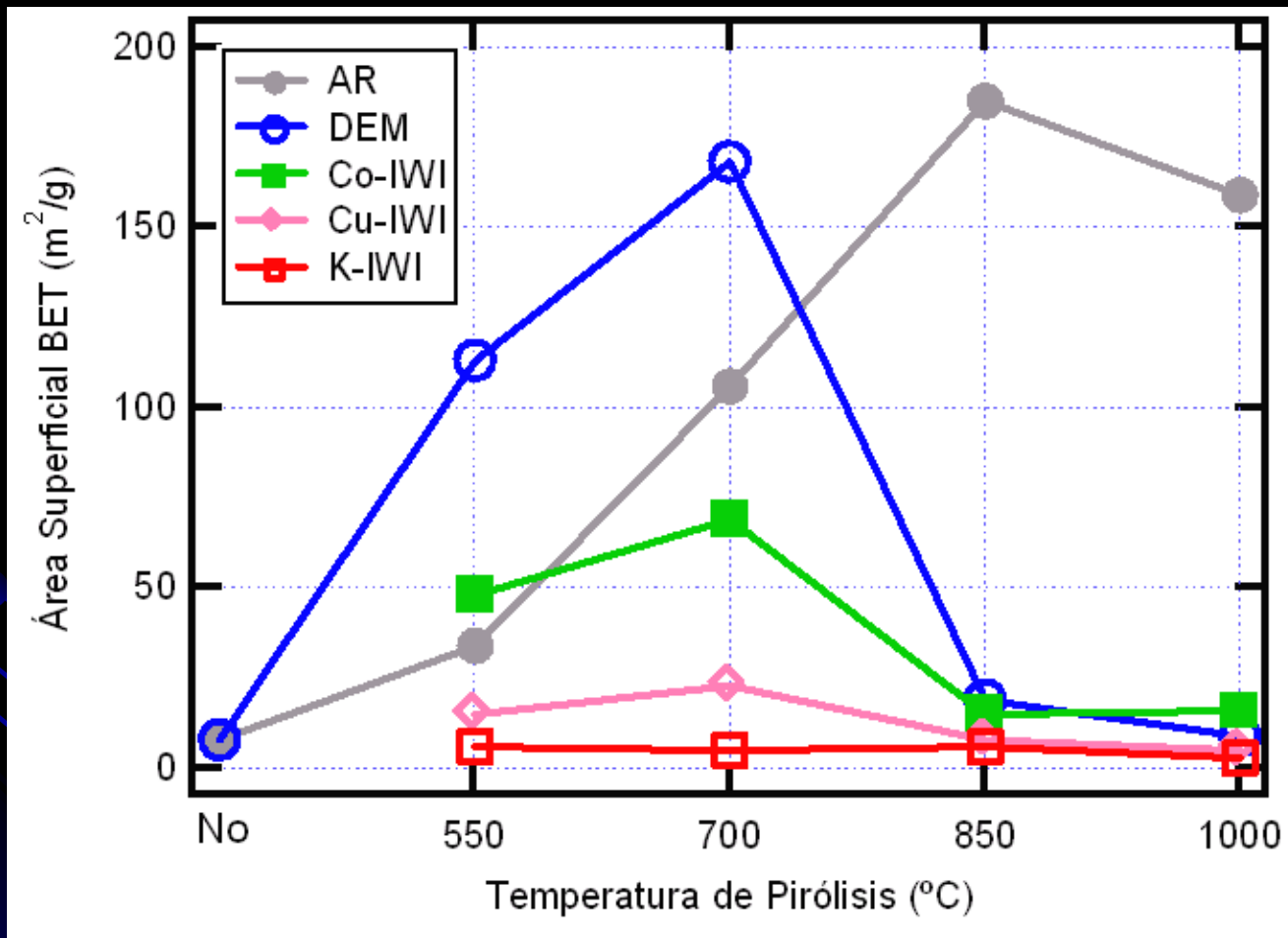


TGA en aire ** -C-IWI-1000

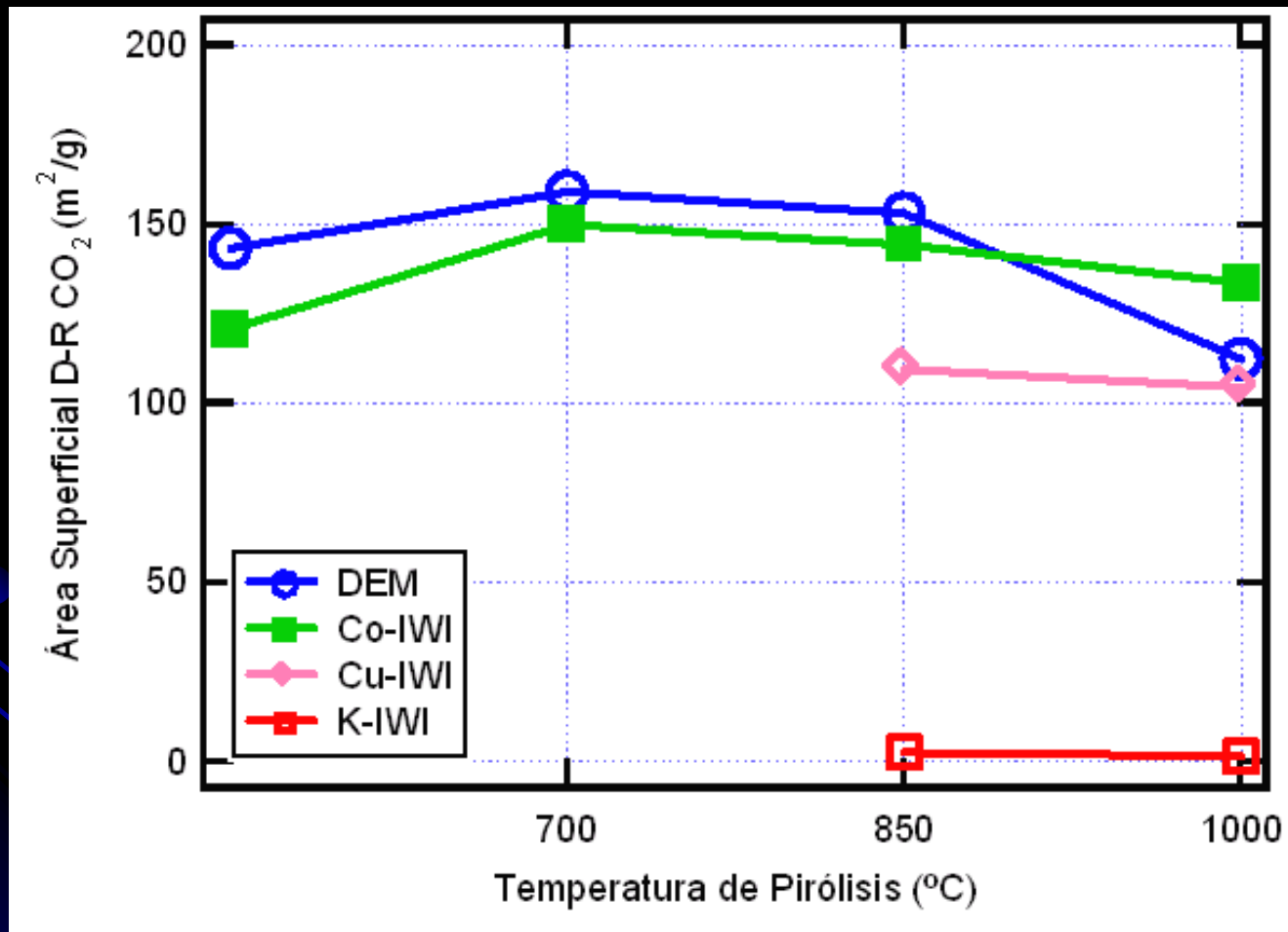
Resumen TGA en aire



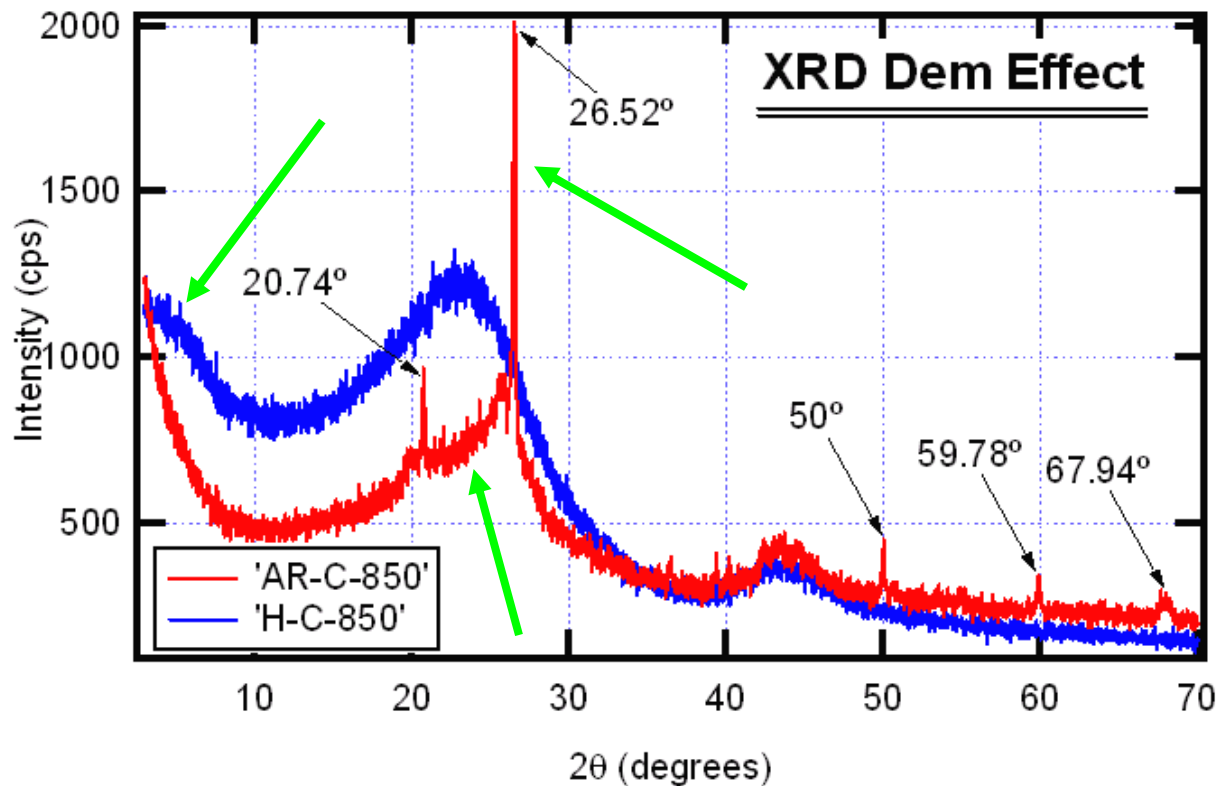
Área superficial BET N₂



Área superficial DR CO₂

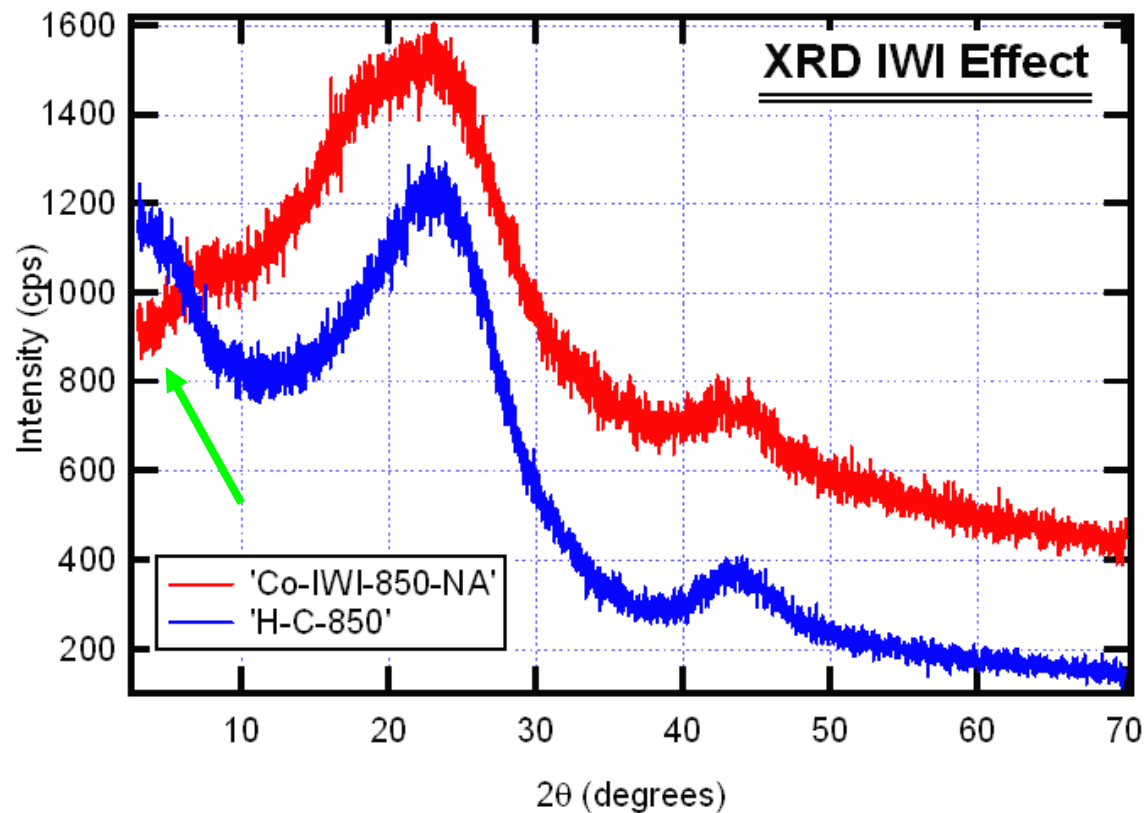


XRD: Desmineralización



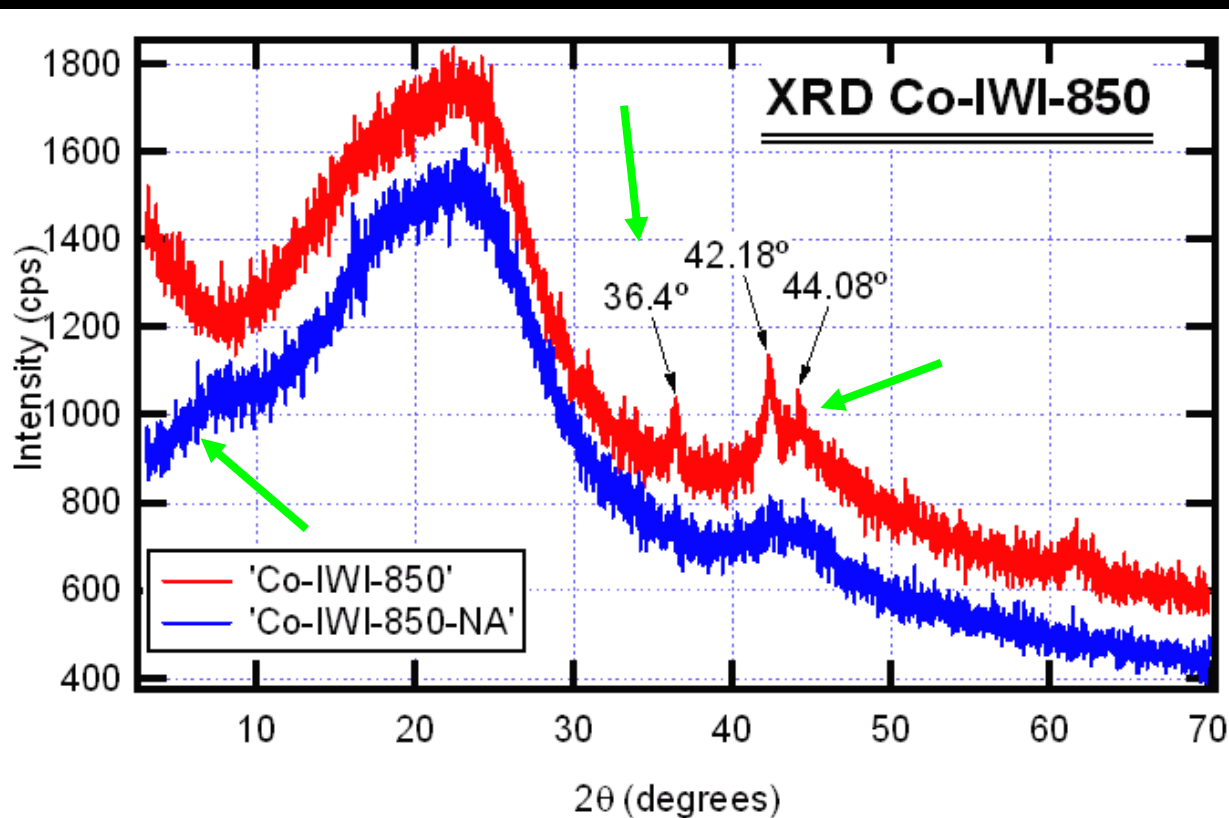
Espectro XRD: H-C-850 y AR-C-850. Efecto de desmineralización

XRD: Impregnación IWI



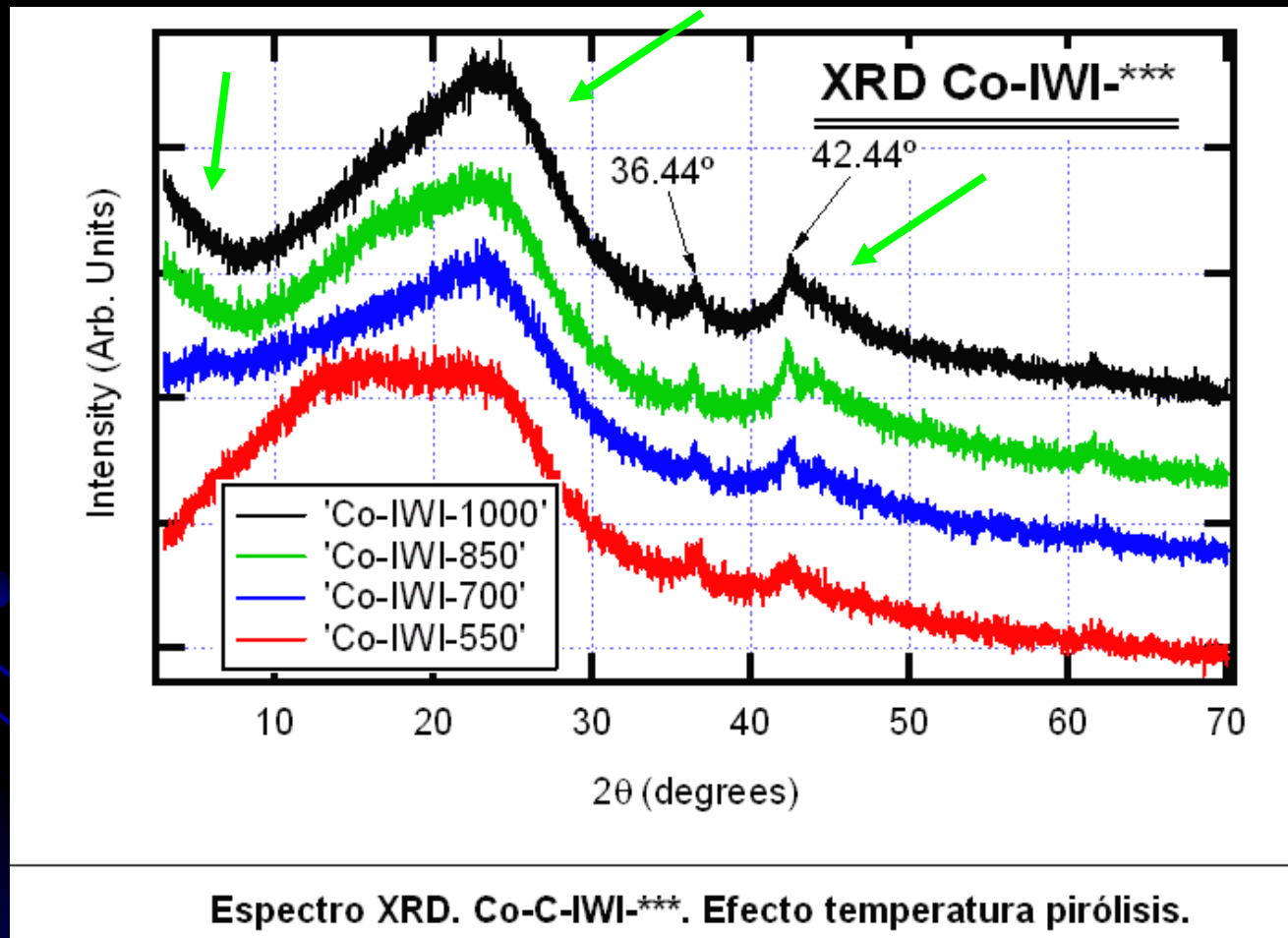
Espectro XRD: H-C-850 y Co-IWI-C-850-NA. Efecto de IWI.

XRD: Descomposición acetato

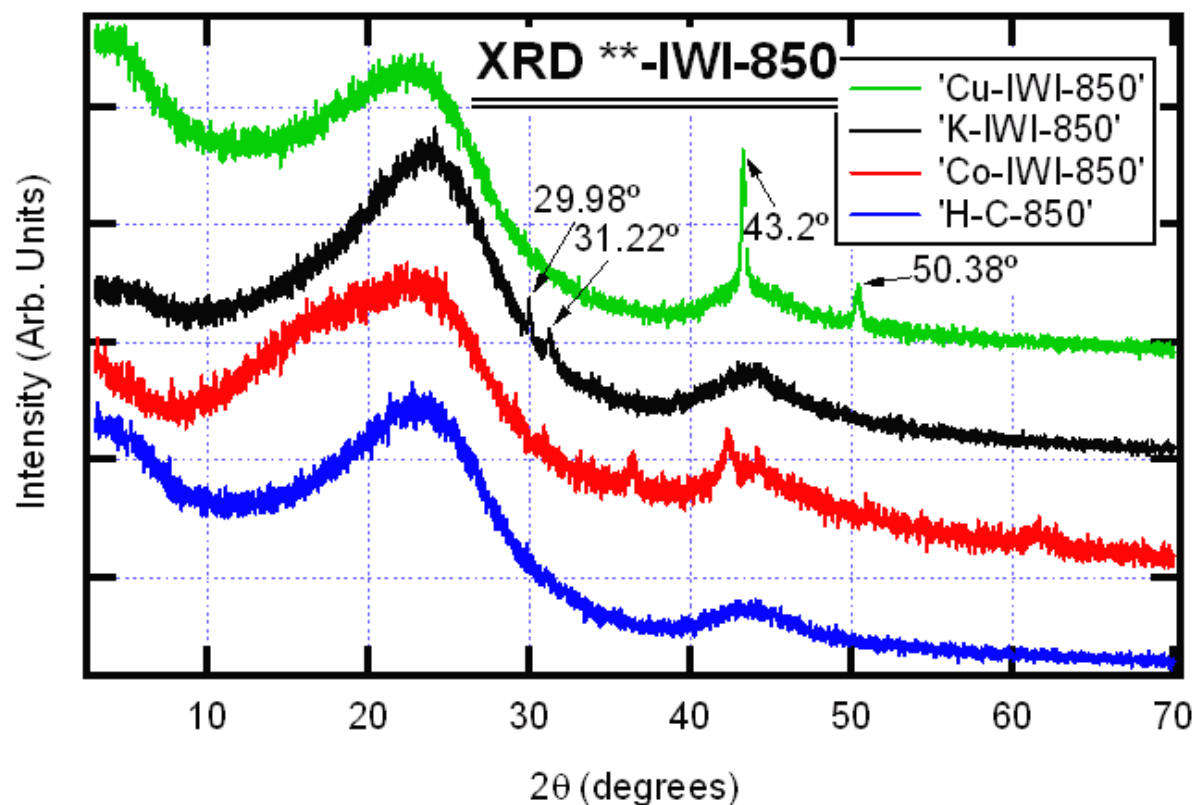


Espectro XRD: Co-C-IWI-850 y Co-C-IWI-850-NA.

XRD: Temperatura de pirólisis



XRD: Catalizador



Espectro XRD. **-C-IWI-850. Efecto del metal impregnado

XRD: Análisis ancho del pico

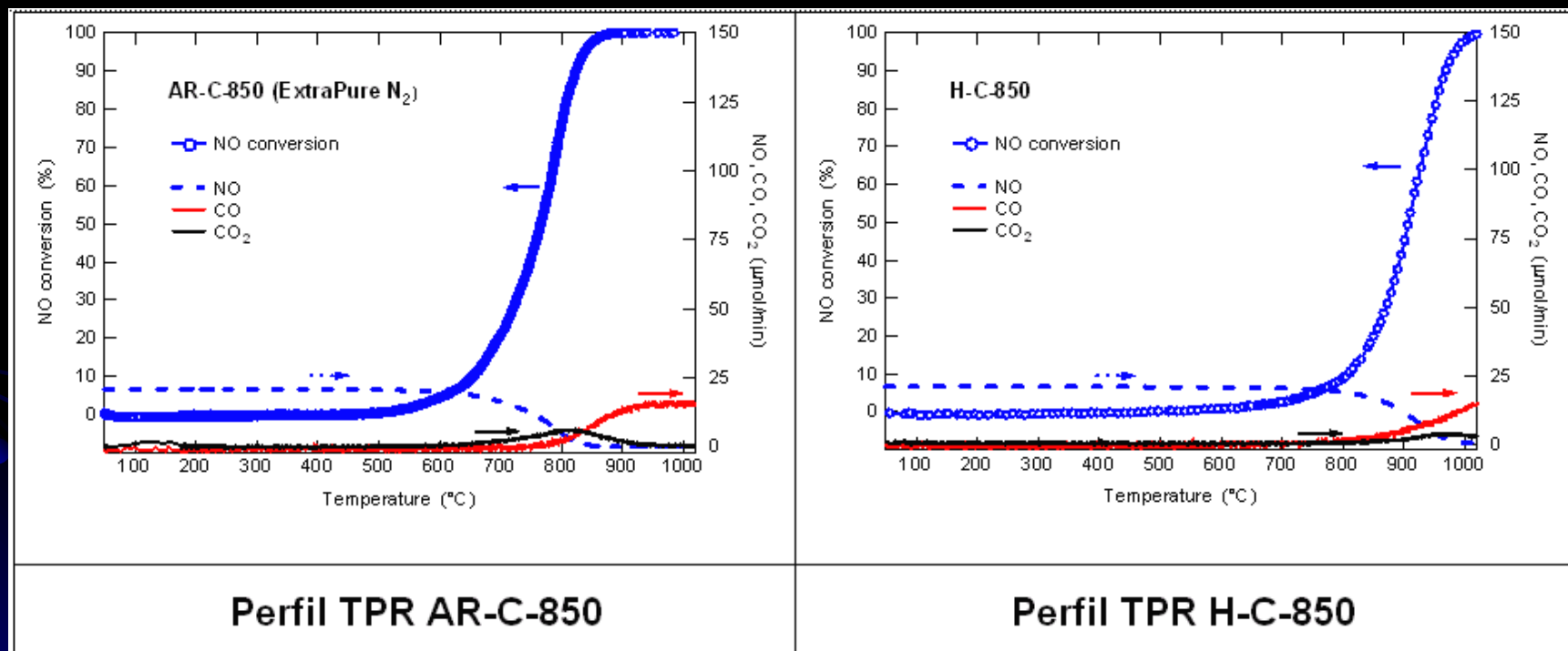
Muestra	Pico (°)	L (nm)	ID
Co-IWI-550	42	5.9	CoO
Co-IWI-700	42	5.3	CoO
Co-IWI-850	42	5.2	CoO
Co-IWI-1000	42	5.5	CoO
Cu-IWI-850	43	39.0	Cu ⁰
	50	32.8	Cu ⁰
K-IWI-850	31	26.6	?
	30	70.5	?

Absorción Atómica:

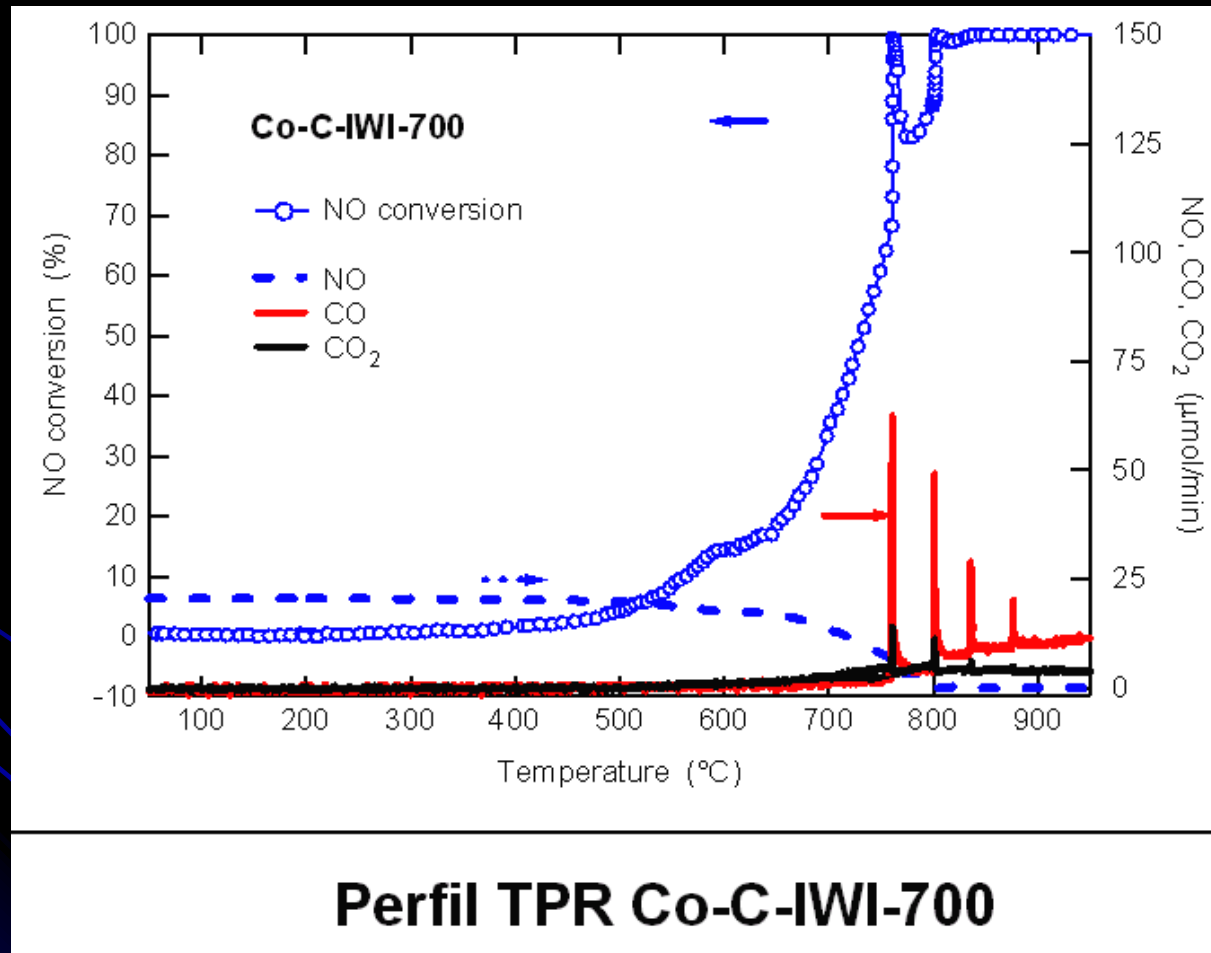
Contenido de catalizador en muestras

Muestra	Co	Cu	K
Co-C-IWI-550	1.71	-	-
Co-C-IWI-700	1.83	-	-
Co-C-IWI-850	1.76	-	-
Co-C-IWI-1000	1.77	-	-
Cu-C-IWI-850	-	1.53	-
K-C-IWI-850	-	-	1.58*

TPR: Desmineralización



TPR: Fenómeno interesante

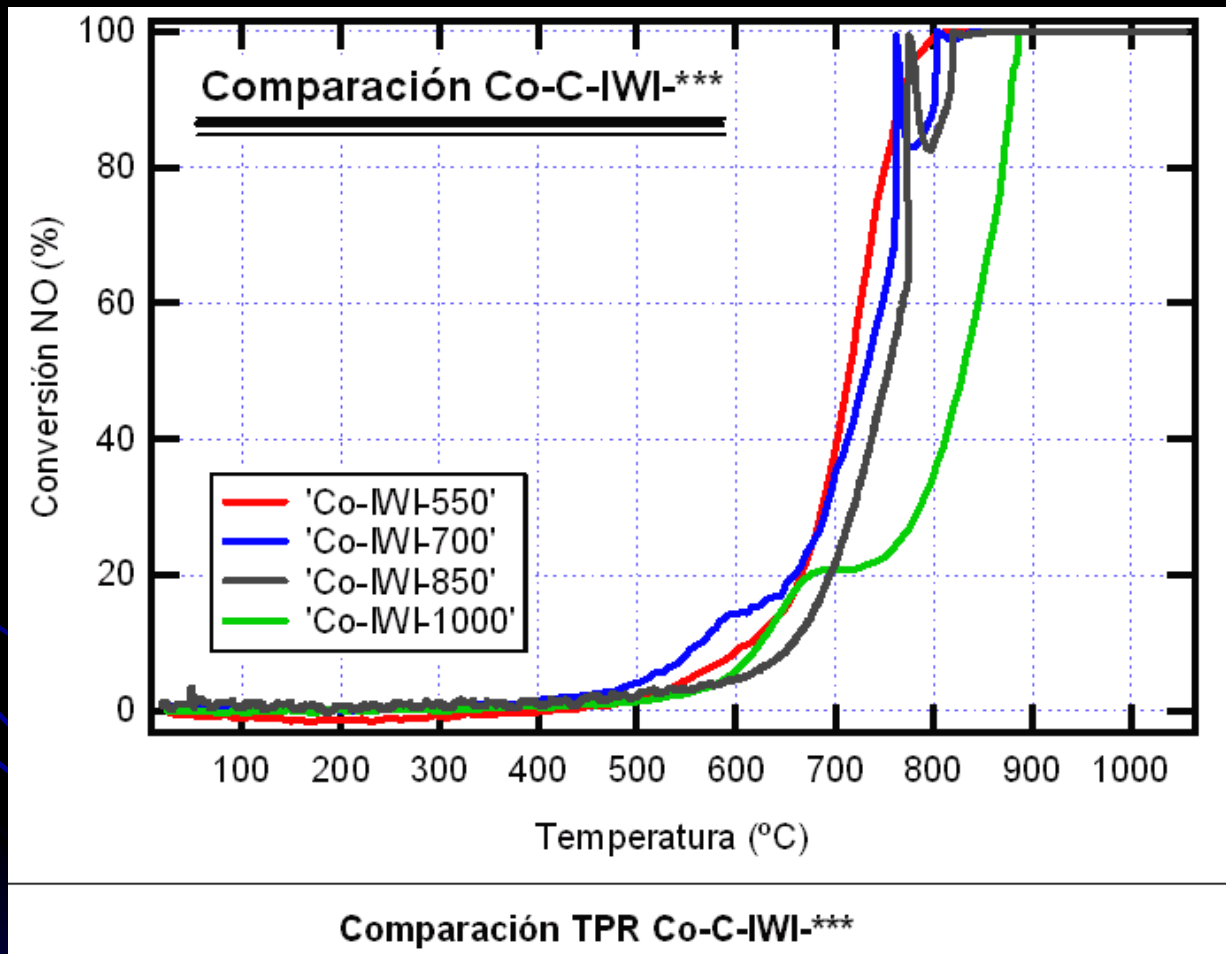


TPR: Fenómeno interesante

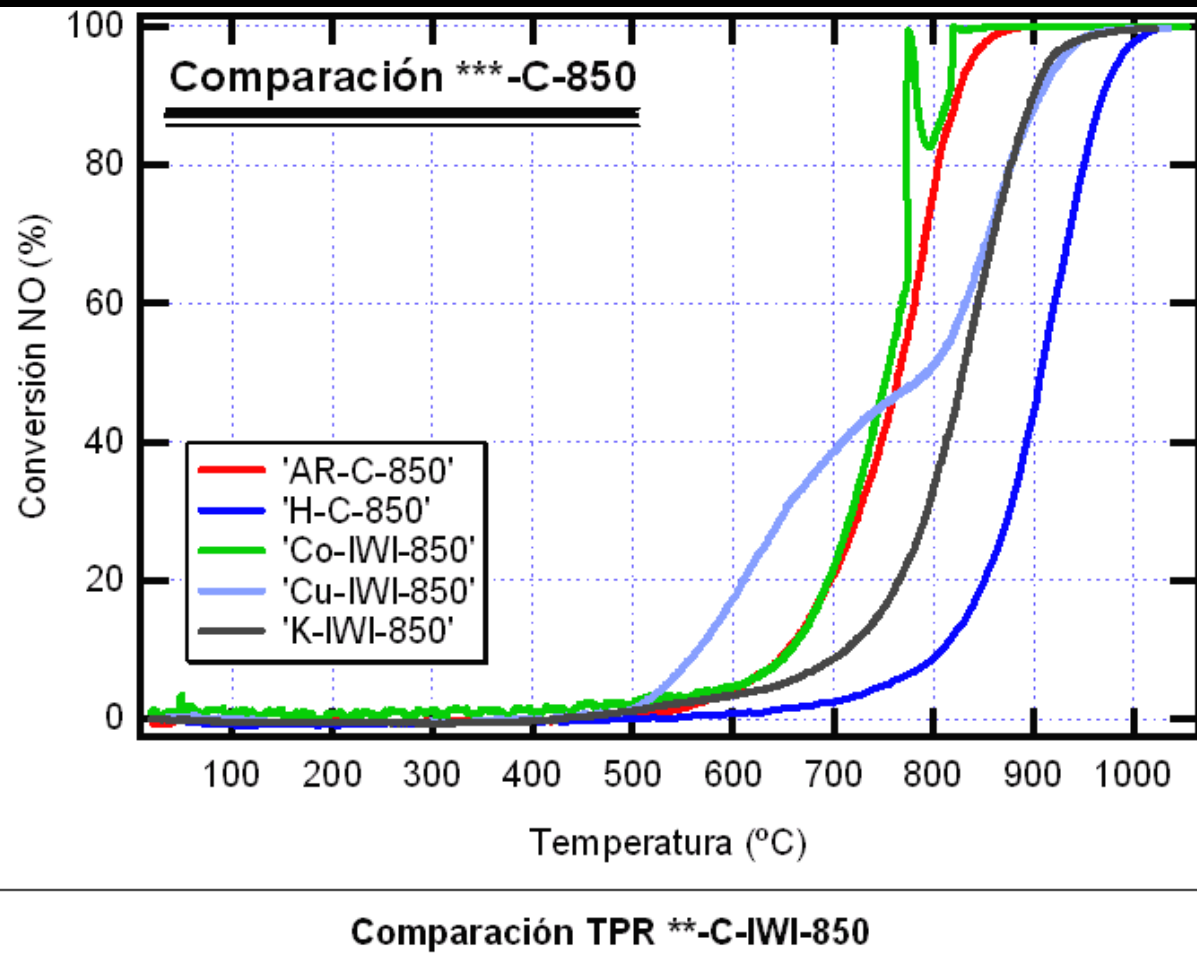
- Gasificación del carbón catalizada por Co:



TPR: Temperatura de Pirólisis



TPR: Catalizadores



Conclusiones

- Se ha podido preparar catalizadores baratos para la reducción de óxido nítrico a nitrógeno molecular y óxidos de carbono a partir de un carbón mineral de bajo rango extraído de la mina Pecket del sur de Chile.
- El área superficial BET de las muestras es relativamente baja y fuertemente dependiente de la temperatura de carbonización.
- El método de impregnación mediante humedad incipiente no ha producido una dispersión óptima del catalizador en el soporte y en general disminuyó el área superficial de las muestras.

Conclusiones

- Mediante rayos X se ha determinado que la preparación de varios catalizadores en base a Co, Cu y K por un mismo método no asegura una dispersión uniforme del catalizador en la superficie.
- Existe un importante aumento de la actividad catalítica al impregnar los chars con catalizadores metálicos.
- La elección del mejor catalizador (el que alcance una conversión dada a la menor temperatura), depende de la conversión y/o la temperatura que se desee alcanzar. Por ejemplo, a bajas conversiones el mejor catalizador resultó ser el cobre, mientras a mayores conversiones el cobalto requiere temperaturas menores.

Conclusiones

- La temperatura de pirólisis del carbón no ejerce un efecto tan dramático como el tipo de metal en la actividad del catalizador, aunque sí es apreciable una dependencia de la actividad respecto al área superficial (la cual a su vez depende fuertemente de la temperatura de carbonización) probablemente debido a que con mayor área será posible lograr una mejor dispersión.

Créditos

FIN

