

16. Ciencia e Ingeniería de Materiales

Papeles cerámicos catalíticos para eliminación de hollín diesel.

Sacco, Nicolás¹; Banús, Ezequiel²; Bortolozzi, Juan Pablo²; Milt, Viviana²; Miró, Eduardo²

¹ autor; ² orientador

nsacco@fiq.unl.edu.ar; edbanus@fiq.unl.edu.ar; jpbortolozzi@fiq.unl.edu.ar;

vmilt@fiq.unl.edu.ar; emiro@fiq.unl.edu.ar

Facultad de Ingeniería Química – INCAPE-CONICET

Universidad Nacional del Litoral

Resumen

Según la Organización Mundial de la salud, la contaminación del aire constituye el mayor entre todos los riesgos ambientales. En particular, los motores diésel, son una importante fuente de emisión de material particulado (hollín) y óxidos de nitrógeno (NO_x), ambos altamente nocivos para el medioambiente y la salud humana. Existen regulaciones que establecen límites permitidos de emisión para cada contaminante así como también una amplia variedad de tecnologías para que las mismas se cumplan. En cuanto al material particulado, los filtros de partículas diésel representan una de las tecnologías más eficientes para su reducción. En esta dirección, el objetivo principal de este trabajo es desarrollar papeles cerámicos catalíticos para su aplicación en la combustión de hollín diésel. Los mismos se prepararon mediante un proceso en dos etapas: la primera consistió en la síntesis de los papeles cerámicos mediante un método convencional mientras que la segunda incluye la incorporación del material catalítico (cobalto y cerio) por el método de spray húmedo. Los sistemas catalíticos se caracterizaron mediante diferentes técnicas y se evaluaron en la reacción de combustión de hollín diésel mediante oxidación a temperatura programada. También se realizaron ensayos de estabilidad catalítica y térmica, para lo cual se sometieron los sistemas a ciclos consecutivos de TPO y a temperaturas elevadas, respectivamente. Los resultados mostraron que los papeles cerámicos catalíticos se constituyen como sistemas prometedores para su aplicación como filtros de partículas.

Palabras clave: Papeles cerámicos, Cobalto, Cerio, Nebulizador, Spray húmedo.

Introducción

Según estadísticas de la Organización Mundial de la Salud, la contaminación del aire constituye el mayor riesgo ambiental, debido a las enfermedades respiratorias, cardiovasculares y a la mortalidad asociadas a ellas (Yakubu, 2017).

Los motores diésel 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 et al., 2018).

Distintas organizaciones y agencias intentan reducir los gases de efecto invernadero como también los contaminantes tóxicos emitidos por los motores diésel. En algunos lugares se comenzó a prohibir la circulación de vehículos con este tipo de motores, para evitar su efecto nocivo. Sin embargo, es posible disminuir el impacto de esos compuestos tóxicos en la salud y el medioambiente. Para ello, las tecnologías de post-tratamiento son consideradas apropiadas (Azama et al., 2016).

Los filtros de partículas diésel (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 (Yu et al., 2013).

En su mayoría, los catalizadores disponibles comercialmente están basados en Pt, que oxida NO a NO_2 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 en la búsqueda de nuevas fases activas. El CeO_2 ha sido ampliamente utilizado en catalizadores automotrices como un componente de almacenamiento de oxígeno bajo atmósfera oxidante, debido a su capacidad redox entre Ce^{4+} y Ce^{3+} (Machida et al., 2008). Además, P. Ciambelli et al. (2000) reportaron la existencia de una marcada relación entre la capacidad de almacenamiento de oxígeno y la actividad de combustión de hollín.

Como alternativa a los metales nobles, se encuentra reportado el uso de la combinación de óxidos $\text{CeO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4$ y se estudió ampliamente en la reacción de combustión de hollín diésel (Dhakad, 2008; Harrison, 2003; Liu, 2008).

Tuler et al. (2014) reportaron el uso de papeles cerámicos como filtros para el tratamiento de los gases de escape de motores diésel. Se trata de estructuras flexibles y fácilmente adaptables a cualquier geometría, compuestas por fibras interconectadas a través de espacios tipo poros. Esto proporciona 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 et al., 2015)

Objetivos

En este contexto, se propone como objetivo principal del trabajo, el desarrollo de papeles cerámicos catalíticos para su aplicación como filtros 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 su desempeño catalítico en la reacción de combustión de hollín diesel y su estabilidad térmica y catalítica.

Materiales y Métodos

Para la preparación de los papeles cerámicos catalíticos se empleó un método en dos etapas. La primera consistió en la síntesis de los papeles cerámicos mediante un método de preparación de papeles celulósicos convencionales y la segunda, en la incorporación del material catalítico (cobalto y cerio). Para la síntesis de los papeles cerámicos se procedió de la siguiente manera: en 1 litro de NaCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ bajo agitación constante, se agregaron los siguientes reactivos en el orden y cantidad indicados: 66 mL de polielectrolito catiónico (polivinil-amina, Luredur PR 8095), 10 g de fibras celulósicas (previamente purificadas por elutriación), 5 g de suspensión coloidal de

CeO_2 ó Al_2O_3 (10% en peso respecto a las fibras cerámicas), 42 mL de polielectrolito aniónico, poliacril-amida aniónica (AQUATEC) y finalmente 1,5 g de fibras celulósicas previamente hidratadas y disgregadas. Con la suspensión generada, se procedió a la formación de las hojas de papel cerámico empleando un método estándar (SCAN-C 26:76 y SCAN –M 5:76), donde se aplica una presión de prensado de aproximadamente 40 kPa. Luego, los papeles cerámicos de 16 cm de diámetro se secaron en atmósfera controlada (23°C , 50% H.R) por 24 horas y finalmente se calcinaron por 2 horas a 600°C .

La segunda etapa se llevó a cabo por medio del método de spray húmedo, empleando un nebulizador ultrasónico convencional en un sistema como el que se muestra en la Figura 1. Para esta etapa, se emplearon papeles previamente cortados de 16 mm de diámetro.

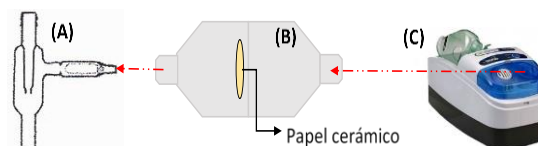


Figura 1. Sistema de Impregnación de la fase activa. (A) Sistema de vacío, (B) Contenedor de papel cerámico, (C) Nebulizador

Khmelev et al. (2017) reportaron el efecto de la tensión superficial y la viscosidad de las soluciones en el tamaño de las gotas generadas por un nebulizador ultrasónico. El estudio indica que cuanto menor es la tensión superficial y mayor es la viscosidad del líquido, se obtienen gotas

de menor diámetro. Para evaluar la influencia del solvente en la incorporación de la fase activa se emplearon soluciones de los precursores (nitratos de cerio y cobalto) en solventes con diferentes valores de tensión superficial. Se prepararon soluciones de nitrato de cobalto en los siguientes solventes: agua (W), alcohol etílico 40% v/v (E), alcohol isopropílico 60% v/v (I) y alcohol polivinílico 0,5% p/p (P). La tensión superficial de las soluciones se midió por el método del anillo de Du Noüy y en la tabla 1 se muestran los valores obtenidos.

Tabla 1. Valores de Tensión Superficial de soluciones empleadas para la impregnación húmeda.

Soluciones	Tensión Superficial (mNm ⁻¹)
Co(NO ₃) ₂ 0,15 M en Etanol (40% v/v)	32
Co(NO ₃) ₂ 0,15 M in Alcohol Isopropílico (60% v/v)	24
Co(NO ₃) ₂ 0,15 M in Alcohol Polivinílico (0,5 % p/v)	64
Co(NO ₃) ₂ 0,15 M en Agua	70

Se analizó también la concentración molar de los precursores de cobalto y cerio y la concentración molar total de la solución.

Una vez que los papeles cerámicos se impregnaron, se secaron durante toda la noche a temperatura ambiente y se calcinaron a 600°C para la generación de los óxidos activos. Los papeles cerámicos

catalíticos resultantes se nombraron según **CoXCeY(Z – S)**, donde X e Y corresponden a las relaciones molares de Co(NO₃)₂ y Ce(NO₃)₃, respectivamente, Z la concentración molar total de la solución y S es el disolvente empleado para preparar las soluciones a nebulizar.

Para indagar acerca de las especies químicas presentes, los sistemas se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X y Espectroscopía Raman. La morfología y la dispersión del material catalítico depositado se evaluaron empleando Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Rayos X de Energía dispersiva (EDX), respectivamente.

Para la evaluación catalítica se utilizó Oxidación a Temperatura Programada (TPO). Los ensayos se realizaron desde temperatura ambiente hasta 600°C (5°C/min) con un caudal de 20 mL/min de una mezcla de NO (0,1%) y O₂ (18%) diluidos en Helio. Previamente, los papeles se impregnaron con una suspensión de hollín de 600 ppm en n-hexano y se dejaron secar a temperatura ambiente toda la noche. Posteriormente, se dispusieron en un reactor de cuarzo para llevar a cabo los análisis.

Para evaluar la estabilidad catalítica, los papeles se sometieron a varios ciclos consecutivos de TPO. Asimismo, para analizar la estabilidad térmica, se

calcinaron a 900°C durante diferentes tiempos y luego se evaluaron por TPO.

Resultados y Discusión

En la Figura 2 se muestra la influencia de la concentración del precursor sobre la morfología de las partículas de óxidos resultantes. Se puede observar que cuando se empleó una concentración de 0,05 mol.L⁻¹ de Co(NO₃)₂ no se obtuvieron buenos resultados en cuanto a cantidad y distribución del material catalítico (Figura 2.A). Cuando la concentración de nitrato de cobalto aumentó a 0,30 mol.L⁻¹ se obtuvieron dos tipos de morfologías diferentes: en primer lugar se observaron pequeñas partículas de óxido dispersas sobre las fibras (Figura 2.C), pero mayoritariamente se vieron aglomerados de partículas con forma de gota (Figura 2.D).

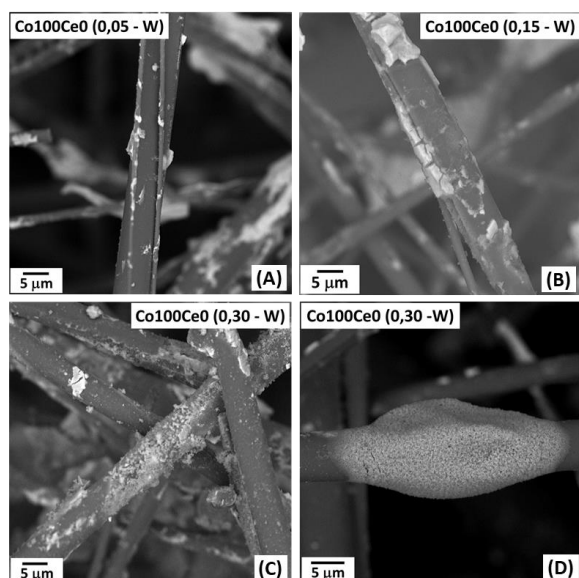


Figura 2. Micrografías SEM de papeles cerámicos catalíticos impregnados con soluciones acuosas de Co(NO₃)₂ en diferentes concentraciones molares.

Cuando se empleó una concentración de 0,15 M, se observó una mejor distribución del material catalítico sobre las fibras cerámicas. Por ello, la evaluación de la influencia del solvente sobre la deposición catalítica se hizo con esa concentración del precursor en los diferentes solventes. Los resultados se pueden observar en la Figura 3.

En la figura 3.A, correspondiente al papel cerámico impregnado con precursor en solución de poli-vinil alcohol 0,5% p/p, se observa la presencia de partículas muy pequeñas. Las mismas son menores que las obtenidas con la solución acuosa y se encuentran ampliamente dispersas tanto sobre la superficie de la fibra como sobre los depósitos del ligante (CeO₂). En cuanto al resultado obtenido con la solución de alcohol isopropílico (Figura 3.B), se observa una buena dispersión del material catalítico sobre las fibras cerámicas en forma de pequeñas partículas. En las Figuras 3.C y 3.D se observan las micrografías SEM de papeles cerámicos impregnados con el precursor de cobalto en etanol 40% v/v. Se observa un comportamiento similar al obtenido con alcohol isopropílico. En los tres casos, se obtuvieron mejores resultados en cuanto a la distribución del material catalítico sobre las fibras cerámicas en comparación con lo observado con la solución acuosa.

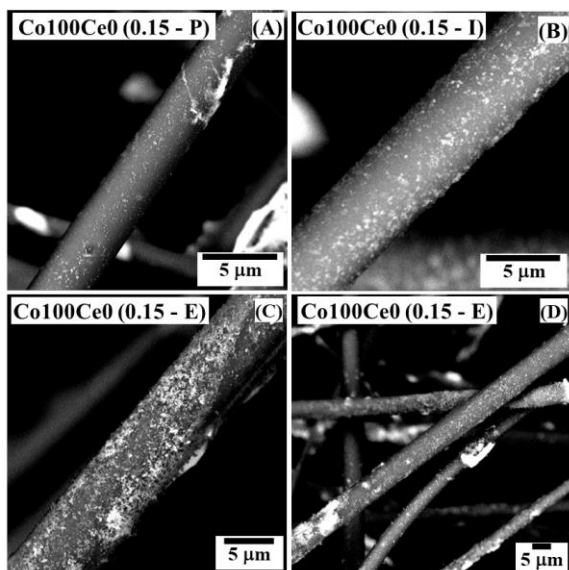


Figura 3. Micrografías SEM de papeles cerámicos catalíticos impregnados con soluciones de concentración $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en diferentes solventes.

En las Figuras 4 y 5 se muestran los resultados de SEM-EDX de los papeles impregnados con la solución acuosa y con poli-vinil alcohol, respectivamente.

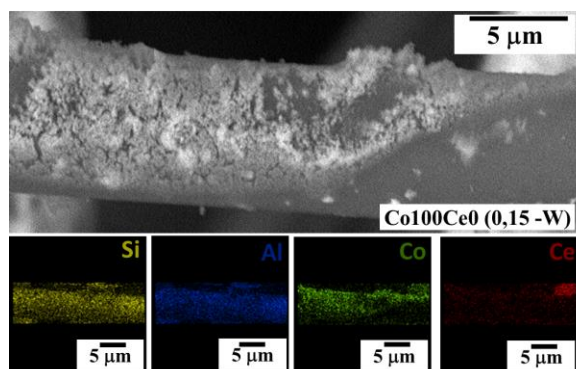


Figura 4. Micrografía (SEM-EDX) de papel cerámico impregnado con solución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.

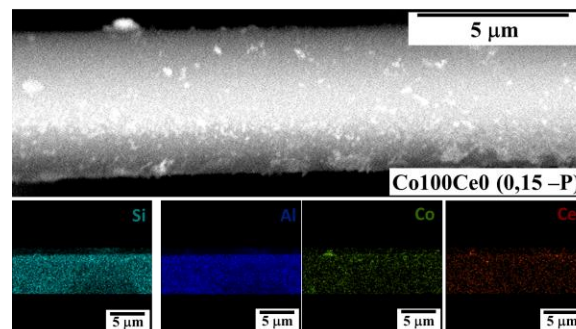


Figura 5. Micrografía (SEM-EDX) de papel cerámico impregnado con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ en poli-vinil alcohol $0,5\% \text{ p/p}$.

Se observa una mejor dispersión del cobalto sobre la superficie de la fibra cerámica cuando se emplea poli-vinil alcohol que cuando se emplea agua pura como solvente. El mismo comportamiento se observó con los otros dos alcoholes. Esto se podría atribuir a que estas soluciones presentan menor tensión superficial que el agua pura, modificando el ángulo de contacto y permitiendo una mayor distribución del líquido sobre la superficie.

En resumen, se observó una importante influencia de la concentración de los precursores y del solvente en la morfología y distribución de las partículas depositadas sobre las fibras.

Mediante los resultados de Difracción de Rayos X se observó la presencia de los picos característicos de la espinela Co_3O_4 y la fase cúbica del CeO_2 (Figura 6).

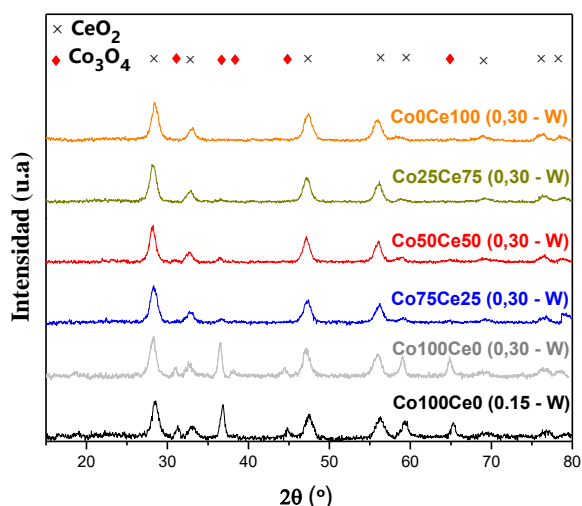


Figura 6. Difractogramas de papeles cerámicos catalíticos impregnados con nitratos de cerio y cobalto en solución acuosa.

Mediante Espectroscopía Raman también se verificó la presencia de los óxidos de cerio y cobalto (Figura 7), en concordancia con los resultados de Difracción.

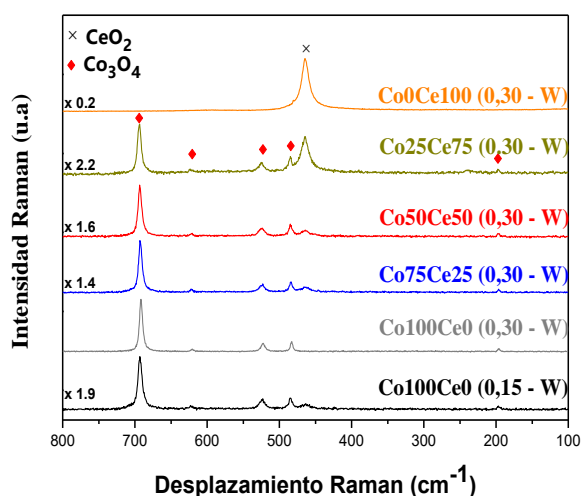


Figura 7. Espectros Raman de papeles cerámicos catalíticos impregnados con nitratos de cerio y cobalto en solución acuosa.

La figuras 8 y 9 muestran los perfiles de conversión de hollín en función de la temperatura, obtenidos para los diferentes papeles cerámicos catalíticos evaluados en la combustión de hollín diésel. En la Figura 8, se muestran los perfiles de los

papeles impregnados con las soluciones de precursores en agua. Se puede observar que el agregado de los elementos, cerio y cobalto, produce una disminución de la temperatura de máxima velocidad de combustión, con respecto a los papeles cerámicos sin fase activa (P. C.), confirmando el efecto catalítico.

El mismo comportamiento se observa cuando se incrementa la concentración de Co de 0,15 a 0,30 mol.L⁻¹ o cuando se agrega Ce a la solución, indicando que el agregado de estos elementos promueve el quemado del hollín.

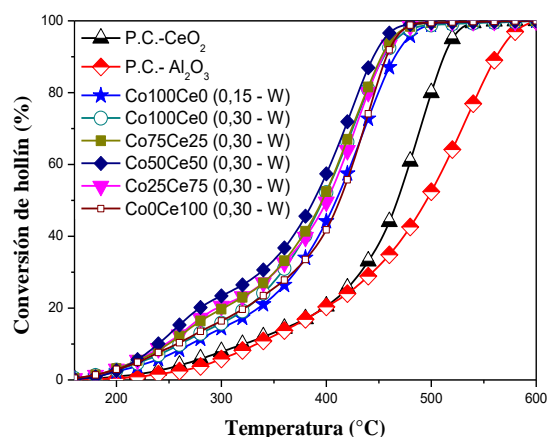


Figura 8. Perfiles de conversión de hollín versus Temperatura de papeles cerámicos catalíticos impregnados con soluciones acuosas de los precursores.

Sin embargo, los mejores resultados catalíticos se observan para los papeles impregnados con las soluciones de menor tensión superficial. Esto podría atribuirse a la mayor superficie de contacto hollín-catalizador que ofrecen estos sistemas, puesto que la distribución del material catalítico sobre las fibras mejora notablemente.

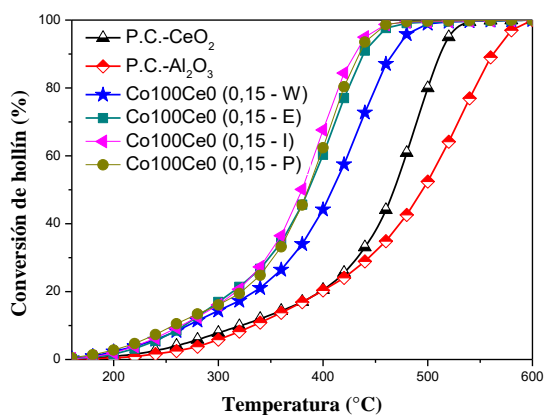


Figura 9. Perfiles de conversión de hollín versus Temperatura de los papeles cerámicos catalíticos impregnados con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,15 M en diferentes disolventes.

Cabe destacar además que se prepararon papeles cerámicos (P.C.) sin fase activa y con ligantes de diferente naturaleza, CeO_2 y Al_2O_3 , cuya función es proporcionar resistencia mecánica a la estructura final. Los resultados de la evaluación catalítica se incluyen en la Figura 8. Con este ensayo se puede evidenciar el efecto catalítico del óxido de cerio en la combustión del hollín diésel.

Como se mencionó anteriormente, para los ensayos de estabilidad catalítica, se escogieron papeles cerámicos catalíticos que se sometieron a 15 ciclos consecutivos de TPO. Luego de cada ciclo, los papeles se impregnaron con una suspensión de hollín diésel (600 ppm) en hexano. Los resultados se observan en la Figura 10, donde se grafican las temperaturas de combustión para 10, 50 y 90% de conversión frente a cada ciclo de TPO. Se puede observar una elevada estabilidad por parte de los sistemas catalíticos, puesto que las temperaturas

mencionadas se mantienen aproximadamente constantes a lo largo de los ensayos. El mismo comportamiento se observó para los papeles impregnados con las soluciones de menor tensión superficial.

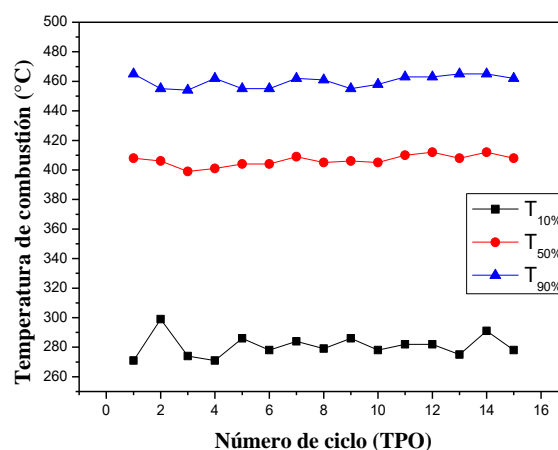


Figura 10. Ensayo de estabilidad a papeles Co100Ce0 (0,15 - W). Temperatura de combustión para el 10; 50 y 90% de conversión de hollín.

En cuanto a la estabilidad térmica, en la Figura 11, se muestran los perfiles de conversión de hollín para los papeles $\text{Co100Ce0}(0,15 - W)$ expuestos a 900°C durante 1; 20 y 120 minutos en comparación con el perfil de conversión del sistema Co100Ce0 (0,15 - W) calcinado a 600°C durante 2 horas (papel catalítico original). Se puede observar una leve desactivación de los papeles calcinados a 900°C , puesto que las curvas correspondientes se desplazan hacia mayores temperaturas. Sin embargo, la temperatura de 100% de conversión se establece en un valor significativamente menor a la temperatura de combustión de hollín no catalítica ($550 - 600^\circ\text{C}$).

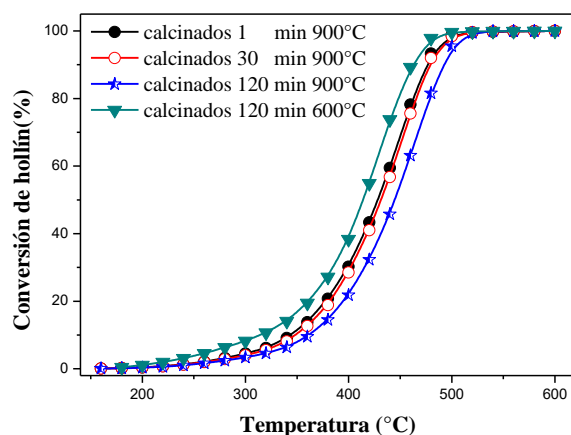


Figura 11. Evaluación de estabilidad térmica. Perfiles de conversión de hollín versus Temperatura para papeles $\text{Co}_{100}\text{CeO}(0,15 - W)$ calcinados a 600°C 2 horas y a 900°C durante diferentes tiempos.

Conclusiones

El método de spray húmedo resultó conveniente para la deposición del material catalítico sobre las fibras cerámicas.

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

Los ensayos de TPO demostraron que las partículas de los óxidos actúan como centros activos para la combustión de hollín, observándose mejores resultados cuando la fase activa está mejor distribuida sobre la superficie de las fibras cerámicas.

Se pudo demostrar, luego de 15 ciclos consecutivos de TPO, la alta estabilidad catalítica que presentan los sistemas sintetizados. El severo tratamiento térmico a 900°C durante 120 minutos sólo produjo un leve corrimiento de la temperatura de máxima velocidad de combustión,

sugiriendo también una alta estabilidad térmica de los sistemas.

Bibliografía

- Azama, A., Alia, S., & Iqbala, 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.
- Harrison, P. G., Ball, I. K., Daniell, W., Lukinskas, P., Céspedes, M., Miró, E. E., & Ulla, M. A. (2003). Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate. *Chemical Engineering Journal*, 95(1-3), 47-55.
- 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).
- Liu, J., Zhao, Z., Wang, J., Xu, C., Duan, A., Jiang, G., & Yang, Q. (2008). The highly active catalysts of nanometric CeO_2 -supported cobalt oxides for soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(1-2), 185-195

Machida, M., Murata, Y., Kishikawa, K., Zhang, D., & Ikeue, K. (2008). On the reasons for high activity of CeO₂ 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.

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.

Yu, M., Luss, D., & Balakotaiah, V. (2013). Regeneration modes and peak temperatures in a diesel particulate filter. *Chemical engineering journal*, 232, 541-554.

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

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento recibido de ANPCyT (Grant PME-87 PAE 36985) para la compra del equipo Láser Raman, así como el apoyo económico del CONICET y la Universidad Nacional del Litoral.