OPTIMIZACAO DOS PARAMETROS DE PROCESSO PARA A OBTENCAO DE UM CATALIZADOR DE DOS VIAS $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Al}$

OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE UN CATALIZADOR DE DOS VIAS $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Al}$

OPTIMIZATION PROCESS PARAMETERS TO OBTAINED TWO-WAY CATALYST $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Al}$

CHIRINOS COLLANTES, Hugo David*; PEREZ ALARCON, Renzo Jeampiare

Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ingeniería Ambiental,
Av Tupac Amaru, 210, Rímac – Lima – Perú

* e-mail: hchirinos@uni.edu.pe

Received 12 March 2018; received in revised form 30 June 2018; accepted 14 July 2018

RESUMO

A metodologia de superfície de resposta ao planejamento fatorial foi utilizada para relacionar a atividade catalítica em um catalisador de duas vias e os seguintes parâmetros de processo: razão de concentração $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ e $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$; peso da matriz; tempo de impregnação; a temperatura de calcinação. Os fatores que influenciaram diretamente a eficiência de redução de CO foram estudados. O objetivo foi identificar os fatores do processo, que tiveram maior efeito, na avaliação da interação entre eles. Observou-se que há um aumento de 0,195%, em média, da redução de CO quando a razão de concentração varia de 0,5g a 1,25g e há um aumento de 0,47%, em média, da redução de CO quando o tempo de impregnação varia das 6h às 12h. Observa-se também que o efeito do bloco é significativo, mas negativo, há uma diminuição significativa de 3,7%, em média, na redução de CO quando se utiliza a relação $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$ confirmando que o catalisador com o metal de alumínio apresenta maior eficiência catalítica na redução de CO. Observou-se também que existe uma interação entre o tempo de imersão e a temperatura de calcinação e que houve um efeito sinérgico. A correlação linear foi determinada pela seguinte equação matemática: $\hat{y} = 2,41 + 0,04x_1 + 0,18x_2 - 0,218x_3$.

($\pm 0,027$) ($\pm 0,055$) ($\pm 0,055$) ($\pm 0,055$)

Palavras-chave: Projeto fatorial, captura de dióxido de carbono, cerâmica alveolar, óxidos de lantanídeos, metodologia de planejamento fatorial.

ABSTRACT

The surface methodology of response to the factorial design was used to relate the catalytic activity in a two-way catalyst and the following process parameters: concentration ratio $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{Cu}$ and $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{Al}$; matrix weight; impregnation time; the calcination temperature. The factors that influenced directly under the CO reduction efficiency were studied. The objective was to identify the process factors, which had the greatest effect, in the addition to evaluating the interaction between them. It was observed that there is an increase of 0.195%, on average of the CO reduction when the concentration ratio varies from 0.5g to 1.25g and there is an increase of 0.47%, on average, of the CO reduction when the impregnation time varies from 6h to 12h. It is also observed that the effect of the block is significant but negative, there is a significant decrease of 3,7%, in average, in the reduction of CO when using the ratio $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ confirming that the catalyst with the aluminum metal presents higher catalytic efficiency in CO reduction. It was also observed that there is an interaction between the immersion time and the calcination temperature and that it had a synergic effect. The linear correlation was determined by the following mathematical equation: $\hat{y} = 2,41 + 0,04x_1 + 0,18x_2 - 0,218x_3$.

($\pm 0,027$) ($\pm 0,055$) ($\pm 0,055$) ($\pm 0,055$)

Keywords: Factorial design, carbon dioxide capture, honeycomb ceramic, Lanthanide oxides, factorial design methodology.

RESUMEN

Se utilizó la metodología de superficie de respuesta del diseño factorial para relacionar la actividad catalítica de un catalizador de dos vías y los parámetros de proceso siguientes: la razón de concentración $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ y $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$; el peso da matriz; el tiempo de impregnación y la temperatura de calcinación. Se estudiaron los factores que influyen directamente en la eficiencia de reducción del CO. El objetivo fue identificar los factores de proceso, que presentaron mayor efecto, además de evaluar la interacción entre ellos. Se observó que hay un aumento de 0,195%, en promedio de la reducción de CO cuando la razón de concentraciones varía de 0,5g para 1,25g y hay un aumento de 0,47%, en promedio, de la reducción de CO cuando el tiempo de impregnación varía de 6h para 12h. También se observó que el efecto de bloque es significativo pero negativo, lo que significa que hay una disminución significativa de 3,7%, en promedio, en la reducción de CO cuando se usa la razón de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$ confirmando que el catalizador impregnado con aluminio presentó mayor eficiencia catalítica en la reducción del CO. También se observó que hay interacción entre el tiempo de inmersión y la temperatura de calcinación y que presentó un efecto sinérgico. La correlación lineal de los parámetros obedece a la siguiente relación matemática $\hat{y} = 2,41 + 0,04x_1 + 0,18x_2 - 0,218x_3$.

($\pm 0,027$) ($\pm 0,055$) ($\pm 0,055$) ($\pm 0,055$)

Palabras-clave: *Diseño factorial, dióxido de carbono, cerámica de cordierita, óxidos de lantano, metodología de diseño factorial.*

INTRODUCCIÓN:

La energía contenida en los combustibles fósiles se libera mediante la llama de la combustión a través de la reacción entre el carbono contenido en el combustible y con el oxígeno del aire. Esta reacción se observa en la siguiente reacción química (1): (Erazo, 2004).

Siendo el dióxido de carbono y el agua los principales productos de esta reacción. Pero, la combustión incompleta produce la emisión de hidrocarburos (HC) que no se consumen en la reacción, además de los productos intermediarios de la oxidación tales como alcohóles, aldehídos y monóxido de carbono, resultado de varias reacciones intermediarias y de coque. Muchos de los combustibles fósiles contienen también compuestos de azufre y nitrógeno, que producen emisiones de óxidos de azufre (principalmente dióxido de azufre) y óxidos de nitrógeno, comúnmente tratados como NO_x .

Esos compuestos se producen en bajas cantidades que pueden superar los 6 mil millones de toneladas anuales, siendo que buena parte proviene del tubo de escape de más de 50 millones de vehículos (Querini, *et al.* 1999). Esos gases impactan en la calidad del aire con efectos ambientales así como los relacionados a la salud, causando serios problemas pulmonares, según la Organización Mundial de la Salud.

Además de los problemas relacionados con la salud, la contaminación de los automóviles contribuye por el incremento del efecto estufa, para el deterioro de las construcciones, tintas y daños en la vegetación (lluvia ácida).

Así, los primeros catalizadores para vehículos utilizados se enfocaron básicamente en las reacciones de oxidación total del CO y de los llamados HC no consumidos. Para eso se utilizan catalizadores del tipo Pt y Pd soportados en alúmina. Con el pasar de los años fue necesario controlar un nuevo contaminante, el NO_x , apareciendo así una nueva serie de catalizadores llamados de tres vías que tienen la capacidad de oxidar el CO y los HC así como también reducir el NO_x . (Gobierno de Chile, 2002; Gonzales, *et al.*, 2002; Alegría, 2005) Los catalizadores de tres vías están constituidos básicamente de metales nobles (Pt, Pd y Rh) y óxidos de metales que tienen la finalidad de mejorar el desempeño catalítico de los metales nobles, depositados en un soporte de α -alúmina. El Pt y el Pd se utilizan en la conversión de CO y HC siendo que el Pt es más eficiente en la oxidación de los HC parafínicos y el Pd en la oxidación de HC insaturados. El Pt y el Pd también reducen el NO_x , en condiciones reductoras. El Pd es eficiente en la reducción de NO_x con alta selectividad para la formación de N_2 . (Blanco, 2008; Cardona, *et al.* 1998).

Según la agencia que regula los combustibles en el Perú. La gasolina peruana contiene características únicas conteniendo alcohol anhidro, además de altos contenidos de azufre que puede llegar hasta 1000 ppm. El

azufre tiene dos efectos indeseables sobre los catalizadores automovilísticos empleados. El primero efecto con respecto a la reducción instantánea de la actividad catalítica del catalizador y el segundo a largo plazo que afecta la eficiencia (envejecimiento). Ambos efectos es debido a la cantidad de azufre en el combustible. Por lo tanto, hay una tendencia mundial para disminuir aún más la cantidad de azufre de la gasolina, en el Brasil se consiguió disminuir para 400ppm (2005) y para 80ppm (2008). Sabiendo que los catalizadores usados del tipo metal-óxido / Al_2O_3 , pueden sufrir desactivación por azufre debido a la alta concentración de azufre en la gasolina.

En la literatura se encuentran resultados que se ha obtenido con catalizadores de potasio y cobalto, suportados en MgO , CeO_2 y La_2O_3 . Se observó que el catalizador $\text{K/La}_2\text{O}_3$ es una opción para la eliminación del carbón. Ese catalizador mezclado con el carbón vegetal presenta en el perfil de oxidación un valor máximo a temperatura programada entre 350°C y 400°C . Esa temperatura de quemado del carbón se ajusta muy bien en los niveles térmicos disponibles en tubo de escape de los motores de carga pesada.

La preparación del catalizador suportado en el monolito cerámico presenta inconvenientes adicionales. Se debe conseguir un depósito con la composición previamente optimizada y que presente buena adherencia al soporte y que sea mecánica y térmicamente estable.

El objetivo de este trabajo fue preparar una matriz conteniendo el catalizador $\text{Cu/La}_2\text{O}_3$ y $\text{Al/La}_2\text{O}_3$. Y se evaluó en función de 5 factores: los tipos de catalizadores se estudiaron en bloque; la concentración de los mismos; y el tiempo de inmersión en horas; la temperatura de calcinación en $^\circ\text{C}$ y el peso de la matriz (cordierita) en gramos. La actividad catalítica se determinó mediante oxidación a temperatura programada. Sobre el catalizador se hacen pasar pulsos de una mezcla de CO /aire al 5% que se deposita dentro de un reactor de cuarzo variando la temperatura desde 400°C hasta 700°C y monitoreando en la salida el CO .

PARTE EXPERIMENTAL:

2.1. Preparación de los materiales

La preparación de nitratos es parte importante en la producción del catalizador

debido que esas sales se obtendrán para probar el par de metales y medir su capacidad catalítica. Se impregna en la cordierita y luego se activa mediante calcinación. Se espera obtener, un óxido mixto del tipo (A-O-B) para ser evaluadas su capacidad y selectividad catalítica en el reactor de combustión. Ese óxido mixto se formará debido a la activación del oxígeno a altas temperaturas. Por lo tanto, el catalizador obtenido estará formado por ese óxido mixto siendo que los cationes provienen de los metales de las sales que se combinarán. Se eligió la cordierita como soporte cerámico debido que aguanta altas temperaturas (1.200°C) y está formado por óxidos de silicio, aluminio y magnesio los cuales le otorgan una gran capacidad de adherencia en la superficie, debido que cuenta con orbitas vacías en su configuración electrónica.

Para la formación de las sales se seleccionaron metales de transición de valencia 2 debido que esos son mejores para formar el catalizador. Se utilizó $\text{Cu/La}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Al/La}_2\text{O}_3$ y AlNO_3 .

Las reacciones son las siguientes: Para el Cu (metal),

Para el La_2O_3 (óxido)

Se utilizó el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ para impregnar que consiste en la adherencia de los iones metálicos y iones oxígeno sobre la cordierita en una primera esfera de coordinación también se espera la adherencia de iones nitrato y cristales de agua en una segunda esfera de coordinación. Esas partículas de agua se eliminarán en la forma de vapor de agua y los iones nitrato como NO_2 en la fase de calcinación a temperaturas superiores a 250°C .

2.2. Impregnación y Preparación de las sales

Se fragmenta el soporte cerámico (cordierita), luego se pesa 1g de los elementos fragmentados y se colocan en un mortero. Después se pesa 0,5g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ se disuelve en 100mL de agua destilada y se rotula, después, se toman 10mL de la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y finalmente se impregna la cordierita con la solución anterior.

Para preparar la sal de lantano se pesa 1g de La_2O_3 y se disuelve con agua destilada, después se adiciona el HNO_3 (65%) hasta desaparecer la fase sólida obteniendo una solución homogénea. Para preparar la sal del metal (Cu) se pesa 0,5g de Cu en polvo y se adiciona agua destilada, después se adiciona HNO_3 (65%) hasta la dilución del Cu. En consecuencia se obtienen sales de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ y $\text{La}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ en solución. Finalmente la cordierita anteriormente preparada con solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ se impregna nuevamente en las dos soluciones. Después se deja secar 24h y finalmente se calcina en un horno de calcinación hasta 400°C , con la finalidad que los átomos se reorienten.

2.3. Arreglo experimental para monitorear la capacidad catalítica

Se usó un reactor tubular de cuarzo según el arreglo experimental (Figura 01 y Figura 02) para monitorear la capacidad catalítica simulando una línea de combustión a nivel de micro escala.

Figura 01. Arreglo experimental para monitorear la capacidad catalítica en una línea de combustión controlada a nivel micro escala.

Figura 02. Foto de la cámara de combustión controlada.

2.4. Diseño factorial de 4 factores con dos bloques

Los experimentos se planificaron utilizando el diseño factorial de dos niveles y 4

factores siendo estos los siguientes: relación de concentración $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ y $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$ que varía en un intervalo de 0,5g hasta 1,25g; peso de la matriz que varía de 1g hasta 4g; tiempo de impregnación que varía de 6h hasta 12h y la temperatura de calcinación que varía de 400°C hasta 700°C . Así la primera matriz de planificación se considera 5 factores siendo una de ellas de bloque. La Tabla 01 muestra los 5 factores y sus respectivos intervalos.

Tabla 01. Intervalo de variación de los factores

Factores	Niveles codificados	
	Alto (-1)	Bajo (+1)
Notación, Unidades		
Bloque,	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$
Concentración (A), g	0,5	1,25
Tiempo (B), h	6	12
Temperatura (C), $^\circ\text{C}$	400	700
Peso matriz (D), g	1	4

La Tabla 02 muestra los resultados de la primera matriz de planificación del diseño factorial 2^4 , pero se desarrollaron en orden aleatoria y se realizaron réplicas idénticas para medir la concentración del CO.

Tabla 02. Resultado de la primera matriz 2^4 con réplicas de CO, %.

Yates	Bloque	Factores				CO, %	
		A	B	C	D	r1	r2
1	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$	-1	-1	-1	-1	0,5	0,45
2	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	+1	-1	-1	-1	4,5	4,30
3	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	-1	+1	-1	-1	4,7	4,50
4	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$	+1	+1	-1	-1	0,7	0,67
5	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	-1	-1	+1	-1	3,4	3,20
6	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$	+1	-1	+1	-1	0,4	0,30
7	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$	-1	+1	+1	-1	0,7	0,55
8	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	+1	+1	+1	-1	5,0	4,90
9	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	-1	-1	-1	+1	4,5	4,20
10	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$	+1	-1	-1	+1	0,8	0,70
11	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$	-1	+1	-1	+1	0,6	0,55
12	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	+1	+1	-1	+1	4,3	4,20

13	La ₂ O ₃ /Al	-1 -1 +1 +1	0,3	0,20
14	La ₂ O ₃ /C u	+1 -1 +1 +1	4,1	3,90
15	La ₂ O ₃ /C u	-1 +1 +1 +1	4,9	4,70
16	La ₂ O ₃ /Al	+1 +1 +1 +1	1,2	1,10

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La Tabla 03 muestra los efectos principales y las interacciones de dos variables. Se observa que hay un aumento de 0,195%, en media, de la reducción de CO cuando la relación de concentraciones de La₂O₃/Cu y La₂O₃/Al varía de 0,5g para 1,25g y hay un aumento de 0,47%, en media, de la reducción de CO cuando el tiempo de impregnación varía de 6h para 12h. Además se observa que el efecto del bloque es significativo pero de signo negativo, o sea, hay una caída significativa de 3,7%, en media, de CO cuando se usa la relación de La₂O₃/Al confirmando que el catalizador con el metal de aluminio presenta mayor eficiencia catalítica en la reducción del CO. La interacción (BC) del tiempo de inmersión y de la temperatura de calcinación presenta también efecto significativo de signo positivo.

Tabla 03. Efectos principales e interacciones de dos variables.

	Efectos	P(valor)
Media	2,46938 ±0,027	0,000000
Bloque	-3,72375 ±0,055	0,000000
A	0,19500 ±0,055	0,002108
B	0,47000 ±0,055	0,000000
C	-0,08250 ±0,055	0,151026
D	0,09250 ±0,055	0,109688
AB	-0,08625 ±0,055	0,134222
AC	0,17375 ±0,055	0,005102
AD	-0,15125 ±0,055	0,012696
BC	0,43625 ±0,055	0,000000
BD	-0,11375 ±0,055	0,052794
CD	0,15125 ±0,055	0,012696

3.2. Metodología de Superficie de Respuesta: modelo lineal

Se utilizó la metodología de superficie de respuesta (RSM, *Response Surface Methodology*)

(Box, 1978; Cornell, 1990), con la finalidad de construir el modelo empírico. Se inicia admitiendo que la superficie de respuesta en esa región es una función lineal de los factores, y que por lo tanto el CO,% ($\hat{y}$) se puede estimar mediante la ecuación (4):

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde, b_0 , b_1 , b_2 y b_3 son estimaciones de los parámetros del modelo lineal y x_1 , x_2 , representan los factores de A y B codificados; x_3 , representa la interacción de B y C.

Con los ensayos repetidos, se calcula el error experimental cometido en esta matriz de experimentos, siendo de $\pm 0,055$. Los parámetros del modelo lineal (b_0 , b_1 , b_2 y b_3) se estimaron mediante el método matemático de mínimos cuadrados y sus respectivas variancias se calcularon utilizando la estimativa de la variancia del error experimental, obteniendo la ecuación ajustada (5):

$$\hat{y} = 2,41 + 0,04x_1 + 0,18x_2 - 0,218x_3 \quad (\text{Ec. 5})$$

(±0,027) (±0,055) (±0,055) (±0,055)

El análisis de variancia del modelo lineal muestra que no hay evidencia de falta de ajuste por el bajo valor de la relación $MQ_{(faj)}/MQ_{(ep)}$ que es de apenas 0,024. Para un nivel de confianza de 95% el modelo es estadísticamente significativo y también útil para fines predictivos. La Figura 03 muestra la superficie de respuesta del modelo lineal.

Figura 03. Superficie de respuesta del modelo lineal.

CONCLUSIONES:

El procedimiento desarrollado permitirá evaluar si el convertidor catalítico está en óptimas condiciones para su funcionamiento, dentro de los parámetros normalizados o si la vida útil ha finalizado. Las pruebas se ejecutaron cuando el motor se encuentra con el valor de λ igual a uno lo que asegura condiciones adecuadas de funcionamiento del convertidor catalítico. Se observó que hay un efecto estadísticamente significativo de la relación de concentraciones y del tiempo de impregnación en el aumento del CO en la salida. También se observa que el efecto del bloque es significativo pero de signo negativo, o sea, hay una caída significativa del 3,7%, en media, en la reducción de CO cuando se usa la relación de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}$ confirmando que el catalizador con el metal aluminio presenta mayor eficiencia catalítica en la reducción del CO. También se observó la interacción del tiempo de inmersión y de la temperatura de calcinación y que presentó efecto significativo de signo positivo. La correlación lineal de los parámetros determinó la siguiente ecuación matemática

$$\hat{y} = 2,41 + 0,04x_1 + 0,18x_2 - 0,218x_3$$

$(\pm 0,027)$ $(\pm 0,055)$ $(\pm 0,055)$ $(\pm 0,055)$

AGRADECIMIENTOS:

Se agradece por el apoyo financiero a FINCyT y también por fomentar la investigación en el Perú.

REFERENCIAS:

1. Erazo, A.; Moreno, V. "Técnicas para mejorar el funcionamiento de los motores a gasolina en la altura". Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Mecánico. EPN, Quito, Ecuador. **2004**.
2. Gamas, L. Diaz & I. Schifter, "Métodos de evaluación de convertidores catalíticos", <http://www.subtrans.cl/subtrans/doc/3cv-informeTecnico14.doc>, **2005**.
3. Gobierno de Chile, "Informe técnico programa experimental convertidor de oxidación", Centro de control y certificación

vehicular, Chile, **2002**.

4. Gonzales, J. "et al". "Catálisis, automóvil y medio ambiente", Facultad de Ciencias, Universidad del Pasco, Bilbao. **2002**.
5. Alegria, J., "Emisiones de gases", www.mailxmail.com/emisiones.pdf **2005**.
6. Blanco, J.. "Catálisis para la protección ambiental", Instituto de Catálisis y Petroquímica, España, **2008**.
7. Cardona, Maria *et al.* Diccionario enciclopédico Larousse. 3° ed.. Bogota – Colombia. Ediciones Larousse. pp. 28. 158, 341, 507, 534, 761. **1998**
8. C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla, E.E. Miró; Applied Catalysis B: Environmental20, 165-177, **1999**.
9. Box, G.E.P.; Hunter, W.G.; HUNTER, J.S. Statics for Experimental: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building. N.Y. **1978**.
10. Cornell, J.A How to apply response surface methodology em The ASQC Basic Reference in Quality Control: statcal techniques. Shapiro, S.S., & Mykyhta E.F. (eds.) American Society for Quality Control, Milwaukee, WI, EUA. **1990**.