



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del grado académico de:

**DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA**

En el campo de: Catálisis Ambiental

Título de la Tesis:

**“Eliminación de contaminantes provenientes de motores diesel: desarrollo de sistemas estructurados para la conformación de filtros catalíticos”**

**Ing. Fernando Esteban Tuler**

Lugar de trabajo: Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL – CONICET).

**Directora: Dra. Viviana Guadalupe Milt**

**Co-Director: Dr. Eduardo Ernesto Miró**

Miembros del Jurado:

**Dra. Ileana Lick**

**Dra. Bibiana Barbero**

**Dr. Ulises Sedrán**

**-Año 2016-**

# Índice

<b>Agradecimientos</b>	7
<b>Resumen</b>	9
<b>Capítulo 1: Introducción</b>	13
1. Contaminación asociada a los vehículos Diesel	14
2. Tratamiento de gases de escape. Descripción de los sistemas comerciales	18
2.1. Sistema propuesto por Mercedes Benz	19
2.2. Sistema propuesto por Audi	20
2.3. Sistema propuesto por Johnson Matthey	25
2.4. Sistema propuesto por Peugeot	26
2.5. Comparación de los sistemas comerciales	27
3. Eliminación de hollín y óxidos de nitrógeno. Estado del arte	28
3.1. Catalizadores en polvo	28
3.2. Soportes de catalizadores	30
3.2.1. Monolitos	30
3.2.2. Esponjas	33
3.2.3 Mallas metálicas	36
3.2.4. Papeles cerámicos	37
3.3. Filtros catalíticos	39
3.3.1. Generación de una capa rugosa sobre las paredes del soporte estructurado	39
3.3.2. Incorporación del catalizador	39
3.3.3. Optimización del funcionamiento del filtro	42
4. Objetivos generales de la Tesis	42

5. REFERENCIAS	47
<b>Capítulo 2: Experimental</b>	60
1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	61
1.1. Difracción de Rayos X (DRX)	61
1.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	64
1.3. Espectroscopia Láser Raman (LRS)	66
1.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)	69
1.5. Reducción a temperatura programada (TPR)	70
1.6. Microscopía óptica	72
1.7. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	73
1.8. Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	75
2. RESISTENCIA MECÁNICA	76
2.1. Resistencia a la tracción (papeles cerámicos)	76
2.2. Resistencia al aplastamiento (monolitos)	79
2.3. Test de compresión (monolitos)	79
3. PROPIEDADES TEXTURALES	80
3.1. Permeación	80
3.2. Porosimetría por intrusión de mercurio (MIP)	84
4. COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE HOLLÍN (TPO)	85
4.1. Hollín obtenido a partir del quemado de combustible diesel	87
4.2. Hollín recogido del tubo de escape de un motor diesel. Ensayos en un banco de prueba de motores.	88
5. REFERENCIAS	91
<b>Capítulo 3: Filtros catalíticos en base a sepiolita con porosidad adecuada para la eliminación de hollín diesel</b>	94

1. INTRODUCCIÓN	94
2. EXPERIMENTAL: Preparación de catalizadores	97
2.1. Catalizadores en polvo	98
2.2. Soportes estructurados	99
2.3. Catalizadores estructurados	100
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	103
3.1. Selección del agente generador de poros (AGP)	103
3.1.1. Porosidad y resistencia mecánica de soportes monolíticos	103
3.1.2. Morfología de los soportes monolíticos	109
3.2. Catalizadores en polvo	112
3.2.1. Caracterización de catalizadores en polvo	112
3.2.2. Actividad de los catalizadores en polvo para la combustión de hollín	121
3.3 Catalizadores estructurados	123
3.3.1. Caracterización de catalizadores estructurados	124
3.3.2. Actividad catalítica de catalizadores estructurados	128
4. COROLARIOS	133
5. REFERENCIAS	135
<b>Capítulo 4: Desarrollo de filtros catalíticos porosos de sepiolita/SiC para eliminación de hollín diesel</b>	139
1. INTRODUCCIÓN	140
2. EXPERIMENTAL	141
2.1. Monolitos tipo panal de abeja	141
2.2. Desarrollo de filtros catalíticos tipo wall-flow	144
2.2.1. Adición de catalizadores a los monolitos tipo panal de abejas	144
2.2.2. Tapado alternado de los extremos de los canales de los monolitos tipo	144

panal de abeja	
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	145
3.1. Optimización de soportes	146
3.1.1. Sepiolita	146
3.1.2. Carburo de Silicio (SiC)	149
3.1.3. Mezclas de sepiolita + SiC	151
3.2. Conformación de monolitos tipo panal de abejas a partir del soporte seleccionado (Sep(70)SiCb(30))	153
3.3. Monolitos catalíticos	155
3.3.1. Morfología de los catalizadores estructurados	155
3.3.2. Actividad catalítica para la combustión de hollín diesel: TPO	158
3.4. Filtros catalíticos tipo Wall-flow	160
3.4.1. Tapado alternado de canales	160
3.4.2. Permeación	161
3.5. Comparación de los filtros wall-flow desarrollados y un filtro comercial	163
4. COROLARIOS	165
5. REFERENCIAS	166
<b>Capítulo 5: Papeles cerámicos como estructuras flexibles para el desarrollo de nuevos catalizadores para la combustión de hollín diesel</b>	168
1. INTRODUCCIÓN	169
2. EXPERIMENTAL: Preparación de papeles cerámicos	171
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	177
3.1. Caracterización	177
3.1.1. Difracción de rayos X	177
3.1.2. Espectroscopía Láser Raman	180

3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X	182
3.2. Evaluación catalítica	187
3.2.1. Actividad	187
3.2.2. Desactivación	190
3.3. Propiedades mecánicas	195
3.4. Permeación	197
4. COROLARIOS	199
5. REFERENCIAS	200
<b>Capítulo 6: Papeles cerámicos catalíticos para oxidación de hollín: método de impregnación por Spray para mejorar el rendimiento</b>	202
1. INTRODUCCIÓN	203
2. EXPERIMENTAL	204
2.1. Preparación de los papeles cerámicos	204
2.2. Impregnación por goteo	205
2.3. Impregnación por aerosol	206
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	207
3.1. Caracterización	207
3.2. Evaluación catalítica	213
4. COROLARIOS	217
5. REFERENCIAS	218
<b>Capítulo 7: Ensayos en banco de pruebas</b>	220
1. INTRODUCCIÓN	221
2. EXPERIMENTAL	222
2.1. Armado de la carcasa para un papel cerámico catalítico	222

2.2. Acople de la carcasa al banco de ensayo de motores	224
2.3. Mejoras en la carcasa para un papel cerámico catalítico	225
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	226
3.1. Ensayos en banco de pruebas en UTN. Determinación de resistencia mecánica y capacidad filtrante	226
3.1.1. Primer ensayo en banco de pruebas	226
3.1.1. Segundo ensayo en banco de pruebas	228
3.2. Ensayos catalíticos para la combustión de hollín real en laboratorio	232
4. COROLARIOS	233
5. REFERENCIAS	235
<b>Conclusiones finales y futuros trabajos</b>	236
CONCLUSIONES GENERALES	238
ACTIVIDADES EN DESARROLLO	239
Mejoras en las formulaciones catalíticas	239
Armado de la carcasa para alojar diez papeles cerámicos catalíticos	239
Construcción de un banco de pruebas de motores propio en la Escuela Industrial Superior (EIS)	240
Determinación de la eficiencia de filtración	244
<b>Anexos</b>	245

# Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) para poder realizar la presente Tesis doctoral. A la Beca otorgada para la estancia en Bélgica, Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (FNRS, Bélgica) – Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva (MINCyT, Argentina). A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT). A Universidad Nacional del Litoral (UNL). A los Proyectos de la Secretaria de Estado de Ciencia Tecnología e Innovación (SECTEI) – Gobierno de la provincia de Santa Fe.

Se agradece a los grupos con los que se han colaborado: Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), Madrid, España (Dr. Pedro Ávila, Dra. Raquel Portela), Instituto de Materiales Condensados y Nanociencias (MOST), Louvain le Neuve, Bélgica (Dr. Eric Gaigneaux, Dr. Damien Debecker), Instituto de Tecnología Celulósica (ITC), Santa Fe, Argentina (Dr. Miguel A. Zanuttini), Universidad Tecnológica Nacional (UTN), Santa Fe, Argentina, empresa O´cuatro S.A., Escuela Industrial Superior (EIS), Santa Fe, Argentina (Ing. Horacio Liguori, Ing. Rubén Cañellas, Ing. Eliseo Managet, Prof. Alexis Ballario), Laboratorio de Control de Emisiones Vehiculares (LCEM), Ezeiza, Argentina (Ing. Julio Vasallo).

Agradecer a mi familia, a mi papá, a mi mamá y a mis tres hermanos y a mi novia, por todo su apoyo y afecto incondicional.

Agradecer a todo el grupo de Fisicoquímica, por lo que me han transmitido no sólo en el aspecto académico en los trabajos grupales, sino en lo humano, por su compañerismo, su buena predisposición para ayudar y sobre todo por la constante alegría, que hacen del

lugar de trabajo un espacio agradable y propicio para el desarrollo creativo de ideas, diseños y soluciones a los problemas de interés.

Finalmente agradecer especialmente a mis directores Eduardo y Viviana, por haberme guiado durante toda la formación del doctorado, por su paciencia y confianza en las distintas etapas de este proceso, por enseñarme la forma estricta y responsable de un trabajo de investigación científica, por la exigencia y profundidad de detalles de todos los aspectos analizados que han llevado a muy buenos resultados. Y por todo el cariño que me han brindado, infinitas gracias!!!

# Resumen

El trabajo de esta tesis abordó el desarrollo de catalizadores para la eliminación de contaminantes diesel, especialmente hollín, desde los aspectos fundamentales del estudio de catalizadores en polvo hasta su deposición en estructuras resistentes mecánica y térmicamente. Más aún, se ensayaron algunas de las formulaciones en un banco de pruebas y se comenzó a construir en colaboración con profesionales de la EIS, FIQ (UNL) un banco para ensayos propios.

Se comenzó estudiando el catalizador Co,Ba,K en polvo y se avanzó hacia el desarrollo de catalizadores estructurados tipo monolitos (discos o panal de abeja) en colaboración con investigadores del ICP Madrid, España. Se empezó empleando sepiolita como material económico y abundante para la conformación de filtros. El catalizador de interés se depositó por un lado sobre los monolitos previamente conformados o durante el amasado de la pasta, previo a extruir.

Puesto que la porosidad intrínseca de la arcilla empleada se pierde al calcinar a elevada temperatura (lo cual es necesario para el desarrollo de estructuras cerámicas térmicamente estables), resultó necesario agregar agentes generadores de poros (AGP), esto es, aditivos temporales que se queman durante la etapa de calcinación otorgando porosidad a la estructura.

Se encontró la mejor actividad de los monolitos catalíticos (Co,Ba,K/sepiolita) cuando el catalizador se incorporó en el monolito previamente calcinado a 850 °C, presentando el perfil de TPO un pico ancho con dos máximos bien definidos a 385 °C y

435 °C, correspondientes al quemado del hollín en contacto íntimo y débil con el catalizador, respectivamente. Se encontró en este caso que el carbón activado F5 resultó el mejor AGP dentro de los estudiados. Sin embargo, aunque la porosidad obtenida fue adecuada, el volumen medio de poros resultó demasiado pequeño. Con el objetivo de incrementarlo se estudió el agregado de 30 %p/p de SiC a la sepiolita, lo que junto con el empleo de carbón activado Clarimex como AGP permitió conformar monolitos con buena resistencia mecánica y tamaño de poros y porosidad adecuada.

Además del catalizador Co,Ba,K se prepararon series de catalizadores estructurados con Co y Ce como componentes activos, resultando estos últimos más activos que los primeros, muy probablemente debido a la capacidad de almacenamiento de oxígeno del CeO<sub>2</sub>.

Se conformaron filtros tipo wall-flow mediante el tapado alternado de los extremos de los canales con diferentes materiales, resultando el mortero refractario el mejor sellante entre los estudiados.

La mezcla de 70 % sepiolita - 30 % SiC, además permitió preparar monolitos tipo panal de abeja de paredes delgadas (0,47 mm), los cuales se compararon bastante bien con los monolitos masivos de SiC empleados comercialmente.

Por otro lado y como una alternativa novedosa se abordó el desarrollo de catalizadores estructurados para la conformación de filtros de hollín diesel a través del desarrollo de estructuras cerámicas flexibles (papeles cerámicos).

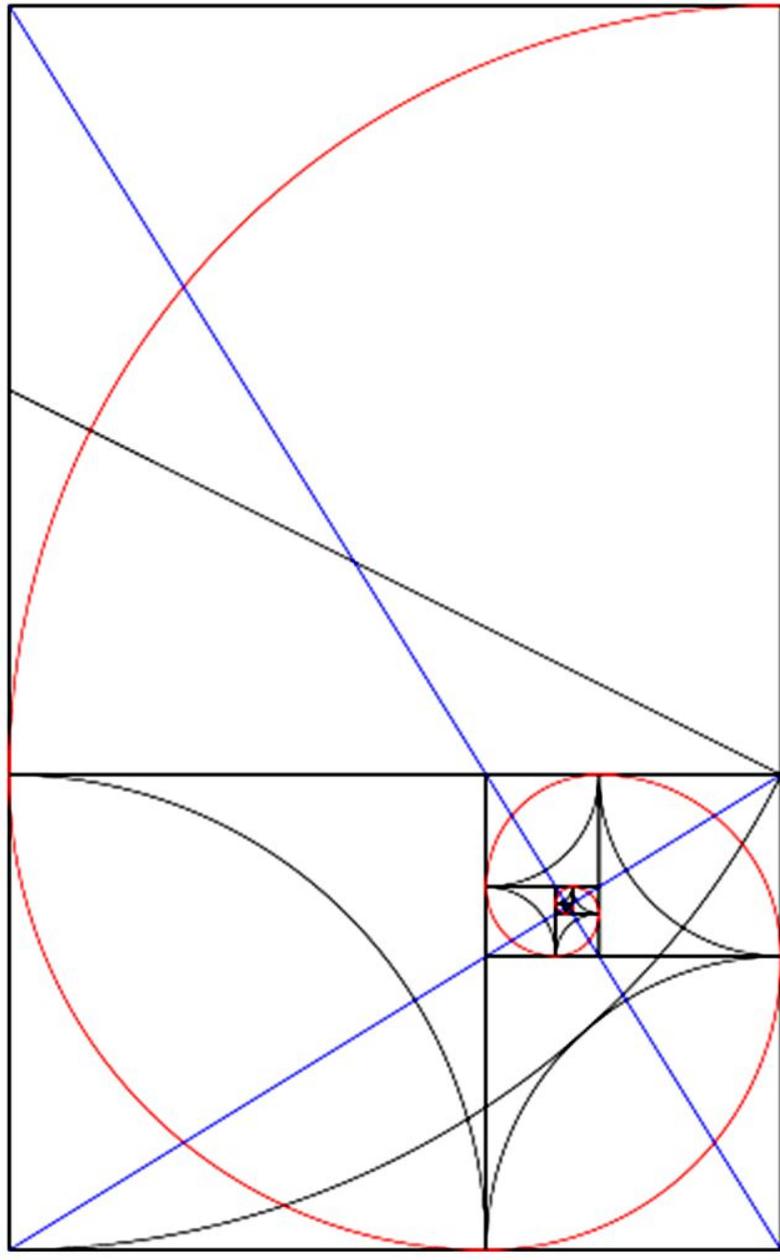
Si bien en el grupo se había comenzado a estudiar esta temática en colaboración con el grupo del ITC, FIQ (UNL), en este trabajo de tesis se exploró el empleo de suspensiones

coloidales de  $\text{CeO}_2$  como elemento ligante de las fibras cerámicas. Se incorporó la mejor formulación encontrada (Co,Ce) a este sistema, obteniendo mediante impregnación por goteo y calcinación a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  un catalizador estructurado muy activo (temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín =  $376\text{ }^\circ\text{C}$ ). Esta técnica empleada para la incorporación del catalizador condujo a la deposición de conglomerados oxídicos que se acumularon preferentemente en la unión de fibras. En pos de mejorar la dispersión del catalizador, en colaboración con investigadores del grupo del IMCN, Louvain la Neuve, Bélgica, se depositaron mediante spray las partículas catalíticas de interés (Co y Ce). Se lograron catalizadores tan activos como aquellos preparados por impregnación por goteo a través de la incorporación de una cantidad mucho menor de fase activa (25 veces menor). Aunque las partículas catalíticas así depositadas resultaron de menor tamaño ( $0,1 - 1\text{ }\mu\text{m}$ ) que aquellas obtenidas por impregnación por goteo (aproximadamente  $10\text{ }\mu\text{m}$ ), no se logró evitar la desactivación del catalizador en experiencias consecutivas de TPO. Esto se debió probablemente a la pérdida de material catalítico y a la sinterización del catalizador.

La optimización del desarrollo de estructuras cerámicas flexibles (papeles cerámicos) y los logros hasta aquí alcanzados trascienden la aplicación abordada en este trabajo de tesis. La aplicación a mayor escala de estas estructuras se continúa estudiando en un trabajo interdisciplinario a través de proyectos de innovación tecnológica (SECTEI) y proyectos de cambio de escala (EIS-UNL), en conjunto con empresas tanto del sector privado (O´cuatro S.A., Santa Fe) como estatal (Laboratorio de Control de Emisiones Vehiculares, Buenos Aires), lo que destaca la potencial aplicación tecnológica a mediano plazo.

Si bien quedan abiertos varios aspectos a mejorar respecto de los catalizadores desarrollados (incremento del tamaño de poros en monolitos, deposición del catalizador sobre papeles cerámicos por spray usando soluciones o por ALD -Atomic Layer Deposition-), en este trabajo de tesis se han logrado ensayar en condiciones bastante próximas a las reales catalizadores diseñados desde su formulación en forma de polvos hasta su traslado a estructuras (papeles cerámicos y monolitos).

# Capítulo 1

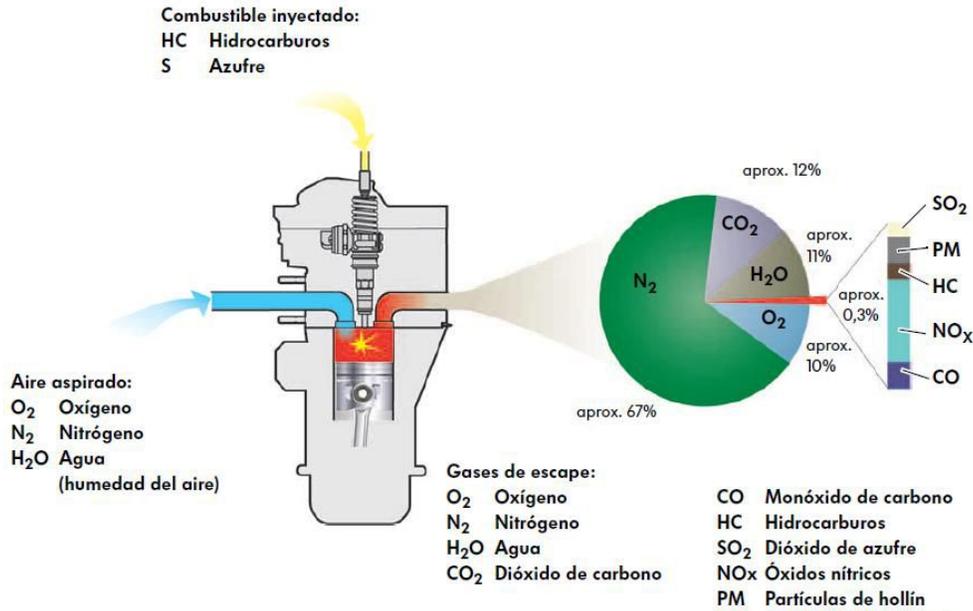


# Introducción

## 1. Contaminación asociada a los vehículos Diesel

En los últimos años los avances tecnológicos de los motores diesel han incrementado notablemente su utilización tanto en vehículos livianos como pesados debido a su durabilidad, fiabilidad, potencia, eficiencia y economía de combustible con respecto a los motores nafteros [1]. El principio de funcionamiento de los motores diesel se basa en el calor generado en la compresión de la mezcla combustible-aire, sin utilizar bujías. Dicho proceso provoca tres regiones dentro del cilindro con diferentes características. Una zona cercana al inyector rica en combustible, donde la cantidad de oxígeno disponible no es suficiente para quemarlo completamente, produciéndose las partículas de hollín con la posterior adsorción de compuestos orgánicos como aceites e hidrocarburos no quemados sobre la superficie del sólido carbonoso, además de la producción de CO. Una zona central, donde la relación oxígeno-combustible es la estequiométrica y teóricamente se quema todo el combustible sin generación de contaminantes, donde solamente se producen CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Y finalmente presenta una tercer zona, lejos del inyector, donde el exceso de oxígeno produce una combustión a mayor temperatura con la consiguiente formación de óxidos de nitrógeno (NOx: NO, NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) debido a la oxidación del N<sub>2</sub> del aire y de compuestos nitrogenados presentes en el combustible. La contribución de cada una de ellas a la composición de la mezcla gaseosa a la salida del caño de escape depende del tipo de motor, contenido de nitrógeno del combustible y condiciones de operación.

A continuación se muestra un esquema con los componentes de entrada y salida del motor diesel en el ciclo de la combustión.



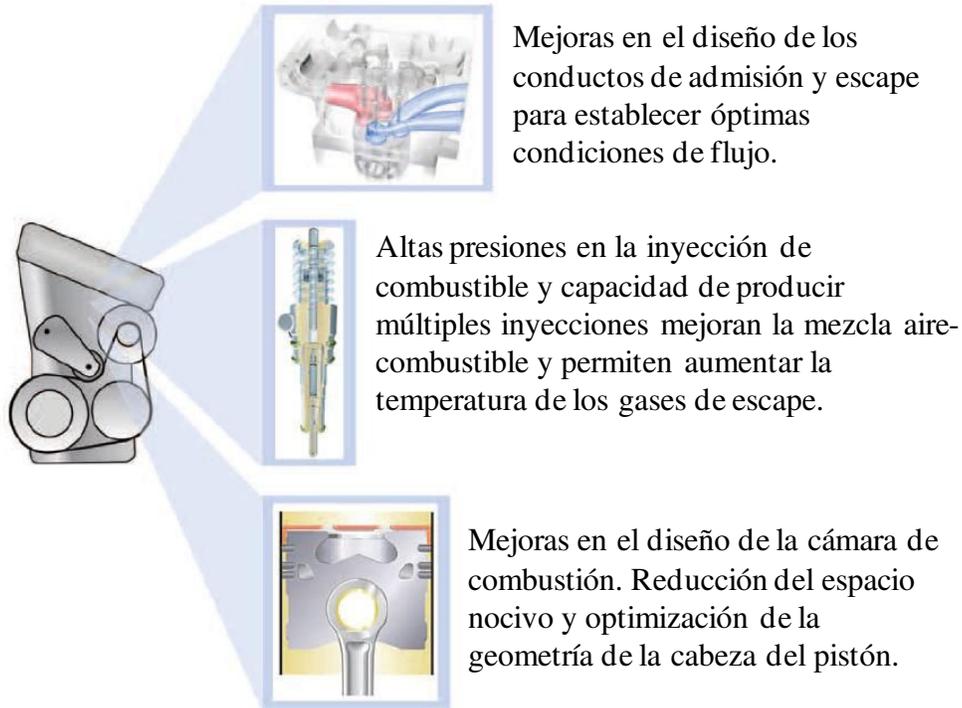
**Figura 1.1.** Componentes de entrada y salida de un motor de combustión interna diesel.

Tanto el material particulado como los NO<sub>x</sub> se encuentran dentro de los principales contaminantes medioambientales y afectan negativamente la salud del hombre, por lo que requieren principal atención y control, sobre todo en las grandes ciudades del mundo. Recientemente la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha elevado el grado de peligrosidad de las partículas emitidas por motores diesel a Nivel 1 [2], considerando que por sus características son cancerígenas debido a que un gran número éstas tienen un tamaño muy pequeño, por lo que al ser respiradas penetran en los alvéolos pulmonares. Una exposición prolongada aumenta riesgosamente la probabilidad de generar cáncer, y provoca problemas en el corazón. Por otro lado, los NO<sub>x</sub>, al ser liberados a la atmósfera y presentar ciertas características fotoquímicas, impiden la liberación de radiaciones de la tierra hacia el espacio, formando parte de los gases de efecto invernadero y siendo responsables del calentamiento global, además de producir lluvias ácidas, ya que en contacto con la humedad ambiente generan HNO<sub>3</sub> y contribuyen al smog fotoquímico.

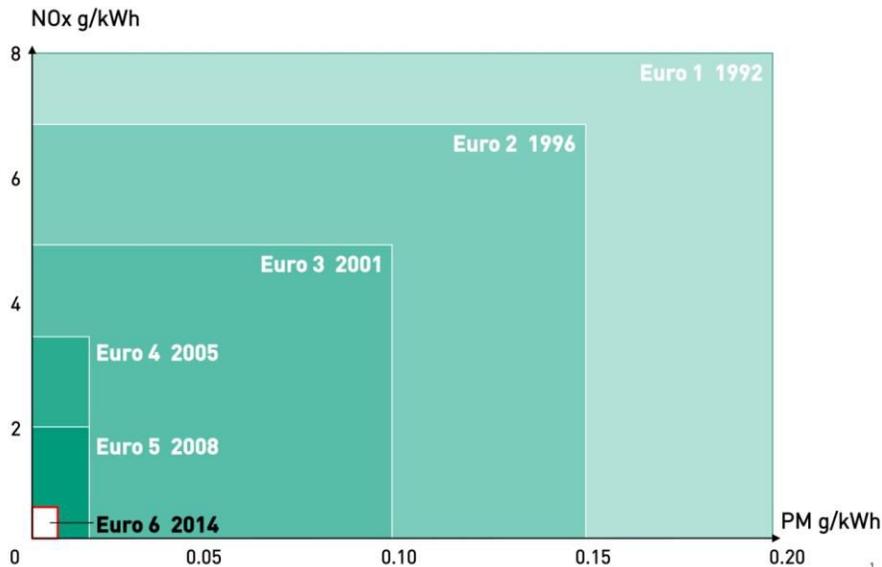
Por estas razones las normas europeas, que luego son las que se aplican a nuestro país, son cada vez más estrictas, siendo necesario hallar soluciones a este problema. Se han propuesto diferentes alternativas tales como modificaciones en el combustible, a través de optimizar sus formulaciones, agregar aditivos o utilizar un porcentaje de biocombustible, lo que favorecería una combustión más limpia. También se han propuesto modificaciones en el motor, tendientes a mejorar el diseño de la cámara de combustión, consistentes en realizar múltiples inyecciones de combustible a alta presión (sistema Common Rail), que permiten obtener una mejor mezcla del aire con el combustible y una relación más cercana a la estequiométrica y mejorar en el diseño de los conductos de admisión y escape para establecer óptimas condiciones de flujo. Estas mejoras se muestran en la Figura 1.2. Sin embargo este tipo de mejoras no ha logrado cumplir las exigencias establecidas por la norma vigente actualmente (Euro 6), que se ha implementado a partir del año 2014, la cual limita la cantidad de material particulado emitido a 0,0045 g/km y establece un máximo de número de partículas emitidas de hollín de  $6 \cdot 10^{11}$ /km y una cantidad de NOx de 0,08 g/km [3,4].

Estos valores no se han cumplido ni con las modificaciones del combustible ni con mejoramientos del diseño del motor, por lo que es necesaria una etapa de post-tratamiento de los gases de escape de los motores diesel, la cual en principio debe presentar una unidad para la Reducción Catalítica Selectiva (SCR) de los NOx y un filtro de partículas auto-regenerables para el hollín. Como las normas europeas especifican a la industria del automóvil los límites de las emisiones de contaminantes para la homologación de nuevos modelos de vehículos, desde su establecimiento se han ido modificando y volviendo cada vez más estrictas, lo cual ha requerido de estudios, investigaciones y desarrollos constantes

de sistemas catalíticos para el post-tratamiento de gases de escapes, de modo de poder ajustarse a las concentraciones de contaminantes establecidas. La Figura 1.3 muestra en forma esquemática la evolución de las Normas Euro desde sus orígenes hasta la fecha.



**Figura 1.2.** Mejoras endomotrizes en un motor diesel.



**Figura 1.3.** Evolución de las normas Euro en el transcurso del tiempo. Valores máximos de emisión de NOx (ordenadas) y de material particulado (abscisas).

## **2. Tratamiento de gases de escape. Descripción de los sistemas comerciales**

Si bien a nivel mundial se han comenzado a comercializar vehículos diesel con sistemas de tratamiento de efluentes logrando ajustarse a la última norma en vigencia (Euro VI), dichos sistemas son muy complejos, ya que constan de varias unidades y sistemas de medición y control automáticos, con lo que se torna muy sofisticado el funcionamiento y mantenimiento, además de los elevados costos.

Con respecto a los filtros de partículas Diesel, actualmente existen dos tipos, por una parte están los que funcionan con aditivos de acción catalítica y por otra, los filtros de partículas con recubrimiento catalítico. Los aditivos catalíticos se agregan al combustible y durante el funcionamiento del motor se almacenan en el filtro. Esto hace que en la regeneración, la temperatura de combustión del hollín disminuya de 600 - 650 °C a 450 - 500 °C y se produzca la regeneración. Requieren de bastante mantenimiento y constan de un gran número de componentes: un depósito para el aditivo detrás del tanque de combustible, una bomba para poder transportarlo y una unidad de mando para controlar la cantidad a inyectar, es decir, implica gran inversión en componentes, además de los elevados gastos de mantenimiento, ya que el aditivo debe reponerse periódicamente. Los filtros con recubrimiento catalítico presentan la ventaja de necesitar menos mantenimiento y están diseñados para que funcionen durante 150000 - 200000 km recorridos, debiendo luego reemplazarse.

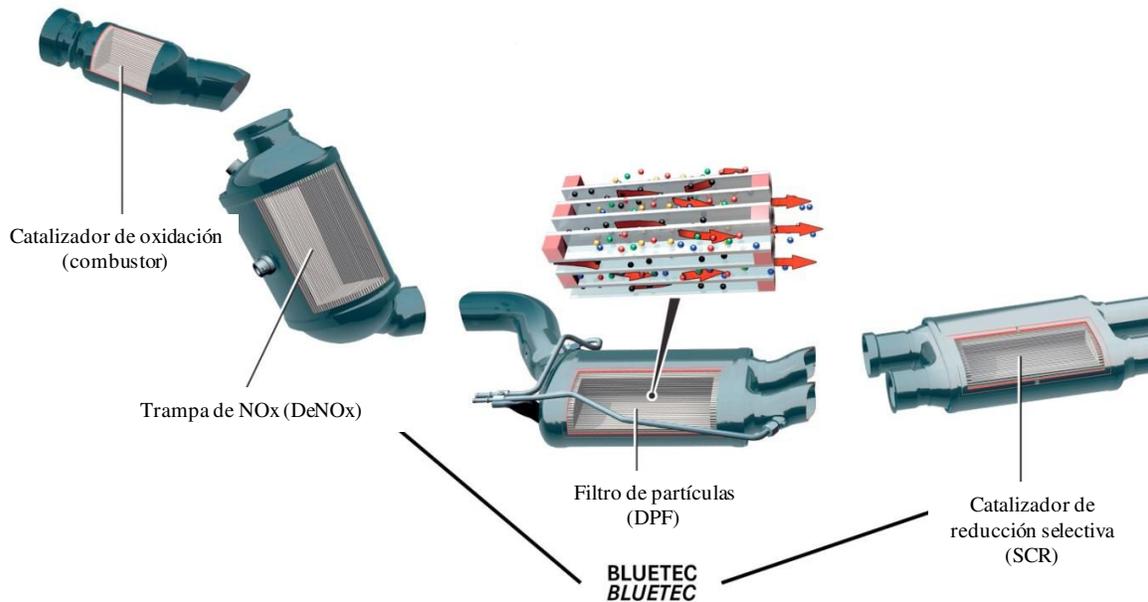
## 2.1. Sistema propuesto por Mercedes Benz

Un ejemplo de sistema de post-tratamiento en vehículos Diesel es la tecnología BLUETEC (Mercedes Benz) (Figura 1.4): el mismo consta de un combustor, una trampa de NO<sub>x</sub>, un filtro de partículas, y una unidad catalítica SCR (Catalizador de Reducción Selectiva), además de un reservorio con AdBlue (solución acuosa de úrea) para la reducción de los óxidos de nitrógeno.

En primer lugar los gases de escape pasan a través de un combustor donde se produce la oxidación del CO, los hidrocarburos (HC) no quemados y los NO<sub>x</sub> se transforman a NO<sub>2</sub> mediante el paso de los gases a través de un catalizador de oxidación. Luego pasan por la trampa de NO<sub>x</sub> (DeNO<sub>x</sub>) donde los NO<sub>2</sub> formados en el combustor se absorben en un elemento básico, típicamente BaO o BaCO<sub>3</sub>, formando nitratos tanto superficiales como volumétricos. A continuación pasan por el filtro donde se retienen las partículas carbonosas (hollín) del torrente gaseoso. En este filtro los extremos de los canales adyacentes están bloqueados en forma alternada, por lo que el gas para atravesar el filtro, debe atravesar la pared del canal, llegar al canal adyacente abierto y salir del filtro. Este sistema presenta una tecnología de regeneración periódica mediante una post-inyección de combustible, que produce una elevación en la temperatura de los gases de escape. El NO<sub>2</sub> que consecuentemente se desorbe de la trampa, elimina por oxidación las partículas retenidas el filtro, regenerando el mismo. El sistema BLUETEC presenta la inyección del aditivo AdBlue que se descompone dando amoníaco (NH<sub>3</sub>) que reacciona con los NO<sub>x</sub> formados en la unidad anterior y en presencia del catalizador de reducción selectiva (SCR), dando como productos N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Es decir, en la trampa de NO<sub>x</sub> se almacenan los óxidos de nitrógeno gaseosos como nitratos, mediante la inyección de

AdBlue se genera amoníaco por descomposición de la urea a altas presiones y este reacciona en el catalizador SCR con los NOx desorbidos de la trampa transformándolos en elementos inocuos del aire que respiramos, N<sub>2</sub> y agua [5].

El consumo medio de AdBlue es de aproximadamente de 0,1 litro por cada 100 kilómetros, esto significa que es necesario recargar esta solución cuando llega el momento de las revisiones vehiculares.



**Figura 1.4.** Esquema del sistema comercial de post-tratamiento de gases de escape de motores diesel, BLUETEC® de Mercedes Benz.

## 2.2. Sistema propuesto por Audi

Un sistema similar al que emplea Mercedes Benz es el que utiliza el AUDI A8 3.0 Common Rail V6. Este sistema de tratamiento de los gases de escape consta de las mismas unidades que el de Mercedes Benz y presenta un sensor de temperaturas en el turbo

compresor, para protegerlo y controlar la temperatura de los gases de entrada. Dichos gases pasan por el catalizador de oxidación (combustor), que se encuentra a la salida del múltiple escape para aprovechar la elevada temperatura de los mismos. El sistema cuenta con una sonda lambda a la entrada del combustor, que sirve para medir la cantidad de oxígeno residual de los gases de escape lo que permite conocer exactamente la proporción de los gases a recircular. A continuación del catalizador de oxidación se encuentra el segundo sensor de temperatura, que registra la temperatura de los gases luego del mismo, con lo que se puede conocer el estado en que se encuentra el catalizador en cada momento para poder controlar la primera post-inyección de combustible en el proceso de regeneración. Luego se encuentra el filtro de partículas que está situado debajo del vehículo a la altura del asiento del conductor. Estas ubicaciones se relacionan con la posibilidad que presenta el sistema Common Rail de trabajar con post-inyecciones que le permiten regular la temperatura con que llegan los gases al filtro. A su entrada aparece el tercer sensor de temperatura que sirve para la fase de regeneración y en la parte anterior y posterior cuenta con los sensores correspondientes a la celda de presión diferencial que monitorea la caída de presión en el filtro. Luego se ubica el sistema de inyección de AdBlue y finalmente el catalizador SCR. La Figura 1.5 muestra las partes constitutivas del filtro y la ubicación de las unidades.

Para comprender mejor el funcionamiento del sistema de post-tratamiento de Audi, cabe mencionar que el sistema Common Rail permite hacer cinco inyecciones, dos antes de la inyección principal (lo que favorece la mezcla del combustible con el oxígeno), la inyección principal y dos post-inyecciones, la primera para aumentar la temperatura de los gases de escape y la segunda se inyecta lo suficientemente tarde para que el combustible no alcance a quemarse en el cilindro, y en su lugar se evapore pasando al primer catalizador

junto con el resto de los componentes no quemados, quemándose en este último y produciendo un gran aumento de la temperatura en el catalizador y en los gases de salida de éste.

En forma más detallada y como se mencionó anteriormente, en la Figura 1.5 se muestra la conformación del filtro de partículas con los canales tapados alternativamente, de manera que obligan a pasar los gases a través de las paredes porosas donde se van reteniendo las partículas de hollín.

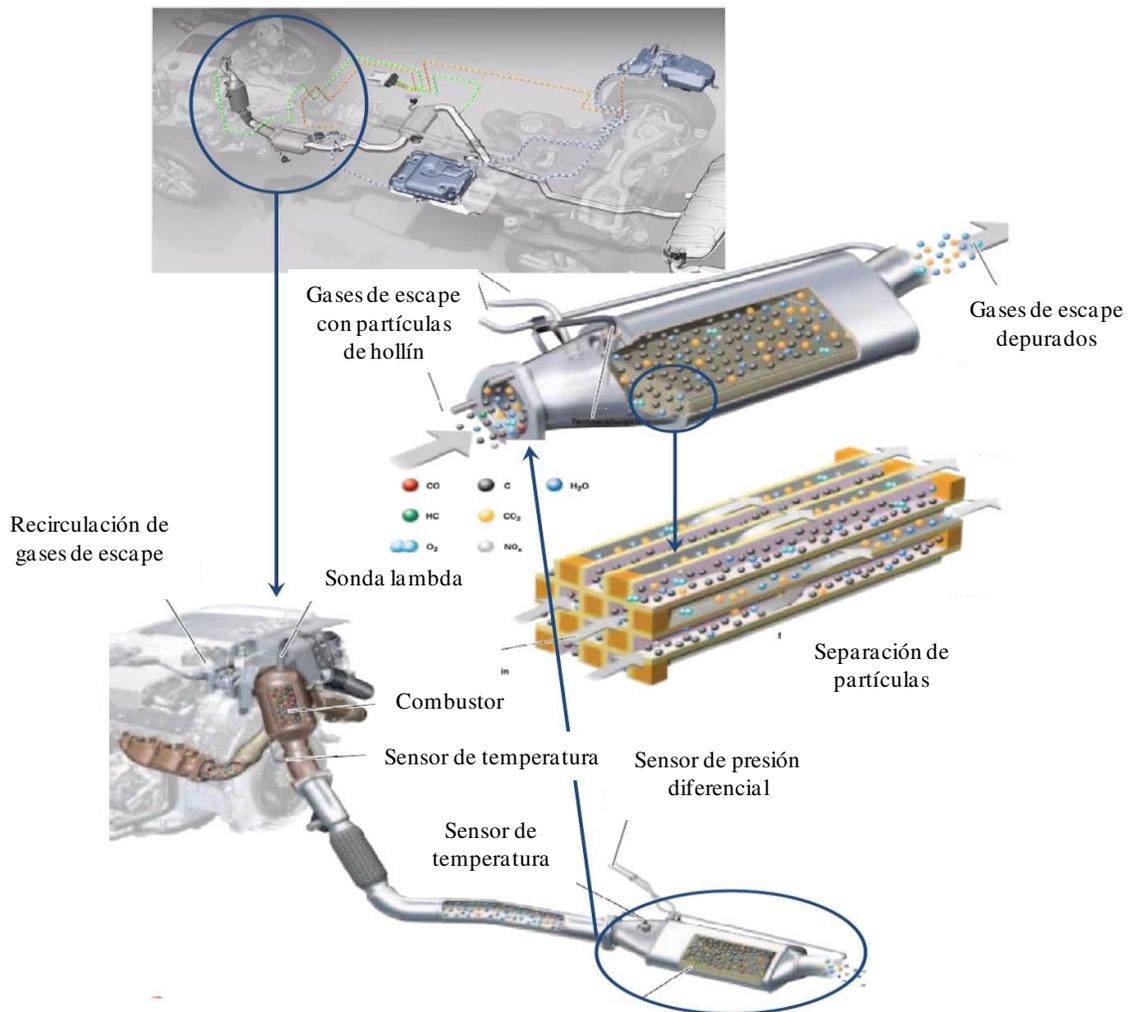
La forma de regeneración del filtro, es decir, la eliminación de las partículas acumuladas, puede ser pasiva o activa. La primera tiene lugar sin intervención de la gestión del motor, siempre que la marcha del motor permita que se alcance una temperatura de los gases entre 350 y 500 °C en el filtro; esto se consigue viajando ininterrumpidamente a velocidades mayores a 60 km/h a más de 1400 r.p.m. durante un período prolongado, ya que los gases tienen suficiente temperatura para quemar las partículas de hollín. Como el catalizador de oxidación del combuster está construido de SiC con partículas de Pt depositadas en la superficie, el Pt sirve de catalizador oxidando todos los NO<sub>x</sub> provenientes de la corriente de escape, aumentando la temperatura de los gases, formándose NO<sub>2</sub> que luego al llegar al filtro de partículas, reacciona con el carbono (componente principal de las partículas de hollín), dando CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, regenerando el filtro de partículas.

La regeneración activa es necesaria cada 1000 - 1200 km recorridos en vehículos que realizan frecuentemente trayectos urbanos, es decir, cuando se realizan tramos cortos y no se alcanza a calentar lo suficiente el filtro. La unidad de control del motor pone en funcionamiento el ciclo de regeneración en función de la necesidad, basándose en un modelo de simulación pre-programado, que calcula las cargas del filtro analizando las

condiciones específicas de la conducción por parte del usuario y las señales proporcionadas por el sensor de presión diferencial y calcula los ciclos de regeneración activa. Ésta por un lado desactiva la recirculación de los gases de escape en el turbo compresor, ya que la recirculación produce una disminución en la temperatura de los gases. Al cerrar la recirculación, la temperatura aumenta automáticamente, entonces con el sensor de temperatura a la salida del turbo compresor se monitorea hasta que llegue a los 450 °C, ahí se realiza la inyección principal e inmediatamente la primera post-inyección que se quema completamente y con ello se consigue aumentar al principio la temperatura de los gases, comprobándose en el segundo sensor de temperatura. Se debe alcanzar una temperatura de 600 °C en la entrada al filtro de partículas, si no se llega a esta temperatura se produce la segunda post-inyección que evapora el combustible y pasa a través del catalizador de oxidación. Ahí se quema completamente y aumenta la temperatura de los gases de salida, y de esta manera se regula la temperatura con la cantidad de combustible en la post-inyección, alcanzándose así los 600 - 650 °C donde tiene lugar la regeneración activa.

El filtro de partículas que emplea el sistema de Audi A8 3.0 permite llevar a cabo tanto la regeneración pasiva como la activa. Está construido, al igual que el catalizador de combustión, de SiC con una película de óxido de aluminio (coating) donde se deposita óxido de cerio y partículas de Pt en su superficie. A través del recubrimiento y del platino en el elemento filtrante, se genera dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), el cual provoca la oxidación del hollín a temperaturas por encima de los 350 °C, como se mencionara previamente (regeneración pasiva). El óxido de cerio contenido en el recubrimiento favorece la regeneración del filtro con oxígeno (O<sub>2</sub>) a temperaturas por encima de los 600 °C (regeneración activa) que se completa entre 5 y 10 minutos.

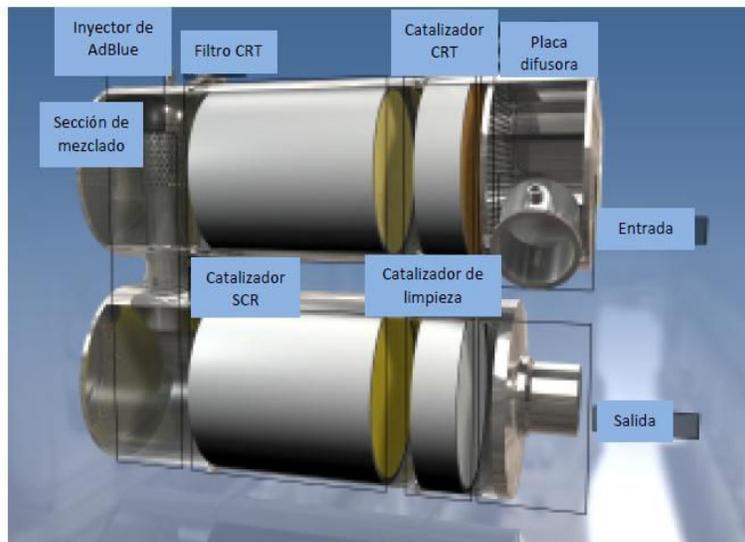
A medida que aumenta el kilometraje total del vehículo (150.000 - 200.000 km) el filtro se va obstruyendo en función del consumo de aceite y tiene que ser sustituido. Esto se debe a residuos de aceite quemado (cenizas de aceite), que quedan retenidos en el filtro, lo que plantea la necesidad de usar aceites especiales que dejen poca ceniza con lo cual se aumenta la vida útil del filtro [6].



**Figura 1.5.** Sistema de post-tratamiento AUDI A8 3.0 Common Rail V6.

### 2.3. Sistema propuesto por Johnson Matthey

Por otro lado, se presenta el Sistema SCRT Eminox de Johnson Matthey que se muestra en la Figura 1.6, el cual combina un sistema de Filtrado de Regeneración Continua (CRT), con el sistema de Reducción Catalítica Selectiva SCR. El primero se compone de un módulo de entrada, seguido de una placa difusora, luego el catalizador CRT (matriz compuesta de pequeños canales revestidos con Pt) para oxidar los gases de escape (CO, HC y NOx) y un filtro de paredes porosas extremadamente finas que atrapa el material particulado y retiene hasta las partículas más pequeñas (partículas ultra finas). En forma similar a los sistemas antes descritos, luego un inyector de AdBlue incorpora una solución de úrea al sistema, que genera amoníaco el cual en una sección de mezclado se junta con los gases de escape. Luego continúa el catalizador SCR que está especialmente desarrollado para optimizar la reacción química con el NH<sub>3</sub> y eliminar los NOx. Finalmente posee un catalizador de limpieza para garantizar que no se escape del sistema un exceso de amoníaco y por último un módulo de salida que dirige los gases hacia el caño de escape [7].



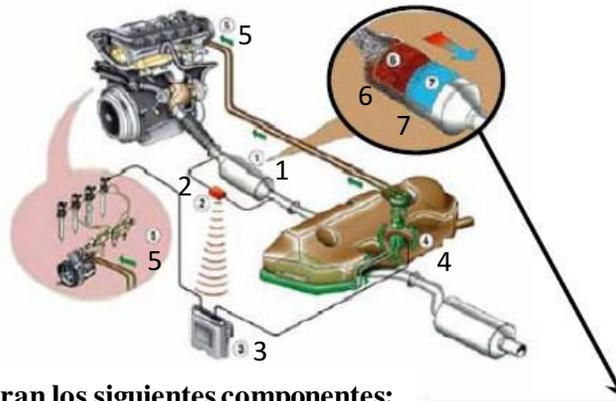
**Figura 1.6.** Esquema del sistema comercial de post-tratamiento de gases de escape de motores diesel, Eminox® de Johnson Matthey.

#### **2.4. Sistema propuesto por Peugeot**

Otro sistema comercializado es el filtro de partículas HDi FAP de Peugeot (Figura 1.7), que trabaja mediante la inyección de un aditivo catalítico y en forma conjunta con la tecnología de inyección directa a alta presión permite reducir en un 20% la emisión de CO<sub>2</sub>, en comparación con los motores de inyección indirecta clásicos, y a su vez, produce una reducción del 40% de CO, 50% de hidrocarburos y 60% del material particulado.

El sistema consta de un catalizador de oxidación, un filtro de partículas y una unidad de inyección de aditivo catalítico para bajar la temperatura de combustión de las partículas de hollín durante el período de regeneración.

Este filtro, que salió al mercado en el año 2014, funciona de la siguiente manera: primero captura las partículas de hollín en un filtro de material poroso, de SiC (semejantes a los descritos anteriormente) y luego a través de una operación automática, inyecta el aditivo catalítico basado en CeO<sub>2</sub> en dosis muy pequeñas en el tanque de combustible que baja a 450 °C la temperatura de combustión de las partículas de hollín [8] y elimina así las partículas que se han acumulado en el filtro. Esta regeneración secuencial se lleva a cabo gracias a la acción del sistema de conducto común (Common Rail), que realiza una post-inyección de combustible y aumenta hasta 450 °C la temperatura de los gases de escape.



**El sistema lo integran los siguientes componentes:**

1. Ensamblaje Pre-catalizador y filtro de partículas
2. Sensores de temperatura y presión
3. Unidad ECU
4. Inyector de aditivo
5. Sistema de inyección
6. Pre-catalizador
7. Filtro de partículas



**Figura 1.7.** Esquema del Filtro Anti Partículas HDi FAP de Peugeot.

## 2.5. Comparación de los sistemas comerciales

Como puede desprenderse de lo expuesto anteriormente existen varios sistemas en el mercado que han comenzado a comercializarse para el post-tratamiento de los gases de escape de motores diesel.

Con algunas variantes según cada sistema, todos ellos están compuestos por varias unidades, entre ellas un catalizador de oxidación, un filtro de partículas y un catalizador de reducción selectiva.

La complejidad y el elevado costo de estos sistemas hace que se siga investigando activamente en esta temática en pos de simplificar estos sistemas y/o hacerlos más económicos.

### **3. Eliminación de hollín y óxidos de nitrógeno. Estado del arte**

Hasta el momento se ha investigado un gran número de formulaciones catalíticas para la combustión de hollín diesel y la eliminación de los NOx. La mayoría de esas investigaciones se han llevado a cabo con catalizadores en polvo y sólo los trabajos más recientes presentan el estudio de catalizadores estructurados, estando más próximos a aplicaciones reales.

Siguiendo el orden secuencial en la elaboración de filtros de partículas de hollín diesel, esto es: el estudio de los catalizadores en polvo, la conformación de soportes estructurados e impregnación de los mismos, hasta obtener los filtros propiamente dichos. A continuación se presenta una breve revisión de la bibliografía en esta temática.

#### **3.1. Catalizadores en polvo**

A pesar de que los catalizadores en polvo no pueden ser aplicados en condiciones reales dentro de un caño de escape, es conveniente comenzar a estudiar la actividad catalítica de los mismos y el efecto de las diferentes variables que intervienen en el proceso de reducción de contaminantes de motores diesel, siendo las principales el contacto hollín-catalizador, la relación hollín/catalizador y las concentraciones de NOx y O<sub>2</sub> que varían durante la marcha del motor.

El objetivo principal de la mayoría de los trabajos realizados con catalizadores en polvo apunta a mejorar el desempeño catalítico para la combustión de hollín, entendiéndose por ello, obtener una reacción de combustión a menor temperatura, donde la forma óptima sería quemar el hollín a la temperatura con que salen los gases de escape, esto es entre 300

y 450 °C. Cabe aclarar que la temperatura de combustión no catalítica del hollín, dependiendo de la composición del mismo, oscila entre los 550 °C y 600 °C. Muchos grupos de investigación han trabajado para esta aplicación con metales preciosos soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y óxidos mixtos de Ce-Zr [9],  $\text{CeO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  [10], a pesar del elevado costo de estos materiales. Por esta razón, otra gran cantidad de catalizadores con metales no nobles fueron extensamente estudiados, tales como compuestos de hidrotalcitas ( $\text{CuMgAl}$  [11] y  $\text{Mn}_x\text{Mg}_{3-x}\text{AlO}$  [12]), espinelas ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [13] y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [14]), perovskitas ( $\text{LaMnO}_3$  [15],  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  [16],  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  [17] y  $\text{BaCoO}_{3-y}$  [18]), óxidos mixtos (La-Ce, Nd-Ce, Fe-Ce, Cu-Ce [19]) y óxidos simples ( $\text{SrO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  [20]).

Para reducir los  $\text{NO}_x$ , los catalizadores más empleados son los Catalizadores de Reducción Selectiva (SCR) y  $\text{NH}_3$  como el agente reductor más comúnmente utilizado. Los mejores catalizadores SCR encontrados hasta el momento son zeolitas intercambiadas con diferentes metales como Fe o Cu [23,24], y también óxidos mixtos tales como  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  o Ce-W-Ti [25,26], que poseen un buen desempeño catalítico para la reducción de  $\text{NO}_x$  y buena selectividad hacia  $\text{N}_2$  en un amplio rango de temperatura.

Por otro lado, los compuestos más estudiados para entrapar  $\text{NO}_x$  son los que utilizan Ba [18,21,22], debido a su capacidad de reaccionar con los  $\text{NO}_x$  formando los correspondientes nitratos, que luego a altas temperaturas se descomponen liberando  $\text{NO}_2$ , que a su vez reacciona con el hollín con un poder oxidante mayor que el  $\text{O}_2$ , favoreciendo así la eliminación de ambos contaminantes en la etapa de regeneración del filtro de partículas, como se mencionó en el inciso 2 de este Capítulo.

La aplicación práctica de cualquiera de los catalizadores analizados (catalizadores de oxidación de hollín, compuestos que entrapan NOx o catalizadores de reducción selectiva) requiere de un soporte estructurado sobre el cual depositar el elemento de interés. Si bien todos los sistemas que se describen a continuación son adecuados para actuar como soportes de los diferentes catalizadores analizados, se describen en detalle los soportes estructurados empleados en el diseño de los filtros catalíticos de partículas.

### **3.2. Soportes de catalizadores**

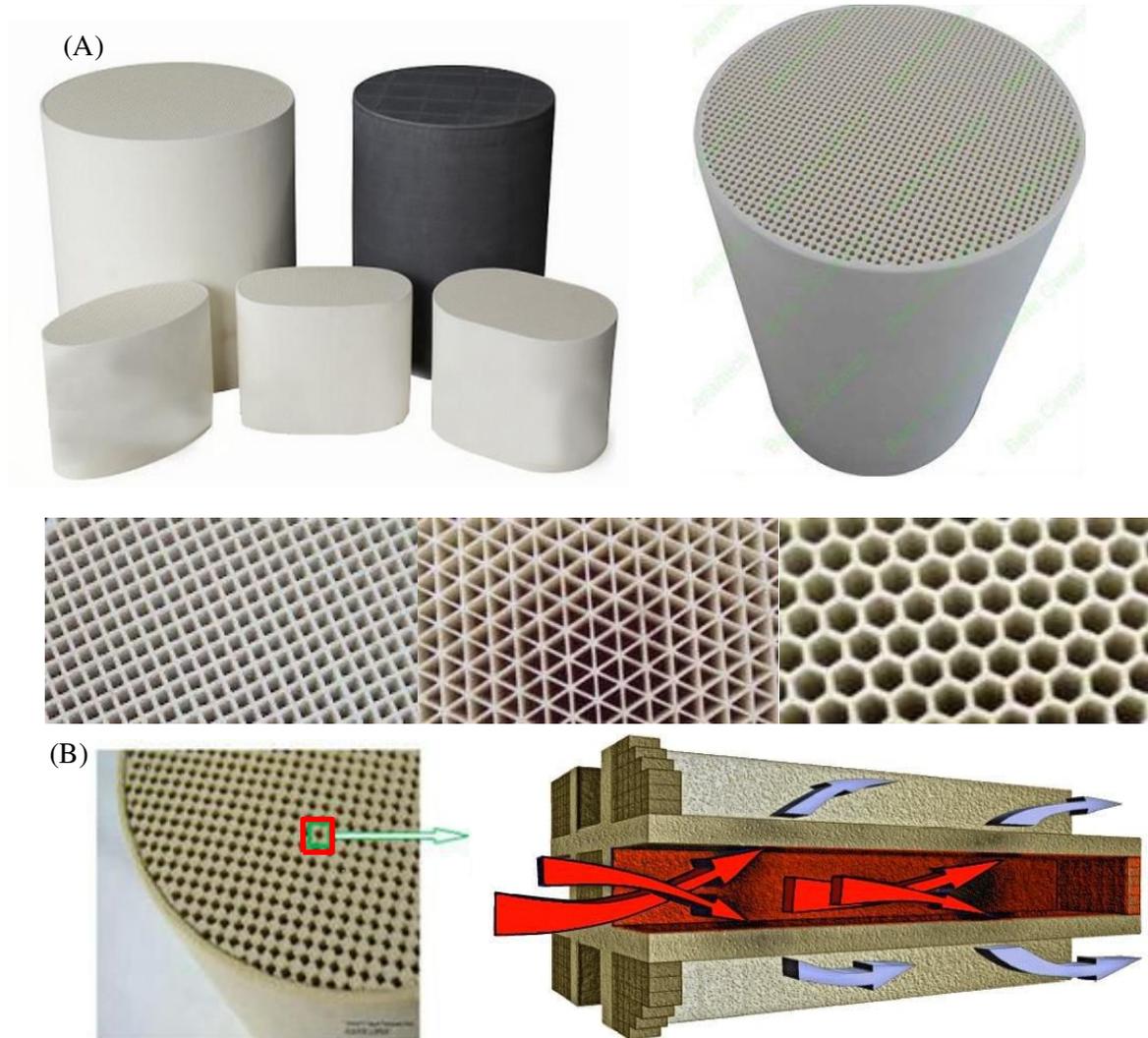
Los filtros de partículas con recubrimiento catalítico se muestran como la alternativa más viable para el post-tratamiento de los gases de escape de motores diesel y no el uso de filtros con aditivos de acción catalítica, como se presentara anteriormente. Es indispensable el empleo de un soporte estructurado que presente resistencia a las severas condiciones de operación, esto es altos flujos de gases, atmósfera corrosiva, choques térmicos y vibraciones, además de que el sustrato seleccionado debe presentar características filtrantes con baja pérdida de carga y alta superficie específica para poder depositar las fases activas.

De igual modo, los soportes que se describen a continuación son adecuados para la deposición de elementos básica para retener NOx (trampas de NOx).

#### **3.2.1. Monolitos**

Los monolitos cerámicos son los sustratos más estudiados en la literatura [27]. Los mismos consisten en una estructura de canales paralelos a lo largo de la dirección axial con paredes delgadas y porosas, como se muestran en la Figura 1.8. Presentan propiedades que

los hacen aptos para aplicaciones ambientales tales como baja pérdida de carga, una elevada superficie específica externa y menor desgaste del catalizador comparado con los lechos empacados de los reactores convencionales.



**Figura 1.8.** Monolitos cerámicos, diferentes geometrías y formas de canales (A) y su funcionamiento como filtro de partículas cuando se tapan en forma alternada los extremos de los canales (B).

Para poder actuar como filtros a los monolitos se les tapan los extremos de los canales de manera alternada, de modo que un canal que se encuentra abierto en un extremo en el otro está tapado. Así el flujo gaseoso se ve obligado a pasar a través de las paredes

porosas del monolito que deja pasar los gases y retiene las partículas. De este modo estos sustratos se utilizan como Filtros de Partículas Diesel tipo wall-flow (DPF), y son considerados el dispositivo más eficiente para el control de emisiones de partículas vehiculares. La acumulación de hollín ocasiona que durante el proceso de filtración se genere una torta (cake-filters), siendo necesarias regeneraciones continuas o periódicas para su correcto funcionamiento.

Los monolitos más utilizados para esta aplicación son de cordierita, que es un material cerámico compuesto de magnesia (MgO), sílica (SiO<sub>2</sub>) y alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [28-30]. Otros materiales utilizados son carburo de silicio (SiC) [31], titanato de aluminio (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) [32-34], alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [35-37] o mullita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) [38], es decir compuestos que resistan altas temperaturas, fundamentalmente requeridas en la etapa de regeneración del filtro. También existen monolitos de chapas metálicas corrugadas, muy extensamente utilizados como soportes de catalizadores en otras reacciones, pero al no ser porosas sus paredes, no pueden ser aplicados como filtros de partículas diesel. Los monolitos cerámicos se producen por el método de extrusión, donde puede variarse la geometría, el número y la forma de los canales, y el espesor de las paredes. Las geometrías más comúnmente utilizadas son aquellas con los canales hexagonales, triangulares y cuadrados (Fig. 1.8). Los parámetros característicos que describen este tipo de estructuras se presentan en la Tabla 1.1 [39]. La densidad de celdas está definida como el número de celdas por unidad de área en pulgadas cuadradas. Los valores más comunes son 100, 200 o 400 cpsi (celdas por pulgada cuadrada). Como los filtros catalíticos tienen una doble función, de filtrar partículas y quemarlas, las propiedades estructurales cobran un papel muy importante en la eficiencia global del proceso. El espesor de la pared es una variable crucial para la

capacidad de filtración y la pérdida de carga, si bien es deseable una elevada porosidad en la pared, un aumento en la misma produce un debilitamiento de la estructura con lo cual se tiene un situación de compromiso entre ambas variables.

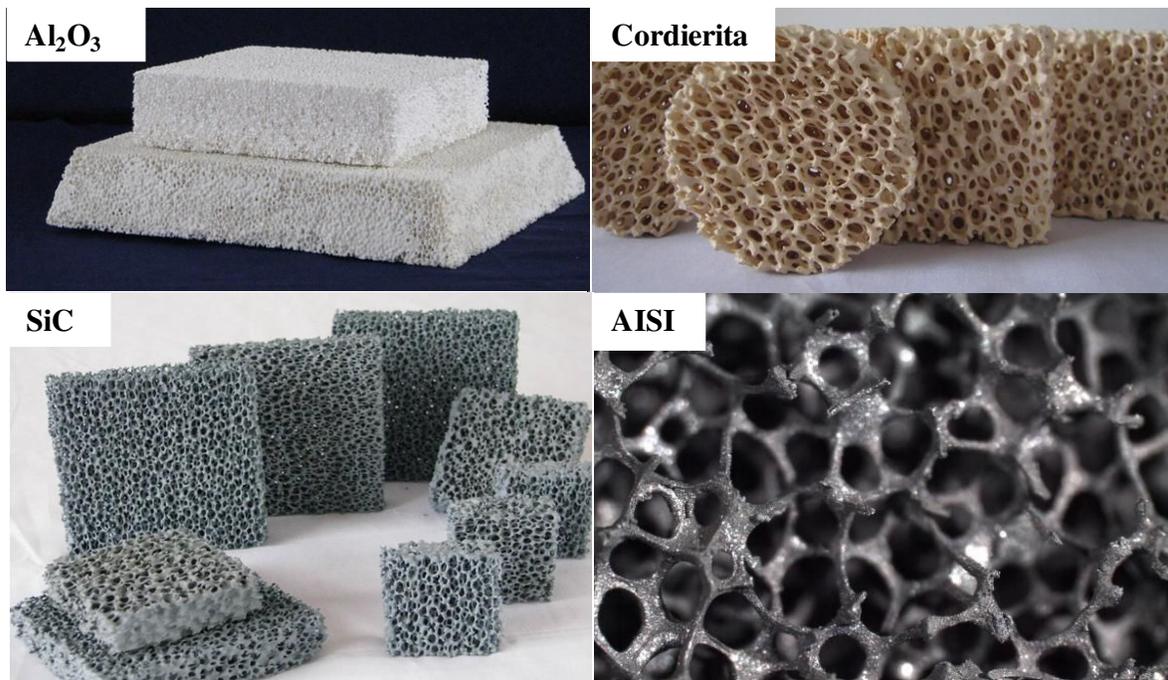
**Tabla 1.1.** Características de monolitos comerciales de cordierita.

Características	Denominación comercial		
	100/17	200/12	400/4.5
Densidad de celdas			
(cpsi)	100	200	400
(cpbcm)	15,5	31,0	62,0
Espesor de pared			
(pulg)	0,0017	0,0012	0,00045
(mm)	0,432	0,302	0,102
Área frontal abierta (OFA)			
(%)	34,5	34,5	84
Área de Superficie Geométrica (GSA)			
(pulg <sup>2</sup> .pulg <sup>-3</sup> )	33,3	47,0	69
(m <sup>2</sup> .l <sup>-1</sup> )	1,31	1,85	2,72
Diámetro Hidráulico (HD)			
(pulg)	0,0813	0,059	0,0455
(mm)	2,11	1,49	1,09
Módulo de ruptura			
(psi.cpscm <sup>-1</sup> )	350	300	
Porosidad			
(%)	48	48	48
Coefficiente de expansión térmica			
x10 <sup>-7</sup> (°C <sup>-1</sup> ); 25°C-800°C	5	5	5
Promedios máximos			
Tamaño de poro principal			
(µm)	13	13	13

### 3.2.2. Esponjas

Otro tipo de sustrato muy utilizado son las esponjas, que pueden ser tanto metálicas como cerámicas, siendo los materiales más comúnmente utilizados Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cordierita, SiC y acero inoxidable AISI. Las esponjas rígidas de celdas abiertas permiten atrapar las partículas debido al camino tortuoso que éstas poseen por su compleja estructura, como

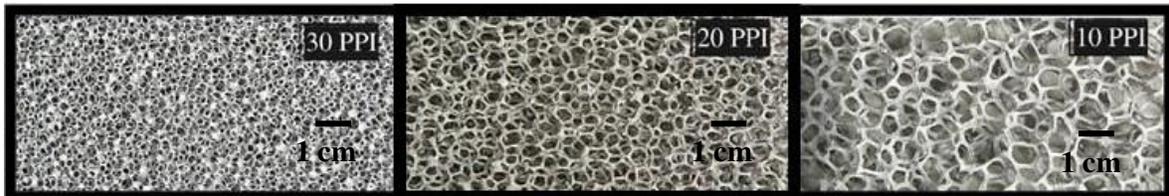
puede observarse en la Figura 1.9. Presentan una alta porosidad con una gran interconectividad entre los poros de tipo esféricos abiertos como ventanas, lo cual les otorga una muy baja pérdida de carga. En el caso de los filtros tipo wall-flow el proceso de filtración ocurre a través de la formación de una torta, mientras que las esponjas actúan como un filtro de lecho profundo. La forma de filtración tipo torta produce mayores pérdidas de carga a medida que las partículas se van acumulando en el filtro, en cambio en los sustratos como las esponjas, la filtración de lecho profundo produce una buena penetración y dispersión de las partículas dentro de la matriz del filtro, lo que le confiere una buena capacidad filtrante sin un aumento excesivo en la caída de presión. A pesar de que la eficiencia de filtración de las esponjas es menor en comparación con la de los monolitos, ésta se puede aumentar con modificaciones en el diseño de las mismas.



**Figura 1.9.** Esponjas abiertas para filtros de diferentes materiales.

En la aplicación de estos sustratos como filtros de partículas de hollín diesel es importante remarcar que si bien presentan una baja área superficial, seleccionando un adecuado cubrimiento tipo washcoating, ésta puede aumentar considerablemente para la deposición de las fases activas para la combustión de hollín [40,41].

Las esponjas están principalmente definidas por el número de poros por pulgada lineal (ppi). En la Figura 1.10 se muestran esponjas de poros abiertos con diferentes ppi, a mayor valor de ppi, menor tamaño de poros y consecuentemente a menor tamaño de poros el soporte presenta una mayor pérdida de carga y una mayor eficiencia de filtrado, comparando esponjas con la misma longitud. Por lo tanto para la aplicación de este tipo de sustratos como filtro de partículas diesel, aparece una situación de compromiso con respecto a los ppi, entre eficiencia de filtrado y pérdida de carga.

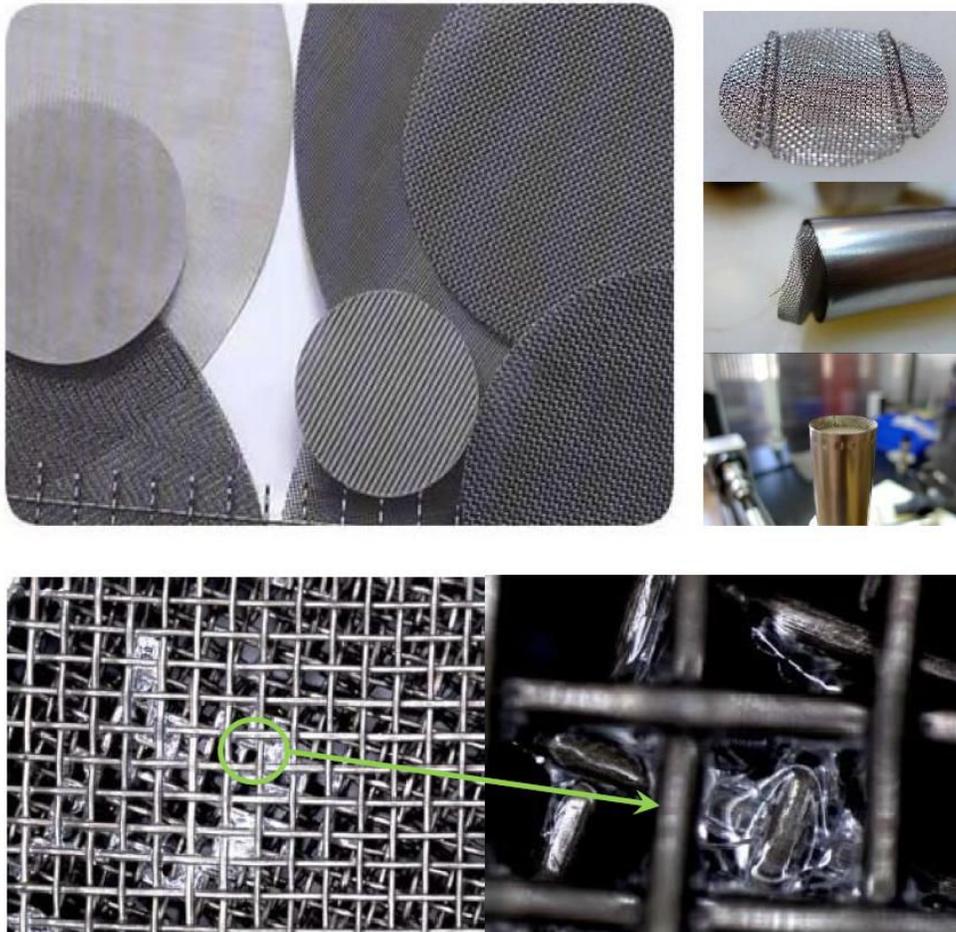


**Figura 1.10.** Esponjas abiertas con diferentes valores de poros por pulgada lineal (ppi).

También hay trabajos publicados que utilizan esponjas cerámicas y metálicas de poros abiertos para la eliminación de los contaminantes producidos por los motores diesel, donde las esponjas metálicas pueden ser mono, bi-metálicas o de acero inoxidable. Sin embargo para la aplicación en filtros de partículas las más extensamente empleadas son las esponjas cerámicas, donde existen diferentes técnicas para su producción [42-47]. Las más utilizadas son esponjas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de 65 o 50 ppi.

### 3.2.3 Mallas metálicas

Las mallas metálicas se han estudiado como soportes para filtros de partículas diesel ya que combinan una excelente transferencia de masa y calor con una baja pérdida de carga, con respecto a los soportes presentados anteriormente. El problema de obstrucción por acumulación de hollín se puede resolver de forma sencilla debido a la facilidad que presentan de desmontarse y limpiarse. También presentan una gran flexibilidad con respecto a formas y dimensiones haciendo que este soporte sea fácil de reemplazar. La Figura 1.11 muestra diferentes tipos de mallas, además del armado de un filtro de escala laboratorio desarrollado en el grupo de investigación [48].



**Figura 1.11.** Mallas metálicas y armado de un filtro a escala laboratorio.

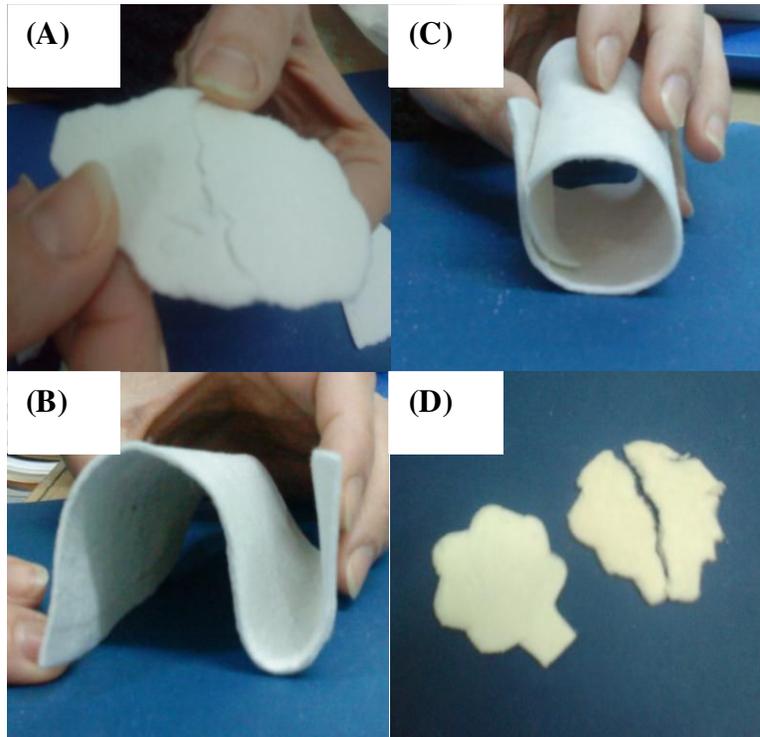
Asimismo, la utilización de mallas metálicas como filtros es también una alternativa interesante ya que presentan gran versatilidad en cuanto a las geometrías que pueden adoptar los tipos de mallas, pudiéndose variar la apertura, el diámetro del alambre y el área de flujo, lo que permite controlar la capacidad de filtración y la pérdida de carga, sumado a sus excelentes propiedades de transferencia de masa y calor.

Además, por calcinación se pueden segregar diferentes capas oxídicas a partir de diferentes materiales constitutivos de los alambres, los cuales sirven de anclaje al catalizador.

#### **3.2.4. Papeles cerámicos**

Es conocida la aplicación de los papeles celulósicos como filtros, por un lado por la facilidad que presentan de adaptarse a diferentes geometrías y por otro, por la gran interconexión entre los poros que conforman la red de fibras, lo que lo hace una matriz adecuada para dichas aplicaciones. Sin embargo, para la aplicación en caños de escape de motores diesel, el filtro debe resistir las altas temperaturas de los gases de escape por lo que en recientes investigaciones en el grupo de trabajo se han comenzado a desarrollar catalizadores estructurados en base a papeles cerámicos, obtenidos reemplazando parcialmente las fibras celulósicas por fibras cerámicas, aplicando las técnicas convencionales de fabricación de papel. Las fibras celulósicas se utilizan para ayudar a la conformación de la mata y luego de la calcinación se quemán. Como las fibras cerámicas tienen un tamaño menor que las celulósicas, es necesario la utilización de ligantes para unir las fibras de modo que les confiere mayor resistencia mecánica y elasticidad a los papeles que permitan la fácil manipulación de los mismos.

Se pueden utilizar diferentes tipos de fibras cerámicas, siendo una limitación la longitud de las mismas, que debe ser de al menos unos 600  $\mu\text{m}$  de largo. Las más comúnmente utilizadas son una mezcla de  $\text{SiO}_2$  (50%) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (48%) [49], aunque en algunos trabajos se utilizaron fibras de mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) [50] y fibras de vidrio [51].



**Figura 1. 12.** Papeles cerámicos sin agregado de ligante (A), papeles cerámicos con agregado de boratos como ligantes de las fibras cerámicas (B) y (C) y piezas de papeles cerámicos con ligante (izquierda) y sin ligante (derecha) (D).

El tipo y la cantidad de ligantes deben seleccionarse de modo que los papeles sean resistentes y flexibles. En general, la mayoría de los trabajos publicados utilizan suspensiones de alúmina coloidal [50,52-56], aunque en otros trabajos se han utilizado suspensiones coloidales de  $\text{TiO}_2$  [57,58] y suspensiones de  $\text{SiO}_2$ . En nuestro grupo se ha estudiado el uso de compuestos de tipo boratos como ligantes dando muy buenos resultados

en cuanto a resistencia a la tracción y elasticidad de los papeles preparados [59,60]. La Figura 1.12 muestra una imagen de los papeles cerámicos desarrollados.

En este trabajo de tesis se explora el empleo de suspensiones de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  como ligantes de las fibras cerámicas, de modo de mejorar las propiedades mecánicas del papel ayudando a unir las fibras e incorporar un compuesto catalíticamente activo para la combustión de hollín.

### **3.3. Filtros catalíticos**

#### **3.3.1. Generación de una capa rugosa sobre las paredes del soporte estructurado**

Para la conformación de los filtros catalíticos es necesario aumentar la superficie específica del soporte estructurado, para poder anclar las fases catalíticas de manera eficiente y homogénea en todo el volumen del sustrato seleccionado. Meille [61] describe diferentes métodos de cubrimiento como el washcoating utilizando una suspensión de diferentes soportes ( $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd/ZnO}$ ,  $\text{CuO/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ), deposición por el método de sol gel ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ), deposición por electroforesis ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), deposición electroquímica ( $\text{Cu-Zn}$ ), metalizado no electrolítico ( $\text{Cu-Zn}$ ), impregnaciones ( $\text{Rh}$ ,  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), deposición química por vapor ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ), deposición física por vapor ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), deposición por vapor asistido por llama ( $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ ) y deposición por llama de spray ( $\text{Au/TiO}_2$ ).

#### **3.3.2. Incorporación del catalizador**

En los trabajos del grupo se han estudiado diferentes tipos de catalizadores estructurados, resultando muy eficientes para la combustión de hollín los óxidos de Co, Ba y K depositados sobre  $ZrO_2$  o  $CeO_2$  como soportes, que a su vez se seleccionaron para cubrir diferentes esponjas y monolitos [62,63]. Para la evaluación catalítica en la oxidación de hollín estos filtros se sumergieron en una suspensión de hollín en n-hexano obteniéndose así un contacto débil entre el hollín y el catalizador. Los resultados obtenidos fueron comparables a aquellos obtenidos con los catalizadores en polvo, potenciando la posible aplicación de estos sustratos.

Dentro de los trabajos realizados en filtros catalíticos con monolitos cerámicos, existen diferentes métodos para generar una capa catalítica sobre las paredes del soporte estructurado (sustrato). A continuación se describen los más utilizados.

*Síntesis por combustión de soluciones.* El método consiste en gotear el soporte cerámico con una solución acuosa de sales precursoras combustibles, para colocarlo luego en un horno a elevada temperatura. La fase acuosa rápidamente entra en ebullición, y la mezcla de sales precursoras entra en ignición donde se produce la síntesis. Este método se utilizó para depositar catalizadores tipo perovskitas o espinelas como  $La_{0.9}K_{0.1}Cr_{0.9}O_3$  [64,65],  $LiCoO_2$  [66,67] y  $LaCr_{0.9}O_3$  [68] sobre monolitos cerámicos.

*Impregnación.* El catalizador se deposita directamente sobre el monolito mediante inmersión del soporte estructurado en la solución con las sales precursoras del catalizador, luego el monolito es soplado para eliminar el exceso de solución y finalmente se seca y se calcina. Con este método se han impregnado Cu/K/Mo [69,70] y  $KNO_3/CeO_2$ ,  $K_2CO_3/CeO_2$  y  $KOH/CeO_2$  sobre monolitos, donde en primer lugar se depositó el Ce utilizando una

solución de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y una vez que se formó el  $\text{CeO}_2$  luego de la calcinación se depositaron los precursores correspondientes de potasio [71].

*Washcoating*. Este método consiste en sumergir el monolito en una suspensión tanto de las partículas de catalizador como de sales precursoras, en el primer caso, el catalizador es sintetizado como un polvo y luego se prepara la suspensión. De esta forma, por ejemplo, se ha logrado impregnar  $\text{Co,K/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu,K/Al}_2\text{O}_3$  [72] sobre monolitos.

*Métodos combinados*. En algunos trabajos se utilizan combinaciones de los diferentes métodos, como por ejemplo la deposición de  $\text{Co,Ba,K/ZrO}_2$  sobre monolitos en dos etapas, primero se depositó una capa de  $\text{ZrO}_2$  sobre las paredes del monolito por la técnica de *washcoating*, utilizando una suspensión coloidal de  $\text{ZrO}_2$  y luego de la calcinación se agregaron las fases activas (Co, Ba y K) por el método de *impregnación* [62]. En nuestro grupo se ha reportado que  $\text{Co,Ba,K/ZrO}_2$  es un buen catalizador en polvo tanto para la combustión de hollín como para el atrapamiento de  $\text{NO}_x$  [73] por lo que se empleó para recubrir esponjas metálicas [40] y esponjas cerámicas [41] por métodos de impregnación combinados.

Ciambelli y colaboradores impregnaron las paredes de las esponjas cerámicas con  $\text{Cu/V/K/Cl}$  a través de varios ciclos de inmersión en soluciones acuosas de las sales precursoras [74-78]. También se impregnaron diferentes esponjas cerámicas con vanadatos [79-83] y con  $\text{Pb-Co}$  [84]. Otro método empleado para la impregnación de las esponjas consiste en sumergir las mismas en una solución de sales fundidas conteniendo los precursores catalíticos, luego eliminando el exceso de solución y finalmente calcinando [85-87].

Como se mencionara anteriormente, en los últimos años comenzó a estudiarse en nuestro grupo el empleo de papeles cerámicos como soportes estructurados de catalizadores para eliminación de contaminantes diesel, donde el catalizador puede ser incorporado durante el proceso de fabricación del papel o luego de la conformación del mismo, es decir, luego de la calcinación. Los resultados mostraron que la aplicación de los papeles cerámicos catalíticos para la eliminación de contaminantes diesel es una alternativa promisoriosa [43].

Por otro lado, en nuestro grupo también se recubrieron mallas de acero inoxidable con una suspensión de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y utilizando como fases activas Co, Ba y K, mostrando una excelente adherencia, baja pérdida de carga y una buena actividad catalítica para la combustión de hollín [42], lo que lleva a que estos tipos de filtros sigan siendo investigados.

### **3.3.3. Optimización del funcionamiento del filtro**

En todos estos sistemas estudiados es muy importante determinar la pérdida de carga que producen los filtros catalíticos durante su funcionamiento, por lo que éste debería ser capaz de quemar las partículas de hollín en la medida que las va filtrando evitando así su saturación y obstrucción. Por lo tanto, las medidas de diferencia de presión deben ser efectuadas en función del tiempo, donde éstas dependerán de la temperatura de operación. Uno de los grandes desafíos de los trabajos de investigación es lograr que el filtro presente su rendimiento óptimo dentro del rango de temperatura con que salen los gases de escape.

Básicamente existen dos tipos de filtros en los cuales la filtración se produce a través de diferentes mecanismos: filtros “tipo torta” (cake filters) y filtros de lecho profundo (deep bed filters). En el primer caso se produce una filtración superficial, acumulándose una capa de hollín sobre las paredes del filtro e incrementándose el espesor de la capa a medida que progresa el proceso de filtración, con el consiguiente aumento de pérdida de carga. Este es el caso de los monolitos, donde al tapar en forma alternada los extremos de los canales se fuerza al flujo gaseoso que contiene el material particulado a atravesar las paredes del filtro. En el caso de los filtros tipo esponja, la eficiencia de recolección de hollín, aunque es baja, es más homogénea, al igual que la pérdida de presión. Las esponjas actúan como filtros de lecho profundo, reteniendo el material particulado por su tortuosidad y porosidad, al igual que lo harían las estructuras flexibles (papeles cerámicos catalíticos).

Cualquiera sea el mecanismo, llega un momento en que el filtro debe regenerarse quemando las partículas. Si se coloca un catalizador en las paredes del filtro o dentro de su estructura, la regeneración puede lograrse en forma continua.

#### **4. Objetivos generales de la Tesis**

Como se mencionó anteriormente los vehículos con motores diesel han mejorado notablemente su tecnología, lo que ha llevado a que hoy en día el 60 % de los vehículos que se venden en Europa sean impulsados con este tipo de motores y este aumento también se hará extensivo al resto del mundo. Sin embargo, los gases emitidos por estos motores presentan una elevada concentración de material particulado (hollín) y óxidos de nitrógeno (NOx), los cuales son perjudiciales tanto para la salud como para el medio ambiente. Por esta razón las legislaciones relacionadas con el control de emisiones de contaminantes se

vuelven cada vez más estrictas y resulta indispensable un post-tratamiento de los gases de escape.

Algunos de los sistemas de post-tratamiento recientemente comercializados descritos en la introducción de esta Tesis son el sistema BLUETEC de Mercedes Benz, el de AUDI A8 3.0 Common Rail V6, SCRT Eminox de Johnson Matthey y el filtro anti-partículas HDi FAP de Peugeot. Todos ellos son sistemas complejos y muy costosos, presentan muchas unidades, sistemas de control automático, reservorios para la dosificación de aditivos y los correspondientes sistemas de control automático. Por esta razón se sigue investigando extensamente a nivel mundial en esta temática, en pos de desarrollar sistemas tecnológicamente aplicables, más simples y económicos. En este trabajo de tesis se pretende optimizar una parte crítica del sistema: el filtro de partículas y la regeneración del mismo.

Se apunta al desarrollo de filtros catalíticos capaces de retener el material particulado, en una estructura filtrante que a su vez contenga fases catalíticas capaces de quemar las partículas de hollín a la temperatura de salida de los gases de escape, esto es 300 - 450 °C. Además se adicionan compuestos que actúan como trampas de NO<sub>x</sub>, los cuales al quedar adsorbidos y/o absorbidos en la superficie ayudan a la combustión del hollín.

Cabe destacar que el desarrollo progresivo de nuevos sistemas catalíticos para reducir las emisiones vehiculares se ha convertido en un tema clave para mitigar el efecto contaminante que los mismos provocan en la atmósfera de nuestro planeta. Por otra parte, la urgencia que surge de producir sistemas aplicables a los vehículos con motores diesel hace que los ensayos a escala banco sean altamente necesarios para evaluar en condiciones reales la eficiencia de los sistemas desarrollados, como etapa previa a la aplicación.

Es necesario aclarar que al inicio de este trabajo de tesis (año 2010) no se habían difundido la mayoría de los sistemas previamente descritos. Y que durante el transcurso del mismo aparecieron estos sistemas en el mercado, lo que denota el área de interés tecnológico que reviste el presente trabajo.

En este marco el **objetivo general** de esta Tesis doctoral es el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos que sean eficientes para eliminar contaminantes producidos por medios de transporte, principalmente partículas carbonosas y la evaluación de los mismos en escala de laboratorio y en banco de pruebas.

A tal fin se propone el uso de nuevos materiales para generar estructuras novedosas que conjuntamente con formulaciones catalíticas que se desarrollaron en el grupo, permitan obtener las mejoras necesarias. Se propone el estudio y desarrollo de filtros utilizando soportes que permitan controlar su porosidad, que faciliten la dispersión de las fases activas para el atrapamiento de los NO<sub>x</sub> y favorezcan el contacto entre el hollín y el catalizador, además de asegurar la retención de partículas sin provocar una elevada pérdida de carga.

Por un lado se encaró el desarrollo de monolitos de sepiolita (arcilla natural y abundante en la naturaleza) por el método de extrusión, donde se estudió el empleo de agentes generadores de poros (AGP) para obtener un rango de tamaño de poros adecuado para retener las partículas de hollín diesel. La sepiolita es un material micro y mesoporoso, que se extrae principalmente de canteras de España, muy abundante y económica para la conformación del sustrato estructural. Se le añaden diferentes agentes generadores de poros (AGP): almidón, carbón activado y aserrín, debido a que este soporte pierde su porosidad en la etapa de calcinación, de manera de conseguir una porosidad adecuada, dentro del rango óptimo de distribución de tamaño de poros para la filtración de partículas de hollín

diesel. Los catalizadores estructurados se obtienen incorporando como elementos activos para la combustión del hollín y atrapamiento de NO<sub>x</sub>, Co, Ce, Ba y K. Los sistemas se caracterizan fisicoquímicamente, determinándose las propiedades texturales, esenciales para el adecuado funcionamiento de un filtro cerámico, como así también permeabilidad y resistencia mecánica.

Con el objeto de lograr filtros de partículas auto-regenerables se ensayan los sistemas preparados en experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO) con corrientes de alimentación de O<sub>2</sub> y NO + O<sub>2</sub> diluido en He.

Una alternativa interesante a los soportes utilizados actualmente por las diferentes industrias automotrices, es elaborar un sustrato flexible que permita adaptar el filtro a diferentes geometrías o carcasas constituyendo un filtro más versátil. La estructura tipo papel, compuesta de una red de fibras interconectadas a través de poros, presenta un entorno beneficioso para la reacción de combustión buscada ya que favorece la difusión del gas a través del lecho [88]. Este tipo de filtros debe presentar resistencia química, térmica y mecánica debido a las condiciones en las cuales debe trabajar, esto es: gases corrosivos (NO<sub>x</sub>), altas temperaturas especialmente en la etapa de regeneración donde además pueden generarse puntos calientes, vibraciones en el caño de escape y altos flujos de gases (del orden de 2 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) [89]. Además debe presentar una excelente capacidad de filtración para retener eficientemente las partículas de hollín presentes en los gases de escape [90].

En este contexto, la otra línea de investigación de esta tesis doctoral, tiene por objetivo, desarrollar una estructura cerámica flexible, como la descrita, para conformar filtros para el tratamiento de gases de escape. La adición de catalizadores a la estructura por diferentes técnicas de impregnación, permitirá obtener un sistema auto-regenerable. Si bien

ya se había comenzado a estudiar en el grupo, un punto clave a considerar es el ligante de las fibras cerámicas. Se apunta aquí a incorporar nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  con el objetivo no sólo de unir las fibras y mejorar las propiedades mecánicas del papel cerámico, sino también incorporar a la estructura un elemento de interés catalítico. Además, los óxidos de cobalto y cerio fueron seleccionados como compuestos catalíticos para la combustión del hollín de acuerdo a trabajos previos reportados en bibliografía [91-92].

## 5. REFERENCIAS

- [1] D. Fino, “Diesel emission control: Catalytic filters for particulate removal”, Sci. Technol. Adv. Mater. 8 (2007) 93-100.
- [2] Organización mundial de la Salud:  
[http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213\\_E.pdf](http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_E.pdf)
- [3] Diario Oficial de la Unión Europea. REGLAMENTO (UE) No 459/2012 (1.6.2012).
- [4] E. Obeid, L. Lizarraga, M.N. Tsampas, A. Cordier, A. Boréave, M.C. Steil, G. Blanchard, K. Pajot, P. Vernoux, Continuously regenerating Diesel Particulate Filters based on ionically conducting ceramics, Journal of Catalysis 309 (2014) 87-96.
- [5] [http://www.mbusa.com/mercedes/benz/green/diesel\\_bluetec](http://www.mbusa.com/mercedes/benz/green/diesel_bluetec).
- [6] I. A. Resitoglu, K. Altinisik, A. Keskin. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust after-treatment systems. Clean Techn Environ Policy (2014) DOI 10.1007 /s10098-014-0793-9.
- [7] <http://www.eminox.com>

- [8] E. Vanhaecke, C. Pham-Huu, D. Edouard. Simulation and experimental measurement of dynamic behavior of solid foam filter for diesel exhaust gas. *Catalysis Today* 189 (2012) 101-110.
- [9] Azambre B., Collura S., Darcy P., Trichard J.M., Da Costa P., García-García A., Bueno-López A. (2011) Effects of a Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>2</sub> catalyst and NO<sub>2</sub> on the kinetics of diesel soot oxidation from thermogravimetric analyses. *Fuel Process Technology* 92: 363–371.
- [10] Lim C.B., Kusaba H., Einaga H., Teraoka Y. (2011) Catalytic performance of supported precious metal catalysts for the combustion of diesel particulate matter. *Catalysis Today* 175: 106–111.
- [11] Wang Z., Li Q., Wang L., Shangguan W. (2012) Simultaneous catalytic removal of NO<sub>x</sub> and soot particulates over CuMgAl hydrotalcites derived mixed metal oxides. *Applied Clay Science*. 55: 125-130.
- [12] Li Q., Meng M., Xian H., Tsubaki N., Li X., Xie Y., Hu T., Zhang J. (2010) Hydrotalcite-Derived Mn<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>AlO Catalysts Used for Soot Combustion, NO<sub>x</sub> Storage and Simultaneous Soot-NO<sub>x</sub> Removal. *Environmental Science Technology* 44: 4747–4752.
- [13] Zawadzki M., Staszak W., López-Suárez F.E., Illán-Gómez M.J., Bueno-López, A. (2009) Preparation, characterisation and catalytic performance for soot oxidation of copper containing ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels. *Applied Catalysis A: General* 371: 92–98.
- [14] Zawadzki M., Walerczyk W., López-Suárez F.E., Illán-Gómez M.J., Bueno-López A. (2011) CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalyst for soot combustion with NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>. *Catalysis Communication* 12: 1238–1241.

- [15] Li S., Kato R., Wang Q., Yamanaka T., Takeguchi T., Ueda W. (2010) Soot trapping and combustion on nanofibrous perovskite  $\text{LaMnO}_3$  catalysts under a continuous flow of soot. *Applied Catalysis B: Environmental* 93: 383–386. *Structured Catalysts for Soot Combustion for Diesel Engines* 137.
- [16] Li Z., Meng M., Dai F., Hu T., Xie Y., Zhang J. (2012) Performance of K and Ni substituted  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  perovskite catalysts used for soot combustion,  $\text{NO}_x$  storage and simultaneous  $\text{NO}_x$ -soot removal. *Fuel* 93: 606-610.
- [17] Li Z., Meng M., Li Q., Xie Y., Hu T., Zhang J. (2010) Fe-substituted nanometric  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskite catalysts used for soot combustion,  $\text{NO}_x$  storage and simultaneous catalytic removal of soot and  $\text{NO}_x$ . *Chemical Engineering Journal* 164: 98–105.
- [18] Milt V.G., Ulla M.A., Miró E.E. (2005)  $\text{NO}_x$  trapping and soot combustion on  $\text{BaCoO}_{3-y}$  perovskite: LRS and FTIR characterization. *Applied Catalysis B: Environmental* 57: 13-21.
- [19] Muroyama H., Hano S., Matsui T., Eguchi K. (2010) Catalytic soot combustion over  $\text{CeO}_2$  based oxides. *Catalysis Today* 153: 133–135.
- [20] Zhang R., Luo N., Chen B., Kaliaguine S. (2010) Soot Combustion over Lanthanum Cobaltites and Related Oxides for Diesel Exhaust Treatment. *Energy Fuels* 24: 3719– 3726.
- [21] Milt V.G., C.A. Querini, E.E. Miró, and M.A. Ulla (2003) Abatement of diesel exhaust pollutants:  $\text{NO}_x$  adsorption on Co,Ba,K/ $\text{CeO}_2$  catalysts. *Journal of Catalysis* 220 (2003) 424–432.

- [22] Milt V.G., Banús E.D., Ulla M.A., Miró E.E. (2008) Soot combustion and NO<sub>x</sub> adsorption on Co,Ba,K/ZrO<sub>2</sub>. *Catalysis Today* 133–135: 435-440.
- [23] Colombo M., Nova I., Tronconi E., Schmeißer V., Bandl-Konrad B., Zimmermann L. (2012) NO/NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O–NH<sub>3</sub> SCR reactions over a commercial Fe-zeolite catalyst for diesel exhaust after treatment: Intrinsic kinetics and monolith converter modeling. *Applied Catalysis B: Environmental* 111–112: 106–118.
- [24] Colombo M., Nova I., Tronconi E. (2012) NO<sub>2</sub> adsorption on Fe and Cu-zeolite catalysts: The effect of the catalyst redox state. *Applied Catalysis B: Environmental* 111–112: 433–444.
- [25] Shan W., Liu F., He H., Shi X., Zhang C. (2012) An environmentally-benign CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> in simulated diesel exhaust. *Catalysis Today* 185: 160-165.
- [26] Shan W., Liu F., He H., Shi X., Zhang C. (2012) A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 115–116: 100–106.
- [27] K. Tsuneyoshi, K. Yamamoto. A study on the cell structure and the performances of wall-flow diesel particulate filter. *Energy* 48 (2012) 492-499.
- [28] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla. (2013) Catalytic coating synthesized onto cordierite monolith walls. Its application to diesel soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental* 132–133 (2013) 479–486.

- [29] Jai-Koo Park, Jay-Hyun Park, Jung-Wook Park, Hong-Seok Kim, Young-II Jeong. Preparation and characterization of porous cordierite pellets and use as a diesel particulate filter. *Separation and Purification Technology* 55 (2007) 321-326.
- [30] Nicolas Maier, Klaus G. Nickel, Christine Engel, Andreas Mattern. Mechanisms and orientation dependence of the corrosion of single crystal Cordierite by model diesel particulate ashes. *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 1629–1640.
- [31] Vincenzo Palma, Paolo Ciambelli, Eugenio Meloni, Agusti Sin. Catalytic DPF microwave assisted active regeneration. *Fuel* 140 (2015) 50–61.
- [32] José M. Gatica, Hilario Vidal. Non-cordierite clay-based structured materials for environmental applications. *Journal of Hazardous Materials* 181 (2010) 9–18.
- [33] Athena Tsetsekou. A comparison study of tialite ceramics doped with various oxide materials and tialite–mullite composites: microstructural, thermal and mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 335–348.
- [34] Salvador Bueno, Rodrigo Moreno, Carmen Baudín. Design and processing of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  layered structures. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 847–856.
- [35] Benat Pereda-Ayo, Divakar Duraiswami, Juan J. Delgado, Rubén López-Fonseca, José J. Calvino, Serafín Bernal, Juan R. González-Velasco. Tuning operational conditions for efficient  $\text{NO}_x$  storage and reduction over a  $\text{Pt}$ – $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$  monolith catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 329–337.
- [36] Petr Kočí, František Plát, Jan Štěpánek, Milan Kubíček, Miloš Marek. Dynamics and selectivity of  $\text{NO}_x$  reduction in  $\text{NO}_x$  storage catalytic monolith. *Catalysis Today* 137 (2008) 253–260.

[37] Robert D. Clayton, Michael P. Harold, Vemuri Balakotaiah. NO<sub>x</sub> storage and reduction with H<sub>2</sub> on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith: Spatio-temporal resolution of product distribution. *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 616–630.

[38] Xingzhong Guo, Wenyan Li, Kazuki Nakanishi, Kazuyoshi Kanamori, Yang Zhu, Hui Yang. Preparation of mullite monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol–gel process accompanied by phase separation. *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 1967–1974.

[39] <http://www.corning.com/WorkArea/showcontent.aspx?id=6465>.

[40] Banús E.D., Milt V.G., Miró E.E., Ulla M.A. (2010) Co,Ba,K/ZrO<sub>2</sub> coated onto metallic foam (AISI 314) as a structured catalyst for soot combustion: Coating preparation and characterization. *Applied Catalysis A: General* 379: 95–104.

[41] Banús E.D., Milt V.G., Miró E.E., Ulla M.A. (2009) Structured catalyst for the catalytic combustion of soot: Co,Ba,K/ZrO<sub>2</sub> supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foam. *Applied Catalysis A: General* 362: 129–138.

[42] Nor M.A.A.M., Hong L.C., Ahmad Z.A., Akil H.M. (2008) Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method. *Journal of Materials Processing Technology* 207: 235-239.

[43] Silva S.A., Brunelli D.D., Melo F.C.L., Thim G.P. (2009) Preparation of a reticulated ceramic using vegetal sponge as templating. *Ceramics International* 35: 1575-1579.

[44] Mao X., Wang S., Shimai S., (2008) Porous ceramics with tri-modal pores prepared by foaming and starch consolidation. *Ceramic International* 34: 107-112.

- [45] Yu J., Sun X., Li Q., Li, X. (2008) Preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ceramic foams with adjustable cell structure by centrifugal slip casting. *Material Science Engineering A* 476: 274-280.
- [46] He X., Zhou X., Su B. (2009) 3D interconnective porous alumina ceramics via direct protein foaming. *Materials Letters* 65: 830-832.
- [47] Barg S., Soltmann C., Andrade M., Kock D., Grathwohl G. (2008) Cellular Ceramics by Direct Foaming of Emulsified Ceramic Powder Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society* 91: 2823- 2829.
- [48] Banús E.D., Sanz O., Milt V.G., Miró E.E., Montes M. Development of a stacked wire-mesh structure for diesel soot combustion. *Chemical Engineering journal* 246 (2014) 353-365.
- [49] E.D. Banús, M.A. Ulla, M.V. Galván, M.A. Zanuttini, V.G. Milt, E.E. Miró. Catalytic ceramic paper for the combustion of diesel soot. *Catalysis Communication* 12 (2010) 46-49.
- [50] Kwon H.J., Kim Y., Nam I., Jung S.M., Lee J. (2010) The Hydrothermal Stability of Paper-Like Ceramic Fiber and Conventional Honeycomb-Type Cordierite Substrates Washcoated with Cu-MFI and  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  Catalysts for the Selective Reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{NH}_3$ . *Topics in Catalysis* 53: 439-446.
- [51] Bhardwaj N., Hoang V., Nguyen K.L. (2007) Effect of refining on pulp surface charge accessible to polydadmac and FTIR characteristic bands of high yield kraft fibers. *Bioresources Technology*. 98: 962-966.

[52] Meille V. (2006) Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied Catalysis A: General* 315: 1–17.

[53] Ichiura H., Kitaoka T., Tanaka H. (2003) Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO<sub>2</sub>-zeolite sheet prepared using a papermaking technique. *Chemosphere* 50: 79-83.

[54] Ichiura H., Kitaoka T., Tanaka H. (2002) Preparation of composite TiO<sub>2</sub>-zeolite sheets using a papermaking technique and their application to environmental improvement: Part I Removal of acetaldehyde with and without UV irradiation. *Journal of Materials Science* 37: 2937- 2941.

[55] Koga H., Ishihara H., Kitaoka T., Tomoda A., Suzuki R., H. Wariishi (2010) The Hydrothermal Stability of Paper-Like Ceramic Fiber and Conventional Honeycomb- Type Cordierite Substrates Washcoated with Cu-MFI and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts for the Selective Reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science* 45: 4151-4157.

[56] Koga H., Umemura Y., Ishihara H., Kitaoka T., Tomoda A., Suzuki R., Wariishi H. (2009) Paper-structured fiber composites impregnated with platinum nanoparticles synthesized on a carbon fiber matrix for catalytic reduction of nitrogen oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* 90: 699-704.

[57] Fukahori S., Kitaoka T., Tomoda A., Suzuki R., Warrishi H. (2006) Methanol steam reforming over paper-like composites of Cu/ZnO catalyst and ceramic fiber. *Applied Catalysis A: General* 300: 155–161.

- [58] Koga H., Fukahori S., Kiyooka T., Tomoda A., Suzuki R., Wariishi H. (2006) Autothermal reforming of methanol using paper-like Cu/ZnO catalyst composites prepared by a papermaking technique. *Applied Catalysis A: General* 309: 263–269.
- [59] J.P. Cecchini, R. Serra, M. A. Ulla, M. A. Zanuttini, V. G. Milt. Enhancing mechanical properties of ceramic papers loaded with zeolite using borate compounds as binders. *Bioresources* 8(1) (2013) 313-326.
- [60] F.E. Tuler, E.D. Banús, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt. Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts. *Chemical Engineering Journal* 246 (2014) 287–298.
- [61] Valérie Meille. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied Catalysis A: General* 315 (2006) 1–17.
- [62] Banús E.D., Milt V.G., Miró E.E., Ulla M. A. (2012) Catalytic coating synthesized onto cordierite monolith walls. Its application to Diesel soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 132– 133 (2013) 479– 486.
- [63] Heck R.M., Gulati S., Farrauto R.J. (2001) The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chemical Engineering Journal* 82: 149–156.
- [64] Biamino S., Fino P., Fino D., Russo N., Badini C. (2005) Catalyzed traps for diesel soot abatement: In situ processing and deposition of perovskite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 61: 297–305.
- [65] Cauda E., Fino D., Saracco G., Specchia V. (2004) Nanosized Pt-perovskite catalyst for the regeneration of a wall-flow filter for soot removal from diesel exhaust gases. *Topics in Catalysis* 30/31: 299-303.

- [66] Fino D., Cauda E., Mescia D., Russo, Saracco G., Specchia V. (2007) LiCoO<sub>2</sub> catalyst for diesel particulate abatement. *Catalysis Today* 119: 257–261.
- [67] Cauda E., Mescia D., Fino D., Saracco G., Specchia V. (2005) Diesel Particulate Filtration and Combustion in a Wall-Flow Trap Hosting a LiCrO<sub>2</sub> Catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 44: 9549-9555.
- [68] Fino D., Fino P., Saracco G., Specchia V. (2003) Innovative means for the catalytic regeneration of particulate traps for diesel exhaust cleaning. *Chemical Engineering Science* 58: 951 –958.
- [69] Neeft J.P.A., Schipper, W., Mul, G., Makkee M. Moulijn, J.A. (1997) Feasibility study towards a Cu/K/Mo/(Cl) soot oxidation catalyst for application in diesel exhaust gases. *Applied Catalysis B: Environmental* 11, 365.
- [70] Neeft J.P.A., van Pruisen O.P., Makkee M., Moulijn J.A. (1997) Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases II. Contact between soot and catalyst under practical conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 12: 21-31.
- [71] Neyertz C.A., Miró E.E. Querini C.A. (2012) K/CeO<sub>2</sub> catalysts supported on cordierite monoliths: Diesel soot combustion study. *Chemical Engineering Journal* 181-182: 93-102.
- [72] Gálvez M.E., Ascaso S., Tobías I., Moliner R., Lázaro M.J. (2012) Catalytic filters for the simultaneous removal of soot and NO<sub>x</sub>: Influence of the alumina precursor on monolith washcoating and catalytic activity. *Catalysis Today* 191: 96-105.
- [73] Milt V.G., Banús E.D., Ulla M.A., Miró E.E. (2008) Soot combustion and NO<sub>x</sub> adsorption on Co,Ba,K/ZrO<sub>2</sub>. *Catalysis Today* 133–135: 435-440.

- [74] Ciambelli P., Palma V., Russo P., Vaccaro S. (2002) Deep filtration and catalytic oxidation: an effective way for soot removal. *Catalysis Today* 73: 363–370.
- [75] Russo P., Ciambelli P., Palma V., Vaccaro (2003) Simultaneous Filtration and Catalytic Oxidation of Carbonaceous Particulates. *Topics in Catalysis* 22: 123-129.
- [76] Ciambelli P., Palma V., Russo P., Vaccaro S. (2002) Performances of a catalytic foam trap for soot abatement. *Catalysis Today* 75: 471–478.
- [77] Ciambelli P., Palma V., Russo P., Vaccaro S. (2005) Issues on soot removal from exhaust gases by means of radial flow ceramic traps. *Chemical Engineering Science* 60: 1619-1627.
- [78] Palma V., P. Russo, M. D'Amore, P. Ciambelli (2004) Microwave regenerated catalytic foam: a more effective way for PM reduction. *Topics in Catalysis* 30/31: 261-264.
- [79] Saracco G., Badini C., Russo N., Specchia V. (1999) Development of catalysts based on pyrovanadates for diesel soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental* 21: 233–242.
- [80] Setiabudi A., van Setten B.A.A.L., Makkee M., Moulijn J.A. (2002) The influence of NO<sub>x</sub> on soot oxidation rate: molten salt versus platinum. *Applied Catalysis B: Environmental* 35: 159–166.
- [81] Ambrogio M., Saracco G., Specchia V. (2001) Combining filtration and catalytic combustion in particulate traps for diesel exhaust treatment. *Chemical Engineering Science* 56: 1613- 1621.
- [82] Saracco G., Russo N., Ambrogio M., Badini C., Specchia V. (2000) Diesel particulate abatement via catalytic traps. *Catalysis Today* 60: 33–41.

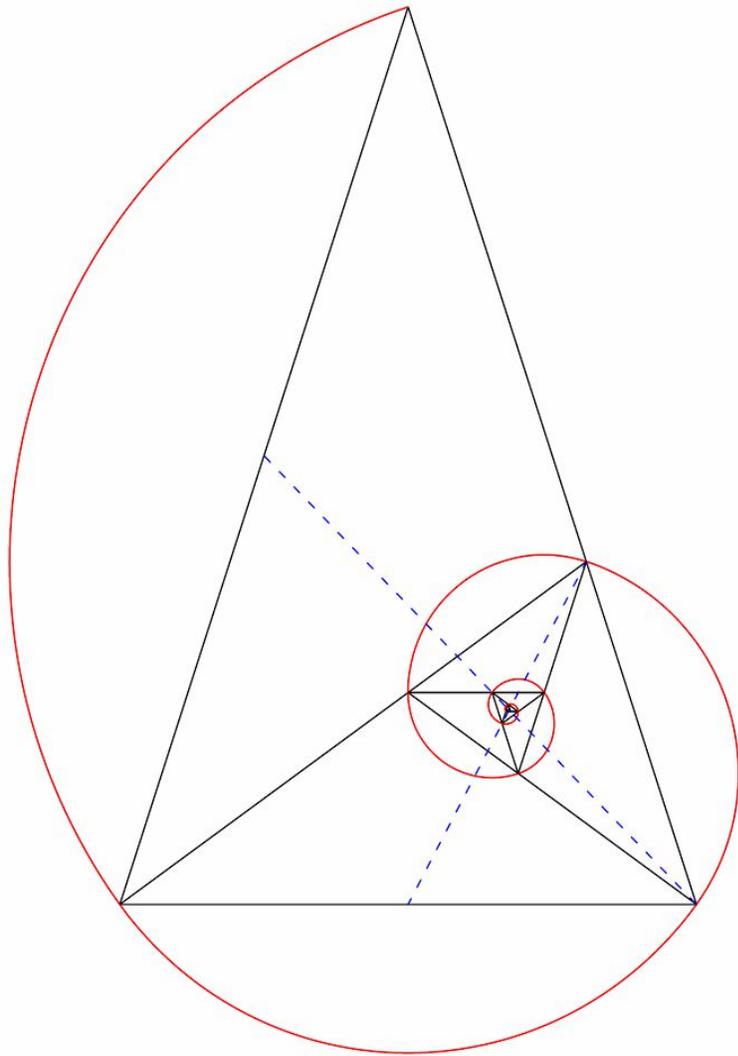
- [83] Ciambelli P., Corbo P., Palma V., Russo P., Vaccaro S., Vaglieco B. (2001) Study of Catalytic Filters for Soot Particulate Removal from Exhaust Gases. *Topics in Catalysis* 16-17: 279-284.
- [84] Caglar B., Üner D. (2007) Preparation and Morphological Characterization of a Catalytic Soot Oxidation SiC Foam Filter. *Turkish Journal Chemistry* 31: 487-492.
- [85] van Setten B.A.A.L., Bremmer J., Jelles S.J., Makkee M., Moulijn J.A. (1999) Ceramic foam as a potential molten salt oxidation catalyst support in the removal of soot from diesel exhaust gas. *Catalysis Today* 53: 613–621.
- [86] van Setten B.A.A.L., van Gulijk C., Makkee M., Moulijn J.A. (2001) Molten Salts Are Promising Catalysts. How to Apply in Practice. *Topics in Catalysis* 16/17: 275-278.
- [87] Ciambelli P., Matarazzo G., Palma V., Russo P., Merlone Borla E., Pidria M.F. (2007) Reduction of soot pollution from automotive diesel engine by ceramic foam catalytic filter. *Topics in Catalysis* 42–43: 287-291.
- [88] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, “The role of suprafacial oxygen in some perovskites for the catalytic combustion of soot Original”, *Journal Catalysis* 217 (2003) 367-375.
- [89] M.E. Gálvez, S. Ascaso, I. Tobías, R. Moliner, M.J. Lázaro. Catalytic filters for the simultaneous removal of soot and NOx: Influence of the alumina precursor on monolith washcoating and catalytic activity. *Catalysis Today* 191(1)(2012)96-105.
- [90] G. Walther, B. Klöden, T. Büttner, T. Weißgärber, B. Kieback, A. Böhm, D. Naumann, S. Saberi, L. Timberg, A New Class of High Temperature and Corrosion

Resistant Nickel-Based Open-Cell Foams. *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon* 10 (2008) 803-811.

[91] M. Dhakad, T. Mitshuhashi, S. Rayalu, Pradip Doggali, S. Bakardjiva, J. Subrt, D. Fino, H. Haneda, N. Labhsetwar, “Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxide-based catalytic materials for diesel soot oxidation”, *Catalysis Today* 132 (2008) 188-193.

[92] P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, M. Céspedes, E.E. Miró, M.A. Ulla. Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate. *Chemical Engineering Journal* 95 (2003) 47-55.

# Capítulo 2



# Experimental: Técnicas y métodos

En este Capítulo se describen las técnicas de caracterización fisicoquímicas y empleadas y aquellas utilizadas para la evaluación catalítica. Los métodos de preparación específicos se detallan en los capítulos siguientes.

## 1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

*Fundamento teórico:*

Esta técnica permite obtener información sobre las propiedades estructurales, la orientación y el tamaño de los cristales. Consiste en hacer incidir sobre la muestra a analizar un haz de rayos X colimado, el cual es difractado por las fases cristalinas en función de la distancia entre planos atómicos de la fase y el ángulo de difracción  $2\theta$ . En el caso más general los sólidos están constituidos por una fracción de material amorfa y otra parte cristalina ordenada en forma de cristales. Cuando los rayos X inciden sobre el sólido, la parte amorfa dispersa los rayos en forma incoherente, conduciendo a la aparición de un halo en el difractograma. Al atravesar la parte cristalina, los rayos X se difractan coherentemente de acuerdo a la ecuación de Bragg:

$$2d \cdot \sin \theta = N \cdot \lambda$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación monocromática utilizada,  $N$  el orden de difracción y  $\theta$  el ángulo de difracción. La intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia conduce a un patrón de difracción

característico de la estructura cristalográfica de la muestra irradiada. Esta técnica se utilizó para determinar el grado de cristalinidad e identificación de especies cristalinas presentes en los materiales preparados en polvo y sobre papeles cerámicos catalíticos.

*Equipo Utilizado:*

Se utilizó un equipo marca Shimadzu modelo XD-D1, con monocromador.

Radiación:  $\text{CuK}\alpha$ . Ánodo: Cobre.

Voltaje de trabajo: 30 kV. Corriente de trabajo: 40 mA. Filtro: Ni (estándar para el Cobre).

Goniómetro: Tipo horizontal. Radio:

180 mm. Mínimo incremento de

ángulo:  $0,0025^\circ$ . Reproducibilidad de ángulo:  $\pm 0,002^\circ$ . Rango de toma de datos:  $10^\circ$  a  $80^\circ$  a  $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ .

Detector: Tipo Contador de Centelleo. Centellador: NaI. Fotomultiplicador: 9924B.

*Condiciones Experimentales:*

Para adquirir los difractogramas se procedió de la siguiente manera según el tipo de muestra a analizar.

Catalizadores en polvo: En un mortero se molió el polvo de modo de homogeneizar el tamaño de partícula del catalizador, luego se lo colocó en un porta-muestra especial de vidrio de aproximadamente 5 cm x 3 cm. Este porta-muestra posee una cavidad de



**Figura 2.1.** DRX: Equipo utilizado para la determinación de fases cristalinas de polvos y catalizadores estructurados.

aproximadamente de 2 mm (profundidad), 2 cm (ancho) y 1 cm (alto) donde se coloca la muestra. La misma se compactó presionando el polvo con una espátula para que llene la cavidad, cuidando que la superficie expuesta a la radiación quede lo más plana posible.

Catalizadores estructurados: Se cortaron porciones de aproximadamente 2 cm<sup>2</sup> que luego fueron pegadas al porta-muestra.

Se utilizó el paquete de software del equipo para la identificación de las fases cristalinas a partir de los difractogramas de rayos X.

*Cálculo tamaño de cristalitas:*

Para el cálculo de tamaños de cristalitas mediante la técnica de DRX se utilizó la ecuación de Scherrer, que relaciona el tamaño medio de cristalita con el ancho del pico a la altura media (FWHM):

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (2.1)$$

Donde "K" es un factor de forma o constante de Scherrer, que puede tomar valores entre 0,62 y 2,08, siendo 0,9 el valor adoptado para estos cálculos, "λ" es la longitud de onda de la fuente (CuKα = 0.154056 nm), "β" (FWHM) ancho a la altura media del pico seleccionado y corregido, y "θ", el ángulo de Bragg correspondiente. Se consideraron los 3 picos principales de cada difractograma para obtener un valor promedio del tamaño de cristalita.

## 1.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

### *Fundamento teórico:*

La espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda ( $\lambda$ ) entre 0,7 y 1000  $\mu\text{m}$  o entre 14.300 y 400  $\text{cm}^{-1}$  expresado en números de onda ( $\nu$ ). Esta región se divide a su vez en 3 regiones de diferentes rangos de longitudes de ondas o número de ondas: IR Cercana: 0,78 – 2,5  $\mu\text{m}$  o 14.300 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , media: 2,5 – 25  $\mu\text{m}$  o 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  y lejana: 25 – 100  $\mu\text{m}$  o 400 – 40  $\text{cm}^{-1}$ , donde la región más utilizada es la media.

El espectro infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera un transición entre los niveles vibracionales de una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie.

La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia de vibración (número de onda) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR.

Esta espectroscopia presenta importantes ventajas como técnica analítica. Permite analizar todo tipo de muestras: sólidas, líquidas y gaseosas. Es una técnica sencilla, rápida y de una alta sensibilidad y además el costo de estos equipos es relativamente bajo. La desventaja principal es que para que la muestra presente un espectro IR debe poseer enlaces

químicos. Por lo tanto los átomos y los iones monoatómicos no absorben radiación IR. Tampoco pueden detectarse las moléculas diatómicas homonucleares, como O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>.

Por lo general, en un espectro de IR, se representa en la ordenada o eje “y” la transmitancia o absorbancia (T o A), y en el eje “x” o abscisa, el número de onda en cm<sup>-1</sup> (inversa de la longitud de onda) y el incremento es de derecha a izquierda.

$$T = \frac{I}{I^o} \qquad T = \frac{I}{I^o}$$

T = Transmitancia

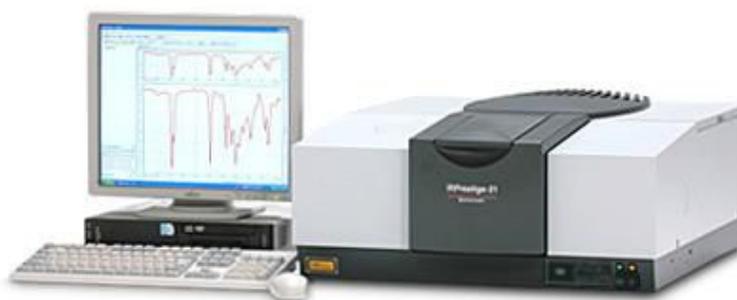
I<sup>o</sup> = intensidad del rayo incidente en la muestra

I = Intensidad del rayo luego que atravesó la muestra

A = Absorbancia

*Equipo Utilizado:*

El equipo FT-IR que se utilizó en la caracterización de las muestras es Shimadzu, modelo IR-Prestige 21.



**Figura 2.2.** FTIR: Equipo utilizado para la determinación de grupos funcionales en muestras en polvo.

Interferómetro de Michelson (Ángulo de Incidencia 30°). Sistema Óptico de rayo simple. Divisor del haz de IR, Placa de KBr recubierta con Germanio. Fuente de IR cerámica de alta energía. Detector

de alta sensibilidad Piroeléctrico ( $\text{LiTaO}_3$ ). Precisión en el número de onda:  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$   
<sup>1</sup>.Resolución:  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

*Condiciones Experimentales:*

Todos los espectros fueron tomados respetando los siguientes parámetros operacionales. Modo de medida: Transmitancia, acumulación: 40 scans, resolución:  $4 \text{ cm}^{-1}$  y apodización: Happ-Genzel.

Para obtener los espectros IR se procedió de la siguiente manera: una alícuota del catalizador en polvo se diluyó en KBr (relación aproximada 1:100), moliendo y mezclando en un mortero de ágata y se prepararon las pastillas por prensado de dichas mezclas por el lapso de 1 minuto, empleando una fuerza de 2,3 toneladas.

### **1.3. Espectroscopia Láser Raman (LRS)**

*Fundamento teórico:*

Las transiciones vibracionales se pueden observar por espectroscopia infrarroja o Raman. Sin embargo estas transiciones se registran de manera distinta. En la espectroscopia Infrarroja se mide la absorción de la luz infrarroja en función de la frecuencia. Por el contrario el origen del espectro Raman es claramente distinto. La muestra se irradia con un láser cuya longitud de onda puede ser cualquiera entre ultravioleta, visible e infrarroja.

La interacción entre la radiación incidente (el fotón) y la molécula en estudio da lugar a una excitación de la molécula. Luego la molécula excitada se relaja, pudiendo hacerlo de dos maneras: volviendo al estado energético en que se encontraba o acabando en un estado energético diferente. Si regresa al estado energético en que se encontraba, se

libera una energía igual a la absorbida. Esto sucede en la mayoría de las interacciones y es la dispersión elástica o de Rayleigh. Sin embargo, una de cada un millón o cada 10 millones de veces la molécula no regresa a su estado inicial. En este caso la energía liberada será distinta a la absorbida, de modo que ha habido un intercambio de energía que es la dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno RAMAN. Normalmente la molécula acaba en un nivel energético más elevado. De modo que la energía que libera es menor que la que absorbe, por lo tanto aumenta la longitud de onda y disminuye la frecuencia de la radiación. Esta dispersión RAMAN se denomina Stokes. Por el contrario, si la molécula acaba en un nivel energético inferior, se libera más energía de la que absorbe, por lo tanto disminuye la longitud de onda y aumenta la frecuencia de la radiación. Esta dispersión se denomina anti-Stokes.

Las transiciones entre niveles energéticos se corresponden con las transiciones entre estados vibracionales. Los estados vibracionales en que se encuentran las moléculas dependen de la temperatura y la energía vibracional de la molécula. Por lo tanto la posibilidad de que la molécula se encuentre en un estado más excitado o más relajado cuando llega el fotón queda determinada por la distribución de población de estados de Maxwell-Boltzmann.

Por este motivo, las transiciones tipo Stokes son más probables que las anti-Stokes a temperaturas moderadas. La relación de intensidades entre la banda Stokes y la anti-Stokes se corresponde con la temperatura de la muestra. La separación de las bandas Stokes y anti-Stokes con respecto a la dispersión Rayleigh es idéntica ya que se corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en el contrario.

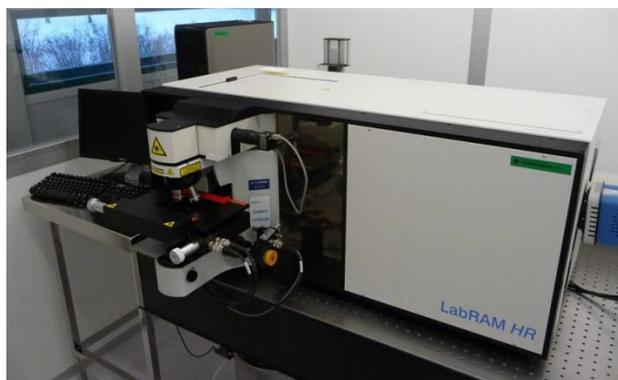
En la espectroscopia Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y del dispersado. Esta diferencia con respecto a la línea excitante no depende de la longitud de onda de la misma. Si el desplazamiento Raman se normaliza respecto a la frecuencia del haz incidente, se obtienen los mismos valores de frecuencia en las bandas Raman observadas, independientemente de la luz usada para irradiar la muestra. El fenómeno Raman produce las mismas bandas cualquiera sea la línea de excitación.

Las espectroscopias IR y Raman indican transiciones entre dos estados vibracionales pero desde perspectivas diferentes, por esto, no todas las vibraciones son activas en Raman ni todas en IR. Son activas al IR aquellas vibraciones que suponen un cambio en el momento dipolar del enlace y son activas en Raman las vibraciones que suponen una modificación en la polarizabilidad de los enlaces [1].

*Equipo Utilizado:*

Marca y modelo: Horiba  
JOBIN YVON LabRAM HR.

Fuente: Láser de iones  
de Argón Spectra 9000  
Photometrics, con una potencia  
de 30 mW. Longitud de onda:  
514,5 nm.



**Figura 2.3.** LRS: Equipo utilizado para la determinación de composiciones químicas en muestras en polvo y catalizadores estructurados.

*Condiciones Experimentales:*

Para adquirir los espectros Raman para los catalizadores en polvo se procedió a compactar las muestras entre dos láminas de un film polimérico con una fuerza de 2 ton por aproximadamente 1 min. Para los catalizadores estructurados simplemente se cortó una porción y se colocó la misma sobre el porta-muestra. Se adquirieron varios espectros para cada muestra.

#### **1.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)**

*Fundamento teórico:*

El análisis térmico gravimétrico es una de las técnicas de análisis térmico en las que se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. La variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre estabilidad térmica y la composición de la muestra original, la estabilidad térmica y la composición de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo.

*Equipo Utilizado:*

El estudio termogravimétrico de las muestras se realizó en un equipo Mettler Toledo®, TGA/SDTA851e.

*Condiciones Experimentales:*

El análisis se efectuó con una



**Figura 2.4.** TGA: Equipo utilizado para la determinación de diferencias de peso en función de la temperatura de muestras en polvo.

rampa de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  en flujo de aire ( $90\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), desde  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  o  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La muestra ( $10\text{ mg}$ ) se depositó dentro de un crisol de alúmina de  $30\text{ }\mu\text{L}$  sin tapa.

### 1.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

#### *Fundamento teórico:*

La reducción a temperatura programada es un análisis que permite medir la reducibilidad y la temperatura a la que ocurren los cambios de estados de oxidación. Para ello se hace pasar a través de la muestra en un reactor en «U» la mezcla de  $\text{H}_2$  diluido y se mide la diferencia de conductividad entre la referencia y la salida del mismo con un detector de conductividad térmica (TCD).

#### *Equipo Utilizado:*

El equipo utilizado fue un Micromeritics®, modelo Autochem 2950 HP. El mismo es capaz de analizar muestras a presiones hasta  $1000\text{ psia}$  y a temperaturas entre  $-100$  y  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este instrumento permite realizar reducción (TPR), oxidación (TPO), desorción (TPD) y quimisorción por pulsos a temperatura programada.



**Figura 2.5.** TPR: Equipo utilizado para la determinación de perfiles de reducción a temperatura programada de muestras en polvo.

*Condiciones Experimentales:*

Para evitar la creación gradientes de concentración de H<sub>2</sub> muy grandes a través del lecho del catalizador, la reducción debe llevarse a cabo en condiciones diferenciales. No obstante, la diferencia de las concentraciones de H<sub>2</sub> entre la entrada y la salida del reactor deben ser detectables con una suficiente precisión. Para cumplir estos requisitos deben ser optimizados varios parámetros experimentales críticos. Los parámetros que determinan la posición del valor máximo y la forma de los picos de consumo de H<sub>2</sub> son la velocidad de calentamiento " $\beta$ " (K.s<sup>-1</sup>), la cantidad inicial de especies reducibles " $n_0$ " ( $\mu\text{mol}$ ), el flujo de la mezcla de gas reductor " $F$ " (cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (STP)) y la concentración de H<sub>2</sub> en el gas de arrastre " $C_0$ " ( $\mu\text{mol.cm}^{-3}$ ). Monti y Baiker [2] han definido un número característico " $K$ " que relaciona estos parámetros y que facilita la selección de los valores apropiados. Para velocidades de calentamiento entre 0,1 y 0,3 K.s<sup>-1</sup>, este número característico viene dado por la ecuación 2.2:

$$K = \frac{n_0}{F \cdot C_0} \quad (2.2)$$

Donde " $K$ " debe tomar valores entre 55 s y 140 s para  $0,1 < \beta < 0,3 \text{ K.s}^{-1}$  a fin de obtener un perfil de reducción óptimo. Para valores de  $K$  por debajo de 55 s, la sensibilidad se vuelve demasiado baja y para valores de  $K$  superiores a 140 s, la cantidad de H<sub>2</sub> consumida es demasiado grande. Para incluir la velocidad de calentamiento  $\beta$ , Malet y Caballero [3] han propuesto el número característico  $P$ , dado por la ecuación 2.3:

$$P = \frac{\beta \cdot n_0}{F \cdot C_0} \quad (2.3)$$

La condición para que tanto los perfiles de reducción como la resolución en reducciones de pasos múltiples sean óptimos es  $P < 20 \text{ K}$ .

Estos parámetros tienen una influencia significativa en la forma de los perfiles de TPR, por lo que comparaciones entre resultados experimentales obtenidos en condiciones diferentes son difíciles de hacer.

Con este criterio se seleccionaron las siguientes condiciones experimentales:

Pre-tratamiento:

Rampa de calentamiento:  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min. Caudal y gas de pre-tratamiento:  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , flujo de  $\text{N}_2$ . Caudal de gas de arrastre de referencia:  $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de Ar.

Reducción a Temperatura Programada:

-  $\beta = 0,167 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Masa de catalizador 100 mg,  $n_0 = 176 \text{ } \mu\text{mol}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Concentración de  $\text{H}_2$  en el gas de arrastre  $C_0 = 2,2475 \text{ } \mu\text{mol}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Flujo de la mezcla de gas reductor (5 %  $\text{H}_2$  en Ar),  $F = 0,8333 \text{ (cm}^3\cdot\text{s}^{-1} \text{ (STP))}$ .  $K = 94 \text{ s}$ . Está dentro del rango 55 s y 140 s para  $0,1 < \beta < 0,3 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $P = 15,7 \text{ K}$ .

## 1.6. Microscopía óptica

*Equipo Utilizado:*

Las imágenes fueron obtenidas con un microscopio estereoscópico Leica 2000 Zoom, que posee una cámara digital para la captura



**Figura 2.6.** Equipo utilizado para la determinación tamaño de partículas y dimensiones de monolitos.

de imágenes.

*Condiciones Experimentales:*

Las muestras con partículas pulverulentas y muy pequeñas se suspenden en un solvente adecuado de modo de obtener una dispersión de las mismas y poder analizar de manera individual su forma y dimensiones. Se colocan unas gotas de la suspensión en un porta-muestra de vidrio y se observa al microscopio. Para muestras con partículas más grandes, se coloca directamente una pequeña cantidad sobre el porta-muestra y se dispersa de manera de poder observar partículas individuales.

Para calcular el tamaño de las partículas se calibra el equipo con una regla microscópica de 1 mm, dividida en 10 partes.

También se utilizó el microscopio para determinar las dimensiones de los monolitos tipo panal de abejas, tanto tamaño de las celdas con espesor de paredes.

### **1.7. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

*Fundamento teórico:*

La microscopia electrónica de barrido (SEM) se basa en la imagen producida debido al bombardeo mediante un haz de electrones sobre la superficie de la muestra a analizar y permite el examen de estructuras tridimensionales y porosas. La interacción entre estos electrones y el sólido genera diversas señales que proporcionan diferentes informaciones acerca del material analizado. En un microscopio de barrido, el haz pasa a través de lentes condensadoras y del objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por bobinas, mientras que un detector cuenta el número de electrones de baja energía emitidos por cada punto de

la superficie de la muestra analizada. Las lentes SEM no son parte del sistema de formación de imágenes sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Estas son precisamente las dos grandes ventajas microscopio de barrido: el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La profundidad de campo es lo que permite que las imágenes de SEM puedan enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. Dicha profundidad de campo depende de la divergencia del haz de electrones, el cual está definido por el diámetro de la apertura de la lente objetivo y la distancia entre la muestra y dicha apertura. La señal procedente del detector de electrones secundarios se usa para modular la intensidad del haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla de un monitor de manera sincronizada con el barrido del haz sobre la muestra, formándose así la imagen. La magnificación de un equipo SEM puede ser de 500000 aumentos (con una resolución de nm). La resolución final es de alrededor de 5 nm, la cual es suficiente para realizar un análisis cualitativo de las estructuras estudiadas de los papeles cerámicos y monolitos.

*Equipo Utilizado:*

Microscopio Electrónico de Barrido, Marca JEOL, Modelo JSM-35C. Las muestras fueron recubiertas con oro depositado por sputtering empleando un Evaporador VEECO, VE-300, operado en atmósfera de Argón.



**Figura 2.7.** Equipo utilizado para estudio morfológico y textural de muestras estructuradas.

*Condiciones Experimentales:*

Se analizaron por SEM los catalizadores estructurados. Por un lado los monolitos cerámicos fueron cortados en cubos de aproximadamente 5 mm de lado y pegados en diferentes posiciones con pintura de plata a un porta-muestra de cobre y luego recubiertos con oro de manera de poder observar las caras superficiales y vistas en corte de los mismos.

Para los papeles cerámicos catalíticos se cortaron piezas de unos 5 mm de diámetro y se pegaron con pintura de plata al porta-muestra de cobre. También se cortaron las piezas de papel cerámico por la mitad de su espesor para poder observar la impregnación del catalizador en el centro de las mismas.

La observación se realizó bajo el modo de imágenes de electrones secundarios (SE) y de electrones retrodispersados (BE), utilizando una tensión de aceleración de 20 kV. La adquisición de las imágenes fue realizada en forma digital empleando el sistema SemAfore.

### **1.8. Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)**

*Fundamento teórico:*

El equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) dispone del accesorio para el microanálisis por sondeo de la energía dispersiva de rayos X. Utiliza para el análisis de muestras discretas la emisión de rayos X característicos producidos por el bombardeo de electrones inducidos de alta energía, siendo una herramienta valiosa para el estudio de la composición atómica de un sólido. Sin embargo, se tiene que tener en cuenta que permite detectar sólo aquellos elementos cuyo número atómico este comprendido entre 11 (Na) y 92 (U), inclusive. Esta técnica se utilizó para determinar la relación entre los elementos

presentes en las diferentes muestras en forma de polvos o en la superficie o interior de las estructuras. El volumen analizado posee una profundidad de 1-3  $\mu\text{m}$ .

*Equipo Utilizado:*

El microscopio SEM posee un sistema dispersivo en energía, marca EDAX. El análisis químico elemental cualitativo se llevó a cabo tratando los espectros con el software del sistema EDAX. Los resultados semi-cuantitativos se obtuvieron usando el método cuantitativo teórico, comúnmente denominado SEMIQ, que no requiere del empleo de estándares. Los espectros de rayos X se adquirieron con una tensión de aceleración de 20 kV. La metodología empleada considera como el 100% al total de los elementos presentes detectados. La distribución porcentual se expresa sobre la base de esta consideración.

*Condiciones Experimentales:*

Se procedió de la misma manera que para SEM, aunque en este caso se utilizó una cinta doble faz de carbón en lugar de usar pintura de plata para el pegado al porta-muestra, y se reemplazó el recubrimiento con oro por la deposición de carbón mediante spray.

## **2. RESISTENCIA MECÁNICA**

### **2.1. Resistencia a la tracción (papeles cerámicos)**

*Fundamento teórico:*

La resistencia a la tracción, es la fuerza a la tracción requerida para producir una rotura en una tira de papel. Se expresa en fuerza por unidad de ancho ( $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) y resulta un indicador de la resistencia en los papeles producidos. Los detalles experimentales se

explican en las normas TAPPI que están estandarizadas para papeles celulósicos y fueron adaptadas en esta tesis para su aplicación en papeles cerámicos. Antes de comenzar con las pruebas de resistencia se calculó el gramaje (masa del papel/sección del papel) y se midió el espesor del papel utilizando un equipo Precision Micrometer Model N° 46-63, ya que estos parámetros son fundamentales para la determinación del índice de tracción y del módulo elástico.

*Equipo Utilizado:*

La resistencia a la tracción y la elasticidad de los papeles cerámicos se determinaron en un equipo universal de ensayos INSTRON 3344, equipado con una celda de carga de 10 N, siguiendo el método estándar TAPPI T 576 pm-07 [4] el cual es utilizado para calcular las propiedades de tracción de papeles Tissue.



**Figura 2.8.** Equipo utilizado para la determinación de resistencia mecánica de papeles cerámicos.

*Condiciones Experimentales:*

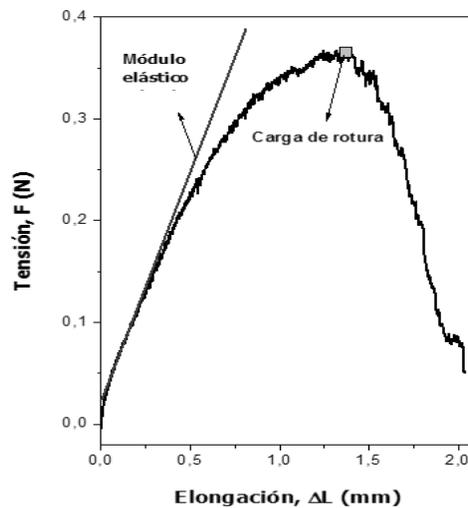
Los papeles cerámicos de aproximadamente 0,002 m de espesor se cortaron en forma de rectángulos de 0,05 m de ancho (W) y 0,07 m de longitud, dejando una longitud libre entre mordazas de 0,05 m (L). Durante el ensayo de tracción, el equipo registra la fuerza aplicada en función de la elongación, hasta la ruptura. La curva de fuerza aplicada

vs. elongación presenta una zona lineal (zona elástica) y luego a mayor carga aplicada se puede determinar la carga de ruptura, como se detalla en la Figura 2.9. Con la pendiente en la parte recta de la curva ( $\Delta F/\Delta L$ ,  $N.m^{-1}$ ) y la carga de ruptura ( $BL$ ,  $N$ ) se calculan el módulo elástico ( $EM$ ,  $MPa$ ) y el Índice de Tracción ( $TI$ ,  $N.m.g^{-1}$ ), como se indica a continuación en las Ecuaciones 2.4 y 2.5:

$$EM = \frac{10^{-6} \cdot \Delta F / S}{\Delta L / L} \quad (2.4)$$

$$TI = \frac{BL}{G.W} \quad (2.5)$$

Donde "G" es el gramaje (peso por unidad de superficie,  $g.m^{-2}$ ),  $S$  ( $m^2$ ) es la sección de papel calculada como ancho de probeta (0,05 m) multiplicado por el grosor del papel.



**Figura 2.9.** Curva típica de un ensayo de tracción, donde se indican el módulo elástico a partir de la pendiente en la zona recta y la carga de ruptura.

Cabe destacar que un alto Índice de Tracción y un bajo Módulo de Elasticidad (alta elasticidad) son las características deseadas para los papeles cerámicos elaborados como soportes estructurados de catalizadores para la conformación de filtros de hollín diesel.

## 2.2. Resistencia al aplastamiento (monolitos)

La resistencia a la compresión de los pellets o "fideos" extruidos en jeringa (ver Capítulo 4) se determinó con un dinamómetro de Chatillon. Los valores de tensión de ruptura ( $\sigma$ ,  $\text{kgf.cm}^{-1}$ ) se calcularon como la relación entre la fuerza máxima aplicada antes de la ruptura ( $F$ ,  $\text{kgf}$ ) y la longitud de los pellets ( $L = 0,5$  a  $1$   $\text{cm}$ ). Para este propósito, el equipo permite disponer los pellets en una placa fija y aplicar la fuerza a través de una placa móvil.



**Figura 2.10.** Equipo utilizado para la determinación de resistencia mecánica de monolitos tipo panal de abeja y pellets.

En el caso de monolitos tipo panal de abeja, los valores de resistencia al aplastamiento se determinaron mediante el cambio de la placa móvil por una punta (área de la punta =  $7.85 \times 10^{-7} \text{m}^2$ ). La presión de ruptura ( $P$ ,  $\text{kgf.cm}^{-2}$ ) se calculó luego como la relación entre la fuerza máxima aplicada antes de romper la pared expuesta a la punta ( $F$ ) y su área.

## 2.3. Test de compresión (monolitos)

Los test de compresión se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos, Shimadzu modelo DSS-10T. Se utilizó una celda Shimadzu N° 22771 con una capacidad de carga de  $500$   $\text{kg}$ . Se calibró con una carga de  $10,0$   $\text{kg}$  dentro del rango  $0,0$   $\text{kg}$  a  $50,0$   $\text{kg}$  bajo las mismas condiciones del ensayo. El test de compresión se llevó a cabo a velocidad constante,  $0,5 \text{mm.min}^{-1}$ , a  $24,0 \pm 0,5$   $^{\circ}\text{C}$  y humedad relativa  $70 \pm 5$  %.



**Figura 2.11.** Equipo utilizado para el ensayo de compresión de monolitos tipo panal de abeja. Detalles de la colocación de las muestras en la celda de cargas.

### 3. PROPIEDADES TEXTURALES

#### 3.1. Permeación

*Equipo Utilizado:*

Para determinar la permeabilidad de los papeles de cerámicos, de los monolitos en forma de discos y de los monolitos tipo wall-flow (Capítulos 3 y 4), se diseñó y construyó

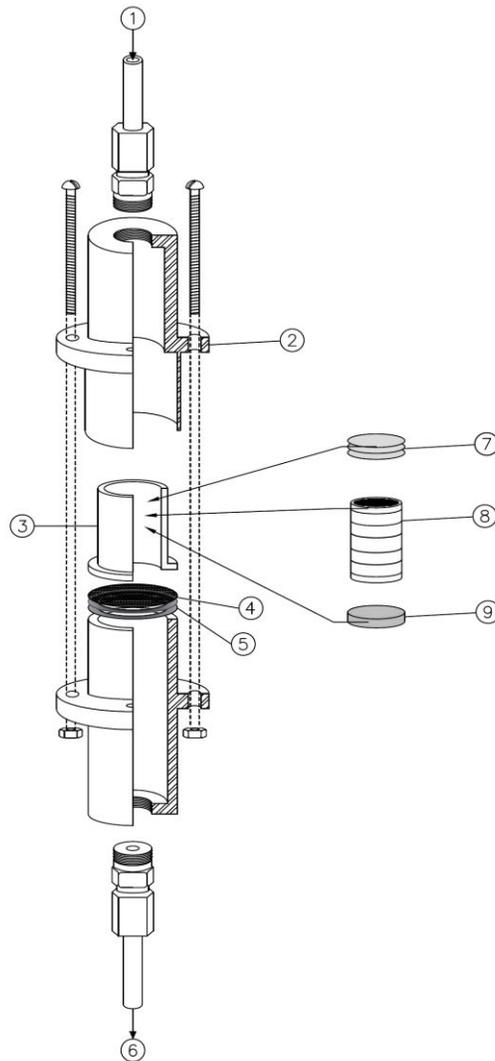
un sistema específico (esquemático en la Figura 2.12). El mismo contiene una pieza cilíndrica de acero inoxidable en cuyo interior se apilan los discos de papel cerámico (hasta un máximo de 14) o se colocan discos o monolitos tipo wall-flow. Para los discos monolíticos no se utiliza el reservorio cilíndrico, simplemente se sujetan los discos con juntas de material termoplástico. Cuenta con una brida y bulones para el cierre del sistema y mediante juntas de polímero termoplástico se realiza el cierre hermético.

*Condiciones Experimentales:*

El ensayo consiste en ir variando la presión de entrada de aire y registrar el caudal de salida. Tanto para los discos de papel cerámico como para los discos monolíticos se calcularon los coeficientes de permeabilidad, "Ks", según la Ley de Darcy para medios porosos:

$$\frac{Q}{A} = \frac{Ks}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (2.6)$$

donde "Q" es el flujo de aire medido (ml.s<sup>-1</sup>), "Ks" los coeficientes de permeabilidad (mm<sup>2</sup>), "A" el área de flujo (243 mm<sup>2</sup>), "ΔP" la caída de presión a través del sólido poroso (bar), "η" la viscosidad del aire a temperatura y presión ambiente (bar.s) y "L" la altura del lecho (mm). Por lo que graficando Q/A vs ΔP/L se obtienen rectas que parten del origen y a partir de cuya pendiente se calcula el coeficiente de permeabilidad (Ks).



**Figura 2.12.** Esquema del sistema de permeación construido durante esta tesis. (1) Entrada de aire, (2) bridas, (3) reservorio cilíndrico donde se colocan los papeles, monolitos o discos cerámicos, (4) malla metálica, (5) sello de polímero termoplástico, (6) salida de aire, (7) papeles cerámicos, (8) monolito tipo wall-flow y (9) discos monolíticos.

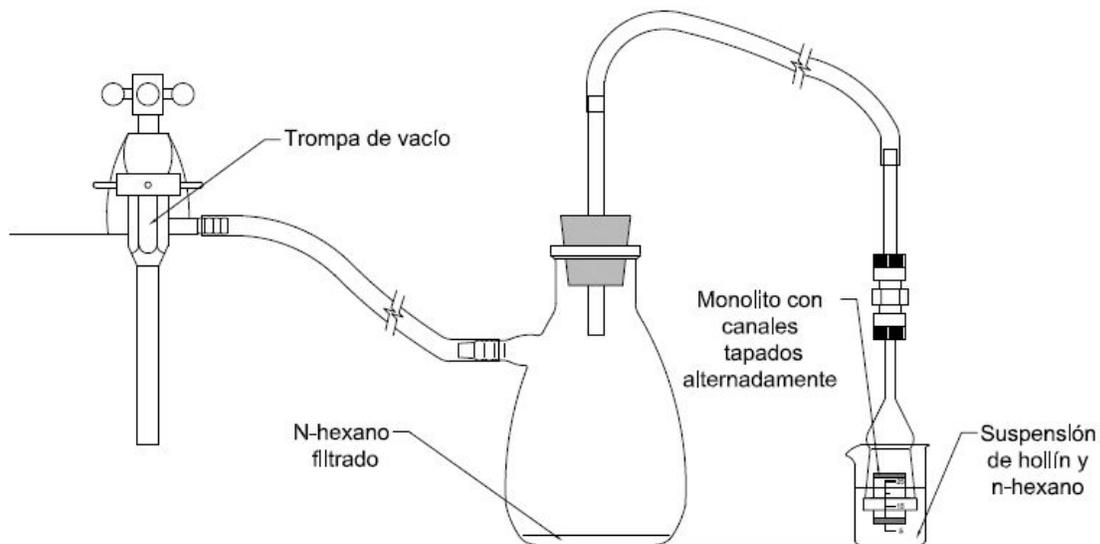
Para ajustar los valores experimentales obtenidos con los monolitos tipo wall-flow se toma el modelo planteado por F. Payri et al. [5] basado en la propuesta de Konstandopoulos [6], donde se consideran como aportes a la caída de presión el que se produce al ingresar el gas dentro de los canales de los monolitos, la caída de presión a

través de las paredes y aquella debida a la expansión del caudal gaseoso a la salida de los canales. Con estas consideraciones surge un modelo con parámetros agrupados como:

$$\Delta P_{DPF} = a.Q + b.Q^2 \quad (2.7)$$

Donde " $\Delta P_{DPF}$ " (bar) es la caída de presión entre la entrada y salida del dispositivo de permeación, " $Q$ " ( $\text{ml.s}^{-1}$ ) es el caudal volumétrico medido a la salida y " $a$ " y " $b$ " son los parámetros que tienen en cuenta los cambios de presión debidos al paso del flujo gaseoso a través de la pared porosa y los cambios de sección de flujo en los canales, respectivamente. En este caso se grafica " $\Delta P_{DPF}$ " vs. " $Q$ " y mediante un ajuste parabólico se calculan los parámetros " $a$ " y " $b$ " para cada muestra.

En el caso de los monolitos tipo wall-flow, para impregnar el hollín y determinar la influencia de la carga en la permeabilidad, se sumergió el monolito en la suspensión de hollín en n-hexano y se hizo vacío mediante una trompa de vacío como se esquematiza en la Figura 2.13.



**Figura 2.13.** Dispositivo para impregnar con hollín diesel los monolitos tipo wall-flow.

### 3.2. Porosimetría por intrusión de mercurio (MIP)

*Fundamento teórico:*

La **porosimetría de mercurio** es un fenómeno capilar conformado por los **procesos de intrusión** (penetración) y **retracción** (extrusión), que consisten en forzar al mercurio a penetrar y desalojar las cavidades porosas, aumentando o disminuyendo respectivamente la presión en el sistema. La relación entre la presión de intrusión o retracción ( $p_{Hg}$ ) y el radio del poro ( $R_B$ ), asumiendo una forma cilíndrica del poro, está dada por la ecuación de Young-Laplace (o de Washburn) [7]:

$$R_B = \frac{-2\gamma_{Hg} \cos(\theta)}{P_{Hg}} \quad (2.8)$$

donde  $\gamma_{Hg}$  es la tensión superficial del mercurio y  $\theta$  es el ángulo de contacto entre el mercurio y la superficie sólida. Con esta técnica se obtienen los datos de volumen acumulado vs. presión tomando el ángulo de contacto del mercurio y la tensión superficial como  $141^\circ$  y  $484 \text{ m.N.m}^{-1}$ , respectivamente [8].

*Equipo Utilizado:*

Se determinó la porosidad, volumen de poros, área superficial y distribución de tamaño de poros dentro del rango de  $7,5 \text{ nm}$  y  $300 \mu\text{m}$ , utilizando un aparato CE Instruments Pascal



**Figura 2.14.** Equipo utilizado determinación de propiedades texturales de pellets, discos y monolitos tipo panal de abeja.

140/240.

*Condiciones Experimentales:*

Las muestras se secaron durante toda la noche a 150 °C, previo a la medición, para asegurar que queden libres de cualquier especie adsorbida.

#### **4. COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE HOLLÍN (TPO)**

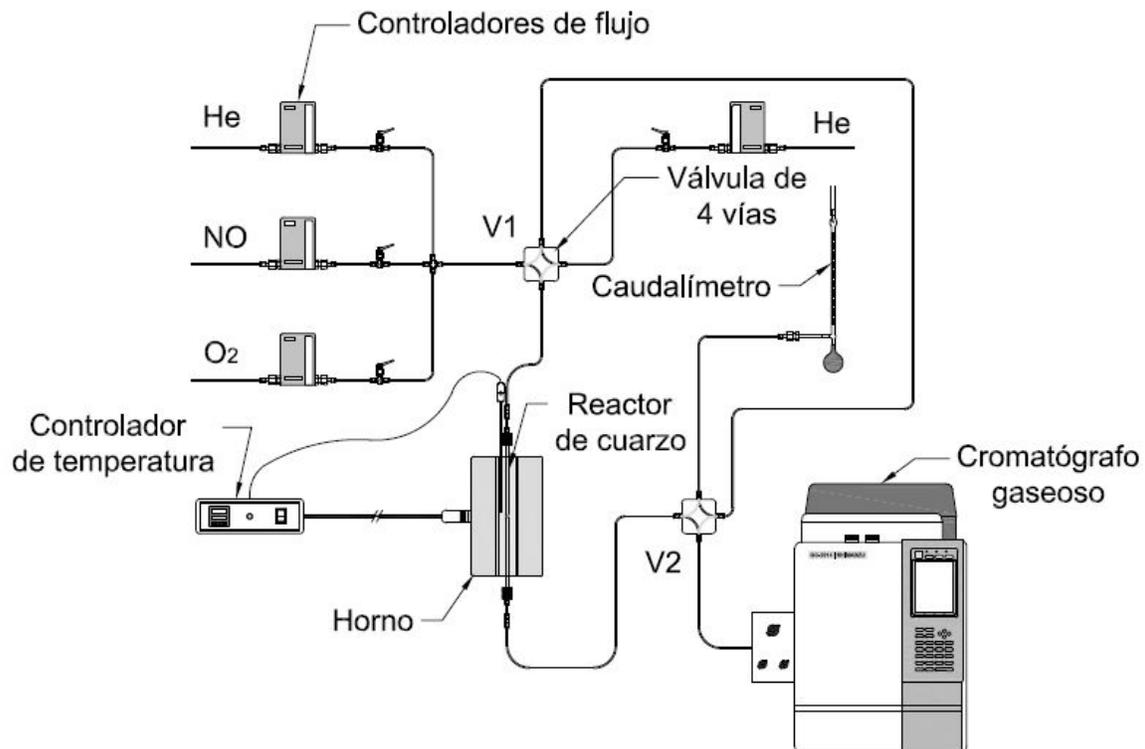
*Equipo utilizado:*

En la Figura 2.15 se muestra un esquema del equipo para la evaluación catalítica de los sistemas estudiados en la reacción de combustión de hollín diesel. Este equipo está diseñado para poder trabajar con un programa de temperatura, además de poder alimentar el reactor con dos corrientes, una de un gas inerte (He) y otra compuesta por la mezcla NO + O<sub>2</sub> + He. Esta selección se realiza con una válvula de 4 vías (V1). Con la válvula en la posición de conexión de líneas llenas, al reactor (como se muestra en el esquema) se lo alimenta con una corriente de NO + O<sub>2</sub> diluida en He, mientras que con la posición alternativa se lo alimenta con una corriente de helio. Los caudales de la mezcla reaccionante son fijados en los valores establecidos según el tipo de evaluación con controladores de flujo másico.

Se utilizaron diferentes reactores, según se evaluaran muestras en polvo o catalizadores estructurados. Para muestras en polvo el reactor es un tubo de cuarzo de aproximadamente 400 mm de largo y 6 mm de diámetro interno y cuando se evalúan catalizadores estructurados, ya sean discos de papeles cerámicos o monolitos de sepiolita, el reactor que se utiliza es también de cuarzo de 20 mm de diámetro interno y 400 mm de

largo. La temperatura y la rampa de calentamiento se controlan con un horno eléctrico equipado con un controlador y programador de temperatura, sensando la temperatura con una termocupla tipo K, colocada a la altura del lecho catalítico en estudio.

La válvula de 4 vías ubicada a la entrada del cromatógrafo (V2) permite tomar muestras de la corriente gaseosa a la salida del reactor en la posición alternativa y en la posición que se indica, analizar estas muestras con el cromatógrafo gaseoso. Además el equipo permite medir los caudales de ambas corrientes gaseosas mediante un caudalímetro de burbuja, para verificar el buen funcionamiento de los controladores de flujo y eventualmente determinar pérdidas en el sistema.



**Figura 2.15.** Esquema del sistema de evaluación catalítica para la combustión de hollín diesel.

El cromatógrafo gaseoso utilizado es un Shimadzu GC-2014 y todos los gases de calidad 5.0. Los controladores de flujo másico, marca MKS® y el controlador de temperatura Novus 1100.

#### **4.1. Hollín obtenido a partir del quemado de combustible diesel**

Las partículas de hollín fueron producidas por el quemado de diesel (YPF, Argentina) en un recipiente de vidrio. Luego de recogerlo de las paredes del recipiente, el hollín se secó en una estufa a 120 °C durante 24 h.

Catalizadores en polvo: Para la evaluación catalítica es necesario mezclar el catalizador con el hollín; para los catalizadores en polvo esta mezcla puede hacerse de modo de generar un contacto íntimo entre el hollín y el catalizador o un contacto débil. Para el primero se muelen en un mortero de ágata una mezcla del hollín y el catalizador en relación 1:20 (esto es, 5 %p/p del hollín referido a la masa del catalizador) durante 3 minutos hasta obtener una mezcla homogénea mientras que para obtener el contacto débil se agregan al mortero los sólidos en la misma proporción y se los mezcla ligeramente con espátula durante 3 min. Luego se coloca el polvo en la zona central del tubo de cuarzo sobre lana de cuarzo que sostiene el lecho catalítico.

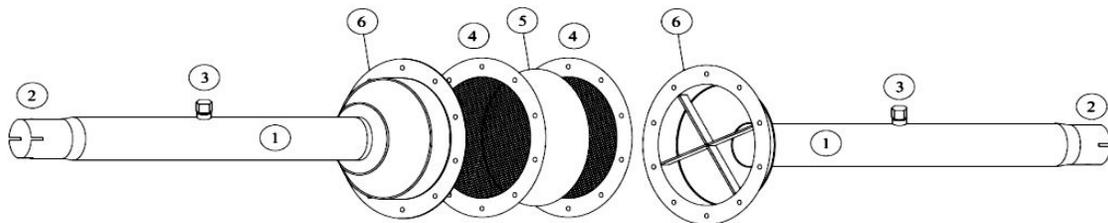
Catalizadores estructurados: Para impregnar con hollín los catalizadores estructurados, se dispersaron las partículas en n-hexano usando un baño ultrasónico de modo de obtener una suspensión homogénea y buena dispersión. Típicamente las suspensiones fueron preparadas con 600 ppm de hollín diesel en n-hexano. En los papeles cerámicos se agregó esta suspensión gota a gota hasta la impregnación completa y luego se

dejó secar a temperatura ambiente. Para la impregnación de los monolitos se sumergieron los mismos en la solución y se dejaron sumergidos durante 10 min o hasta que no se observara la salida de burbujas. El contacto obtenido de ambas maneras es representativo del contacto real (contacto íntimo y débil) que tendrían las partículas de hollín en un catalizador en funcionamiento [9].

#### 4.2. Hollín recogido del tubo de escape de un motor diesel. Ensayos en un banco de prueba de motores.

Con el fin de recoger partículas de hollín real se realizaron ensayos en un banco de pruebas de motores con un motor diesel Corsa 1.7. Para ello se diseñó una carcasa metálica, como se muestra en la Figura 2.16. En la misma se muestra un despiece de la carcasa donde los números indican: 1 (caño de acople), 2 (acople), 3 (salida para conexión a manómetro), 4 (mallas metálicas), 5 (papeles cerámicos catalíticos) y 6 (tapas abulonadas).

Esta carcasa metálica se acopló a la salida del múltiple escape del motor probando así los papeles cerámicos catalíticos en condiciones reales. Después de 30 minutos de exposición, se tomaron muestras del papel impregnado con partículas de hollín y se realizaron experimentos de TPO en condiciones de laboratorio.



**Figura 2.16.** Partes constitutivas de la carcasa para contener los papeles cerámicos catalíticos desarrollados.

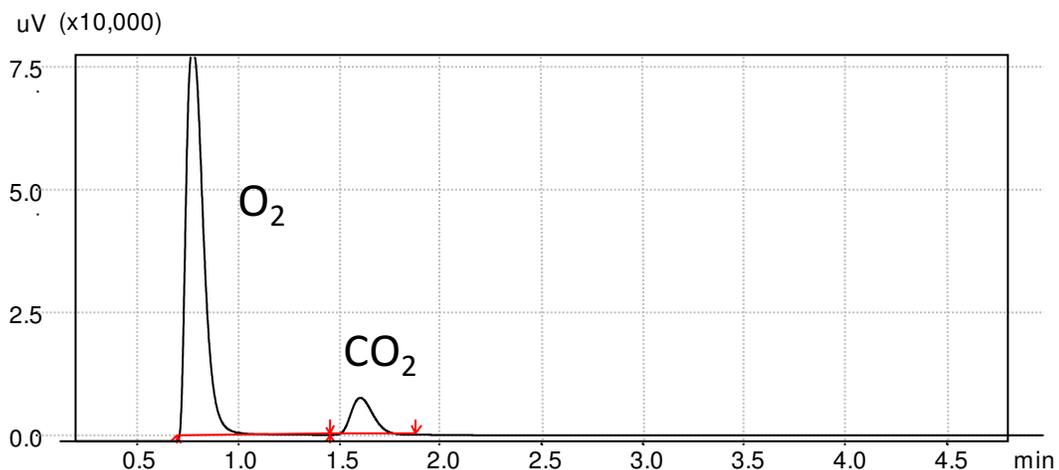
*Condiciones Experimentales:*

Condiciones de reacción. Caudal total alimentado: 20 ml/min. Composición de la alimentación (NO + O<sub>2</sub>): 18 %O<sub>2</sub> y 0,1 % NO, en balance de He. Composición de la alimentación (O<sub>2</sub>): 18 %O<sub>2</sub> en balance de He. La concentración de NO de 0,1 % (1000 ppm) se ha tomado como un valor promedio, representativo del valor de concentración presente en los gases de escape de motores diesel.

Velocidad de calentamiento: 5 °C.min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente (T<sub>i</sub>) hasta 600 °C (T<sub>f</sub>).

Condiciones del cromatógrafo para analizar los gases de reacción:

Detector TCD: Filamento de Tungsteno - Renio (100 Ω a temperatura ambiente). Corriente: 100 mA. Temperatura de la columna: 31 °C. Temperatura del inyector: 50 °C. Temperatura de la TCD: 50 °C. Tipo de Columna: Empacada, de acero inoxidable. Relleno de la columna: Porapak Q. Gas de arrastre: helio 5.0. Caudal de Gas de arrastre: 40 ml/min.



**Figura 2.17.** Cromatograma típico de un ensayo de TPO para la combustión de hollín diesel.

En la Figura 2.17 se observa un cromatograma típico de los obtenidos en cada uno de los análisis realizados con el cromatógrafo gaseoso, en el que se observan los picos de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Las curvas de TPO se construyen graficando el área del pico de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura.

Para calcular la conversión (C<sub>T<sub>i</sub></sub>) a cualquier temperatura (T<sub>i</sub>), se tuvo en cuenta que la presencia de compuestos oxidantes en el catalizador produce una combustión 100% selectiva a CO<sub>2</sub>, por lo que todo el CO<sub>2</sub> desprendido durante el TPO es directamente proporcional al hollín quemado. Teniendo en cuenta esto, la conversión (C<sub>T<sub>i</sub></sub>) a cualquier temperatura (T<sub>i</sub>) se calculó a través del cociente entre la suma de las áreas de CO<sub>2</sub> desde la primera temperatura de análisis (T<sub>1</sub>) hasta la temperatura de interés (T<sub>i</sub>) y la suma de todas las áreas a las diferentes temperaturas, como se esquematiza en la Figura 2.18

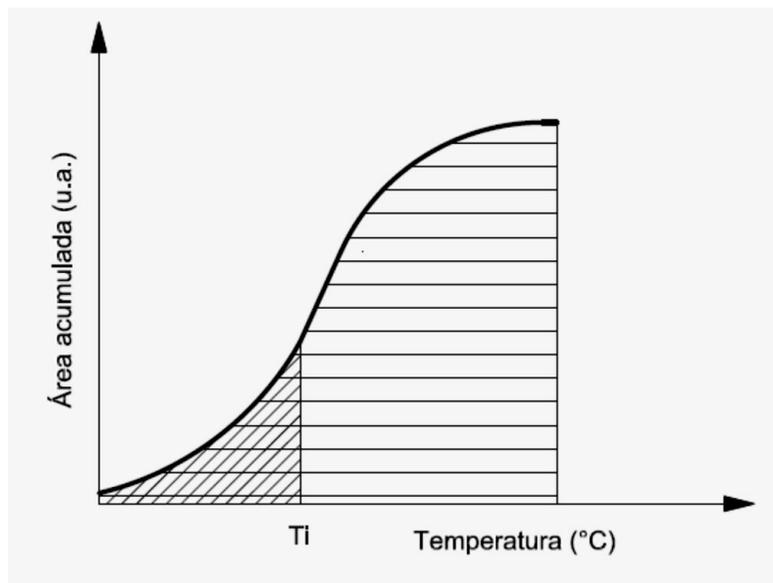
Esto es:

$$C_{T_i} = \frac{\sum_{l=T_1}^{l=T_i} I_l}{\sum_{j=T_1}^{j=T_f} I_j}$$

Sumatoria de las áreas de CO <sub>2</sub> producido desde la primera temperatura de análisis hasta la temperatura de interés (T <sub>i</sub> ).		Sumatoria de todas las áreas de CO <sub>2</sub> producido desde la T <sub>1</sub> hasta la T <sub>f</sub> del ensayo (600 °C).
---	--	--

En general los perfiles de TPO se muestran como CO<sub>2</sub> producido vs. temperatura, donde el área del pico cromatográfico de CO<sub>2</sub> (determinada en el cromatógrafo a la temperatura correspondiente) es proporcional a la concentración de CO<sub>2</sub>. Este tipo de perfil presenta un máximo que representa la temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín.

En experiencias complementarias, utilizando una columna rellena con Molecular Sieve 5A, la cual permite separar el CO del O<sub>2</sub>, se determinó que para los catalizadores utilizados en esta tesis, las cantidades de CO producidas son despreciables. Esto se debe al carácter altamente oxidante del óxido de cobalto presente en las formulaciones empleadas.



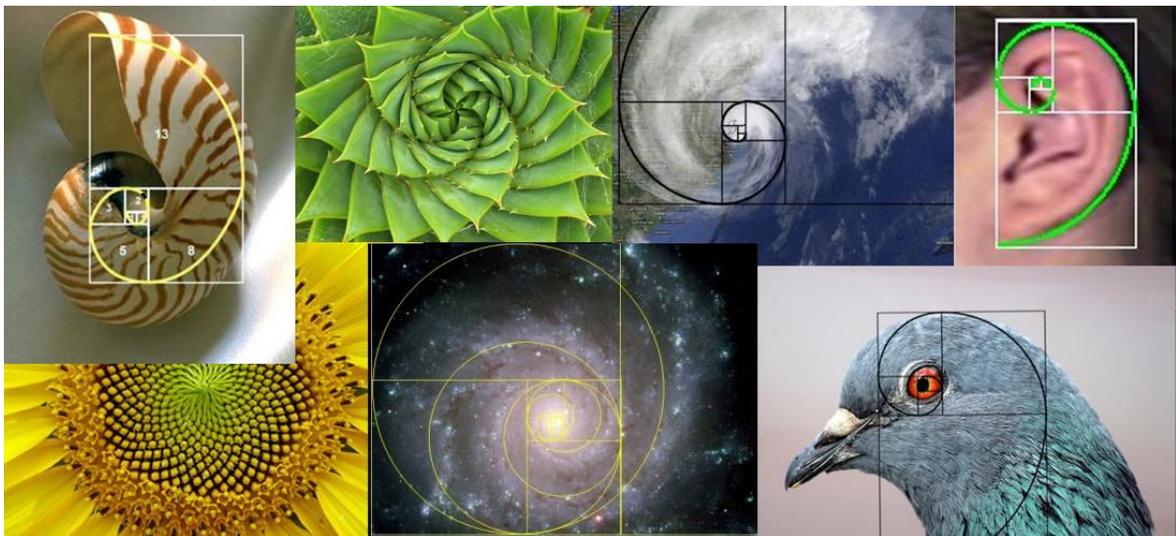
**Figura 2.18.** Curva típica de área acumulada vs. temperatura luego de un ensayo de TPO para combustión de hollín. Se representa el área de CO<sub>2</sub> producido desde la primera temperatura hasta la temperatura de interés ( $T_i$ ) (área rayas oblicuas) y el área total de CO<sub>2</sub> producido desde la  $T_i$  hasta la  $T_f$  del ensayo (600 °C) (área de rayas horizontales).

## 5. REFERENCIAS

- [1] Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2002.
- [2] D. A. M. Monti, A. Baiker, J. Catal 83 (1983) 323.
- [3] P. Malet, A. Caballero, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (1988) 84, 2369.

- [4] TAPPI Provisional Method T 576 pm-07 – 2007 ©.
- [5] F. Payri, A. Broatch, J.R. Serrano, P. Piqueras, *Energy* 36 (2011) 6731-6744.
- [6] Konstandopoulos AG. SAE Technical paper 2003-01-0846; 2003.
- [7] E.W. Washburn, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 7 (1921) 115.
- [8] M. Yates, J. Blanco, M.A. Martin-Luengo, M.P. Martín, *Microporous Mesoporous Mater.* 65 (2003) 219.
- [9] E. D. Banus, "Combinación de trampas y filtros catalíticos para el tratamiento de los gases de escape de motores diesel", Tesis Doctoral, FIQ, UNL, Santa Fe, Argentina, 2009.

# Capítulo 3



# **Filtros catalíticos en base a sepiolita con porosidad adecuada para la eliminación de hollín diesel.**

## **1. INTRODUCCIÓN**

Como se mencionara en la Introducción de esta Tesis, la Organización Mundial de la Salud ha estimado que 2,4 millones de personas mueren cada año como consecuencia de la contaminación del aire [1], siendo el transporte la actividad que causa la contaminación ambiental más importante. Los expertos en salud han concluido que las emisiones de los motores diesel, principalmente compuestas por CO, NO<sub>x</sub>, hidrocarburos (HC) y partículas de hollín (PM), causan daños pulmonares, problemas respiratorios y pueden ser causa de cáncer [2].

Las normas europeas que regulan las emisiones vehiculares comenzaron en el año 1993 con la Euro I y continuamente fueron reduciendo las concentraciones permitidas para los contaminantes emitidos por los vehículos. La puesta en vigencia de la norma Euro VI para los vehículos pesados en septiembre del año 2014 no sólo ha limitado la emisión de la masa de estos contaminantes por kilómetro recorrido, sino también el número de partículas emitidas a  $6,0 \times 10^{11}$  partículas/km. Desde el año 2011, todos los coches diesel nuevos vendidos en la UE son equipados con filtros de partículas diesel (DPF) que tienen alta eficiencia de filtrado (> 90% en masa) pero que deben ser regenerados periódicamente

[3,4]. La regeneración del filtro puede ser activa o pasiva como previamente se ha explicado en la Introducción de esta Tesis.

Para esta aplicación como filtro de partículas de hollín diesel los monolitos tipo wall-flow se han convertido en el diseño más popular. Estos monolitos tipo panal de abeja con sus paredes porosas, comúnmente construidas con materiales cerámicos especiales, tales como cordierita o carburo de silicio, poseen los extremos de cada canal bloqueados alternadamente de modo que el flujo de gas atraviesa las paredes porosas y las partículas de hollín quedan retenidas en los macroporos de las mismas.

El factor principal que determina la eficiencia de filtración está determinado por las características de la pared porosa (distribución de tamaño de poros, conectividad y volumen de poros). Mientras que las características geométricas del filtro tales como tamaño y forma de la celda y número de celdas, son factores secundarios [4]. La estructura porosa de los monolitos tipo wall-flow determina, además de la eficiencia de filtración del hollín, la caída de presión en el caño de escape, siendo ésta una variable crítica a la hora de seleccionar las características del filtro, ya que una caída de presión excesiva genera una pérdida de rendimiento del motor y un consumo excesivo de combustible. Por otra parte, la porosidad de las paredes también afecta la regeneración pasiva del DPF, ya que tiene influencia sobre el contacto entre el hollín y el catalizador, y el área superficial junto con la química de la superficie juegan un papel clave para la impregnación de las fases activas. La complejidad y el elevado costo de los monolitos requieren ahondar la investigación en este campo [5]. Corning Inc. en sus investigaciones ha encontrado que para microestructuras con alta porosidad ( $> 53\%$ ), para lograr una menor caída de presión durante la deposición de hollín se requiere una distribución de tamaño de poros estrecha  $[(d_{50} - d_{10}) / d_{50} < 0,6]$ , y diámetro

de microporos medio pequeño ( $d_{50} < 20 \mu\text{m}$ ) [6,7], donde,  $d_{50}$  y  $d_{10}$  son los diámetros de poros que corresponden al 50% y 10% respectivamente, del volumen total de poros calculados por intrusión de mercurio.

Las arcillas y minerales de arcilla - ya sea como tales o modificadas - han sido reconocidas como los materiales del siglo 21 debido a que son abundantes, baratas e inocuas al medio ambiente [8]. La sepiolita es una arcilla natural de silicato de magnesio hidratado cuya composición química es  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Entre las ventajas de la sepiolita natural empleada como soporte para conformar monolitos están sus elevadas micro y mesoporosidad, que le confieren al material una elevada área superficial ( $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Además permite preparar pastas con excelentes propiedades reológicas usando agua como lubricante, lo que permite la extrusión de monolitos de muy variada geometría (discos, pellets, monolitos tipo panal de abeja, etc.). El área superficial se reduce después de la calcinación a elevada temperatura, ya que la sepiolita pierde su microporosidad, aunque mantiene una importante proporción de mesoporos, lo que permite la impregnación y dispersión de las fases activas. El agregado de un agente generador de poros (AGP) permite incrementar la porosidad de la estructura luego de la calcinación.

En un trabajo previo desarrollado en el grupo de investigación, se han estudiado catalizadores soportados sobre sepiolita, estructurados en forma de discos, para su aplicación en emisiones de gases de escape de motores diesel. La actividad catalítica para la oxidación de hollín y la capacidad de atrapando de  $\text{NO}_x$  obtenida con el sistema Co, Ba, K/sepiolita, junto a la elevada resistencia mecánica y térmica de los discos cerámicos, hacen de este material un potencial candidato para la aplicación en el desarrollo de filtros para la reducción de contaminantes de gases de escape de vehículos diesel [9].

En este contexto y considerando el objetivo general de esta Tesis, que es contribuir al desarrollo de filtros de partículas diesel (DPF), capaces de retener partículas de hollín y al mismo tiempo eliminarlas por quemado mediante la acción de un componente catalítico, se propone el uso de sepiolita natural como soporte barato, abundante y de excelentes propiedades reológicas para la conformación de filtros monolíticos [10,11]. Cobalto, bario y potasio se adicionan como elementos activos para su regeneración continua - el cobalto por sus conocidas propiedades redox, bario por su capacidad de entrapar NOx y potasio debido a que el KNO<sub>3</sub> presenta bajo punto de fusión (~ 350 °C), lo que le da movilidad superficial mejorando el contacto entre el catalizador y las partículas sólidas de hollín -. En este Capítulo se optimiza, a través del agregado de agentes generadores de poros (AGP), la porosidad (volumen y tamaño de poros) de catalizadores estructurados (monolitos) basados en sepiolita. Se estudia y optimiza la adición de las fases activas, modificando el método y el orden de agregado, como primer paso hacia el desarrollo de filtros cerámicos catalíticos para motores diesel.

## **2. EXPERIMENTAL: Preparación de catalizadores**

Para incorporar cobalto, bario y potasio al soporte de sepiolita se utilizaron soluciones individuales y mixtas. En el primer caso las soluciones de sales precursoras fueron Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (18,6 g.l<sup>-1</sup>), Ba(Ac)<sub>2</sub> (14,9 g.l<sup>-1</sup>) y KNO<sub>3</sub> (9,1 g.l<sup>-1</sup>). Mientras que en el segundo caso, se utilizó una solución mixta de estos tres componentes: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (27,9 g.l<sup>-1</sup>), Ba(Ac)<sub>2</sub> (22,4 g.l<sup>-1</sup>) y KNO<sub>3</sub> (13,7 g.l<sup>-1</sup>). De ambos modos se obtuvieron catalizadores con los siguientes porcentajes en peso elemental referidos a la masa final del

soporte: Co (12 %), Ba (16 %) y K (7 %). Estos porcentajes se seleccionaron teniendo en cuenta resultados anteriores de actividad catalítica de estos mismos elementos soportados sobre  $ZrO_2$  [12-14].

### **2.1. Catalizadores en polvo**

Se utilizó como soporte sepiolita natural (Pansil 100, Tolsa) cuyas impurezas son  $Al_2O_3$  (2,6 %p/p),  $Fe_2O_3$  (0,3 %p/p),  $K_2O$  (0,6 %p/p),  $CaO$  (0,9 %p/p) y  $Na_2O$  (0,1 %p/p). Por impregnación a humedad incipiente se prepararon dos series de catalizadores en polvo, la primera mediante impregnaciones sucesivas de cada una de las tres soluciones individuales, secando la muestra a 130 °C después de la impregnación de cada elemento. En este caso la secuencia fue la siguiente: primero la solución de  $Co(NO_3)_2$ , segundo la solución de  $Ba(Ac)_2$  y finalmente la solución de  $KNO_3$ . En la segunda serie, la incorporación de las fases activas se realizó por co-impregnación utilizando la solución mixta de  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ba(Ac)_2$  y  $KNO_3$ . Como el volumen de agua necesario para disolver las sales (en la cantidad necesaria para obtener los porcentajes atómicos previamente descritos) es dos veces mayor que el volumen de poros del soporte, la impregnación se llevó a cabo en dos pasos, con una etapa de secado intermedio a 130 °C. Finalmente las dos series de polvos catalíticos junto con el soporte de sepiolita utilizado como referencia, se calcinaron a 400, 600 u 850 °C durante 2 h para estudiar la estabilidad térmica de los catalizadores.

Los catalizadores se denotaron según SP o CP, donde "S" indica impregnación sucesiva, "C" co-impregnación y "P" polvo, seguido del número que indica la temperatura de calcinación en °C.

Además se estudió la estabilidad térmica de la sepiolita (soporte) en polvo calcinándolo por 2 hs a diferentes temperaturas: 400, 600 y 850 °C. En este caso los soportes se nombraron Sep400, Sep600 y Sep850.

## **2.2. Soportes estructurados**

Diferentes tipos de monolitos porosos, empleados como soportes de catalizadores estructurados, se prepararon por extrusión. La masa correspondiente se obtuvo por amasado de mezclas de sepiolita con tres tipos diferentes de agentes generadores de poros: almidón de arroz (Manuel Riesgo S.A.), aserrín y carbón activado libre de azufre (F5, Agrovin). Las cantidades de AGP, referidas a la masa total, fueron las siguientes: 50 %p/p de almidón, 10 %p/p de aserrín, y 35 %p/p o 50 %p/p de carbón activado (CA). Más adelante en el Capítulo 4 se describirán otros tipos de AGP utilizados en la conformación de los filtros catalíticos.

En la máquina de extrusión (Figura 3.1.) se utilizaron dos tipos de boquillas: una plana con el fin de obtener láminas de diferentes espesores (1-4 mm) que fueron cortadas en discos de 25,4 mm de diámetro y otra boquilla especial para obtener monolitos tipo panel de abejas de longitud variable entre 20 y 150 mm, con 20 a 35 canales, espesor de pared de 0,5 a 1 mm y geometría cilíndrica o prismática. Los monolitos obtenidos fueron secados y calcinados a 850 °C, llamados: Almidón(50), Aserrín(10), CA(35) y CA(50) según el AGP utilizado y el porcentaje correspondiente.

Cabe destacar que esta serie de preparaciones se llevó a cabo en una máquina extrusora montada en el laboratorio del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), de la

Universidad Autónoma de Madrid (UAM), España, bajo la dirección del Dr Pedro Ávila y Dra Raquel Portela, durante una estancia en dicho centro de investigaciones en julio de 2013, en el marco de un proyecto de colaboración.



**Figura 3.1.** Fotografía de la máquina extrusora utilizada para la conformación de monolitos (ICP, Madrid, España).

### **2.3. Catalizadores estructurados**

Dos series de monolitos cerámicos catalíticos se obtuvieron con la adición de los componentes activos. En una de ellas se incorporó el catalizador durante el amasado (catalizadores incorporados) y en la otra el catalizador se adicionó después de la extrusión del soporte (catalizadores impregnados).

En la primera serie, la incorporación de los componentes catalíticos se realizó mediante la adición de la solución mixta de las sales precursoras a la mezcla de polvos de

sepiolita con 35 %p/p de CA, con el fin de formar la pasta a extruir. Las estructuras que se sintetizaron de esta manera se calcinaron a 850 °C durante 2 h en corriente aire. La cantidad de fases activas en los catalizadores incorporados fue la misma que se utilizó en los catalizadores en polvo, aunque también se preparó otra serie agregando la mitad de esta cantidad.

En la segunda serie, la adición de los componentes activos se llevó a cabo sumergiendo los monolitos previamente calcinados en las soluciones correspondientes durante 3 min. Por un lado, el monolito CA (35) se co-impregnó siguiendo la misma secuencia descrita en la Sección 2.1 para los catalizadores en polvo, es decir, se sumergió en la solución mezcla, se secó a 130 °C y se calcinó a 600 °C durante 2 h y se repitió el ciclo [15]. Por otro lado, se impregnó en forma sucesiva secando y calcinando luego de cada etapa de impregnación a 130 y 600 °C, respectivamente.

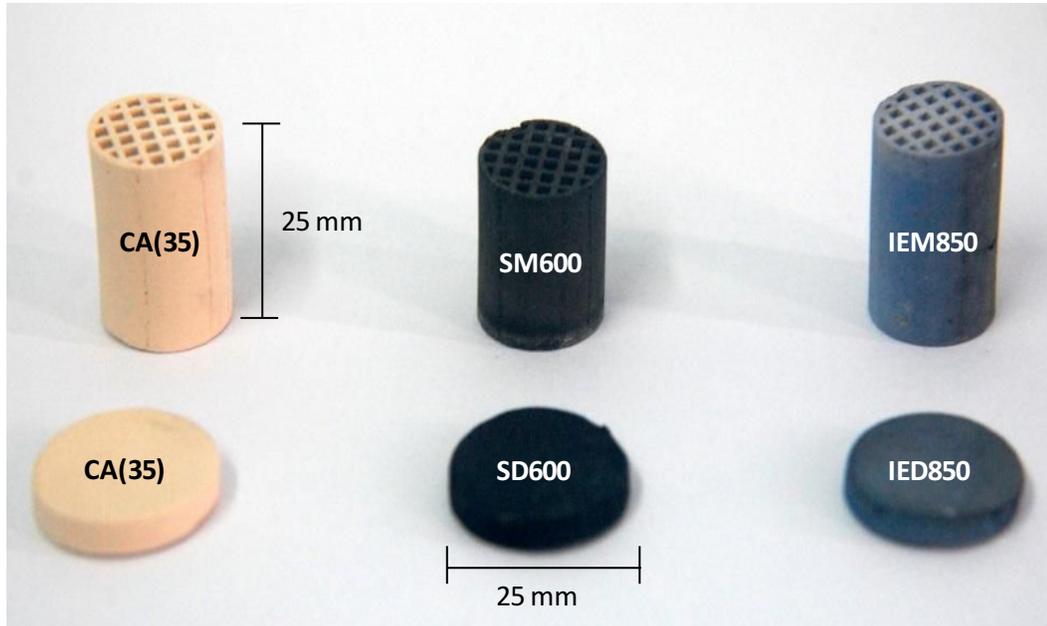
Los catalizadores estructurados preparados empleando sepiolita como soporte fueron nombrados de la siguiente manera: S = Impregnación Sucesiva, C = Co-impregnación e IE = Incorporación durante la Extrusión. La segunda letra: M = Monolito tipo panel de abejas o D = Monolito en forma de Disco. El asterisco (\*) indica que la fase activa incorporada fue la mitad que la consignada al principio de este Capítulo. El número al final indica la Temperatura de calcinación en °C. La Tabla 3.1 resume las muestras preparadas, junto con las condiciones adoptadas en cada caso. Además en la Figura 3.2 se muestra una fotografía de discos y monolitos tipo panel de abeja con y sin catalizador.

**Tabla 3.1.** Nomenclatura de los soportes y catalizadores en polvo y estructurados basados en sepiolita.

<b>Nomenclatura</b>	<b>Monolitos conformados</b>	<b>% AGP</b>	<b>Modo de Impregnación</b>	<b>Temp. Calc. (°C)</b>
Soportes en polvo				
Sep400	-	-	-	400
Sep600	-	-	-	600
Sep850	-	-	-	850
Catalizadores en polvo				
SP400	-	-	Sucesiva	400
CP400	-	-	Co-impregnada	400
CP600	-	-	Co-impregnada	600
CP850	-	-	Co-impregnada	850
Soportes estructurados con distintos AGP				
Almidón(50)	Disco	50	-	850
Aserrín(10)	Disco	10	-	850
CA(50)	Disco	50	-	850
CA(35)	Disco	35	-	850
Catalizadores estructurados con CA como AGP				
IED850	Disco	35	En la extrusión	850
IEM850	Panal de abeja	35	En la extrusión	850
IED*850	Disco	35	En la extrusión	850
IEM*850	Panal de abeja	35	En la extrusión	850
CD600	Disco	35	Co-impregnada	600**
SD600	Disco	35	Sucesiva	600**
SM600	Panal de abeja	35	Sucesiva	600**

\* En esta muestra la cantidad de catalizador incorporada fue la mitad que en el resto de las otras.

\*\* Los monolitos fueron calcinados a 850 °C previo a la incorporación del catalizador y luego calcinados a 600 °C.



**Figura 3.2.** Fotografía de diferentes soportes y catalizadores estructurados: discos y monolitos sin fase activa (CA(35)), luego de la incorporación de Co,Ba,K mediante impregnaciones sucesivas y calcinado a 600 °C (SM600 y SD600) y luego de la incorporación de Co,Ba,K durante el amasado en máquina extrusora y posterior calcinación a 850 °C (IEM850 e IED850).

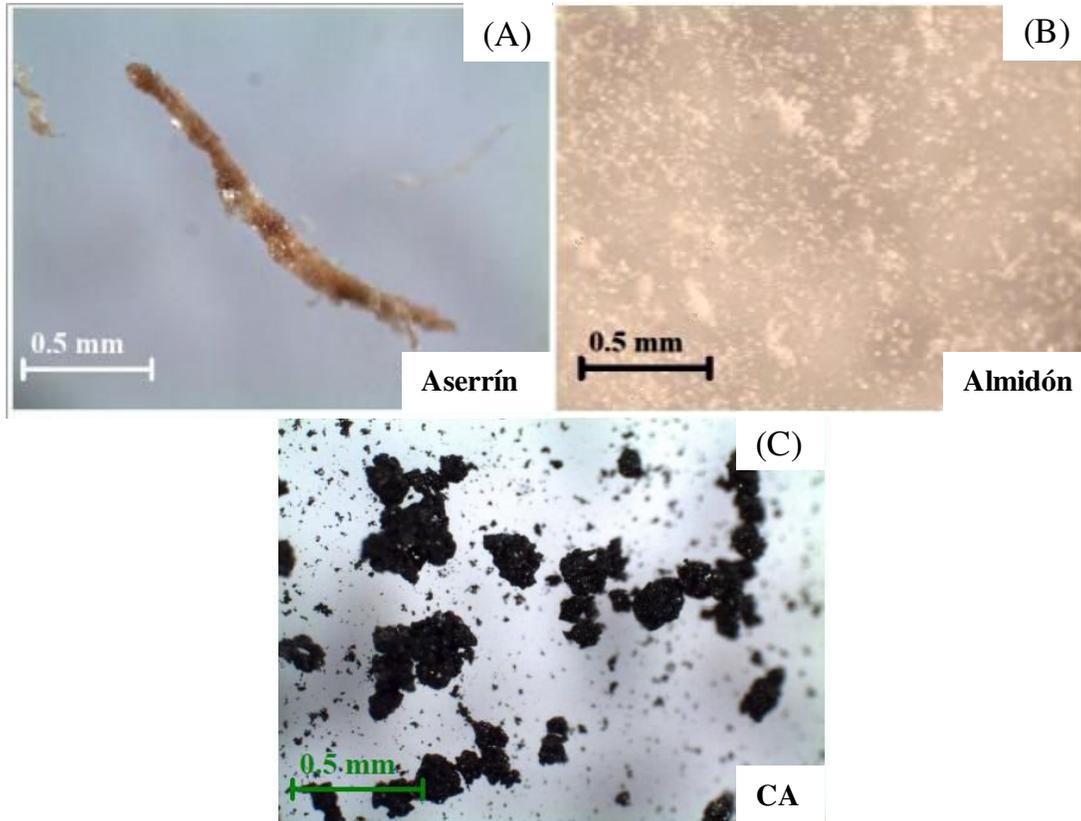
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Selección del agente generador de poros (AGP)

##### 3.1.1. Porosidad y resistencia mecánica de soportes monolíticos

Las imágenes de microscopía óptica revelan la diferencia de tamaño de las partículas y la forma de los tres agentes generadores de poros estudiados (Figura 3.3). El Aserrín (Fig. 3.3 A) se compone principalmente de fibras de celulosa, lignina y hemicelulosa de 1,5 mm de longitud y 100  $\mu\text{m}$  de diámetro (valores medios). El Almidón (Fig. 3.3 B) presenta partículas esféricas de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de diámetro, aunque también aparecen aglomerados más grandes de alrededor de 100  $\mu\text{m}$ . Por último, el carbón

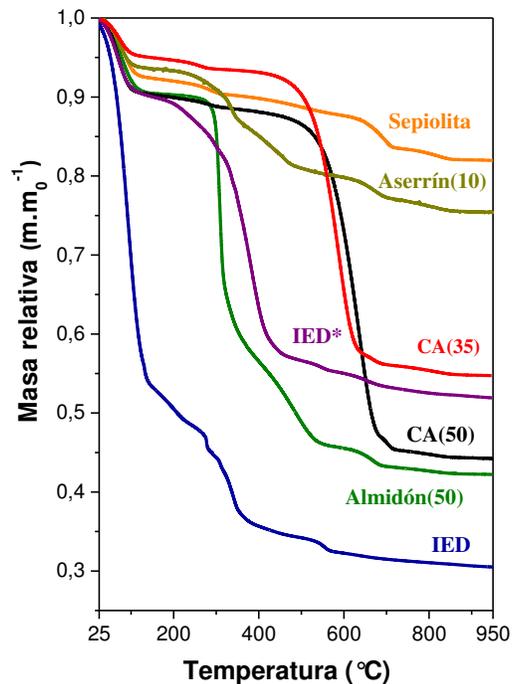
activado presenta principalmente aglomerados de tamaños variables entre 10 y 300  $\mu\text{m}$  de diámetro (Fig. 3.3 C).



**Figura 3.3.** Fotografías de microscopio óptico de los diferentes AGP: formas y tamaños. (A) Aserrín, (B) Almidón y (C) Carbón activado.

El rol del agente generador de poros es desarrollar macroporos interconectados producidos por la liberación de gases durante su calcinación. Si bien las partículas de hollín tienen una distribución de tamaños muy amplia (0,1 a 10  $\mu\text{m}$ ) el rango óptimo de poros buscados para los filtros (DPF) se encuentra entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ , lo cual produce una elevada eficiencia de filtración sin una pérdida de carga excesiva. En primer lugar, la temperatura necesaria para eliminar totalmente cada uno de los AGP se determinó experimentalmente por TGA (Figura 3.4). La sepiolita sin el agregado el AGP muestra diferentes pérdidas de

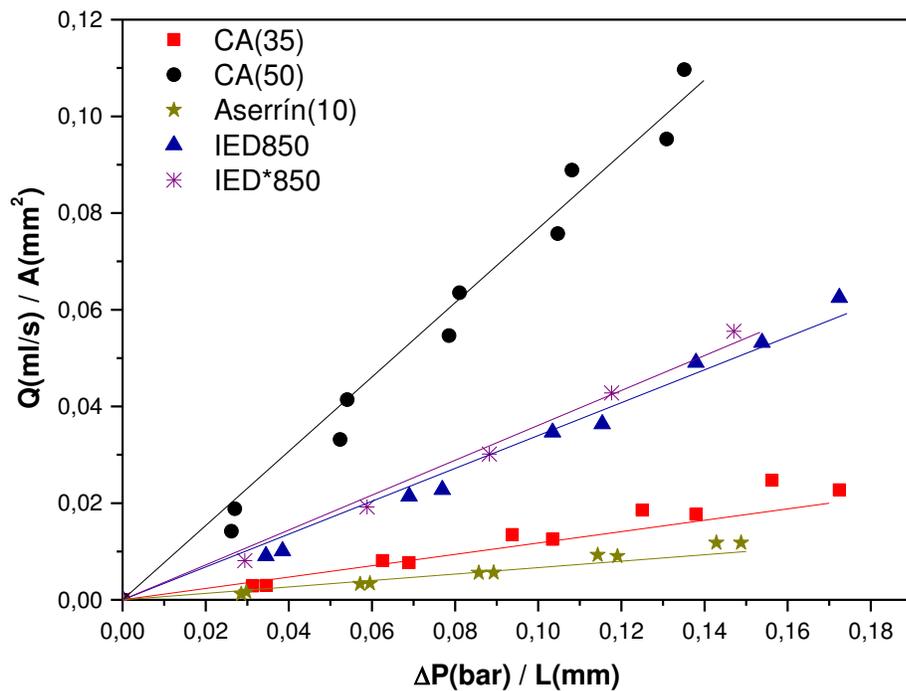
peso debido a la presencia de agua de diferente naturaleza ( $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ): la pérdida de 8 moléculas de agua higroscópica se observa hasta una temperatura de 200 °C, entre 300 y 350 °C dos moléculas de agua coordinadas al Mg se pierden con el posterior plegamiento reversible de la estructura. La pérdida de las otras dos moléculas de agua coordinadas se observa a 500 °C, produciéndose el plegamiento irreversible. Finalmente, a temperaturas superiores a 800 °C ocurre la deshidroxilación, lo que conduce a la formación del óxido mixto clinoenstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ) y a la correspondiente pérdida de la micro y parte de la meso porosidad de la sepiolita [9]. Las mezclas de sepiolita con almidón, aserrín y carbón activado muestran una pérdida de peso adicional relacionada con la combustión del AGP, que se produce a 310 °C para el almidón, 420 °C para aserrín y 620 °C para el carbón activado.



**Figura 3.4.** Comportamiento térmico de la sepiolita no calcinada y de mezclas de sepiolita con diferentes AGP: Aserrín, Almidón y Carbón activado, sin calcinar.

Estos estudios indican que un tratamiento térmico a 850 °C asegurará tanto la formación de la fase clinostatita, estable térmicamente como así también la eliminación completa de cualquiera de los AGP estudiados.

Las mediciones de permeabilidad se requieren para el desarrollo de filtros cerámicos después de que la porosidad de la estructura se ha creado por el quemado del AGP durante la calcinación. Si se grafica  $Q/A$  vs.  $\Delta P/L$  de los discos de sepiolita conformados con los diferentes AGP, durante los ensayos de permeación, las curvas presentan un comportamiento lineal (Figura 3.5), lo que indica la validez de la ley de Darcy para medios porosos (ecuación 2.6, Capítulo 2).



**Figura 3.5.** Permeación de discos de sepiolita sintetizados con diferentes cantidades de AGP: Aserrín o Carbón activado, con y sin la incorporación de las fases activas y calcinados a 850 °C por 2 h. Los resultados provienen de ensayos por duplicado.

Las rectas de permeación de los discos calcinados a 850 °C ya sea durante 2 h o 4 h son idénticas (no mostradas), confirmando que 2 h es un tiempo suficiente para garantizar la eliminación completa de los AGP, como se vio por TGA (Figura 3.4). Se obtiene una pendiente más alta cuando se utiliza carbón activado, en una proporción de 50-50 sepiolita-AGP (CA(50)) y por el contrario, la pendiente inferior corresponde al disco preparado con aserrín (Aserrín(10)). No se pudieron llevar a cabo medidas de permeación con los discos preparados utilizando almidón en relación 50-50 (Almidón(50)), debido a su baja resistencia mecánica, que impidió un cierre hermético del sistema de permeación.

El valor más alto de  $K_s$  se obtuvo con el disco CA(50) lo cual está relacionado con el mayor volumen de poros. Cuando la cantidad de carbón activado se reduce del 50 al 35 % en peso, disminuye el coeficiente de permeación y aumenta la resistencia mecánica como consecuencia del volumen de poros inferior obtenido (Tabla 3.2, Figura 3.6 que se discute a continuación). A pesar de esta menor permeabilidad, el disco CA(35) exhibe un valor de área específica mayor debido a la reducción en el tamaño de los poros y similar porosidad. Cuando se utiliza almidón o aserrín, los valores tanto de volumen de poros como de porosidad son más bajos. Esta porosidad reducida y la forma del AGP (Fig. 3.3 A) producen una menor interconexión de los macroporos, lo que explica la poca permeabilidad de la muestra preparada con aserrín. Vale la pena mencionar que esto no se puede superar mediante la adición de más aserrín debido a la baja densidad de este material que hace que el proceso de extrusión sea muy difícil.

El carbón activado fue seleccionado como el AGP más adecuado para el desarrollo de filtros tipo wall-flow teniendo en cuenta los resultados de la permeación, junto con las

propiedades texturales y de resistencia mecánica de los monolitos obtenidos utilizando los diferentes AGP.

Los resultados de permeación para los discos con la incorporación de las fases activas se discutirán más adelante.

**Tabla 3.2.** Propiedades texturales (MIP), coeficientes de permeación y resistencia mecánica de los sistemas obtenidos, usando diferentes AGP, calcinados a 850 °C.

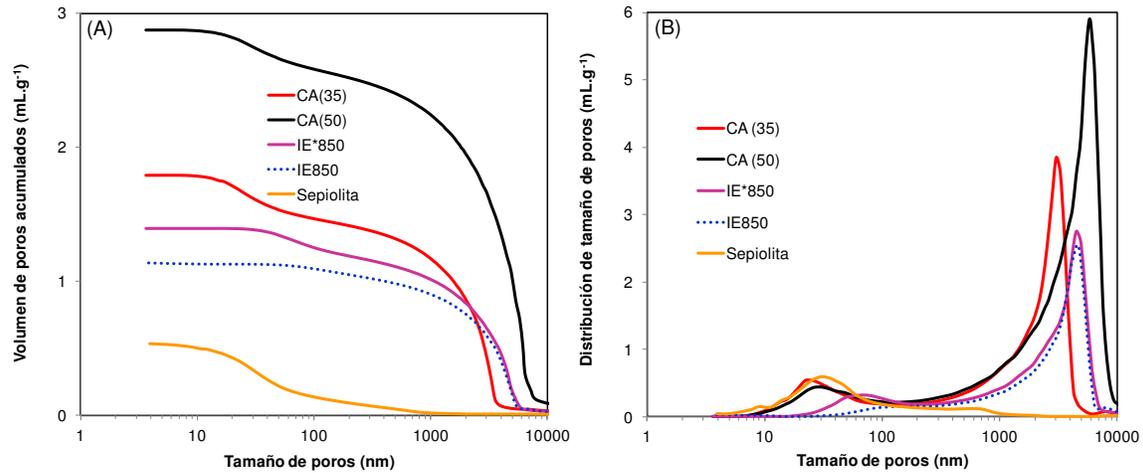
Muestras (AGP, %p/p)	Vol. poros, $V_p$ (ml/g)	Tam. poros, $D_{min}$ (nm)	Tam. poros, $D_{max}$ ( $\mu m$ )	Porosidad (%)	Área ( $m^2/g$ )	Coef. perm, $K_s$ ( $mm^2$ )*	Resistencia mecánica (atm)**
Sepiolita	0,5	0,03	0,8	60	74	0	791
Almidón(50)	1,2	0,04	8,0	77	58	N.m.	N.m.
Aserrín(10)	0,9	0,04	9,0	69	62	1,4E-7	385
CA(35)	1,9	0,03	3,3	84	56	2,7E-7	79
CA(50)	3,0	0,03	6,3	85	48	1,5E-6	23
IED850	1,2	0,01	4,6	75	13	6,7E-7	114
IED*850	0,9	0,01	4,6	78	16	7,8E-7	112

\* Obtenidos a partir de la pendiente de la recta de la Figura 3.5 y considerando la ecuación de Darcy (ecuación 2.6).

\*\* Determinado según ensayos de resistencia al aplastamiento descrito en la sección 2.2.

En la Figura 3.6 A se muestra la distribución de tamaño de poros de las muestras estudiadas como soporte con los diferentes AGP junto con las curvas correspondientes a los monolitos extruidos con el catalizador Co,Ba,K incorporado en la pasta, donde puede observarse el carácter bimodal de las curvas. El primer máximo corresponde a poros con tamaño entre 10 y 40 nm (mesoporos) y el otro a poros más grandes dentro del rango 3-8  $\mu m$  (macroporos), es por esta razón que en la Tabla 3.2 se presenta un valor promedio de diámetro de poros mínimo ( $D_{min}$ ) y un valor promedio de diámetro de poros máximo

( $D_{max}$ ). Por otro lado en la Fig. 3.6 B se presenta el volumen de poros acumulado donde puede apreciarse más claramente el orden secuencial del volumen de poros de las muestras estudiadas, siendo  $CA(50) > CA(35) > IE^*850 > IE850 > Sepiolita$ .

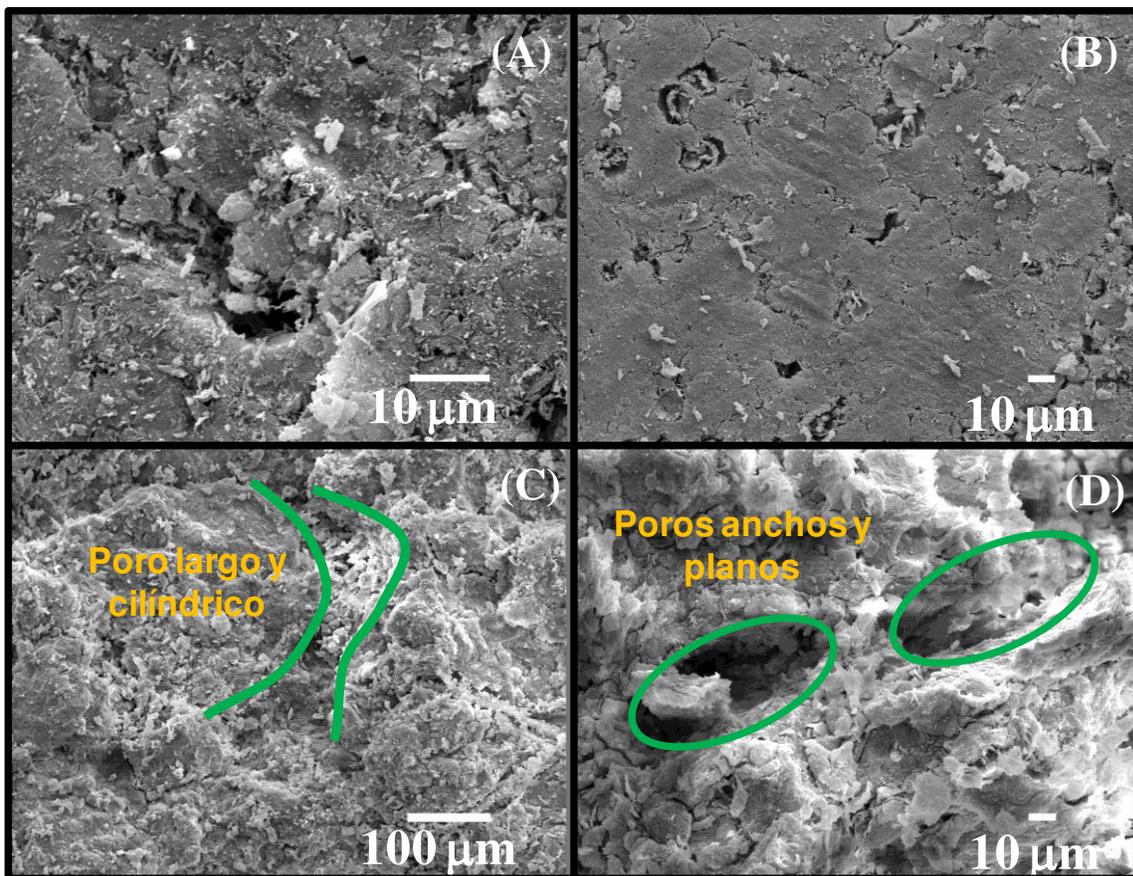


**Figura 3.6.** Porosimetría por intrusión de mercurio (MIP) de monolitos de sepiolita calcinados a 850 °C sin (CA(35), CA(50) y Sepiolita) y con (IE\*850 e IE850) catalizador de Co,Ba,K. (A) Volumen de poros acumulado. (B) Distribución de tamaño de poros.

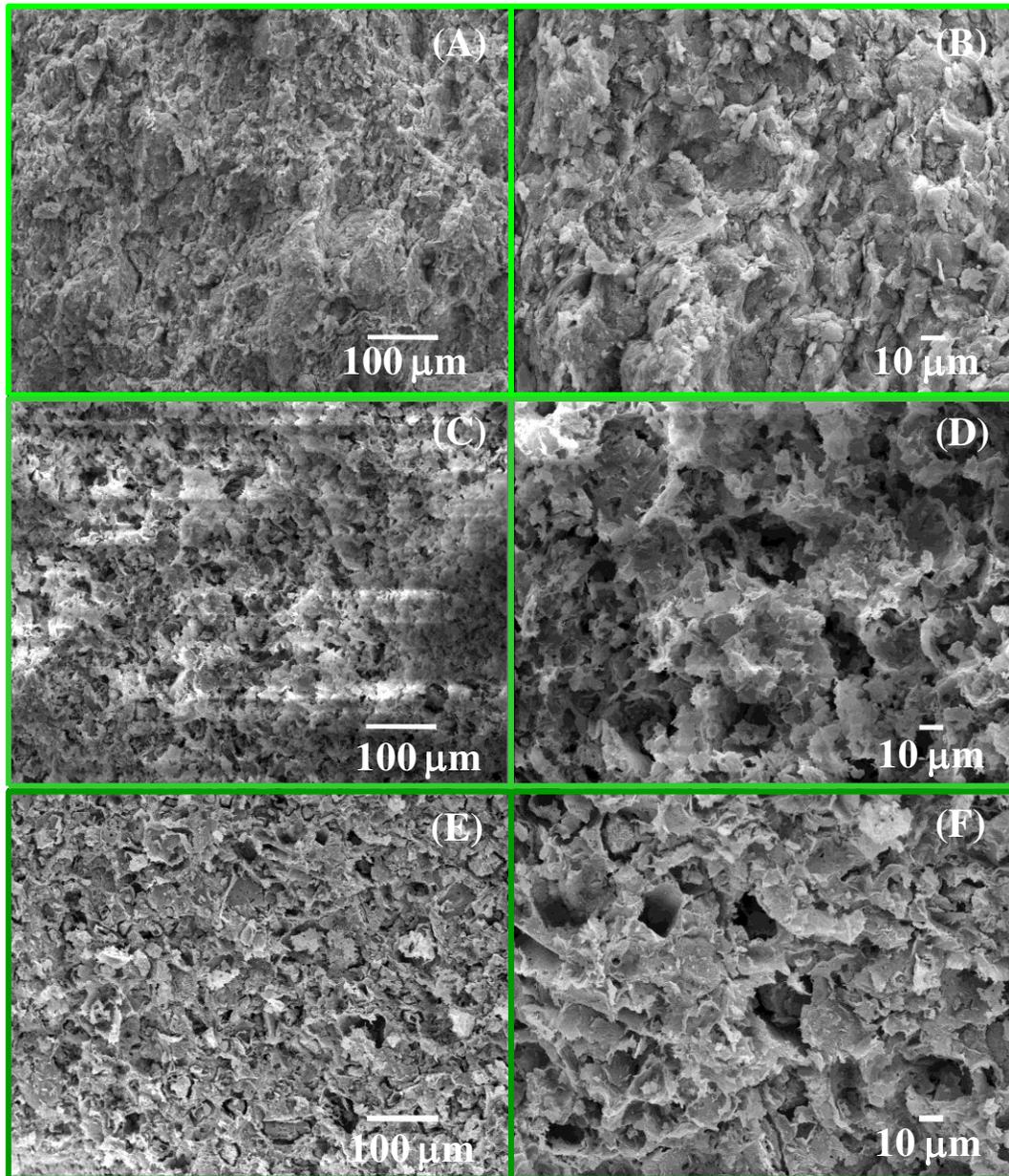
### 3.1.2. Morfología de los soportes monolíticos

La morfología de las estructuras porosas se estudió mediante SEM (Figura 3.7 y 3.8). Las Figs. 3.8 A y B muestran las micrografías del soporte sepiolita sin agregado de AGP por lo tanto, sin porosidad generada. Como se esperaba y como se discutió anteriormente, después de la calcinación a 850 °C, la microporosidad y parte de la mesoporosidad de la sepiolita se pierden. Cuando se agrega 10 % en peso de aserrín durante el amasado, aparecen en el material calcinado, macroporos largos y cilíndricos de 30  $\mu\text{m}$  de diámetro aproximadamente (Fig. 3.7 A y C), de acuerdo con la forma y el tamaño de las fibras de aserrín (Fig. 3.2 A) y de acuerdo con los resultados de MIP (Tabla 3.2). Cuando se utiliza almidón como AGP, se forman poros anchos y planos como lajas de

aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de longitud, (Fig. 3.7 B y D). Es importante tener en cuenta el carácter higroscópico del almidón, ya que durante el amasado de la pasta, el mismo absorbe grandes cantidades de agua que luego se liberan en forma de vapor cuando el monolito se calcina, junto con los gases de combustión, generando un gran número de grietas, que debilitan la estructura, lo que llevó a desechar este AGP para estudios posteriores.



**Figura 3.7.** Macroporosidad generada después del quemado de los AGP: Aserrín y Almidón. Micrografías SEM de monolitos tipo discos de sepiolita. Todas las muestras se calcinaron a 850 °C. (A) Aserrín (cara del disco) (C) Aserrín (vista en corte). (B) Almidón (cara del disco) y (D) Almidón (vista en corte).



**Figura 3.8.** Macroporosidad generada después del quemado del AGP seleccionado (carbón activado): micrografías SEM de monolitos tipo discos de sepiolita (vistas en corte). Todas las muestras se calcinaron a 850 °C. (A y B) Sepiolita, (C y D) CA(50) y (E y F) CA(35).

Cuando se utiliza CA como AGP, su combustión produce una superficie más rugosa y la aparición de numerosos poros aproximadamente esféricos e interconectados que son beneficiosos para la función filtrante y permeación. Cuando la relación de sepiolita-CA se

incrementa de 50 - 50 a 65 - 35, el tamaño de los poros más grandes se reduce de 20  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$  (Figs. 3.8 D y F) y de 6,3 a 3,3  $\mu\text{m}$  en promedio según se determinó por MIP (Tabla 3.2 y Fig. 3.6), aunque en ambos casos se obtiene una buena macroporosidad. Si bien existe una diferencia entre los valores determinados mediante las diferentes técnicas, la tendencia indica que a mayor cantidad de carbón activado agregado, los poros que se generan son más grandes. Estos resultados, junto con el hecho de que el CA no es higroscópico, favorecen las propiedades texturales haciendo que estos soportes sean adecuados para el diseño del filtro. A este respecto, aunque mejor porosidad y permeabilidad se obtuvieron con una mayor cantidad de CA, se debe llegar a un compromiso entre propiedades texturales y mecánicas. Por lo tanto CA fue seleccionado como un agente generador de poros más adecuado con una proporción en peso de AGP-Sep 35-65 debido a la mayor área superficial para la impregnación y mayor resistencia mecánica y a las buenas propiedades texturales que confiere a la sepiolita, manteniendo una permeabilidad adecuada (Tabla 3.2).

### **3.2. Catalizadores en polvo**

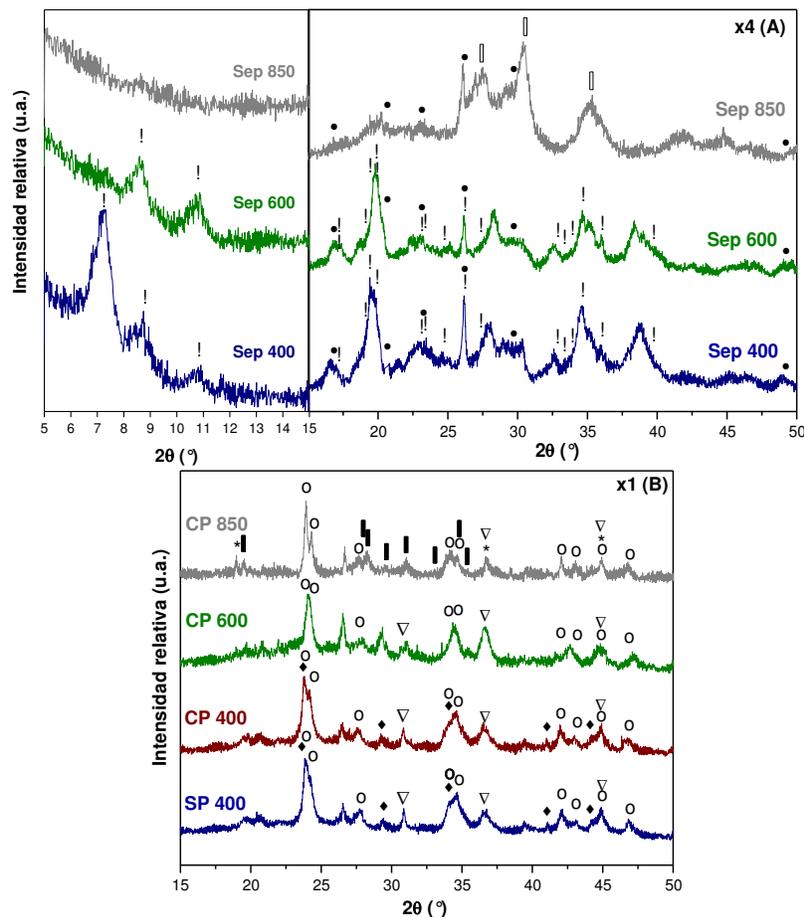
Una vez que se seleccionó el agente generador de poros más adecuado y su proporción se estudió la adición de las fases activas para diseñar un filtro catalítico. Para cumplir este objetivo, en primer lugar se desarrollaron catalizadores en polvo, y luego las formulaciones fueron trasladadas a los sistemas estructurados.

#### **3.2.1. Caracterización de catalizadores en polvo**

Tanto el efecto del método de impregnación como el del tratamiento térmico sobre la estructura cristalina de los catalizadores soportados (Co,Ba,K/sepiolita) se estudiaron mediante DRX. Las fases cristalinas de la sepiolita y los catalizadores en polvo calcinados a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 3.9. El soporte de sepiolita solo, calcinado a 400 °C muestra las señales principales que corresponden a la estructura sepiolita hidratada,  $Mg_8(OH)_4Si_{12}O_{30}(H_2O)_{12}$  ( $2\theta = 7,3^\circ, 17,8^\circ, 19,5^\circ, 20,6^\circ, 20,9^\circ, 23,6^\circ, 23,9^\circ, 25,3^\circ, 26,6^\circ, 28,0^\circ, 33,4^\circ, 33,6^\circ, 34,4^\circ, 35,2^\circ$  y  $36,7^\circ$ ; JCPDS #75-1597) y también aquellas señales que pertenecen a la forma anhidra. Además, aparecen los picos correspondientes a las impurezas típicas de esta arcilla natural, como son: talco -  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  ( $2\theta = 19,0^\circ, 19,5^\circ, 28,6^\circ$  y  $36,2^\circ$ ; JCPDS #13-558), dolomita -  $CaMg(CO_3)_2$  ( $2\theta = 30,9^\circ, 41,1^\circ$  y  $44,9^\circ$ ; JCPDS #36-426) (no marcados) y cuarzo -  $SiO_2$  ( $2\theta = 16,8^\circ, 20,8^\circ, 23,8^\circ, 26,4^\circ, 29,9^\circ$  y  $49,2^\circ$ ; JCPDS #11-252). El pico de difracción más intenso de la sepiolita hidratada, en  $2\theta = 7,3^\circ$ , desaparece después de la calcinación a 600 °C, lo que evidencia el plegado irreversible de la estructura. La calcinación a 850 °C produce la formación de la fase cristalina clinoenstatita,  $MgSiO_3$  ( $2\theta = 28,0^\circ, 30,9^\circ$  y  $35,5^\circ$ ; JCPDS #76-2426), que implica la deshidroxilación completa de la estructura sepiolita, y la desaparición de los picos en  $2\theta = 8,6^\circ$  y  $10,8^\circ$ , respectivamente.

La impregnación de los componentes catalíticos, seguida por la calcinación a 400 °C provoca la aparición de las fases cristalinas que corresponden a  $Co_3O_4$  ( $2\theta = 36,8^\circ$  y  $44,8^\circ$ ; JCPDS #42-1467),  $BaCO_3$  ( $2\theta = 23,9^\circ, 24,3^\circ, 27,7^\circ, 34,1^\circ, 34,6^\circ, 42,0^\circ, 43,0^\circ, 44,9^\circ$  y  $46,8^\circ$ ; JCPDS #45-1471) y  $KNO_3$  ( $2\theta = 23,8^\circ, 29,4^\circ, 33,9^\circ, 41,2^\circ$  y  $43,8^\circ$ ; JCPDS #5-377). No hay diferencias que se puedan observar entre los patrones de DRX de

SP400 y CP400, es decir, el método de impregnación no modificó las especies catalíticas cristalinas formadas. Sin embargo, la calcinación a 600 °C (CP600) produce la descomposición parcial de  $\text{KNO}_3$ , que se discute más adelante con los resultados de FTIR. Por otro lado, la descomposición exotérmica de los precursores de acetato acelera no sólo el plegado de la estructura de la sepiolita, sino también su descomposición, lo que se puede observar comparando el patrón de DRX de la Sep600 (Fig. 3.9 A) y el de CP600 (Fig. 3.9 B). Debe tenerse en cuenta que las intensidades de los difractogramas en la Fig. 3.9 A se multiplicaron por 4.



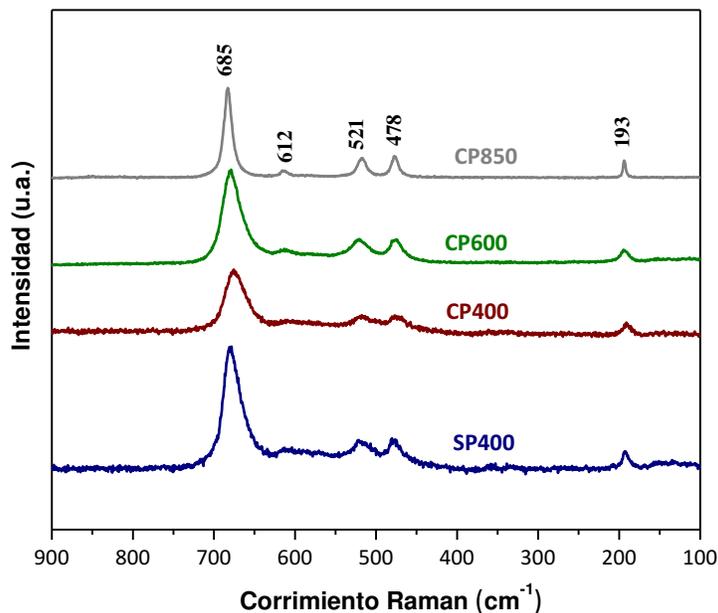
**Figura 3.9.** Fases cristalinas (DRX) de sepiolita calcinada a diferentes temperaturas, (A): (!)  $\text{Mg}_8(\text{OH})_4\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ ; (●)  $\text{SiO}_2$  y (□)  $\text{MgSiO}_3$ . Polvos catalíticos calcinados a diferentes temperaturas (B): (O)  $\text{BaCO}_3$ ; (◆)  $\text{KNO}_3$ ; (▽)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; (\*)  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  y (■)  $\text{CoSiO}_3$ .

Cabe señalar que la calcinación a 850 °C provoca la interacción entre el Co y el Si del soporte para formar silicatos de cobalto,  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  ( $2\theta = 19,1^\circ$ ,  $36,8^\circ$  y  $44,8^\circ$ ; JCPDS # 5-497) y  $\text{CoSiO}_3$  ( $2\theta = 19,7^\circ$ ,  $27,9^\circ$ ,  $28,0^\circ$ ,  $30,2^\circ$ ,  $31,0^\circ$ ,  $32,9^\circ$ ,  $35,1^\circ$  y  $35,9^\circ$ ; JCPDS # 72-1508), aunque parte de cobalto todavía permanece como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . No hay picos asociados con la estructura clinoenstatita que puedan ser observados para CP850, lo que podría estar relacionado con la mencionada interacción entre el silicio y cobalto. Como era de esperar, el  $\text{BaCO}_3$  todavía está presente después de la calcinación a 850 °C ya que su descomposición térmica se produce a temperaturas superiores a 1300 °C [19].

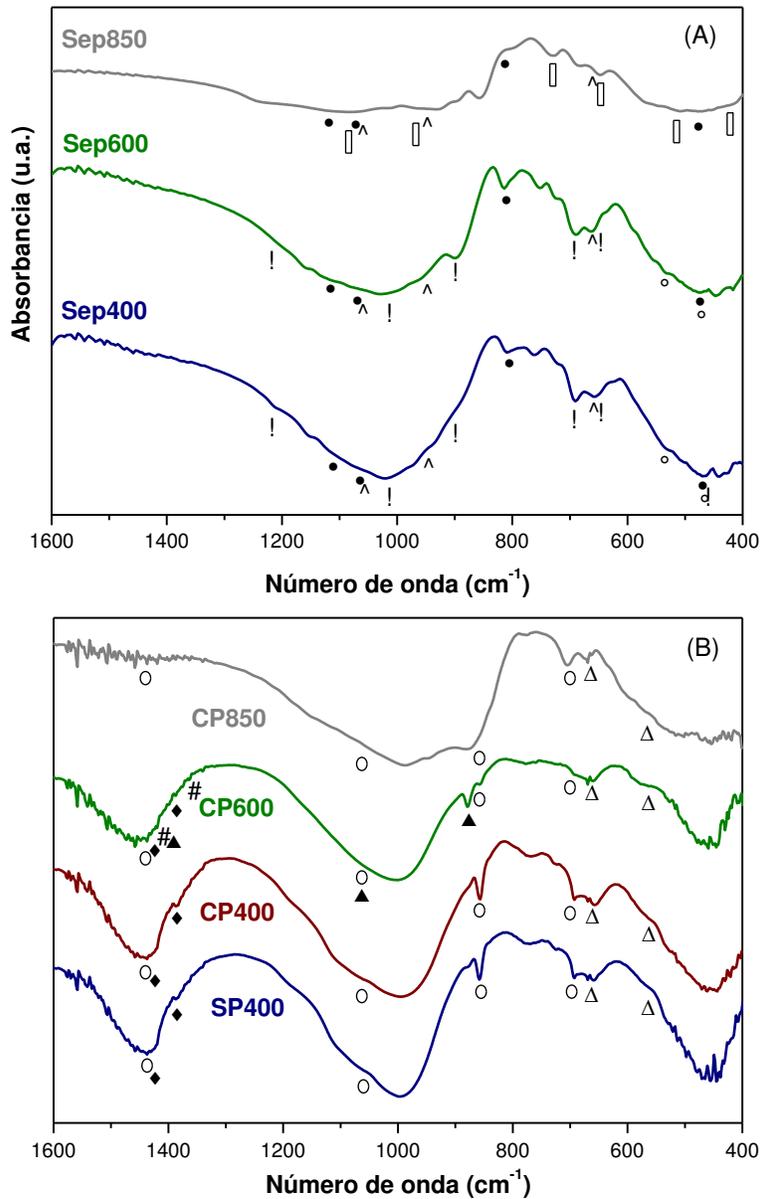
Los resultados de Raman y de espectroscopia IR completan la caracterización estructural de las muestras (Figuras 3.10 y 3.11). La técnica Raman se ha empleado con el fin de estudiar más a fondo las especies catalíticas de Co obtenidas. Todas las muestras mostraron bandas a 685, 612, 521, 478 y 193  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a la estructura de espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  situado en los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. No hay diferencias significativas que se puedan observar cuando se cambia el procedimiento de impregnación y se aumenta la temperatura de calcinación ya que como se muestra en la Fig. 3.10 no se encontraron diferencias entre los perfiles obtenidos para los catalizadores soportados calcinados a diferentes temperaturas. El catalizador en polvo CP850 exhibe idénticas señales de LRS a las observadas para CP600 y CP400, lo que confirma que la interacción entre Co y Si observada por DRX a 850 °C (Fig. 3.9 B) comprende sólo una fracción del Co.

La Figura 3.11 muestra las bandas de absorción de IR de la arcilla natural calcinada a diferentes temperaturas antes (Fig. 3.11 A) y después de la incorporación de las fases activas (Fig. 3.11 B). Espectros similares de FTIR se obtuvieron para la arcilla calcinada,

ya sea a 400 o 600 °C (Sep400 y Sep600), donde se pueden observar todos los picos asociados a la estructura de la sepiolita: 1208, 1015, 884, 687, 648 y 471  $\text{cm}^{-1}$  [20] (Fig. 3.11 A). Además se observan las bandas correspondiente a las impurezas que también habían sido detectadas por DRX: talco  $-\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2-$  en 1065, 944 y 665  $\text{cm}^{-1}$  [21] y cuarzo  $-\text{SiO}_2-$  en 1113, 1070, 803 y 474  $\text{cm}^{-1}$  [22]. Por otra parte, se observan pequeños picos en 539 y 470  $\text{cm}^{-1}$ , que podrían atribuirse a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [22], y otros a 950, 850, 770 y 730  $\text{cm}^{-1}$ , que podrían corresponder a  $\text{TiO}_2$ . Aunque estas últimas especies no se han detectado por DRX debido a su baja concentración o cristalinidad, se encuentran frecuentemente en esta arcilla natural. Cuando la sepiolita se calcina a 850 °C las intensidades de absorción asociadas con la estructura de la sepiolita disminuyen, mientras que nuevas bandas correspondientes a la estructura clinoenstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ) aparecen en 425, 513, 665, 733, 965, 1080 y 1429  $\text{cm}^{-1}$  [23].



**Figura 3.10.** Espectros Laser Raman (LRS) de los polvos catalíticos calcinados a diferentes temperaturas.



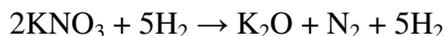
**Figura 3.11.** Espectros FTIR de sepiolita calcinada a diferentes temperaturas (A): (!) Sepiolita ( $Mg_8(OH)_4Si_{12}O_{30}(H_2O)_{12}$ ); (^) Talco - $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ -; (●) Sílica - $SiO_2$ -; (°) - $Fe_3O_4$ - y (□) Clinoestatita  $MgSiO_3$ . Catalizadores polvo calcinados a diferentes temperaturas (B): (○)  $BaCO_3$ ; (Δ)  $Co_3O_4$ ; (◆)  $KNO_3$ ; (#) O-Ba- $NO_2$  y (▲)  $K_2CO_3$ .

Después de la impregnación de las fases activas y la calcinación a 400 °C las muestras SP400 y CP400 exhiben las bandas que pertenecen a  $Co_3O_4$ : 570 y 670  $cm^{-1}$  [24],  $BaCO_3$ : 694, 858, 1059 y 1439  $cm^{-1}$  [25] y  $KNO_3$ : 826, 1273, 1354, 1384 y 1433  $cm^{-1}$  [25]

(Fig. 3.11 B), en acuerdo con la caracterización mediante DRX. Después de la calcinación a 600 °C, las bandas del KNO<sub>3</sub> disminuyen notablemente y aparece una nueva banda a 879 cm<sup>-1</sup> y un hombro a 1060 cm<sup>-1</sup>, que podrían atribuirse a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> probablemente formado por una reacción entre el potasio generado por descomposición parcial del KNO<sub>3</sub> y el dióxido de carbono generado en la etapa de calcinación, o a la exposición de la muestra a la atmósfera [26]. Por otra parte, CP600 muestra señales IR menos intensas asignadas a BaCO<sub>3</sub>. Las especies NO<sub>x</sub> generadas durante la descomposición térmica del KNO<sub>3</sub> probablemente favorecerían la nitración superficial de BaO, formando enlaces O-Ba-NO<sub>2</sub>, como se puede ver en la Fig. 3.11 B y de acuerdo con resultados reportados previamente [27].

En las muestras calcinadas a 850 °C, solamente el BaCO<sub>3</sub> y el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> son detectados por FTIR. La ausencia de señales de potasio indicaría la pérdida de este elemento; en efecto, es conocido que a altas temperaturas y en presencia de agua, los óxidos de potasio formados por descomposición térmica del nitrato de potasio por encima de 650 °C, son inestables y se gasifican. Aunque este hecho no es deseable, no se espera que se alcancen tan altas temperaturas durante la operación normal del filtro diesel, tal como se reporta en un completo estudio realizado con motores diesel de alta potencia [28].

Los perfiles de TPR de los catalizadores en polvo calcinados a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 3.12. Para SP400 el perfil correspondiente muestra un pico intenso, con un máximo a 365 °C debido a la reducción del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> junto con un pequeño pico a 670 °C causado por la descomposición del KNO<sub>3</sub>:

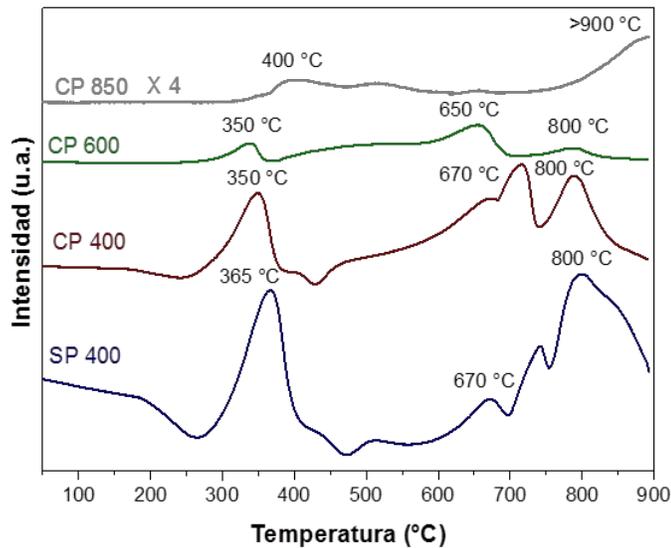


Además, se observa una señal ancha con un máximo a 800 °C, que corresponde a la descomposición del BaCO<sub>3</sub>. Un perfil similar de TPR se observa para CP400.

En el caso del catalizador en polvo calcinado a 600 °C, el pico que aparece a baja temperatura es debido a la reducción Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, aunque menos intenso, junto con un pico a 650 °C. Si se consideran los resultados de caracterización anteriores, el potasio está presente en esta muestra como K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Por lo tanto, el pico a 670 °C correspondería a la descomposición del K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en condiciones de ambiente reductor de acuerdo a:



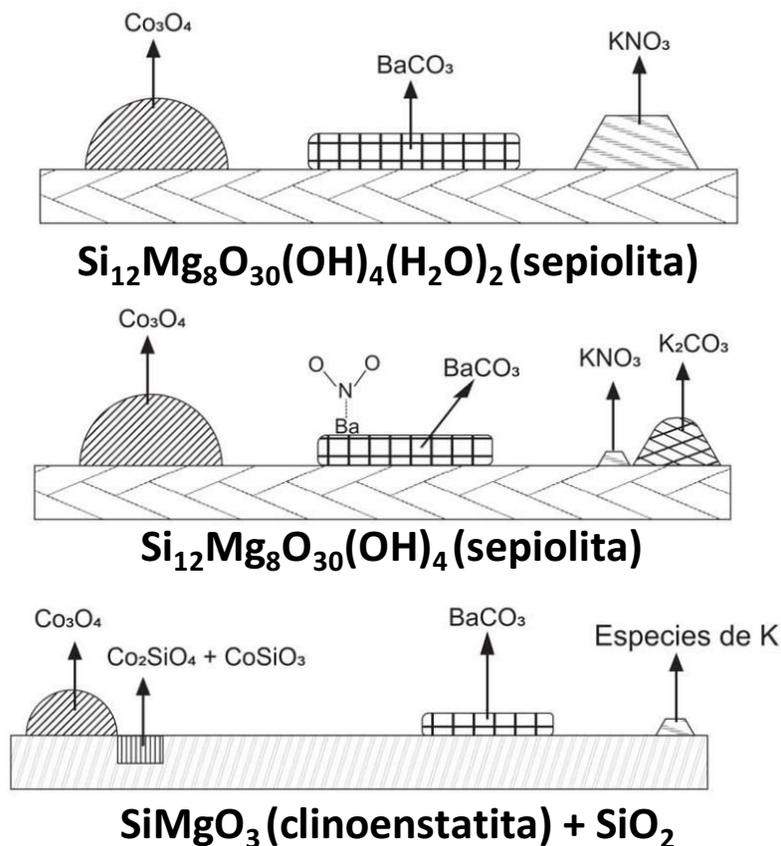
Esta descomposición implica una relación H<sub>2</sub>/K de 4, superior a la proporción 2,5 correspondiente a la descomposición del KNO<sub>3</sub>. Aparte de eso, el pico a alta temperatura que se atribuye a la descomposición del BaCO<sub>3</sub>, es más pequeño que el observado para los sólidos calcinados a 400 °C.



**Figura 3.12.** Perfiles de TPR de catalizadores en polvo Co,Ba,K/sepiolita, calcinados a diferentes temperaturas.

La calcinación a 850 °C produce cambios significativos en el perfil de TPR (CP850, Fig. 3.12). El pico de baja temperatura que corresponde a la reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aparece desplazado a mayor temperatura mostrando que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  todavía está presente después de calcar a 850 °C, de acuerdo con DRX, LRS y FTIR (Figs. 3.9 B, 3.10 y 3.11 B). En este caso, otro pico aparece con un máximo a temperaturas superiores a 900 °C, que se asocia con silicatos de cobalto formados a través de una fuerte interacción entre el cobalto y la sílice que se produce según Santos et al. [29] a temperaturas superiores a 800 °C.

Los resultados de la caracterización se resumen en la Figura 3.13, donde se esquematiza la composición del catalizador después de cada etapa de calcinación.



**Figura 3.13.** Esquema de las composiciones del catalizador (Co,Ba,K/sepiolita) después de cada etapa de calcinación.

### 3.2.2. Actividad de los catalizadores en polvo para la combustión de hollín

La actividad catalítica de los catalizadores en polvo se evaluó tanto en contacto hollín/catalizador débil como en contacto íntimo y en presencia y ausencia de NO en la corriente de alimentación. La Figura 3.14 muestra los correspondientes perfiles de TPO, donde se indican las temperaturas de máxima velocidad de combustión de hollín ( $T_{\text{máx}}$ ). No se observan diferencias significativas entre co-impregnación e impregnación sucesiva (Fig. 3.14 A y B), de acuerdo con los resultados de la caracterización que también fueron similares. El mejor rendimiento se obtiene con la alimentación de NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> y trabajando bajo contacto íntimo, con una temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín de aproximadamente 350 °C para las muestras tratadas a 400 °C.

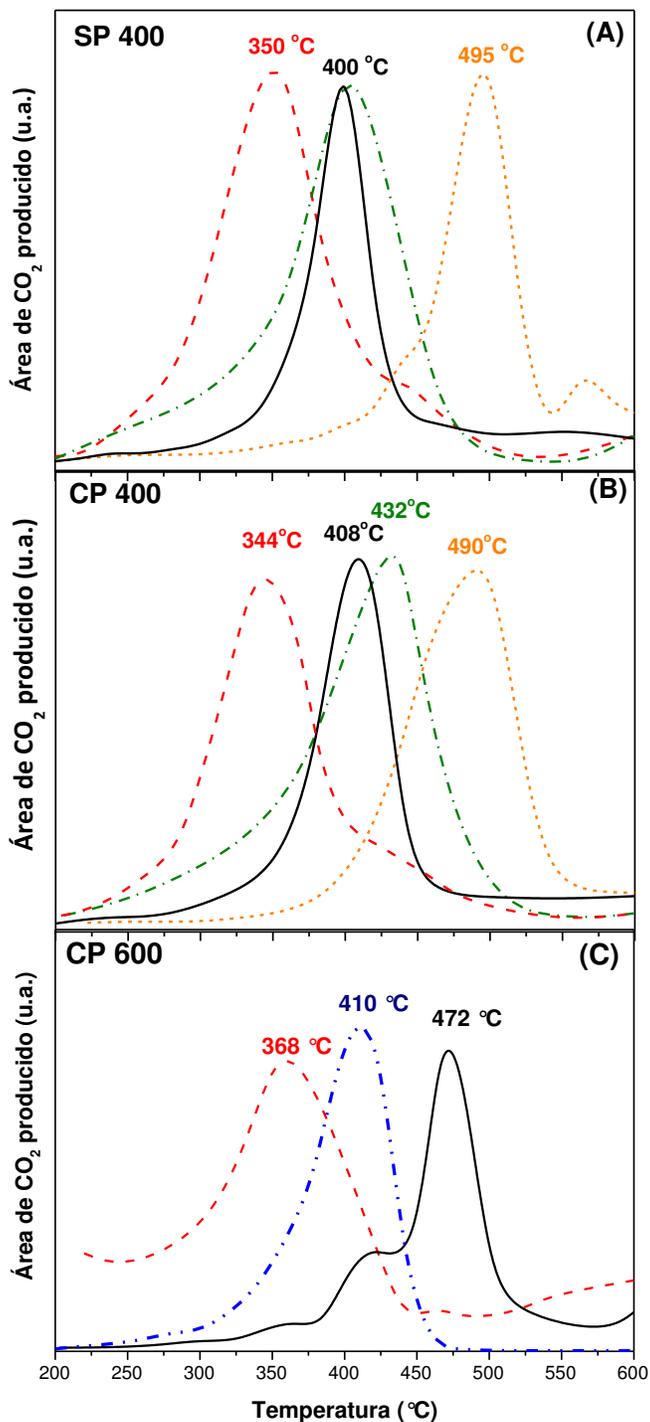
Esto representa una excelente eficiencia catalítica teniendo en cuenta que la temperatura de combustión del hollín no catalítica es de alrededor de 550 - 600 °C. Cuando la corriente de alimentación es sólo de O<sub>2</sub>, los perfiles de TPO se corren a temperaturas más altas, aumentando unos 50 °C debido al menor carácter oxidante de oxígeno con respecto al NO<sub>2</sub>. Este último, se forma por oxidación de NO en fase gas o catalizada por el óxido de cobalto. Como era de esperar, en contacto débil todos los perfiles se desplazan a temperaturas más altas debido a que la combustión catalítica de hollín es una reacción heterogénea que implica el contacto entre dos sólidos (hollín y catalizador) y reactivos y productos gaseosos.

Cuando la temperatura de calcinación aumenta a 600 °C (CP600, Fig. 3.14 C), alimentando NO + O<sub>2</sub>, la actividad del catalizador es bastante similar a la de CP400. Sin embargo, cuando se alimenta solamente oxígeno diluido en He, el perfil de TPO muestra

un pico máximo a 472 °C y un hombro a 415 °C, que es coincidente con la temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín de los catalizadores calcinados a 400 °C.

La pérdida de actividad observada probablemente está relacionada con la descomposición parcial  $\text{KNO}_3$  y la correspondiente formación de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  durante la calcinación a 600 °C. El  $\text{KNO}_3$ , que está presente en mayores cantidades en los catalizadores calcinados a 400 °C mejora el contacto hollín/catalizador debido a su bajo punto de fusión (~ 350 °C) [30], y aunque se descompone parcialmente durante el experimento TPO, libera  $\text{NO}_x$  de gran poder oxidante. Por lo tanto, la diferencia en la actividad es más evidente cuando se alimenta únicamente  $\text{O}_2$ .

Como se indicó en la Sección 3.1.1 el tratamiento térmico a 850 °C asegura tanto la transformación de la sepiolita en clinostatita como la eliminación completa del AGP con la consiguiente generación de una macroporosidad adecuada para el uso en filtros catalíticos. Por esta razón, el catalizador en polvo calcinado a 850 °C (CP850) se evaluó catalíticamente. El perfil de TPO (Fig. 3.14 C) muestra un máximo a 410 °C, siendo esta temperatura aproximadamente 40 °C superior a la correspondiente a CP600 debido a la pérdida del potasio y a la formación de silicatos de cobalto menos activos catalíticamente, lo cual fue discutido en la Sección 3.2.1.



**Figura 3.14.** Efecto del método de preparación y de la temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica de los catalizadores Co,Ba,K/sepiolita en polvo. (---)NO + O<sub>2</sub> contacto íntimo, (—)O<sub>2</sub> contacto íntimo, (- - -)NO + O<sub>2</sub> contacto débil, (.....)O<sub>2</sub> contacto débil, (- · · -) CP 850 NO + O<sub>2</sub> contacto íntimo.

### **3.3 Catalizadores estructurados**

Como se analizó anteriormente (en Sección 3.1.), se seleccionó el CA en la relación 35-65 AGP-sepiolita, para preparar los monolitos. A pesar de que no se encontraron diferencias entre los catalizadores en polvo preparados por co-impregnación o por impregnaciones sucesivas, ambos métodos se consideraron para la preparación de los catalizadores estructurados ya que podrían existir diferencias con la preparación de los catalizadores en polvo. Además se estudió el agregado de las fases activas durante el procedimiento de conformación de los monolitos, ya habiéndose presentado en la Sección 3.1. algunos resultados de propiedades texturales de estos sistemas.

#### **3.3.1. Caracterización de catalizadores estructurados**

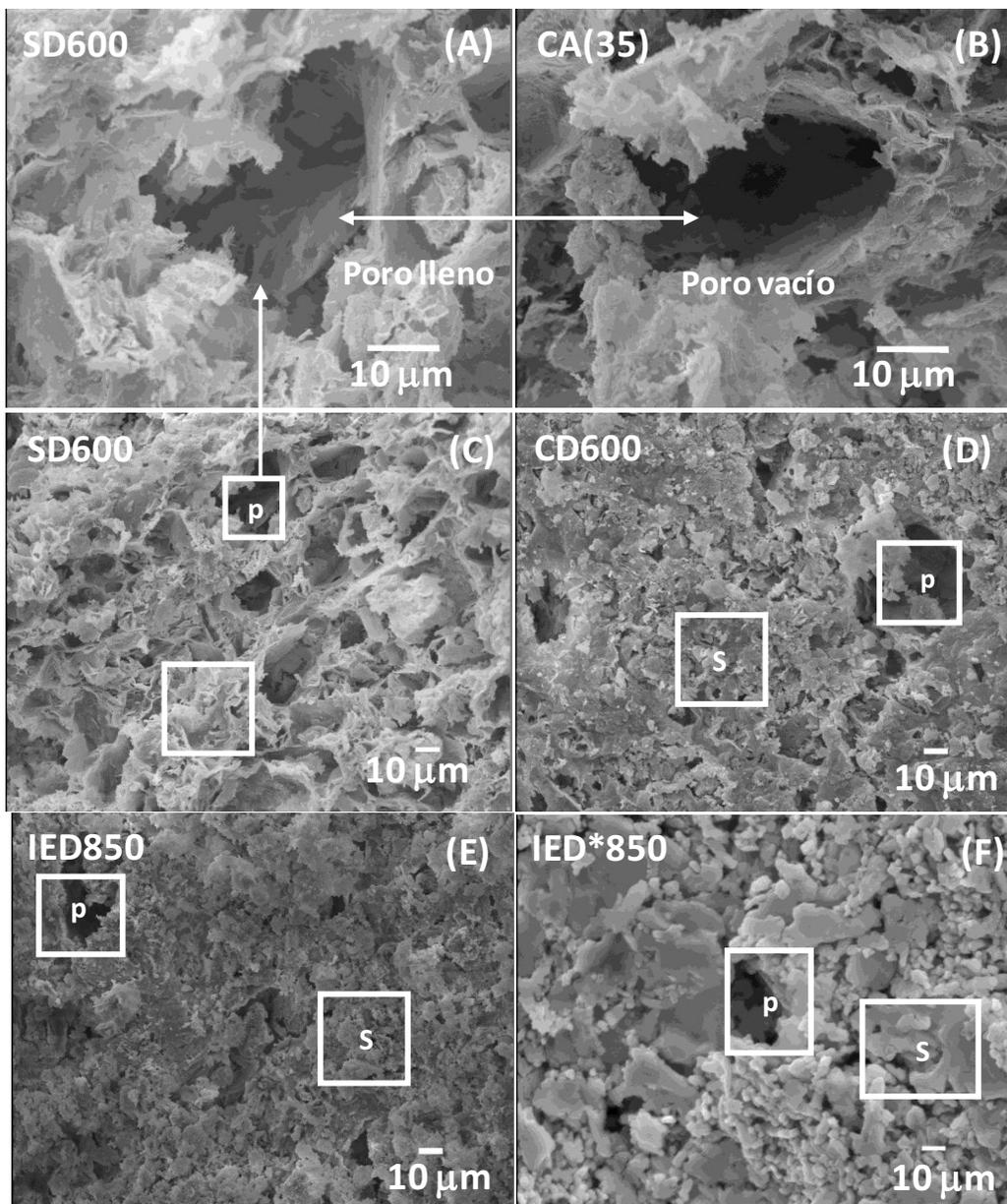
La Figura 3.2 contiene imágenes de algunas de las estructuras preparadas. Como puede observarse el color oscuro de SM600 y SD600 corresponde a la espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , mientras que el color azul en el caso de IEM850 y IED850 podría asociarse con la formación de los silicatos de cobalto después de la calcinación a alta temperatura, como se discutió en la Sección 3.2.1.

El comportamiento térmico de las muestras no calcinadas preparadas por extrusión con la incorporación de los componentes catalíticos durante el proceso de amasado (Fig. 3.4), indica que la temperatura de quemado del CA disminuye con la incorporación de Co (4 %p/p), Ba (5,3 %p/p) y K (2,3 %p/p) (IED\*) con respecto a la temperatura de quemado del CA en la muestra CA (35) de 620 °C a 370 °C y disminuye aún más (a 330 °C) cuando se duplica la cantidad de catalizador (IED). En ambos casos el catalizador incorporado a la

sepiolita con el objeto de catalizar la combustión de hollín diesel cumple el mismo rol con el CA agregado como AGP. Los perfiles de TGA de los catalizadores estructurados preparados por co-impregnación o impregnaciones sucesivas no se obtuvieron debido a que estos procedimientos requieren pasos de calcinación intermedios (Sección 2.1.).

Con el objetivo de determinar los cambios en las propiedades texturales después de la incorporación de las fases activas durante el proceso de amasado, se realizaron análisis de MIP. Los resultados obtenidos tanto para IED850 como para IED\*850 no mostraron diferencias significativas. Sin embargo, si se comparan con los del soporte estructurado CA(35) (Tabla 3.2) y los resultados de permeabilidad (Tabla 3.2 y Fig. 3.5) indican un menor volumen de poros y menor área pero una mayor permeación al flujo de aire, que podría estar relacionada con la liberación de gases durante la descomposición de sales precursoras, lo que produce un aumento de la interconexión de los poros del sólido final. Aunque el catalizador se acumula preferentemente en el interior de los poros, el efecto de la interconectividad de los poros prevalece, lo que hace esta estructura más permeable que el soporte desnudo.

Por otra parte, la incorporación de las fases activas produce un considerable aumento en la resistencia mecánica, como se puede observar en la Tabla 3.2, debido a la cristalización y oxidación de las sales precursoras. La resistencia mecánica superó las 100 atm de presión tanto para IED850 como para IED\*850, que es suficiente para la aplicación de estas estructuras como filtros catalíticos de partículas diesel [31], porque si bien durante su operación los filtros no son sometidos esfuerzos mecánicos extremos, tienen que resistir altos flujos gaseosos y grandes vibraciones.



**Figura 3.15.** Efecto del método de impregnación del catalizador sobre la morfología de los catalizadores estructurados (p = poro, s = superficie). (A) SD600, (B) CA(35), (C) SD600, (D) CD600, (E) IED850 y (F) IED\*850.

Se estudió por SEM (Figura 3.15) y EDX (Tabla 3.3) el efecto del método de impregnación/incorporación empleado para preparar catalizadores estructurados sobre la morfología y la dispersión, ya que pueden afectar intrínsecamente la actividad catalítica. Es

importante remarcar que, independientemente del método utilizado para incorporar los catalizadores o la temperatura de calcinación, los análisis EDX indican que todas las muestras presentan una distribución homogénea de los componentes catalíticos en todo el espesor de los discos o paredes de los canales de los monolitos (4ta y 5ta columna, Tabla 3.3) y se acumulan preferencialmente dentro de los poros generados después de la calcinación del AGP (ver 4ta y 6ta columna, Tabla 3.3).

**Tabla 3.3.** Análisis semi-cuantitativo de la composición de los catalizadores estructurados (EDX).

Muestra	Área analizada <sup>a</sup>	% atómico							
		Mg	Si	Co	Ba	K	$\frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Ba} + \text{K}}$	$\frac{\text{Ba}}{\text{Co} + \text{Ba} + \text{K}}$	$\frac{\text{Co}}{\text{Si} + \text{Mg}}$
<b>SD600</b>	p (poro)	16	38	20	11	6	0,54	0,30	0,37
	s (superficie)	18	47	13	8	5	0,50	0,31	0,20
<b>CD600</b>	p (poro)	16	47	18	4	4	0,69	0,15	0,28
	s (superficie)	21	53	11	4	2	0,65	0,23	0,15
<b>IED850</b>	p (poro)	13	36	31	5	5	0,76	0,12	0,63
	s (superficie)	19	50	13	7	3	0,57	0,30	0,19
<b>IED*850</b>	p (poro)	16	47	19	5	3	0,70	0,18	0,30
	s (superficie)	19	55	9	2	3	0,64	0,14	0,12

<sup>a</sup> Las áreas corresponden a las zonas marcadas en la Figura 3.15.

Después de la calcinación a 600 °C, la concentración relativa de los componentes catalíticos dentro y fuera de los poros no depende del método de impregnación utilizado, siendo ésta levemente más alta en el interior que en el exterior de los poros (Tabla 3.3, Fig. 3.15 C y D). La deposición preferencial del catalizador dentro de los poros puede verse más

claramente si se comparan imágenes magnificadas de SD600 y AC(35) (Fig. 3.15 A y B). La composición química de los catalizadores preparados mediante la incorporación de los compuestos catalíticos durante el proceso de extrusión indica que las fases catalíticas también se depositan preferentemente en el interior de los poros. De hecho, la relación Co (poros)/ Co (superficie) es  $\sim 2$  para las muestras calcinadas a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\sim 3$  para las que se calcinaron a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ver Tabla 3.3, última columna). Aquí se debe considerar que tanto el proceso de amasado como la mayor temperatura de calcinación ( $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  vs.  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) favorecen que el catalizador se deposite o encapsule preferentemente dentro de los macroporos de la estructura clinoestatita. Dicho encapsulamiento no iría en detrimento de la actividad catalítica debido a la gran interconectividad de macroporos producida por el desprendimiento de gases durante la calcinación. En consecuencia, las correspondientes imágenes de SEM (Fig. 3.15 E y F) muestran mayor cantidad de catalizador dentro de los poros en las muestras extruidas con los componentes catalíticos.

Como era de esperar, el monolito extruido con la mitad de catalizadores (IED\*850) posee la mitad del contenido de cobalto que el IED 850, siendo la relación  $\text{Co}/(\text{Si} + \text{Mg}) = 0,30$  para el primero y  $0,63$  para este último.

### **3.3.2. Actividad catalítica de catalizadores estructurados**

La Figura 3.16 muestra la actividad catalítica de catalizadores estructurados para la combustión de hollín en flujo de  $\text{NO} + \text{O}_2$ . Con el fin de determinar el efecto del contacto hollín-catalizador sobre la actividad catalítica, el hollín se incorporó tanto por inmersión de los monolitos en una suspensión de hollín en n-hexano, como por una mezcla mecánica del

monolito previamente molido y hollín para obtener un contacto íntimo (muestras nombradas como "molido"). Los perfiles de TPO obtenidos con las muestras sumergidas en la suspensión de hollín presentan picos anchos que podrían ser deconvolucionados en dos picos y que se atribuyen al quemado del hollín en contacto íntimo y débil con el catalizador como se demostrará luego.

La curva correspondiente al monolito con la fase activa incorporada durante el amasado (IEM 850) bajo flujo  $\text{NO} + \text{O}_2$  se muestra en la Fig. 3.16 A. Para el IED850 (molido), se observa un pico estrecho con un máximo a  $452\text{ }^\circ\text{C}$ . Este pico corresponde al quemado catalítico de hollín bajo contacto íntimo y está desplazado cerca de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  hacia temperaturas más altas en comparación con los polvos catalíticos calcinados a  $400$  o  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (Fig. 3.14). Este cambio indica que el catalizador se desactiva parcialmente después de la calcinación a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , en concordancia con los resultados de DRX (Fig. 3.9 B), lo que demuestra que esta alta temperatura de calcinación produce la eliminación de una importante cantidad de potasio y la formación de silicatos de cobalto ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  y  $\text{CoSiO}_3$ ). Sin embargo, el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  está todavía presente en los monolitos impregnados calcinados a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  (IEM850), como se vio por los espectros LRS (Fig. 3.10). El pico ancho de TPO que se muestra para IEM850 (Fig. 3.16 A) indica que el hollín impregnado es quemado catalíticamente tanto en contacto íntimo como débil, con máximos a  $465$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. A su vez el pico máximo a  $465\text{ }^\circ\text{C}$  correspondiente al contacto íntimo aparece a una temperatura próxima a la correspondiente a la muestra molida ( $452\text{ }^\circ\text{C}$ ).

El efecto de la carga catalítica se puede observar claramente en las Figs. 3.16 A y B. Cuando se incorporó la mitad de la cantidad de la fase catalítica de los monolitos (IEM\*850 y IED\*850 (molido)), las curvas de TPO se desplazan a temperaturas más altas (Fig. 3.16

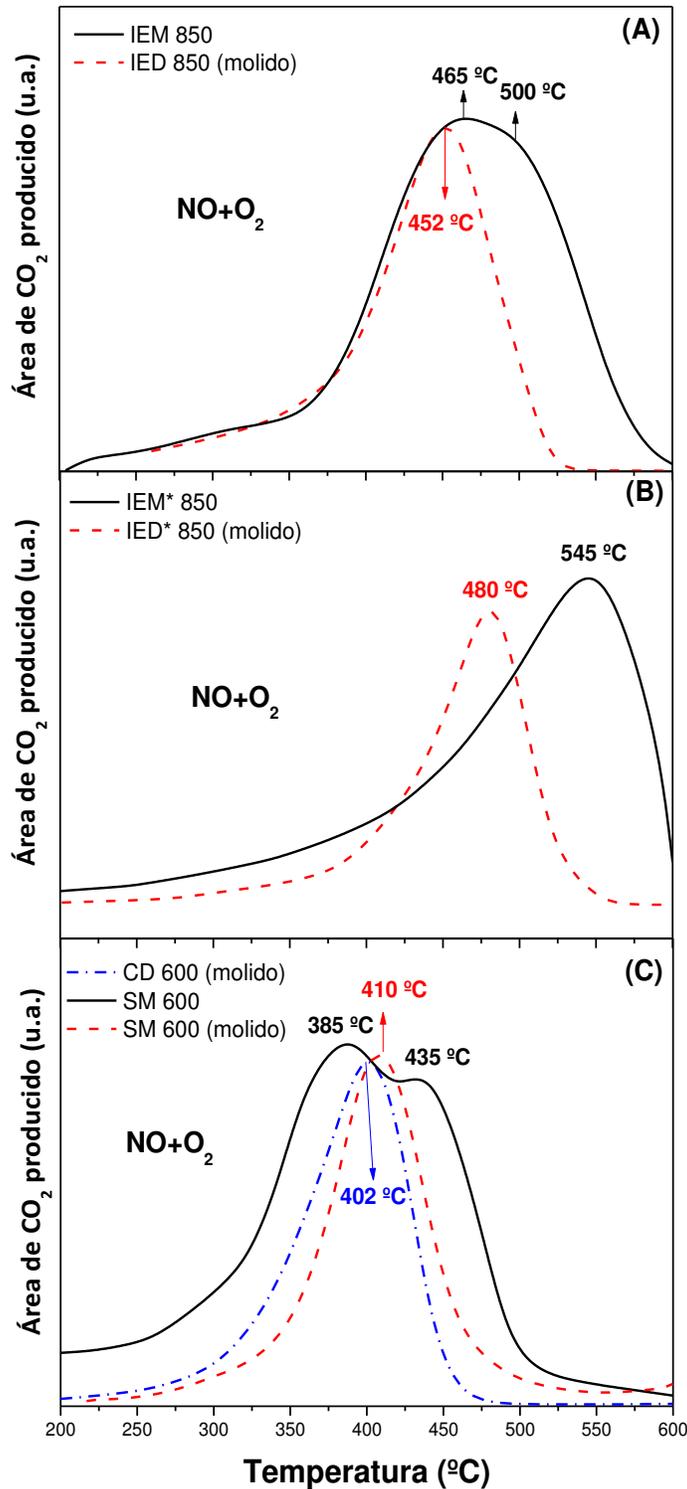
B), con máximos a 545 y 480 °C, respectivamente. Por otra parte, el hollín impregnado en IEM\* 850 se quema principalmente bajo contacto débil del mismo con el catalizador, mientras que el hombro del lado izquierdo, muestra que sólo una pequeña cantidad de hollín se quema bajo contacto íntimo, con un máximo no definido.

La Fig. 3.16 C muestra los perfiles de temperatura de combustión de hollín obtenidos con los catalizadores preparados por impregnación de los precursores catalíticos y posteriormente calcinados a 600 °C sobre el soporte estructurado calcinado previamente a 850 °C. Cabe notar que los comportamientos del catalizador SM600 (molido) y el del CD600 (molido) son similares, mostrando perfiles de TPO con picos estrechos a 410 y 402 °C, respectivamente, lo que hace hincapié en el hecho de que no se observan diferencias cuando la impregnación de los componentes catalíticos se hace en forma sucesiva o por co-impregnación de ellos. Con estos resultados se puede proponer la co-impregnación como el método más adecuado para impregnar monolitos, ya que es una preparación más simple, con menos etapas, menor consumo energético durante el secado y la calcinación. Sin embargo, como se determinó mediante las diferentes técnicas de caracterización, parte del potasio luego de la calcinación a 600 °C está como  $\text{KNO}_3$ , que es soluble en agua y se redisolvería en la segunda etapa de co-impregnación de los monolitos, por esta razón se seleccionó el método de impregnación sucesiva como el más adecuado para impregnar el sistema catalítico Co,Ba,K en monolitos de sepiolita.

La curva correspondiente a SM600 sumergido en la suspensión de hollín muestra un pico amplio con dos máximos bien definidos, en 385 y 435 °C, que están relacionados con el quemado de hollín bajo contacto íntimo y contacto débil hollín/ catalizador, respectivamente. La mejora que se logra con la disminución de la temperatura de

calcinación a 600 °C se puede observar claramente comparando las Figs. 3.16 A y C a través del desplazamiento de los máximos de 465 a 385 °C y de 500 a 435 °C por la línea continua, y de 452 a 410 °C para la línea discontinua. La mayor cantidad de catalizador contenido en el interior de los macroporos de los monolitos impregnados en comparación con los incorporados en la pasta, como se observa por EDX (Tabla 3.3), puede explicar que en el monolito impregnado, se observa el máximo en contacto íntimo a una temperatura ligeramente más baja cuando el hollín se añade por inmersión en la suspensión de hollín, que en la muestra molida, porque en el primer caso, el hollín se acumula principalmente en el interior de los macroporos y por tanto, mejora el contacto hollín/catalizador.

Para concluir, al comparar la actividad catalítica de los catalizadores en polvo con los catalizadores estructurados calcinados a la misma temperatura, se observa que los catalizadores en polvo presentan picos máximos de TPO aproximadamente 40 °C a temperaturas más bajas (CP600 y CD600 (molido) en las Figs. 3.14 C y 3.16 C, respectivamente, y CP850 y IEM850 (molido) en las Figs. 3.14 C y 3.16 A, respectivamente). Este cambio se atribuye a la mayor exposición de las fases catalíticas que poseen los catalizadores en polvo en comparación con los estructurados.



**Figura 3.16.** Actividad catalítica de catalizadores estructurados (TPO). Discos y monolitos tipo panel de abeja impregnados durante la extrusión calcinados a 850 °C (IED850, IEM850) (A). Idem (A) con la mitad de la cantidad de fase activa (IED\*850, IEM\*850) (B). Discos y monolitos tipo panel de abeja impregnados después de la extrusión calcinados a 600 °C (CD600, SM600) (C).

#### 4. COROLARIOS

En primer lugar se prepararon catalizadores en polvo en base a sepiolita a partir de la adición de elementos precursores de Co, Ba y K. Después de la adición de dichos precursores catalíticos, los catalizadores en polvo soportados se calcinaron a 400 °C formándose  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ . La calcinación a 600 °C produjo la descomposición parcial del  $\text{KNO}_3$  y a 850 °C se produjo la interacción entre el Co y el Si formándose silicatos de cobalto ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  y  $\text{CoSiO}_3$ ) no activos para la combustión catalítica de hollín.

Se obtuvo el mejor rendimiento para la combustión de hollín alimentando al reactor  $\text{NO} + \text{O}_2$  y trabajando bajo contacto íntimo entre el hollín y el catalizador, con una temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín de 350 °C para las muestras tratadas a 400 °C. Esto demuestra la excelente eficiencia catalítica de los catalizadores calcinados a 400 °C, teniendo en cuenta que la temperatura de la combustión del hollín no catalítica es 550 - 600 °C. Dicha actividad catalítica prácticamente no se modificó después de la calcinación a 600 °C. En cambio, cuando el catalizador se calcinó a 850 °C, la máxima velocidad de combustión se produjo a una temperatura más alta (410 °C) debido a la pérdida de potasio y a la formación de silicatos de cobalto.

Para la conformación de monolitos se requiere calcinar la sepiolita a elevada temperatura (> 850 °C) con el objeto de garantizar la estabilidad térmica del soporte y conferir buenas propiedades mecánicas a los monolitos. La calcinación de la sepiolita a 850 °C produce la dehidroxilación completa de la estructura y la inducción de la formación de la fase cristalina clinoenstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ). Este proceso ocasiona la pérdida de la porosidad intrínseca de la sepiolita, que se recuperó a partir de la adición de agentes generadores de

poros, los cuales al quemarse durante la etapa de calcinación regeneran la porosidad de este soporte arcilloso.

Se prepararon a partir de sepiolita, monolitos cerámicos tanto en forma de discos y como panales de abejas, a la cual se le añadieron diferentes agentes generadores de poros y se ensayaron para dar a estos la porosidad necesaria para actuar como filtros tipo wall-flow, siendo el carbón activado en la proporción del 35% en peso el que confirió las mejores propiedades mecánicas y la porosidad más adecuada.

Los monolitos catalíticos y los discos se prepararon añadiendo los componentes activos, ya sea durante el amasado de la pasta o después de la extrusión. La actividad catalítica de estas estructuras para la combustión de hollín se comprobó bajo un flujo de  $\text{NO} + \text{O}_2$ . Con el fin de determinar el efecto del contacto de hollín-catalizador, el hollín se incorporó ya sea por inmersión de los monolitos en una suspensión de hollín en n-hexano, o mezclando mecánicamente el monolito molido con el hollín bajo contacto íntimo. Los perfiles de TPO obtenidos con el primer método de incorporación de hollín presentan picos anchos que podrían ser deconvolucionados en dos picos atribuidos a contacto íntimo y débil. Para el monolito con la fase activa incorporada durante la extrusión bajo un flujo de  $\text{NO} + \text{O}_2$ , el perfil presenta una curva amplia con dos picos con máximos a  $465\text{ }^\circ\text{C}$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, lo que indica que el catalizador se desactiva parcialmente después de la calcinación a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  debido a la eliminación de una cantidad importante de potasio y a la formación de silicatos de cobalto.

Sin embargo, cuando los monolitos catalíticos se calcinaron a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  el perfil de TPO correspondiente presentó un pico ancho con dos máximos bien definidos, a  $385\text{ }^\circ\text{C}$  y

435 °C, correspondientes a la combustión de hollín bajo contacto íntimo y débil, respectivamente. Cuando se evaluó este catalizador después de haber sido molido con el hollín, el perfil de TPO mostró un pico solamente con un máximo a 410 °C, correspondiente a la combustión de hollín bajo contacto íntimo. Teniendo en cuenta que el hollín se incorporó al monolito por inmersión a partir de una suspensión de hollín, el mismo se acumula preferencialmente en los macroporos del catalizador estructurado, mejorando así el contacto hollín-catalizador.

Las pruebas de resistencia mecánica, de permeabilidad y los perfiles de TPO, apoyados por las técnicas de caracterización, indicaron que los mejores monolitos catalíticos se obtuvieron primero preparando las estructuras por extrusión y calcinándolas a 850 °C, adicionando luego los componentes activos y volviendo a calcinar a 600 °C luego de cada etapa de impregnación. Para este sistema, la temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín fue 385 °C, temperatura que se encuentra dentro del rango de la salida de los gases de escape diesel, lo que alienta a seguir estudiando este sistema para el desarrollo de filtros cerámicos catalíticos.

## 5. REFERENCIAS

- [1] World Health Organization (2007) Estimated deaths & DALYs attributed to selected environmental risk factors, by WHO member state. Department of Public Health & Environment.
- [2] I. A. Resitoglu, K. Altinisk, A. Keskin. Clean. Techn. Environ. Policy (2015) 17:15-27.

- [3] E. Obeid, L. Lizarraga, M.N. Tsampas, A. Cordier, A. Boréave, M.C. Steil, G. Blanchard, K. Pajot, P. Vernoux, *J. Catal.* 309 (2014) 87-96.
- [4] Automotive exhaust emissions and Energy recovery, ENVIRONMENTAL SCIENCE, ENGINEERING AND TECHNOLOGY, APOSTOLOS PESIRIDIS EDITOR, Copyright © 2014 by Nova Science Publishers, Inc., p.199.
- [5] Merkel GA, Tao T. United States Patent Application Publication, US2007/0107397 A1.
- [6] S. Choi, K. C. Oh, C.B. Lee, *Energy* 77 (2014) 327-337.
- [7] E. Vanhaecke, C. Pham-Huu, D. Eduouard, *Catal. Today* 189 (2012) 101-110.
- [8] G. Cifredo, J.M. Gatica, S. Harti, H. Vidal, *Appl. Clay Science* 47 (2010) 392-399.
- [9] V.G. Milt, E.D. Banús, E.E. Miró, M. Yates, J.C. Martín, S.B. Rasmussen, P. Ávila, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 530-538.
- [10] S. Suárez, M. Yates, A.L. Petre, J.A. Martín, P. Ávila, J. Blanco, *Appl. Catal. B: Environmental* 64 (2006) 302-311.
- [11] S. Suárez, M. Yates, P. Ávila, J. Blanco, *Catal. Today* 105 (2005) 499-506.
- [12] V.G. Milt, E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Catal. Today* 133-135 (2008) 435-440.
- [13] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, *Appl. Catal. A: General* 362 (2009) 129-138.
- [14] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, *Appl. Catal. A: General* 379, 1-2 (2010) 95-104.
- [15] E.D. Banus, PhD Thesis (2009) FIQ, UNL.

- [16] E.W. Washburn, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 7 (1921) 115.
- [17] M. Yates, J. Blanco, M.A. Martín-Luengo, M.P. Martín, Micropor. Mesopor. Mater. 65 (2003) 219.
- [18] F.E. Tuler, E.D. Banús, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Chem. Eng. J. 246 (2014) 287-298.
- [19] Boris V. L'vov, Thermochimica Acta 386 (2002) 1-16.
- [20] M. Alkan, G. Tekin, H. Namli; Macropor. Mesopour. Mater. 84 (2005) 75-83.
- [21] IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation. Peter J. Larkin.
- [22] M. Qing, Y. Yang, B. Wu, J. Xu, C. Zhang, P. Gao, Y. Li., J. Catal. 279 (2011) 111-122.
- [23] A. Goel, D. U. Tulyaganov, E. R. Shaaban, C. S. Knee, S. Eriksson, J.M.F. Ferreira. Ceram. Intern. 35 (2009) 1529-1538.
- [24] Aliakbar Dehno Khalaji, Mahsa Nikookar, Karla Fejfarova, Michal Dusek, J. Mol. Struct. 1071 (2014) 6-10.
- [25] M.A. Peralta, B.S. Sánchez, M.A. Ulla, C.A. Querini. Appl. Catal. A: General 393 (2011) 184-188.
- [26] B.S. Sánchez, C.A. Querini, E.E. Miró, Appl. Catal. A: General 393 (2011) 184-188.
- [27] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, J. Catal. 220 (2003) 424-432.
- [28] D. Dou. Platinum Metals Rev. 56 (3) (2012) 144-154.

- [29] G.A. Santos, C.M.B. Santos, S.W. da Silva, E.A. Urquieta-González, P.P. Confessori Sartoratto, *Colloids Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.* 395 (2012) 217-224.
- [30] C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla, E.E. Miro, *Appl. Catal. B: Environmental* 20 (1999) 165-177.
- [31] Bilal Zuberi, James J. Liu, Sunilkumar C. Pillai and Jerry G. Weinstein; GEO2 Technologies. Athanasios G. Konstandopoulos, Souzana Lorentzou and Chrysa Pagoura; Aerosol Particle Technology Laboratory, CPERI/CERTHSAE TECHNICAL. SAE TECHNICAL 2008-01-0623.

# Capítulo 4



# **Desarrollo de filtros catalíticos porosos de sepiolita/SiC para eliminación de hollín diesel**

## **1. INTRODUCCIÓN**

En el Capítulo 3 de esta tesis se describió el desarrollo de monolitos mesoporosos con macroporosidad jerarquizada obtenidos mediante extrusión, usando arcilla de sepiolita y diferentes agentes generadores de poros [1,2] como carbones activados (según los resultados del Capítulo 3) de diferentes naturalezas y tamaños de partículas y biopolímeros, es decir, compuestos carbonosos provenientes de fuentes naturales, que presentan la ventaja de ser económicos, ampliamente disponibles y fáciles de quemar a temperaturas del orden de los 800 °C. El sistema Co, Ba y K se incorporaron como fases activas durante el amasado de la pasta o mediante la impregnación de los monolitos conformados otorgándole la capacidad de quemar catalíticamente el hollín bajo las condiciones de los gases a la salida del caño de escape. Sin embargo, se ha concluido que existen características tales como resistencia mecánica y porosidad que deben ser mejoradas. La primera obviamente es necesaria debido a las condiciones reales en que trabaja un filtro en un caño de escape y la segunda en orden de retener eficientemente las partículas sin producir una pérdida de carga excesiva.

En este Capítulo se presentan la preparación, caracterización y evaluación catalítica de filtros obtenidos mediante la extrusión de mezclas de sepiolita/SiC junto con diferentes agentes generadores de poros. El SiC es incorporado en los monolitos con el fin de mejorar la resistencia mecánica y la porosidad ya que es un conocido material resistente y utilizado comercialmente en este tipo de aplicaciones. Los ingredientes catalíticos también se adicionan para disminuir la temperatura de combustión de hollín durante la regeneración del filtro. Por

un lado se incorporó Co, Ba y K como continuación de lo investigado en el Capítulo 3, pero además se estudian catalizadores con Co y Ce de acuerdo a resultados anteriores del grupo [3]. Los filtros fueron preparados mediante el tapado alternado de los canales, de modo de forzar el flujo de gases a atravesar las paredes porosas de los canales, de manera que el sistema actúe como una trampa de partículas diesel tipo filtro wall-flow. Para esto se testearon diferentes materiales para producir un adecuado sellado alternado de los canales.

Varios estudios se llevaron a cabo para poder evaluar y optimizar las características del filtro: resistencia mecánica con un dinamómetro, test de compresión, porosimetría por intrusión de mercurio (MIP) y capacidad de permeación. La morfología de los monolitos se observó usando microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). Finalmente, las temperaturas necesarias para regenerar el filtro se determinaron mediante ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO) incluyendo 1000 ppm de NO en la corriente de alimentación.

## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1. Monolitos tipo panal de abeja**

En el Capítulo 3, Sección 2.2, se describió la preparación de monolitos tipo panal de abeja a partir de sepiolita y agregando diferentes agentes generadores de poros (AGP). En este Capítulo se estudia la adición de SiC a la sepiolita para lograr diferentes soportes (sepiolita, SiC y mezclas de los mismos). Para ello previo a la conformación de monolitos tipo panal de abeja se ensayaron las formulaciones de interés en jeringa y luego se trasladaron las mejores a la máquina extrusora. Así se mezclaron los diferentes soportes y aditivos utilizados como agentes generadores de poros (AGP) para preparar la pasta para extruir en forma manual mediante una jeringa (los materiales usados se listan en la Tabla 4.1). Se incorpora agua

lentamente a la mezcla de polvos secos hasta obtener una pasta de consistencia extruible. Se toma una alícuota para determinar el porcentaje de humedad y el resto se introduce en la jeringa para ser extruido, obteniéndose así monolitos en forma de pellets. Con una parte de éstos se forma un disco y tanto el disco como los pellets se calcinan a 850 °C o 1000 °C por 2 horas, determinándose con el disco luego de la calcinación el porcentaje de contracción. En la Figura 4.1 se muestra una fotografía de los pellets obtenidos por el método de extrusión en jeringa.

De las combinaciones de materiales usados como soporte y como aditivos temporales, luego de la calcinación se seleccionaron aquellos que presentaron bajo porcentaje de contracción, buena resistencia mecánica, alto volumen de poros, distribución de tamaños de poros entre 10-20  $\mu\text{m}$  [4, 5] y elevada área superficial, para ser extruidos en la máquina extrusora. Es decir, se utiliza un método sencillo de preselección de materiales antes de pasar a la extrusión en máquina teniendo en cuenta que se requiere una cantidad mínima de pasta de aproximadamente 1 kg para poder llevar a cabo dicha extrusión. Con las mezclas seleccionadas se obtuvieron monolitos tipo panal de abeja de diferentes geometrías, tamaños, espesor de pared y número de canales, cambiando las diferentes boquillas disponibles en la máquina.

**Tabla 4.1.** Materiales usados como soportes y aditivos.

Nomenclatura	Materia prima
<b>Soporte</b>	
Sep	Sepiolita Pansil 100
SiCb	Carburo de silicio F180 - negro
SiCg	Carburo de silicio F360 - verde
<b>Aditivos temporales</b>	
Bio-polímeros	
CMC	Carboximetilcelulosa
HC	Hidroximetilcelulosa
MC	Metilcelulosa
WS	Almidón de trigo
RS	Almidón de arroz
S	Aserrín
Carbones Activados	
F5	Chemviron F5
C	Chemviron C
Cl	Clarimex 0.61 CAE
As	Asbury 5565
Nor	Norit RST4 (pellets molidos)



**Figura 4.1.** Fotografía de los pellets obtenidos por el método de extrusión en jeringa.

## **2.2. Desarrollo de filtros catalíticos tipo wall-flow**

### **2.2.1. Adición de catalizadores a los monolitos tipo panal de abejas**

La incorporación de los componentes activos a los soportes monolíticos fue llevada a cabo mediante impregnaciones sucesivas de acuerdo a los resultados obtenidos en el Capítulo 3 [6, 7]. Para este fin, se prepararon soluciones con los precursores individuales de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{Ac})_2$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . Las concentraciones de cada una de las soluciones fueron calculadas considerando el volumen para llenar completamente los poros (obtenidos por MIP). Las concentraciones de las soluciones individuales se calcularon para cargar 12 %p/p de Co, 16 %p/p de Ba, 7 %p/p de K y 22 %p/p de Ce en los monolitos, refiriéndose estos últimos valores a la masa final del monolito y expresándolos en porcentaje elemental. Los monolitos calcinados se sumergieron en la solución correspondiente durante 5 minutos en baño de ultrasonido. Luego fueron soplados con aire, secados a temperatura ambiente durante la noche y finalmente se calcinaron a 600 °C durante 2 h, después de cada etapa de impregnación. Se prepararon dos series de catalizadores, unos conteniendo Co, Ba y K y otros con Co, Ce. El orden en que se nombran las fases activas en la nomenclatura de cada muestra representa el orden con que fueron impregnadas.

### **2.2.2. Tapado alternado de los extremos de los canales de los monolitos tipo panal de abeja**

Los materiales probados para bloquear alternativamente los extremos de los canales, tanto solos como combinados con aditivos y usando agua o vidrio líquido como solvente, se listan en la Tabla 4.2. Las mezclas se aplicaron con una espátula en cada uno de los canales seleccionados del monolito y después de su aplicación y fraguado durante 2 días, se calcinaron a 600 °C durante 2 h.

**Tabla 4.2.** Materiales ensayados como selladores y características cualitativas del sellado luego del fraguado y calcinación.

Sellador		Resistencia mecánica	Resistencia térmica	Contracción
Material	Solvente/Aditivos			
<b>Vidrio líquido</b>	-	Baja	Baja	Baja
	Agua	Baja	Alta	Media
	<b>Vidrio líquido</b>	Baja	Baja	Alta
	<b>10 % p/p CMC + Agua</b>	Alta	Baja	Alta
	<b>10 % p/p CMC + vidrio líquido</b>	Media	Baja	Alta
<b>Sepiolita</b>	<b>10 % p/p alcohol polivinílico + Agua</b>	Media	Baja	Media
	<b>Vidrio líquido</b>	Alta	Alta	Baja
<b>Lana de cuarzo</b>	<b>Vidrio líquido</b>	Alta	Alta	Baja
<b>Sellador refractario para metales (Nural 29 Pattex®)</b>	Agua	Alta	Alta	Alta
	<b>Vidrio líquido</b>	Alta	Baja	Alta
<b>Mortero refractario (Beissier®)</b>	Agua	Media	Baja	Media
	<b>Vidrio líquido</b>	Alta	Alta	Media
	<b>50 % p/p vidrio líquido + Agua</b>	Alta	Alta	Media
	<b>10 % p/p sepiolita + 50 % p/p vidrio líquido + agua</b>	Media	Media	Alta
<b>Mortero refractario (Weber®)</b>	Agua	Alta	Alta	Baja

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se llevó a cabo un estudio sistemático de mezclas de materiales con el objetivo de optimizar la composición del soporte para la preparación de monolitos tipo panel de abejas. Para ello primero se probaron diferentes materiales extruidos en jeringa para determinar las propiedades reológicas y la resistencia mecánica para luego pasar a la máquina extrusora.

### 3.1. Optimización de soportes

#### 3.1.1. Sepiolita

En información suplementaria (Anexos) se presenta una lista completa con las composiciones de los diferentes aditivos temporales usados para extruir la sepiolita mediante la técnica de extrusión en jeringa (Tabla S4.1) Las mezclas que presentaron mejor comportamiento en términos de propiedades reológicas de la pasta formada y resistencia mecánica luego de la calcinación (resaltadas en negrita en la Tabla S4.1) se resumen en la Tabla 4.3. Además, se listan los valores de resistencia a la compresión obtenidos luego de la calcinación a 850 o 1000 °C, con lo cual se garantiza la completa eliminación del aditivo temporal y la transformación de la estructura de la sepiolita en clinoenstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ), estable química y térmicamente.

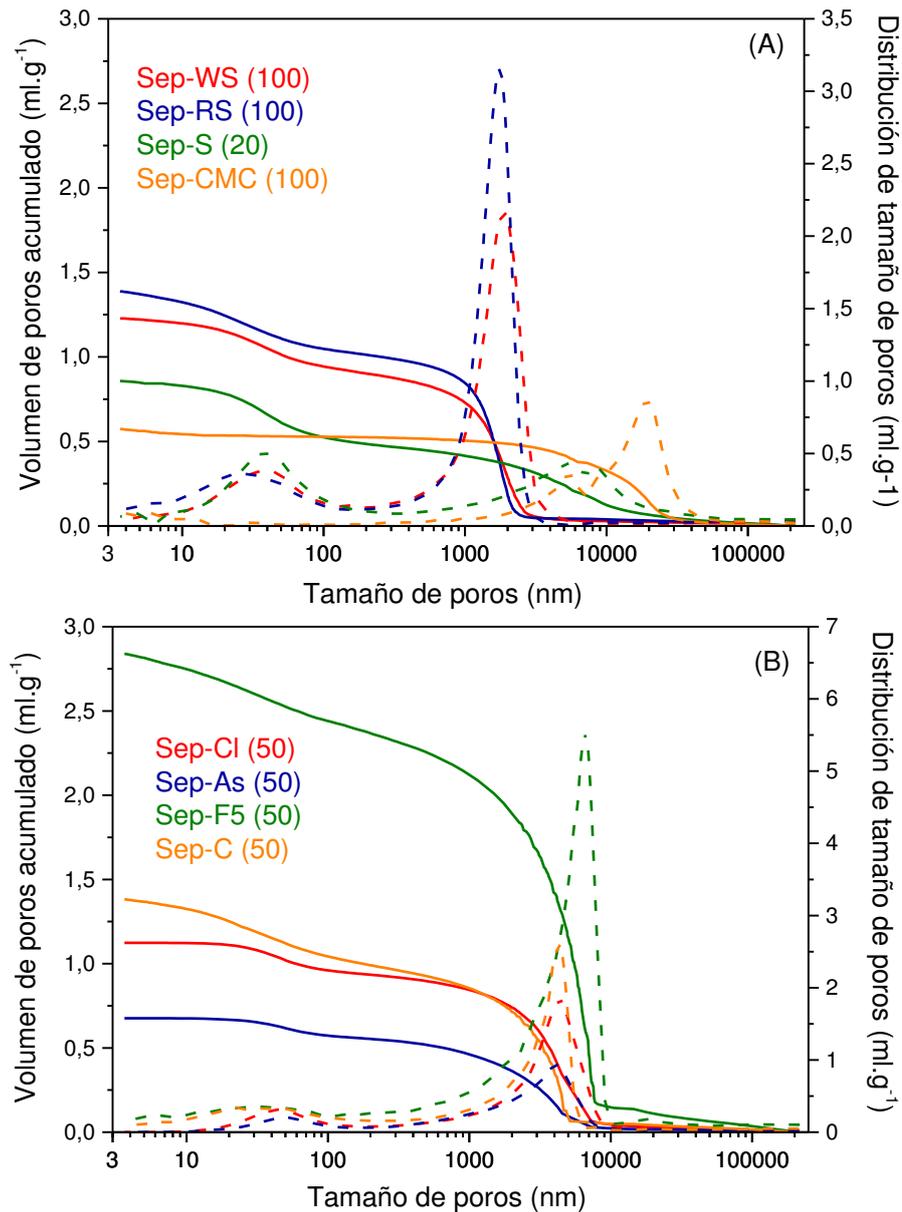
**Tabla 4.3.** Propiedades mecánicas de pellets de sepiolita extruidos mediante la técnica de extrusión en jeringa.

Nomenclatura	Aditivo	% p/p de aditivo <sup>a</sup>	Temp. calc. (°C)	Resistencia a la compresión (kg.cm <sup>-1</sup> )
<b>Carbones activados</b>				
SepF5(50)	F5	50	1000	3,5
SepAs(50)	As	50	1000	4,6
SepCl(50)	Cl	50	1000	2,7
SepC(70)	C	70	850	>1
<b>Bio-polímeros</b>				
SepWS(100)	WS	100	850	>1
SepRS(100)	RS	100	850	>1
SepS(20)	S	20	850	>1
SepCMC(100)	CMC	100	850	>1

<sup>a</sup> Referido a la masa de sepiolita.

Las principales propiedades texturales de las muestras listadas en la Tabla 4.3, se comparan en la Figura 4.2. Las curvas de distribución de tamaños de poros para todos los pellets obtenidos utilizando bio-polímeros como AGP muestran una distribución bimodal, con mesoporosidad asociada a la sepiolita y la macroporosidad generada por la eliminación del aditivo orgánico (Figura 4.2 A). Como excepción, la carboximetilcelulosa (CMC) pareciera llenar los mesoporos más pequeños de la estructura, probablemente con los residuos generados luego de la calcinación. Tanto el almidón de arroz como el de trigo (WS o RS) generan macroporos muy pequeños, entre 1-2  $\mu\text{m}$  de diámetro, mientras que el aserrín (S) o la CMC generan poros grandes, pero en poca cantidad. A pesar de que los macroporos generados con CMC están dentro del rango de poros buscados, esto es 10 - 20  $\mu\text{m}$ , la cantidad de poros es baja, lo cual lleva a estudiar diferentes tipos de carbones activados (Figura 4.2 B), de acuerdo con resultados previos y con el Capítulo 3 de esta Tesis [1].

Para carbones activados también se observa una distribución bimodal. Los carbones tipo C, Asbury (As) y Clarimex (Cl) generan macroporos de tamaños parecidos, de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$ , mientras que el carbón F5 conduce a la formación de poros más grandes de aproximadamente 9  $\mu\text{m}$  de diámetro. Además el volumen de poros obtenidos utilizando carbón F5 es dos veces o más que el que se obtiene utilizando el resto de los carbones. Con respecto a la resistencia mecánica se ve en la Tabla 4.3 que los carbones generan estructuras más resistentes que los bio-polímeros y dentro de los carbones los valores de resistencia medidos para los pellets calcinados a 1000 °C no difieren demasiado entre sí. De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4.3 y la Fig. 4.2 y según lo descrito en el Capítulo 3 [1], cuando se utiliza la sepiolita como material de soporte, el mejor AGP encontrado entre los listados en la Tabla 4.1 es el carbón F5.



**Figura 4.2.** Volumen de poros acumulado (línea continua) y distribución de tamaño de poros (línea a rayas) de los pellets de sepiolita preparados utilizando diferentes aditivos: (A) Biopolímeros. (B) Carbones activados. Los números entre paréntesis indican la concentración de aditivo expresada en %p/p respecto de la masa de sepiolita (ver Tabla 4.3).

Aparte de la sepiolita, se probaron otros materiales para ser utilizados como soportes buscando mejorar la porosidad y la resistencia mecánica.

### 3.1.2. Carburo de Silicio (SiC)

Se estudiaron dos tipos diferentes de carburos de silicio en polvo como soporte para monolitos, siendo uno negro (SiCb) y otro verde (SiCg). Los mismos presentan no sólo diferencias en la pureza, sino también en el tamaño de partículas, siendo el negro el que presenta partículas de mayor tamaño (SiC negro: diámetro de partículas 69  $\mu\text{m}$ , SiC verde: diámetro de partículas 23  $\mu\text{m}$ ). En la Tabla S4.2 de Información Suplementaria se incluye una lista completa de los aditivos y las correspondientes concentraciones en que fueron probados para ser extruidos con SiC en forma manual mediante la técnica de extrusión en jeringa. En la Tabla 4.4 se listan las propiedades texturales de las muestras de SiC determinadas por MIP. Se resumen los mejores resultados obtenidos con dichas formulaciones en términos de reología de la pasta formada junto con los resultados de resistencia mecánica luego de la calcinación a 850 o 1000 °C. Los polvos de SiC comercial requieren el uso de un ligante para poder formar una pasta que sea extruible ya que están compuestos de partículas grandes e inertes por lo que no es posible extruirlos utilizando agua solamente. Dentro de los aditivos probados, la CMC resulta el ligante más compatible para el SiC, que además cumple la función de AGP luego de la calcinación (Tabla S4.2).

**Tabla 4.4.** Propiedades mecánicas de pellets de SiC usando diferentes aditivos.

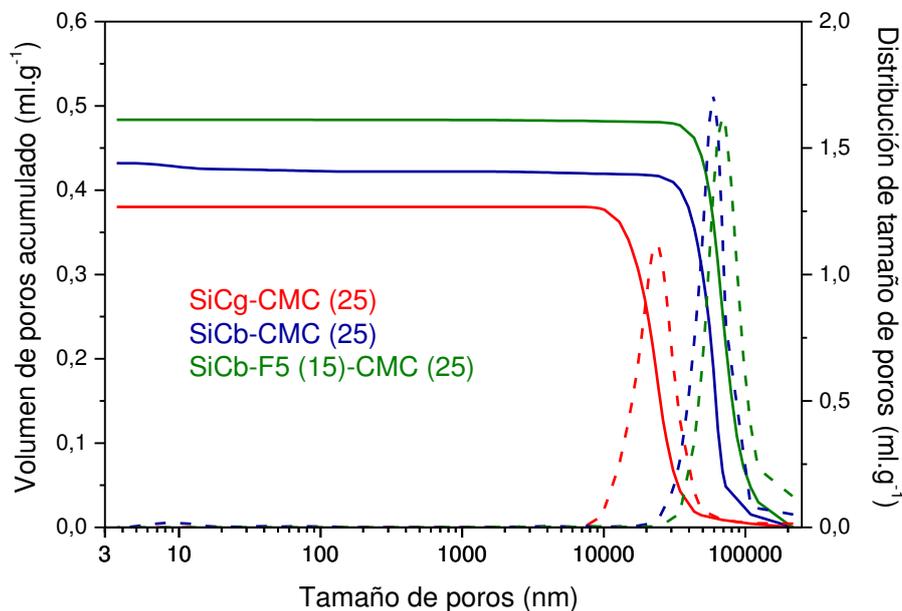
Nomenclatura	Soporte	Aditivo	% p/p de aditivo <sup>a</sup>	Temp. calc. (°C)	Resistencia a la compresión (kg.cm <sup>-1</sup> )
SiCbF5(15)	SiCb	F5	15	1000	2,6
SiCgCMC(25)	SiCg	CMC	25	850	>1
SiCbCMC(25)	SiCb	CMC	25	850	>1
SiCbCMC:F5(40)	SiCb	CMC:F5 (63:37) <sup>b</sup>	40	1000	2,6

<sup>a</sup> Referido a la masa de SiC.

<sup>b</sup> Relación entre AGP (%p/p).

Todas las muestras extrudadas de SiC muestran una distribución de tamaño de poros monomodal (Figura 4.3) independientemente del tipo de SiC o aditivo utilizado. Cuando se utiliza el SiC negro el rango de tamaño de poros formados está entre 60 - 70  $\mu\text{m}$ , siendo poros demasiado grandes, lo que va en detrimento de la eficiencia de filtración. En el caso del SiC verde, el máximo en el perfil de distribución de tamaño de poros aparece a los 23  $\mu\text{m}$ . A pesar de ser un valor aceptable considerando el tamaño de los agregados de hollín, el volumen de poros acumulado es muy bajo, lo que dificulta la impregnación de las fases activas y desfavorece la capacidad de filtración.

De acuerdo a estos resultados, teniendo en cuenta que cuando se utiliza SiC se obtienen poco poros y muy grandes y cuando se utiliza sepiolita como soporte se consigue una mayor cantidad de poros pero pequeños, se decidió estudiar mezclas de SiC + sepiolita.



**Figura 4.3.** Propiedades texturales determinadas por MIP de pellets de SiC obtenidos utilizando diferentes aditivos. Los números entre paréntesis indican la concentración de aditivo, expresada en %p/p respecto de la masa de SiC (ver Tabla 4.4).

### 3.1.3. Mezclas de sepiolita + SiC

Se extrudaron por el método de jeringa diferentes mezclas de SiC + sepiolita (conteniendo 30, 50 o 70 %p/p de SiCb, SiCg o una mezcla de ambos) combinadas con diferentes proporciones de carbones activados buscando optimizar la composición del soporte (Tabla S4.3, Anexos). Los pellets con SiCb conducen a estructuras más resistentes que aquellos obtenidos con SiCg y la adición de grandes cantidades de sepiolita mejora las propiedades reológicas de la pasta y resistencia mecánica del soporte luego de la calcinación. Así, la mezcla con 30 %p/p de SiCb + 70%p/p sepiolita fue elegida como la más adecuada para ser utilizada como soporte y buscar la proporción de carbón activado óptima para agregar a esta mezcla.

La Tabla 4.5 resume las propiedades mecánicas de los mejores pellets obtenidos de las muestras extruidas, calcinadas a diferentes temperaturas. Como era de esperar, el mayor contenido de AGP produce mayor porosidad, sin embargo, el máximo porcentaje de AGP que pudo ser incorporado fue del 30 - 40 %p/p (dependiendo del CA usado), limitado por la resistencia mecánica. Luego de evaluar las diferentes temperaturas de calcinación se seleccionó 1000 °C ya que produce los extrudados más resistentes.

**Tabla 4.5.** Resistencia mecánica de pellets basados en Sep(70)SiCb(30) calcinados a diferentes temperaturas y obtenidos empleando diferentes aditivos temporales.

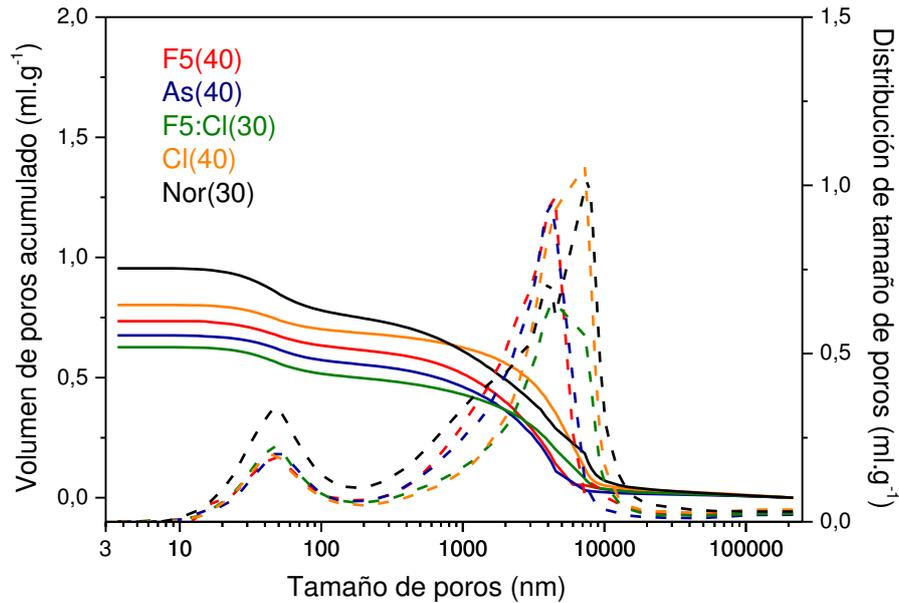
Nomenclatura	Aditivo	%p/p de aditivo <sup>a</sup>	Temp. calc. (°C)	Resistencia a la compresión (kg.cm <sup>-1</sup> )
Sep(70)SiCb(30)F5(40)	F5	40	850	0,6
			1000	1,2
Sep(70)SiCb(30)As(40)	As	40	1000	2,0
Sep(70)SiCb(30)F5:Cl(30)	F5:Cl(50:50) <sup>b</sup>	30	1000	2,0
Sep(70)SiCb(30)Nor(30)	Nor	30	850	0,4
			1000	0,8
Sep(70)SiCb(30)Cl(40)	Cl	40	850	0,9
			1000	1,7

<sup>a</sup> Referido a la masa de sepiolita + SiC.

<sup>b</sup> Relación entre AGP (%p/p)

La Figura 4.4 muestra el volumen de poros acumulado y la distribución de tamaño de poros de los pellets obtenidos con las composiciones indicadas en la Tabla 4.5. Todas las muestras presentan una distribución de tamaño de poros bimodal (como se vio utilizando sepiolita pura, Figura 4.2), con mesoporos asociados a la estructura de la sepiolita y macroporos de aproximadamente 4 - 8  $\mu\text{m}$  de diámetro en todos los casos, mayores que los obtenidos usando sepiolita sola y menores que los obtenidos usando SiC solo. Los macroporos obtenidos están muy cercanos al óptimo (10 - 20  $\mu\text{m}$ ), siendo satisfactorias las propiedades mecánicas, con lo cual se selecciona Sep(70)SiCb(30) como la mejor composición de soporte mixto para preparar monolitos tipo panal de abejas.

Dentro de los carbones activados que fueron probados con este soporte mixto (Tabla 4.5), los carbones Norit y Clarimex son los que producen poros de mayor tamaño y mayor volumen de poros, mientras que la mezcla F5:Cl(30) produce soportes con el menor volumen de poros, por lo que esta última mezcla de AGP se descarta para estudios futuros. A pesar de que el carbón Norit genera el mayor volumen acumulado y una adecuada distribución de tamaño de poros, produce los soportes más frágiles ( $0,8 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Además este CA está disponible comercialmente en forma de pellets cuya dureza hace muy difícil moler cantidades considerables, necesarias para la extrusión en la máquina extrusora. Así es que el carbón Norit fue descartado para estudios posteriores, siendo Clarimex, Asbury y F5 los tipos de carbón seleccionados para los test de extrusión en máquina.

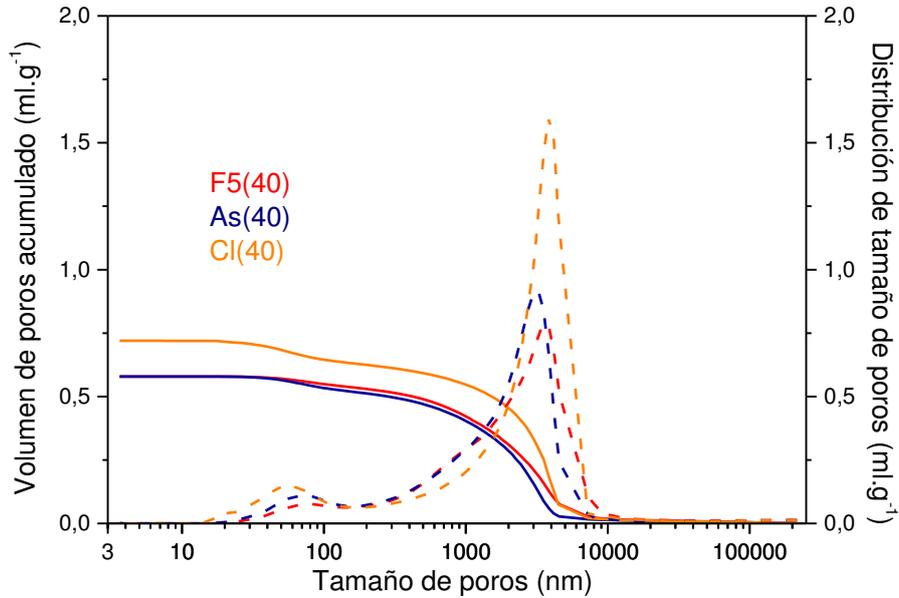


**Figura 4.4.** Resultados de MIP de pellets de Sep(70)SiCb(30) con diferentes aditivos temporales calcinados a 1000 °C. El número entre paréntesis indica la composición del aditivo expresada en %p/p con respecto a la masa del soporte (ver Tabla 4.5).

### 3.2. Conformación de monolitos tipo panel de abejas a partir del soporte seleccionado (Sep(70)SiCb(30))

Una vez que se optimizaron la composición del soporte y la temperatura de calcinación para obtener extrudados de bajo porcentaje de contracción, buena resistencia mecánica, elevado volumen de poros, distribución de tamaño de poros entre 10 - 20  $\mu\text{m}$  y elevada área específica, el procedimiento de preparación se escaló para obtener monolitos tipo panel de abeja en la máquina extrusora con la composición seleccionada. Como se concluyera en la sección anterior, el soporte seleccionado resultó ser una mezcla de sepiolita al 70 %p/p y SiCb al 30 %p/p y los AGP seleccionados resultaron Clarimex, Asbury o F5 adicionados al 40 % p/p. Como tendencia general, tanto el volumen acumulado de poros como el tamaño principal de poros disminuyen cuando se extruda en la máquina extrusora, comparado con la extrusión en jeringa (comparar Figura 4.4 con Figura 4.5). A pesar de que la reducción en el volumen de poros es despreciable (de 0,8 a 0,7  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ), el tamaño de poros principales decrece significativamente (de 4 - 8  $\mu\text{m}$  a 3 - 4  $\mu\text{m}$ ). Esto podría estar asociado tanto a la

mayor homogeneidad que se alcanza en la pasta amasada en una máquina mezcladora como a la mayor presión aplicada en la máquina extrusora. Probablemente, el espacio interpartícula disminuye y los aglomerados de carbón activado se vuelven más pequeños, consecuentemente, los poros generados luego de la calcinación son más pequeños.



**Figura 4.5.** Resultados de MIP de monolitos tipo panal de abeja de Sep(70)SiCb(30) con diferentes aditivos temporales calcinados a 1000 °C. El número entre paréntesis es el %p/p del aditivo referido a la masa del soporte (sepiolita + SiC).

Usando carbón F5 y Asbury se obtienen propiedades texturales similares (Figura 4.5), mientras que el carbón Clarimex produce monolitos con poros de tamaño más grandes (4  $\mu\text{m}$ ) y mayor volumen de poros (0,72  $\text{ml.g}^{-1}$ ), a pesar de tener los mismos una menor resistencia mecánica (69  $\text{kg.cm}^{-2}$ ) comparando con los monolitos obtenidos usando carbón F5 o Asbury (Sep(70)SiCb(30)F5(40) = 138  $\text{kg.cm}^{-2}$  y Sep(70)SiCb(30)As(40) = 132  $\text{kg.cm}^{-2}$ ) (Tabla 4.6). Por lo tanto, Sep(70)SiCb(30)Cl(40) fue seleccionado para futuras caracterizaciones de morfología mediante SEM, impregnación de las fases activas, test de actividad catalítica y tapado alternado de canales de modo de obtener un filtro de partículas.

**Tabla 4.6.** Resistencia mecánica de monolitos tipo panal de abeja basados en Sep(70)SiCb(30) calcinados a 1000 °C por 2 hs y obtenidos empleando diferentes aditivos temporales.

Nomenclatura	Aditivo	%p/p de aditivo <sup>a</sup>	Resistencia a la compresión (kg.cm <sup>-2</sup> )
Sep(70)SiCb(30)F5(40)	F5	40	138
Sep(70)SiCb(30)As(40)	As	40	132
Sep(70)SiCb(30)Cl(40)	Cl	40	69

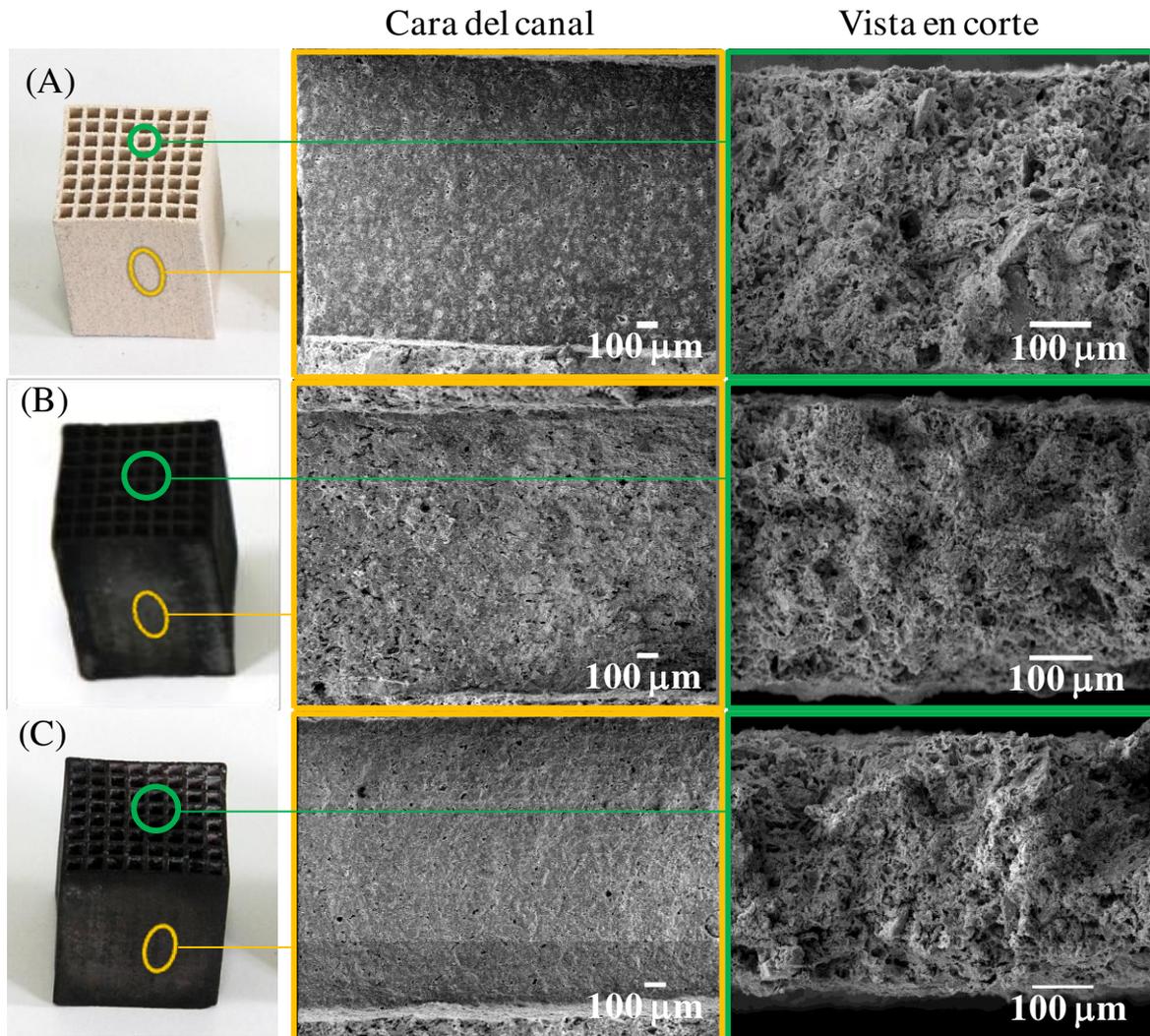
<sup>a</sup> Referido a la masa de sepiolita + SiC.

### 3.3. Monolitos catalíticos

Los monolitos catalíticos se obtuvieron mediante impregnaciones sucesivas de los componentes activos sobre el soporte tipo panal de abeja optimizado. Las formulaciones catalíticas se seleccionaron de acuerdo a resultados del Capítulo 3 [1].

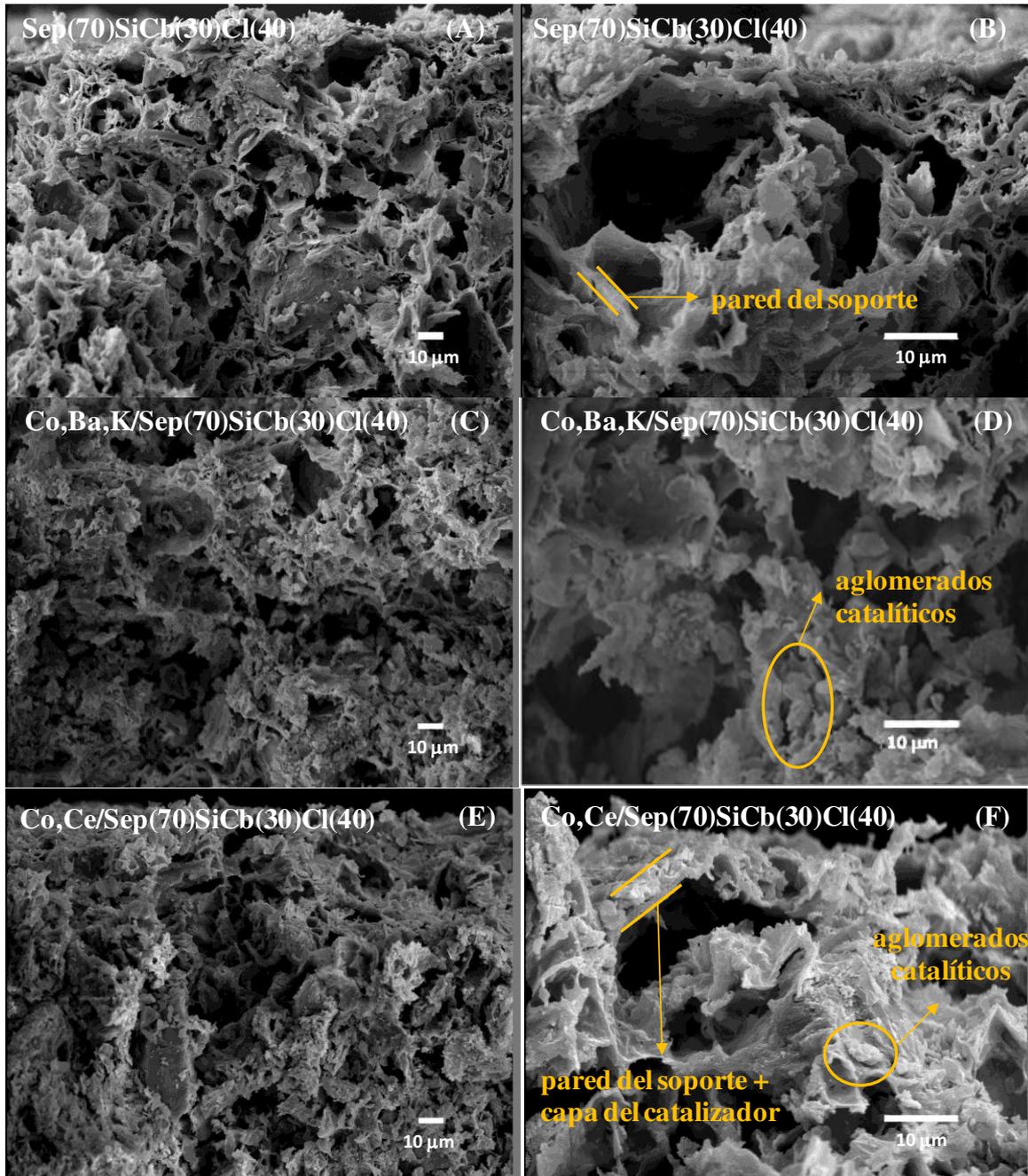
#### 3.3.1. Morfología de los catalizadores estructurados

En la Figura 4.6 se muestran las fotografías de los monolitos tipo panal de abeja de paredes finas, con y sin catalizador y sus correspondientes micrográficas SEM obtenidas tomando una cara de un canal y un corte del mismo. Se observa macroscópicamente en las fotografías, que las impregnaciones de las fases activas con Co,Ba,K (Fig. 4.6 B) y con Co,Ce (Fig. 4.6 C) son homogéneas a través de toda la pared del monolito, donde el soporte sin catalizador (Fig. 4.6 A) sirve a modo de comparación. En este último se ve que la micrografía de la cara de la pared del canal es más plana y en la vista en corte los poros de la pared están claramente más abiertos. Luego de las impregnaciones tanto de Co,Ba,K como de Co,Ce aparecen las caras de los canales con una mayor rugosidad y los poros en las vistas en cortes llenos, lo que está indicando que las fases activas se depositan impregnando todo el espesor de la pared y formando una pequeña capa sobre la superficie de los mismos.



**Figura 4.6.** Fotografía de los monolitos tipo panel de abeja de paredes finas y las correspondientes micrografías SEM de los canales. Efecto de la incorporación de las fases activas. (A) Soporte: Sep(70)SiCb(30)Cl(40). (B) Monolito con Co,Ba,K (Co,Ba,K/Sep(70)SiCb(30)Cl(40)) y (C) Monolito con Co,Ce. (Co,Ce/Sep(70)SiCb(30)Cl(40)).

La Figura 4.7 muestra la morfología de los mismos monolitos calcinados a 1000 °C. En la parte superior se muestra el monolito solo (soporte) (Sep(70)SiCb(30)Cl(40)) (Figs. 4.7 A y B) y en la parte inferior el monolito catalítico luego de la incorporación y calcinación a 600 °C de Co,Ba,K o Co,Ce como fases activas (Figs. 4.7 E y F).



**Figura 4.7.** Micrografías SEM de monolitos tipo panal de abeja de Sep(70)SiCb(30) de paredes delgadas. Efecto de la incorporación de las fases activas. (A) y (B) Monolitos sin catalizador (Sep(70)SiCb(30)Cl(40)). (C) y (D) Monolitos con Co,Ba,K y (E) y (F) Monolitos con Co,Ce. Imágenes correspondientes a vistas de cortes transversales de los canales de los monolitos.

Para el soporte sin catalizador Sep(70)SiCb(30)Cl(40), a pesar de que por MIP se vio un tamaño de poros promedio de 4 µm, por SEM se observan numerosos poros grandes de aproximadamente 10 µm. Estos poros grandes y abiertos favorecen la función filtrante del

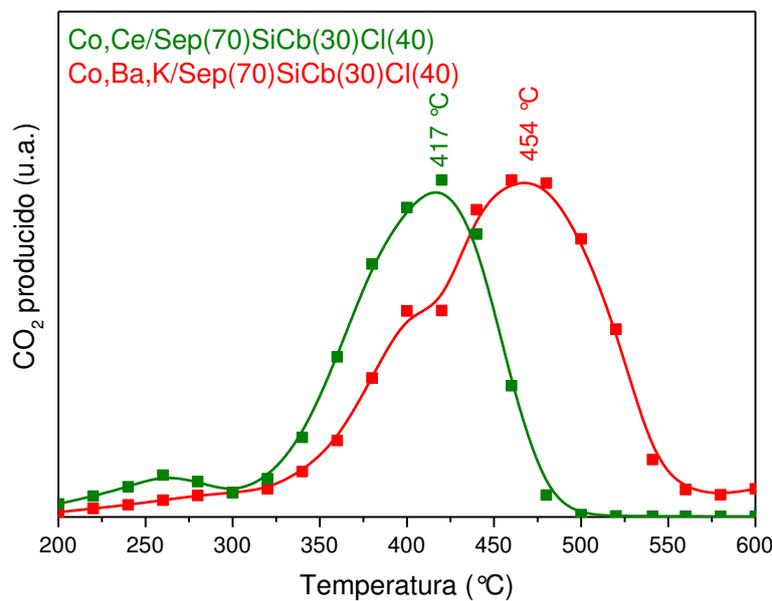
soporte. Una vista en aumento muestra una alta interconectividad de los macroporos, lo cual es una característica buscada en pos de disminuir la pérdida de carga del filtro, siempre teniendo en cuenta la capacidad filtrante del material particulado.

Luego de la incorporación de los componentes catalíticos, el tamaño de los poros disminuye ligeramente y aparecen además aglomerados irregulares tanto de Co,Ba,K como de Co,Ce, de aproximadamente 1 - 5  $\mu\text{m}$ , homogéneamente distribuidos sobre toda la superficie del soporte. Estos cubren la superficie del poro tanto interna como externamente y como se indica en la Figura 4.7, el espesor de pared del poro aumenta desde 0,5 - 1  $\mu\text{m}$  a 2 - 3  $\mu\text{m}$  luego de la deposición del catalizador.

### **3.3.2. Actividad catalítica para la combustión de hollín diesel: TPO**

En la Figura 4.8 se muestran los perfiles de oxidación a temperatura programada alimentando 18 % de  $\text{O}_2$  + 0,1 % de NO para los monolitos catalíticos conteniendo Co,Ba,K o Co,Ce, donde al igual que con los monolitos de sepiolita presentados en el Capítulo 3, el hollín se impregnó en los mismos sumergiéndolos en una suspensión de hollín y n-henano. La presencia de un sólo pico en el perfil del monolito Co,Ce/Sep(70)SiCb(30)Cl(40) indica que el hollín está homogéneamente distribuido en la superficie, lo cual se consigue mediante la incorporación del hollín a la estructura a partir de la suspensión en n-hexano. Este método de deposición de hollín fue previamente estudiado en el grupo [8] y es una opción que reproduce el contacto hollín/catalizador real en un filtro de gases de escape de un motor diesel. En ambos sistemas catalíticos las fases activas están basadas en óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) para la oxidación de hollín, otorgándole al filtro catalítico buena actividad, considerando que las temperaturas típicas de salida de los gases de escape están en el rango 300 - 450 °C. La máxima velocidad de combustión de hollín para el sistema Co,Ce ocurre a 417 °C. Para el

sistema Co,Ba,K el perfil presenta un pico principal a 454 °C y un hombro a ~ 400 °C, comparable con el perfil del monolito SM600 de la Figura 3.16 del Capítulo 3, pero desplazado a mayores temperaturas (~15 °C), donde las fases catalíticas y las concentraciones son las mismas, la diferencia únicamente está en el soporte. Este desplazamiento podría estar relacionado por la sustitución parcial de la sepiolita por el SiC, que presenta partículas más inertes y con menor superficie específica, por lo tanto el catalizador se depositaría en menor cantidad en esta fase, lo que produciría mayor proporción del hollín quemándose en contacto débil.



**Figura 4.8.** Perfiles de TPO para la combustión de hollín de los monolitos tipo panal de abeja con diferentes fases activas: Co,Ba,K y Co,Ce. Se indica la temperatura de máxima velocidad de combustión.

En el caso del monolito con Co,Ce, la actividad catalítica está intrínsecamente relacionada a la presencia del metal de transición, mientras que el cerio actúa como un elemento almacenador de oxígeno, que provee a la superficie átomos de oxígeno para la combustión de hollín. El monolito con la fase activa Co,Ba,K muestra un perfil de TPO corrido hacia mayores temperaturas con respecto al de Co,Ce, a pesar de que la concentración de cobalto en ambos sistemas es la misma. En este último el bario es agregado como trampa

de NOx a bajas temperaturas y luego el Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> formado reacciona con el hollín a elevadas temperaturas, favoreciendo así la combustión del mismo, siendo el rol del potasio el de favorecer el contacto entre el hollín y el catalizador. La menor actividad mostrada por el sistema Co,Ba,K en comparación con el de Co,Ce indica que el K pueden ser reemplazados por el Ce en la formulación catalítica, de manera de evitar el uso de este elemento, el cual se puede perder a altas temperaturas en presencia de agua [9], y así aumentar la vida útil del filtro y reducir la temperatura requerida para regenerar el filtro mediante combustión.

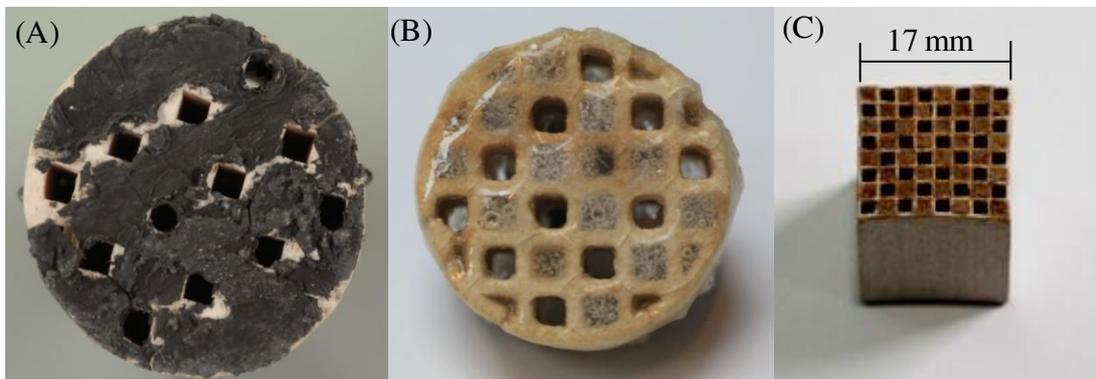
### **3.4. Filtros catalíticos tipo Wall-flow**

Mediante el tapado alternado de los canales de los monolitos se logra que un canal quede abierto en un extremo y cerrado en el otro y con esto se fuerza a pasar el flujo de gas a través de la pared porosa. De esta manera los monolitos tapados alternadamente actúan como filtros de partículas o incluso se pueden regenerar catalíticamente durante el funcionamiento del filtro si están presentes las fases activas, además de actuar como trampa de NOx.

#### **3.4.1. Tapado alternado de canales**

El material de sello debe ser impermeable, presentar buena adhesión a las paredes del monolito y bajo coeficiente de contracción como así también elevada resistencia mecánica y térmica luego de la calcinación. De las diferentes composiciones probadas, listadas en la Tabla 4.2, aquellas que produjeron el mejor sellado luego del fraguado y la calcinación a 600 °C son mostrados en la Figura 4.9. El sellador refractario para metales, produce una buena adhesión y resistencia, pero presenta una diferencia en el coeficiente de contracción que produce el quebrado de las paredes del monolito luego de la calcinación (Fig. 4.9 A). En el caso de la lana de cuarzo con vidrio líquido, la adhesión es buena, pero se forman burbujas

luego de la calcinación que aumentan la probabilidad de fracturas en el sello (Fig. 4.9 B). Finalmente el mortero refractario Weber produce un muy buen sellado luego de ser debidamente molido y tamizado y al mezclarlo con agua se forma una pasta con una consistencia adecuada para ser aplicada aún en canales pequeños. Luego de la calcinación, el sello formado presenta buena adherencia y resistencia, mientras que la contracción del material resulta despreciable (Fig. 4.9 C). Por lo tanto este material fue el más adecuado para sellar los monolitos y por esta razón fue el utilizado para desarrollar los filtros tipo wall-flow, es decir, monolitos tipo panal de abeja, con los canales tapados alternadamente.

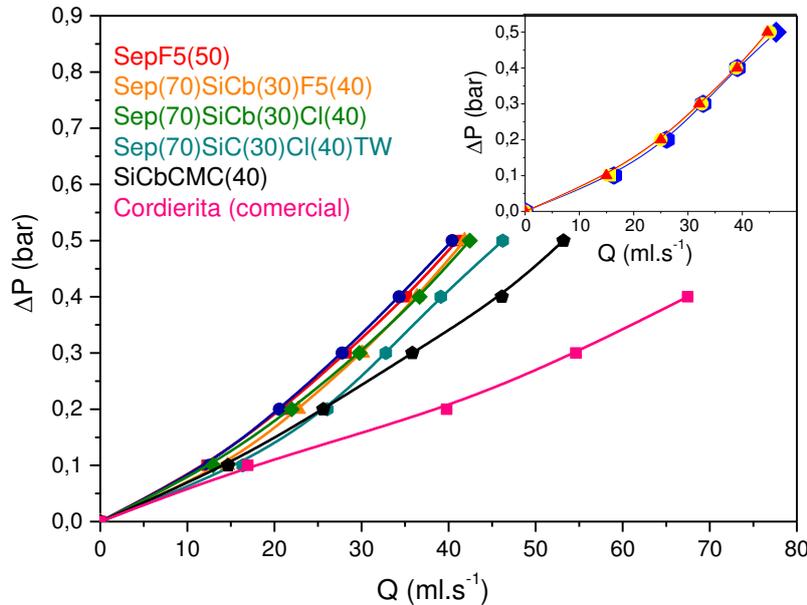


**Figura 4.9.** Imágenes de monolitos tipo panal de abeja con canales tapados alternadamente usando diferentes materiales selladores: (A) Sellador refractario para metales, (B) Lana de cuarzo con vidrio líquido y (C) Mortero refractario.

### 3.4.2. Permeación

La Figura 4.10 muestra las curvas de permeación de los filtros tipo wall-flow compuestos de sepiolita pura SepF5(50), carburo de silicio puro SiCbCMC(40) y mezclas de ambos: sepiolita + SiCb. Por un lado se ve que los valores experimentales se ajustan bien a la ecuación de Payri propuesta, también se ve que los monolitos de SiCb son más permeables, lo cual está asociado al tamaño de poros más grandes mientras que los de sepiolita son los filtros menos permeables. Esto demuestra que los poros más grandes favorecen la permeación, sin embargo disminuyen la eficiencia de filtrado. El agregado de 30 %p/p de SiCb a la sepiolita reduce la pérdida de carga usando F5 o Clarimex como AGP (Sep(70)SiCb(30)F5(40) y

Sep(70)SiCb(30)Cl(40)). Sin embargo, la permeación aumenta marcadamente cuando se disminuye el espesor de la pared del filtro del 1,0 a 0,47 mm (Sep(70)SiCb(30)Cl(40)TW donde TW se refiere a pared fina), ya que el valor del espesor de pared es un parámetro importante en el coeficiente cuadrático "b" de la ecuación de Payri (ec. 2.7).

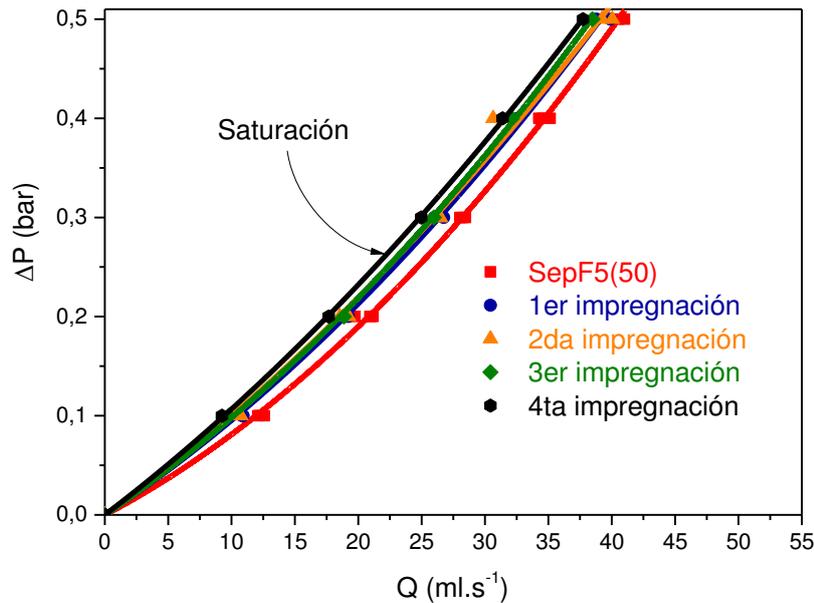


**Figura 4.10.** Curvas de permeación de diferentes monolitos tipo panel de abeja preparados, comparados con monolitos de SiCb y cordierita comercial. Gráfica insertada: (---♦---) Sep(70)SiCb(30)Cl(40)TW, (---▲---) Co,Ba,K/Sep(70)SiC(30)Cl(40)TW, (---●---) Co,Ce/Sep(70)SiCb(30)Cl(40)TW.

La gráfica insertada dentro de la Figura 4.10 muestra las medidas de permeación de los filtros tipo wall-flow con el catalizador incorporado, es decir, Sep(70)SiCb(30)Cl(40)TW impregnado con Co,Ba,K o Co,Ce. A pesar de que las fases activas se depositan preferentemente dentro de los poros, dicho efecto en los valores de permeación es despreciable.

Finalmente se estudió el efecto del agregado de hollín a los monolitos sobre la permeación (Figura 4.11). Para ello los filtros tipo wall-flow fueron impregnados con hollín en forma sucesiva utilizando el sistema descrito en el Capítulo 2, Sección 3.1, Figura 2.13.

Se puede observar en la Fig. 4.11 que al aumentar la carga de hollín hasta la saturación (llenado completo del canal con hollín) aumenta la pérdida de carga, como era de esperar, pero dicho aumento no es significativo. Esto remarca la importancia de que la permeabilidad en este tipo de filtros tipo wall-flow está determinada por la pérdida de carga del filtro cuando el mismo está funcionando en un caño de escape de un vehículo diesel.



**Figura 4.11.** Efecto de la carga de hollín en las curvas de permeación del filtro tipo wall-flow en base a SepF5(50). Impregnaciones sucesivas de hollín hasta la saturación.

### 3.5. Comparación de los filtros wall-flow desarrollados y un filtro comercial

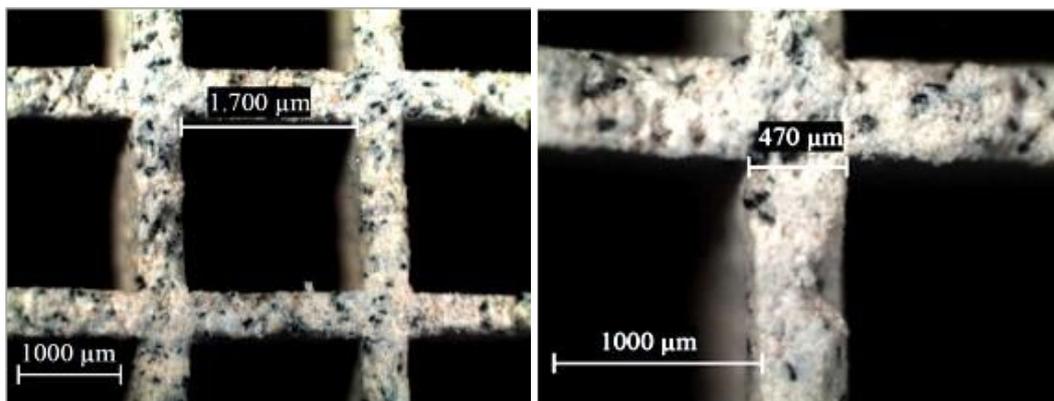
Se compararon las características geométricas, mecánicas y texturales de los filtros wall-flow desarrollados, con un filtro comercial de SiC similar. En la Tabla 4.7 se listan las características del filtro comercial y aquellas correspondientes a dos de los desarrollados en esta tesis: Sep(70)SiCb(30)Cl(40)TW y SiCbCMC(25)TW. El filtro comercial DPF presenta un valor de poros principal dentro del rango óptimo buscado para la función filtrante (11  $\mu\text{m}$ ) mientras que SiCbCMC(25)TW y Sep(70)SiCb(30)Cl(40)TW tienen poros principales mayores y menores, respectivamente. Sin embargo, la porosidad y la carga máxima de hollín son mayores, lo cual representa menor pérdida de carga y mayor capacidad de filtración. Por

otro lado, la resistencia mecánica del filtro con mezcla de soportes disminuye debido a la incorporación del 70 %p/p de sepiolita a la estructura del SiC, lo cual la vuelve más frágil.

**Tabla 4.7.** Especificaciones técnicas del DPF de SiC comercial y propiedades de los monolitos tipo wall-flow desarrollados.

Características	Monolito	SiC Comercial*	Sep(70)SiCb(30)Cl(40)TW	SiCbCMC(25) TW
Densidad de celda		200 cpsi	140 cpsi	140 cpsi
Tamaño de celda		1,2 mm	1,7 mm	1,7 mm
Espesor de pared		0,37 mm	0,47 mm	0.47 mm
Área superficial geométrica (GSA)		1,9 1/mm	1,44 1/mm	1,44 1/mm
Área frontal abierta		22,4 %	32 %	32 %
Diámetro de poro principal		11 $\mu\text{m}$	4 $\mu\text{m}$	60 $\mu\text{m}$
Porosidad		48 %	66 %	57 %
Límite de carga de hollín		8-10 g/L	9-12 g/L	10-12 g/L
Resistencia a la compresión		15 Mpa	5 Mpa	5 Mpa

\* Clean Diesel Ceramic (CDC) emission technology.



**Figura 4.12.** Fotografías de microscopio óptico de monolitos tipo panal de abeja con paredes finas para medición del tamaño de celdas y espesor de paredes (Sep(70)SiCb(30)Cl(40)TW).

En la Figura 4.12 se muestra una fotografía obtenida con microscopio óptico, en la cual se pueden apreciar las dimensiones de los canales y los espesores de las paredes de los monolitos de paredes delgadas.

#### 4. COROLARIOS

Se prepararon monolitos con mezclas de soportes, empleando un 70 %p/p de una arcilla natural, abundante y económica (sepiolita) y SiC, utilizado industrialmente en la construcción de filtros. Con el agregado de aditivos temporales se generaron macroporos. Mientras mayor es el tamaño de partícula o aglomerado de partículas del agente generador de poros (AGP) utilizado, se obtiene mayor tamaño de poros. Dentro de los AGP estudiados, el carbón activado Clarimex fue el más adecuado para la mezcla de soportes, siendo posible mejorar aún más la porosidad y el tamaño de poros usando partículas más grandes.

Para conformar los filtros tipo wall-flow, fue necesario buscar un material para tapar alternadamente los canales de los monolitos tipo panal de abeja. Los resultados indicaron que el mortero refractario, finamente molido y tamizado al mezclarlo con agua, forma un pasta fácil de aplicar. Luego de dos días de fraguado y posterior calcinación a 600 °C por dos horas, se formó un sello impermeable, bien adherido a las paredes del monolito y térmica y mecánicamente resistente.

La incorporación de las fases activas a la estructura del soporte se llevó a cabo de acuerdo con los resultados obtenidos en el Capítulo 3 de esta Tesis, donde se pudo concluir que la incorporación en forma sucesiva con calcinación a 600 °C por 2 horas luego de cada impregnación resultó el mejor método para obtener filtros catalíticos. El sistema con Co,Ce presentó los resultados más satisfactorios con respecto a la temperatura de máxima velocidad

de combustión de hollín, considerando el rango de temperatura con que salen los gases de escape de un motor diesel, esto es entre 300 y 450 °C.

Las medidas de permeación mostraron que a pesar de que no se pudo alcanzar el desempeño de un monolito comercial, los filtros monolíticos catalíticos tipo wall-flow presentaron características muy similares a los filtros de partículas comerciales, a pesar de tener un 70 %p/p de una arcilla natural en su composición. Resta aumentar el tamaño de poros con el objetivo de alcanzar el desempeño de los catalizadores comerciales, lo cual puede lograrse utilizando un carbón activado con tamaño de partícula más grande, que a su vez mejoraría la permeación.

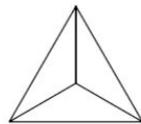
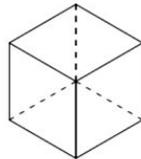
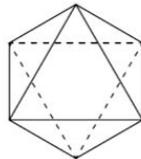
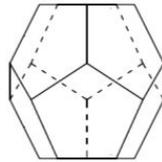
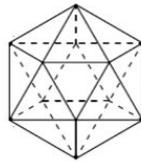
#### 4. REFERENCIAS

- [1] F.E. Tuler, R. Portela, P. Ávila, E.D. Banús, E.E. Miró, V.G. Milt, *Appl. Catal. A: General* 498 (2015) 41-53.
- [2] V.G. Milt, E.D. Banús, E.E. Miró, M. Yates, J.C. Martín, S.B. Rasmussen, P. Ávila, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 530-538.
- [3] Leticia E. Gómez, Inés S. Tiscornia, Alicia V. Boix, Eduardo E. Miró. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 14812 - 14819.
- [4] Merkel GA, Tao T. United States Patent Application Publication, US2007/0107397 A1.
- [5] S. Choi, K. C. Oh, C.B. Lee, *Energy*, en prensa.
- [6] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla. *Appl Catal B: Environmental* 132-133 (2013) 479- 486.
- [7] M.A. Peralta, B.S. Sánchez, M.A. Ulla, C.A. Querini. *Appl Catal A: General* 393 (2011) 184-188.

[8] E.D. Banus, V.G. Milt, E.E. Miro, M.A. Ulla. Appl. Catal. A: General 362 (2009) 129-138.

[9] M.A. Peralta, V.G. Milt, L.M. Cornaglia, C.A. Querini. J. Catal. 242 (2006) 118-130.

# Capítulo 5



# **Papeles cerámicos como estructuras flexibles para el desarrollo de nuevos catalizadores para la combustión de hollín diesel.**

## **1. INTRODUCCIÓN**

En los Capítulos 3 y 4 se abordó el desarrollo de filtros cerámicos catalíticos tipo wall-flow basados en una arcilla natural, sepiolita, y se estudió el agregado de SiC con el objeto de regular la porosidad de la estructura y mejorar la resistencia mecánica. Como una alternativa atractiva se propone en este Capítulo el estudio de un sustrato flexible, que le permita al elemento filtrante la capacidad de adaptarse a diferentes carcasas y geometrías, aumentando la versatilidad del filtro. La estructura tipo papel, compuesta por una red tridimensional de fibras interconectadas, provee un entorno de reacción benéfico, el cual favorece la difusión de los gases a través del lecho filtrante catalítico [1]. Los papeles cerámicos se prepararon por el método dual de fabricación de papel, reemplazando parcialmente las fibras celulósicas por fibras cerámicas, resistentes a elevadas temperaturas. El mismo implica el agregado de polielectrolitos (uno catiónico y otro aniónico) de modo de favorecer la retención de las fibras durante el proceso de formación. La calcinación a elevada temperatura de las matas fibrosas así obtenidas elimina las fibras celulósicas por lo que se requiere del agregado de un elemento que actúe como ligante de las fibras cerámicas. En esta tesis se estudió el agregado de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  como ligante de las fibras cerámicas (binder).

La adición de los componentes activos para la oxidación del hollín diesel puede realizarse durante la preparación de los papeles cerámicos o bien los mismos se pueden

incorporar a los papeles cerámicos ya conformados. En esta tesis se optó por la segunda alternativa en función de resultados previos del grupo que demostraron una muy baja capacidad de retención de partículas de catalizador cuando se intentó incorporar el mismo durante la etapa de conformación de los papeles.

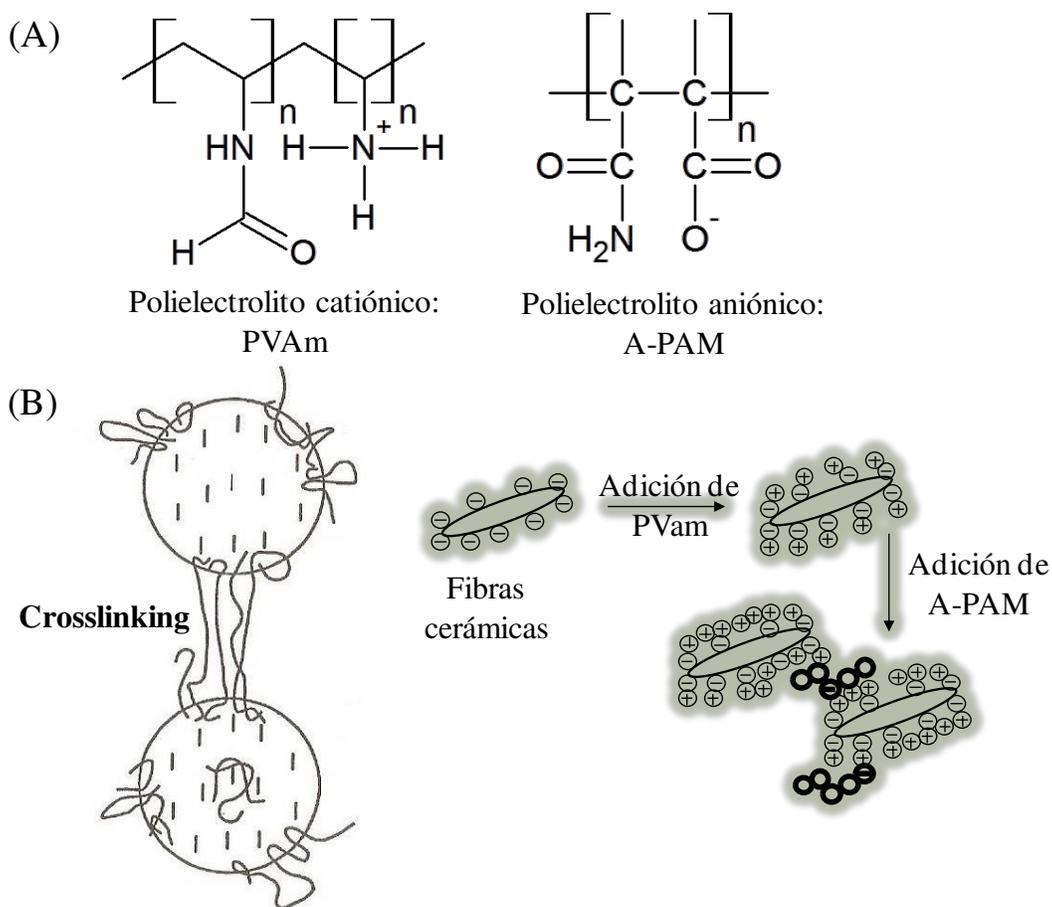
Se ha estudiado también la adición de  $\text{KNO}_3$  a los papeles cerámicos [2] y se ha encontrado que la actividad catalítica de este sistema fue buena (temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín =  $395\text{ }^\circ\text{C}$ ). Pero a pesar de que el agregado del potasio mejora notablemente el contacto entre el hollín y el catalizador debido a su capacidad de moverse en la superficie, y con ello la actividad catalítica, el mismo se volatiliza a altas temperaturas y se pierde con el tiempo de uso. Por otro lado, estudios del sistema  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CeO}_2$  para la combustión de hollín [3-5] reportan una temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín cercana a los  $500\text{ }^\circ\text{C}$  para una mezcla  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (20 % molar) -  $\text{CeO}_2$ , trabajando con una relación 1/20 hollín/catalizador, con una mezcla en contacto débil y una concentración de oxígeno en la corriente de alimentación del 15% [4]. En esta línea en el grupo se ha estudiado el comportamiento de catalizadores de Co,Ce para la reacción COPROX [6]. La actividad catalítica para la combustión de hollín de estos catalizadores estructurados fue mayor que la correspondiente a los catalizadores en polvo para una mezcla hollín/catalizador débil y ligeramente menor a la actividad correspondiente al catalizador en polvo en contacto íntimo con el hollín. Por esta razón y considerando los resultados catalíticos anteriormente presentados y discutidos en esta tesis (Capítulos 3 y 4) y trabajos previos del grupo, los óxidos de cobalto y cerio se han seleccionado como componentes activos para la regeneración del filtro basado en fibras cerámicas.

El cobalto fue incorporado como fase activa mediante la impregnación de los discos de papel cerámico por goteo de una solución con la sal precursora:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Se incorporaron nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  durante la preparación de los papeles cerámicos, las cuales al adherirse a las fibras por cargas electrostáticas que cumplen la función de ligante, mejorando las propiedades mecánicas. De igual forma también se agregó Ce por goteo a partir de una solución de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . El sistema así desarrollado fue ensayado para la combustión de hollín diesel mediante la técnica de Oxidación a Temperatura Programada (TPO), llevada a cabo en condiciones de laboratorio en forma similar a lo descrito en los Capítulos 3 y 4.

## **2. EXPERIMENTAL: Preparación de papeles cerámicos**

El método de preparación del papel cerámico se basa en un procedimiento similar al utilizado en la producción convencional de papel a partir de fibras de celulósicas. Las fibras cerámicas (50 % p/p de  $\text{SiO}_2$ , 48 % p/p de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 2 % p/p de impurezas), son obtenidas a partir de una mata cerámica CARBO y purificadas mediante elutriación. El procedimiento de fabricación del papel cerámico consiste en dispersar las fibras cerámicas en un medio acuoso al que se añade un aglutinante (nanopartículas comerciales de  $\text{CeO}_2$ , NYACOL) para dar resistencia mecánica al papel cerámico final. También se necesitan fibras celulósicas con el fin de formar correctamente la matriz del papel debido a que tienen una longitud media de alrededor de 3000  $\mu\text{m}$ , más largas que las de cerámica, de alrededor de 660  $\mu\text{m}$  de longitud. La longitud y la forma de cinta de las fibras celulósicas ayudan a retener las fibras cerámicas durante la etapa de formación. Las fibras celulósicas se obtienen por repulpado de papel industrial producido a partir de madera virgen blanda Kraft

ligeramente refinada. El método requiere la adición de polielectrolitos catiónicos y aniónicos con el fin de formar una doble capa sobre las fibras cerámicas y partículas suspendidas para favorecer la formación de la estructura del papel cerámico. El polímero catiónico utilizado fue polivinil amina (PVAm) (Luredur PR 8095) de BASF y el polímero aniónico poliácridamida (A-PAM) de AQUATEC. En la Figura 5.1 se muestran las fórmulas químicas y un gráfico esquemático del comportamiento de los polielectrolitos utilizados.



**Figura 5.1.** Fórmulas moleculares (A) y esquema del comportamiento de los polielectrolitos en suspensión acuosa. (B) Izquierda, crosslinking de partículas mediante polielectrolitos y derecha: esquema de atracción de partículas, acción de las capas de polielectrolitos.

Los papeles cerámicos catalíticos se prepararon en dos etapas: en la primera se conformaron los papeles cerámicos y luego, una vez preparados y calcinados los mismos, se impregnaron con soluciones de sales precursoras de los catalizadores. En el primer paso, se parte de una solución de 1000 ml de NaCl 0,01 N bajo agitación continua en un recipiente. Se incorporan los diferentes componentes cada 3 minutos bajo agitación constante y moderada (66 ml de polielectrolito catiónico (9,06 g/L), 10 g de fibras cerámicas, suspensión coloidal de CeO<sub>2</sub> en diferentes porcentajes con respecto a la cantidad de fibras cerámicas - 10 o 20% p/p como CeO<sub>2</sub> - 42 ml de polielectrolito aniónico (0,4 g/L) y finalmente 1,5 g de fibras celulósicas). Con esta suspensión se estructuró un papel mediante el método estándar SCAN (SCAN-C 26:76 y SCAN-M 5:76), prensando a una presión superior a la establecida por las normas antes mencionadas para la preparación de papeles celulósicos (37,5 kPa). El papel obtenido (16,5 cm de diámetro) se secó bajo atmósfera controlada (23 °C, 50% HR) durante 24 h y finalmente se calcinó en aire estanco a 600 °C durante 2 h.

El segundo paso corresponde a la incorporación de los ingredientes catalíticos por impregnación de los discos de papel cerámico con soluciones de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y/o Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ambas de concentración 0,25 M. Aunque el Ce ya se encuentra presente en la formulación como aglutinante, se ha encontrado que la adición de la sal de Ce fue beneficiosa para mejorar la actividad catalítica. La suma total de cerio agregada tanto de la suspensión de CeO<sub>2</sub> Nyacol como de la solución de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> se mantuvo constante en aproximadamente 30 % p/p de cerio atómico. El papel calcinado se impregnó uniformemente por goteo de la solución con el componente deseado y luego se calcinó de nuevo a 600 °C durante 2 h. En el caso de los papeles que contienen tanto cobalto como cerio, cada uno de estos elementos

se incorporó por separado por impregnación, primero el Ce y luego el Co, como se describió anteriormente, con una etapa de calcinación después de cada impregnación. Al incorporar el cerio y el cobalto separadamente, el cobalto se agregó en una segunda etapa a fin de mantener tanto como sea posible este metal de transición en la parte superior de las fibras cerámicas. La Tabla 5.1 resume la nomenclatura adoptada para designar los diferentes papeles cerámicos, así como el contenido de cerio y cobalto de cada uno.

**Tabla 5.1.** Composición de los papeles cerámicos catalíticos.

Nomenclatura <sup>a,b</sup>	Contenido de CeO <sub>2</sub> (% p/p) <sup>c</sup>	Contenido de Ce (% p/p) <sup>c</sup>	Contenido de Co (% p/p) <sup>d</sup>	Co/(Co+Ce) (% mol)
10Ce-600	10	8,1	-	-
10Ce-Ce-600	41,7	33,8	-	-
10Ce-Co-600	10	8,1	9,6	32,1
10Ce-Ce-Co-600	43,1	34,9	8,9	24,9
10Ce-Co-900	10	8,1	9,6	32,1
10Ce-Ce-Co-900	43,1	34,9	8,9	24,9
20Ce-600	20	16,3	-	-
20Ce-Ce-600	35,3	28,6	-	-
20Ce-Co-600	20	16,3	6,0	26,8
20Ce-Ce-Co-600	34,8	28,2	7,8	27,6
20Ce-Co-900	20	28,6	6,0	26,8
20Ce-Ce-Co-900	34,8	28,2	7,8	27,6

<sup>a</sup> El número del comienzo indica el % p/p de CeO<sub>2</sub> coloidal usado en la preparación, mientras que el número del final indica la temperatura de calcinación, en °C.

<sup>b</sup> Los símbolos entre guiones indican el agregado de nitrato de cobalto y/o cerio mediante impregnación sobre el papel que contiene Ce Nyacol como ligante.

<sup>c</sup> La cantidad de cerio incorporada por impregnación fue calculada por diferencia de peso entre el papel calcinado y el papel impregnado luego de la calcinación. La cantidad total de cerio cargado sobre el papel cerámico que se reporta en esta columna está referida a

la masa de fibra cerámica y es el resultado del Ce incorporado como ligante más el Ce impregnado a partir de su nitrato correspondiente.

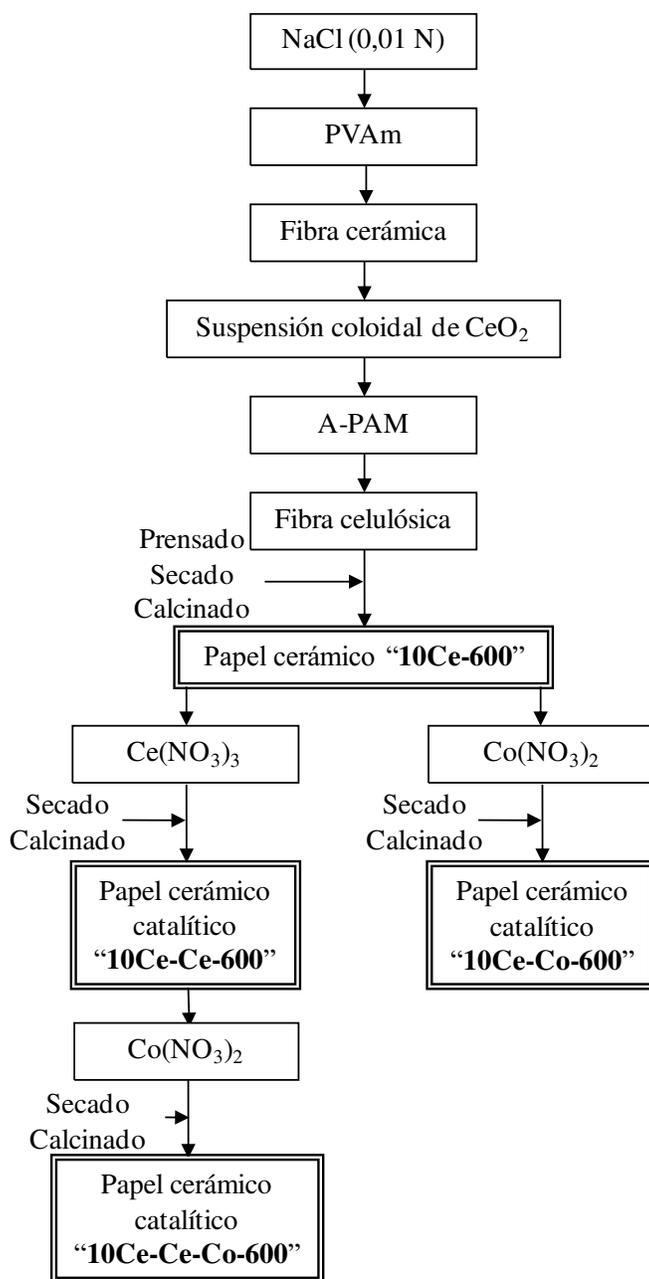
<sup>d</sup> La cantidad de cobalto incorporada por impregnación fue calculada por diferencia de peso entre el papel calcinado y el papel impregnado luego de la calcinación asumiendo que se forma  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La cantidad total de cobalto cargado sobre el papel cerámico que se reporta en esta columna está referido a la masa de fibra cerámica.



**Figura 5.2.** Fotografías de los equipos utilizados en la fabricación de papeles cerámicos. (A) Mezcladora, (B), (C), (D) formadora, (E) prensa y (F) cámara de secado.

Las fotografías presentadas en la Figura 5.2 muestran los equipos utilizados para la preparación de los papeles cerámicos (ITC, FIQ - UNL) en colaboración con el Profesor Miguel Zanuttini, Director del ITC. En la Fig. 5.2 A se muestra el agitador, donde se

incorporan los diferentes compuestos, que a través de agitación constante y moderada se mantienen suspendidos y en las Figs. 5.2 B - D la máquina formadora antes y después de agregar la suspensión. La Fig. 5.2 E muestra la prensa y en la Fig. 5.2 F aparecen los dispositivos para secar los papeles cerámicos a temperatura y humedad relativa constante.



**Figura 5.3.** Síntesis de papeles cerámicos catalíticos. Etapas del proceso de preparación (ejemplo para papeles con 10 % p/p CeO<sub>2</sub> y calcinados a 600 °C).

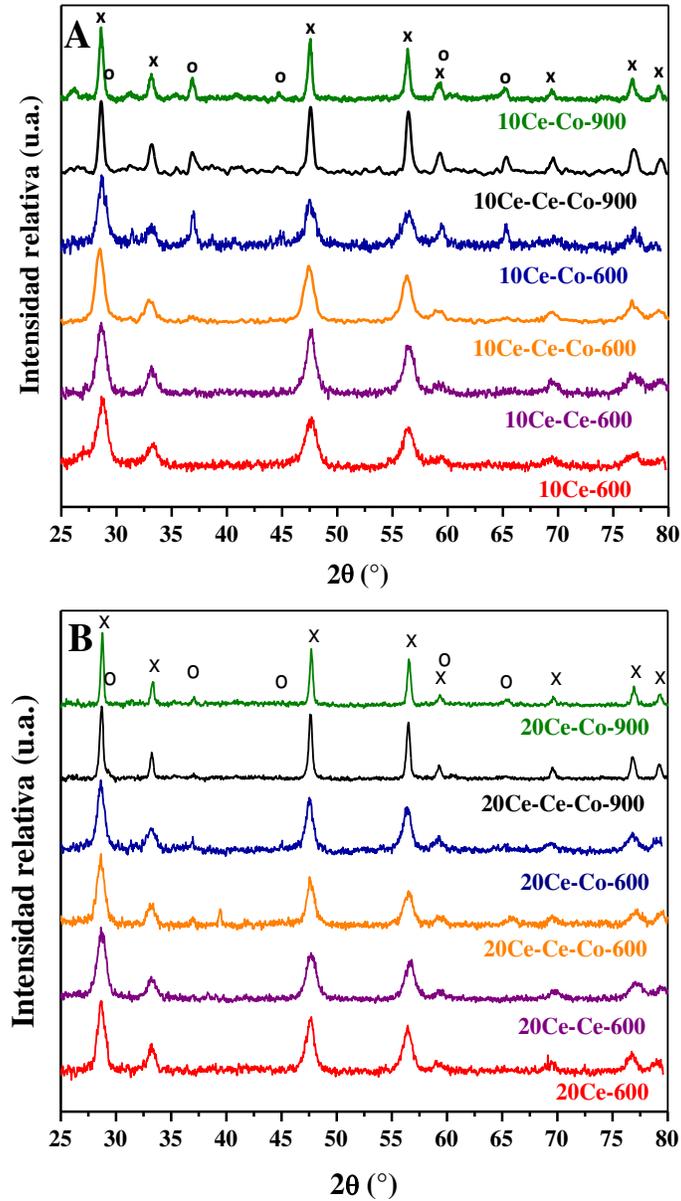
En la Figura 5.3 se muestra un diagrama con la secuencia de síntesis de los diferentes papeles preparados. Con el fin de estudiar la estabilidad térmica de estos papeles cerámicos catalíticos algunos de ellos fueron tratados a 900 °C durante 2 h.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización

##### 3.1.1. Difracción de rayos X

En la Figura 5.4 A y B se muestran los patrones de difracción de rayos X de los diferentes papeles preparados. A pesar de que fueron calcinados a 600 °C, no se observan señales pertenecientes a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ni a  $\text{SiO}_2$ , lo que indica la baja cristalinidad de las fibras cerámicas utilizadas. Las señales observadas para 10Ce-600 (a  $2\theta = 28,6^\circ, 33,1^\circ, 47,5^\circ, 56,4^\circ$  y  $59,1^\circ$ ) corresponden a la estructura de tipo cúbica de la fluorita de  $\text{CeO}_2$  (JCPDS# 34-394). Lo mismo se observa para 10Ce-Ce-600. La adición de cobalto a estas muestras (10Ce-Co-600 y 10Ce-Ce-Co-600) provoca la aparición de picos en  $2\theta = 31,3^\circ, 36,9^\circ, 44,8^\circ, 65,3^\circ$  y  $59,4^\circ$ , que corresponden a la estructura tipo espinela del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS# 42-1467). Aunque ambas muestras (10Ce-Co-600 y 10Ce-Ce-Co-600) contienen aproximadamente el mismo contenido de cobalto, cerca del 9 % p/p, la diferencia en las intensidades relativas entre estas señales se atribuye a los diferentes contenidos Ce de estas muestras y al hecho de que las señales en la Fig. 5.4 son valores relativos a la señal más intensa del  $\text{CeO}_2$  (a  $2\theta = 28,6^\circ$ ).



**Figura 5.4.** Patrones de difracción de rayos X (DRX) de papeles cerámicos catalíticos con diferentes contenidos de  $\text{CeO}_2$  coloidal como ligante: (A) 10 %p/p y (B) 20 %p/p.  
**x:**  $\text{CeO}_2$ ; **o:**  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Por otro lado, Liu et al. [3] y Wang et al. [7] estudiaron los parámetros de red de la muestra  $\text{Co}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_y$  por refinamiento Rietveld y se encontró que el cobalto puede introducirse en el estructura cristalina del  $\text{CeO}_2$  hasta un contenido de 5% molar calculado como  $(100 \cdot n_{\text{Co}} / (n_{\text{Co}} + n_{\text{Ce}}))$ . Por lo tanto, con cargas bajas de Co, se forma una solución

sólida de cerio-cobalto, mientras que con cargas mayores se produce la segregación y cristalización del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En los papeles cerámicos catalíticos, tanto para 10Ce-Co-600 como para 10Ce-Ce-Co-600 se excede la cantidad de cobalto (5 % molar), de modo que se forma la solución sólida y el exceso de Co queda como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Como se indicó anteriormente, las intensidades relativamente inferiores de los picos observados para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en 10Ce-Ce-Co-600 podrían estar relacionados con la mayor cantidad de Ce en esta muestra (34,9 % p/p), en comparación con 10Ce-Co-600 (8,1 % p/p), donde el primero tendría mayor capacidad para incorporar el cobalto en su estructura a través de la formación de la solución sólida de cobalto-cerio, de modo que las señales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en el patrón de DRX correspondiente son más pequeñas. Además, esta baja intensidad de los picos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  podría atribuirse a una alta dispersión de la espinela de cobalto sobre la capa de nanopartículas de Ce.

Cuando se calcina a 900 °C, las fases cristalinas son las mismas que las observadas para las muestras calcinadas a 600 °C, aunque aumenta la cristalinidad, como puede verse analizando el ancho a la altura media de los picos de difracción de rayos X.

Como se mencionara más arriba, se prepararon papeles cerámicos catalíticos agregando mayor cantidad de  $\text{CeO}_2$  coloidal (20 %p/p  $\text{CeO}_2$ ), aunque manteniendo aproximadamente constante el contenido total de cerio incorporado en el papel (Ce proveniente de la suspensión de Nyacol y Ce incorporado a partir de la solución de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ). Los contenidos de cerio totales para 10Ce-Ce-Co-600 y 20Ce-Ce-Co-600 fueron 28,2 %p/p y 34,9 % p/p, respectivamente y esta pequeña diferencia no originó cambios significativos en los difractogramas correspondientes.

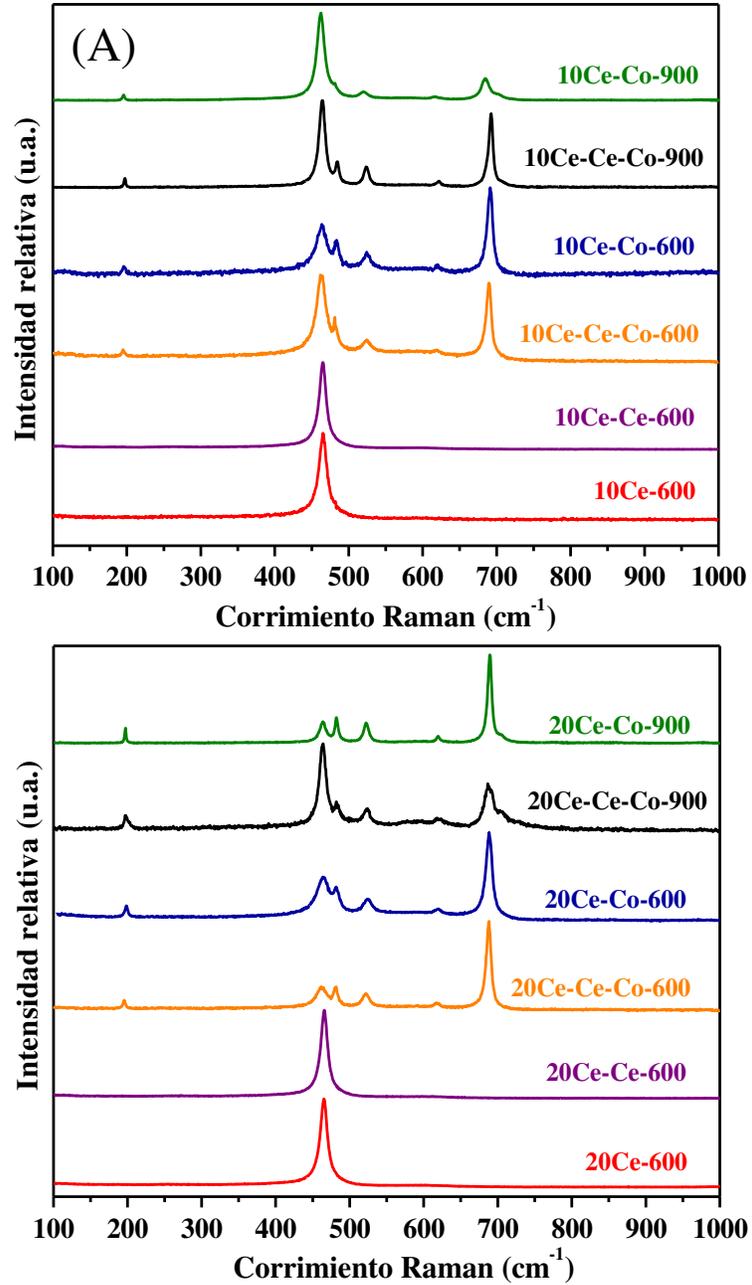
### 3.1.2. Espectroscopia Laser Raman

El espectro Raman de 10Ce-600 muestra el pico característico de  $\text{CeO}_2$  en  $465 \text{ cm}^{-1}$ . La adición de cerio a partir del correspondiente nitrato (10Ce-Ce-600) no modificó el espectro Raman (Figura 5.5 A). Después de la adición de cobalto (10Ce-Co-600 y 10Ce-Ce-Co-600), además de la señal de  $\text{CeO}_2$ , se observaron los picos correspondientes a la espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a 193, 482, 524, 612 y  $688 \text{ cm}^{-1}$  [8], en acuerdo con los resultados de DRX. Sin embargo, la intensidad de los picos del  $\text{CeO}_2$  fue menor para 10Ce-Co-600, lo que puede ser atribuido a la deformación de la estructura cúbica de la fluorita de  $\text{CeO}_2$  debido a la presencia de iones cobalto de valencia inferior a  $\text{Ce}^{+4}$ , disminuyendo así la intensidad del pico a  $465 \text{ cm}^{-1}$  [3]. Como el contenido de cerio en 10Ce-Co-600 es significativamente menor al de 10Ce-Ce-Co-600 y el contenido de cobalto es casi el mismo (Tabla 5.1), la cantidad de cobalto que puede ser introducido en la estructura fluorita de  $\text{CeO}_2$  es la misma para ambas muestras, por lo que queda más  $\text{CeO}_2$  libre en la muestra 10Ce-Ce-Co-600, lo que se manifiesta en una señal más intensa a  $465 \text{ cm}^{-1}$ .

La calcinación a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  no modifica las especies observadas por Raman. Es importante destacar la ausencia de la señal a  $753 \text{ cm}^{-1}$ , asociada con la espinela de cobalto y aluminio ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), lo que indica que aún calcinando a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  no se produce la interacción entre las especies de cobalto y las fibras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En este sentido, las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  incorporadas como ligante impedirían esta interacción.

Tampoco se observa la interacción del Co con la fase de  $\text{SiO}_2$  (como se vio en el Capítulo 3 en los catalizadores basados en sepiolita), esto es, no aparecen ni por DRX ni por Raman señales correspondientes a  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  o  $\text{CoSiO}_3$ .

No se encontraron diferencias significativas entre las muestras que contienen 10 o 20 % p/p de CeO<sub>2</sub> coloidal (Figura 5.5 A y B).

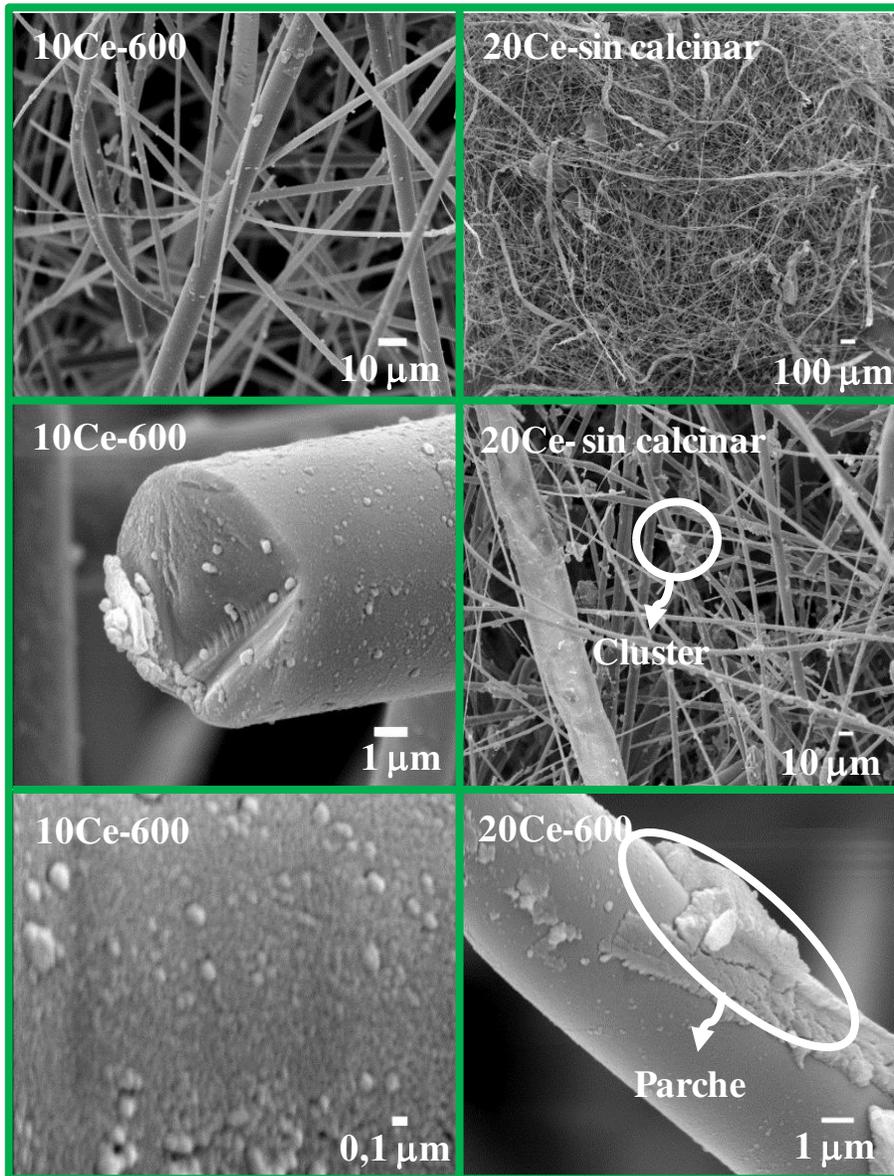


**Figura 5.5.** Espectros Raman de papeles cerámicos con CeO<sub>2</sub> coloidal como ligante. (A) 10 % p/p CeO<sub>2</sub> y (B) 20 % p/p CeO<sub>2</sub>.

### 3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

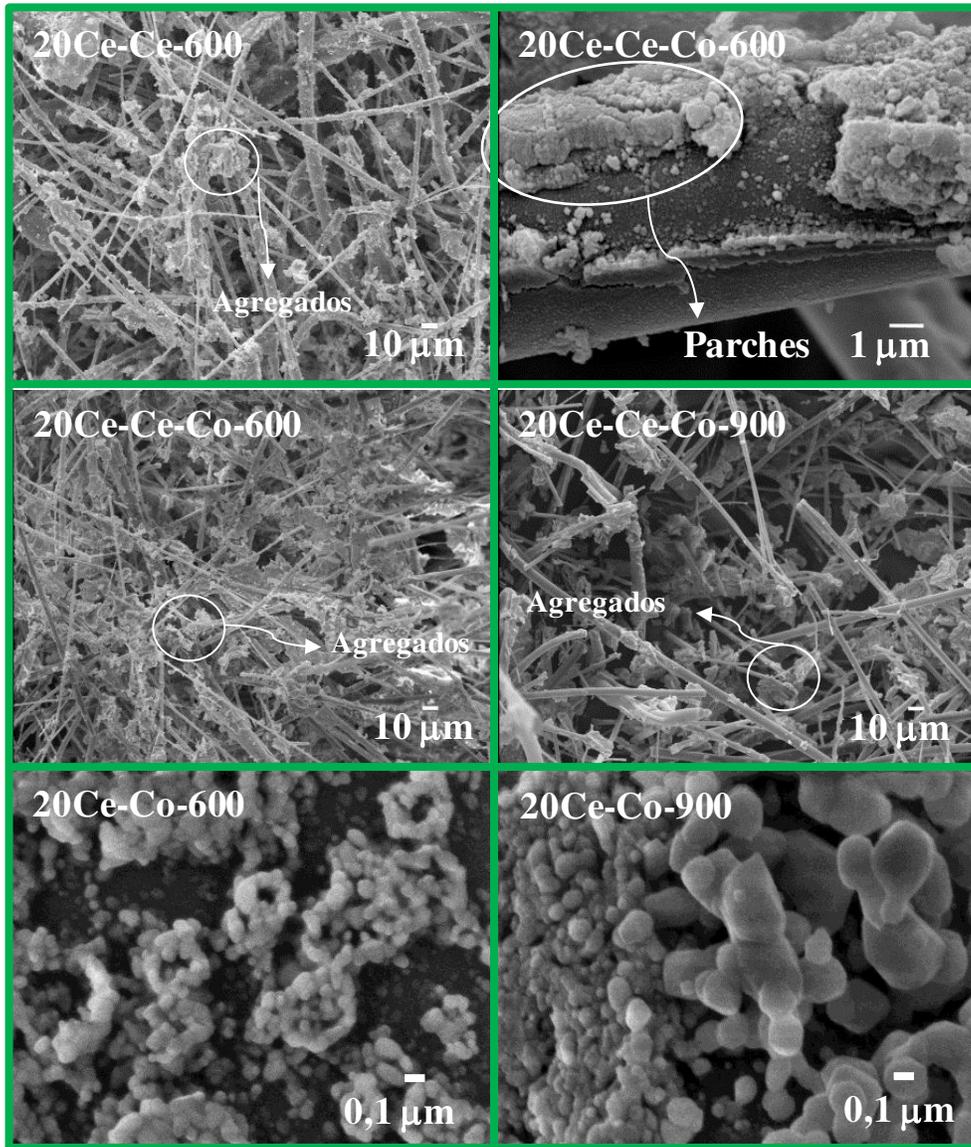
La Figura 5.6 muestra la morfología de los papeles cerámicos que contienen sólo Ce como ligante, es decir, antes de la impregnación de compuestos activos y tanto antes como después de la calcinación. Para la muestra 10Ce-600, se ve una mata abierta compuesta de fibras cerámicas en la imagen de vista general. Un detalle de una fibra muestra cómo el Ce como ligante la cubre completamente y en un aumento de la imagen puede verse que las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , son en promedio, de aproximadamente 60 nm de diámetro. En la parte inferior de la Figura 5.6 se muestran micrografías correspondientes a los papeles que contienen 20 % de  $\text{CeO}_2$ , donde la primera imagen muestra la mata fibrosa de fibras cerámicas y celulósicas. Estas fibras celulósicas que se observan en el papel cerámico antes de la calcinación (20Ce) contribuyen a la formación de la red de fibras y favorecen la retención de las partículas durante el proceso de fabricación de papel. Una vista más cercana, muestra la forma de cinta de las fibras celulósicas de aproximadamente 6  $\mu\text{m}$  de ancho y 3 mm de longitud (este último valor fue determinado utilizando un microscopio óptico [9]). También puede verse que las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  cubren completamente las fibras cerámicas y además forman parches más grandes sobre esta monocapa. Por otra parte, puede verse cómo las nanopartículas se acumulan en el cruce de las fibras debido a fuerzas tensoactivas que ayudan a unir las mismas [10]. Después de la calcinación (20Ce-600), aparecen las fibras cubiertas por una capa de nanopartículas, como en el caso de 10Ce-600, pero para 20Ce-600, aparece una mayor cantidad de aglomerados de  $\text{CeO}_2$  y de mayor tamaño. Es importante señalar que la estructura abierta que se obtiene, observando las micrografías de SEM después de la calcinación de los papeles cerámicos, es deseable

para aplicaciones en filtrado de hollín de diesel ya que la baja caída de presión es una variable importante a considerar para efectos prácticos (diseño de filtros diesel, DPF). Además, la porosidad de la estructura del papel se puede optimizar mediante cambios en el procedimiento de preparación, con el fin de mejorar la eficiencia de filtración.



**Figura 5.6.** Micrografías SEM: Morfología de papeles cerámicos con  $\text{CeO}_2$  coloidal como ligante con 10 y 20 % p/p, calcinados a 600 °C y sin calcinar.

La idea de la incorporación de 10 y 20 % p/p de la suspensión de CeO<sub>2</sub> Nyacol fue estudiar el efecto del contenido de ligante tanto en la morfología de los papeles como en su resistencia y flexibilidad. Las imágenes de SEM indicaron que con el 10 % fue suficiente para cubrir completamente todas las fibras cerámicas.



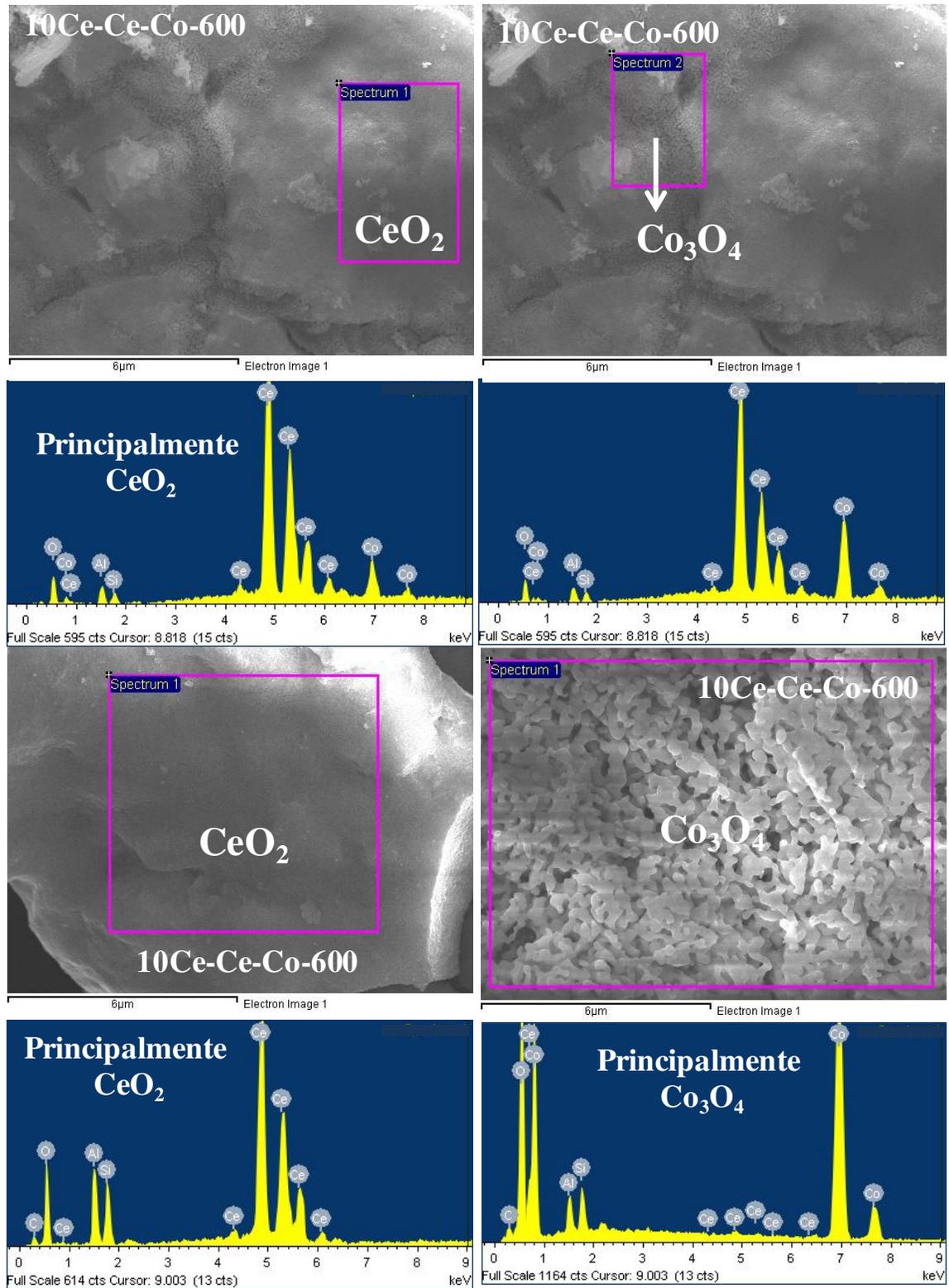
**Figura 5.7.** Efecto del agregado de los componentes catalíticos y de la temperatura de calcinación en la morfología de los papeles cerámicos.

Después de la incorporación de los compuestos catalíticos se observó un cambio notable en la morfología de los papeles (Figura 5.7). Para 20Ce-Ce-600, además de los parches formados por el ligante ( $\text{CeO}_2$ ), aparecen agregados (aglomerados) de  $\text{CeO}_2$  distribuidos a lo largo de la estructura del papel cerámico. El tamaño de estas agrupaciones de  $\text{CeO}_2$  varía entre 5 y 30  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Cuando también se añade el cobalto (20Ce-Ce-Co-600), aparece una mayor cantidad de material (como  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) cristalizada entre las fibras cerámicas.

Una vista más cercana de 20Ce-Ce-Co-600 muestra las fibras cerámicas completamente cubiertas de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , y además parches de óxidos ( $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de espesor; resulta difícil distinguir entre partículas  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tanto por SEM como por EDX. Esta última técnica permitió determinar que el  $\text{CeO}_2$  y el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se encuentran distribuidos heterogéneamente.

La calcinación a 900 °C da lugar a una estructura más abierta. Además, la comparación entre 20Ce-Co-600 y 20Ce-Co-900 muestra que el tamaño de los cristales de óxidos se incrementa de ~60 nm a 100-150 nm aproximadamente cuando la temperatura de calcinación aumenta de 600 a 900 °C.

En la Figura 5.8 se muestran resultados de micro análisis químico (EDX), donde se presentan imágenes en las que se distinguen morfologías diferentes de la superficie y el correspondiente análisis en cada zona. Además se muestran las mismas zonas magnificadas donde se realizó un análisis químico puntual de cada una, con lo que se concluye que las partículas más redondeadas corresponden a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que sinterizan preferentemente cuando aumenta la temperatura de calcinación lo que disminuye el área expuesta del cobalto, y como se verá más adelante afecta la actividad catalítica del papel cerámico.



**Figura 5.8.** Microanálisis químico de papeles cerámicos catalíticos. Identificación de las fases  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de acuerdo a diferentes morfologías de la superficie.

### 3.2. Evaluación catalítica

#### 3.2.1. Actividad

En las Tablas 5.2 y 5.3 se resumen los resultados de los experimentos de evaluación catalítica en la combustión de hollín diesel utilizando diferentes papeles cerámicos catalíticos. La Tabla 5.2 muestra los resultados para los papeles calcinados a 600 °C y la Tabla 5.3 muestra los de los papeles calcinados a 900 °C. Se reportan las temperaturas a las cuales el 10% ( $T_{10}$ ), 50% ( $T_{50}$ ) y 90% ( $T_{90}$ ) del hollín se quema, ya sea en presencia de NO + O<sub>2</sub> u O<sub>2</sub>, diluidos en He.

**Tabla 5.2.** Resumen de resultados de TPO para la combustión de hollín diesel usando papeles cerámicos catalíticos con 10% y 20% de CeO<sub>2</sub> (NYACOL) calcinados a 600°C.

Papeles cerámicos	NO + O <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>		
	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)
<b>10Ce-600</b>	334	444	491	427	517	560
<b>10Ce-Ce-600</b>	303	422	462	391	483	530
<b>10Ce-Co-600</b>	303	396	442	334	459	504
<b>10Ce-Ce-Co-600</b>	303	376	421	380	466	517
<b>20Ce-600</b>	319	433	485	437	519	560
<b>20Ce-Ce-60</b>	335	424	467	380	479	529
<b>20Ce-Co-600</b>	299	395	454	385	491	542
<b>20Ce-Ce-Co-600</b>	295	391	434	356	456	509

Las nanopartículas de Ce le confieren al papel cerámico una actividad moderada para la combustión de hollín, ya que  $T_{50}$  es de aproximadamente 440 °C cuando se alimenta NO + O<sub>2</sub>. La adición de Ce como Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 10Ce-600 (10Ce-Ce-600) disminuye la temperatura necesaria para lograr 50 y 90 % de conversión de hollín tanto en corriente de

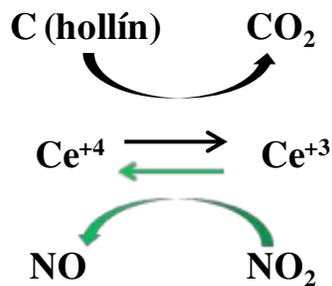
O<sub>2</sub> como en NO + O<sub>2</sub> (Tabla 5.2). De acuerdo con los resultados de preparación (Tabla 5.1) y micrografías SEM (Figs. 5.6 y 5.7), el CeO<sub>2</sub> Nyacol cubre completamente las fibras y se acumula sobre ellas como parches, mientras que después de la calcinación, la adición de Ce a partir del correspondiente nitrato forma aglomerados oxídicos. Probablemente la mayor actividad de la muestra 10Ce-Ce-600 en comparación con la de 10Ce-600 se debe al mayor contenido de Ce (~30 % p/p Ce vs. ~10 % p/p Ce, respectivamente).

**Tabla 5.3.** Experimentos de desactivación térmica usando papeles cerámicos catalíticos con 10 % y 20 % de CeO<sub>2</sub> (NYACOL) calcinados a 900°C.

Papeles cerámicos	NO + O <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>		
	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)
<b>10Ce-Ce-Co-900</b>	334	422	488	417	526	571
<b>10Ce-Co-900</b>	365	470	529	420	521	570
<b>20Ce-Ce-Co-900</b>	345	438	495	438	513	569
<b>20Ce-Co-900</b>	371	488	540	388	523	562

La adición de Co provoca un aumento notable en la actividad catalítica, tanto en presencia de NO + O<sub>2</sub> como en O<sub>2</sub>. Especialmente para 10Ce-Ce-Co-600 cuando se alimenta NO + O<sub>2</sub>, la T<sub>50</sub> fue 376 °C y T<sub>90</sub> 421 °C. Teniendo en cuenta que la temperatura de los gases de escape de los vehículos diesel varía entre 300 y 450 °C, el sistema 10Ce-Ce-Co-600 aparece como un buen catalizador para la regeneración del filtro diesel. Para los papeles cerámicos únicamente impregnados con cobalto, la tendencia es la misma. Comparando 10Ce-Ce-Co-600 y 10Ce-Co-600, el primero es más activo hacia la combustión del hollín cuando la alimentación es NO + O<sub>2</sub>, incluso a pesar de tener un contenido de cobalto ligeramente inferior. Esto podría estar relacionado a su alto contenido

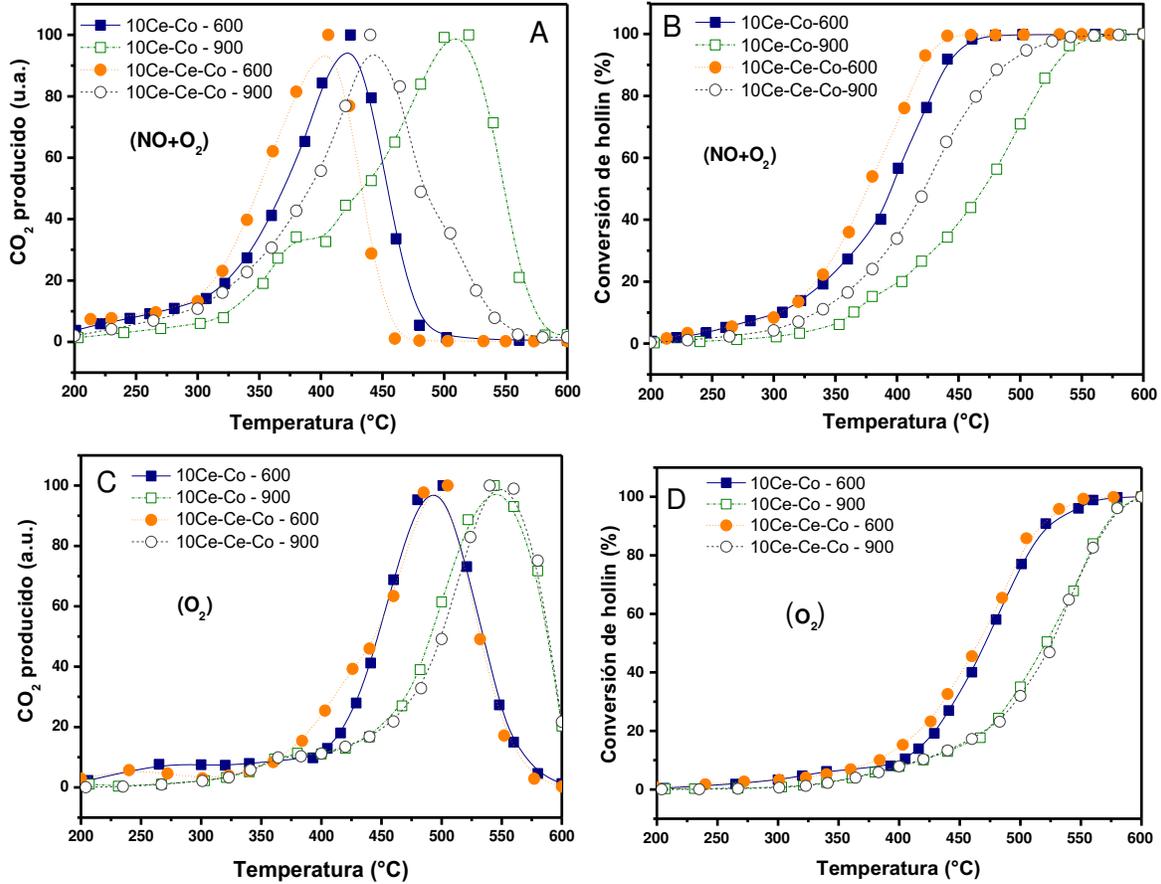
Ce, ya que el  $\text{CeO}_2$  es bien conocido como un compuesto almacenador de oxígeno y se evidencia esta diferencia de actividad cuando se alimenta al reactor con  $\text{NO} + \text{O}_2$ , debido al mayor poder oxidante del  $\text{NO}_2$  en comparación con  $\text{O}_2$ . Estos resultados concuerdan con estudios previos, en los que se encontró que el Co favorece la formación de  $\text{NO}_2$  y el  $\text{NO}_2$  favorece la re-oxidación del Ce, entonces, a mayor contenido de Ce mayor es la actividad.



Mecanismo de reacción del Ce en la combustión de hollín en presencia de NO [11].

Cuando sólo está presente el  $\text{O}_2$ , el rol del  $\text{CeO}_2$  como elemento de almacenamiento de oxígeno no es significativo, lo que se evidencia en la actividad de 10Ce-Ce-Co-600 y 10Ce-Co-600, cuando sólo se alimenta  $\text{O}_2$  diluido.

No se encuentran diferencias significativas entre los papeles que contienen 10 o 20 % en peso de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , esto sugiere que el contenido de aglomerados de Ce-Co mejora la actividad catalítica, mientras que la cantidad relativa de parches de  $\text{CeO}_2$  no la afecta.



**Figura 5.9.** Actividad catalítica de los papeles impregnados con 10 % p/p de CeO<sub>2</sub> como ligante, calcinados a 600 y 900 °C. (A) CO<sub>2</sub> producido en función de la temperatura en corriente de NO + O<sub>2</sub> (balance de He) y (B) conversión de hollín (%). (C) CO<sub>2</sub> producido en función de la temperatura en corriente de O<sub>2</sub> (balance de He) y (D) conversión de hollín (%).

### 3.2.2. Desactivación

Dado que los mejores catalizadores fueron los que contenían aglomerados de CeO<sub>2</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se estudió la estabilidad térmica de estos sistemas. Para este propósito, se calcinaron los papeles cerámicos catalíticos a 900 °C durante 2 h y a continuación se evaluó su actividad para la combustión de hollín y se comparó con la de los papeles calcinados a 600 °C. La Figura 5.9 muestra el efecto de la temperatura de calcinación en los papeles

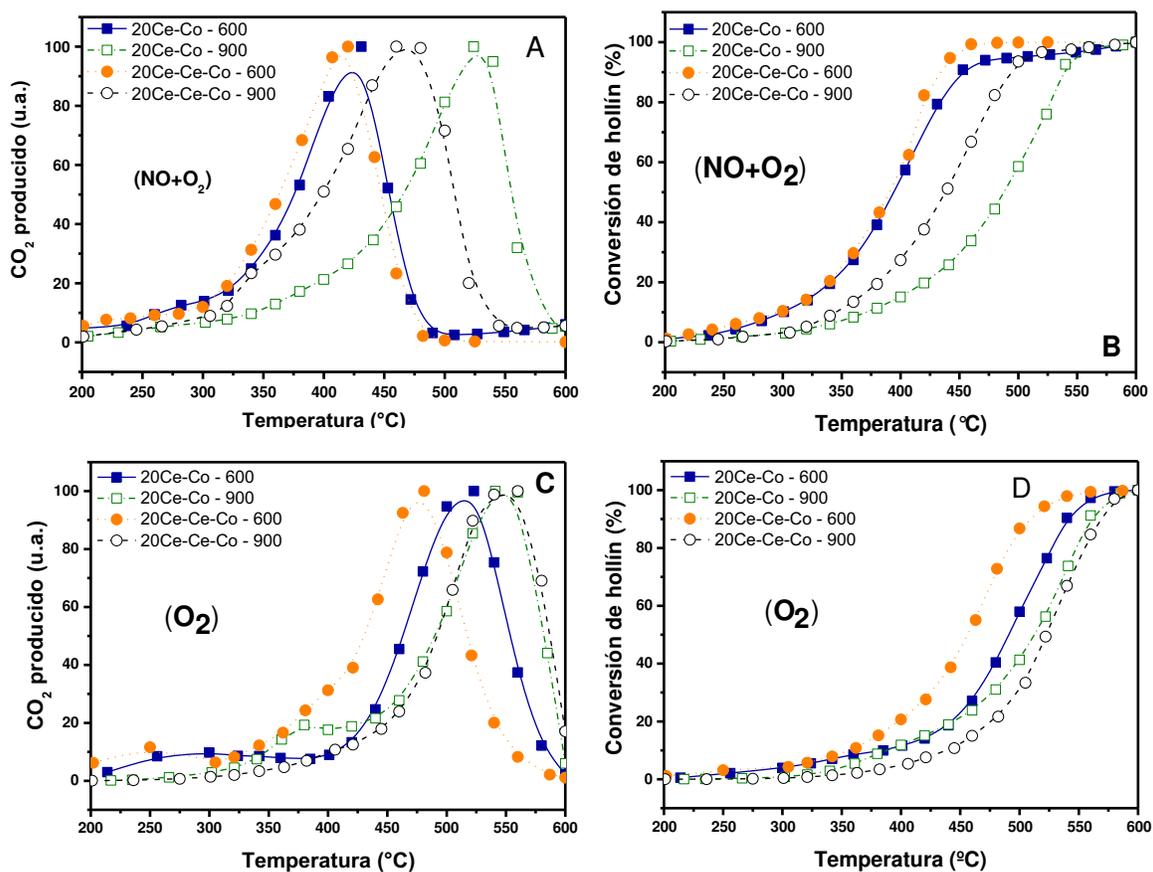
preparados utilizando 10 % CeO<sub>2</sub> Nyacol. Como era de esperar, todas las curvas de TPO se desplazan a temperaturas más altas cuando aumenta la temperatura de calcinación.

Cuando se alimenta NO + O<sub>2</sub>, aparecen diferencias entre el comportamiento catalítico de 10Ce-Co-600 y 10Ce-Ce-Co-600 (Figs. 5.9 A y B). La presencia de aglomerados de Ce (por adición de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) conduce a una desactivación menor del catalizador. Por el contrario, bajo corriente de O<sub>2</sub> (Fig. 5.9 C y D), la presencia de las agrupaciones de Ce no impide la desactivación térmica de los catalizadores. Como se ha indicado anteriormente, el rol de CeO<sub>2</sub> como elemento de almacenador de oxígeno es más evidente cuando se alimenta NO + O<sub>2</sub>.

Con el fin de obtener una mayor comprensión del proceso de desactivación, algunos otros puntos deben ser tratados. En primer lugar, se produce una disminución en el área superficial externa debido a la sinterización de los óxidos en los parches, como se observa por SEM (Fig. 5.7). Los aglomerados calcinados a 900 °C se rompen fácilmente, las fibras se vuelven frágiles y parte del material se pierde. Probablemente existe la formación incipiente de CoO (no activo como catalizador de oxidación), el cual a pesar de no haber sido observado por DRX, se debe tener en cuenta según el trabajo publicado de Ivas et al. [12]. Tampoco se debe descartar la posible formación de la espinela CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> inactiva, a pesar de no haber sido detectada por las técnicas de DRX o Raman.

Por otro lado, por DRX se observó un aumento en la cristalinidad y por SEM conglomerados más grandes de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> luego de la calcinación a 900 °C, que serían menos activos. Esto estaría de acuerdo con los resultados reportados por Liu et al. [3], quienes encontraron mejores resultados para la actividad catalítica en la combustión de hollín cuando se deposita óxido de cobalto sobre partículas nanométricas de CeO<sub>2</sub>, mientras que

altas cargas de Co inducen la formación de aglomerados más grandes que llevan a una menor actividad. Por lo tanto, la deposición de cobalto en nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  cubriendo las fibras cerámicas mejoraría la dispersión del cobalto formando especies catalíticas más pequeñas con una mayor actividad que los conglomerados de cobalto depositados sobre agregados de  $\text{CeO}_2$  [13]. Este efecto del incremento del tamaño de los cristalitas de las especies de cobalto afectarían menos cuando están presentes aglomerados de Ce y cuando se alimenta  $\text{NO} + \text{O}_2$  (Figs. 5.9 A y B) debido al mayor poder de oxidante de la mezcla  $\text{NO} + \text{O}_2$  en comparación con la de  $\text{O}_2$  sólo, como se discutiera anteriormente..

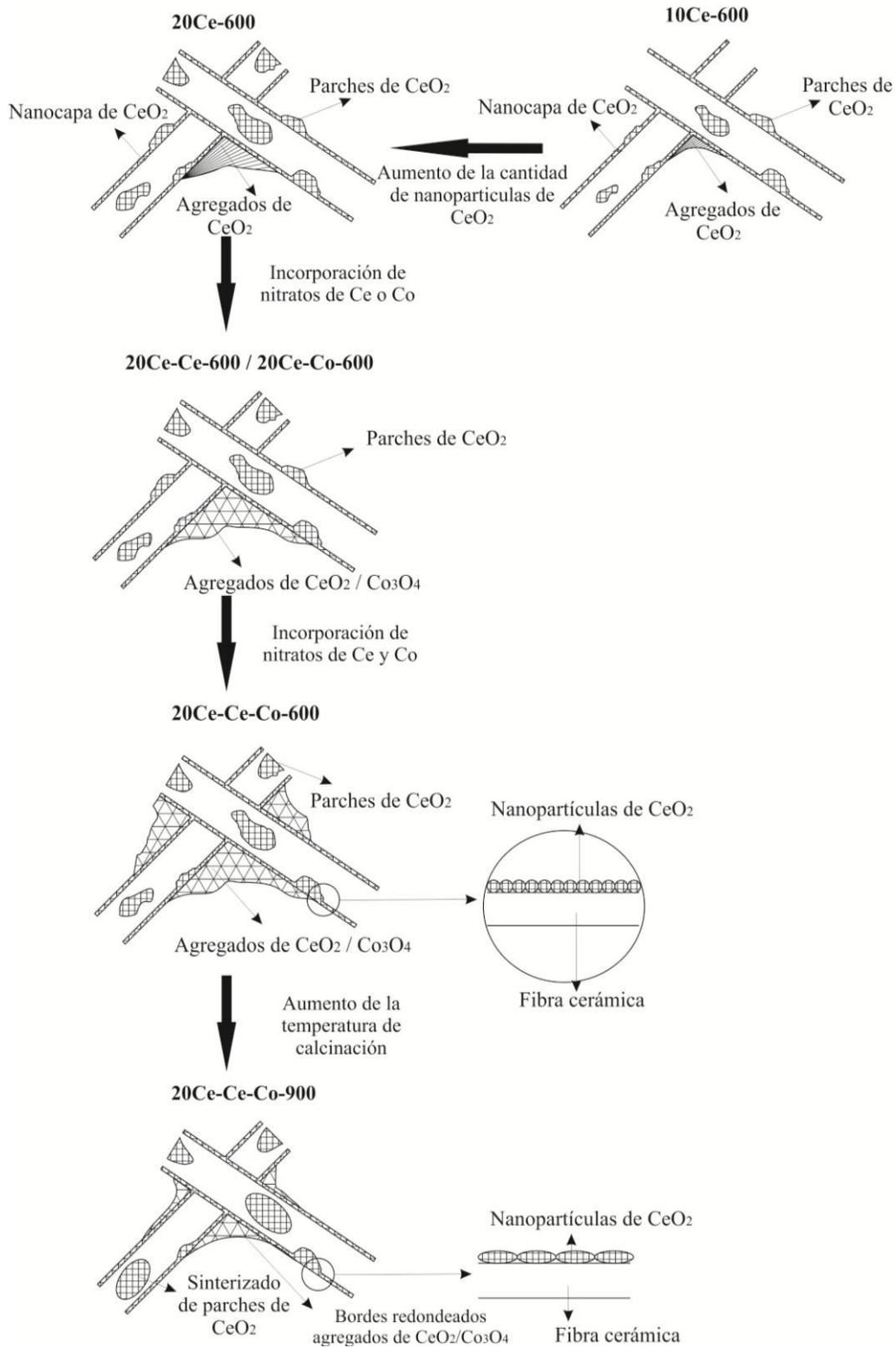


**Figura 5.10.** Actividad catalítica de los papeles impregnados con 20 % p/p de  $\text{CeO}_2$  como ligante, calcinados a 600 y 900 °C. (A)  $\text{CO}_2$  producido en función de la temperatura en corriente de  $\text{NO} + \text{O}_2$  (balance de He) y (B) conversión de hollín (%). (C)  $\text{CO}_2$  producido en función de la temperatura en corriente de  $\text{O}_2$  (balance de He) y (D) conversión de hollín (%).

Para los catalizadores preparados con 20 % de CeO<sub>2</sub> Nyacol el proceso de desactivación es similar al de las muestras preparadas con 10 % de CeO<sub>2</sub> Nyacol, tanto bajo corriente de O<sub>2</sub> como de NO + O<sub>2</sub> (Figura 5.10).

Con el fin de aclarar mejor la desactivación de las especies activas la Figura 5.11 esquematiza las especies que se forman en los diferentes papeles cerámicos catalíticos luego de las diferentes etapas de preparación y/o calcinación. Se muestra cómo las nanopartículas de cerio cubren completamente las fibras cerámicas, formando el exceso de cerio parches de CeO<sub>2</sub>. La adición de nitratos tanto de Ce como de Co produce aglomerados de los óxidos correspondientes que se acumulan preferentemente en las intersecciones de las fibras. El efecto de la temperatura de calcinación se evidencia a través del redondeo de los bordes de los agregados de óxidos y de los parches.

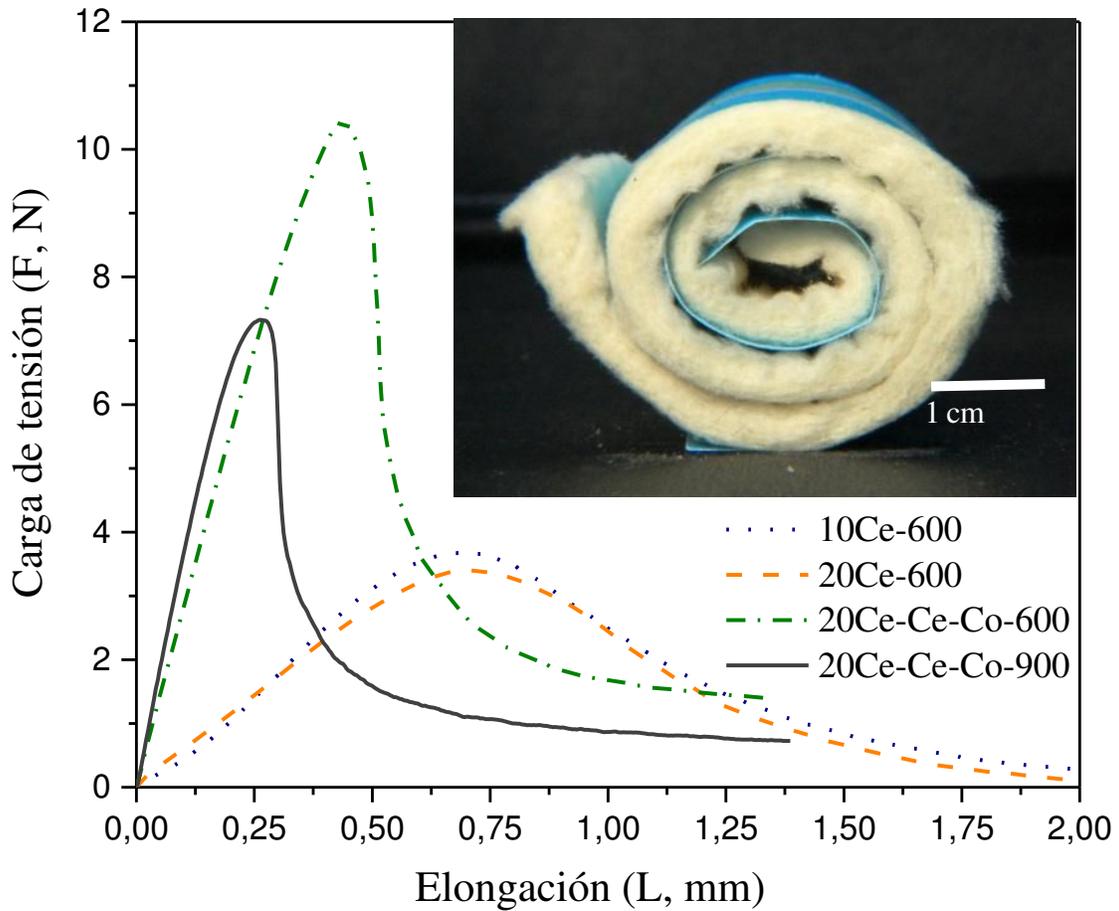
Además de todo esto, después de la calcinación a 900 °C, los papeles resultaron más frágiles, muy difíciles de manipular. Es importante señalar que aunque los estudios de desactivación son necesarios, no se esperan tan altas temperaturas durante el funcionamiento del filtro de hollín diesel.



**Figura 5.11.** Esquema de los cambios morfológicos de los papeles cerámicos con el agregado del catalizador y la temperatura de calcinación.

### 3.3. Propiedades mecánicas

La Figura 5.12 muestra las curvas obtenidas con el equipo INSTRON, donde se representa la fuerza a la tracción frente a elongación. Los máximos de las curvas, es decir, las cargas de ruptura (BL, N), y las pendientes de las partes rectas de las curvas ( $\Delta F/\Delta L$ ,  $Nm^{-1}$ ) permitieron calcular los Índices de Tracción (TI,  $N.mg^{-1}$ ) y los Módulos Elásticos (EM, MPa), como se desarrolló en el Capítulo 2, ecuaciones (2.5) y (2.6).



**Figura 5.12.** Comportamiento mecánico de los papeles cerámicos, con diferentes porcentajes de ligante y calcinados a diferentes temperaturas. En la fotografía incorporada se muestra una pieza enrollada de un papel de 3 mm de espesor.

Se muestran las curvas completas (Fig. 5.12) ya que durante los ensayos, la ruptura de la probeta no se produce como una "ruptura limpia". En lugar de ello, el papel se va desgarrando, las fibras cerámicas individuales se rompen y muchas de ellas se pierden durante la ruptura. Por esta razón, cada experimento se llevó a cabo por lo menos ocho veces (excepto para el papel calcinado a 900 °C debido a su fragilidad) para verificar la repetitividad de los resultados. La Figura 5.12 muestra sólo las curvas más representativas. Sin embargo, los valores reportados en la Tabla 5.4 consideran todos los resultados obtenidos, de manera que los valores medios se muestran con su correspondiente intervalo de confianza.

Cabe destacar que las características deseadas de un papel cerámico son un alto índice de tracción y un bajo módulo de elasticidad (alta elasticidad).

Se observaron valores de Índice de Tracción y Módulo Elástico similares tanto para 10Ce-600 como para 20Ce-600, lo que implica que el aumento de 10 a 20 % p/p CeO<sub>2</sub> Nyacol no mejoró las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos (Fig. 5.12, Tabla 5.4). Como se observó por SEM (Fig. 5.7), las mayores cantidades de Ce coloidal se depositan como agrupaciones entre fibras cerámicas. Sin embargo, como se observa en los ensayos mecánicos, estas agrupaciones no le confieren ni más resistencia ni más elasticidad a los papeles cerámicos.

La adición Ce y Co a partir de sus correspondientes nitratos hace que los papeles sean más resistentes pero menos elásticos luego de la calcinación a 600 °C (20Ce-Ce-Co 600). De hecho, el valor de Índice de Tracción aumenta desde 0,15 hasta 0,34 N.mg<sup>-1</sup>, mientras que el Módulo Elástico aumenta de 3,15 a 14,74 MPa. Después de la calcinación a 900 °C, la estructura de los papeles se vuelve muy frágil, y correspondientemente se

observa la disminución del valor de Índice de Tracción y el aumento del Módulo Elástico, en detrimento de las propiedades mecánicas. Sin embargo, como se indicó anteriormente, no se espera que los filtros cerámicos operen a tan altas temperaturas.

**Tabla 5.4.** Propiedades mecánicas de los papeles cerámicos catalíticos.

<b>Papel cerámico</b>	<b>Índice de Tracción [N.m.g<sup>-1</sup>]</b>	<b>Intervalo de confianza* [N.m.g<sup>-1</sup>]</b>	<b>Módulo Elástico[MPa]</b>	<b>Intervalo de confianza* [MPa]</b>
<b>10Ce-600</b>	0.15	0.02	3.36	0.38
<b>20Ce-600</b>	0.15	0.02	3.15	0.47
<b>20Ce-Ce-Co-600</b>	0.34	0.03	14.74	1.91
<b>20Ce-Ce-Co-900</b>	0.20	0.15	22.13	4.82
<b>Papel comercial 1</b>	3.81	0.22	6.65	0.22
<b>Papel comercial 2</b>	10.03	0.72	11.79	0.57

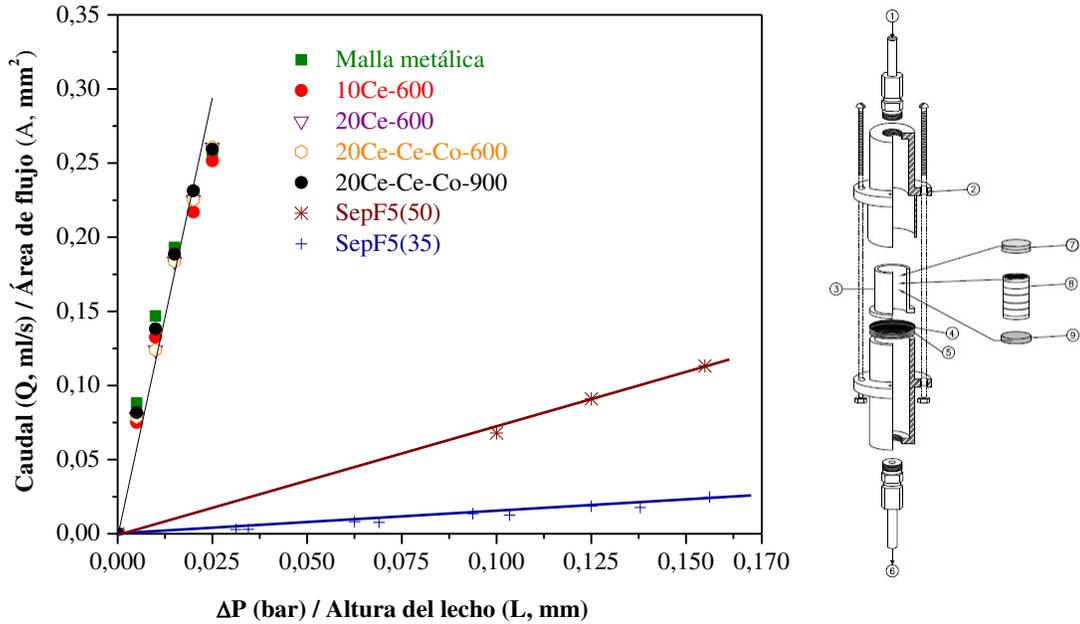
\* Calculado usando el test Q de Dixon.

Los resultados muestran que los papeles cerámicos, si se los compara con un papel Tissue comercial (Tabla 5.4), tienen menor Índice de Tracción pero los valores de Módulo Elástico son similares. En efecto, la fotografía de la Fig. 5.12, muestra la flexibilidad de los papeles y la capacidad de enrollarse sin quebrarse. En dicha imagen se muestra una pieza enrollada del papel cerámico 10Ce-600, que es de color amarillo, mientras que los que contienen cobalto son de color negro.

### 3.4. Permeación

La Figura 5.13 muestra las curvas de Q/A vs  $\Delta P/L$  obtenidas para los diferentes papeles cerámicos testeados y la curva correspondiente al cilindro contenedor vacío, es decir, sólo conteniendo la malla metálica de sostén, según se detalló en el Capítulo 2,

Sección 3.1. No se aprecian diferencias entre la permeabilidad de los distintos papeles cerámicos, como era de esperar, debido a la estructura abierta de estos materiales. La alta permeabilidad observada es similar a la obtenida para la malla metálica sola utilizada para sostener los papeles. Para todos los papeles analizados, el valor promedio de  $K_s$  fue  $2,0 \times 10^{-6} \text{ mm}^2$ . La alta permeabilidad de estos papeles cerámicos, que se traduce en una baja pérdida de carga, es una propiedad deseable en la aplicación potencial de estas estructuras como filtros de hollín de diesel.



**Figura 5.13.** Curvas de permeación de papeles cerámicos: caudal de flujo de aire permeado en función de la diferencia de presión aplicada. Comparación con resultados de discos de sepiolita preparados en el Capítulo 3.

Con el fin de comparar la permeabilidad de los papeles cerámicos con la de estructuras de uso común, como son monolitos cerámicos (discos) se incluyeron en Fig. 5.13 curvas de permeación de monolitos cerámicos porosos de sepiolita que se emplearon

en este trabajo de tesis (Capítulo 3) [14]. Como puede verse fácilmente, los papeles son significativamente más permeables, siendo los valores  $K_s$  alrededor de 10 veces más altos que los monolitos de sepiolita.

#### 4. COROLARIOS

La técnica de fabricación de papel permitió obtener luego de la etapa de calcinación, papeles cerámicos flexibles, fáciles de manejar y resistentes mecánicamente. Las estructuras obtenidas (discos de 16 cm de diámetro), constituidos por una matriz de fibras de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , resultaron altamente permeables.

Las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  agregadas como elementos ligantes cubren completamente las fibras cerámicas y además forman parches sobre esta cobertura. Al aumentar la cantidad de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , se forma un mayor número de parches de  $\text{CeO}_2$  y son además más grandes.

La adición de Ce y/o Co por impregnación de los papeles cerámicos a partir de soluciones de los nitratos correspondientes da lugar a la formación de óxidos que se acumulan preferentemente en la unión de fibras.

La actividad catalítica de los papeles cerámicos se debió principalmente a la presencia de agrupaciones de óxidos, mientras las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  adicionadas entre 10 y 20 % p/p no contribuyeron significativamente a la actividad catalítica. Los experimentos de TPO indicaron que en presencia de  $\text{NO} + \text{O}_2$ , la temperatura a la cual se produce la máxima velocidad de combustión del hollín fue de aproximadamente 400 °C para el papel 10Ce-Ce-Co-600 y su  $T_{50} = 376$  °C.

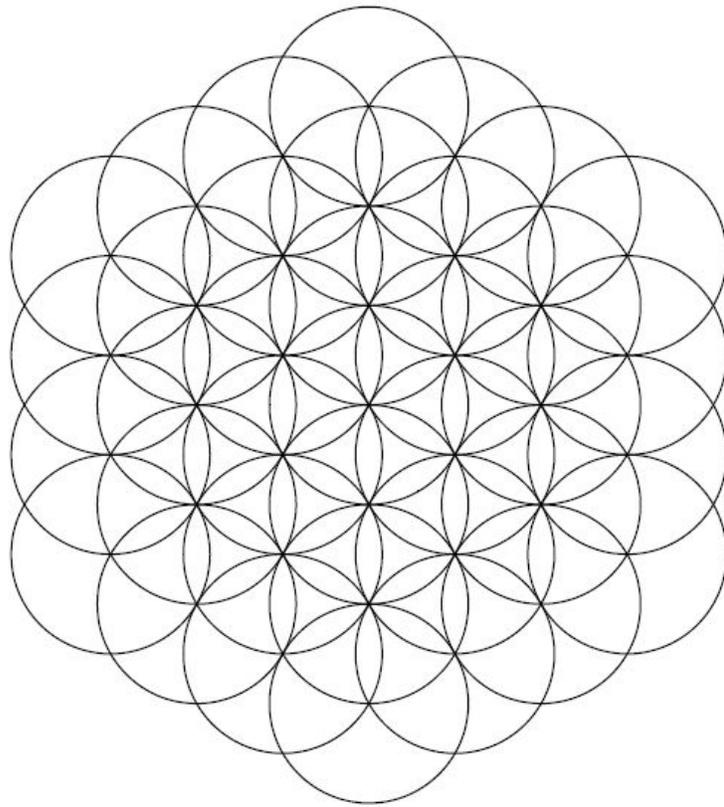
La presencia de agregados de Ce originados al incorporar  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$  a los papeles (además del  $\text{CeO}_2$  Nyacol usado como ligante) hizo que los papeles cerámicos catalíticos se desactiven menos después de un tratamiento térmico a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 5. REFERENCIAS

- [1] H. Koga, H. Ishihara, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, NO<sub>x</sub> reduction over paper-structured fiber composites impregnated with Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for exhaust gas purification, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4151–4157.
- [2] E.D. Banús, M.A. Ulla, M.V. Galván, M.A. Zanuttini, V.G. Milt, E.E. Miró, Catalytic ceramic paper for the combustion of diesel soot, *Catal. Commun.* 12 (2010) 46–49.
- [3] J. Liu, Z. Zhao, J. Wang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, Q. Yang, The highly active catalysts of nanometric CeO<sub>2</sub>-supported cobalt oxides for soot combustion, *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 185–195.
- [4] M. Dhakad, T. Mitshuhashi, S. Rayalu, Pradip Doggali, S. Bakardjiva, J. Subrt, D. Fino, H. Haneda, N. Labhsetwar, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxide-based catalytic materials for diesel soot oxidation, *Catal. Today* 132 (2008) 188–193.
- [5] P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, M. Céspedes, E.E. Miró, M.A. Ulla, Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate, *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 47–55.
- [6] Leticia E. Gómez, Inés S. Tiscornia, Alicia V. Boix, Eduardo E. Miró. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 14812 - 14819.

- [7] J. Wang, M. Shen, J. Wang, J. Gao, J. Ma, S. Liu, CeO<sub>2</sub>-CoO<sub>x</sub> mixed oxides: structural characteristics and dynamic storage/release capacity, *Catal. Today* 175 (2011) 65–71.
- [8] V.G. Milt, M.A. Ulla, E.E. Miró, NO<sub>x</sub> trapping and soot combustion on BaCoO<sub>3-y</sub> perovskite: LRS and FTIR characterization, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 13–21.
- [9] J.P. Cecchini, R.M. Serra, M.A. Ulla, M.A. Zanuttini, V.G. Milt, Enhancing mechanical properties of ceramic papers loaded with zeolites using borate compounds as binders, *Bioresources* 8 (1) (2013) 313–326.
- [10] J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, The effect of different slurry compositions and solvents upon the properties of ZSM5 washcoated cordierite honeycomb for the SCR of NO<sub>x</sub> with methane, *Catal. Today* 107–108 (2005) 86–93.
- [11] Debora Fino, Samir Bensaid, Marco Piumetti, Nunzio Russo. A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: From powder catalysts to structured reactors. *Applied Catalysis A: General* 509 (2016) 75–96
- [12] T. Ivas, A.N. Grundy, E. Povoden-Karadeniz, L.J. Gauckler, Phase diagram of CeO<sub>2</sub>-CoO for nano-sized powders, *Calphad* 36 (2012) 57–64.
- [13] Z. Zhao, M.M. Yung, U.S. Ozkan, Effect of support on the preferential oxidation of CO over cobalt catalysts, *Catal. Commun.* 9 (6) (2008) 1465–1471.
- [14] F.E. Tuler, R. Portela, P. Ávila, E.D. Banús, E.E. Miró, V.G. Milt, *Appl. Catal. A: General* 498 (2015) 41-53.

# Capítulo 6



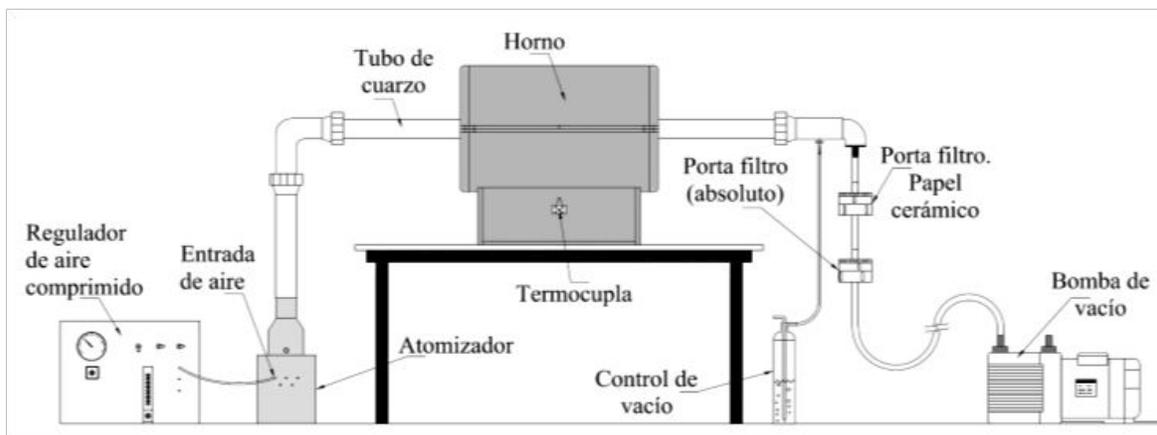
# **Papeles cerámicos catalíticos para oxidación de hollín: método de impregnación por Spray para mejorar el rendimiento.**

## **1. INTRODUCCIÓN**

De acuerdo a lo presentado en el Capítulo 5 de esta tesis, se logró desarrollar papeles cerámicos catalíticos resistentes a elevadas temperaturas, flexibles, fáciles de manipular y sobre los cuales se depositaron elementos catalíticos que les confirieron propiedades adecuadas para permitir la conformación y regeneración continua (pasiva) de filtros de partículas diesel. No obstante, el método de deposición de las fases activas (impregnación por goteo) generó depósitos oxídicos del orden de los 5  $\mu\text{m}$ , siendo deseable mejorar la distribución del catalizador en la matriz cerámica.

En este Capítulo se utilizan y se comparan dos métodos diferentes de impregnación con el fin de lograr una mejor distribución de los componentes catalíticos (óxidos de cobalto y cerio) en toda la matriz cerámica. Los métodos de impregnación empleados fueron, impregnación por goteo y deposición por pulverización (Spray). El primer método utilizado y descrito en el Capítulo 5, implica la impregnación por goteo de la solución de sales precursoras que contienen los componentes catalíticos deseados, seguido de la calcinación. El segundo se basa en el proceso de impregnación con aerosoles [1,2], que actualmente está emergiendo como una herramienta valiosa para la preparación de materiales avanzados, especialmente catalizadores [3-7]. La preparación se lleva a cabo en un equipo cuya disposición se muestra en la Figura 6.1, el cual consiste en un sistema de

Capítulo 6: Papeles cerámicos catalíticos, método de impregnación por Spray  
generación de aerosoles junto con un horno tubular en el que se secan rápidamente las gotas  
formadas. Este aerosol seco y pulverizado se deposita directamente sobre el disco de papel  
cerámico.



**Figura 6.1.** Esquema del equipo de impregnación por Spray (MOST, UCL, Bélgica).

En forma análoga a lo descrito para los diferentes sistemas estructurados desarrollados en esta tesis, el comportamiento catalítico fue estudiado por medio de experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) para evaluar la viabilidad de la regeneración pasiva de los filtros y las propiedades fisicoquímicas se determinaron mediante DRX y SEM.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparación de los papeles cerámicos

El método de preparación de los papeles cerámicos se basa en un procedimiento similar al utilizado en la producción de papel convencional a partir de fibras de celulósicas y se encuentra detallado y descrito en el Capítulo 5 de esta tesis. Las fibras cerámicas de 660  $\mu\text{m}$  de largo compuestas de  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se dispersaron en una fase acuosa a la que se

Capítulo 6: Papeles cerámicos catalíticos, método de impregnación por Spray le agregó un aglutinante (10 - 20 %p/p de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , Nyacol). También se incorporan fibras celulósicas en forma de cinta, de 3000  $\mu\text{m}$  de largo para mejorar la retención de las fibras cerámicas durante la etapa de formación. El polímero catiónico utilizado fue polivinilamina (PVAm) (Luredur PR 8095) y el polímero aniónico fue poliacrilamida (A-PAM).

Se empleó un método de dos pasos para la preparación de los papeles cerámicos catalíticos. En el primer paso, siguiendo la técnica de fabricación de papel y como se explicó anteriormente, se formó la hoja (16,5 cm de diámetro), se secó bajo condiciones ambientales controladas (23 °C, 50% HR) durante 24 h y finalmente se calcinó en aire a 600 °C durante 2 h. La segunda etapa corresponde a la deposición de los elementos catalíticos y para ello se prepararon dos series de papeles catalíticos, una por el método de goteo convencional y otra usando la técnica de Spray.

## **2.2. Impregnación por goteo**

La incorporación de los ingredientes catalíticos por impregnación por goteo se llevó a cabo utilizando una solución equimolecular de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , que se preparó disolviendo la cantidad necesaria de cada sal precursora en el volumen de agua calculada para saturar el estructura de papel, a fin de cargar 4 %p/p de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Los papeles cerámicos impregnados se secaron a temperatura ambiente durante toda la noche y a continuación se calcinaron en mufla a 600 °C durante 2 h. La nomenclatura utilizada para denotar a los papeles cerámicos catalíticos así preparados fue: 10Ce-Ce-Co-600-Imp y 20Ce-Ce-Co-600-Imp, donde "10Ce" o "20Ce" indican el porcentaje en peso de aglutinante ( $\text{CeO}_2$  Nyacol) utilizado, "Ce-Co" los componentes activos que se le añaden, "600", la

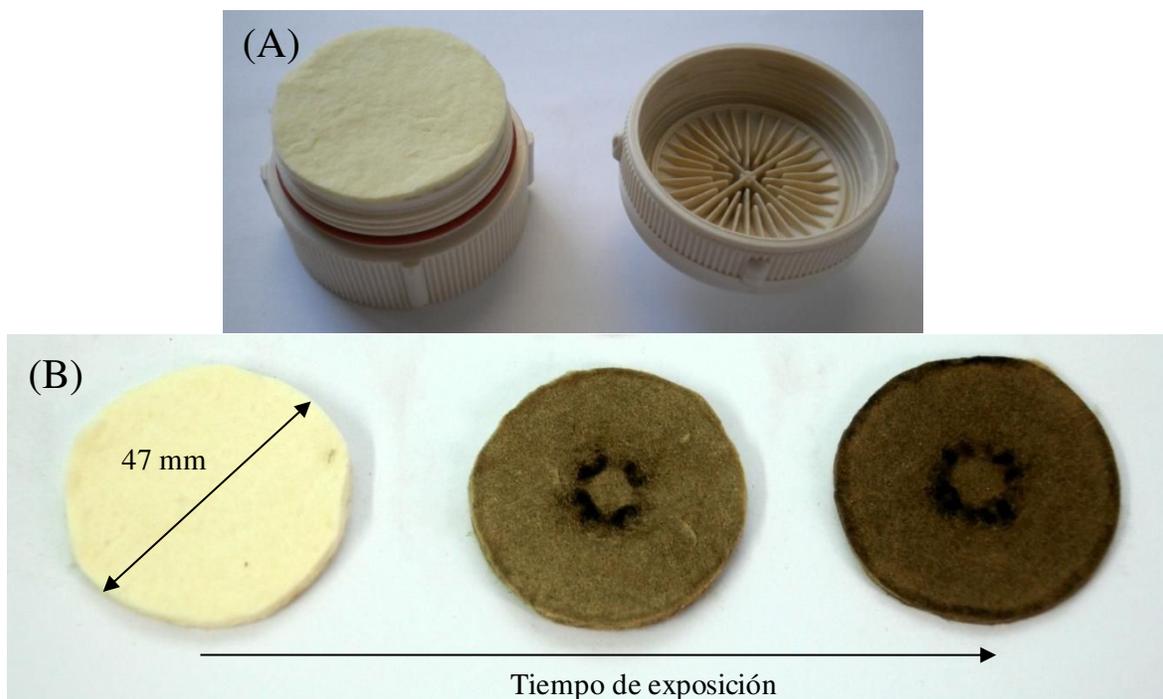
Capítulo 6: Papeles cerámicos catalíticos, método de impregnación por Spray  
temperatura de calcinación final e "Imp", indica el uso del método de impregnación por goteo.

### 2.3. Impregnación por aerosol

En el segundo caso, se preparó una solución mixta equimolecular de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ( $0,622 \text{ g.l}^{-1}$ ) y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ( $0,556 \text{ g.l}^{-1}$ ) que se colocó en un atomizador (6-Jet 9306A atomizador de TSI) y se pulverizó con una presión de aire de 30 psi (Figura 6.1). El aerosol se secó por pasaje a través de un horno tubular a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , donde las partículas pulverizadas impactan directamente sobre el papel cerámico. Cualquier exceso de partículas que salen a través del papel es retenido por un filtro absoluto. El tiempo de pulverización (6-8 h) se ajustó con el fin de cargar el 4 %p/p de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$  sobre los discos de papel cerámico. En la Figura 6.2 se muestra la disposición de una porción de papel cerámico en el porta-muestra y en la Figura 6.3 el efecto del tiempo de exposición del papel cerámico al flujo de spray, donde a mayor tiempo de exposición, mayor impregnación. Luego los mismos se calcinaron a continuación en un horno a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h y la carga real se verificó mediante pesada. Los papeles catalíticos fueron denotados como 10Ce-Ce-Co-600-Spray y 20Ce-Ce-Co-600-Spray, donde "Spray", indica el uso del método de impregnación por Spray.

Cabe destacar que esta serie de preparaciones se llevó a cabo en un equipo montado en el laboratorio del Institute of Condensed Matter and Nanosciences (IMCN), Division Molecules, Solids and reactivity (MOST), de la Université catholique de Louvain, Bélgica, bajo la dirección del Dr. Eric Gaigneaux y del Dr. Damien Debecker, durante una estancia

Capítulo 6: Papeles cerámicos catalíticos, método de impregnación por Spray en dicho centro de investigaciones en febrero de 2015, en el marco de un proyecto de colaboración bilateral.



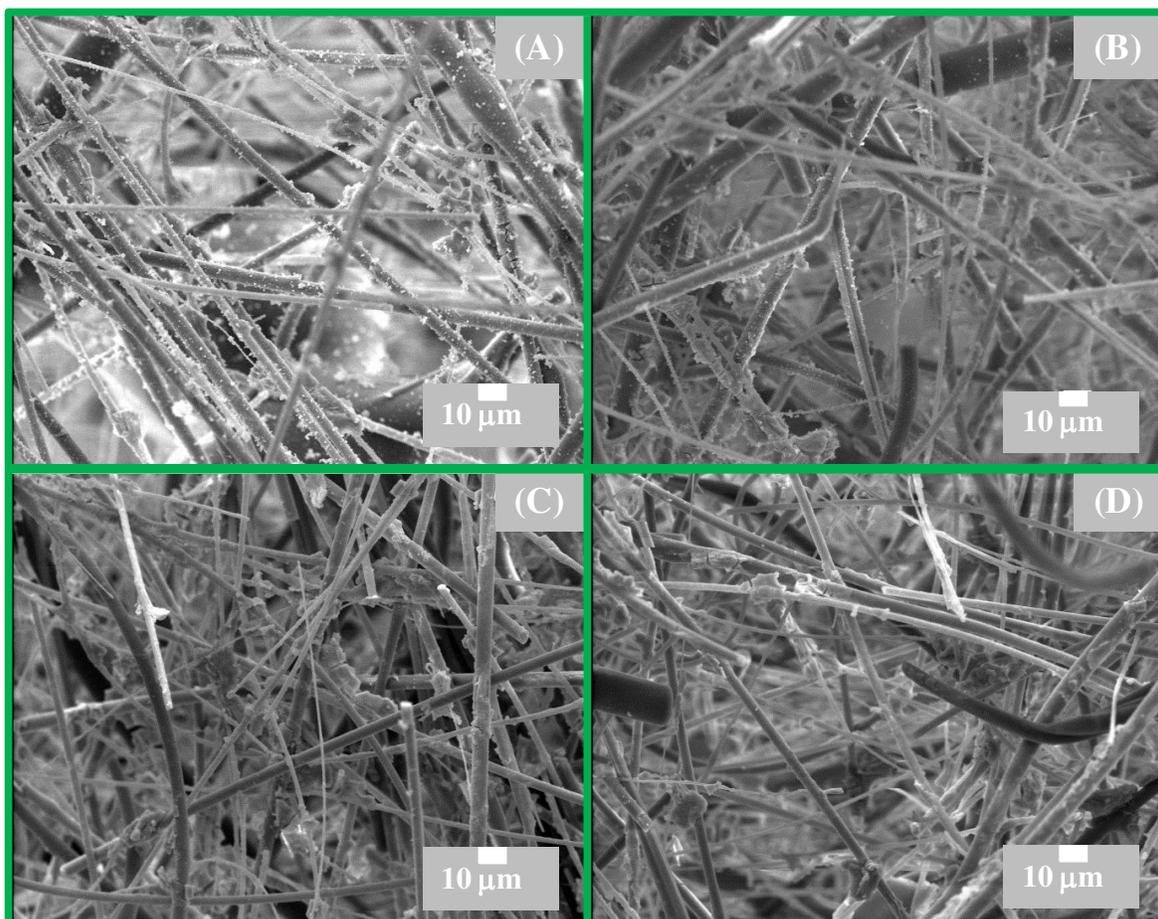
**Figure 6.2.** (A) Disposición del papel cerámico en el porta-muestra. (B) Papeles cerámicos con diferentes tiempos de exposición al flujo de spray: a mayores tiempos de exposición mayor cantidad de fase activa impregnada.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización

Las micrografías SEM de los papeles cerámicos catalíticos preparados utilizando ambos métodos de impregnación se muestran en la Figura 6.3. Se observan estructuras abiertas tanto para 10Ce-Ce-Co-600- Spray como para 10Ce-Ce-Co-600- Imp. Con el fin de analizar la penetración del Co y el Ce a través del espesor del papel cerámico por ambos métodos de impregnación estudiados, las micrografías SEM se obtuvieron tanto en la cara superior (Fig. 6.3 A y C) y como en una porción obtenida mediante el corte del disco de

Capítulo 6: Papeles cerámicos catalíticos, método de impregnación por Spray  
papel cerámico catalítico en el medio del espesor (Fig. 6.3 B y D). Para ambos métodos de impregnación la cantidad de partículas depositadas en la cara superior y a la mitad del espesor aparecen similares. Es interesante observar que las partículas catalíticas formadas en el proceso de impregnación por Spray (10Ce-Ce-Co-600-Spray) son retenidas dentro del papel que actúa como filtro de las mismas, siendo un comportamiento similar al esperado durante la operación en el caño de escape de los vehículos diesel (retención de partículas de hollín), aunque aquí debe considerarse que el tamaño de los aglomerados de hollín pueden llegar a ser bastante mayor que las partículas de catalizador generadas por Spray.



**Figura 6.3.** Micrografías SEM de papeles cerámicos catalíticos obtenidos por impregnación por goteo o por spray. (A) Cara superior: 10Ce–Ce–Co–600 Spray. (B) Parte media: 10Ce–Ce–Co–600 Spray. (C) Cara superior: 10Ce–Ce–Co–600 Imp. (D) Parte media: 10Ce–Ce–Co–600 Imp.

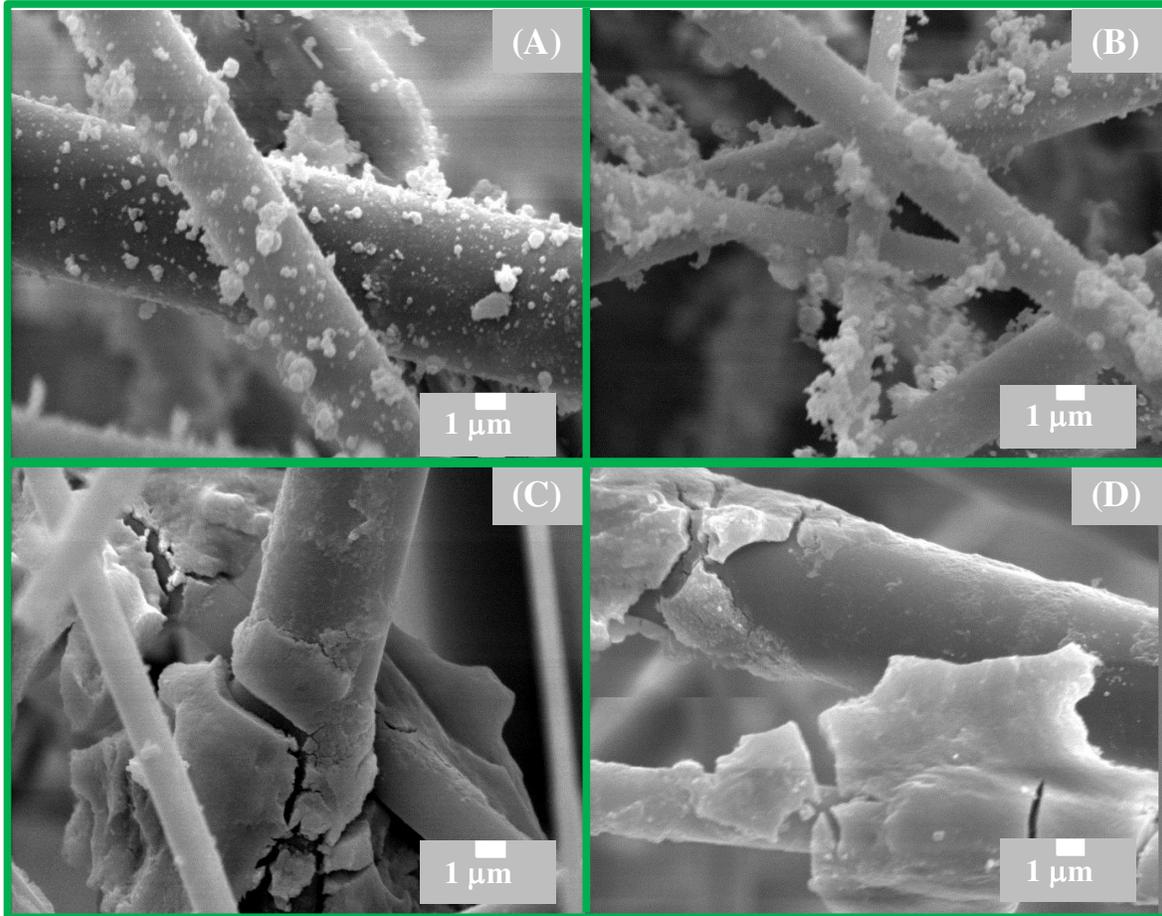
En el caso de la impregnación por el método de goteo (10Ce-Ce-Co-600 Imp), los óxidos de Ce y Co aparecen principalmente concentrados en forma de grandes conglomerados ( $>10 \mu\text{m}$ , ver la Tabla 6.1) en los cruces de fibras cerámicas. Por el contrario, cuando se emplea el método de Spray (10Ce-Ce-Co-600 Spray), las partículas catalíticas son más pequeñas (al menos un orden de magnitud menor, ver Tabla 6.1) y aparecen bien distribuidas a lo largo de la matriz cerámica (Figs. 6.3 C y D).

**Tabla 6.1.** Comparación de tamaños de cristalitas y tamaños de partículas para papeles cerámicos catalíticos utilizando impregnación por goteo o impregnación por Spray.

Método de impregnación	10Ce-Ce-Co-600		20Ce-Ce-Co-600	
	Imp	Spray	Imp	Spray
Tamaño de cristalita, DRX (nm)	7,0	6,9	7,6	7,6
Tamaño de partícula, SEM ( $\mu\text{m}$ )	$>10$	0,1 - 1,0	$>10$	0,1 - 1,0

Una vista más cercana de los papeles cerámicos catalíticos impregnados por goteo (Figuras 6.4 C y D) muestra aglomerados de partículas catalíticas mayores de 5 micras y también fibras cerámicas desnudas tanto en la cara superior y como en la parte media, revelando una distribución no homogénea de los componentes catalíticos. Lo más probable, es que las fuerzas capilares ejercidas durante la etapa de secado provocan la acumulación de los elementos activos en los cruces de fibras. Por el contrario, cuando se utiliza el método de deposición por Spray (Figs. 6.4 C y D) los aglomerados que se forman son más pequeños ( $<1 \mu\text{m}$ ), más uniformes, homogéneos y se encuentran mejor distribuidos a lo largo de todo el espesor de la matriz cerámica. Por consiguiente, la técnica de Spray puede ser considerada más adecuada para depositar especies activas en papeles cerámicos, con el

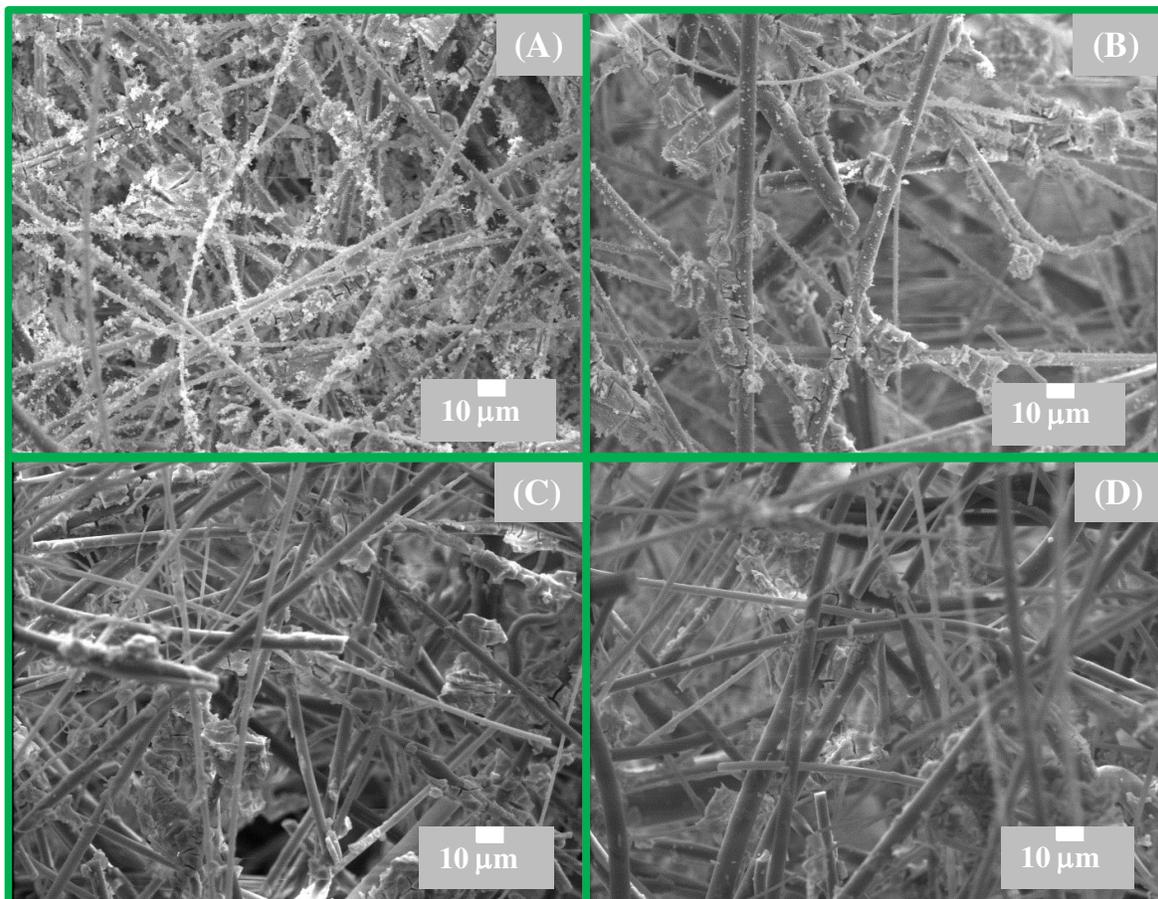
objetivo de desarrollar papeles cerámicos catalíticos como filtro para el post-tratamiento de gases de escape de motores diesel.



**Figura 6.4.** Micrografías SEM. Detalles de las fases activas, forma de deposición y tamaño de agregados. (A) Cara superior: 10Ce-Ce-Co-600 Spray. (B) Parte media: 10Ce-Ce-Co-600 Spray. (C) Cara superior: 10Ce-Ce-Co-600 Imp. (D) Parte media: 10Ce-Ce-Co-600 Imp.

Un comportamiento similar se observa para los papeles cerámicos catalíticos con 20 %p/p de CeO<sub>2</sub> Nyacol como ligante (Figuras 6.5 y 6.6), aunque la cantidad de partículas que se aprecia en las micrografías es mayor. Como se vio en el Capítulo 4, el agregado de 10 %p/p de CeO<sub>2</sub> como ligante es suficiente para cubrir todas las fibras y a su vez formar

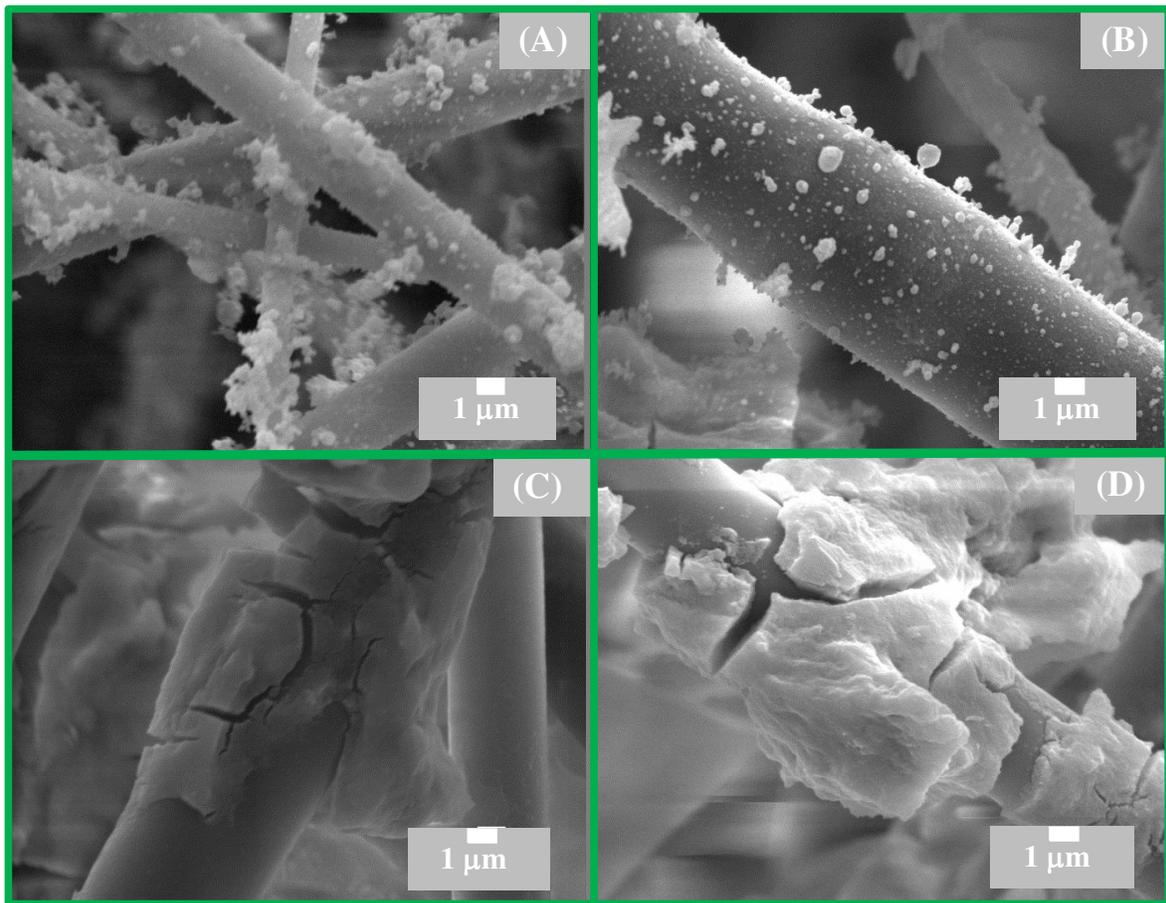
Capítulo 6: Papeles cerámicos catalíticos, método de impregnación por Spray  
parches sobre éstas y que una mayor cantidad de ligante (20 %p/p  $\text{CeO}_2$ ) forma mayor  
cantidad de parches de mayor tamaño.



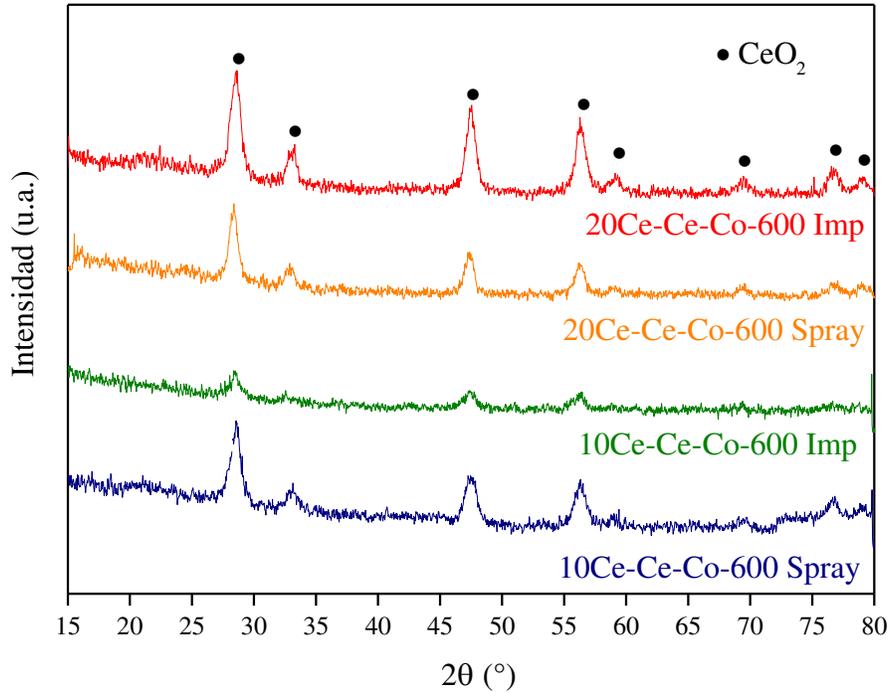
**Figura 6.5.** Micrografías SEM de papeles cerámicos catalíticos obtenidos por impregnación por goteo o por spray. (A) Cara superior: 20Ce-Ce-Co-600 Spray. (B) Parte media: 20Ce-Ce-Co-600 Spray. (C) Cara superior: 20Ce-Ce-Co-600 Imp. (D) Parte media: 20Ce-Ce-Co-600 Imp.

En los difractogramas realizados por DRX, solamente se observaron los picos de difracción del  $\text{CeO}_2$ , ya sea para las muestras impregnadas por goteo como para aquellas preparadas por Spray (Figura 6.7), no se observan picos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ya que el contenido de fase activa es de  $\sim 2\%$  p/p de ( $\text{CeO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ ), entonces, el contenido de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es bastante inferior al  $1\%$  p/p, que es el límite de detección de esta técnica. Por otro lado, no se

observaron diferencias significativas para los catalizadores estructurados preparados usando 10 o 20 %p/p  $\text{CeO}_2$  como ligante. Sin embargo, cuando la cantidad de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  aumentó, se formó un mayor número de parches de  $\text{CeO}_2$  y de mayor tamaño [8] como se analizó por SEM. La ecuación de Scherrer se utilizó para calcular los tamaños de cristalitas del  $\text{CeO}_2$  listados en la Tabla 6.1, los cuales fueron similares para ambos métodos de preparación empleados y para las diferentes cantidades de  $\text{CeO}_2$  utilizados como ligante ( $\sim 7$  nm).



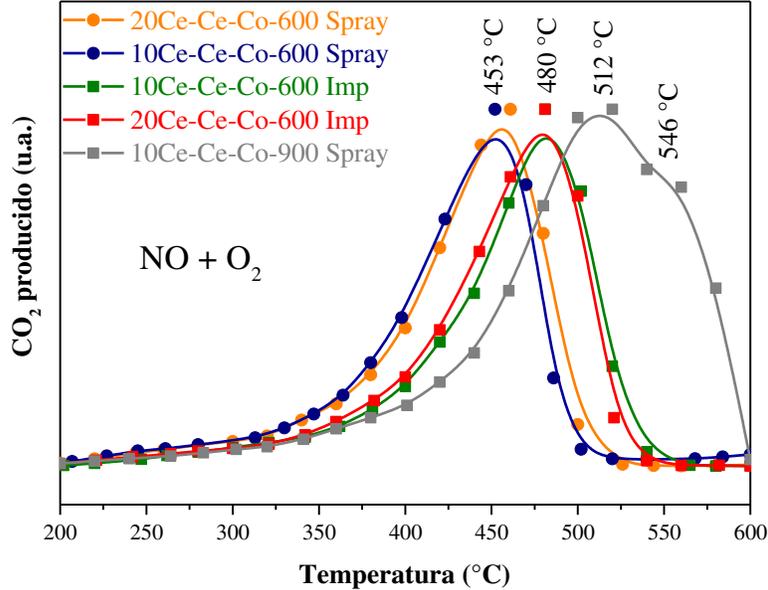
**Figura 6.6.** Micrografías SEM. Detalles de las fases activas, forma de deposición y tamaño de agregados. (A) Cara superior: 20Ce-Ce-Co-600 Spray. (B) Parte media: 20Ce-Ce-Co-600 Spray. (C) Cara superior: 20Ce-Ce-Co-600 Imp. (D) Parte media: 20Ce-Ce-Co-600 Imp.



**Figura 6.7.** Patrones de difracción de rayos X de papeles cerámicos catalíticos preparados mediante Spray (Spray) o por impregnación por el método de goteo (Imp).

### 3.2. Evaluación catalítica

Los perfiles de TPO que se muestran en la Figura 6.8 evidencian claramente que el método de deposición por Spray produce catalizadores más activos, ya que las curvas correspondientes a las muestras impregnadas por este método aparecen desplazadas unos 30 °C hacia la izquierda, lo que resulta en un pico de combustión con una temperatura máxima en aproximadamente 450 °C. Este valor está dentro del mismo rango que se reportó anteriormente para un sistema de composición similar (Capítulo 5) [9-11] pero aquí se ha logrado con un porcentaje de fase catalítica mucho menor (50 %p/p ( $\text{CeO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ ) para 10Ce-Ce-Co-600, Capítulo 5 vs. 2 %p/p ( $\text{CeO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ ) para 10Ce-Ce-Co-600 Spray, este Capítulo).



**Figura 6.8.** Perfiles de TPO para la combustión de hollín diesel. Mejora de la actividad catalítica lograda al aplicar el método de impregnación por Spray en comparación con el método de impregnación por goteo.

No se encontraron diferencias entre las actividades catalíticas de los papeles cerámicos preparados utilizando 10 o 20 % en peso de  $\text{CeO}_2$ . De acuerdo con los resultados de SEM y XRD, el método de Spray permitió la formación de partículas catalíticas más pequeñas y mejor dispersas en todo el soporte, lo que a su vez mejora el contacto entre el hollín y las partículas de catalizador y aumenta significativamente la actividad catalítica.

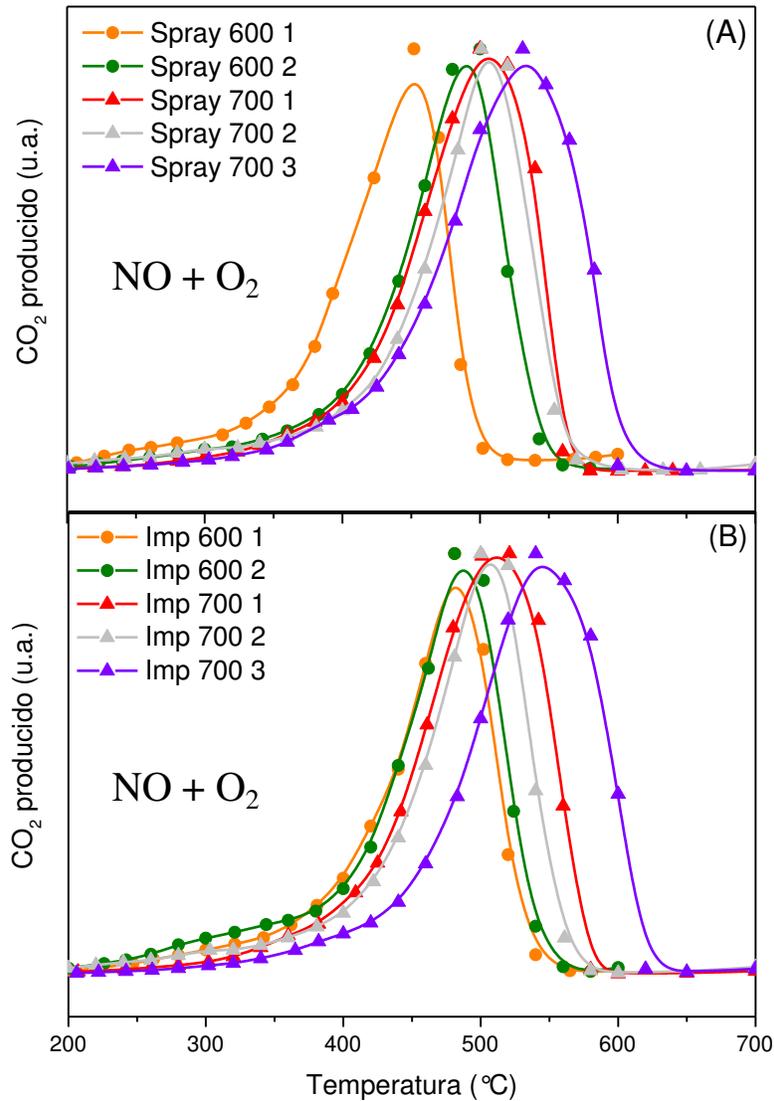
Por otro lado, la estabilidad térmica es un punto clave a considerar en catalizadores de combustión de hollín [12,13]. Banus et al. ha estudiado la estabilidad del sistema Co-Ba-K/ZrO<sub>2</sub> depositado sobre espumas metálicas y sobre espuma de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14,15] y se concluyó que las elevadas temperaturas conducen a un envejecimiento, sinterización y pérdida de la capacidad de oxidación de hollín. En el Capítulo 5 [8] también se abordó este tema para el sistema Co-Ce impregnado sobre papeles cerámicos pero con mayores cargas

Capítulo 6: Papeles cerámicos catalíticos, método de impregnación por Spray de cobalto. En este último caso, el catalizador sufrió desactivación después de un tratamiento severo a 900 °C en aire durante dos horas. Esta desactivación se atribuyó a la sinterización y pérdida de material catalítico y disminución del área superficial del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , aunque ni por DRX ni por Raman se pudo observar la formación de aluminato o silicatos de cobalto. Este mismo tratamiento de calcinación a 900 °C por 2 h se realizó con el catalizador preparado usando el método de Spray (10-Ce-Ce-Co-900-Spray), donde se observó una pérdida de actividad similar, como se muestra en la Figura 6.8 (curva gris) donde se puede ver un perfil con un máximo a 512 °C correspondiente a la combustión catalítica del hollín con la fracción de fase activa que no se desactivó y un hombro a 546 °C correspondiente a la combustión no catalítica. Comparando la curva de actividad de 10-Ce-Ce-Co-900-Spray (Fig. 6.8) con la de 10-Ce-Ce-Co-900 (Fig. 5.9 A, Capítulo 5) se puede observar que la mayor cantidad de catalizador presente en el papel cerámico catalítico preparado por impregnación hace que se desactive menos en comparación con el sistema preparado por Spray con un contenido mucho menor de catalizador (~25 veces menos).

Además se realizaron ensayos de estabilidad mediante varios ciclos de reacción y aumentando la temperatura final del ensayo hasta 700 °C, luego de lo cual también se observó desactivación como se muestra en la Figura 6.9 para los papeles preparados por ambos métodos de impregnación con idéntico contenido de fase activa (Fig. 6.9 A: método de Spray y Fig. 6.9 B: impregnación por goteo), los cuales luego del segundo ciclo de combustión presentaron comportamientos similares.

En el caso de los papeles cerámicos catalíticos, muy probablemente podría mejorarse la estabilidad catalítica a través de una mejora en la adhesión del catalizador a las fibras. Esto podría efectuarse por el método de Spray, depositando las gotas del spray sobre

el disco de papel cerámico y luego calcinando, para minimizar desprendimientos del catalizador. O bien, a través del empleo de otras técnicas como ALD (Atomic Layer Deposition) para lo cual se está terminando de poner a punto un equipo armado en el laboratorio para tal fin.



**Figura 6.9.** Ensayos de estabilidad (TPO). (A) Papeles impregnados por el método de Spray. (B) Papeles impregnados por el método de goteo. Los números 600 o 700 indican la temperatura final del ensayo y los números 1, 2 o 3 indican el número de ciclos de evaluación a la temperatura correspondiente.

#### 4. COROLARIOS

El método de impregnación por Spray proporcionó una vía eficiente para depositar de manera homogénea óxidos de Co y Ce en forma de pequeñas partículas altamente dispersas sobre las fibras de papeles cerámicos preparados por el método de fabricación de papel.

Estas partículas pueden actuar como centros activos para la combustión del hollín retenido cuando el papel catalítico se utiliza como filtro de partículas diesel. Por el contrario, la aplicación del método de goteo convencional dio como resultado partículas más grandes y aglomeradas principalmente como agrupaciones voluminosas en los cruces de las fibras del papel cerámico. Por lo tanto, el procedimiento de impregnación por Spray mejora el contacto entre las partículas de hollín y de catalizador, aumentando la actividad catalítica como mostraron los experimentos de TPO. Es importante hacer hincapié en que para la fabricación de estos filtros catalíticos las cargas de catalizador que se han utilizado son muy bajas, obteniendo excelentes temperaturas de máxima velocidad de combustión de hollín, lo que hace que sea un método económico y fácilmente escalable.

Y si bien se ha observado desactivación de los catalizadores, queda abierta la posibilidad de utilizar el método de Spray pero depositando las pequeñas gotas de la solución sobre las fibras, es decir, sin pasar el spray por el horno, con lo que se espera lograr partículas pequeñas de catalizador mejor adheridas a las fibras y por lo tanto que la calcinación a 900 °C no provoque la pérdida de material catalítico y se logre entonces una menor desactivación.

## 5. REFERENCIAS

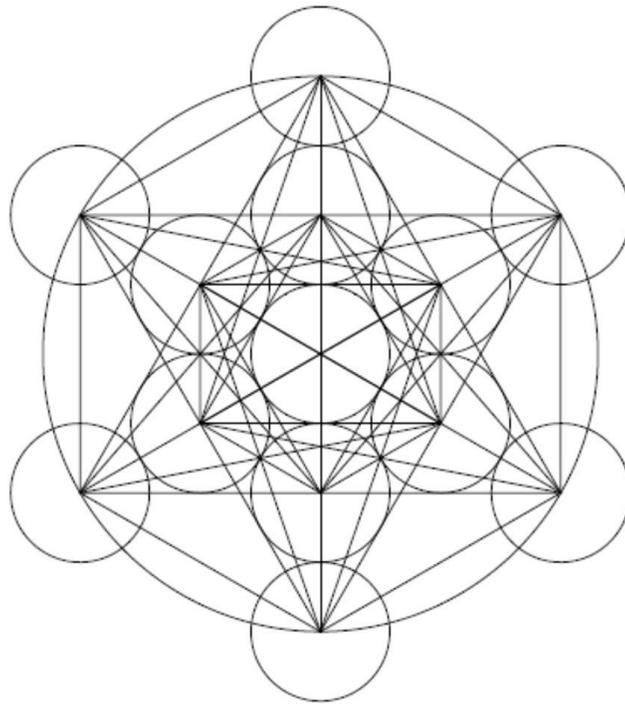
- [1] C. Boissiere, D. Grosso, A. Chaumonnot, L. Nicole, C. Sanchez, *Adv. Mater.* 23 (2011) 599–623.
- [2] C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* 11 (1999) 579–585.
- [3] F. Colbeau-Justin, C. Boissière, A. Chaumonnot, A. Bonduelle, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 233–239.
- [4] D.P. Debecker, M. Stoyanova, F. Colbeau-Justin, U. Rodemerck, C. Boissière, E.M. Gaigneaux, C. Sanchez, *Angew. Chem. Int. Ed.* 15 (2012) 2129–2131.
- [5] D.P. Debecker, M. Stoyanova, U. Rodemerck, F. Colbeau-Justin, C. Boissère, A. Chaumonnot, A. Bonduelle, C. Sanchez, *Appl. Catal., A* 470 (2014) 458–466.
- [6] S. Maksasithorn, P. Praserttham, K. Suriye, D.P. Debecker, *Microporous Mesoporous Mater.* 213 (2015) 125–133.
- [7] S. Pega, C. Boissiere, D. Grosso, T. Azais, A. Chaumonnot, C. Sanchez, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 2784–2787.
- [8] F.E. Tuler, E.D. Banús, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 287–298.
- [9] S. Liu, X. Wu, D. Weng, R. Ran, *J. Rare Earths* 33 (2015) 567–590.
- [10] X. Wu, Z. Zhou, D. Weng, F. Lin, *Catal. Commun.* 11 (2010) 749–752.
- [11] P.A. Kumar, M.D. Tanwar, N. Russo, R. Pirone, D. Fino, *Catal. Today* 184 (2012) 279–287.
- [12] D. Fino, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8 (2007) 93–100.

[13] D. Fino, V. Specchia, *Powder Technol.* 180 (2008) 64–73.

[14] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, *Appl. Catal., A* 362 (2009) 129–138.

[15] E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, V.G. Milt, *Appl. Catal., A* 393 (2011) 9–16.

# Capítulo 7



# **Ensayos en banco de pruebas.**

## **1. INTRODUCCIÓN**

Como se desarrollara en los Capítulos anteriores de esta tesis, se lograron preparar por un lado papeles cerámicos catalíticos y por otro monolitos cerámicos catalíticos a los cuales se pudieron tapar en forma alternada los extremos de los canales para que funcionen como filtro de partículas.

Los ensayos de las estructuras desarrolladas en un banco de pruebas constituyen un avance hacia la potencial aplicación tecnológica de estas estructuras. Ambos sistemas (papeles o monolitos cerámicos) requieren la conformación de una carcasa que los aloje para poder ser ensayados en un banco de pruebas. En este Capítulo se describen los avances logrados hasta el momento. Se comenzó con el ensayo de papeles cerámicos en vista de su versatilidad y mayor tamaño (discos de 16,5 cm de diámetro).

Queda como actividad futura la construcción de monolitos más grandes o el ensamblado de los monolitos desarrollados, para que puedan ser ensayados, aunque podrían hacerse las primeras pruebas sometiendo los monolitos más pequeños a una derivación del flujo total de gases de un motor diesel en el banco de pruebas.

En un principio, en el Laboratorio de Ensayos de Motores de la Universidad Tecnológica Nacional (UTNRSF) se realizaron las primeras experiencias con los papeles cerámicos como filtros catalíticos para entrapar partículas de hollín emitidas por un motor diesel que allí poseen en un banco de pruebas.

Actualmente nos encontramos montando un banco de pruebas con un motor diesel Fiat 1.7 turbo en la Escuela Industrial Superior (anexa a la FIQ, UNL) y abocados a la construcción de una carcasa para alojar 10 papeles cerámicos catalíticos de modo de incrementar la capacidad filtrante.

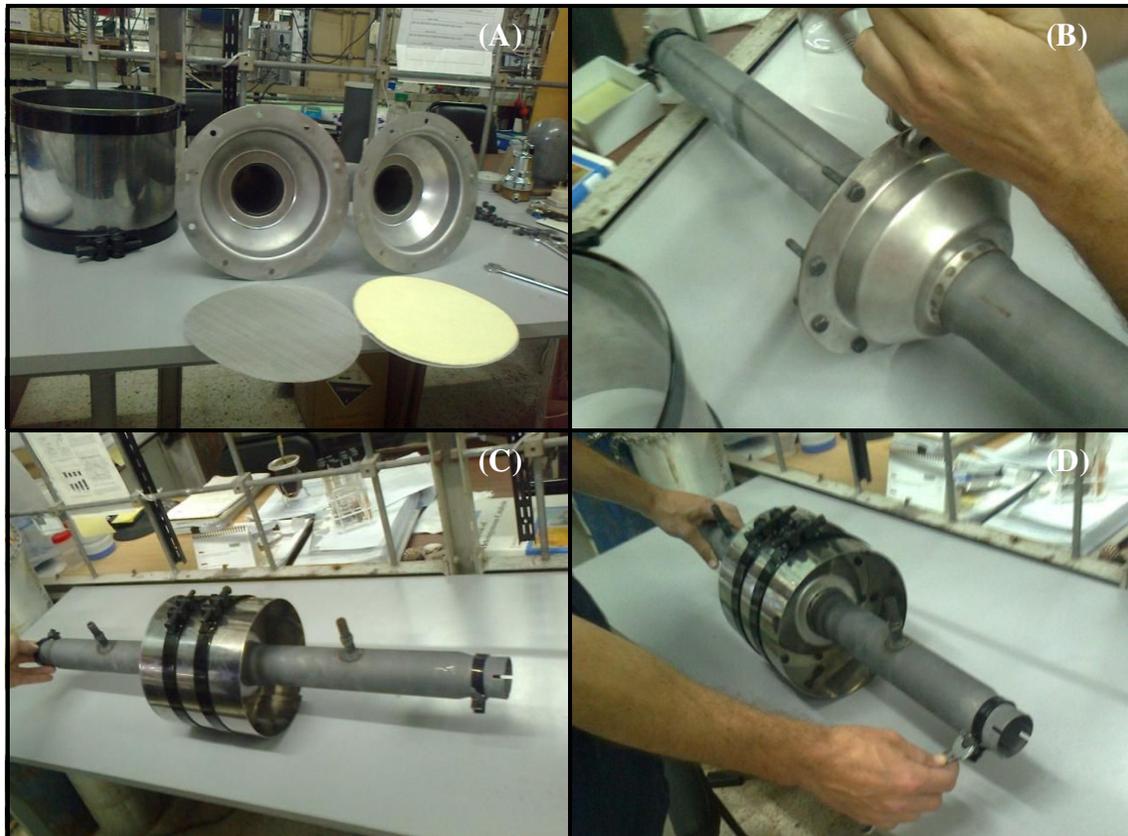
## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1. Armado de la carcasa para un papel cerámico catalítico**

Como se describió en el Capítulo 2, Sección 4.2, se desarrolló una carcasa metálica para alojar papeles cerámicos y acoplarla a la salida del múltiple escape de un motor en banco de pruebas. En primera instancia los principales objetivos fueron determinar resistencia mecánica, pérdida de carga y retención de partículas usando un papel cerámico en posición transversal al flujo de gases. Para ello se diseñó una carcasa en colaboración con la empresa de filtros de aire Oblan S.A. adaptada al formato de papeles elaborados en esta tesis en el Instituto de Tecnología Celulósica de la Facultad de Ingeniería Química.

La carcasa está conformada por dos tramos de caño de acero al carbono SAE 1010, de 44,3 mm de diámetro, los cuales en los extremos cuentan con abrazaderas para acoplar al caño de escape del motor del banco de pruebas y un acople en cada tramo de 1/2" para conexión a manómetro de agua o para tapones roscados, dos carcasas con bridas de acero inoxidable AISI 304 de 178 mm de diámetro con agujeros para 10 bulones y una cobertura de acero inoxidable con dos sunchos roscados que evitan la salida de gases por la parte lateral.

Una vez cargados los papeles con las mallas metálicas en ambos lados de la carcasa y ajustados todos los bulones, se cierra la parte lateral con el cobertor y se ajustan los sunchos. En la Figura 7.1 se muestran fotografías de la carcasa por dentro, con las respectivas mallas metálicas y el papel cerámico que se utilizó para el ensayo (Fig. 7.1 A) y por fuera, donde se muestra el cierre con bulones (Fig. 7.1 B), el cobertor con los sunchos (Fig. 7.1 C) y los acoples al caño de escape con abrazaderas (Fig. 7.1 D).



**Figura 7.1.** Fotografías de la carcasa construida para alojar un papel cerámico filtrando de manera transversal al flujo. (A) Detalle del interior de la carcasa, mallas metálicas y papel utilizado para el ensayo. (B) Cierre de la carcasa con bulones. (C) Cobertor con sunchos. (D) Acople al caño de escape con abrazaderas.

## 2.2. Acople de la carcasa al banco de ensayo de motores

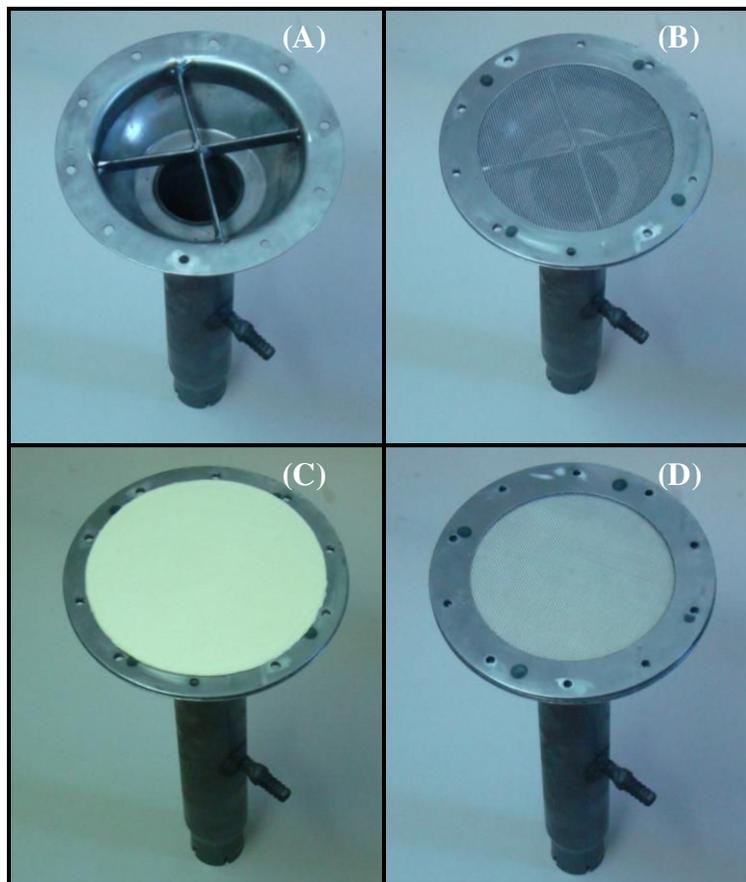
Para el acople con el caño de escape del motor del banco de pruebas se colocó uno de los extremos dentro del escape ajustando con su respectiva abrazadera, el otro extremo quedó sujetado con un soporte para evitar las vibraciones y posteriormente se conectaron las mangueras del manómetro. Las fotografías de la Figura 7.2 muestran la forma en que quedó acoplado el sistema.



**Figura 7.2.** Fotografías del acople de la carcasa al caño de escape del banco de pruebas de motores (UTN Regional Santa Fe).

Como objetivo del ensayo se planteó precalentar el motor sin carga, aumentar progresivamente la carga hasta un valor determinado y una vez fijada esta última se puso el motor a distintas r.p.m. hasta un régimen estable y en esas condiciones se realizaron las mediciones de presión y temperatura. Este procedimiento se volvió a repetir en las mismas condiciones de marcha pero sin el catalizador de modo de comparar las diferencias.

### 2.3. Mejoras en la carcasa para un papel cerámico catalítico



**Figura 7.3.** Fotografías de las mejoras realizadas en la carcasa. (A) Tabique en cruz para fortalecer el apoyo de las mallas y el papel. (B) Mallas con reforzadas con marcos. (C y D) Disposición del papel entre las mallas.

En función de los inconvenientes que surgieron en el primer ensayo (que se describen más adelante en la Sección 3.1) se procedió al re-diseño de la carcasa, agregando tabiques en forma de “X”, cambiando las mallas metálicas por unas más resistentes y más abiertas y colocando válvulas para la conexión al manómetro para evitar el soplado de la columna de agua.

En la Figura 7.3 se muestran las reformas realizadas, por un lado el tabique en forma de cruz para reforzar el apoyo de las mallas y el papel (Fig. 7.3 A) y las nuevas mallas utilizadas con marco para aumentar su resistencia (Fig. 7.3 B). Además se muestran los pasos siguientes del armado de la carcasa donde puede verse en la Fig 7.4 C y D la disposición del papel cerámico contenido dentro de las mallas.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **3.1. Ensayos en banco de pruebas en UTN. Determinación de resistencia mecánica y capacidad filtrante**

##### **3.1.1. Primer ensayo en banco de pruebas**

Se encendió el motor y se dejó estabilizar la marcha sin carga; cuando se aceleró en forma relativamente brusca, la diferencia de presión en el catalizador superó la columna de agua disponible en el manómetro soplandola hacia la salida del escape con lo que se decidió sacar la conexión al manómetro y colocar los tapones correspondientes. Cabe aclarar que el manómetro de agua se utiliza para medir diferencias de presiones puntuales y no es conveniente realizar mediciones continuas, justamente por picos de presiones que ocurren comúnmente en la marcha de un motor. Se continuó monitoreando la contrapresión

de escape y la depresión en la admisión de aire con los sensores de presión con que cuenta el Laboratorio de Ensayos de Motores.

Una vez transcurridos unos cuantos minutos de funcionamiento del motor se midió la temperatura en la carcasa alcanzando unos 140 °C aproximadamente. En el intento de llevar las condiciones del motor a mayores revoluciones se empezaron a detectar pérdidas de papel por el escape con lo que se detuvo la experiencia, al desarmar el sistema se observó que una de las mallas metálicas se había salido y deformado, con lo que los papeles perdieron toda la resistencia mecánica y colapsaron, desarmándose. En la fotografía de la Figura 7.4 se muestra como quedó la malla deformada y los papeles rotos.



**Figura 7.4.** Fotografías del papel luego del colapso de la malla en el primer ensayo en UTN.

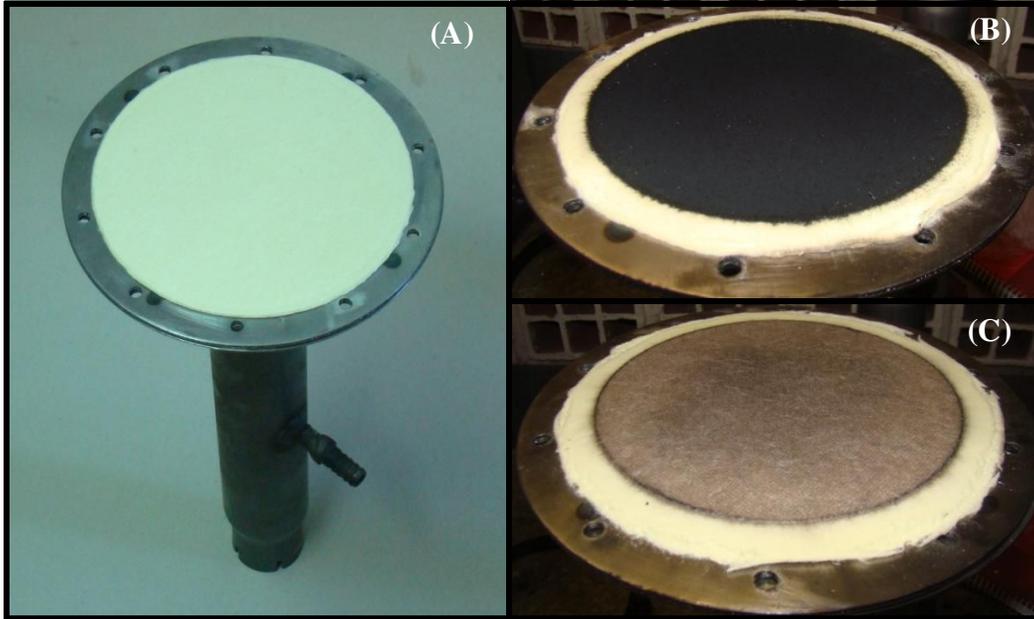
Se pudo observar por otro lado que los papeles retuvieron perfectamente las partículas de hollín, pero debido a la gran cantidad que produce el motor los papeles se saturaron rápidamente aumentando así la caída de presión en poco tiempo de funcionamiento.

El motor utilizado en este ensayo fue un Corsa diesel de  $1700 \text{ cm}^3$ , con lo que el caudal de gases de escape fue de aproximadamente  $2 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Si se considera como área de paso el papel de  $170 \text{ mm}$  eso da una velocidad media de  $1,3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  para los gases. Seguramente la velocidad máxima en el centro debió ser cercana a  $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , a pesar de haberse generado una cámara suficientemente grande para alojar el papel.

### **3.1.1. Segundo ensayo en banco de pruebas**

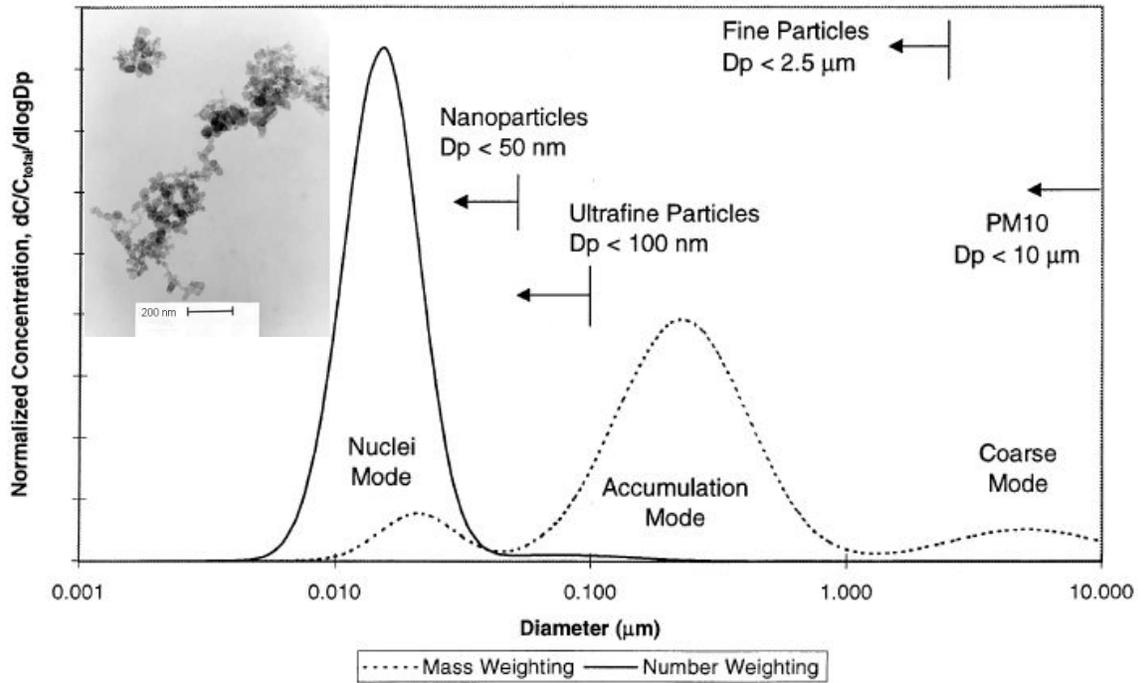
Luego de las modificaciones pertinentes detalladas en la Sección 2.3, se repitió el ensayo. En este caso se encendió el motor y se fue acelerando en sucesivas etapas, apreciándose un gran caudal de salida de gases y a pesar de las altas velocidades a las que se expuso el papel, el mismo soportó perfectamente las condiciones sin romperse. Se mantuvo la marcha durante 20 minutos aproximadamente y en ese tiempo el aumento de la contrapresión de escape fue significativo, denotando una aparente saturación del filtro. Luego de los ensayos se compararon los papeles antes (Figura 7.5 A) y después (Figuras 7.5 B y C) del mismo.

Para el primer papel ensayado, que no tenía elementos catalíticos depositados, puede verse en la Fig. 7.5 B que el lado del papel donde incidió el flujo de los gases de escape del motor es donde se va formando el lecho filtrante de partículas de hollín (torta de hollín). La Fig. 7.5 C muestra la cara opuesta al flujo y se ve que las partículas no alcanzan a saturar completamente el papel en todo su espesor.



**Figura 7.5.** Fotografía de papel cerámico. (A) Antes del ensayo en banco de pruebas, (B) Después del segundo ensayo en banco de pruebas (cara expuesta al flujo de gases) y (C) Cara opuesta al flujo.

Uno de los factores a considerar para la eficiencia de filtración de los sistemas desarrollados, es la distribución de tamaño de partículas de hollín generadas en los cilindros de los motores diesel. En este sentido, la Figura 7.6 muestra una distribución típica de tamaño de las partículas de hollín generadas, tanto de la masa como del número de partículas. Si bien esta distribución varía en función del régimen de marcha, normalmente, sólo el 10% de la masa de las mismas está constituido por partículas en el rango de 30 a 50 nm, pero este 10% contiene hasta el 90% del número total de partículas emitidas [1-3]. Al ser éstas últimas las más finas presentan el mayor riesgo para la salud, ya que pueden penetrar profundamente en el sistema respiratorio, razón por la cual las nuevas normas limitan no sólo la masa sino también el número de partículas emitidas.



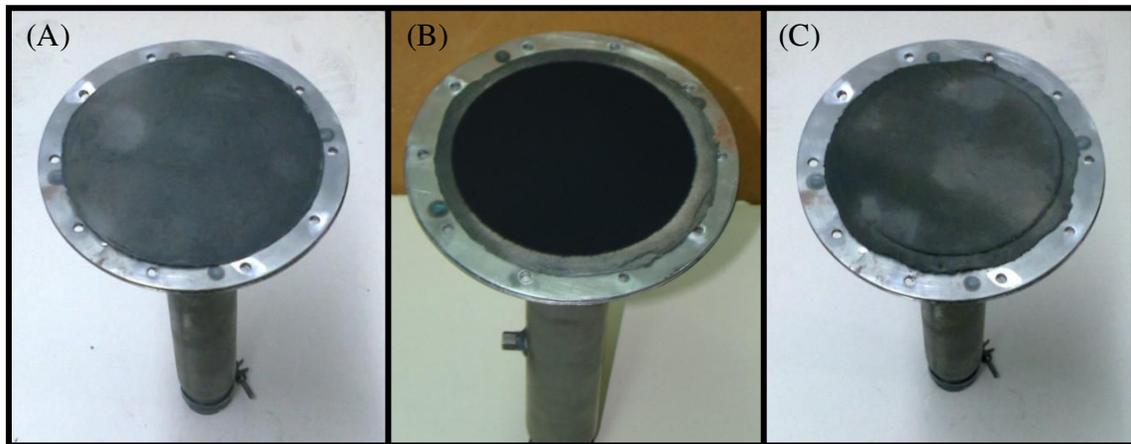
**Figura 7.6.** Distribución de tamaño de partículas típico de gases de escapes de motores diesel. Se muestra tanto la masa de partículas como el número de las mismas [4].

Cuando la contrapresión de escape se volvió lo suficientemente elevada (luego de 20 minutos aproximadamente) se apagó el motor y se cambió el papel por uno conteniendo las fases catalíticas impregnadas (10Ce-Ce-Co-600). Este se ensayó en condiciones similares a las anteriores, variando las velocidades del motor y de nuevo a los 20 minutos aproximadamente se cortó el ensayo debido a la contrapresión alcanzada. Si bien hubiese sido de esperar que este papel iba a resistir más tiempo sin aumentar tanto la presión de salida de los gases, debido a que iría quemando las partículas de hollín que va reteniendo, las temperaturas de los gases que se alcanzaron a la altura de la carcasa fueron menores a los 200 °C, debido a que el papel estaba muy lejos de la salida del múltiple escape y a que el sistema no tenía ningún tipo de aislación, cuestión por la cual el hollín retenido no alcanzó a quemarse. Teniendo en cuenta la experiencia de TPO de laboratorio con este

papel cerámico catalítico el máximo en la velocidad de combustión de hollín es de 403 °C (ver Fig. 5.9, Capítulo 5).

Las causas de esta baja temperatura alcanzada por el filtro catalítico en el ensayo fueron, en primer lugar, que no se pudo aumentar la carga (debido a los problemas eléctricos), por lo que no se logró poner resistencia al motor, sumado al poco tiempo que duraron los ensayos y en los que el motor no llegó a calentarse lo suficiente (no se alcanzó el régimen de marcha). De todos modos se determinó que ambos papeles ensayados resistieron los caudales reales de gases de escape, las fuertes vibraciones, y sirvieron como filtros de partículas.

La Figura 7.7 muestra el papel cerámico catalítico antes y después del ensayo, donde al igual que en el ensayo anterior la cara expuesta al flujo (Figura 7.7 B) es en la que se va formando el lecho filtrante de partículas de hollín y en la Figura 7.7 C puede verse cómo las partículas no alcanzan a saturar el papel en todo su espesor, lo que denota una buena capacidad de retención del material particulado.

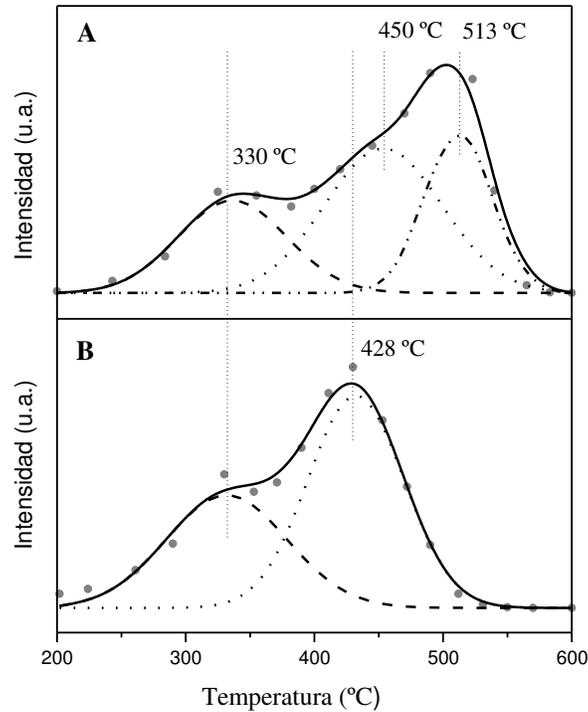


**Figura 7.7.** Fotografía de papel cerámico catalítico (segundo ensayo). (A) Antes del ensayo en banco de pruebas. (B) Después del ensayo en banco (cara expuesta al flujo de gases). (C) Cara opuesta al flujo.

### 3.2. Ensayos catalíticos para la combustión de hollín real en laboratorio

Puesto que la temperatura en la carcasa donde se colocaron los papeles cerámicos no fue lo suficiente como para quemar catalíticamente el hollín, el papel cerámico catalítico (10Ce-Ce-Co-600) con el hollín extraído del ensayo se cortó en pedazos y fue evaluado en el laboratorio. Por lo tanto, esta prueba se realizó utilizando un contacto real entre el hollín y el catalizador. Como muestra la Figura 7.8 A, el perfil de TPO indica la presencia de dos picos, con máximos en 330 °C y 513 °C, en el que el pico de mayor temperatura exhibe un hombro a temperaturas más bajas. Para identificar el pico correspondiente a la combustión catalítica de hollín, se llevó a cabo otra evaluación, tomando una pieza del mismo papel cerámico catalítico extraída del banco de pruebas, moliéndola en un mortero hasta obtener una mezcla de polvos homogénea, con el fin de lograr un contacto íntimo entre el material carbonoso y el catalizador incorporado al papel cerámico. Este último caso indicó (Fig. 7.8 B) que el hollín en contacto íntimo con la fase Ce-Co se quema con un máximo a 428 °C.

Por lo tanto, se pueden identificar en la deconvolución de la curva mostrada en Figura 7.8 A tres picos: uno en 330 °C correspondiente a la combustión catalítica de los hidrocarburos no quemados adsorbidos sobre el hollín, otro con un máximo a 450 °C correspondiente a la combustión catalítica de hollín en contacto íntimo con el catalizador, y un tercero con máximo a 513 °C correspondiente al quemado catalítico del hollín en contacto débil con el catalizador. Teniendo en cuenta que la combustión catalítica de hollín implica dos sólidos y un reactivo gaseoso, la menor temperatura (428 °C) observada para el disco molido sería debida a un mayor número de partículas catalíticas en contacto íntimo con el material carbonoso.



**Figura 7.7.** (A) Ensayos de TPO con una porción de discos de papeles cerámicos 10Ce-Ce-Co-600 luego de la evaluación en banco de pruebas. (B) Ídem (A), pero moliendo el disco de modo de obtener un contacto íntimo entre hollín y catalizador. Composición de la alimentación: NO (0,1 %), O<sub>2</sub> (18 %) balance en He.

Cabe aclarar que tanto los ensayos en UTNRSF como en EIS se hicieron en el marco de proyectos de innovación tecnológica con dichos grupos.

#### 4. COROLARIOS

El re-diseño efectuado a partir del primer ensayo, con respecto a la resistencia mecánica mostró ser adecuado para lograr que los papeles cerámicos soportaran las condiciones reales de los gases de escape del motor diesel. Por otro lado se pudo ver el poder de retención de partículas de los mismos formando la torta de hollín en la cara expuesta al flujo de gases, pese a la estructura abierta que poseen estas estructuras cerámicas, como se vio en el Capítulo 5.

Como objetivos para la siguiente experiencia se planteó lograr estandarizar el método de ensayo, llevando las condiciones de marcha del motor a valores perfectamente determinados y establecidos, lograr temperaturas mayores en los gases de escape y poder determinar si a las temperaturas que se alcanzan el filtro de partículas es auto-regenerable (quemado de partículas de hollín in situ).

Los experimentos preliminares en banco de pruebas mostraron que los papeles cerámicos resistieron adecuadamente los altos flujos de escape de los motores diesel ( $2 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ). Además, se encontró que el hollín en contacto íntimo con los papeles cerámicos catalíticos se quema con una velocidad máxima a  $428 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo que alienta a profundizar el estudio de estos papeles cerámicos para su uso en la fabricación de filtros de partículas diesel.

Actualmente, se están realizando estudios para poder determinar la eficiencia de retención de partículas mediante la implementación de un opacímetro y analizar los gases de salida con un analizador de gases portátil. También se está llevando a cabo una tesis doctoral en donde se busca optimizar a la estructura porosa de los papeles, mejorando la resistencia y elasticidad de los mismos.

Además se está poniendo a punto el banco de pruebas de motores en la EIS y construyendo una nueva carcasa en la cual se pueden cargar 10 papeles cerámicos, aumentando 5 veces el área filtrante de modo de poder prolongar los ensayos y llegar a temperaturas superiores en los gases de escape, para poder verificar la capacidad de auto regeneración de los sistemas catalíticos desarrollados (quemado del hollín a medida que es atrapado en el filtro en presencia de un catalizador activo a la temperatura de salida de los gases de escape).

## 5. REFERENCIAS

- [1] P.Kumar, M.Tanwar, S.Bensaid, N.Russo, D.Fino, Chem. Eng. J. 207-208 (2012) 258.
- [2] L.Young, Y. iou, M.Cheng, J.Lu, H.Yang, Y.Tsai, L.Wang, C.Chen, J.Lai, J. Haz. Mat. 199-200 (2012) 282.
- [3] H.Sakurai, K.Park, P. McMurry, D.Zarling, D.Kittelson, P.Ziemann, Env. Sci. Technol. 37 (2003) 87.
- [4] David B. Kittelson. ENGINES AND NANOPARTICLES: A REVIEWC. J. Aerosol Sci. Vol. 29, No. 5/6, pp. 575-588.

# Conclusiones finales y futuros trabajos

## CONCLUSIONES GENERALES

Los catalizadores estructurados desarrollados en este trabajo de tesis resultaron efectivos para la eliminación de uno de los principales contaminantes emitidos por los motores diesel: las partículas de hollín. La metodología de trabajo abarcó desde los aspectos fundamentales del estudio de catalizadores en polvo hasta su deposición en estructuras resistentes mecánica y térmicamente, lo cual permitió alcanzar en forma sistemática conclusiones de interés tanto académico como aplicado. Las formulaciones más promisorias se estructuraron en forma de filtros y se utilizaron en un banco de pruebas, obteniéndose alentadores resultados.

El catalizador Co,Ba,K en polvo posee tres funciones en la eliminación de contaminantes diesel: el óxido de cobalto es activo tanto para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> como para la combustión de hollín. El óxido de bario es el material más eficiente para atrapar los óxidos de nitrógeno. Y el potasio en forma de nitrato u óxido mejora el contacto entre las partículas de hollín y el catalizador. Principalmente por su muy buena actividad para la combustión de hollín se eligió Co,Ba,K en primera instancia para desarrollar sistemas (filtros) estructurados tipo monolitos (discos o panal de abeja) en colaboración con investigadores del ICP Madrid, España. La arcilla denominada sepiolita, que es económica y abundante, se constituyó en un material muy adecuado para la conformación de los filtros catalíticos. La deposición del catalizador seleccionado sobre los monolitos previamente conformados o durante el amasado de la pasta (previo a la

extrusión) dio lugar a un sistema de buena permeabilidad de gases que, a su vez, permitió la regeneración pasiva continua.

La utilización de agentes generadores de poros (AGP) permitió obtener una red de poros interconectados en la sepiolita. A pesar de que esta arcilla originalmente posee porosidad intrínseca, ésta se pierde al calcinar a elevada temperatura (lo cual es necesario para el desarrollo de estructuras cerámicas térmicamente estables). Entonces, el agregado del AGP permitió desarrollar la porosidad adecuada en la estructura.

Los monolitos constituidos por Co,Ba,K/sepiolita más activos fueron aquellos en los cuales el catalizador se incorporó en la estructura previamente calcinada a 850 °C, presentando el perfil de TPO un pico ancho con dos máximos bien definidos a 385 °C y a 435 °C, correspondientes al quemado del hollín en contacto íntimo y débil con el catalizador, respectivamente. Por otra parte, el carbón activado F5, resultó el mejor AGP dentro de los estudiados. Sin embargo, aunque la porosidad resultó adecuada, el volumen de poros medio resultó demasiado pequeño. Con el objetivo de incrementarlo se estudió el agregado de 30 %p/p de SiC a la sepiolita, junto con el empleo de carbón activado Clarimex como AGP. De esta manera, se logró conformar monolitos con buena resistencia mecánica y porosidad adecuada.

Además del catalizador Co,Ba,K se prepararon muestras de catalizadores estructurados con Co y Ce como componentes activos, resultando estos últimos más activos que los primeros, muy probablemente debido a la reconocida capacidad de almacenamiento y transferencia de oxígeno del CeO<sub>2</sub>.

El tapado alternado de los extremos de los canales con diferentes materiales permitió conformar filtros tipo wall-flow, siendo el mortero refractario el mejor sellante entre los estudiados.

La mezcla de 70 % sepiolita y 30 % SiC, además permitió preparar monolitos tipo panal de abeja de paredes delgadas (0,47 mm), los cuales tuvieron un comportamiento bastante similar a los monolitos masivos de SiC empleados comercialmente.

El desarrollo de catalizadores estructurados para la conformación de filtros de hollín diesel a través de estructuras cerámicas flexibles (papeles cerámicos) también constituye un aspecto novedoso de esta tesis. Las suspensiones coloidales de  $\text{CeO}_2$  resultaron un excelente material para ser usado como agente ligante de las fibras cerámicas. Se incorporó la mejor formulación encontrada (Co,Ce) a este sistema, obteniendo mediante impregnación por goteo y calcinación a 600 °C catalizadores muy activos (temperaturas de máxima velocidad de combustión de hollín de 376 °C). Esta técnica de preparación condujo a la deposición de conglomerados oxídicos que se acumularon preferentemente en la unión de las fibras. En pos de mejorar esta dispersión del catalizador, en colaboración con del grupo del IMCN, Louvain la Neuve, Bélgica, se depositaron mediante spray las partículas catalíticas de interés (Co y Ce). Se lograron catalizadores tan activos como aquellos preparados por impregnación por goteo a través de la incorporación de mucho menos cantidad de fase activa (25 veces menos). Aunque las partículas catalíticas así depositadas resultaron de menor tamaño (0,1 - 1  $\mu\text{m}$ ) que aquellas obtenidas por impregnación por goteo (~10  $\mu\text{m}$ ), no se logró evitar la desactivación del catalizador en experiencias consecutivas de TPO. Esto se debió probablemente a la pérdida de material catalítico y a procesos de sinterización.

Si bien quedan abiertas varias cuestiones a mejorar respecto de los catalizadores desarrollados (incremento del tamaño de poros en monolitos, deposición del catalizador sobre papeles cerámicos por spray usando soluciones en lugar de las partículas sólidas del catalizador o empleando la técnica Atomic Layer Deposition -ALD-), en este trabajo de tesis se han logrado ensayar en condiciones bastante próximas a las reales catalizadores diseñados desde su formulación en forma de polvos hasta su traslado a estructuras (papeles cerámicos y monolitos).

## **ACTIVIDADES EN DESARROLLO**

### **Mejoras en las formulaciones catalíticas**

Queda abierta la posibilidad a implementar mejoras en el método de incorporación de las fases catalíticas a los soportes estructurados. Por un lado se plantea la posibilidad de incorporar directamente mediante Spray los precursores catalíticos en forma aerosol y luego calcinar, apuntando a mejorar la adherencia de la fase catalítica sobre el soporte. Por otro lado se ha construido en el laboratorio un equipo que permitirá la deposición de precursores catalíticos desde la fase vapor, con el que a su vez se podrán regular las monocapas de catalizador adicionadas al soporte logrando así una muy buena dispersión y adhesión química de la fase catalítica a la superficie del soporte, técnica ALD (Atomic Layer Deposition).

### **Armado de la carcasa para alojar diez papeles cerámicos catalíticos**

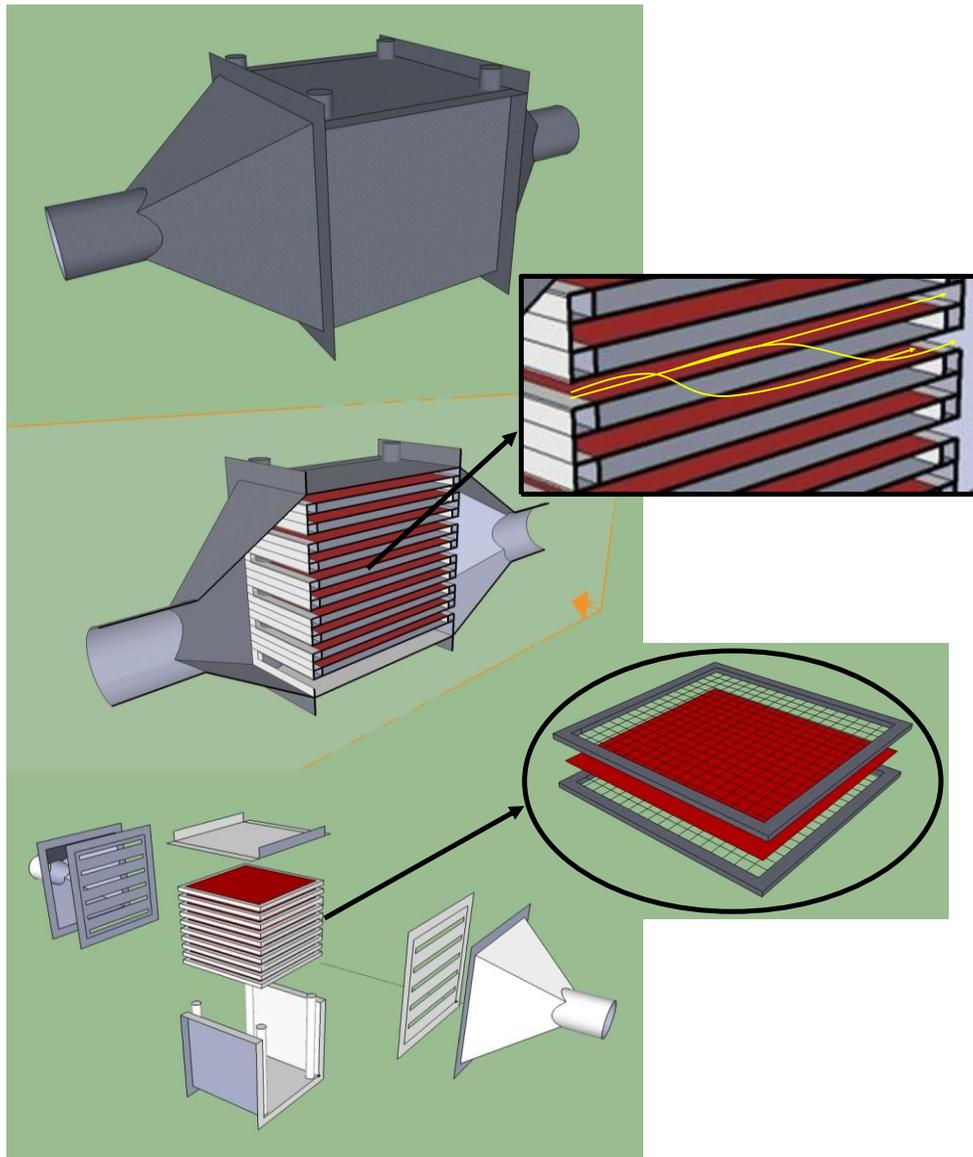
Para aumentar el área filtrante y por consiguiente tener la capacidad de realizar ensayos de mayor duración, se continuó con el diseño de una carcasa para alojar diez papeles cerámicos, con lo que se tiene un área de aproximadamente  $1000 \text{ cm}^2$  en comparación a los  $200 \text{ cm}^2$  que se tenían con un sólo papel transversal. Además se busca direccionar el flujo de modo que no impacte frontalmente sobre la cara de un papel, sino que se distribuya axialmente. El principio de funcionamiento de la carcasa con diez papeles está basado en el de los monolitos tipo wall-flow, donde se bloquean alternadamente los extremos de los canales de modo de obligar al flujo de gases a pasar a través del medio filtrante. En este caso el flujo ingresa a través de una placa que posee diez ranuras y es forzado a atravesar los papeles cerámicos, alojados entre mallas metálicas, ya que en el otro extremo las ranuras de la placa opuesta están abiertas y cerradas alternadamente.

En la Figura 1 se muestra el diseño detallado de cada una de las partes de la carcasa como así también la forma de operación de la misma. Cabe aclarar que al momento de presentar esta Tesis dicha carcasa se encuentra en etapa de construcción.

### **Construcción de un banco de pruebas de motores propio en la Escuela Industrial Superior (EIS)**

En conjunto con profesores de diferentes talleres de la Escuela Industrial Superior (mecánica, electricidad y electrónica y metalurgia) se está montando un banco de pruebas para motores donde se realizarán los futuros ensayos con la nueva carcasa. Las fotografías de la Figura 2 muestran los avances del proyecto: por un lado el motor Fiat 1.7 turbo diesel, con salida del múltiple escape para realizar el acople a la carcasa; en la Figura 3 el soporte

para el motor, en la Figura 4 las cabinas de control y tableros de mando y en la Figura 5 el freno de corrientes parásitas para generar las cargas al motor.



**Figura 1.** Detalles del diseño de la nueva carcasa para alojar diez papeles cerámicos (representados en rojo) y su principio de funcionamiento basado en filtros tipo wall-flow.



**Figura 2.** Fotografías del motor Fiat diesel 1.7 turbo diesel con la salida del múltiple escape donde se acoplará la carcasa.



**Figura 3.** Fotografía del soporte para el motor.



**Figura 4.** Fotografías la cabina de control y tableros de mando.



**Figura 5.** Fotografías freno de corrientes parásitas.

## **Determinación de la eficiencia de filtración**

Una vez contruidos los filtros, los mismos serán ensayados en el Laboratorio de Control de Emisiones Vehiculares en colaboración con el Ing. Julio Vasallo para medición de número y tamaño de partículas emitidas, de modo de poder cuantificar la eficiencia de filtración.

# Anexos

**Tabla S4.1.** Aditivos probados con sepiolita con los que se obtuvieron pastas con buenas propiedades reológicas y extruidos (pellets) de diferente resistencia mecánica.

<b>Aditivo</b>	<b>%p/p de aditivo<sup>a</sup></b>	<b>Temp. calc. (°C)</b>	<b>Resistencia mecánica</b>
<b>Carbones Activados</b>			
F5	30	1000	Alta
<b>F5</b>	<b>50</b>	<b>1000</b>	<b>Alta****</b>
As	30	1000	Alta
<b>As</b>	<b>50</b>	<b>1000</b>	<b>Alta****</b>
F5:Cl (50:50)*	30	1000	Alta
F5:Cl(50:50)*	50	1000	Media
Nor (50 <d <sub>p</sub> < 75µm)**	50	1000	Media
Nor (100 <d <sub>p</sub> < 150)**	50	1000	Media
<b>Cl</b>	<b>50</b>	<b>1000</b>	<b>Alta****</b>
<b>C</b>	<b>70</b>	<b>850</b>	<b>Alta****</b>
<b>Bio-polímeros</b>			
<b>WS</b>	<b>100</b>	<b>850</b>	<b>Muy alta****</b>
<b>RS</b>	<b>100</b>	<b>850</b>	<b>Alta****</b>
<b>S</b>	<b>20</b>	<b>850</b>	<b>Alta ****</b>
S (d <sub>p</sub> : 425 µm)**	100	850	No extruible
MC	33	1000	Media
MC	100	1000	Baja
HC	33	1000	Media
HC	100	1000	Baja
<b>CMC</b>	<b>100</b>	<b>1000</b>	<b>Alta****</b>

<sup>a</sup> Referido a la masa de sepiolita.

\* Relación entre AGP (%p/p).

\*\* Diámetro de partícula (d<sub>p</sub>).

\*\*\*\*Seleccionado como soporte adecuado, listado en Tabla 4.3.

**Tabla S4.2.** Aditivos probados con SiC con los que se obtuvieron pastas con diferentes propiedades reológicas y extruidos (pellets) con diferente resistencia mecánica.

<b>Soporte</b>	<b>Aditivo</b>	<b>% p/p de aditivo<sup>a</sup></b>	<b>Temp. calc. (°C)</b>	<b>Resistencia mecánica</b>
<b>SiCb</b>	<b>CMC:F5(63:37)*</b>	<b>40</b>	<b>1000</b>	<b>Alta**</b>
SiCb	CMC:F5 (45:55)*	55	1000	Baja
SiCb	CMC:As (63:37)*	40	1000	Media
SiCb	CMC:As (45:55)*	55	1000	Muy baja
<b>SiCb</b>	<b>F5</b>	<b>15</b>	<b>1000</b>	<b>Alta**</b>
SiCg	WS	50	850	No extruible
SiCg	RS	50	850	No extruible
SiCg	MC	50	850	Muy baja
SiCg	MC	25	850	Muy baja
SiCg	HC	50	850	Muy baja
SiCg	HC	25	850	Baja
SiCg	CMC	50	850	Muy baja
<b>SiCg</b>	<b>CMC</b>	<b>25</b>	<b>850</b>	<b>Alta**</b>
<b>SiCb</b>	<b>CMC</b>	<b>25</b>	<b>850</b>	<b>Alta**</b>

<sup>a</sup> Referido a la masa de SiC.

\* Relación entre AGP (%p/p).

\*\*Seleccionado como soporte adecuado, listado en Tabla 4.4.

**Tabla S4.3.** Aditivos probados con soportes mixtos de sepiolita y SiC con los que se obtuvieron pastas con buenas propiedades reológicas y extruidos (pellets) con diferente resistencia mecánica.

<b>Soporte 1 (% p/p)</b>	<b>Soporte 2 (% p/p)</b>	<b>Aditivo</b>	<b>Aditivo (% p/p)<sup>a</sup></b>	<b>Temp. calc. (°C)</b>	<b>Resistencia mecánica</b>
SiCb(25)	Sep(50)	F5	10	850	Muy baja
SiCg(25)				1000	Baja
SiCb(25)	Sep(50)	F5	20	850	Muy baja
SiCg(25)				1000	Baja
SiCb(25)	Sep(50)	F5	35	850	Muy baja
SiCg(25)				1000	Baja
SiCb(25)	Sep(50)	F5	40	850	Muy baja
SiCg(25)				1000	Baja
SiCb(25)	Sep(50)	F5	45	850	Muy baja
SiCg(25)				1000	Baja
SiCb(25)	Sep(50)	F5	50	850	Muy baja
SiCg(25)				1000	Baja
SiCb(15)	Sep(70)	F5	45	850	Baja
SiCg(15)				1000	Media
SiCb(15)	Sep(70)	F5	50	850	Baja
SiCg(15)				1000	Media
SiCb(15)	Sep(70)	F5	55	850	Baja
SiCg(15)				1000	Media
SiCb(15)	Sep(70)	F5	60	850	Baja
SiCg(15)				1000	Media
SiCb(35)	Sep(30)	F5	45	850	Baja
SiCg(35)				1000	Baja
SiCb(35)	Sep(30)	F5	50	850	Baja

SiCg(35)				1000	Baja
SiCb(35)	Sep(30)	F5	55	850	Baja
SiCg(35)				1000	Baja
SiCb(35)	Sep(30)	F5	60	850	Baja
SiCg(35)				1000	Baja
SiCb(70)	Sep(30)	F5	50	850	Baja
				1000	Baja
SiCb(70)	Sep(30)	F5	60	850	Baja
				1000	Baja
SiCb(50)	Sep(50)	F5	50	850	Baja
				1000	Baja
SiCb(50)	Sep(50)	F5	60	850	Baja
				1000	Baja
<b>SiCb(30)</b>	<b>Sep(70)</b>	<b>F5</b>	<b>30</b>	<b>850</b>	<b>Media</b>
				<b>1000</b>	<b>Alta</b>
<b>SiCb(30)</b>	<b>Sep(70)</b>	<b>F5</b>	<b>40</b>	850	Media
				<b>1000</b>	<b>Alta</b>
SiCb(30)	Sep(70)	F5	50	850	Baja
				1000	Media
SiCb(30)	Sep(70)	F5	60	850	Baja
				1000	Media
<b>SiCb(50)</b>	<b>Sep(50)</b>	<b>F5</b>	<b>10</b>	<b>1000</b>	<b>Media</b>
SiCb(30)	Sep(70)	As	30	1000	Media
<b>SiCb(30)</b>	<b>Sep(70)</b>	<b>As</b>	<b>40</b>	<b>1000</b>	<b>Media</b>
<b>SiCb(30)</b>	<b>Sep(70)</b>	<b>F5:Cl(50:50)*</b>	<b>30</b>	<b>1000</b>	<b>Alta</b>
SiCb(30)	Sep(70)	F5:Cl(50:50)*	40	1000	Media

SiCb(30)	Sep(70)	Nor	30	1000	Media
				<b>850</b>	<b>Media</b>
<b>SiCb(30)</b>	<b>Sep(70)</b>	<b>Nor</b>	<b>30</b>	<b>1000</b>	<b>Media</b>
				<b>850</b>	<b>Media</b>
<b>SiCb(30)</b>	<b>Sep(70)</b>	<b>Cl</b>	<b>40</b>	<b>1000</b>	<b>Media</b>
				<b>1000</b>	<b>Media</b>
SiCb(30)	Sep(70)	Cl	50	1000	Media
SiCb(30)	Sep(70)	Cl	60	1000	Baja

<sup>a</sup> Referido a la masa de sepiolita + SiC.

\* Relación entre AGP (%p/p).