

PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS PARA ELIMINACIÓN DE HOLLÍN DIESEL

Sacco Nicolás

Instituto de Investigaciones en catálisis y petroquímica INCAPE–(UNL-CONICET)

Facultad de Ingeniería Química

Director: Miró, Eduardo

Codirector: Milt, Viviana

Área: Ingeniería

INTRODUCCIÓN

Según la Organización Mundial de la salud, la contaminación del aire constituye el mayor entre todos los riesgos ambientales debido a las estadísticas de enfermedades respiratorias, cardiovasculares y mortandad asociadas a ella (Yakubu, 2017). Los motores diesel son una importante fuente de emisión de partículas de hollín y óxidos de nitrógeno (NO_x), principales fuentes de contaminación del aire urbano, lo que impacta directamente en el medioambiente y la salud humana (Tan, J y col., 2018). Para disminuir el impacto de los gases de escape en la salud humana y medioambiente, las tecnologías de post-tratamiento son consideradas como una de las mejores alternativas (Azam y col., 2016).

Los filtros de partículas diesel (DPF) son ampliamente utilizados en los sistemas de post-tratamiento de los gases de escape de los automóviles para reducir la emisión de material particulado. Estos consisten en un filtro sobre el cual se deposita un catalizador activo en la reacción de combustión de hollín. En su mayoría, los catalizadores disponibles comercialmente están basados en Pt, que oxida NO a NO₂ e inicia la combustión de hollín recolectado en el filtro, ubicado corriente abajo en el tubo de escape (Twigg, 2007). Sin embargo, el alto costo de los metales nobles ha motivado el interés por la búsqueda de nuevas fases activas. El CeO₂ ha sido ampliamente utilizado en catalizadores automotrices como un componente de almacenamiento de oxígeno bajo atmósfera oxidante, debido a su capacidad redox entre Ce⁴⁺ y Ce³⁺ (Machida y col., 2008). Además, Ciambelli y col. (2000) informaron la existencia de una marcada relación entre la capacidad de almacenamiento de oxígeno y la actividad de combustión de hollín. Como una buena alternativa a los metales nobles, se plantea el uso de la mezcla de óxidos CeO₂ – Co₃O₄, la cual ha sido ampliamente estudiada en la reacción de combustión de hollín diesel (Dhakad, 2008).

Tuler y col. (2014) han reportado el uso de papeles cerámicos como filtros para el tratamiento de los gases de escape de motores diesel. Se trata de estructuras flexibles y fácilmente adaptables a cualquier geometría o caparazón, compuestas por fibras interconectadas a través de espacios tipo poros proporcionando un entorno de reacción que favorece la difusión del gas a través del lecho catalítico. Se investigaron varias maneras de incorporar el material catalítico sobre sustratos de esta naturaleza, como impregnación por goteo o por spray seco. Sin embargo, no se obtuvieron buenos resultados en cuanto a estabilidad catalítica y mecánica de los sistemas. (Tuler y col., 2015).

Título del proyecto: **“Procesos catalíticos para el control de emisiones generadas por medio de transporte. Ensayos de laboratorio y en bancos de pruebas”**

Año convocatoria: 2014

Organismo financiador: ANPCyT

Director/a: Eduardo Miró

OBJETIVOS

Como **objetivo principal** del trabajo se propone la preparación de papeles cerámicos catalíticos para su aplicación en la reacción de combustión de hollín diésel.

Como **objetivos específicos**, se pretende caracterizar los sistemas catalíticos para conocer la morfología, composición química y distribución de la fase activa sobre las fibras cerámicas. Además, se busca evaluar el desempeño catalítico de los papeles cerámicos en la reacción de combustión de hollín diesel y la estabilidad térmica y catalítica de los mismos.

METODOLOGÍA

Preparación de Papeles cerámicos catalíticos

Para la preparación de los papeles cerámicos catalíticos se empleó un método en dos etapas, la primera consistiendo en la síntesis de los papeles cerámicos mediante un método de preparación de papeles celulósicos convencionales con algunas modificaciones (Tuler y col., 2014) y la segunda, en la incorporación del material catalítico (cobalto y cerio).

Khmelev y col. (2017) han reportado el efecto de la tensión superficial y la viscosidad de las soluciones en el tamaño de las gotas generadas por un nebulizador ultrasónico. Con intenciones de evaluar la influencia del solvente en la incorporación de la fase activa, se prepararon soluciones de nitratos de cobalto en los siguientes disolventes: agua (W), Alcohol Etilico 40% v/v (E), Alcohol isopropílico 60% v/v (I) y Alcohol poli-vinílico 0.5% en peso (P). Los papeles cerámicos se cortaron en discos de 16 mm de diámetro y se impregnaron durante 4 minutos. Luego, se secaron durante toda la noche a temperatura ambiente y finalmente se calcinaron a 600°C durante 2 horas, para la generación de los óxidos activos. Los papeles cerámicos catalíticos resultantes fueron nombrados **CoXCeY (Z – S)**, donde X e Y son las proporciones de nitratos de cobalto y cerio respectivamente, Z es la concentración molar total de la solución y S el disolvente empleado.

Caracterización

Mediante Difracción de Rayos X y Espectroscopía Raman se caracterizaron los papeles cerámicos catalíticos con motivos de conocer las especies químicas presentes. Además, se evaluaron la morfología y dispersión del material catalítico depositado empleando Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Rayos X de Energía dispersiva (EDX), respectivamente.

Evaluación catalítica

Para la evaluación catalítica se hizo uso de la técnica de Oxidación a Temperatura Programada (TPO) desde temperatura ambiente hasta 600°C, a 5°C/min, con un caudal de 20 mL/min de una mezcla de NO(0,1%) y O₂(18%) diluidos en Helio. Además, se realizaron ensayos de estabilidad térmica y catalítica, donde los sistemas fueron sometidos a elevadas temperaturas (antes de la evaluación catalítica) y a varios ciclos de TPO, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de Difracción de Rayos X y Espectroscopía Raman de los papeles cerámicos catalíticos mostraron las señales características de los óxidos de cerio y cobalto (CeO₂ y Co₃O₄).

En las Figuras 1 y 2 se muestran las micrografías SEM obtenidas para los papeles impregnados con soluciones acuosas de Co(NO₃)₂ en diferentes concentraciones y para

papeles impregnados con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,15 M en soluciones de menor tensión superficial, respectivamente. Puede observarse una fuerte influencia de la concentración del precursor y del disolvente en la morfología y distribución de la fase activa. El uso de alcoholes en el método impregnación por spray húmedo mejora considerablemente la distribución de la fase activa sobre las fibras cerámicas. Esto puede atribuirse a la disminución de la tensión superficial de las soluciones, lo cual mejora considerablemente el ángulo de mojado.

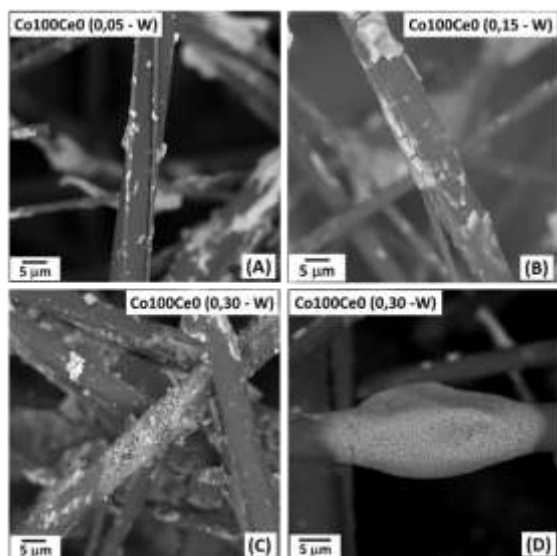


Figura 1. Micrografías SEM de papeles cerámicos catalíticos impregnados con soluciones acuosas de precursores en diferentes concentraciones.

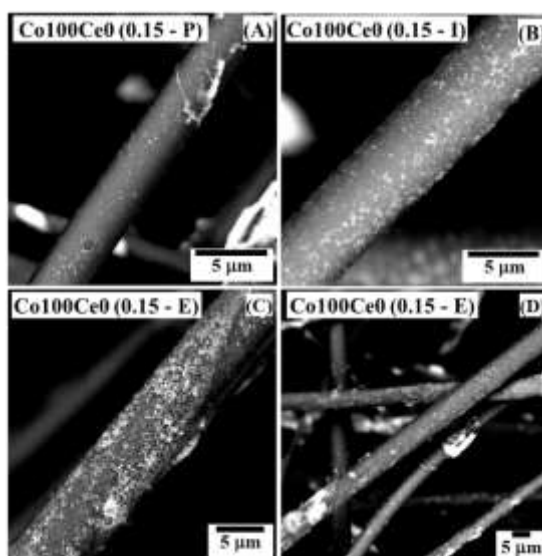


Figura 2. Micrografías SEM de papeles cerámicos catalíticos impregnados con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,15 M en diferentes disolventes alcohólicos.

En la Figura 3 se muestran los perfiles de conversión de hollín diésel resultantes de de los ensayos de actividad catalítica. Los resultados muestran que cuando se emplean los disolventes alcohólicos para la impregnación, se mejora considerablemente la actividad catalítica de los sistemas preparados, ya que los perfiles se desplazan hacia menores valores de temperatura, lo cual podría deberse a la mejor distribución de la fase activa sobre las fibras cerámicas.

Cabe destacar además que se prepararon papeles cerámicos (P.C.) sin el agregado de la fase activa y con ligantes de diferente naturaleza, CeO_2 y Al_2O_3 , cuya función es proporcionar resistencia mecánica a la estructura final.

Con este ensayo se puede evidenciar el efecto catalítico del óxido de cerio en la combustión del hollín diésel (Figura 3). Acorde a los ensayos de estabilidad, los sistemas no sufren desactivación tras ser expuestos a 900°C durante dos horas, ni al ser sometidos a 15 ciclos consecutivos de TPO. Se obtuvieron resultados de actividad catalítica comparables con los de filtros comerciales basados en metales nobles, empleando una mezcla de óxidos $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CeO}_2$.

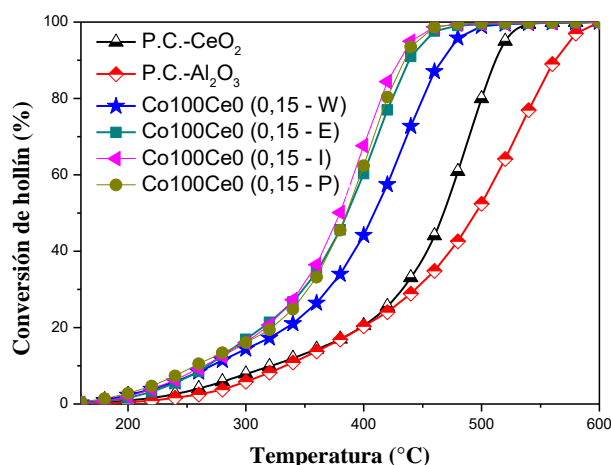


Figura 3. Perfiles de conversión de hollín (%) de papeles cerámicos y papeles catalíticos $\text{Co}_{100}\text{Ce}_0$ (0,15 - S)

CONCLUSIONES

La deposición del material activo por el método de spray húmedo sobre los papeles cerámicos resultó conveniente. Se obtuvo una correcta distribución de las fases activas y una elevada estabilidad térmica y catalítica de las mismas sobre las fibras.

El uso de disolventes de menor tensión superficial permitió una mejor distribución de la fase activa sobre las fibras cerámicas, lo cual resultó en una mejor actividad catalítica.

Las técnicas de caracterización reflejaron la presencia de los óxidos de cobalto (II) y (III) y la fase fluorita del óxido de cerio (DRX, Raman).

Los ensayos de TPO demostraron que las partículas de los óxidos actúan como centros activos para la combustión de hollín. Los papeles que presentaron mejor rendimiento catalítico son los impregnados con los disolventes de menor tensión superficial.

BIBLIOGRAFÍA

Azam, A., Ali, S., & Iqbal, A. (2016). 134. Emissions from Diesel Engine and Exhaust After Treatment Technologies.

Ciambelli, P., Palma, V., Russo, P., & Vaccaro, S. (2000). The role of NO in the regeneration of catalytic ceramic filters for soot removal from exhaust gases. *Catalysis today*, 60(1-2), 43-49.

Dhakad, M., Mitshuhashi, T., Rayalu, S., Doggali, P., Bakardjiva, S., Subrt, J., & Labhsetwar, N. (2008). $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ mixed oxide-based catalytic materials for diesel soot oxidation. *Catalysis today*, 132(1-4), 188-193.

Khmelev, V. N., Shalunov, A. V., Golykh, R. N., Nesterov, V. A., Dorovskikh, R. S., & Shalunova, A. V. (2017). Determination of the Modes and the Conditions of Ultrasonic Spraying Providing Specified Productivity and Dispersed Characteristics of the Aerosol. *Journal of Applied Fluid Mechanics*, 10(5).

Machida, M., Murata, Y., Kishikawa, K., Zhang, D., & Ikeue, K. (2008). On the reasons for high activity of CeO_2 catalyst for soot oxidation. *Chemistry of Materials*, 20(13), 4489-4494.

Tan, J., Wei, Y., Sun, Y., Liu, J., Zhao, Z., Song, W. & Zhang, X. (2018). Simultaneous removal of NO_x and soot particulates from diesel engine exhaust by 3DOM Fe–Mn oxide catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 63, 84-94.

Tuler, F. E., Banús, E. D., Zanuttini, M. A., Miró, E. E., & Milt, V. G. (2014). Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 246, 287-298.

Tuler, F. E., Gaigneaux, E. M., Miró, E. E., Milt, V. G., & Debecker, D. P. (2015). Catalytic ceramic papers for diesel soot oxidation: A spray method for enhanced performance. *Catalysis Communications*, 72, 116-120.

Twigg, M. V. (2007). Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70(1-4), 2-15.

Yakubu, O. H. (2017). Particle (Soot) Pollution in Port Harcourt Rivers State, Nigeria—Double Air Pollution Burden Understanding and Tackling Potential Environmental Public Health Impacts. *Environments*, 5(1), 2.