

## **DEPOSICIÓN DE FASES ACTIVAS POR SPRAY HÚMEDO EN PAPELES CERÁMICOS PARA LA CONFORMACIÓN DE FILTROS CATALÍTICOS.**

**Sacco Nicolás A**

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE (UNL-CONICET)*

**Área:** Ingeniería

**Sub-Área:** Ambiental

**Grupo:** Y

**Palabras clave:** Hollín Diesel, Papeles cerámicos, Spray Húmedo.

### **INTRODUCCIÓN**

La emisión de contaminantes a la atmósfera producida por los motores de combustión interna empleados como medios de transporte es una de las mayores preocupaciones en nuestra sociedad. Esto se debe al marcado incremento en su comercialización y al impacto negativo que dichos medios ejercen en la salud humana y en el medioambiente. Los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), compuestos orgánicos volátiles (VOC's) y el hollín o material particulado (MP) están entre los principales agentes de contaminación que componen los gases de escape, como afirman V. Milt y cols. (2003). Una posible solución para que los gases de escapes de estos motores se adecuen a las normativas ambientales sobre emisiones contaminantes es el postratamiento de los gases de combustión. Para lograr esto se ha desarrollado un tándem de tratamiento, que consiste en un catalizador de oxidación Diesel (DOC), un filtro de partículas Diesel (DPF) y un catalizador de reducción selectiva de óxidos de nitrógeno (SCR) como reportaron Guan y cols (2015). Sin embargo, la formulación y adaptación de estos sistemas combinados implica un costo elevado. En este trabajo, se propone sintetizar papeles cerámicos como soportes para el desarrollo de filtros de partículas Diesel basados en cerio y cobalto, que permitan la retención y posterior eliminación del material particulado emitido, produciendo así un DPF de bajo costo.

### **METODOLOGÍA**

#### **Preparación de papeles cerámicos catalíticos.**

Para la síntesis de los papeles cerámicos se empleó la técnica de fabricación de papeles celulósicos convencionales. Los sistemas están compuestos básicamente de fibras de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y nano partículas de  $\text{CeO}_2$  (suspensión de nanopartículas, Nyacol) que se incorpora a la estructura durante la fabricación, generando puntos de unión entre las fibras cerámicas. Luego de un tratamiento térmico se logra una resistencia mecánica adecuada.

Para depositar las fases activas se emplearon soluciones acuosas  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . La impregnación se realizó sobre discos de papel cerámico de 16 mm de diámetro y se llevó a cabo mediante el método de spray húmedo empleando un nebulizador ultrasónico ASPEN UN 410. Luego de la impregnación, los papeles se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se calcinaron a

Proyecto: PICT-2014-1379 Procesos catalíticos para el control de emisiones generadas por medios de transporte. Ensayos de laboratorio y en banco de pruebas.

Director del proyecto: Miró Eduardo Ernesto

Directores del becario/tesista: Ezequiel David Banús y Juan Pablo R. Bortolozzi.

600°C durante 2 horas, a una velocidad de 1°C/min. De esta manera se obtuvieron papeles cerámicos catalíticos, que se designaron como CoXCeY-ZM, donde X e Y es la relación molar entre el Co y Ce respectivamente y Z es la concentración XCo+YCe de la solución que se usó durante la etapa de impregnación.

### Caracterización

Las fases cristalinas de los sistemas catalíticos se analizaron por difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro Shimadzu XD-D1 con radiación Cu-K $\alpha$ . Los difractogramas se tomaron con una velocidad de barrido de 2°/min.

Los espectros Láser Raman (LRS) se obtuvieron con un espectrómetro Horiba-Jobin-Yvon LabRam equipado con un detector CCD enfriado a -70°C, acoplado a un microscopio confocal Olympus. La longitud de onda de excitación fue de 532,13 nm y la potencia del láser se fijó en 30 mW.

El desempeño catalítico de los sistemas conformados se estudió mediante la técnica de Oxidación a Temperatura Programada (TPO), empleando un reactor de cuarzo dispuesto concéntrico en el interior de un horno. Previo a su evaluación, los discos de papel catalítico se impregnaron con una suspensión de hollín en n-hexano y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 h. Una vez depositado el hollín, se dispusieron tres discos dentro del reactor y se aumentó la temperatura desde 25°C hasta 600°C, a una velocidad de 5°C/min. La corriente de salida del reactor se analizó por cromatografía gaseosa (Shimadzu GC 2014) con un detector de conductividad térmica). Además de estas pruebas, se realizaron ensayos de estabilidad con ciclos sucesivos de TPO, entre los cuales los papeles se retiraron y se impregnaron nuevamente con la suspensión de hollín.

Por otro lado, se evaluó la estabilidad térmica de los sistemas catalíticos, sometidos a procesos de calcinación a altas temperaturas durante diferentes tiempos y evaluándolos posteriormente por TPO.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

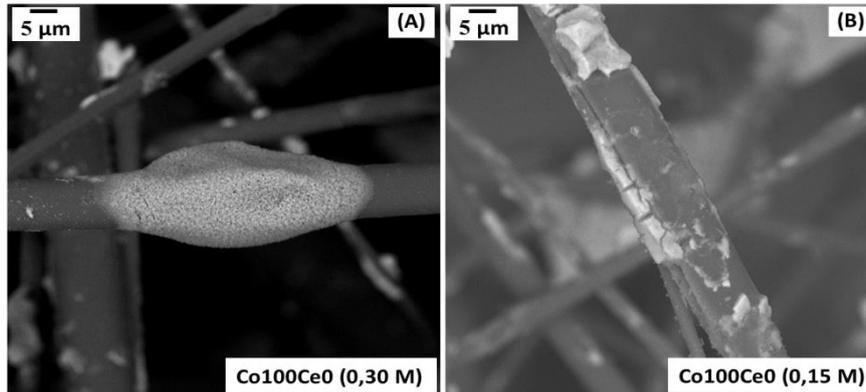
**Tabla 1:** Carga de fase activa y de hollín en papeles catalíticos para cada experiencia de TPO.

Papel catalítico	Masa de fase activa (mg)	Ganancia en peso (%)	Carga de hollín (mg)
Co100Ce0-0,15M	6,80	2,90	0,94
Co100Ce0-0,30M	23,10	7,20	0,87
Co75Ce25-0,30M	20,50	6,39	0,82
Co50Ce50-0,30M	38,00	11,77	0,86
Co25Ce75-0,30M	21,00	6,72	1,08
Co0Ce100-0,30M	35,50	11,14	0,88

En la **Tabla 1** se resumen los valores de ganancia en peso promedio de fase activa depositada sobre los sustratos durante 4 minutos con la mínima potencia del nebulizador, condiciones que se encontraron óptimas para un depósito homogéneo. La **Tabla 1** también informa la carga de hollín total sobre los 3 papeles empleados para el ensayo de TPO. Respecto del papel cerámico, se observó un incremento en la masa luego de la impregnación y calcinación.

Las **Figuras 1.A** y **1.B**, muestran micrografías SEM de papeles catalíticos

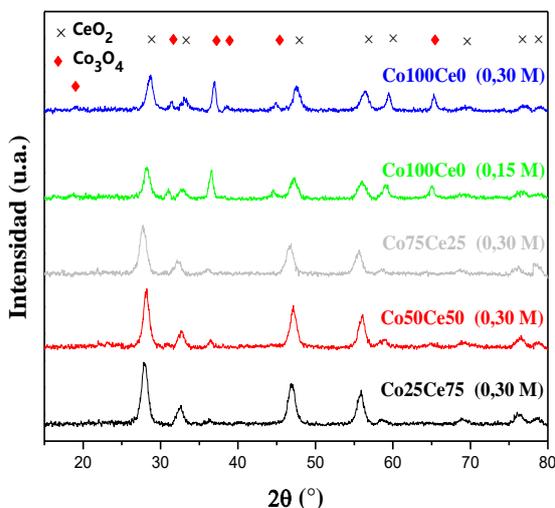
Co100Ce0-0,30M y Co100Ce0-0,15M, respectivamente. Puede apreciarse que, para una concentración 0,30 M, la morfología de los depósitos de cobalto es de tipo clúster en forma de gota sobre la fibra cerámica (Figura 1.A), mientras que para una concentración de 0,15 M (Figura 1.B), el cobalto se depositó tanto sobre las fibras como sobre el óxido de cerio de manera más dispersa.



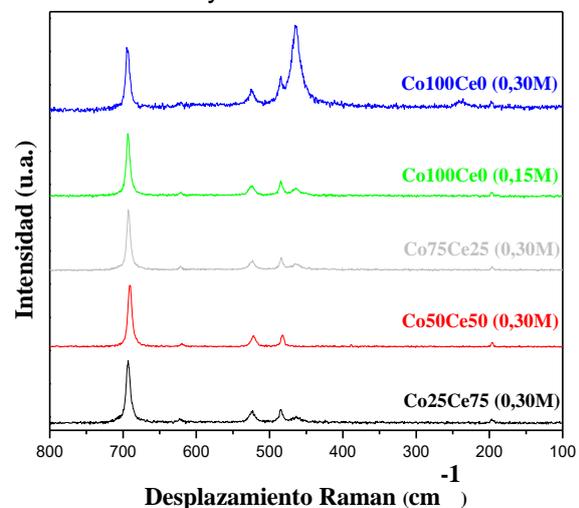
**Figura 1:** Micrografías SEM de papeles cerámicos catalíticos. A) Co100Ce0 (0,30 M) y B) Co100Ce0 (0,15M).

En las **Figura 2** se muestran los difractogramas de los papeles cerámicos catalíticos. Se pueden distinguir las señales correspondientes a la estructura cúbica centrada en las caras del óxido cobaltoso cobáltico,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , en  $2\theta = 19,1; 31,4; 36,9; 38,6; 44,7$  y  $65,8$  que corresponden a los planos cristalográficos (111), (220), (311), (222), (400) y (533), respectivamente. Se notan además, los picos característicos de la estructura tipo fluorita del óxido de cerio,  $\text{CeO}_2$ , correspondiente a los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400) y (311).

En los espectros Raman de las diferentes muestras (**Figura 3**), se observaron los cinco modos de vibración activos, asociados al  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Se diferencian los modos  $A_{1g}$ ,  $F_{2g}$  y  $E_g$  localizados en  $691; 521; 194; 618$  y  $482 \text{ cm}^{-1}$ . Se observa además, a  $465 \text{ cm}^{-1}$  la señal característica de la estructura cristalina de la fluorita tipo cúbica del  $\text{CeO}_2$ . Este es el único modo permitido,  $T_{2g}$ , proveniente de la vibración simétrica Ce-O-Ce, corroborando los resultados obtenidos con difracción de rayos X.



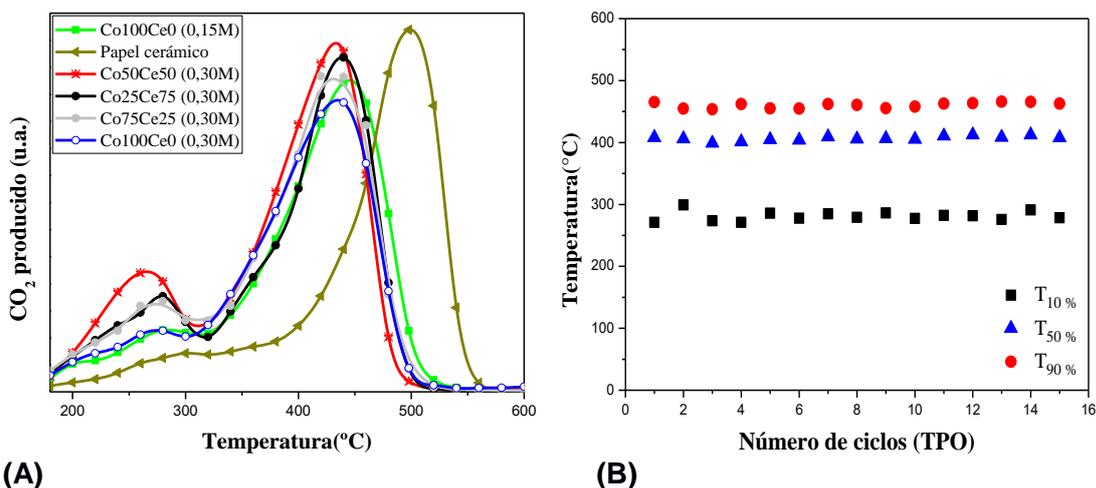
**Figura 1.** Difractogramas de papeles cerámicos catalíticos.



**Figura 3.** Espectros Raman de papeles cerámicos catalíticos.

En las **Figuras 4.A** y **4.B**, se muestran los resultados de los ensayos de TPO. La Figura 4.A muestra el desempeño catalítico de los diferentes papeles cerámicos catalíticos. Se puede observar cómo los óxidos de cobalto y cerio mejoran la actividad catalítica de los papeles cerámicos, disminuyendo la temperatura de combustión hasta 80°C frente a los papeles sin impregnar. Se observa el mejor desempeño catalítico para aquellos papeles impregnados con una mezcla equimolar Co-Ce.

En la Figura **4.B** se observa el ensayo de estabilidad catalítica para Co100Ce0-0,15 M, en el cual 3 papeles cerámicos catalíticos se sometieron a 15 ciclos consecutivos de TPO. La estabilidad de los mismos tanto catalítica como mecánica es elevada, teniendo en cuenta la manipulación entre cada ciclo para ser extraídos del reactor, impregnados nuevamente con la suspensión de hollín y nuevamente evaluados catalíticamente.



**Figura 4:** (A) Perfiles de producción de CO<sub>2</sub> para los ensayos de combustión de hollín con papeles cerámicos catalíticos. (B) Ensayos de estabilidad mediante ciclos sucesivos de TPO de Co100Ce0-0,15 M.

## CONCLUSIONES

El empleo del método spray húmedo resultó conveniente para la deposición homogénea de los precursores de los óxidos de Ce y Co sobre los papeles cerámicos. Mediante las técnicas de caracterización empleadas se pudo confirmar la presencia de la fase cúbica centrada en las caras del óxido cobaltoso-cobáltico y la fase fluorita del óxido de cerio.

De acuerdo con los resultados de TPO se puede concluir que las partículas de estos óxidos actúan como centros activos para la combustión de hollín, presentando un rendimiento más elevado cuando se mezclan cerio y cobalto en proporciones equimolares. Asimismo, el método de preparación empleado resultó adecuado para obtener sistemas activos y con muy elevada estabilidad catalítica.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Guan, B., Zhan, R., Lin, H., Huang, Z., Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines. *Journal of Environmental Management* 154 (2015) 225-258.
- Milt, V.G., Querini, C.A., Miró, E.E., Ulla, M.A., Abatement of diesel exhaust pollutants: NO<sub>x</sub> adsorption on Co,Ba,K/CeO<sub>2</sub> catalysts, *Journal of Catalysis* 220 (2003) 424-432.