



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:

DOCTORA EN TECNOLOGÍA QUÍMICA

En el campo de: Catálisis Ambiental

Título de la Tesis:

“Desarrollo de monolitos catalíticos de mallas metálicas apiladas para la eliminación de contaminantes provenientes de motores diésel”

Ing. María Laura Godoy

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

Directora: Dra. Viviana Guadalupe Milt

Codirector: Dr. Ezequiel David Banús

Miembros del Jurado:

Dra. Bibiana P. Barbero

Dr. Norberto M. Nigro

Dr. Miguel A. Peluso

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a la Vivi y al Eze por haberme guiado a lo largo de estos cinco años, por su paciencia, confianza, y por todo el cariño y apoyo recibido. También a la Flaca y al Cabe, por brindarme tanto cariño y ayuda cuando la necesité.

A mis amigos del trabajo Angie, Pauli y Nico F. por todo su apoyo y cariño. A todos mis compañeros de Fisicoquímica, por ayudarme cuando lo he necesitado y por el afecto recibido.

A todos aquellos que han colaborado con la realización de mi tesis, al Fede (Taller mecánico del INTEC – CONICET), Ramón Saavedra, Eliseo Margenet (Taller mecánico de la Escuela Industrial Superior – FIQ, UNL) y a Roberto Luraschi (Taller mecánico SuperTap – Rectificación de tapas de cilindro).

A las personas que estuvieron en cada detalle, haciendo el aguante de manera incondicional, mis amigas queridas Agos (y las gemelas Antonia y Juana), Elan, Luci y Flori, Moni, Belu, Lauli, y a mi grupo de la FIQ “Las Endas”.

A mi mamá, papá y hermanos que siempre me han apoyado en las decisiones que he tomado.

A Cristian, por ayudarme, acompañarme, entenderme y brindarme todo su amor y apoyo, y a nuestra pequeña Solcito, por darnos tanta felicidad.

A Dios por acompañarme siempre.

¡Muchas gracias!

Laurita.

RESUMEN

Los motores diésel, ampliamente utilizados en todo el mundo debido su autonomía, potencia y durabilidad, emiten principalmente cuatro contaminantes: hollín, compuestos orgánicos volátiles (COVs), óxidos de nitrógeno (NO_x) y monóxido de carbono (CO). Los efectos nocivos de estos gases son bien conocidos y en consecuencia las legislaciones para regular su emisión son cada vez más estrictas.

Los límites impuestos por las normas solo se alcanzan mediante el tratamiento adecuado de los gases de escape a través de sistemas complejos y costosos, que constan de diferentes unidades. La primera unidad contiene un catalizador de oxidación (DOC) que quema los COVs, oxida el CO a CO_2 y el NO a NO_2 , aumentando la temperatura de los gases de escape para que el filtro de partículas diésel (DPF) atrape y queme con eficacia las partículas de hollín. Un sistema de reducción catalítica selectiva (SCR) reduce los NO_x a N_2 usando NH_3 que proviene de la descomposición de urea inyectada en el caño de escape y finalmente un catalizador de oxidación de amoníaco (ASC) elimina el amoníaco restante.

El presente trabajo de tesis se basa en el desarrollo de una estructura con capacidad oxidante y filtrante compuesta por mallas metálicas apiladas de acero inoxidable AISI 304 (dispuestas en forma apilada dentro de un cartucho) sobre las cuales se deposita un catalizador, como una alternativa novedosa a los actuales DOC – DPF. Se usaron como catalizadores CeO_2 y Co_3O_4 , ya que poseen un muy buen desempeño y estabilidad en la combustión de hollín y COVs. El CeO_2 es conocido como buen catalizador de oxidación debido a su capacidad de cambiar fácilmente su estado de oxidación ($\text{Ce}^{+3} \leftrightarrow \text{Ce}^{+4}$), con la consecuente generación de vacancias de oxígeno. Se depositó sobre las fibras metálicas mediante la técnica de recubrimiento por inmersión. Luego se impregnó Pt a las mallas recubiertas con CeO_2 , puesto que en atmósfera oxidante y en presencia de NO, promueve la oxidación de NO a NO_2 , el cual es un oxidante más fuerte que el O_2 . Se estudió el agregado de Co en la formulación catalítica, ya que mejora la reducción de los oxígenos superficiales de la ceria, lo que resulta en una mejora en la actividad catalítica de la dupla Co-Ce para la oxidación de NO y su posterior almacenamiento a través de la formación de nitratos superficiales.

Para los ensayos de laboratorio se seleccionaron *n*-hexano, acetato de etilo y tolueno como moléculas modelo de COVs, los cuales se incorporaron a los filtros junto con el material particulado mediante una suspensión del hollín, obtenido previamente por quemado del combustible diésel, en el solvente COV.

Alentados con estos resultados, se escaló el sistema pasando de filtros de 16 mm de diámetro a 130 mm. Se estudió la capacidad filtrante del filtro escala banco en un motor diésel montado en un banco de pruebas en la Escuela Industrial Superior, anexa a la Facultad de Ingeniería Química, donde se obtuvieron buenos resultados. A su vez, por medio de una derivación en el caño de escape, pudo incorporarse hollín obtenido en condiciones reales a los filtros de 16 mm de diámetro, para luego evaluarlo en el laboratorio. Se encontraron resultados similares a los obtenidos cuando el hollín se incorporó a las estructuras mediante las suspensiones.

Los sistemas desarrollados en este trabajo de tesis resultaron eficientes para reducir el material particulado emitido por los motores diésel, adecuándose a las normativas vigentes. La buena actividad catalítica junto con la baja caída de presión que presentaron las estructuras de mallas metálicas apiladas hace que éstas sean prometedoras para el desarrollo de filtros catalíticos.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL	3
2. MOTORES DIÉSEL	4
2.1. Principio de funcionamiento	4
Ciclo diésel teórico de un motor de cuatro tiempos	4
2.2. Gases de escape de los vehículos con motor diésel	6
2.2.1. Material particulado	6
2.2.2. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)	8
2.2.3. Óxidos de nitrógeno (NO_x)	8
2.2.4. Monóxido de carbono (CO)	9
3. ALTERNATIVAS PARA EL CONTROL DE LOS CONTAMINANTES DE LOS GASES DE ESCAPE DE LOS MOTORES DIÉSEL	10
3.1. Modificaciones en el motor	11
3.1.1. Recirculación de gases (EGR)	11
3.1.2. Inyección de combustible	12
3.1.3. Modificaciones en la cámara de combustión	13
3.2. Modificaciones en el combustible	14
3.2.1. Biodiésel	14
3.2.2. Aditivos	15
3.3. Tratamiento de los gases de escape	15
4. CATALIZADORES ESTRUCTURADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE HOLLÍN Y COVS PROVENIENTES DE LAS EMISIONES DIÉSEL	18
4.1. Soportes de catalizadores	19

4.1.1. Monolitos cerámicos	19
4.1.2. Papeles cerámicos	20
4.1.3. Esponjas	21
4.1.4. Monolitos de mallas metálicas	22
4.1.5. Pretratamiento de los soportes estructurados metálicos	24
4.2. Incorporación del catalizador a soportes estructurados metálicos	25
4.2.1. Catalizadores basados en CeO ₂	26
4.2.2. Catalizadores incorporados a monolitos de mallas metálicas	26
5. OBJETIVO GENERAL	27
6. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
7. REFERENCIAS	29
CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
1. INTRODUCCIÓN	43
2. MATERIALES EMPLEADOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LOS MONOLITOS METÁLICOS	43
2.1. Mallas metálicas	43
2.2. Suspensiones y soluciones	44
2.2.1. Composición y preparación de las suspensiones	44
Suspensión de CeO ₂	45
Suspensión de CeO ₂ *	45
Suspensión de Co,Ce	46
3. CONSTRUCCIÓN DE LOS MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS	46
3.1. Discos de mallas metálicas – cortado y plegado	46
3.2. Ensamblado de las mallas metálicas apiladas en cartuchos	48

4. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	50
4.1. Catalizadores estructurados	50
Acondicionamiento del soporte	50
Deposición de la capa catalítica	51
Inmersión	51
Centrifugación	51
Secado	54
Calcinación	54
Incorporación del metal activo	54
4.2. Formulaciones en polvo	55
5. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	55
5.1. Microscopía estereoscópica	55
Fundamento de la técnica	55
Equipo utilizado	55
Finalidad de la técnica	56
Condiciones experimentales	56
Preparación de las muestras	56
5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	56
Fundamento de la técnica	56
Equipos utilizados	57
Finalidad de la técnica	57
Preparación de las muestras	57
5.3. Microanálisis por sondeo de energía dispersiva por rayos X (SEM – EDX)	58
Fundamento de la técnica	58
Equipo utilizado	58
Finalidad de la técnica	58
Preparación de las muestras	59
5.4. Difracción por rayos X	59
Fundamento de la técnica	59

Equipo utilizado	59
Finalidad de la técnica	59
Preparación de las muestras	59
5.5. Espectroscopia Láser Raman (LRS)	60
Fundamento de la técnica	60
Equipo utilizado	61
Finalidad de la técnica	61
Preparación de las muestras	61
5.6. Superficie específica BET	61
Fundamento de la técnica	61
Equipo utilizado	63
Finalidad de la técnica	63
Preparación de las muestras	63
5.7. Caída de presión	63
Fundamento de la técnica	63
Equipo utilizado	64
Finalidad de la técnica	64
Preparación de las muestras	64
5.8. Determinación de la adherencia del cubrimiento catalítico	64
Fundamento de la técnica	64
Equipo utilizado	64
Finalidad de la técnica	65
Preparación de las muestras	65
5.9. Análisis termogravimétrico (TGA/SDTA)	66
Fundamento de la técnica	66
Equipo utilizado	67
Finalidad de la técnica	67
Preparación de las muestras	67
5.10. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	68
Fundamento de la técnica	68

Equipo utilizado	68
Finalidad de la técnica	69
Preparación de las muestras	69
5.11. Reducción a temperatura programada en atmósfera de CO (CO-TPR)	69
Fundamento de la técnica	69
Equipo utilizado	69
Finalidad de la técnica	69
Preparación de las muestras	69
6. EVALUACIÓN CATALÍTICA	70
6.1. Equipos utilizados para las evaluaciones catalíticas	70
6.2. Combustión simultánea de COVs y hollín diésel	72
6.2.1. Obtención de hollín diésel	72
6.2.2. Condiciones experimentales	72
Preparación de las muestras	72
Condiciones de reacción	73
Condiciones del cromatógrafo	74
6.2.3. Obtención y procesamiento de datos	74
6.3. Oxidación de COV	76
6.3.1. Condiciones experimentales	76
6.3.2. Procesamiento de datos	77
7. REFERENCIAS	78
CAPÍTULO 3: INCORPORACIÓN DE Pt,CeO₂ EN MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS PARA LA ELIMINACIÓN DE COVS Y HOLLÍN DIÉSEL	79
1. INTRODUCCIÓN	81
2. DESARROLLO DE MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS	82

3. CUBRIMIENTO CATALÍTICO	84
3.1. Caracterización	84
3.2. Morfología	85
3.3. Caracterización mediante DRX y Espectroscopia Raman	87
3.4. Propiedades texturales	90
3.5. Reducibilidad	90
4. PÉRDIDA DE CARGA	92
5. DESEMPEÑO DE LOS MONOLITOS CATALÍTICOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS: COMBUSTIÓN DE HOLLÍN Y COVS	95
6. ELIMINACIÓN DE COVS – ALIMENTACIÓN CONTINUA	102
7. COMPARACIÓN DE LOS SISTEMAS AQUÍ DESARROLLADOS CON OTROS REPORTADOS EN BIBLIOGRAFÍA	105
8. RESUMEN DE RESULTADOS	106
9. CONCLUSIONES PARCIALES	107
10. REFERENCIAS	108

**CAPÍTULO 4: MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS DE
SIMPLE Y DOBLE LECHO 111**

1. INTRODUCCIÓN	113
2. RECUBRIMIENTO CATALÍTICO DE LOS MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS	114
2.1. Caracterización	114
2.2. Morfología	115
2.3. Caracterización mediante DRX y Espectroscopia Raman	117

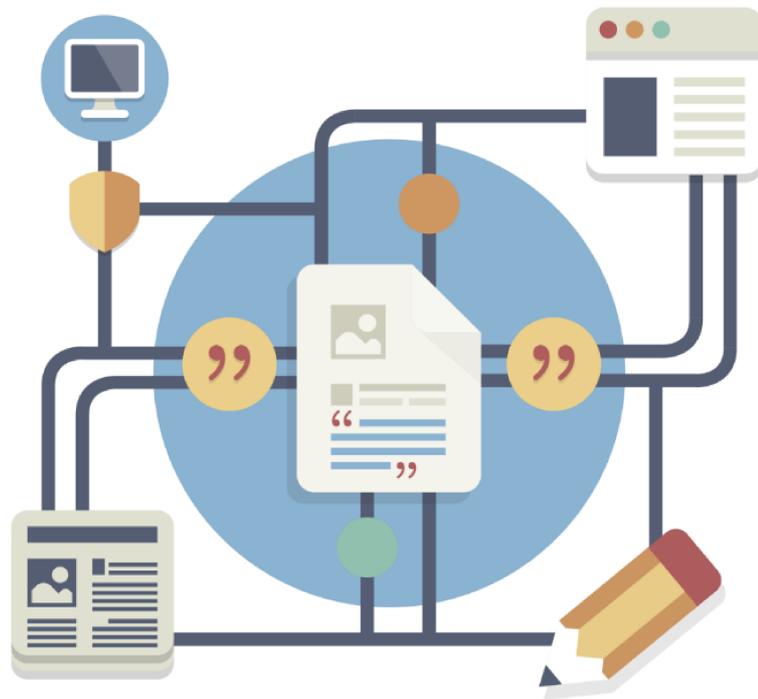
2.4. Propiedades texturales	118
2.5. Reducibilidad	119
2.6. Estabilidad de la capa catalítica	121
3. PÉRDIDA DE CARGA	122
4. ESTUDIOS DE DESORCIÓN Y COMBUSTIÓN DE COVS Y HOLLÍN SOBRE LOS CATALIZADORES DE COBALTO Y CERIO	124
5. DESEMPEÑO CATALÍTICO DE LOS MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS: SIMPLE Y DOBLE LECHO	127
5.1. Eliminación simultánea de COVs y hollín: monolitos de lecho simple	128
5.2. Configuración de doble lecho: DOC + DPF	133
6. RESUMEN DE RESULTADOS	141
7. CONCLUSIONES PARCIALES	142
8. REFERENCIAS	143
ANEXO	146
CAPÍTULO 5: ESCALADO DEL MONOLITO DE MALLAS METÁLICAS	153
1. INTRODUCCIÓN	155
2. BANCO DE PRUEBAS	156
2.1. Características	156
3. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS	161
3.1. Monolitos escala laboratorio	161
3.2. Escalado de los monolitos	161
3.2.1. Preparación de las mallas metálicas	161

3.2.2. Construcción de la carcasa metálica	163
4. RECUBRIMIENTO DE LAS MALLAS METÁLICAS	166
4.1. Preparación del catalizador	166
4.2. Monolitos escala laboratorio	166
4.3. Escalado	166
5. PÉRDIDA DE CARGA	169
5.1. Monolitos escala laboratorio	169
5.2. Escalado	169
6. MEDIDAS DE OPACIDAD	174
6.1. Óptica – Teoría	174
6.1.1. Opacidad	174
6.1.2. Coeficiente de absorción de luz	175
6.2. Opacómetro	175
6.3. Ensayos en el banco de pruebas	178
7. ESTUDIO DEL HOLLÍN DEL BANCO DE PRUEBAS	182
7.1. Papel cerámico	182
7.1.1. Caracterización mediante análisis de TGA y DSC	182
7.1.2. Actividad catalítica	183
7.2. Monolito de mallas metálicas apiladas	184
8. COMPARACIÓN CON OTROS SISTEMAS REPORTADOS EN BIBLIOGRAFÍA	187
9. RESUMEN DE RESULTADOS	189
10. REFERENCIAS	190
 CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y ACTIVIDADES FUTURAS	 193

1. CONCLUSIONES	195
2. ACTIVIDADES FUTURAS	199

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN



1. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

La contaminación ambiental es un problema de vital importancia, e involucra la contaminación atmosférica, del agua y de la tierra. El rápido crecimiento urbano e industrial ha ocasionado enormes cantidades de desechos residuales que son vertidos al medioambiente y son potencialmente nocivos.

Los principales contaminantes gaseosos que se descargan en el aire son el monóxido de carbono, los óxidos de azufre, los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno. Estos gases, junto con los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y el material particulado (hollín, polvo y ceniza), constituyen los principales causantes de la contaminación del aire. Estos contaminantes atmosféricos provienen de fuentes antropogénicas y han ido causando un deterioro gradual y paulatino del aire que respiramos. Conforme a la Organización Mundial de la Salud (OMS), la contaminación del aire contribuye al 6,7% de todas las muertes alrededor del mundo [1]. Se clasifican en dos grandes grupos: contaminantes provenientes de fuentes móviles y contaminantes generados por fuentes estacionarias (**Figura 1**). Las fuentes estacionarias son todas las fuentes diseñadas para operar en un lugar fijo (industrias, comercios, servicios, hogar). No pierden la condición de tales, aunque se encuentren montadas sobre un vehículo transportado a efectos de facilitar sus desplazamientos. Incluyen a los sectores químico, petrolero, pinturas, y tintas, de automóviles, de papel, del acero, vidrio, de la generación de electricidad, de cemento, etc. Por otro lado, se consideran como fuentes móviles a todas aquellas fuentes capaces de desplazarse de un punto a otro mediante un elemento propulsor (motor), el cual genera y emite contaminantes (vehículos diésel, camiones, transporte público).



(a)

(b)

Figura 1. Principales fuentes de contaminación del aire: (a) fuentes fijas y (b) fuentes móviles.

2. MOTORES DIÉSEL

Un motor diésel es un motor térmico de combustión interna alternativa, la cual se produce por la autoignición del combustible debido a altas temperaturas derivadas de la alta relación de compresión que posee, según el principio del ciclo diésel. Es muy eficiente en términos termodinámicos; los mejores y más desarrollados llegan a alcanzar un valor entre 45 y 55% de eficacia térmica, valor muy elevado en comparación a los correspondientes a la casi totalidad de los motores de explosión. Es uno de los motores más usados desde su creación, en diversas aplicaciones, tanto en fuentes fijas como en vehículos [2].

2.1. Principio de funcionamiento

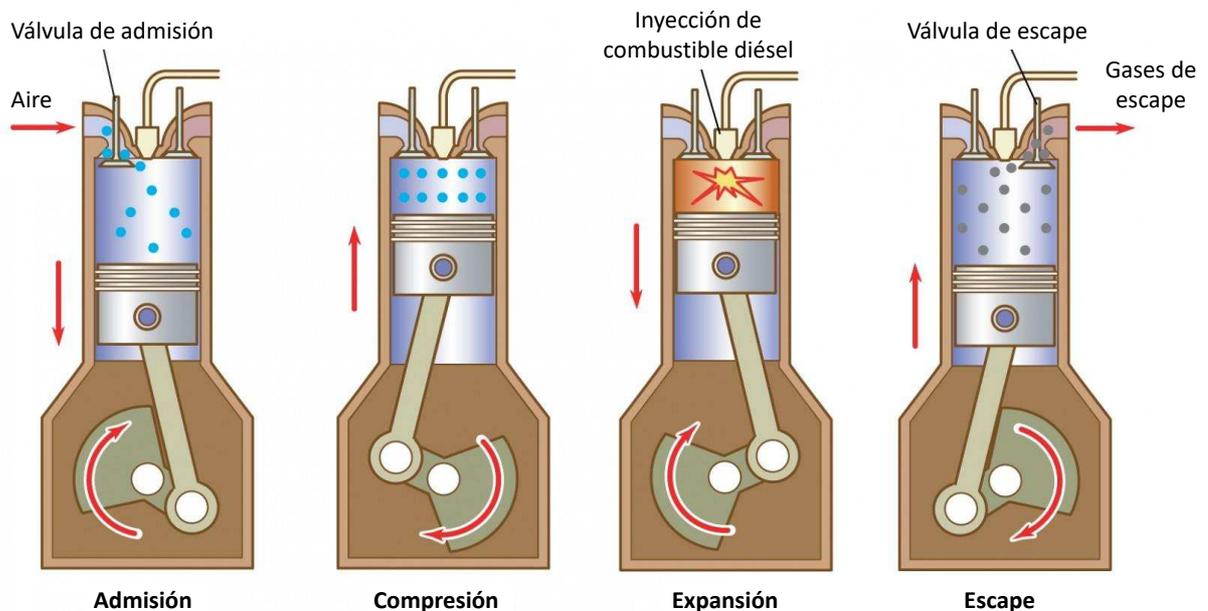
Un motor diésel funciona mediante la ignición del combustible al ser inyectado en una cámara de combustión (o precámara, en el caso de inyección indirecta), que contiene aire a una temperatura superior a la temperatura de autocombustión, sin necesidad de originar la chispa. La temperatura que inicia la combustión procede de la elevación de la temperatura que se produce en el segundo tiempo del motor, la compresión. El combustible se inyecta en la parte superior de la cámara de combustión a gran presión desde unos orificios muy pequeños que tiene el inyector, de forma que se atomiza y se mezcla con el aire a alta temperatura (entre 700 y 900 °C) y alta presión. Como resultado, la mezcla se inflama muy rápidamente. Esta combustión ocasiona que el gas contenido en la cámara se expanda, impulsando el pistón hacia afuera. Esta expansión, a diferencia del motor de gasolina, es adiabática, generando un movimiento rectilíneo a través de la carrera del pistón. La biela transmite este movimiento al cigüeñal, al que hace girar, transformando el movimiento rectilíneo alternativo (de ida y vuelta) del pistón en un movimiento de rotación [2].

Para que se produzca la autoinflamación es necesario precalentar el combustible o utilizar combustibles más pesados que los empleados en el motor de gasolina. Este tipo de combustible corresponde a la fracción de destilación del petróleo comprendida entre los 220 y 350 °C, que recibe la denominación de gasoil [2].

Ciclo diésel teórico de un motor de cuatro tiempos

Un motor de cuatro tiempos es un motor de combustión interna alternativo que precisa cuatro carreras del pistón (dos vueltas completas del cigüeñal) para completar el ciclo termodinámico de la combustión. Estos cuatro tiempos son: admisión, compresión, combustión o explosión y escape (**Figura 2**).

- **Admisión:** En esta fase entra aire en el cilindro (sin mezcla de combustible) que es succionado por el pistón en su movimiento de descenso.
- **Segundo tiempo o compresión:** Después de alcanzar el pistón el extremo inferior, y una vez que se cierran las válvulas de admisión, el cilindro inicia su ascenso, comprimiendo el aire hasta llegar al punto más alto de la carrera. La relación de compresión varía entre 14 y 22.
- **Tercer tiempo o expansión/explosión:** La elevación de temperatura (440 °C) que acompaña la compresión permite una combustión espontánea al inyectar el combustible. Con las válvulas cerradas, la expansión del gas obliga al pistón a descender hasta el punto muerto inferior (PMI).
- **Cuarto tiempo o escape:** Al llegar el pistón al PMI, las válvulas de escape se abren y los gases se expulsan al exterior [3].



© Encyclopædia Britannica, Inc.

Figura 2. Tiempos del ciclo diésel de un motor de cuatro tiempos [4].

2.2. Gases de escape de los vehículos con motor diésel

Las emisiones de contaminantes por el tubo de escape son producto de la quema del combustible diésel. Contiene cientos de químicos emitidos en fase gaseosa o fase sólida. Los contaminantes en fase gas están compuestos mayoritariamente por CO_2 y vapor de H_2O (productos de la reacción de combustión) y en una pequeña proporción por óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COVs) y monóxido de carbono (CO). En la fase sólida se encuentra el material particulado (MP) (**Figura 3**) [5]. Los NO_x , HC, CO y hollín son producidos por gradientes de temperatura y concentración durante la combustión y son nocivos para la salud y el medioambiente.

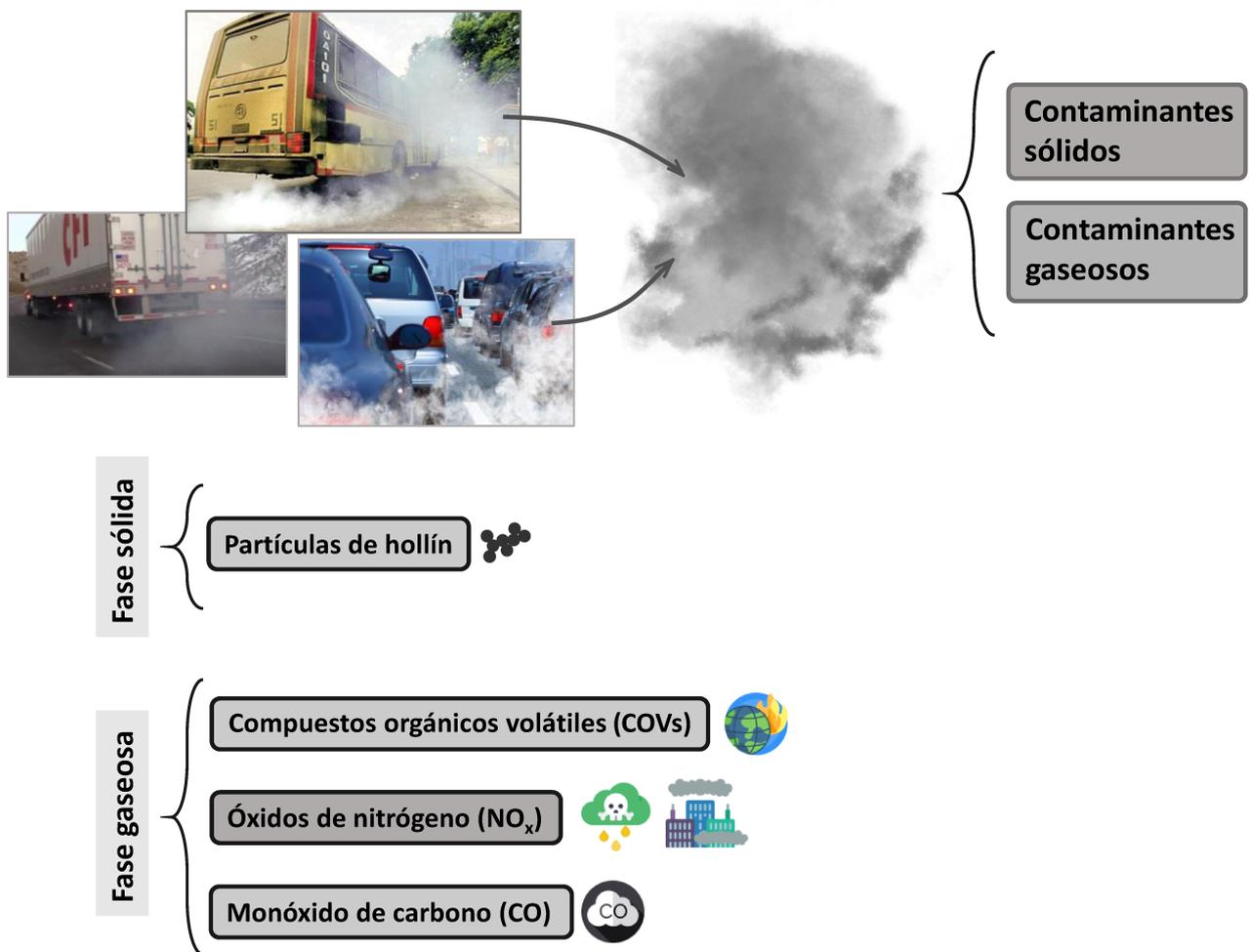


Figura 3. Emisiones contaminantes de los vehículos diésel.

2.2.1. Material particulado

El material particulado es la combinación de hollín y otros compuestos en fase sólida y líquida. La formación de hollín ocurre preferencialmente en las zonas cercanas al

inyector, ricas en combustible, a elevadas temperaturas y sin la concentración suficiente de oxígeno. Los hidrocarburos y compuestos en fase líquida son adsorbidos en la superficie del hollín, dependiendo de las condiciones de operación del motor, y se muestran en la **Figura 4a**. Alrededor del 50% del MP está compuesto por hollín. La fracción soluble presente en las partículas consiste principalmente en aldehídos, alcanos, alquenos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y sus derivados. Otros constituyentes como aceite lubricante, combustible parcialmente oxidado y aceite también contribuyen a la fase orgánica soluble (denominada SOF) del material particulado [6].

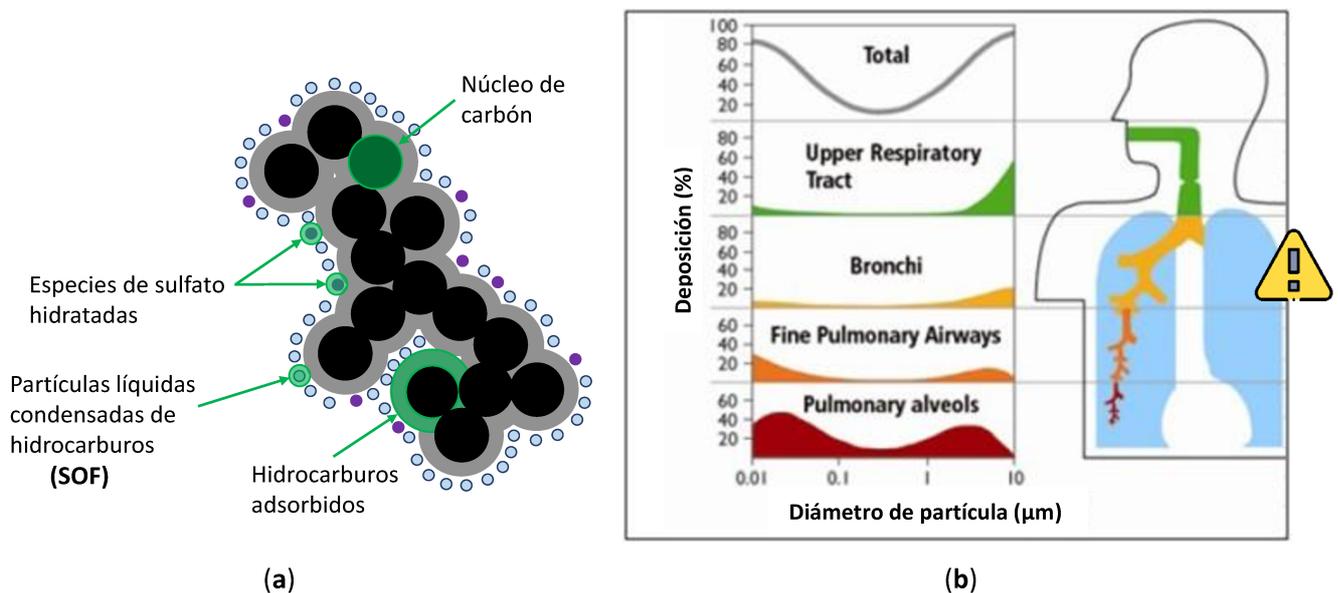


Figura 4. (a) Representación esquemática de la partícula de hollín [7] y (b) efecto del tamaño del material particulado en el cuerpo humano [8].

El material particulado (MP) es el contaminante más complejo por su tamaño variable, composición química, transformaciones que produce en la atmósfera e interacción con otros contaminantes. Las partículas de tamaño inferior a 10 µm (PM10) son aquellas que permanecen suspendidas durante varias horas o días en el aire. Las partículas consideradas como finas, de tamaño inferior a 2,5 µm (PM2.5), no sólo son inhalables, sino que además se depositan en las vías respiratorias inferiores y en los alvéolos pulmonares, produciendo irritación e inflamación en las células alveolares. Aquellas partículas con tamaño inferior a 0,1 µm (partículas ultrafinas) tienen la capacidad de entrar en el torrente sanguíneo, y han sido asociadas a enfermedades cardiovasculares (**Figura 4b**) [9–13]. Desde el año 2012 la Organización Mundial de la

Salud (OMS) ha elevado el grado de peligrosidad de las partículas emitidas por motores diésel a Nivel 1, determinando a las mismas como cancerígenas [14].

2.2.2. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son compuestos que contienen moléculas de carbono y se evaporan a presión y temperatura ambiente, por lo que están presentes en la atmósfera en forma de vapores [15]. Incluyen aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos, alcoholes, etc. Los heteroátomos más habituales que forman parte de los COVs suelen ser oxígeno y azufre. Las fuentes que emiten este tipo de compuestos incluyen, además de los medios de transporte, a las industrias químicas, la producción de papel, industria de alimentos, secado de pinturas, industrias petroquímicas y textiles, etc. [16]. El efecto de los COVs en la atmósfera depende de su concentración y de la fuente emisora. Sin embargo, han sido identificados como los responsables de la reducción del ozono estratosférico, formación de ozono troposférico, formación de smog a nivel del suelo, cambio climático, decaimiento de plantas, toxicidad en la atmósfera y efectos cancerígenos en humanos [17–21].

Las emisiones de hidrocarburos resultan cuando no se quema completamente el combustible en el motor. Entre los COVs emitidos por los motores diésel, se encuentran los compuestos de cadena carbonada lineal, los compuestos aromáticos y los HC oxigenados, como se muestra en la **Figura 5**, los cuales se seleccionaron como moléculas modelo de COVs en el desarrollo de esta tesis.

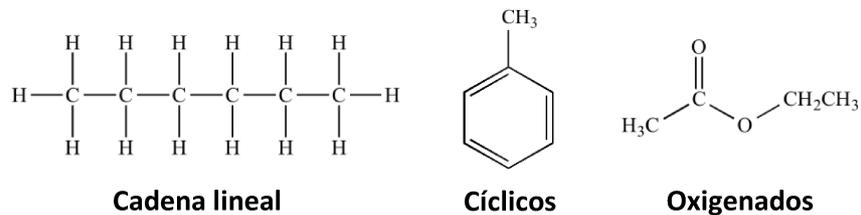


Figura 5. Hidrocarburos sencillos emitidos por los vehículos diésel.

2.2.3. Óxidos de nitrógeno (NO_x)

La combustión de los combustibles fósiles genera óxidos de nitrógeno, normalmente denominados NO_x, incluyéndose bajo esta denominación NO, NO₂, N₂O, NO₃ y N₂O₅. El principal representante es el NO, que en combinación con el oxígeno del aire forma NO₂.

La emisión de NO_x está categorizada en tres tipos: (i) NO_x térmico: se puede formar a través de la oxidación del nitrógeno atmosférico a elevadas temperaturas; (ii) NO_x del combustible: se forma por la combustión de compuestos orgánicos nitrogenados presentes en los combustibles o lubricantes [22]; (iii) NO_x instantáneo (prompt NO_x): se produce por la reacción de radicales libres de hidrocarburos con nitrógeno molecular, los cuales se forman en regiones de combustión ricas en combustible en un período corto de tiempo [23,24].

En general, los óxidos de nitrógeno (NO_x) son emitidos principalmente por fuentes de transporte y otras fuentes industriales, y contribuyen significativamente a una variedad de problemas medioambientales [25]: el nivel de ozono en la tierra, estos óxidos en combinación con hidrocarburos producen el smog fotoquímico bajo la influencia de la luz solar, la formación de lluvia ácida y la resultante acidificación de los sistemas acuáticos, y la degradación de la visibilidad atmosférica general. En presencia de aire, el NO es oxidado a NO₂, con rápida conversión a altas concentraciones, y aceleradamente en presencia de luz solar e hidrocarburos provenientes de combustible no quemado. Este óxido es venenoso para el sistema respiratorio, provocando infección pulmonar y alergias respiratorias, ya que es capaz de difundir a través de las células alveolares y de los capilares de los pulmones y dañar su estructura por ser propensos a la oxidación [26].

2.2.4. Monóxido de carbono (CO)

El monóxido de carbono es un gas incoloro y altamente tóxico. Puede causar la muerte cuando se respira en niveles elevados. Se produce por la combustión incompleta del combustible diésel debido a un exceso de combustible o una falta de oxígeno en la mezcla.

Si bien están siendo muy cuestionados, los motores diésel son muy utilizados en la actualidad. El aumento progresivo de las emisiones de MP, COVs y NO_x provenientes de estos motores de combustión interna repercute directamente sobre la salud y el ambiente, por lo que las legislaciones ambientales son cada vez más estrictas, haciendo necesario la búsqueda de técnicas o procedimientos para reducir, minimizar o eliminar estas emisiones. En Argentina se van adoptando progresivamente las normas europeas, donde a partir de 2021 entrará en vigencia la norma Euro VI, que limita la emisión de

material particulado a 0,0045 g/km, de óxidos de nitrógeno a 0,08 g NO_x/km y establece un máximo de número de partículas emitidas de hollín de 6.10¹¹/km (Figuras 6 y 7) [27,28].

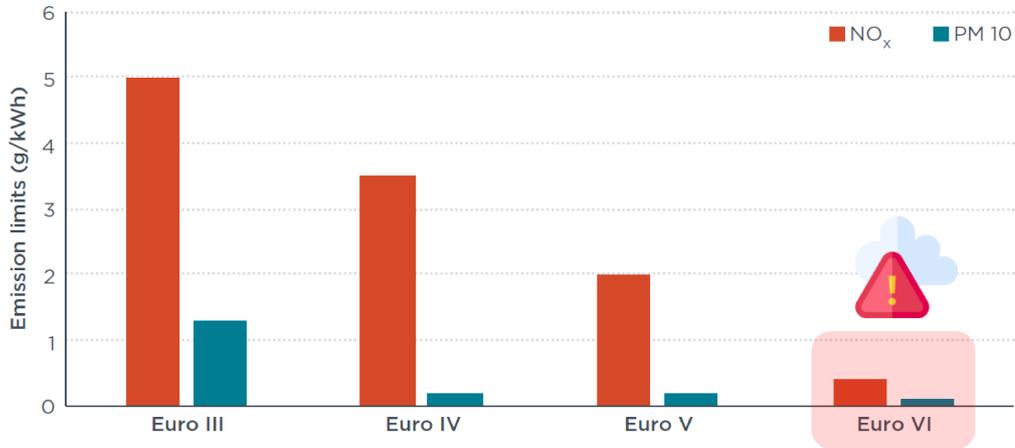


Figura 6. Límites de emisiones vehiculares para transporte diésel pesado [28].

Euro equivalent 2019

- Euro I
- Euro II
- Euro III
- Euro IV
- Euro V
- Euro VI

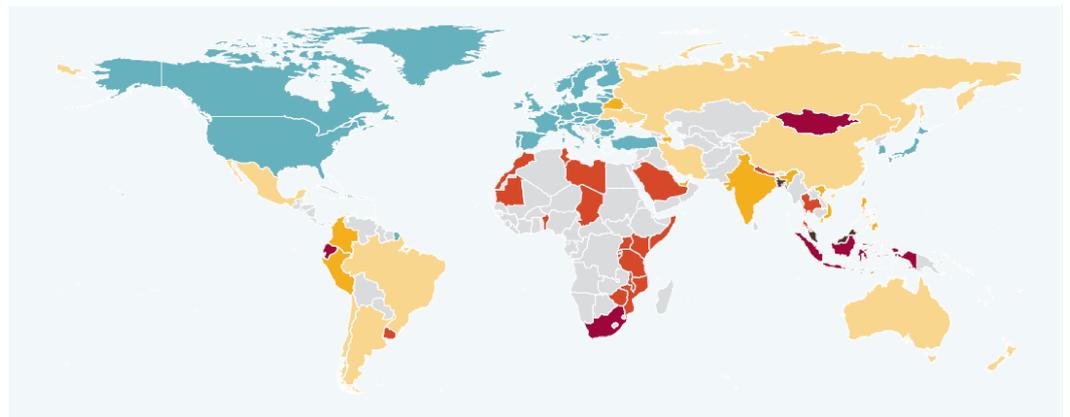


Figura 7. Estándares de emisiones de vehículos diésel en el mundo en 2019 [28].

3. ALTERNATIVAS PARA EL CONTROL DE LOS CONTAMINANTES DE LOS GASES DE ESCAPE DE LOS MOTORES DIÉSEL

Para poder cumplir con las normativas vigentes, las industrias automotrices buscaron modificar los distintos componentes del motor para producir una mejor combustión y con ello menor emisión de contaminantes. También buscaron mejorar la calidad de los combustibles y/o reemplazarlos por biocombustibles o combustibles renovables (Figura 8).

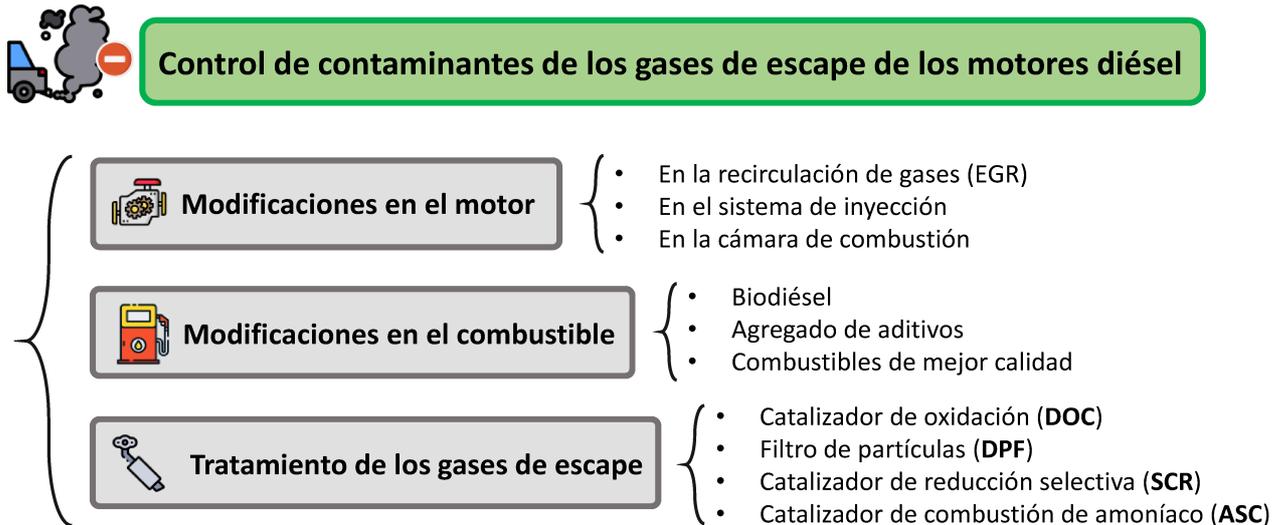


Figura 8. Diferentes alternativas para el control de los contaminantes provenientes de los vehículos con motores diésel.

3.1. Modificaciones en el motor

Entre las diversas modificaciones realizadas en el motor, se pueden mencionar la recirculación de gases (EGR) y aquellas realizadas en el sistema de inyección y en la cámara de combustión. Esto conlleva a una mejor mezcla aire-combustible y, en consecuencia, a una menor generación de hollín, HC no quemados y NO_x [29–31].

3.1.1. Recirculación de gases (EGR)

Este sistema consiste en alimentar la cámara de combustión con una mezcla de aire y un porcentaje del gas de escape, con lo cual se logra disminuir la temperatura de la cámara de combustión y reducir notablemente las emisiones de NO_x (**Figura 9**). Este sistema presenta las desventajas de aumentar la cantidad de material particulado (por disminución de aire) cuando el motor se encuentra funcionando a baja carga (el más habitual en las condiciones de circulación), aumento del consumo del combustible y generación de hidrocarburos no quemados [32,33].

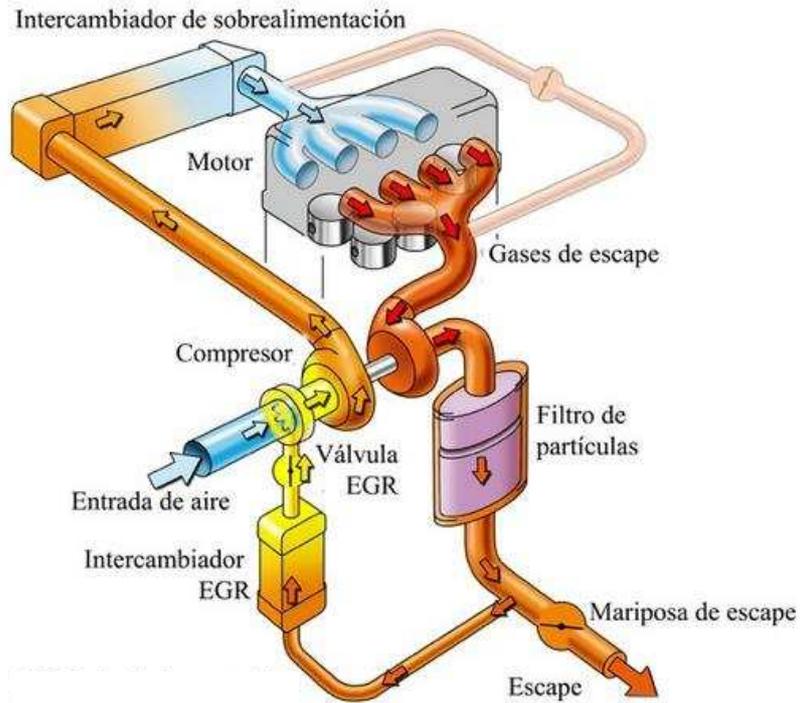


Figura 9. Sistema de recirculación de gases de escape a través de un circuito frío (EGR de baja presión) [34].

3.1.2. Inyección de combustible

El sistema de inyección de combustible se utiliza para suministrar el combustible en forma de aerosol, finamente atomizado, dentro de la cámara de combustión en un tiempo controlado. Una inyección es eficiente cuando permite una buena atomización del combustible, asegurando la combustión del mismo y la reducción de emisiones de material particulado y NO_x [30,35,36]. Se ha demostrado que dividir la inyección de combustible en dos o tres dosis por ciclo de combustión reduce las emisiones (inyección múltiple). Actualmente se está utilizando el sistema common-rail (**Figura 10**) en los vehículos automotores pequeños, debido a que brinda las ventajas de un menor consumo de combustible, mejores prestaciones del motor y menor ruido [37–40].

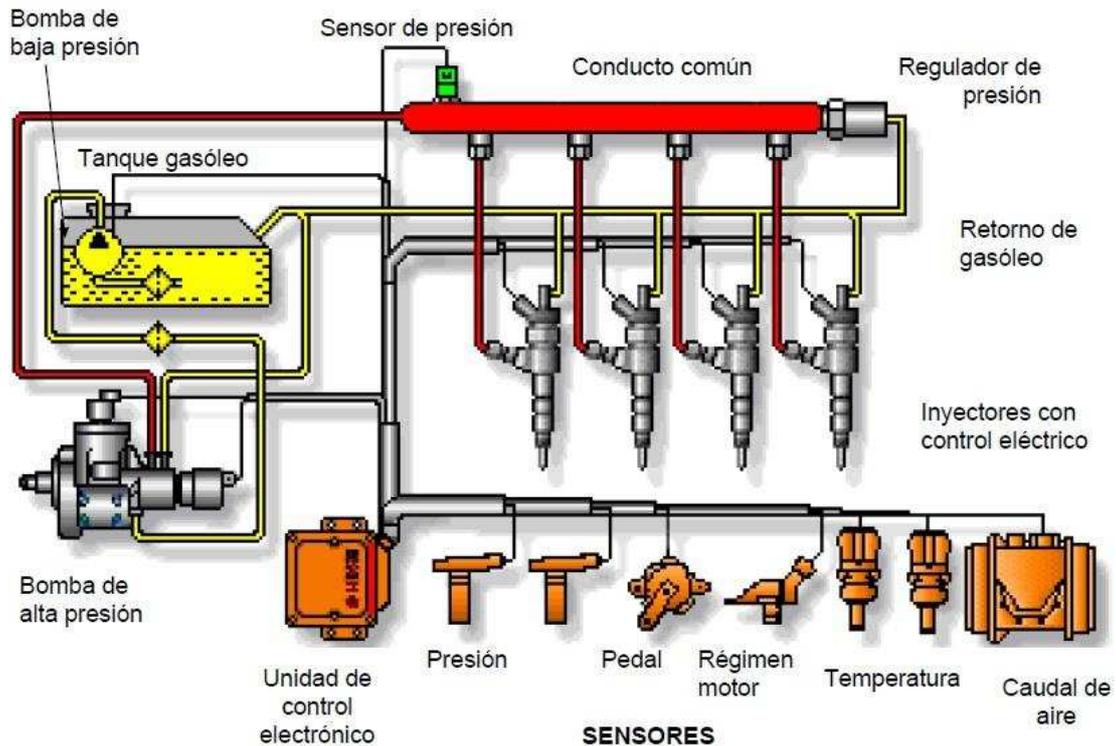


Figura 10. Sistema de inyección de combustible controlado por computadora (common-rail). La inyección se produce directamente en la cámara de combustión [41].

3.1.3. Modificaciones en la cámara de combustión

La cámara de combustión es donde se produce el fenómeno de la conversión de la energía térmica que tiene el combustible en energía cinética de la tapa de cilindros cedida al pistón, por lo que esta zona es la más importante del motor. La forma interna de la cámara de combustión tiene mucha importancia en lo que respecta al aumento de la relación de compresión. Toda cámara dotada de una forma interna en donde la mezcla pueda realizar rápidos giros de turbulencia, estará en mejores condiciones para conseguir un quemado de la mezcla aire-combustible más rápido y eficiente [42,43]. En el caso de la inyección directa, la cámara de combustión tiene forma sencilla (**Figura 11a**). Los motores antiguos tenían coronas de pistón relativamente planas, sin embargo, en los motores modernos los pistones más ampliamente utilizados son los de corona con volumen cóncavo partido, como se muestra en la **Fig. 11a**. Por otro lado, en los motores con inyección indirecta el combustible se inyecta en cámaras separadas de la principal (cámara de turbulencia y precámara) (**Figura 11b**). Los motores con inyección directa operan con presiones más altas, formando una mezcla aire/combustible mejorada, la combustión de más gotitas de combustible finamente atomizado es más

completa y hay menos HC sin quemarse en los gases de escape, resultando en un ahorro en el consumo de combustible, comparado con el motor de inyección indirecta [44,45].

La **Figura 12** muestra diferentes tipos de cámaras de combustión.

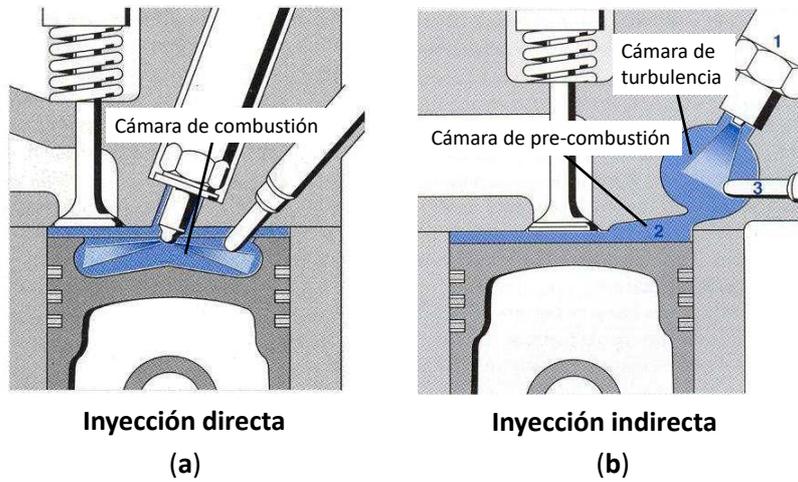


Figura 11. Cámaras de combustión de un motor con inyección (a) directa y (b) indirecta [44,45].

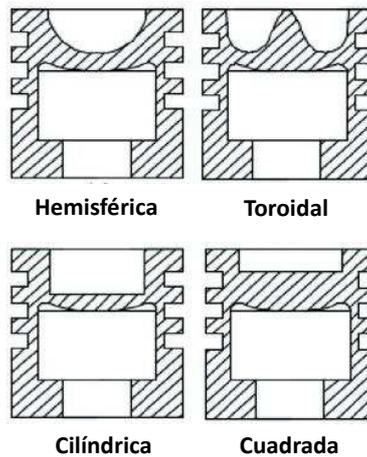


Figura 12. Representación esquemática de diferentes tipos de cámaras de combustión [43].

3.2. Modificaciones en el combustible

Se pueden emplear biodiésel o mezclas biodiésel/diésel, o incorporar aditivos en los combustibles.

3.2.1. Biodiésel

El biodiésel es un biocombustible sintético líquido que se obtiene a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales mediante procesos industriales de esterificación y transesterificación [46–48]. Para su fabricación pueden emplearse

aceites o grasas recién elaborados o usados. También puede mezclarse con gasóleo procedente del refino del petróleo en diferentes cantidades [49].

La composición de los gases de combustión producidos por el uso de estos biocombustibles depende del material de origen: ciertos aceites vegetales disminuyen la formación de hollín [50], mientras que otros, si bien reducen los contaminantes, requieren un mayor consumo de combustible para una igual generación de energía [51,52]. En las mezclas con alto porcentaje de diésel proveniente del petróleo, la composición de los gases de escape no se modifica significativamente.

3.2.2. Aditivos

Por lo general son compuestos organometálicos, donde el elemento metálico puede ser: Ca, Ba, Fe, Ni, Pt o Ce [53]. Se han utilizado aditivos que contienen Ba para la eliminación de los NO_x y aditivos basados en Ce para reducir las emisiones de material particulado [54]. También existen aditivos oxigenados, los cuales están diseñados para aportar más oxígeno a la combustión [55]. Si bien pueden resultar activos, su uso práctico no es recomendable puesto que pueden ser eliminados junto con los gases de escape (por ejemplo, el Ce que puede ser emitido como partículas de CeO₂), provocando otro problema ambiental.

3.3. Tratamiento de los gases de escape

Todo lo anteriormente expuesto no es suficiente para reducir la concentración de los contaminantes a los niveles estipulados por las normativas vigentes, por lo tanto, es necesario emplear sistemas de tratamiento de los gases de escape.

Los catalizadores tradicionales de tres vías utilizados actualmente en los motores de ciclo Otto permiten cumplir con los estándares de emisión de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono. Sin embargo, en el caso de motores diésel, son necesarios sistemas más sofisticados debido a la dificultad de eliminar las partículas tóxicas de hollín diésel y los óxidos de nitrógeno bajo condiciones de mezcla pobre. Los sistemas de tratamiento de gases de escape actuales que cumplen con la norma Euro VI constan de cuatro catalizadores diferentes: 1) un **catalizador de oxidación diésel (DOC)** que elimina hidrocarburos, CO y parte del MP, 2) un **filtro de hollín diésel (DPF)** que

retiene y elimina el hollín, 3) un **catalizador de reducción selectiva (SCR)** que funciona con inyección de urea, la cual se descompone para generar NH_3 y CO_2 , siendo este NH_3 el agente reductor para eliminar los óxidos de nitrógeno y 4) un **catalizador de combustión de amoníaco (ASC)** que remueve el exceso de amoníaco, como se muestra en la **Figura 13** [56].

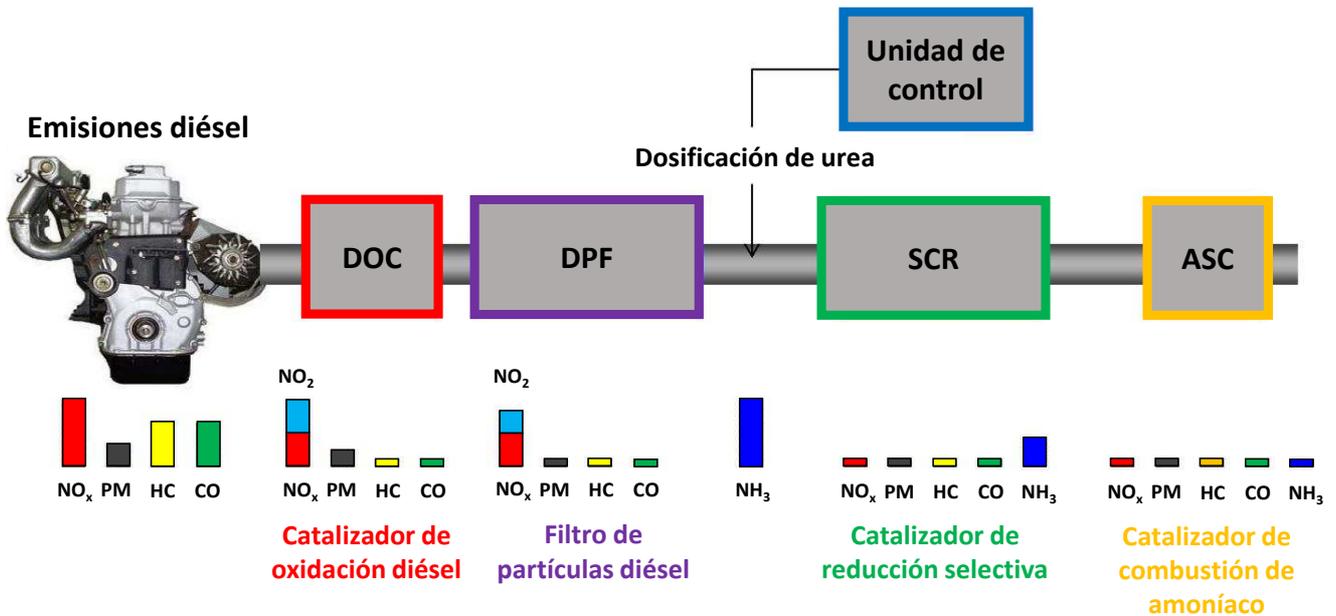
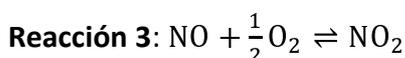
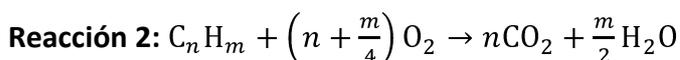
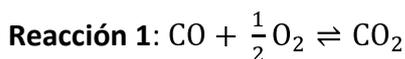


Figura 13. Sistema estándar de tratamiento de gases de escape de un motor diésel Euro VI. Las barras debajo de los catalizadores representan, en forma cualitativa, el efecto que tiene cada catalizador sobre la composición de los gases de escape.

El DOC consiste en un monolito catalítico que contiene un metal noble (generalmente Pt), y se utiliza para la oxidación de una parte de las partículas de hollín (SOF), HC y CO. El catalizador convierte los HC en fase gas, el CO y la fracción orgánica soluble de las partículas diésel a productos no tóxicos a través de las **Reacciones 1 y 2**. Adicionalmente, se oxida el NO a NO_2 , como se muestra en la **Reacción 3**, el cual tiene mayor poder oxidante que el oxígeno molecular para la combustión de hollín en el filtro DPF, facilitando su regeneración pasiva [57,58].



El DPF se utiliza para atrapar las partículas de hollín, siendo la eficiencia de captura de MP del 99%. A medida que se va acumulando hollín en el filtro, se genera una caída de presión que aumenta el consumo de combustible y disminuye la eficiencia del motor. Por consiguiente, se debe regenerar el filtro obstruido con hollín. La forma de regeneración del filtro, es decir, la eliminación de 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 la 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 rpm durante un período prolongado, ya que los gases tienen suficiente temperatura para quemar las partículas de hollín. El NO₂ proveniente del DOC reacciona con el carbono (componente principal de las partículas de hollín) al llegar al filtro de partículas, promoviendo la regeneración pasiva del DPF a través de las siguientes reacciones (**Reacciones 4, 5 y 6**) [18]:



Debido al mayor poder oxidante del NO₂ frente al O₂, de las tres reacciones listadas arriba fundamentalmente ocurre la Reacción 5.

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 suficientemente el filtro. La unidad de control del motor pone en funcionamiento el ciclo de regeneración activa en función de la necesidad, basándose en un modelo de simulación preprogramado 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. Esta unidad de control desactiva la recirculación de gases de escape en el turbo compresor porque produce una disminución de la temperatura de los gases. Al cerrar la recirculación, la temperatura aumenta automáticamente, y con el sensor de temperatura situado a la salida del turbo compresor se monitorea hasta que llegue a 450 °C. En ese momento se realiza la inyección principal e inmediatamente una primera post-inyección que se quema por

completo, consiguiendo de esta forma aumentar la temperatura de los gases generados por la combustión. Se debe alcanzar una temperatura de 600 °C en la entrada al filtro de partículas, si esto no ocurre, se produce una segunda post-inyección que evapora el combustible y pasa a través del catalizador de oxidación. Allí se quema completamente, aumentando 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 [59]. Esta temperatura es la correspondiente al quemado no catalítico del hollín.

4. CATALIZADORES ESTRUCTURADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE HOLLÍN Y COVS PROVENIENTES DE LAS EMISIONES DIÉSEL

En los últimos años se ha desarrollado una gran variedad de catalizadores estructurados para aplicaciones industriales y ambientales [60]. La aplicación más popular es la eliminación de contaminantes gaseosos provenientes tanto de vehículos de transporte (nafteros) como de fuentes estacionarias [12,61–65]. En el caso de los vehículos diésel, las tecnologías para el postratamiento de los gases de escape son críticas porque deben cumplir con los límites de emisiones de contaminantes al medioambiente, atendiendo a las características del motor y a la composición del combustible [66]. El uso de filtros de partículas diésel con recubrimiento catalítico (CDPF) es una alternativa que permite atrapar las partículas y quemarlas a medida que son atrapadas, no requiriendo de post-inyecciones de combustible (regeneración activa del filtro). Ello se basa en que la oxidación catalítica permite eliminar el MP y los COVs a temperaturas inferiores, lo cual impacta en un menor consumo de combustible, ya que estos contaminantes pueden ser quemados in situ en las primeras unidades del tren de purificación (DOC y DPF) sin que sean necesarias post-inyecciones de combustible para elevar la temperatura de los gases.

Los filtros catalíticos (CDPF) se basan en catalizadores depositados sobre sustratos estructurados. Estos últimos están constituidos por estructuras tridimensionales con canales o macroporos interconectados que producen una baja caída de presión y

exhiben una alta superficie geométrica donde se puede depositar una capa de catalizador.

4.1. Soportes de catalizadores

Para los filtros de partículas es indispensable el empleo de un soporte estructurado que presente resistencia a las severas condiciones de operación: altos flujos de gases, choques térmicos y vibraciones, aparte de que el sustrato seleccionado debe presentar características filtrantes con baja pérdida de carga y elevada superficie específica para poder depositar el catalizador [67]. Se ha demostrado que los monolitos son útiles para el tratamiento de los gases de escape [68,69], la reducción selectiva catalítica de NO_x (SCR) [70], la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) [71] y combustión catalítica [72].

4.1.1. Monolitos cerámicos

La forma más popular para retener las partículas diésel es la filtración superficial, conocida como filtración por torta o tamizado [73], utilizando monolitos de una cerámica especial, como cordierita [74] o carburo de silicio [75] (**Figura 14a**). Estas estructuras pueden utilizarse como filtros de partículas cuando los canales se tapan alternadamente para forzar el paso del flujo por las paredes porosas de los monolitos, y de esta forma se atrapan las partículas de hollín (**Figura 14b**). Los filtros monolíticos tipo wall-flow actúan como filtro de torta, donde luego de una deposición inicial de partículas, la torta formada se vuelve el medio de filtración dominante. Sin embargo, estos monolitos ofrecen una significativa caída de presión y canales estrechos dentro de los cuales tiene lugar el flujo laminar. Este último hecho implica una limitación en la transferencia de masa de la fase gas a la capa catalítica depositada en la pared de los canales [76]. 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 canales cuadrados, hexagonales y triangulares (**Fig. 14a**).

Otra posibilidad es utilizar filtros de lecho profundo, utilizando materiales de estructura relativamente abierta comparada a la que poseen los filtros superficiales. En estos filtros el hollín se retiene en la estructura por tres mecanismos conocidos:

intercepción inercial, difusión Browniana e intercepción en la línea de flujo [73]. La ventaja fundamental del empleo de este tipo de estructuras es el mejor contacto entre el hollín depositado y la capa de catalizador del filtro, lo que facilita su regeneración continua. Los filtros de lecho profundo pueden ser las esponjas [62,77] y los papeles cerámicos, reteniendo el material particulado por su tortuosidad, al igual que lo harían las estructuras mallas metálicas apiladas, que se describirán a continuación [76].

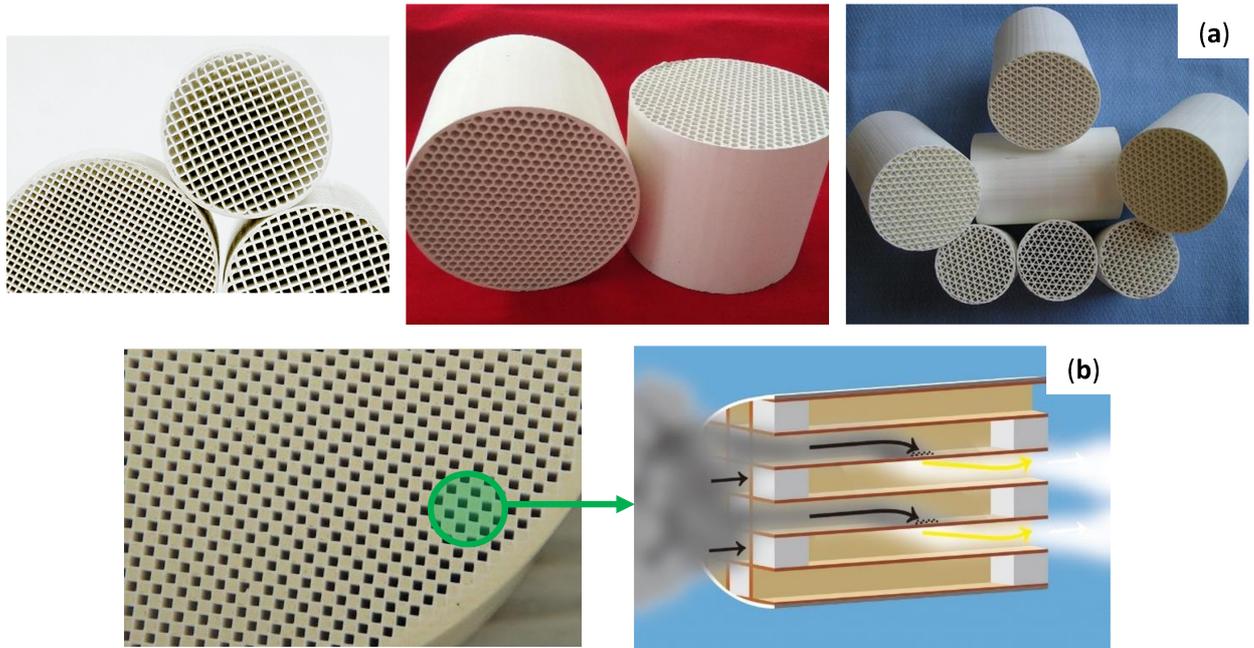


Figura 14. (a) Monolitos cerámicos con diferentes formas de canales y (b) su funcionamiento como filtro de partículas, cuando se tapan en forma alternada los extremos de los canales.

4.1.2. Papeles cerámicos

Desde hace un tiempo se estudia el empleo estructuras flexibles como soporte de catalizadores mediante el uso de fibras, las cuales tienen la ventaja de ser aplicables a diferentes geometrías. Además, poseen una alta relación superficie volumen, lo que permite una buena deposición y distribución de especies catalíticas, con lo cual se mejora la eficiencia catalítica. La aplicación de papeles celulósicos como filtros es conocida por la facilidad de adaptarse a diferentes geometrías y por la gran interconexión entre los poros que conforman la red de fibras. Para la aplicación en caños de escape de motores diésel, el filtro debe resistir las altas temperaturas de los gases de escape, por lo que es necesario reemplazar las fibras celulósicas por fibras cerámicas, aplicando las técnicas convencionales de fabricación de papel adaptadas a este fin

[59,78]. De esta forma, se pueden obtener papeles cerámicos resistentes a condiciones térmicas severas, luego de una calcinación [65]. Como las fibras cerámicas tienen un menor tamaño que las celulósicas, se utilizan ligantes para unir las fibras confiriéndoles mayor resistencia mecánica y elasticidad a los papeles, permitiendo la fácil manipulación de los mismos [65]. Las fibras cerámicas más comúnmente utilizadas están compuestas por una mezcla de SiO_2 y Al_2O_3 [79]. El empleo de suspensiones coloidales de CeO_2 y compuestos del tipo boratos como ligantes han dado muy buenos resultados con respecto a la tracción y elasticidad de los papeles preparados [65,80] (**Figura 15**).

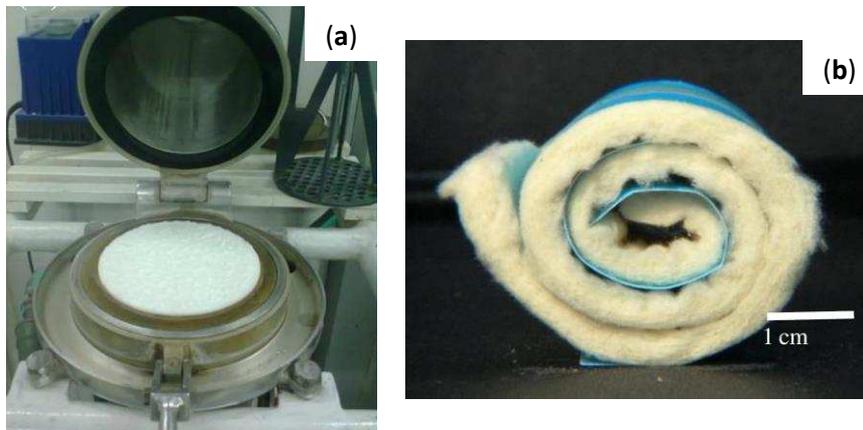


Figura 15. Papeles cerámicos: (a) fabricación y (b) pieza enrollada de 3 mm de espesor [59].

4.1.3. Esponjas

Otro tipo de sustrato muy utilizado son las esponjas, que pueden ser tanto metálicas como cerámicas. Las esponjas cerámicas pueden ser de alúmina (Al_2O_3) [81], cordierita [82] y carburo de silicio (SiC) [83]. Las esponjas metálicas pueden estar constituidas por un único metal, como aluminio [84,85], níquel [86] y cobre [87,88], o por aleaciones como bronce [89], Ni-Fe [90], Ni-Cr-Fe [91], Fe-Cr-Al [92,93] y acero inoxidable [64]. Pueden clasificarse en esponjas de poros abiertos (reticulado o celdas) y de poros cerrados. Las esponjas de poros cerrados tienen una estructura semejante a una red de burbujas de jabón [94]. Las esponjas rígidas de celdas abiertas permiten atrapar las partículas debido al camino tortuoso que presentan por su compleja estructura (**Figura 16**). Presentan una elevada porosidad con una gran interconectividad entre los poros de tipo esférico abiertos, lo cual les otorga una muy baja pérdida de carga. En el caso de los filtros wall-flow el proceso de filtración ocurre a través de la formación de una torta,

como se mencionó anteriormente, mientras que las esponjas actúan como filtro de lecho profundo. Esto 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. La eficiencia de filtración puede aumentarse con modificaciones en el diseño de las mismas.

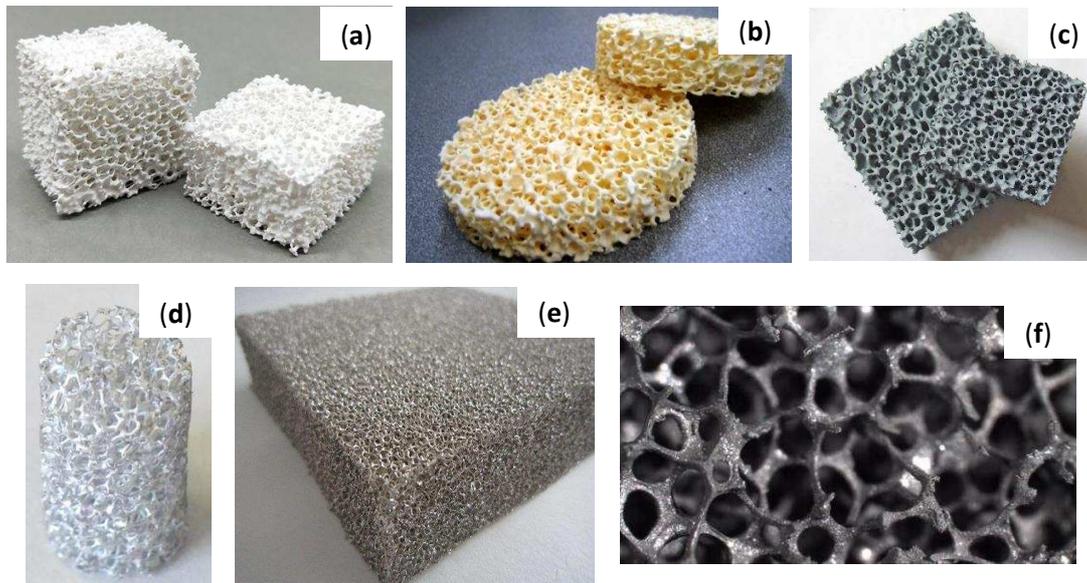


Figura 16. Esponjas de celda abierta de diferentes materiales: (a) alúmina, (b) cordierita, (c) SiC y (d) aluminio, (e) níquel y (f) acero inoxidable AISI 314.

4.1.4. Monolitos de mallas metálicas

Dentro de las fibras catalíticas, aquellas de materiales metálicos merecen una atención especial debido a las ventajas que presentan cuando se utilizan en reacciones muy exotérmicas [60,95]. Existen dos sustratos metálicos basados en fibras, (i) las estructuras desordenadas en forma de hojas metálicas sinterizadas que son utilizadas industrialmente como filtros, y (ii) las estructuras ordenadas de alambres metálicos tejidos, o mallas metálicas, aplicadas como catalizadores [96].

Los monolitos metálicos se comenzaron a utilizar como sustratos debido a que presentan propiedades interesantes, como elevada resistencia y conductividad térmica, y baja caída de presión [60]. También presentan una ventaja adicional, la facilidad de producir formas diferentes y complicadas que se pueden adaptar a una amplia variedad de problemáticas ambientales y en procesos de combustión. Existen diferentes sustratos metálicos: esponjas [97,98] (mencionadas en 4.1.3), y monolitos, ya sea de

canales longitudinales paralelos [99,100] (**Figura 17**) o de mallas metálicas [76,101,102] (**Figura 18**). Las espumas tienen elevada tortuosidad que resulta en un flujo turbulento, opuesto al flujo laminar característico de los monolitos con canales longitudinales paralelos [103,104]. La turbulencia implica mejores propiedades de transferencia de energía y materia, lo que se traduce en un mejor desempeño catalítico, al costo de un cierto incremento en la caída de presión [85,104,105]. Sin embargo, uno de los mayores inconvenientes de las esponjas es su elevado costo de fabricación.

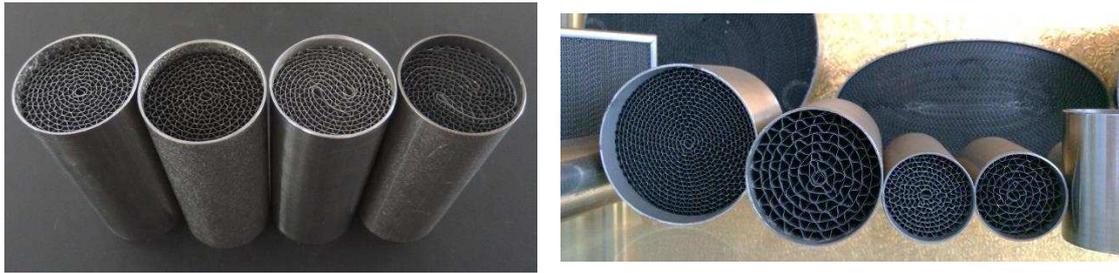


Figura 17. Diferentes monolitos metálicos de canales longitudinales.

Las estructuras de mallas metálicas combinan excelentes características de transferencia de masa y calor junto con el bajo costo de construcción [106–108]. Estos tipos de sustratos presentan coeficientes de transferencia de calor y masa 10 veces más altos que los monolitos metálicos de canales paralelos [109]. Se ha intentado utilizar mallas de alambre hechas de hierro, cobre o acero inoxidable como sustratos estructurados para diferentes aplicaciones catalíticas [18,76,102,108,110–114]. El mezclado radial de los gases ocurre a través de la estructura porosa de mallas metálicas, dando lugar a una distribución más uniforme de los fluidos a través del diámetro del lecho [106]. Otra ventaja de estas fibras metálicas es su fácil escalado. La flexibilidad geométrica que los catalizadores de mallas metálicas los hacen adecuados para adaptarlos a cualquier forma requerida.



Figura 18. Monolitos de mallas metálicas apiladas [18].

Estos sustratos de mallas metálicas constituyen reactores multifuncionales que combinan reacción y separación (filtración, adsorción y combustión). Las estructuras de mallas metálicas se han aplicado ampliamente en diferentes procesos: purificación de los gases de escape [18,102,110–112,115–117], fotocatalisis [118,119], síntesis orgánica [120], y reducción catalítica selectiva (SCR) de NO_x [121,122].

4.1.5. Pretratamiento de los soportes estructurados metálicos

Tanto los monolitos como las esponjas metálicas requieren de un pretratamiento que permita la pasivación de la superficie metálica a través de la generación de una capa oxidica rugosa, la cual facilitará el posterior anclaje del catalizador.

Se han propuesto diferentes metales y aleaciones para la fabricación de monolitos en busca de estabilidad mecánica, química y térmica. Además de las aleaciones de Ni y Cr, el acero es la aleación más utilizada, en particular el acero inoxidable ferrítico aleado con Al, que a altas temperaturas produce escamas de alúmina que mejoran la adhesión de la capa catalítica al monolito [123]. Se ha demostrado el uso de aceros inoxidables austeníticos como soportes metálicos, particularmente para reacciones donde la actividad del carbono es baja a temperatura moderada. De manera similar, cuando la temperatura de trabajo es relativamente baja, como la de la combustión catalítica de COVs, se puede utilizar el aluminio. Las excelentes propiedades mecánicas y térmicas de este material y la facilidad para producir capas de alúmina de elevada área superficial y la porosidad adecuada, hacen que este metal resulte atractivo para la construcción de monolitos metálicos. Los aceros inoxidables austeníticos desarrollan una capa protectora que contiene Cr a altas temperaturas bajo condiciones oxidantes, responsable de la durabilidad y resistencia a la corrosión de estas aleaciones. La naturaleza de los componentes que conforman las escamas superficiales depende de los elementos que contiene la aleación, como también la temperatura, tiempo y la composición de la atmósfera a la que fueron expuestos. Estos parámetros determinan si la oxidación preferencial de los elementos que constituyen la aleación da como resultado el desarrollo de una capa resistente, rugosa y homogénea para mejorar el anclaje de la fase catalítica al sustrato. Bortolozzi et al. [124] reportaron que la aplicación de un tratamiento a 900 °C durante 2 h en esponjas de acero inoxidable AISI 314

promueve la formación de una capa rugosa superficial que contiene óxido de cromo y espinelas de cromo, hierro y manganeso, favoreciendo el subsecuente anclaje del material catalítico al sustrato metálico.

4.2. Incorporación del catalizador a soportes estructurados metálicos

Numerosa literatura reporta la influencia de algunas variables de diseño de los catalizadores de mallas metálicas, como el diámetro de alambre, la densidad de empaque, la geometría de construcción (panal de abeja [120,125], laminado [126] u hojas empacadas [127]), o materiales de construcción (acero [126], níquel [120], cobre [112] o metales preciosos). Para preparar catalizadores basados en mallas metálicas es necesario resolver el problema de la deposición de la capa catalítica (soporte de óxido + fase activa) sobre el alambre metálico. Dado que el coeficiente de expansión térmica del sustrato estructurado metálico es diferente del recubrimiento soporte de óxido, el problema principal es cómo lograr una mejor adherencia a la superficie de la malla metálica. Se han desarrollado diversos métodos para obtener recubrimientos bien adheridos sobre sustratos metálicos, que incluyen la deposición química de vapor (CVD) [101], pulverización por plasma (PVD) [128,129], recubrimiento por inmersión (washcoating) [120,130], deposición electroforética [60], síntesis hidrotermal [115] y cristalización [108]. Entre ellos, el recubrimiento por inmersión es el más sencillo, donde se forma una capa fina de catalizador en la superficie del sustrato metálico mediante repetidas inmersiones del sustrato en una suspensión que contiene partículas del material del catalizador soporte, seguido de un secado y calcinación.

La deposición del catalizador sobre la superficie de una estructura metálica con capacidad filtrante es una cuestión crucial para resolver. El problema radica en la obtención de una capa catalítica de espesor uniforme, firmemente unida a la superficie del sustrato. Dicho recubrimiento no debe perturbar la capacidad filtrante del sistema estructurado, y debe mantener las propiedades catalíticas del catalizador en polvo.

Se han estudiado muchos catalizadores para la combustión de hollín desde principios de la década de 1980 [57,131–138]. Los catalizadores basados en metales nobles han dominado el área de catálisis de gases de escape de automóviles debido a su alta actividad catalítica y estabilidad. Sin embargo, un gran número de materiales no nobles

también son activos (y más económicos) para la oxidación de hollín en filtros diésel catalíticos [139].

4.2.1. Catalizadores basados en CeO₂

Los catalizadores basados en CeO₂ son probablemente los más eficientes para la combustión de hollín diésel, utilizados solos o en combinación con otros materiales como los metales nobles [7,140]. El soporte de CeO₂ combina las excepcionales propiedades redox y ácido-base con el almacenamiento de oxígeno, que pueden ser controladas mediante la preparación y el tratamiento adecuados [12,131,136,139,141–147]. Entre los metales nobles, el Pt ha sido considerado uno de los mejores catalizadores debido a su estabilidad y alta frecuencia de rotación a temperaturas elevadas [148]. La combinación de Pt y CeO₂ aumenta la velocidad de quemado del hollín y de los COVs a través de la creación y estabilización de especies oxígeno. El Pt oxida el NO a NO₂, el cual es más oxidante que el O₂, y junto con las propiedades redox del CeO₂ ayudan a quemar hollín a menor temperatura [140,149–154]. Por otro lado, se demostró que la presencia de cobalto puede mejorar la reducción de los oxígenos superficiales de la ceria, lo que resulta en una mejora en la actividad catalítica de Co-Ce para la oxidación de NO y su capacidad para el almacenamiento de NO₂ como nitratos superficiales. La elevada actividad de oxidación de NO y la alta capacidad de almacenamiento de NO₂ hacen que el catalizador de Co-Ce sea eficiente para la oxidación de hollín asistida por NO_x [155–160]. También se han introducido Zr y otros elementos de tierras raras (La, Pr, Sm entre otros) en la estructura de la ceria para mejorar la actividad de oxidación de los materiales basados en CeO₂ y su estabilidad a altas temperaturas. El comportamiento redox y la disponibilidad de los oxígenos quimisorbidos (especies α) son factores importantes en la actividad de los materiales basados en ceria [161–163]. Bueno-López et al. [164] proporcionaron evidencia de la participación del oxígeno de la red del CeO₂ en la oxidación del hollín (a través del mecanismo Mars-van Krevelen [12]).

4.2.2. Catalizadores incorporados a monolitos de mallas metálicas

Dentro del grupo de trabajo, Banús et al. [76] prepararon monolitos de mallas metálicas de acero inoxidable AISI 314 que consistían en discos corrugados de malla

metálica apilados en un cartucho metálico (**Figura 18**). El pretratamiento realizado en las muestras, que consistía de una calcinación a 900 °C durante 1 h, generó una capa rugosa oxídica compuesta por espinelas de Fe, Cr y Mn. Luego se incorporó el catalizador de Co,Ba,K/CeO₂ mediante la técnica de recubrimiento por inmersión. Los monolitos de mallas metálicas apiladas mostraron una actividad para la eliminación de hollín tan buena como la que poseen aquellos que se encuentran presentes en los escapes de los motores diésel actuales. Adicionalmente, Sanz et al. [18] demostraron que los monolitos de mallas metálicas apiladas recubiertas con el catalizador Pt/OMS-2 (OMS-2 es un óxido de manganeso en la forma de tamiz molecular octaédrico, también llamado criptomelano) presentaron mejor desempeño catalítico que los monolitos de canales paralelos para la combustión de COVs. Estos resultados obtenidos con los monolitos catalíticos de mallas metálicas apiladas conllevan a que este tipo de catalizadores estructurados continúe siendo investigado para el desarrollo de filtros catalíticos capaces de eliminar simultáneamente MP y COVs provenientes de gases de escape de motores diésel.

5. OBJETIVO GENERAL

En este marco, el **objetivo general** de esta tesis es el desarrollo de filtros catalíticos mediante el empleo de mallas metálicas apiladas de acero inoxidable AISI 304 para la combustión simultánea de hollín y compuestos orgánicos volátiles provenientes de gases de escape de vehículos diésel, estudiando el proceso tanto en condiciones de laboratorio, como en condiciones más próximas a las reales. Esto último plantea la optimización del funcionamiento de un banco de pruebas montado para estudiar el desempeño del catalizador estructurado escalado.

6. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Atendiendo a los objetivos generales planteados, se proponen los objetivos específicos que se listan más abajo. Debe considerarse que el estudio de sistemas catalíticos en condiciones próximas a las reales de aplicación tecnológica, es decir, el

estudio de los catalizadores estructurados en un banco de pruebas, es un aspecto escasamente abordado en la literatura abierta.

Objetivos específicos planteados:

- Desarrollo de catalizadores estructurados a escala laboratorio consistentes en monolitos de mallas metálicas apiladas de acero inoxidable AISI 304 (16 mm) insertas en un cartucho, a partir de la deposición de películas catalíticas basadas en CeO_2 , mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (washcoating).
- Mejoramiento de la actividad catalítica de los sistemas desarrollados para las reacciones de combustión de hollín y de compuestos orgánicos volátiles a través del agregado de Co y/o Pt.
- Estudio de la correlación entre la actividad catalítica y la composición/estructura de los sistemas desarrollados a través de la caracterización de los mismos mediante el estudio de sus propiedades fisicoquímicas, morfológicas y mecánicas.
- Escalado de los sistemas catalíticos y ensayo en un banco de pruebas de modo de someter las estructuras a una corriente real de gases de escape de un motor diésel, a través de la aplicación de las mallas metálicas catalíticas (130 mm) apiladas dentro de una carcasa cilíndrica ubicada a la salida del múltiple del escape de un motor diésel, simulando el funcionamiento real del vehículo.

7. REFERENCIAS

- [1] Web Site of World Health Organization, [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) (accessed February 14, 2019).
- [2] Motor diésel - Wikipedia, la enciclopedia libre, https://es.wikipedia.org/wiki/Motor_diésel (accessed May 12, 2020).
- [3] El motor diésel de cuatro tiempos – El blog de Víctor Yepes, <https://victoryepes.blogs.upv.es/2013/06/23/el-motor-diesel-de-cuatro-tiempos/> (accessed May 18, 2020).
- [4] diesel engine | Definition, Development, Types, & Facts | Britannica, <https://www.britannica.com/technology/diesel-engine/Fuel-injection-technology> (accessed May 15, 2020).
- [5] Z.H. Zhang, C.S. Cheung, T.L. Chan, C.D. Yao, Experimental investigation of regulated and unregulated emissions from a diesel engine fueled with Euro V diesel fuel and fumigation methanol, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 1054–1061.
- [6] P.T. Williams, G.E. Andrews, K.D. Bartle, The role of lubricating oil in diesel particulate and particulate PAH emissions, *SAE Tech. Pap.* (1987).
- [7] S. Mohankumar, P. Senthilkumar, Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: A comprehensive review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80 (2017) 1227–1238.
- [8] Contaminants, <https://www.icao.int/environmental-protection/Pages/Contaminants.aspx> (accessed May 18, 2020).
- [9] M. Kampa, E. Castanas, Human health effects of air pollution, *Environ. Pollut.* 151 (2008) 362–367.
- [10] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang, Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines, *J. Environ. Manage.* 154 (2015) 225–258.
- [11] T. Boningari, P.G. Smirniotis, Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO_x abatement, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 13 (2016) 133–141.
- [12] D. Fino, S. Bensaid, M. Piumetti, N. Russo, A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: From powder catalysts to structured reactors, *Appl. Catal. A Gen.* 509 (2016) 75–96.
- [13] B. R'Mili, A. Boréave, A. Meme, P. Vernoux, M. Leblanc, L. Noël, S. Raux, B. D'anna, Physico-chemical characterization of fine and ultrafine particles emitted during diesel particulate filter active regeneration of Euro5 diesel vehicles, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 3312–3319.
- [14] International Agency for Research on Cancer, IARC: Diesel engine exhaust carcinogenic, 2012.
- [15] United States Environmental Protection Agency, Technical Overview of Volatile Organic Compounds, <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical->

- overview-volatile-organic-compounds (accessed February 26, 2019).
- [16] J.L. Adgate, B.D. Goldstein, L.M. McKenzie, Potential public health hazards, exposures and health effects from unconventional natural gas development, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 8307–8320.
- [17] M.S. Kamal, S.A. Razzak, M.M. Hossain, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review, *Atmos. Environ.* 140 (2016) 117–134.
- [18] O. Sanz, E.D. Banús, A. Goya, H. Larumbe, J.J. Delgado, A. Monzón, M. Montes, Stacked wire-mesh monoliths for VOCs combustion: Effect of the mesh-opening in the catalytic performance, *Catal. Today*, 296 (2017) 76–83.
- [19] C.A. Alves, D.J. Lopes, A.I. Calvo, M. Evtugina, S. Rocha, T. Nunes, Emissions from light-duty diesel and gasoline in-use vehicles measured on chassis dynamometer test cycles, *Aerosol Air Qual. Res.* 15 (2015) 99–116.
- [20] B.M. Ribeiro, J.F. Pinto, R.S. Suppino, L. Marçola, R. Landers, E. Tomaz, Catalytic oxidation at pilot-scale: Efficient degradation of volatile organic compounds in gas phase, *J. Hazard. Mater.* 365 (2018) 581–589.
- [21] S. Ojala, S. Pitkäaho, T. Laitinen, N. Niskala Koivikko, R. Brahmi, J. Gaálová, L. Matejova, A. Kucherov, S. Päivärinta, C. Hirschmann, T. Nevanperä, M. Riihimäki, M. Pirilä, R.L. Keiski, Catalysis in VOC abatement, *Top. Catal.* 54 (2011) 1224–1256.
- [22] M.A. Gómez-García, V. Pitchon, A. Kiennemann, Pollution by nitrogen oxides: An approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials, *Environ. Int.* 31 (2005) 445–467.
- [23] A. Rao, R.K. Mehra, H. Duan, F. Ma, Comparative study of the NO_x prediction model of HCNG engine, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017) 22066–22081.
- [24] F. Gholami, M. Tomas, Z. Gholami, M. Vakili, Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review, *Sci. Total Environ.* 714 (2020) 136712.
- [25] S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, Removal of NO_(x): Part II. Species formed during the sorption/desorption processes on barium aluminates, *Appl. Catal. B Environ.* 19 (1998) 221–232.
- [26] H. Bosch, F. Janssen, Formation and control of nitrogen oxides, *Catal. Today*, 2 (1988) 369–379.
- [27] J.E. Vassallo, Status of emission control science and technology in Argentina, *Emiss. Control Sci. Technol.* 4 (2018) 73–77.
- [28] A.Y. Xie, F. Posada, R. Minjares, Diesel sulfur content impacts on Euro VI soot-free vehicles : Considerations for emerging markets, *ICCT Work. Pap.* 11 (2020)
- [29] S. Wang, X. Zhu, L.M.T. Somers, L.P.H. de Goey, Effects of exhaust gas recirculation at various loads on diesel engine performance and exhaust particle size distribution using four blends with a research octane number of 70 and diesel, *Energy Convers. Manag.* 149 (2017) 918–927.
- [30] W. Knecht, Diesel engine development in view of reduced emission standards, *Energy*, 33 (2008) 264–271.

- [31] F. Jaliliantabar, B. Ghobadian, A.P. Carlucci, G. Najafi, R. Mamat, A. Ficarella, L. Strafella, A. Santino, S. De Domenico, A comprehensive study on the effect of pilot injection, EGR rate, IMEP and biodiesel characteristics on a CRDI diesel engine, *Energy*, 194 (2020).
- [32] R. Martinelli, Influence of cooled and uncooled EGR on performance and emissions of 3.0L PCCI diesel engine, 2019.
- [33] Effect of EGR on Emissions and Engine Performance, https://dieselnet.com/tech/engine_egr_emissions.php (accessed May 12, 2020).
- [34] La válvula EGR: qué es, funcionamiento y averías, <https://www.actualidadmotor.com/valvula-egr-que-es-funcionamiento-averias/> (accessed May 18, 2020).
- [35] S. Gopinath, P.K. Devan, C. Mohan, L.R. Krishna rao, P. Lokesh kumar, S. Vara Prasad, A review on influence of injection timing and injection pressure on DI diesel engine fuelled with low viscous fuel, *Mater. Today Proc.* (2020).
- [36] M. Potenza, M. Milanese, A. de Risi, Effect of injection strategies on particulate matter structures of a turbocharged GDI engine, *Fuel*, 237 (2019) 413–428.
- [37] Z. Han, A. Uludogan, G.J. Hampson, R.D. Reitz, Mechanism of soot and NO_x emission reduction using multiple-injection in a diesel engine, *SAE Tech. Pap.* (1996).
- [38] R. Sindhu, G. Amba Prasad Rao, K. Madhu Murthy, Effective reduction of NO_x emissions from diesel engine using split injections, *Alexandria Eng. J.* 57 (2018) 1379–1392.
- [39] H.G. How, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, Y.H. Teoh, Influence of injection timing and split injection strategies on performance, emissions, and combustion characteristics of diesel engine fueled with biodiesel blended fuels, *Fuel*, 213 (2018) 106–114.
- [40] S. Park, H.J. Kim, D.H. Shin, J.T. Lee, Effects of various split injection strategies on combustion and emissions characteristics in a single-cylinder diesel engine, *Appl. Therm. Eng.* 140 (2018) 422–431.
- [41] ¿Cómo funciona un Sistema Common Rail? – Auto y Técnica, <https://autoytecnica.com/amp/como-funciona-un-sistema-common-rail/> (accessed May 15, 2020).
- [42] R. Sener, M.U. Yangaz, M.Z. Gul, Effects of injection strategy and combustion chamber modification on a single-cylinder diesel engine, *Fuel*, 266 (2020) 117122.
- [43] V. Praveena, N.S. Aswin, R.V. Balaji, S. Srikrishna, Effect of combustion chamber geometries in biodiesel fueled CI engine: A comprehensive review, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 402 (2018).
- [44] Inyección directa en motores diésel, <http://www.fullmecnica.com/definiciones/i/644-inyeccion-directa> (accessed May 20, 2020).

- [45] Inyección indirecta en motores diésel, <http://www.fullmecanica.com/definiciones/i/645-inyeccion-indirecta> (accessed May 20, 2020).
- [46] D. Singh, D. Sharma, S.L. Soni, S. Sharma, P. Kumar Sharma, A. Jhalani, A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel, *Fuel*, 262 (2020) 116553.
- [47] D. Singh, A.K. Sarma, S.S. Sandhu, A comprehensive experimental investigation of green diesel as a fuel for CI engines, *Int. J. Green Energy*, 16 (2019) 1152–1164.
- [48] G. Baskar, R. Aiswarya, Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 496–504.
- [49] Biodiésel - Wikipedia, la enciclopedia libre, <https://es.wikipedia.org/wiki/Biodiésel> (accessed May 12, 2020).
- [50] Z. Wang, L. Li, J. Wang, R.D. Reitz, Effect of biodiesel saturation on soot formation in diesel engines, *Fuel*, 175 (2016) 240–248.
- [51] M. Anwar, M.G. Rasul, N. Ashwath, A pragmatic and critical analysis of engine emissions for biodiesel blended fuels, *Fuel*, 270 (2020) 117513.
- [52] J.P. Szybist, J. Song, M. Alam, A.L. Boehman, Biodiesel combustion, emissions and emission control, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 679–691.
- [53] S.K. Hoekman, A. Leland, Literature review on the effects of organometallic fuel additives in gasoline and diesel fuels, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 11 (2018) 4–11.
- [54] H. Jung, D.B. Kittelson, M.R. Zachariah, The influence of a cerium additive on ultrafine diesel particle emissions and kinetics of oxidation, *Combust. Flame*, 142 (2005) 276–288.
- [55] A.R. Patil, S.G. Taji, Effect of oxygenated fuel additive on Diesel engine Performance and emission: A review, *J. Mech. Civ. Eng.* 3 (2013) 30–35.
- [56] A. Åberg, A. Widd, J. Abildskov, J.K. Huusom, Parameter estimation and analysis of an automotive heavy-duty SCR catalyst model, *Chem. Eng. Sci.* 161 (2017) 167–177.
- [57] G.C. Dhal, S. Dey, D. Mohan, R. Prasad, Simultaneous abatement of diesel soot and NO_x emissions by effective catalysts at low temperature : An overview, *Catal. Rev.* 60 (2018) 437–496.
- [58] S. Trivedi, R. Prasad, A four-way catalytic system for control of emissions from diesel engine, *Sādhanā*, 43 (2018) 130.
- [59] F.E. Tuler, Tesis Doctoral - Eliminación de contaminantes provenientes de motores diésel: desarrollo de sistemas estructurados para la conformación de filtros catalíticos, 2016.
- [60] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11–36.
- [61] F.E. Tuler, R. Portela, P. Ávila, E.D. Banús, E.E. Miró, V.G. Milt, Structured

- catalysts based on sepiolite with tailored porosity to remove diesel soot, *Appl. Catal. A Gen.* 498 (2015) 41–53.
- [62] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, Co,Ba,K/ZrO₂ coated onto metallic foam (AISI 314) as a structured catalyst for soot combustion: Coating preparation and characterization, *Appl. Catal. A Gen.* 379 (2010) 95–104.
- [63] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, Structured catalyst for the catalytic combustion of soot: Co,Ba,K/ZrO₂ supported on Al₂O₃ foam, *Appl. Catal. A Gen.* 362 (2009) 129–138.
- [64] E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, V.G. Milt, Co,Ba,K/ZrO₂ coated onto metallic foam (AISI 314) as a structured catalyst for soot combustion: Catalytic activity and stability, *Appl. Catal. A Gen.* 393 (2011) 9–16.
- [65] 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, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 287–298.
- [66] M. Casapu, A. Bernhard, D. Peitz, M. Mehring, M. Elsener, O. Kröcher, A Niobia-Ceria based multi-purpose catalyst for selective catalytic reduction of NO_x, urea hydrolysis and soot oxidation in diesel exhaust, *Appl. Catal. B Environ.* 103 (2011) 79–84.
- [67] S. Govender, H.B. Friedrich, Monoliths: A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation, *Catalysts*, 7 (2017).
- [68] R.J. Farrauto, R.M. Heck, Catalytic converters: State of the art and perspectives, *Catal. Today*, 51 (1999) 351–360.
- [69] R.M. Heck, R.J. Farrauto, Automobile exhaust catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 221 (2001) 443–457.
- [70] R.M. Heck, Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications, *Catal. Today*, 53 (1999) 519–523.
- [71] R.M. Heck, S. Gulati, R.J. Farrauto, The application of monoliths for gas phase catalytic reactions, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 149–156.
- [72] J.W. Geus, J.C. Van Giezen, Monoliths in catalytic oxidation, *Catal. Today*, 47 (1999) 169–180.
- [73] B.A.A.L. Van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Science and technology of catalytic diesel particulate filters, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 43 (2001) 489–564.
- [74] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, Catalytic coating synthesized onto cordierite monolith walls. Its application to diesel soot combustion, *Appl. Catal. B Environ.* 132–133 (2013) 479–486.
- [75] S. Bensaid, N. Russo, Low temperature DPF regeneration by delafossite catalysts, *Catal. Today*, 176 (2011) 417–423.
- [76] E.D. Banús, O. Sanz, V.G. Milt, E.E. Miró, M. Montes, Development of a stacked wire-mesh structure for diesel soot combustion, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 353–365.
- [77] E. Vanhaecke, C. Pham-Huu, D. Edouard, Simulation and experimental

- measurement of dynamic behavior of solid foam filter for diesel exhaust gas, *Catal. Today*, 189 (2012) 101–110.
- [78] S.A. Leonardi, Tesis Doctoral - Desarrollo de papeles cerámicos catalíticos aplicados a catálisis ambiental, Universidad Nacional del Litoral, 2019.
- [79] 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.
- [80] S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Catalytic paper made from ceramic fibres and natural ulexite. Application to diesel particulate removal, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 394–403.
- [81] B. Luchini, E. Storti, T. Wetzig, C. Settgast, M. Abendroth, J. Hubálková, V.C. Pandolfelli, C.G. Aneziris, Mechanical and physical characterization of Al₂O₃-C foam filters produced by distinct processing routes: The importance of the ceramic strut morphology, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 2760–2769.
- [82] Z. Wang, K. Zhao, B. Xiao, P. Gao, D. He, T. Cai, Fabrication of monolithic catalysts: Comparison of the traditional and the novel green methods, *Catalysts*, 9 (2019) 1–14.
- [83] J. Liu, B. Ren, Y. Rong, Y. Lu, Y. Zhao, L. Wang, X. Xi, J. Yang, Y. Huang, Ultralight and mechanically robust SiC foams with interconnected cellular architecture, *Ceram. Int.* (2020) 1.
- [84] O. Sanz, F.J. Echave, M. Sánchez, A. Monzón, M. Montes, Aluminium foams as structured supports for volatile organic compounds (VOCs) oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 340 (2008) 125–132.
- [85] O. Sanz, L.C. Almeida, J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, M. Montes, Washcoating of Pt-ZSM5 onto aluminium foams, *Appl. Catal. B Environ.* 78 (2008) 166–175.
- [86] J. Wang, A. Yoshida, P. Wang, T. Yu, Z. Wang, X. Hao, A. Abudula, G. Guan, Catalytic oxidation of volatile organic compound over cerium modified cobalt-based mixed oxide catalysts synthesized by electrodeposition method, *Appl. Catal. B Environ.* 271 (2020) 118941.
- [87] H. Shao, C. Wang, H. Yu, Effect of copper foam on explosion suppression at different positions in the pipe, *Powder Technol.* 360 (2020) 695–703.
- [88] L. Bonaccorsi, A. Freni, E. Proverbio, G. Restuccia, F. Russo, Zeolite coated copper foams for heat pumping applications, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 7–14.
- [89] E.M. Castrodeza, C. Mapelli, Processing of brass open-cell foam by silica-gel beads replication, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 4958–4962.
- [90] Y. Li, C. Luo, Z. Liu, L. Sang, Catalytic oxidation characteristics of CH₄-air mixtures over metal foam monoliths, *Appl. Energy*, 156 (2014) 756–761.
- [91] Q. Pang, Z. li Hu, G. rong Wang, Effect of Ce content on mechanical properties of Ce/Cr coated open-cell Ni-Cr-Fe alloy foams, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 27 (2017) 1052–1062.

- [92] P.H. Ho, M. Jabłońska, R. Palkovits, E. Rodríguez-Castellón, F. Ospitali, G. Fornasari, A. Vaccari, P. Benito, N₂O catalytic decomposition on electrodeposited Rh-based open-cell metallic foams, *Chem. Eng. J.* 379 (2020).
- [93] S. Cimino, L. Lisi, G. Totarella, S. Barison, M. Musiani, E. Verlato, Highly stable core-shell Pt-CeO₂ nanoparticles electrochemically deposited onto Fecralloy foam reactors for the catalytic oxidation of CO, *J. Ind. Eng. Chem.* 66 (2018) 404–410.
- [94] M.A. Islam, M.A. Kader, P.J. Hazell, J.P. Escobedo, A.D. Brown, M. Saadatfar, Effects of impactor shape on the deformation and energy absorption of closed cell aluminium foams under low velocity impact, *Mater. Des.* 191 (2020) 108599.
- [95] D. Merino, O. Sanz, M. Montes, Effect of the thermal conductivity and catalyst layer thickness on the Fischer-Tropsch synthesis selectivity using structured catalysts, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 1033–1042.
- [96] C.N. Satterfield, D.H. Cortez, D.H. Cortez, C.N. Satterfield, Mass transfer characteristics of woven- wire screen catalysts, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 9 (1970) 613–620.
- [97] R. Xie, J. Ji, H. Huang, D. Lei, R. Fang, Y. Shu, Y. Zhan, K. Guo, D.Y.C. Leung, Heterogeneous activation of peroxymonosulfate over monodispersed Co₃O₄/activated carbon for efficient degradation of gaseous toluene, *Chem. Eng. J.* 341 (2018) 383–391.
- [98] G. Ercolino, S. Karimi, P. Stelmachowski, S. Specchia, Catalytic combustion of residual methane on alumina monoliths and open cell foams coated with Pd/Co₃O₄, *Chem. Eng. J.* 326 (2017) 339–349.
- [99] J.C. Hernández-Garrido, D. Gaona, D.M. Gómez, J.M. Gatica, H. Vidal, O. Sanz, J.M. Rebled, F. Peiró, J.J. Calvino, Comparative study of the catalytic performance and final surface structure of Co₃O₄/La-CeO₂ washcoated ceramic and metallic honeycomb monoliths, *Catal. Today*, 253 (2015) 190–198.
- [100] F.N. Aguero, B.P. Barbero, O. Sanz, F.J. Echave Lozano, M. Montes, L.E. Cadús, MnOx supported on metallic monoliths for the combustion of volatile organic compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 1663–1668.
- [101] P.M. Kouotou, G.F. Pan, J.J. Weng, S.B. Fan, Z.Y. Tian, Stainless steel grid mesh-supported CVD made Co₃O₄ thin films for catalytic oxidation of VOCs of olefins type at low temperature, *J. Ind. Eng. Chem.* 35 (2016) 253–261.
- [102] G. Qi, Y. Zhang, A. Chen, Y. Yu, Potassium-activated wire mesh: A stable monolithic catalyst for diesel soot combustion, *Chem. Eng. Technol.* 40 (2017) 50–55.
- [103] L. Giani, G. Groppi, E. Tronconi, Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4993–5002.
- [104] G. Arzamendi, L.C. Almeida, M. Montes, F.J. Echave, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, M.A. Centeno, E.F. Sousa-Aguiar, O. Sanz, Fischer-Tropsch synthesis in microchannels, *Chem. Eng. J.* 167 (2010) 536–544.
- [105] F.J. Méndez, O. Sanz, M. Montes, J. Guerra, C. Olivera-Fuentes, S. Curbelo, J.L.

- Brito, Selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of 1-butene under liquid phase conditions using structured catalysts, *Catal. Today*, 289 (2017) 151–161.
- [106] K.S. Chung, Z. Jiang, B.S. Gill, J.S. Chung, Oxidative decomposition of *o*-dichlorobenzene over V₂O₅/TiO₂ catalyst washcoated onto wire-mesh honeycombs, *Appl. Catal. A Gen.* 237 (2002) 81–89.
- [107] Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, Catalytic fibers and cloths, *Appl. Catal. A Gen.* 231 (2002) 1–16.
- [108] A. V. Porsin, A. V. Kulikov, V.N. Rogozhnikov, A.N. Serkova, A.N. Salanov, K.I. Shefer, Structured reactors on a metal mesh catalyst for various applications, *Catal. Today*, 273 (2016) 213–220.
- [109] A. Kołodziej, J. Łojewska, Optimization of structured catalyst carriers for VOC combustion, *Catal. Today*, 105 (2005) 378–384.
- [110] M.L. Godoy, E.D. Banús, O. Sanz, M. Montes, E. Miró, V.G. Milt, Stacked wire mesh monoliths for the simultaneous abatement of VOCs and diesel soot, *Catalysts*, 8 (2018) 16.
- [111] M.L. Godoy, E.D. Banús, E.E. Miró, V.G. Milt, Single and double bed stacked wire mesh cartridges for the catalytic treatment of diesel exhausts, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103290.
- [112] C.M. Amin, P.P. Rathod, J.J. Goswami, Copper based catalytic converter, *Int. J. Eng. Res. Technol.* 1 (2012) 1–6.
- [113] H. Sun, Y. Zhang, X. Quan, S. Chen, Z. Qu, Y. Zhou, Wire-mesh honeycomb catalyst for selective catalytic reduction of NO_x under lean-burn conditions, *Catal. Today*, 139 (2008) 130–134.
- [114] K. Jiráťová, F. Kovanda, J. Balabánová, P. Kšířová, Aluminum wire meshes coated with Co-Mn-Al and Co oxides as catalysts for deep ethanol oxidation, *Catal. Today*, (2017) 1–7.
- [115] L. Chen, G. Liu, N. Feng, J. Yu, J. Meng, F. Fang, P. Zhao, L. Wang, H. Wan, G. Guan, Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic soot combustion activity of MnO_x/wire-mesh monoliths, *Appl. Surf. Sci.* 467–468 (2019) 1088–1103.
- [116] M.A. Kalam, H.H. Masjuki, M. Redzuan, T.M.I. Mahlia, M.A. Fuad, M. Mohibah, K.H. Halim, A. Ishak, M. Khair, A. Shahrir, A. Yusoff, Development and test of a new catalytic converter for natural gas fuelled engine, *Sadhana - Acad. Proc. Eng. Sci.* 34 (2009) 467–481.
- [117] R. Kumar, S. Singh, M. Kaur, Emission testing of catalytic converter using zirconium oxide (ZrO) and cobalt oxide (CoO) as catalyst, *Int. J. Mech. Prod. Eng. Res. Dev.* 7 (2017) 333–342.
- [118] M.H. Hsu, C.J. Chang, Ag-doped ZnO nanorods coated metal wire meshes as hierarchical photocatalysts with high visible-light driven photoactivity and photostability, *J. Hazard. Mater.* 278 (2014) 444–453.
- [119] T.T. Vu, L. del Río, T. Valdés-Solís, G. Marbán, Fabrication of wire mesh-

- supported ZnO photocatalysts protected against photocorrosion, *Appl. Catal. B Environ.* 140–141 (2013) 189–198.
- [120] K.S. Yang, G. Mul, J.S. Choi, J.A. Moulijn, J.S. Chung, Development of TiO₂/Ti wire-mesh honeycomb for catalytic combustion of ethyl acetate in air, *Appl. Catal. A Gen.* 313 (2006) 86–93.
- [121] Z. Boukha, U. De La Torre, B. Pereda-Ayo, J.R. González-Velasco, Catalytic properties of CuO/Al₂O₃-based microreactors in SCR of NO_x with NH₃, *Top. Catal.* 59 (2016) 1002–1007.
- [122] M.H.U. Rehman, T. Noor, N. Iqbal, Effect of zirconia on hydrothermally synthesized Co₃O₄/TiO₂ catalyst for NO_x reduction from engine emissions, *Catalysts*, 10 (2020) 209.
- [123] L.M. Martínez T, O. Sanz, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, AISI 304 Austenitic stainless steels monoliths for catalytic applications, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 191–200.
- [124] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, V.G. Milt, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla, The significance of passivation treatments on AISI 314 foam pieces to be used as substrates for catalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 495–502.
- [125] A.E.W. Beers, T.A. Nijhuis, N. Aalders, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, BEA coating of structured supports - Performance in acylation, *Appl. Catal. A Gen.* 243 (2003) 237–250.
- [126] G. Marbán, A. López, I. López, T. Valdés-Solís, A highly active, selective and stable copper/cobalt-structured nanocatalyst for methanol decomposition, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 257–264.
- [127] A.F. Ahlström-Silversand, C.U. Ingemar Odenbrand, Modelling catalytic combustion of carbon monoxide and hydrocarbons over catalytically active wire meshes, *Chem. Eng. J.* 73 (1999) 205–216.
- [128] X. Ma, Y. Ma, H. Li, Y. Tian, Deposition of selective catalytic reduction coating on wire-mesh structure by atmospheric plasma spraying, *Materials (Basel)*, 12 (2019).
- [129] A.F. Ahlström-Silversand, C.U.I. Odenbrand, Thermally sprayed wire-mesh catalysts for the purification of flue gases from small-scale combustion of bio-fuel catalyst preparation and activity studies, *Appl. Catal. A Gen.* 153 (1997) 177–201.
- [130] H. Guo, B. Xue, M. Chen, Catalytic oxidation of VOCs over the structured bimetallic catalyst 0.1% Pt-0.75% CeO₂/SSWM, *Sustain. Environ. Res.* 25 (2015) 167–170.
- [131] E.P. Mahofa, T.B. Narsaiah, C.S. Chakra, Catalytic soot oxidation using ceria, cobalt and copper nanocomposites, *Mater. Res. Soc.* 3 (2018) 2581–2588.
- [132] A. Bueno-López, Diesel soot combustion ceria catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 146 (2014) 1–11.
- [133] R. Burch, Knowledge and know-how in emission control for mobile applications, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 46 (2004) 271–333.

- [134] A.N. Zagoruiko, S.A. Lopatin, P.E. Mikenin, D.A. Pisarev, S. V. Zazhigalov, D. V. Baranov, Novel structured catalytic systems—Cartridges on the base of fibrous catalysts, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* (2017) 1.
- [135] A. Russell, W.S. Epling, Diesel oxidation catalysts, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 53 (2011) 337–423.
- [136] B. Sawatmongkhon, K. Theinnoi, T. Wongchang, C. Haoharn, C. Wongkhorsub, E. Sukjit, A. Tsolakis, Catalytic oxidation of diesel particulate matter by using silver and ceria supported on alumina as the oxidation catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 574 (2019) 33–40.
- [137] Y. Wei, Q. Wu, J. Xiong, J. Li, J. Liu, Z. Zhao, S. Hao, Efficient catalysts of supported PtPd nanoparticles on 3D ordered macroporous TiO₂ for soot combustion: Synergic effect of Pt-Pd binary components, *Catal. Today*, 327 (2018) 143–153.
- [138] R. Chen, G. Fan, C. Wang, Y. Da, C. Gong, T. Mao, L. Zeng, Catalytic oxidation of diesel soot particulates over Pt substituted LaMn_{1-x}Pt_xO₃ perovskite oxides, *Catal. Today*, 327 (2018) 73–80.
- [139] E. Aneggi, D. Wiater, C. De Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, Shape-dependent activity of ceria in soot combustion, *ACS Catal.* 4 (2014) 172–181.
- [140] A. Bueno-López, K. Krishna, B. van der Linden, G. Mul, J.A. Moulijn, M. Makkee, On the mechanism of model diesel soot-O₂ reaction catalysed by Pt-containing La³⁺-doped CeO₂. A TAP study with isotopic O₂, *Catal. Today*, 121 (2007) 237–245.
- [141] M. Dosa, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, Novel Mn–Cu-containing CeO₂ nanopolyhedra for the oxidation of CO and diesel soot (Part II): Effect of oxygen concentration on the catalytic activity, *Catal. Letters*, 149 (2019) 107–118.
- [142] A. Bueno-López, Diesel soot combustion ceria catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 146 (2014) 1–11.
- [143] H. Huang, J. Liu, P. Sun, S. Ye, B. Liu, Effects of Mn-doped ceria oxygen-storage material on oxidation activity of diesel soot, *RSC Adv.* 7 (2017) 7406–7412.
- [144] M. V. Grabchenko, N.N. Mikheeva, G. V. Mamontov, M.A. Salaev, L.F. Liotta, Ag/CeO₂ composites for catalytic abatement of CO, soot and VOCs, *Catalysts*, 8 (2018) 285.
- [145] D.R. Mullins, The surface chemistry of cerium oxide, *Surf. Sci. Rep.* 70 (2015) 42–85.
- [146] H. Muroyama, H. Asajima, S. Hano, T. Matsui, K. Eguchi, Effect of an additive in a CeO₂-based oxide on catalytic soot combustion, *Appl. Catal. A Gen.* 489 (2015) 235–240.
- [147] V. Alcalde-Santiago, A. Davó-Quiñonero, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, On the soot combustion mechanism using 3DOM ceria catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 234 (2018) 187–197.
- [148] A. Jan, J. Shin, J. Ahn, S. Yang, J. Yoon, J.-W. Son, H. Kim, J.-H. Lee, H.-I. Ji,

- Promotion of Pt/CeO₂ catalyst by hydrogen treatment for low-temperature CO oxidation, *RCS Adv.* 9 (2019) 27002–27012.
- [149] A.M. Gänzler, M. Casapu, P. Vernoux, S. Loridant, F.J.C. Santos Aires, T. Epicier, B. Betz, R. Hoyer, J.D. Grunwaldt, Tuning the structure of Pt particles on ceria in situ for enhancing the catalytic performance of exhaust gas catalysts, *Angew. Chemie Int. Ed.* (2017).
- [150] J.P. Holgado, G. Munuera, XPS/TPR study of the reducibility of M/CeO₂ catalysts (M=Pt, Rh): Does junction effect theory apply?, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 96 (1995) 109–122.
- [151] M. Hatanaka, N. Takahashi, T. Tanabe, Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Aoki, T. Yoshida, H. Shinjoh, Ideal Pt loading for a Pt/CeO₂-based catalyst stabilized by a Pt-O-Ce bond, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 336–342.
- [152] B. Chen, B. Wang, Y. Sun, X. Wang, M. Fu, J. Wu, L. Chen, Y. Tan, D. Ye, Plasma-assisted surface interactions of Pt/CeO₂ catalyst for enhanced toluene catalytic oxidation, *Catalysts*, 9 (2019).
- [153] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, R. Pirone, *Advances in cleaning mobile emissions: NO-assisted soot oxidation in light-duty diesel engine vehicle application*, 1st ed., Elsevier B.V., 2019.
- [154] S. Song, J. Jung, S. Song, K.M. Chun, Experimental study of soot oxidation characterization of Pt/CeO₂ catalyst with NO and O₂ using a flow reactor system, *SAE Tech. Pap.* 2009-01-14 (2009).
- [155] A.A. Ansari, J. Labis, M. Alam, S.M. Ramay, N. Ahmad, A. Mahmood, Effect of cobalt doping on structural, optical and redox properties cerium oxide nanoparticles, *Phase Transitions*, 89 (2016) 261–272.
- [156] B. Jin, X. Wu, D. Weng, S. Liu, T. Yu, Z. Zhao, Y. Wei, Roles of cobalt and cerium species in three-dimensionally ordered macroporous Co_xCe_{1-x}O₈ catalysts for the catalytic oxidation of diesel soot, *J. Colloid Interface Sci.* 532 (2018) 579–587.
- [157] B. Govinda Rao, D. Jampaiah, P. Venkataswamy, B.M. Reddy, Enhanced catalytic performance of manganese and cobalt Co-doped CeO₂ catalysts for diesel soot oxidation, *Chemistry Select*, 1 (2016) 6681–6691.
- [158] M.A. Stegmayer, V.G. Milt, N. Navascues, E. Gamez, S. Irusta, E.E. Miró, Cobalt deposited on micro and nanometric structures of ceria and zirconia applied in diesel soot combustion, *Mol. Catal.* 481 (2020) 100636.
- [159] J. Liu, Z. Zhao, J. Wang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, Q. Yang, The highly active catalysts of nanometric CeO₂-supported cobalt oxides for soot combustion, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 185–195.
- [160] J. Xu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, X. Gong, A highly effective catalyst of Co-CeO₂ for the oxidation of diesel soot : The excellent NO oxidation activity and NO_x storage capacity, *Appl. Catal. A Gen.* 535 (2017) 1–8.
- [161] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO₂ and CeO₂-ZrO₂, *Catal. Today*, 114 (2006) 40–47.

- [162] S. Bernal, G. Blanco, J.M. Pintado, J.M. Rodríguez-Izquierdo, M.P. Yeste, An alternative way of reporting on the redox behaviour of ceria-based catalytic materials: Temperature-chemical environment-oxidation state diagrams, *Catal. Commun.* 6 (2005) 582–585.
- [163] S. Carrettin, P. Concepción, A. Corma, J.M. López Nieto, V.F. Puntes, Nanocrystalline CeO₂ increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43 (2004) 2538–2540.
- [164] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, Active oxygen from CeO₂ and its role in catalysed soot oxidation, *Catal. Letters*, 99 (2005) 203–205.

Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL



1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se desarrolla todo lo correspondiente a las actividades experimentales realizadas y se detallan las etapas que se utilizaron para la construcción de los sustratos metálicos (monolitos de mallas metálicas apiladas) y la preparación de los catalizadores, ya sean estructurados o en polvo. También se incluyen las técnicas de caracterización morfológicas y fisicoquímicas utilizadas: ensayo de adherencia de las capas catalíticas y pérdida de carga en los monolitos, determinación de permeación, microscopía estereoscópica, microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis EDX acoplado que incluye mapeos elementales por área y lineales, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Láser Raman (LRS), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y reducción a temperatura programada en atmósfera de CO (CO-TPR). Se describen además los ensayos de evaluación catalítica mediante oxidación a temperatura programada (TPO).

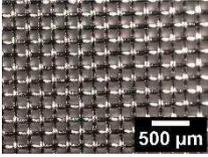
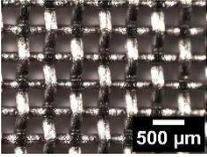
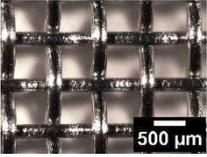
2. MATERIALES EMPLEADOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LOS MONOLITOS METÁLICOS

2.1. Mallas metálicas

En este trabajo se utilizaron tres tipos de mallas metálicas de acero inoxidable AISI 304 para la construcción de los monolitos metálicos, provistas por Rey & Ronzoni (Buenos Aires, Argentina). Las principales características geométricas se presentan en la **Tabla 1**.

También se construyeron cartuchos cilíndricos utilizando una lámina de acero inoxidable AISI 304 con un espesor de 50 μm , provista por Goodfellow® (Coraopolis, PA, Estados Unidos).

Tabla 1. Características de las mallas metálicas utilizadas.

	m₁	m₂	m₃
Tipos de mallas metálicas			
Diámetro de alambre (μm)	90	180	250
Luz de malla (μm)	120	260	500
Área geométrica superficial (cm ² /g)	54	29	21
Área frontal abierta (%)	33	35	44

2.2. Suspensiones y soluciones

En la **Tabla 2** se detallan las características de los compuestos utilizados para preparar las suspensiones que se citan en esta Tesis. Cabe destacar que la concentración de la suspensión coloidal de nanopartículas de ceria Nyacol[®] es 20% p, estabilizada con ácido acético (pH = 3). Por otro lado, el polivinil alcohol (PVA) posee un peso molecular entre 89000 y 98000 g/mol.

Tabla 2. Características de los compuestos utilizados en las suspensiones.

Compuesto	Marca	Forma	Pureza	Tamaño de partícula (D₅₀)
CeO₂	Sigma-Aldrich	polvo	99,95%	<50 nm
CeO₂	Nyacol	suspensión	-	10-20 nm
Co₃O₄	Sigma-Aldrich	polvo	99,5	<50 nm
PVA	Sigma-Aldrich	polvo	-	-

A partir de la sal precursora Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ en polvo (Sigma Aldrich[®]) se preparó una solución de concentración aproximada a 0,01 M.

2.2.1. Composición y preparación de las suspensiones

Para la deposición del catalizador sobre los sustratos metálicos se preparó una suspensión a partir de los catalizadores en polvo. Luego se incorporó el Pt a partir de la

solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. En este trabajo de Tesis se estudiaron tres suspensiones diferentes: dos que contenían partículas de CeO_2 de distintos tamaños y otra compuesta por partículas de CeO_2 y Co_3O_4 (Co,Ce). A continuación, se detalla la preparación, ya que las demás particularidades se relatan en los Capítulos 3 y 4.

- **Suspensión de CeO_2 :** Se preparó a partir de la mezcla de nanopartículas de ceria, $\text{CeO}_2\text{-NP}$ ($d_{\text{partícula}} < 50 \text{ nm}$) y suspensión coloidal comercial de ceria, $\text{CeO}_2\text{-SC}$ ($10 < d_{\text{partícula}} < 20 \text{ nm}$, $\text{pH} = 3$). Además, se añadió PVA para disminuir la tensión superficial de la suspensión y mejorar así el contacto entre la suspensión y las mallas metálicas.

Cantidades utilizadas:

- 25 mL de agua destilada
- 0,5 g de PVA
- 5 g de $\text{CeO}_2\text{-NP}$
- 25 g de $\text{CeO}_2\text{-SC}$ (Nyacol®)

La preparación de esta suspensión consistió en primer lugar en disolver el alcohol polivinílico en agua desionizada, previamente calentada a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, bajo agitación magnética (agitador marca VELP SCIENTIFICA® con termorregulador digital). Una vez disuelto, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se agregó por goteo la suspensión comercial de ceria ($\text{CeO}_2\text{-SC}$). Luego se agregó lentamente $\text{CeO}_2\text{-NP}$ en polvo y se controló que el pH sea igual a 3. Se ajustó el pH con ácido acético diluido cuando fue necesario. Esta suspensión se mantuvo en agitación en el transcurso de la noche para al día siguiente llevar a cabo las inmersiones. La agitación se mantuvo en todo momento, excepto cuando se realizó la inmersión del sustrato.

- **Suspensión de CeO_2^* :** Esta suspensión estaba compuesta solamente por $\text{CeO}_2\text{-NP}$, es decir, sin nanopartículas de $\text{CeO}_2\text{-SC}$, pero con la misma cantidad de cerio que la suspensión anterior.

Cantidades utilizadas:

- 25 mL de agua destilada
- 0,5 g de PVA

- 10 g de CeO₂-NP

Las nanopartículas de CeO₂ Aldrich se dispersaron lentamente en una solución acuosa de PVA en agitación continua.

- **Suspensión de Co,Ce:** Esta suspensión se preparó a partir de CeO₂-NP, CeO₂-SC, nanopartículas de Co₃O₄ y PVA. La relación másica entre los componentes se calculó de manera de lograr una relación molar Ce:Co = 1:1.

Cantidades utilizadas:

- 25 mL de agua destilada
- 0,5 g de PVA
- 2,5 g de CeO₂-NP
- 12,5 g de CeO₂-SC
- 2,3 g de Co₃O₄

Los pasos para la obtención de esta suspensión fueron los mismos que para las suspensiones de ceria. El Co₃O₄ en polvo se agregó lentamente luego de la incorporación de CeO₂-NP.

3. CONSTRUCCIÓN DE LOS MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS

Para la construcción de los monolitos de mallas metálicas apiladas se cortaron discos a partir de las diferentes mallas de acero inoxidable (**Tabla 1**), las cuales se ensamblaron en un cartucho cilíndrico.

3.1. Discos de mallas metálicas – cortado y plegado

En las **Figuras 1** y **2** se muestran los pasos para la obtención de las tapas y de las mallas internas de los monolitos. Para ello fue necesario acondicionar los elementos para cortar y plegar las diferentes mallas metálicas que iban a conformar la estructura. Con este objetivo, se construyeron cuatro matrices de acero inoxidable para: **(1)** cortado de las tapas de los cartuchos, **(2)** plegado de las tapas de malla metálica, **(3)** cortado de



Figura 1. Matrices para el corte y pliegue de las tapas de los monolitos de mallas metálicas.

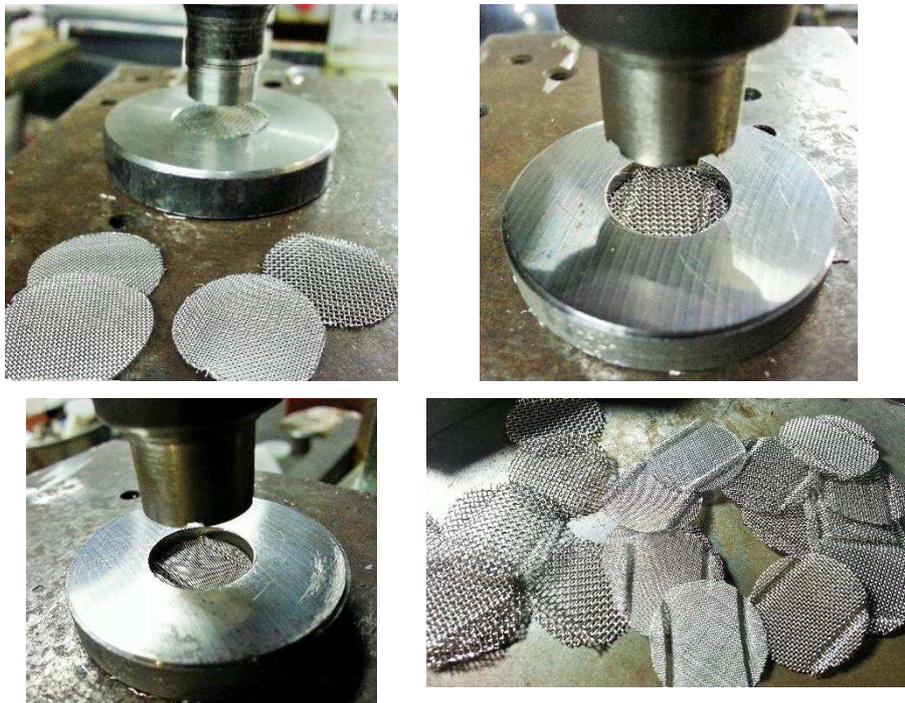


Figura 2. Matrices de acero inoxidable para el corte y pliegue de las mallas internas de los cartuchos metálicos.

las mallas internas de los monolitos y (4) plegado de dichas mallas internas, conformando dos canales paralelos. Estos canales permiten que los discos internos

mantengan una ligera separación entre sí (0,15 – 0,30 mm) cuando se apilan alternadamente a 90°, lo que facilita el proceso de recubrimiento posterior con la suspensión del catalizador y promueve el flujo de gases dentro del monolito. Se utilizó una prensa para el corte y pliegue de las mallas (**Figura 3**).

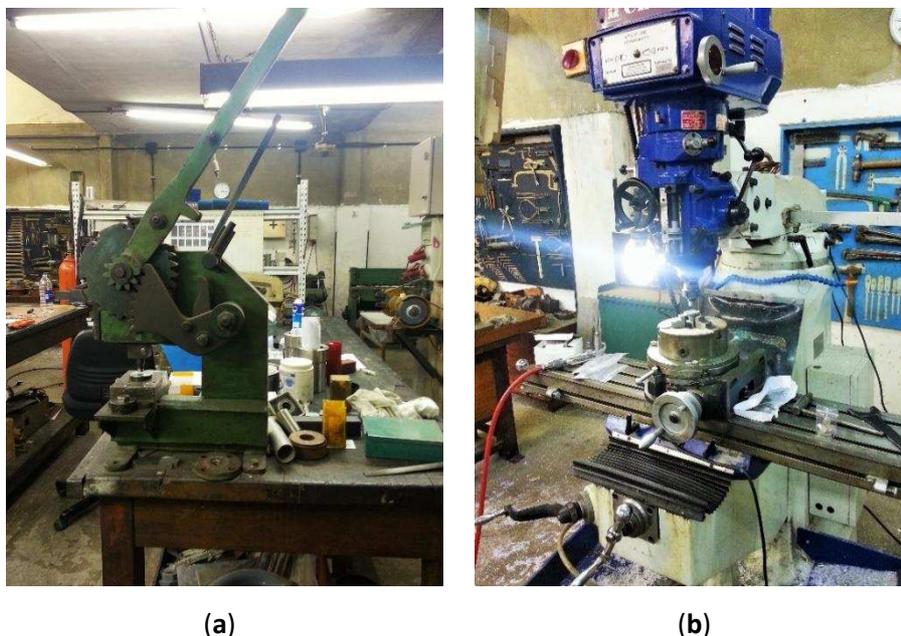


Figura 3. Equipos donde se adaptaron las matrices para cortar las mallas metálicas: (a) prensa y (b) fresadora.

3.2. Ensamblado de las mallas metálicas apiladas en cartuchos

Los cartuchos de mallas metálicas apiladas se construyeron de acuerdo a Banús et al. [1]. Para el armado de los cilindros se utilizó una lámina de acero inoxidable que se unió mediante el soldado de punto (Micro soldadora de punto y fusión H & S – fabricada por Sambiase Odontología, Buenos Aires, Argentina – **Figura 4a**). Se adaptó la soldadora con un interruptor a pedal para facilitar el proceso de soldado (pedal Neumann modelo FSI-C, Neumann S.A. Automatización & Control, Buenos Aires, Argentina), como se muestra en la **Figura 4b**. También fue necesario construir nuevos electrodos de cobre que permitieran soldar a lo largo del cartucho cilíndrico, como muestra la **Figura 5a**. Adicionalmente, se construyeron dos cilindros guías de aluminio, uno interno y otro externo al cartucho metálico, para mantener la forma cilíndrica de la lámina durante el



(a)



(b)

Figura 4. Soldadora de punto (a) y pedal (b) utilizados para la construcción de los cartuchos metálicos.



(a)



(b)

Figura 5. Confección de los cartuchos metálicos: (a) electrodos de cobre adaptados para soldar a lo largo de los cilindros y las tapas, (b) cilindros de distintas alturas con mallas metálicas apiladas.

proceso de soldado. De esta manera, se diseñaron cilindros metálicos de 16 mm de diámetro con una altura que dependía de la cantidad de mallas metálicas apiladas que contenían en su interior (4 – 40 discos, que resultó en monolitos de 5 – 30 mm de alto),

como se observa en la **Figura 5b**. La **Figura 6** muestra los monolitos metálicos terminados, construidos con los tres tipos de mallas metálicas utilizadas en este trabajo de Tesis.

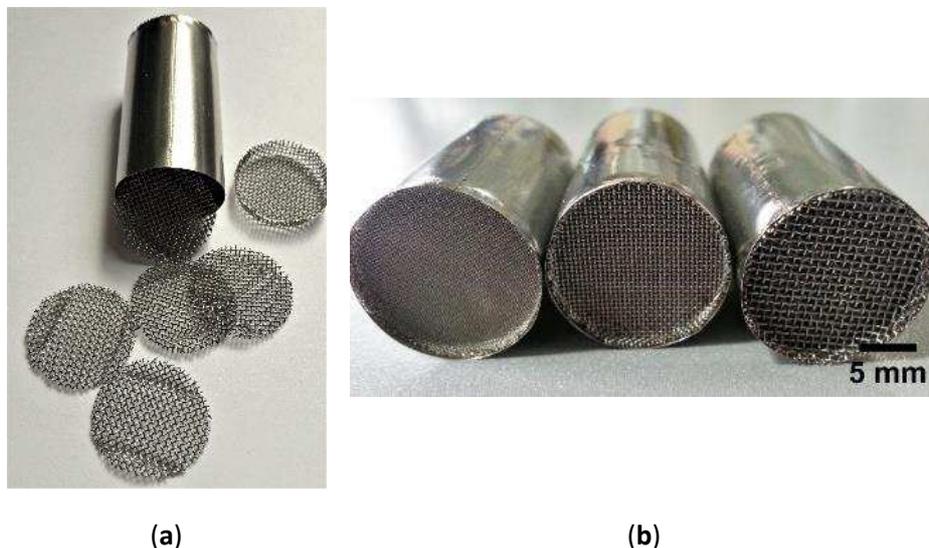


Figura 6. Monolitos de mallas metálicas: **(a)** mallas internas con dos canales transversales, **(b)** monolitos metálicos con distintos tipos de mallas metálicas.

4. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se prepararon catalizadores estructurados y las correspondientes formulaciones en polvo a modo de comparación. En el caso de los sistemas estructurados, el catalizador se incorporó en las estructuras de mallas metálicas mediante sucesivos ciclos de inmersión del monolito en una suspensión de nanopartículas. El catalizador en polvo se obtuvo a partir de la suspensión nanopartículas utilizada para impregnar el catalizador en los cartuchos metálicos.

4.1. Catalizadores estructurados

En este punto se desarrollan de manera detallada los pasos para la obtención de los catalizadores estructurados: acondicionamiento del soporte y deposición de la capa catalítica.

- **Acondicionamiento del soporte**

Los monolitos metálicos se lavaron en una solución jabonosa (agua desionizada – detergente) en un baño de ultrasonido (marca TESTLAB® – modelo TB04), durante 30

minutos y luego en acetona (Cicarelli®, Pro-análisis) en las mismas condiciones. Los sustratos se secaron en estufa (marca Dalvo Instrumentos, Ojalvo S.A. – modelo SP343, controlador Novus N480D) a 130 °C durante 2 h luego de cada etapa de lavado.

A continuación de la etapa de lavado, fue necesario un tratamiento térmico para generar una superficie rugosa que promueva la adherencia del catalizador al sustrato [2]. Para ello se calcinaron los monolitos de mallas metálicas apiladas a 900 °C durante 1 h en una mufla (marca TECNODALVO – modelo TDHM6) en atmósfera de aire estático y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min [3], utilizando un controlador-programador de temperatura DHACEL TD101.

Los monolitos calcinados se designaron como Xm_i , donde X es el número de mallas metálicas apiladas y m_i el tipo de malla utilizada (por ejemplo, 30m₃).

- **Deposición de la capa catalítica**

La deposición de la capa catalítica se realizó según el ciclo que se muestra en la **Figura 7**. Este ciclo consiste en una etapa de inmersión del monolito metálico en una suspensión de nanopartículas, luego una etapa de centrifugación y por último una secuencia de secado. Estos pasos se repitieron hasta lograr la carga deseada de catalizador. La posterior incorporación del metal activo se realizó por el método de impregnación húmeda.

Inmersión: Este paso consistió en llenar todos los espacios vacíos de los sustratos estructurados (canales o huecos) con la suspensión de nanopartículas, mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (washcoating). Previo a la inmersión, se recubrieron las caras externas de los monolitos con cinta de Teflon® y cinta termocontraíble para que la deposición del catalizador ocurra exclusivamente sobre las mallas metálicas y sobre el área interna del cilindro.

Centrifugación: En una primera instancia se utilizó la técnica de soplado para eliminar la suspensión retenida en la estructura metálica luego de la inmersión. El soplado se realizó con 200 ml/min de aire durante 1 min con una bomba sopladora a la cual se le adaptó una boquilla especial. Con este método los canales de los monolitos resultaron parcialmente tapados, por lo tanto, se optó por la eliminación de la suspensión en

exceso por centrifugación a 600 rpm durante 3 min [1]. Para ello se utilizó una centrífuga HERMLE Z326, donde fue necesaria la construcción y adaptación de tubos de menor diámetro (**Figura 8**). Se construyeron 6 tubos de centrífuga de 17 mm de diámetro interno y 85 mm de largo de Delrin, un material termoplástico, semicristalino de gran dureza y resistencia y de fácil mecanizado. Luego del proceso de inmersión, se colocaron en los monolitos unos soportes de alambre con el fin de sostener la estructura dentro del tubo de la centrífuga, como se muestra en la **Figura 9**. Se colocaron además unos soportes alrededor de los tubos de centrífuga de manera de centrar los mismos en los tubos de la centrífuga HERMLE utilizada, de 30 mm de diámetro interno, como se muestra en la **Figura 8**.

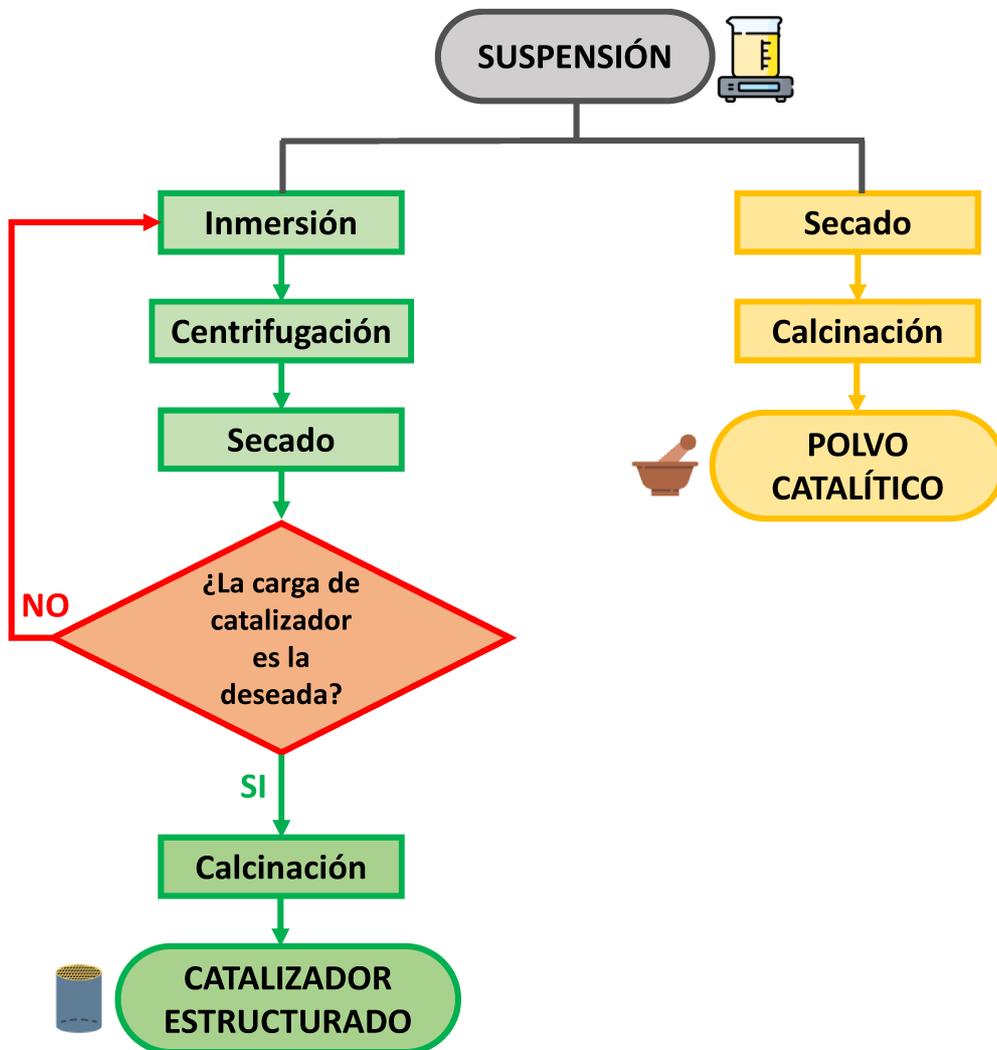


Figura 7. Etapas para la obtención de catalizadores estructurados y las correspondientes formulaciones en polvo.

Se calculó la fuerza centrífuga relativa (FCR) aplicando la **Ecuación 1**, donde v = velocidad de rotación expresada en rpm y r = radio de giro a la distancia horizontal (cm) desde el eje de rotación hasta el fondo del tubo.

$$FCR = 11,19 \cdot 10^{-6} \cdot v^2 \cdot r = \frac{v^2 \cdot r}{89365} \quad (1)$$

De la **Fig. 8** se puede observar que $r = 8,53$ cm, y para $v = 600$ rpm, la $FCR = 34,4$ g.

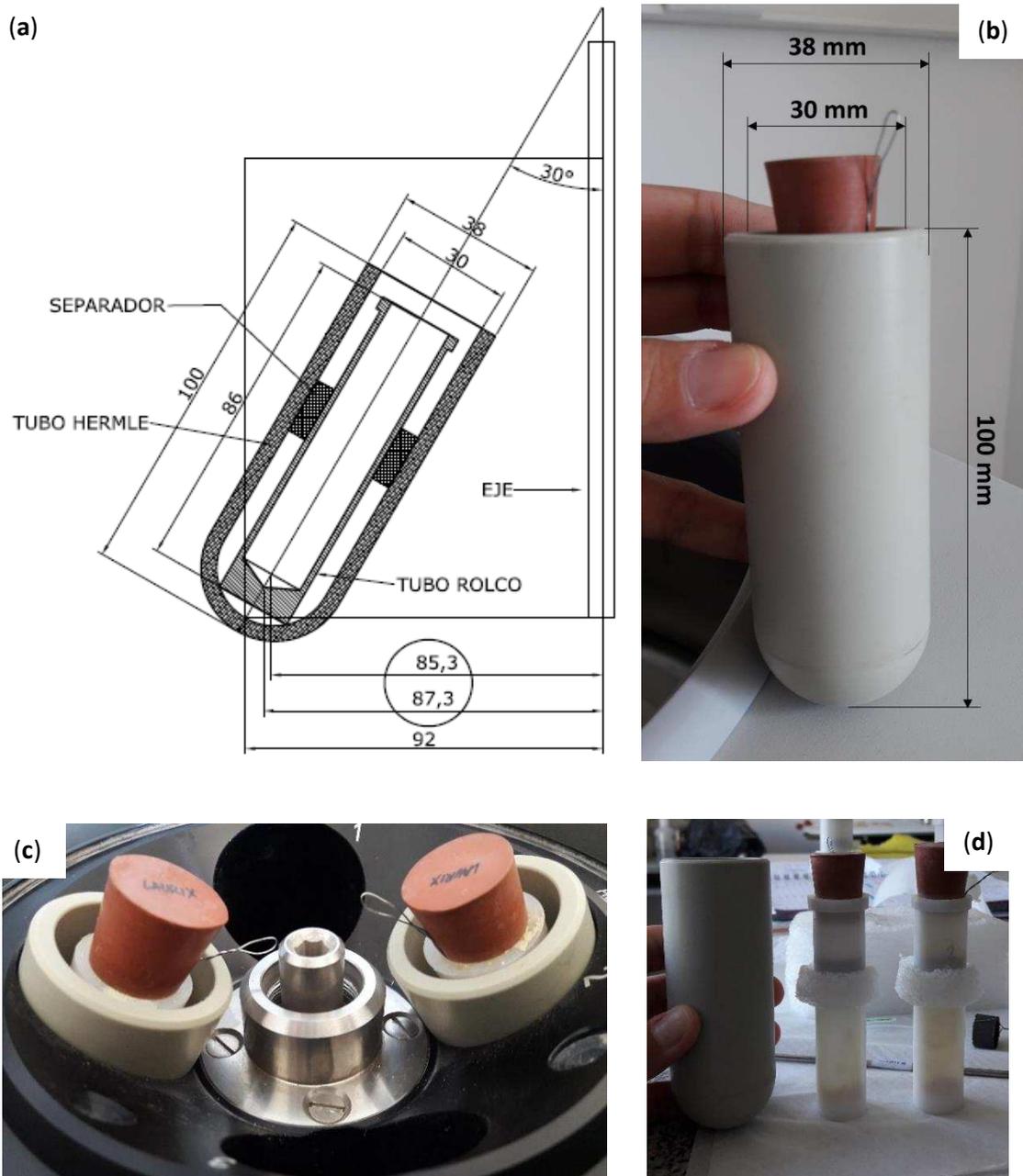


Figura 8. (a) Esquema y dimensiones de los tubos de la centrifuga HERMLE Z326 y de los tubos adaptados, (b) fotografía de los tubos, (c) imagen de los tubos insertos en la centrifuga y (d) despiece.

Secado: La etapa de secado se realizó a 130 °C durante 2 h en estufa (marca DALVO Instrumentos, Ojalvo S.A. – modelo SP343, controlador Novus N480D), retirando previamente la cubierta externa de Teflon® y cinta termocontraíble. Luego se pesaron las muestras (balanza marca Adventurer™, OHAUS®).

Este ciclo de inmersión – centrifugación – secado – pesado (**Fig. 7**) se repitió hasta lograr la carga de catalizador deseada.

Calcinación: Este paso se realizó en una mufla (marca TECNODALVO – modelo TDHM6) con atmósfera de aire estático a 600 °C por 2 h, velocidad de calentamiento: 1 °C/min, para lo que se utilizó un controlador-programador de temperatura DHACEL TD101.

Las muestras obtenidas luego de la incorporación del catalizador y posterior calcinación se llamaron $\text{CeO}_2\text{-Xm}_i$, $\text{CeO}_2^*\text{-Xm}_i$ ó Co,Ce-Xm_i (por ejemplo, $\text{CeO}_2\text{-30m}_3$, $\text{CeO}_2^*\text{-30m}_3$ ó Co,Ce-30m_3).

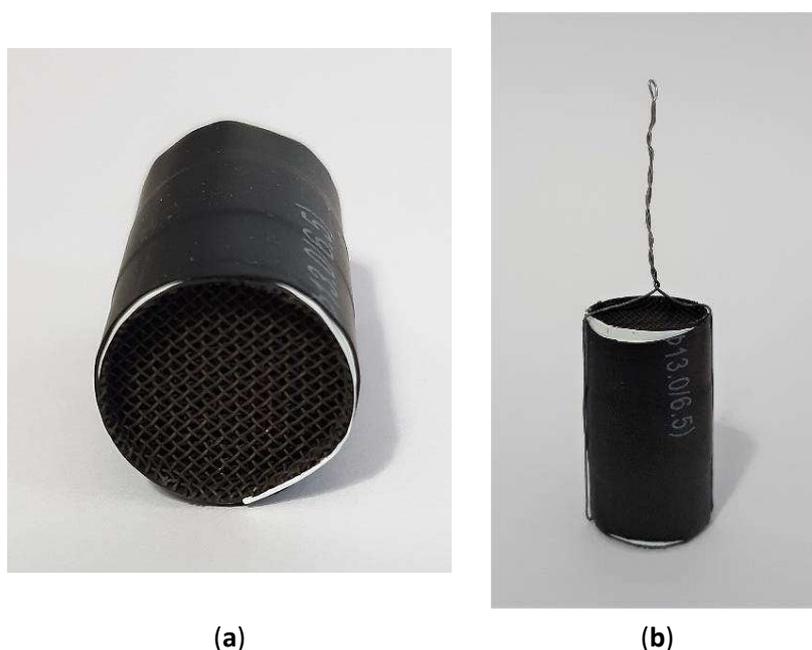


Figura 9. Imágenes de monolitos (a) cubierto con teflón y cinta termocontraíble, (b) con el soporte de alambre construido para sujetar la muestra dentro del tubo de la centrifuga.

Incorporación del metal activo: Se incorporó Pt a las muestras mediante impregnación húmeda. Para ello, previo al agregado de Pt, se determinó el volumen de solución que absorbía la capa de CeO_2 , y a partir del mismo se preparó una solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ en agua desionizada de concentración aproximada a 0,01 M. Así, la

cantidad de Pt absorbida en relación a la masa de CeO₂ del cubrimiento fue 1% p/p Pt, tanto en las muestras recubiertas con la suspensión de CeO₂ como las cubiertas con Co,Ce. Al igual que en la etapa anterior, la superficie externa de las estructuras se cubrió con Teflon® y cinta termocontraíble. Posteriormente, las muestras se secaron a 130 °C y se calcinaron 2 h a 600 °C. De esta manera, se obtuvieron monolitos catalíticos designados como Pt,CeO₂-Xm_i, Pt,CeO₂*-Xm_i ó Pt/Co,Ce-Xm_i (por ejemplo, Pt,CeO₂-30m₃, Pt,CeO₂*-30m₃ ó Pt/Co,Ce-30m₃).

4.2. Formulaciones en polvo

Los catalizadores en polvo de CeO₂ y Co,Ce se obtuvieron a partir del secado de las suspensiones utilizadas para la inmersión de los cartuchos metálicos, primero a temperatura ambiente y luego en estufa a 130 °C. Se molieron en un mortero de ágata y luego se calcinaron a 600 °C durante 2 h. Después de esto se añadió 1% p/p de Pt mediante la solución acuosa de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ en un vaso de precipitados, se calentó a 70 °C en agitación magnética y se evaporó el agua hasta sequedad. Por último, las muestras en polvo con Pt se calcinaron nuevamente a 600 °C – 2 h en una mufla. Los catalizadores se denominaron como Pt,CeO₂-P, Pt,CeO₂* ó Pt/Co,Ce-P.

5. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las técnicas de caracterización constituyen una herramienta fundamental en el desarrollo de materiales, debido a que permiten obtener un conocimiento detallado de su estructura, composición y morfología.

5.1. Microscopía estereoscópica

⇒ **Fundamento de la técnica:** Los microscopios estereoscópicos tienen la capacidad directa de aumento, a diferencia de los ópticos. Por lo tanto, la imagen ampliada se observa en el campo microscópico en el mismo plano que el objeto real. Este tipo de microscopio permite observar la muestra generando una imagen en tres dimensiones.

⇒ **Equipo utilizado:** Microscopio marca Leica – modelo SP8 APO.

⇒ **Finalidad de la técnica:** Al observar los catalizadores estructurados y sus respectivos recubrimientos catalíticos se puede analizar la distribución de la película catalítica, de manera general, tanto a lo largo de los alambres metálicos como a lo largo del lecho. Además, se puede evidenciar la posible presencia de canales bloqueados.

⇒ **Condiciones experimentales:** La toma de imágenes estuvo sujeta al sustrato metálico utilizado. El estereomicroscopio brinda la posibilidad de obtener micrografías a partir de las imágenes generadas con los diferentes aumentos utilizados, 2, 4, 6, 8 y 16x. Este último aumento se logró incorporando al microscopio un objetivo 2x.

⇒ **Preparación de las muestras:** Para observar de manera general la distribución del cubrimiento catalítico depositado en las mallas metálicas y a lo largo del monolito, fue necesario desarmar el cartucho metálico, como se observa en la **Figura 10**. De esta forma se analizaron la primera malla (ubicada luego de la tapa del monolito) y la malla intermedia (ubicada en la mitad del monolito).

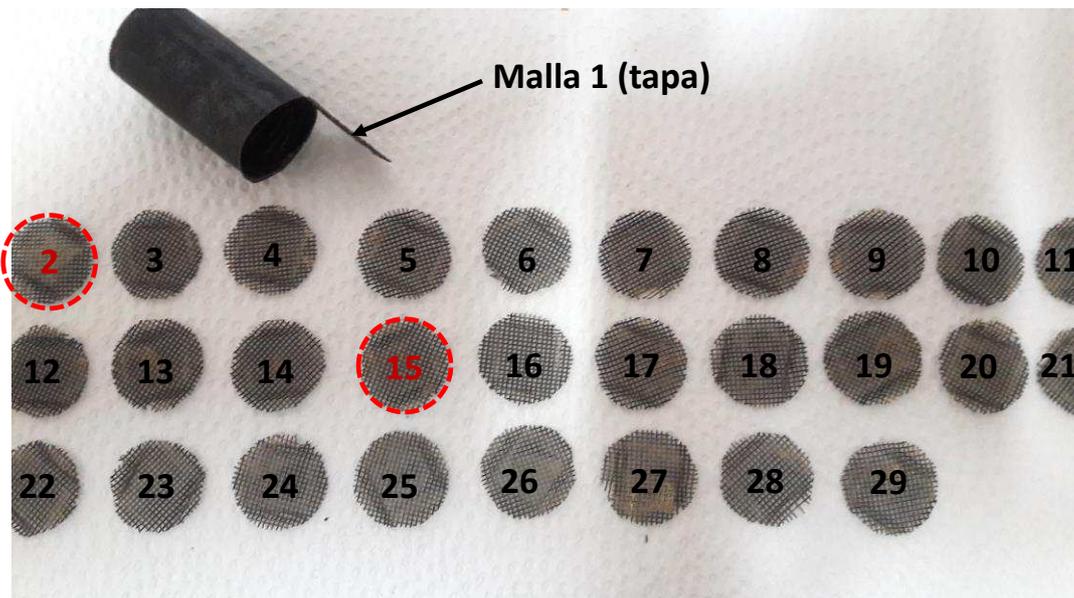


Figura 10. Monolito desarmado. Se estudiaron las mallas resaltadas en color rojo.

5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

⇒ **Fundamento de la técnica:** La microscopía electrónica de barrido (SEM, según sus siglas en inglés) es una técnica que permite obtener imágenes de alta resolución de una superficie. Las características principales de los microscopios de barrido son el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La profundidad de campo permite

enfocar en simultáneo superficies que se encuentran a diferentes alturas. En un microscopio electrónico de barrido el cañón de electrones emite un haz fino con una determinada aceleración, el cual pasa a través de un sistema de lentes condensadores y de objetivo y es finalmente enfocado y barrido sobre la superficie de la muestra a analizar. Los detectores registran una serie de señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, lo que permite obtener una imagen de la muestra.

⇒ **Equipos utilizados:** En esta Tesis se utilizaron dos microscopios SEM de diferentes marcas y modelos: Phenom World – modelo ProX (**Figura 11a**), que trabaja en modo electrones retrodispersados a 15 kV; y JEOL – modelo JSM-35C (**Figura 11b**) el cual opera bajo el modo electrones secundarios a 20 kV. El volumen analizado posee una profundidad de 1 – 5 μm dependiendo de la tensión de aceleración utilizada.

⇒ **Finalidad de la técnica:** Esta técnica se utilizó con el objetivo de analizar de manera más precisa la distribución y la morfología del recubrimiento catalítico obtenido en los alambres de la malla metálica y a lo largo del lecho catalítico. Además, se pueden observar las zonas de unión de los alambres que conforman la malla metálica en búsqueda de posibles acumulaciones.

⇒ **Preparación de las muestras:** Para estudiar la distribución de la capa catalítica a lo largo del cartucho, fue necesario desarmar el monolito para obtener las diferentes mallas metálicas internas (primera, intermedia y última). Los discos metálicos y las muestras en polvo se pegaron al portamuestras con una cinta de carbono en el equipo Phenom World, o con pintura de plata en el equipo JEOL. El microscopio Phenom World ProX posee un modo de reducción de cargas, por lo que las muestras analizadas en este equipo no requirieron de recubrimientos adicionales. En el caso del microscopio JEOL, las muestras de mallas metálicas fueron recubiertas con oro por sputtering, empleando un sistema SPI SUPPLIES – modelo SPI 12157-AX operado en atmósfera de argón.



Figura 11. Microscopios SEM utilizados: (a) Phenom World ProX y (b) JEOL JSM-35C.

5.3. Microanálisis por sondeo de energía dispersiva por rayos X (SEM – EDX)

⇒ **Fundamento de la técnica:** Los microscopios SEM poseen un accesorio acoplado para realizar un sondeo de energía dispersiva por rayos X. Éstos aprovechan los rayos X generados por el bombardeo de estos electrones de alta energía para el análisis de la composición atómica del sólido en estudio. El volumen de análisis es entre 1 – 5 μm , dependiendo de la tensión de aceleración utilizada. De esta manera se logró obtener la composición elemental en la superficie de los catalizadores estructurados.

⇒ **Equipo utilizado:** Se utilizó el equipo anteriormente mencionado, Phenom World, el cual permite detectar aquellos elementos cuyo número atómico sea superior a 6, es decir, detecta los elementos a partir del C en adelante.

⇒ **Finalidad de la técnica:** Esta técnica permite realizar un análisis semicuantitativo de los distintos elementos presentes en los catalizadores estructurados. Las herramientas de mapeo elemental, por área o lineales, permitieron determinar la distribución de los diferentes elementos presentes en la superficie de las fibras metálicas.

⇒ **Preparación de las muestras:** Las mismas muestras utilizadas para el análisis morfológico fueron utilizadas para el estudio elemental.

5.4. Difracción por rayos X (DRX)

⇒ **Fundamento de la técnica:** Esta técnica se fundamenta en el fenómeno de difracción que se produce cuando un haz monocromático de rayos X interactúa con un cristal. Un cristal es una distribución regular del espacio entre sus átomos, iones o moléculas constituyentes. Si la distancia entre estos átomos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X incidentes (Ley de Bragg), se produce la interferencia constructiva y, por lo tanto, el fenómeno de difracción de la radiación característica. Para encontrar los ángulos en los que se produce la difracción, se va girando el cristal y se registra la radiación obtenida. De esta forma se genera un difractograma en el cual aparecen una serie de picos característicos de la estructura cristalina analizada [4].

⇒ **Equipo utilizado:** Instrumento marca Panalytical Empyrean (**Figura 12**) operado a 40 kV y 45 mA, ánodo de cobre (Cu K α = 0,154 nm), rango de medida $2\theta = 20 - 80^\circ$ con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$.

⇒ **Finalidad de la técnica:** Mediante la difracción de rayos X de los cubrimientos catalíticos obtenidos se pueden identificar las fases cristalinas presentes. El tamaño de cristalita t fue estimado a partir de las señales características de los catalizadores utilizados, aplicando la ecuación de Scherrer (**Ecuación 2**) [5].

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Siendo λ la longitud del haz incidente y θ el ángulo de difracción (en radianes). El ancho del pico (β^2) fue definido como la diferencia entre los anchos de pico de la muestra y un patrón de silicio ($\beta^2 = \beta_{\text{muestra}}^2 - \beta_{\text{standard}}^2$) [6].

⇒ **Preparación de las muestras:** De acuerdo con el protocolo de acondicionamiento de las muestras en polvo, antes de cada medida se molieron las muestras en un mortero durante 3 minutos para asegurar un tamaño de grano uniforme. Posteriormente se las dispuso en la cavidad de un portaobjetos de vidrio, presionando con una espátula de modo de formar una “pastilla” de superficie plana. En el caso de las muestras de malla

metálica, se colocaron dos discos de malla metálica alternados en un portamuestras hueco de cartón diseñado para sostenerlas.



Figura 12. Equipo de DRX Panalytical Empyrean.

5.5. Espectroscopia Láser Raman (LRS)

⇒ **Fundamento de la técnica:** El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes. Para que la molécula exhiba el efecto Raman es necesario un desplazamiento en la polarizabilidad molecular, o cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional. La cantidad del desplazamiento de polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman, siempre que el desplazamiento Raman sea igual al nivel vibracional que está involucrado.

⇒ **Equipo utilizado:** Instrumento marca Horiba – Jobin – Yvon, modelo LabRam HR (Figura 13) acoplado a un microscopio Olympus con un lente objetivo 50x para iluminación y obtención de datos en simultáneo, equipado con un detector CCD enfriado a 200 K utilizando el efecto Peltier. La fuente de excitación fue de 532 nm, proveniente de un láser en estado sólido Spectra Physics. La potencia de láser se fijó en 30 mW.

⇒ **Finalidad de la técnica:** La espectroscopia Raman es una herramienta importante para esclarecer la estructura molecular. En este trabajo se la utilizó en las muestras de mallas metálicas, para determinar las especies presentes en los catalizadores depositados en la superficie de las fibras metálicas.

⇒ **Preparación de las muestras:** Se colocaron en el portamuestras los diferentes discos de malla metálica con catalizador de 16 mm de diámetro y se analizaron diferentes zonas de los mismos.



Figura 13. Equipo LabRam para realizar espectroscopia Raman.

5.6. Superficie específica BET

⇒ **Fundamento de la técnica:** La determinación de la superficie específica se realiza calculando el número de moléculas fisisorbidas en una monocapa sobre el sólido. Para ello se emplea el método desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller (BET) [7], el cual se basa en una extensión de la teoría de Langmuir. Esta teoría es aplicable a una monocapa

de moléculas en la superficie, y fue extendida a la adsorción en multicapas, asumiendo las siguientes hipótesis:

- La adsorción puede ocurrir sólo sobre sitios bien definidos de la superficie del material.
- Las moléculas sólo pueden actuar como sitio de adsorción simple para una molécula de la capa superior y esta es la única interacción considerada entre moléculas.
- La capa de moléculas más externa se encuentra en equilibrio con la fase gas.
- El proceso de desorción está limitado por la cinética.
- A la presión de saturación, el número de capas de moléculas tiende a infinito.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se realiza una linealización de la isoterma de adsorción en el rango de presiones $0,05 < P/P^0 < 0,35$, y utilizando dicha expresión puede calcularse la superficie.

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{1}{V_m \cdot c} \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (3)$$

Linealizando,

$$\frac{1}{V \left(\frac{p^0}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (4)$$

$$S_{Total} = \frac{V_m \cdot N \cdot s}{V} \quad (5)$$

$$S_{BET} = \frac{S_{Total}}{a} \quad (6)$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido, V_m es el volumen de gas adsorbido en la monocapa, c es la constante de BET, p es la presión de equilibrio, p^0 en la presión de saturación del vapor, N es el número de Avogadro, s es la sección transversal de adsorción de la especie empleada como adsorbato (en general N_2), V es el volumen

molar del adsorbato en fase gas, a es la masa de muestra sólida analizada, S_{Total} es el área superficial total y S_{BET} es el área específica del sólido estudiado.

⇒ **Equipo utilizado:** Instrumento Micromeritics ASAP 2020 (**Figura 14**).

⇒ **Finalidad de la técnica:** Esta técnica permite determinar la superficie específica de los materiales sólidos porosos.

⇒ **Preparación de las muestras:** Se analizaron las muestras de los catalizadores estructurados y en polvo. Antes del análisis, las muestras fueron desgasificadas a 300 °C durante 2 h. En el caso de las estructuras catalíticas, se analizó el monolito completo, donde fue necesario emplear una celda de muestra adecuada.



Figura 14. Equipo Micromeritics ASAP 2020.

5.7. Caída de presión

⇒ **Fundamento de la técnica:** La determinación de la caída de presión se llevó a cabo variando la presión de entrada de aire y registrar el caudal de salida. Para ajustar los valores experimentales obtenidos con las muestras de mallas metálicas apiladas se toma el modelo planteado por Payri et al. [8], donde se consideran diferentes aportes a la caída de presión: el que se produce al ingresar el gas dentro del lecho tortuoso generado por el apilado de las mallas metálicas dentro del cartucho, la caída de presión relacionada a la porosidad del lecho catalítico y aquella debida a la reducción y

expansión del caudal gaseoso a la entrada y salida del monolito. Con estas consideraciones surge un modelo con parámetros agrupados como:

$$\Delta P_{DPF} = a \cdot Q + b \cdot Q^2 \quad (7)$$

Donde ΔP_{DPF} (Pa) es la caída de presión entre la entrada y salida del dispositivo de permeación, Q (ml/min) es el caudal volumétrico medido a la salida, y a es el parámetro que contempla los cambios de presión debidos a la porosidad del lecho catalítico y b el coeficiente relacionado con la tortuosidad y diferentes dimensiones de los canales en los monolitos, respectivamente. A partir de la linealización de la **Ecuación 7**, graficando $\Delta P_{DPF}/Q$ vs. Q se puede corroborar el ajuste de los valores experimentales al modelo de Payri y obtener los parámetros correspondientes.

⇒ **Equipo utilizado:** Flujómetro FlujoTech 600, equipo utilizado para medir caudales a través de diferentes conductos de un motor real (ver **Figura 15**) [9]. Fue necesario diseñar y construir una pieza de acero inoxidable para adaptar los monolitos al equipo y colocar o-rings para sujetar la muestra, como se muestra en la **Figura 16**. El software del instrumento muestra los datos de las curvas de permeación, donde se grafica el caudal de aire permeado al variar la presión de aire (**Figura 15**).

⇒ **Finalidad de la técnica:** Estudiar la pérdida de carga a través de las diferentes estructuras de mallas metálicas apiladas con y sin catalizador.

⇒ **Preparación de las muestras:** Se colocaron los monolitos en el dispositivo mostrado en la **Fig. 16** que se sujetaron con o-rings.

5.8. Determinación de la adherencia del cubrimiento catalítico

⇒ **Fundamento de la técnica:** Este método consiste en someter el catalizador estructurado a un baño ultrasónico a temperatura ambiente durante un lapso de tiempo determinado de modo de simular condiciones de alta vibración.

⇒ **Equipo utilizado:** Equipo de ultrasonido marca TESTLAB®, modelo tb04 (**Figura 17**).

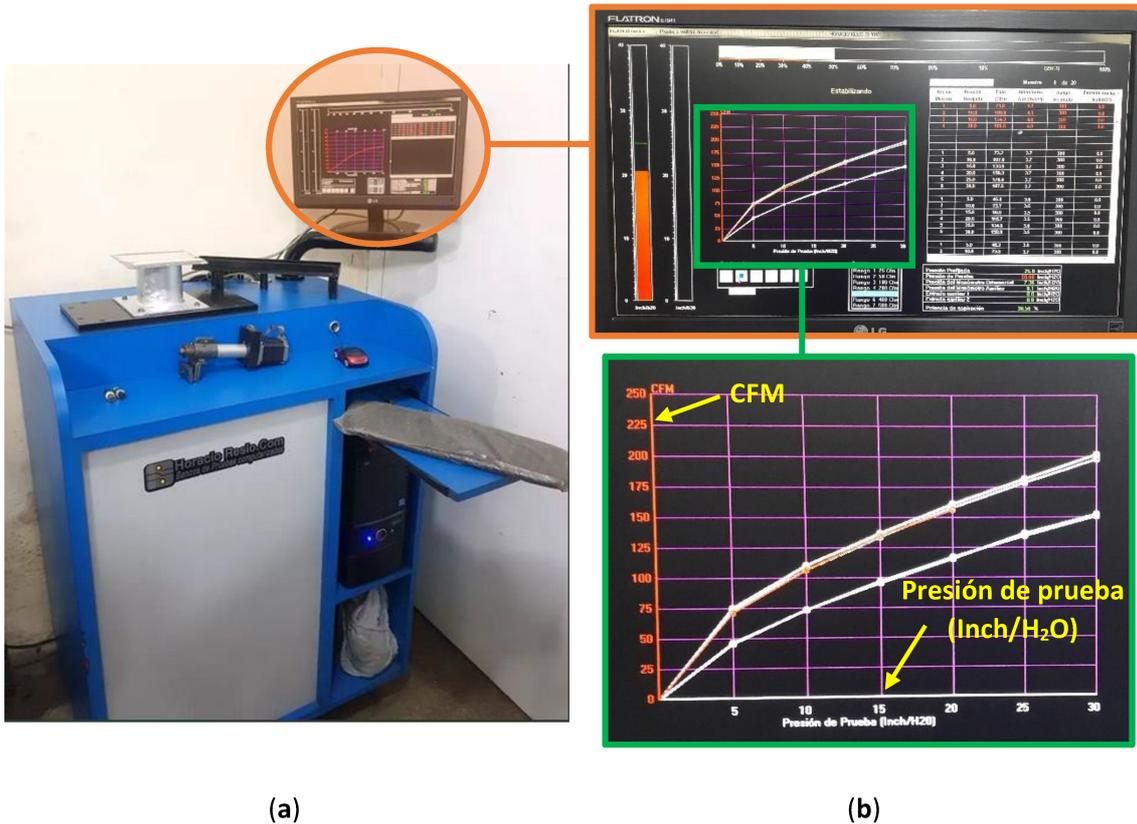


Figura 15. (a) Flujoómetro FlujoTech 600 y (b) software del equipo.

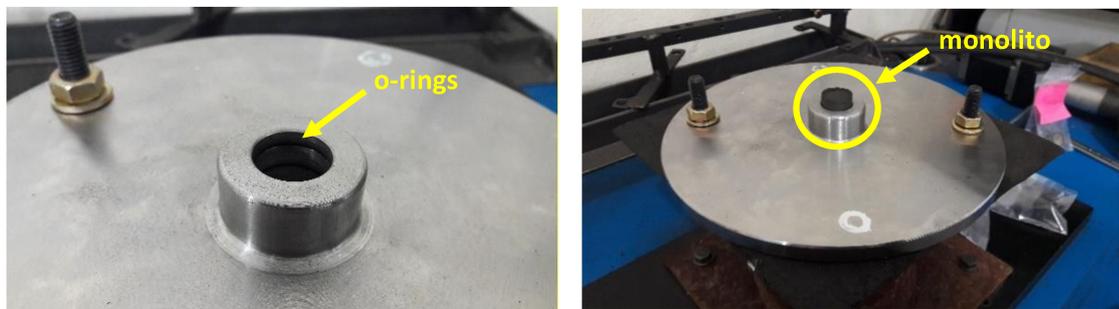


Figura 16. Adaptador construido para sujetar los monolitos en el flujoómetro.

⇒ **Finalidad de la técnica:** Este ensayo es de gran importancia al estudiar catalizadores estructurados, ya que brinda información de adherencia de la capa catalítica a las fibras metálicas cuando el filtro catalítico esté en uso.

⇒ **Preparación de las muestras:** En todos los casos se colocó el catalizador estructurado en un vaso de precipitados, cubierto de acetona y se sometió a ultrasonido durante 1 min. Luego la muestra se secó en estufa a 130 °C y se pesó. Este procedimiento se repitió a diferentes intervalos de tiempo, a los 4 min (5 min en total), a los 5 min de sonicación

(10 min en total), cada 10 min para hacer 20 min totales, y luego cada 30 minutos hasta peso constante. La pérdida de masa se refirió a la masa de capa catalítica agregada.



Figura 17. Equipo de ultrasonido TESTLAB®.

5.9. Análisis termogravimétrico (TGA/SDTA)

⇒ **Fundamento de la técnica:** el análisis termogravimétrico es un método dinámico en el que se determina la evolución (variación) de la masa de una muestra, en atmósfera controlada, en función de: (i) la temperatura (a velocidad de calentamiento o enfriamiento constante); o (ii) el tiempo a temperatura $T = \text{constante}$ (termogravimetría estática o isotérmica). La termogravimetría se puede utilizar para seguir cualquier reacción en la que se produzcan cambios en la masa (pérdidas o ganancias por descomposición o reacción con otras especies). La corriente gaseosa puede ser gas inerte o reactivo con el sólido en estudio.

Las curvas obtenidas representan la variación de masa en función de la temperatura y suministran información relativa a la estabilidad térmica y composición de la muestra original, de los intermediarios que puedan formarse durante el análisis y del residuo que queda al final del mismo.

A su vez, se puede obtener del análisis termogravimétrico el correspondiente perfil de SDTA (Análisis Térmico Diferencial de Barrido), en el cual se mide la diferencia de temperatura de una muestra en función del tiempo o de la temperatura, cuando ambos son sometidos a idénticas condiciones de temperatura en un ambiente que se calienta o enfría a velocidad controlada. Es decir, se pueden determinar las evoluciones exo o endotérmicas asociadas a los procesos de pérdida o ganancia de masa registradas en la experiencia de TGA.

⇒ **Equipo utilizado:** Sistema de análisis térmico Mettler Toledo® – modelo TGA/SDTA851e (ver **Figura 18**).

⇒ **Finalidad de la técnica:** En este trabajo se realizaron experiencias de análisis termogravimétrico de los diferentes compuestos orgánicos volátiles (COVs) y hollín incorporados al catalizador en polvo con el fin de estudiar la temperatura de desorción y combustión de los mismos. También se analizaron muestras de hollín obtenido de un motor diésel montado en un banco, permitiendo un análisis crítico de los resultados obtenidos de los ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO), como se discutirá más adelante.

⇒ **Preparación de las muestras:** Las medidas se llevaron a cabo en atmósferas circulantes de N₂ o aire grado industrial, con un caudal de 30 cm³/min. En todos los experimentos se utilizaron aproximadamente 10 mg de muestra que se colocaron dentro de un crisol de alúmina de 70 µl sin tapa. Se incorporó a las muestras 50 µl de los solventes COV estudiados y se analizaron de inmediato. Se utilizaron dos métodos en los análisis TGA/DSC:

- *Método 1:* rango de temperatura de análisis desde 25 °C a 600 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Luego se mantuvo en 600 °C durante 10 min.
- *Método 2:* en este caso se utilizó un rango de temperatura desde 25 °C a 600 °C, se mantuvo en 600 °C durante 10 min, y luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Este calentamiento-enfriamiento primero se realizó en atmósfera de N₂, y a continuación en atmósfera de aire.

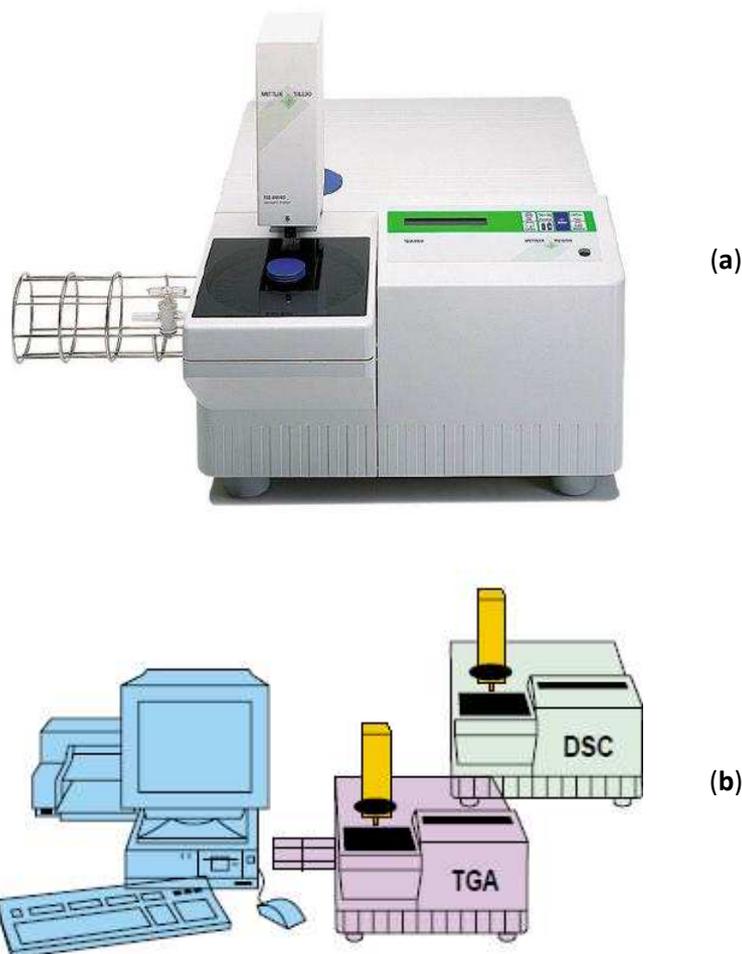


Figura 18. (a) Fotografía del equipo TGA Mettler Toledo® TGA/SDTA851e y (b) esquema de los equipos TGA/DSC utilizados.

5.10. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

⇒ **Fundamento de la técnica:** Es una técnica en la cual se mide la energía necesaria para hacer nula la diferencia de temperaturas entre una muestra y un material de referencia en función del tiempo o de la temperatura, cuando ambos son sometidos a idénticas condiciones de temperatura en un ambiente que se calienta o enfría a velocidad controlada. En las curvas típicas obtenidas por DSC se grafica el flujo de calor, $d\Delta Q/dt$, en el eje de las ordenadas, es decir la diferencia de potencias entre las aplicadas a las celdas de muestra y referencia vs. el tiempo o temperatura.

⇒ **Equipo utilizado:** Sistema de análisis térmico Mettler Toledo® – modelo TGA/SDTA851e (Figura 18).

⇒ **Finalidad de la técnica:** Se utiliza para la medición de la energía absorbida o liberada en diferentes procesos, tales como calor de combustión y calores de adsorción y desorción. En este trabajo de tesis se utilizó para analizar los procesos simultáneos de desorción de COVs y combustión de COVs y de hollín, en presencia de las diferentes formulaciones catalíticas en polvo.

⇒ **Preparación de las muestras:** Las medidas de DSC se realizaron en atmósfera de aire, con un caudal de 30 cm³/min. En todos los experimentos se utilizaron aproximadamente 10 mg de muestra que se colocó dentro de un crisol de aluminio con tapa, la cual se perfora previo al análisis. Se incorporó a las muestras 50 µl de los solventes COV estudiados y se analizaron de inmediato. El rango de temperatura de análisis utilizado es de 25 °C a 600 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Luego se mantuvo en 600 °C durante 10 min.

5.11. Reducción a temperatura programada en atmósfera de CO (CO-TPR)

⇒ **Fundamento de la técnica:** La reducción a temperatura programada es un análisis que permite medir la reducibilidad de sustancias en función de la temperatura, a partir de los cambios de estado de oxidación de elementos de su composición. En este caso el reductor es CO diluido en un gas inerte. Se obtiene un perfil de reducción, el cual incluye una o varias señales que aparecen a diferentes temperaturas, correspondiendo cada una de ellas a la reducción de una especie particular.

⇒ **Equipo utilizado:** Cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 equipado con una columna Porapak Q (el esquema del equipo CO-TPR/TPO se muestra más adelante).

⇒ **Finalidad de la técnica:** se realizaron experimentos de CO-TPR para estudiar la reducibilidad de las especies catalíticas, la cual está relacionada a la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, Oxygen Storage Capacity) de los catalizadores empleados en este trabajo.

⇒ **Preparación de las muestras:** se analizaron diferentes muestras de catalizador en polvo. Se pesaron aproximadamente 60 mg de la muestra y se colocaron en un reactor tubular de cuarzo de 0,6 cm de diámetro. El reactor se alimentó con una mezcla de CO (1%) en He (20 ml/min), calentando a 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600

°C. La variación del producto CO₂ se monitoreó mediante un detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector).

6. EVALUACIÓN CATALÍTICA

6.1. Equipos utilizados para las evaluaciones catalíticas

Los monolitos de mallas metálicas apiladas desarrollados se evaluaron para la reacción de oxidación de COVs y hollín. Para esto se utilizó el equipo cuyo esquema se muestra en la **Figura 19**. El mismo consta de un horno eléctrico conectado a un controlador y programador de temperatura Novus 1100, con las posibilidades de trabajar en condiciones isotérmicas o con rampa de calentamiento, que utiliza una termocupla tipo K colocada junto al reactor, a la altura del lecho del catalizador en estudio. En este trabajo de Tesis se utilizaron diferentes reactores, según se evaluaran muestras en polvo o catalizadores estructurados. Para las muestras en polvo el reactor fue un tubo de cuarzo de 6 mm diámetro interno y 400 mm de largo (**Figura 20a**). Cuando se evaluaron los catalizadores estructurados, el reactor que se utilizó fue también de cuarzo de 16 mm de diámetro interno y 400 mm de largo (**Figura 20b**). Estos reactores se colocaron luego dentro del horno eléctrico. El diseño del equipo permite diferentes alternativas de configuración para los gases de alimentación, pudiéndose realizar reducciones con corriente de CO, tratamientos con corrientes de gas inerte He y reacciones con alimentación compuesta de NO, O₂ y He (ver características de los gases en la **Tabla 3**).

Las corrientes de alimentación al reactor se seleccionan a través de una válvula de cuatro vías (V2), mientras que la entrada de CO/NO se alterna con una válvula de tres vías (V1) colocada antes de los controladores de flujo másico marca MKS®. La composición de las corrientes de alimentación queda establecida según el tipo de evaluación mediante valores fijados con dichos controladores de flujo.

Por otro lado, el equipo permite medir los caudales de las corrientes gaseosas a la entrada y salida del reactor, mediante un caudalímetro de burbuja, para verificar el correcto funcionamiento de los controladores de flujo y eventualmente detectar pérdidas en el sistema.

Por último, los gases a la salida del reactor se analizan en un cromatógrafo gaseoso marca Shimadzu GC-2014, equipado con un detector TCD. El detector consta de un filamento de Tungsteno – Renio (100 Ω a temperatura ambiente).

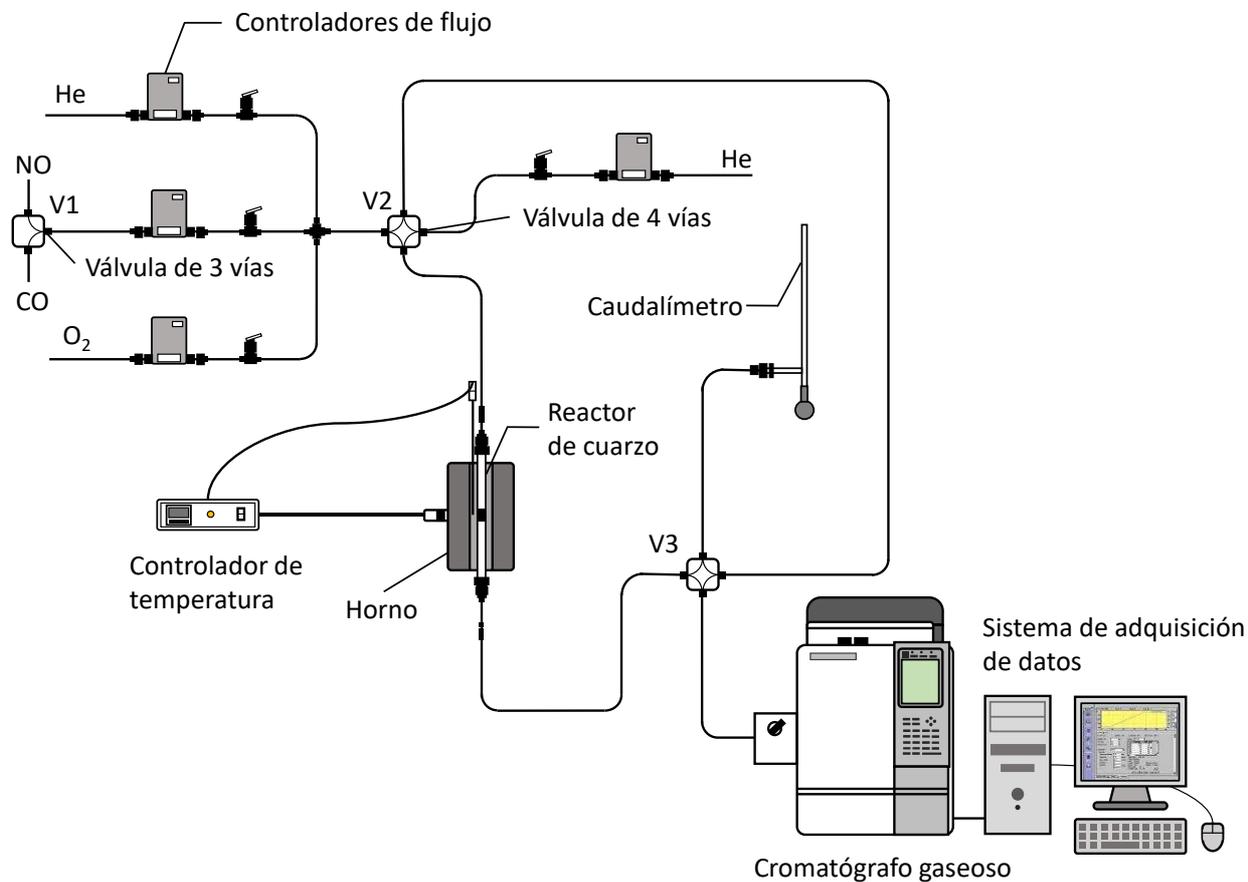


Figura 19. Esquema del equipo empleado para realizar las evaluaciones catalíticas.

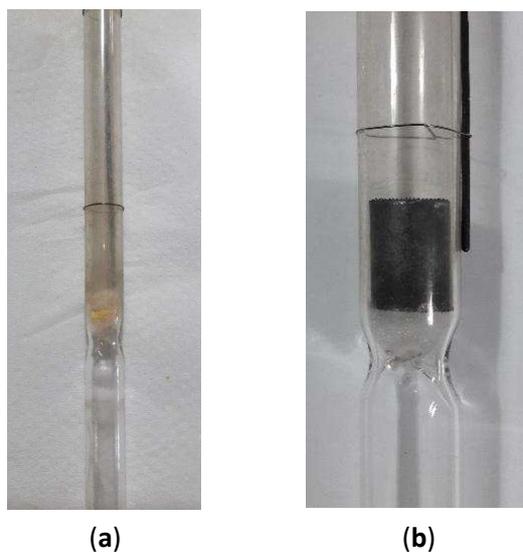


Figura 20. Muestras de catalizadores (a) en polvo y (b) estructurado dentro de los reactores de cuarzo.

Tabla 3. Características de los gases utilizados en las evaluaciones catalíticas.

Compuesto	Marca	Pureza
O ₂ (industrial)	Indura	99,7%
NO	Indura	5,0%
He	Indura	4,8%
CO (diluido en He)	Indura	5,0%

6.2. Combustión simultánea de COVs y hollín diésel

Para evaluar la potencial aplicación de los catalizadores de mallas metálicas apiladas conformados, se estudió la combustión de hollín diésel y COVs mediante oxidación a temperatura programada (TPO). Para ello, las estructuras se impregnaron con hollín disperso en diferentes solventes. Se seleccionaron como solventes *n*-hexano, acetato de etilo y tolueno como moléculas modelo de COVs. Luego los catalizadores estructurados + COV + hollín se expusieron a una corriente gaseosa de composición aproximada a la de los gases de escape de los vehículos diésel. Los productos gaseosos a la salida del reactor (O₂ y CO₂) se analizaron en el cromatógrafo gaseoso.

6.2.1. Obtención de hollín diésel

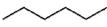
El quemado de combustible comercial diésel (YPF, Argentina) en un vaso de precipitados de 1 litro permitió obtener las partículas de hollín. Una vez que el combustible se quemó por completo, se recogió el hollín de las paredes del vaso y se secó en estufa a 120 °C durante 72 h [10]. Luego se dispersó este material particulado en el solvente apropiado (Tabla 4) utilizando un baño de ultrasonido.

6.2.2. Condiciones experimentales

Preparación de las muestras: En el caso de las muestras estructuradas, la superficie externa de los cartuchos fue cubierta para evitar la deposición de hollín en la cara metálica externa. Posteriormente, los monolitos de malla metálica se sumergieron en la suspensión de hollín (3000 ppm) durante 1 min y luego se secaron a temperatura ambiente durante 20 min. De esta forma se obtuvieron muestras cargadas con hollín (2

mg aproximadamente) y el COV correspondiente. El objetivo de estos experimentos fue obtener un contacto hollín-catalizador similar a aquel obtenido bajo condiciones reales y utilizar las muestras para el estudio del quemado simultáneo del hollín y del COV correspondiente.

Tabla 4. Características de los solventes COVs utilizados en las suspensiones de hollín.

Compuesto	Fórmula		Marca	Pureza
<i>n</i>-hexano	C ₆ H ₁₄		Cicarelli	Grado analítico
Acetato de etilo	CH ₃ COOC ₂ H ₅		Cicarelli	Grado analítico
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃		Cicarelli	Grado analítico

La actividad de las formulaciones en polvo para la combustión de hollín se evaluó bajo condiciones de contacto hollín-catalizador débil e íntimo, mezclando la cantidad apropiada del material particulado y catalizador, de manera de obtener una relación hollín/catalizador = 1/20 (p/p). El contacto débil se logró mezclando el hollín y el catalizador en polvo con una espátula, mientras que para lograr el contacto íntimo el hollín y el catalizador se mezclaron de manera mecánica en un mortero de ágata durante tres minutos.

Condiciones de reacción: El reactor tubular (16 mm de diámetro) fue alimentado con un caudal total de 20 ml/min de una mezcla de NO (0,1 o 0%) y O₂ (18%) en balance de He, calentando a 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C, lo que garantiza la conversión total del hollín.

También se realizaron experimentos de TPO bajo diferentes atmósferas de reacción:

(i) El reactor sólo se alimentó con He y se calentó desde temperatura ambiente hasta 600 °C a 5 °C/min, y luego de que se enfrió desde 600 a 25 °C se realizó una nueva evaluación catalítica, alimentando el reactor con NO (0,1%) y O₂ (18%) en He.

(ii) El reactor se alimentó con 0,1% de NO y 0% de O₂, calentando desde temperatura ambiente hasta 600 °C a 5 °C/min.

(iii) Primero el reactor se alimentó con He, calentando a 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 400 °C, y una vez alcanzados los 400 °C, se incorporaron O₂ y NO en la alimentación y la temperatura se mantuvo durante 80 min (medida isotérmica).

Condiciones del cromatógrafo: Corriente de 100 mA. Temperatura de la columna: 31 °C. Temperatura del inyector: 50 °C. Temperatura del detector 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.

6.2.3. Obtención y procesamiento de datos

Durante la evaluación catalítica, donde hubo un aumento gradual de la temperatura, se tomaron pulsos cada 20 °C, para cada uno de los cuales se obtuvo un cromatograma como el que se muestra en la **Figura 21**, donde se puede observar la presencia de los picos de los productos O₂ y CO₂. Luego se construyeron las curvas de TPO graficando el área del pico de CO₂ (A_{CO_2}) en función de la temperatura.

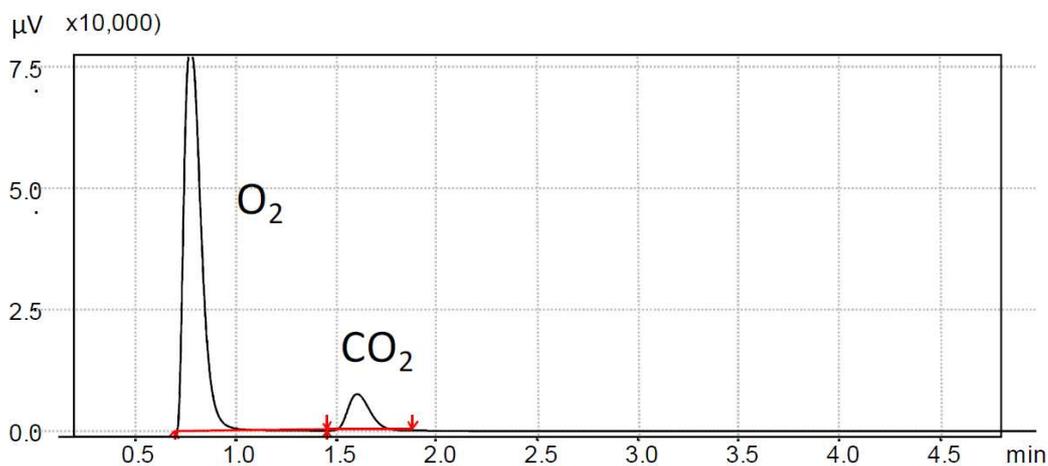


Figura 21. Cromatograma típico de un ensayo de TPO.

En el caso de la medida de TPO isotérmica (iii), se tomaron pulsos cada 4 min.

Debido a que experimentalmente no se logró cargar la misma cantidad de hollín en todas las muestras analizadas, se realizó una normalización de las áreas de CO₂ obtenidas. Para ello, se realizó la siguiente consideración: el área total (A_T) surge al

integrar la gráfica completa en función de la temperatura entre $T_i = 100\text{ °C}$ y $T_f = 600\text{ °C}$ (Ecuación 8).

$$A_T = \int_{T_i}^{T_f} A_{CO_2} \cdot dT \quad (8)$$

Por lo cual se dividió el área de los picos de CO_2 (A_{CO_2}) por el A_T , obteniéndose así la concentración de CO_2 normalizada para cada temperatura. Entonces para las curvas de TPO normalizadas se graficó la concentración de CO_2 normalizada en función de la temperatura, como se puede observar en la **Figura 22**, donde el valor máximo de cada curva indica la temperatura a la cual la velocidad de combustión del COV y hollín son máximas. En la **Figura 23** se muestra la gráfica de conversión del carbono total en función de la temperatura.

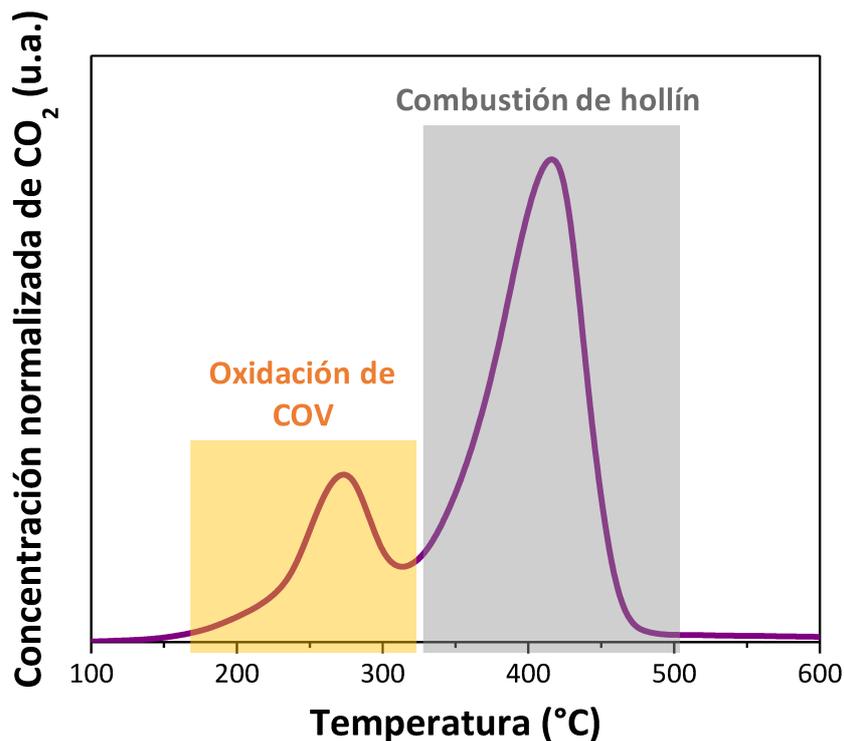


Figura 22. (a) Gráfica típica obtenida en la evaluación catalítica de TPO, donde se observan dos picos, uno correspondiente al quemado del COV a menor temperatura, y otro a mayor temperatura correspondiente a la combustión del hollín.

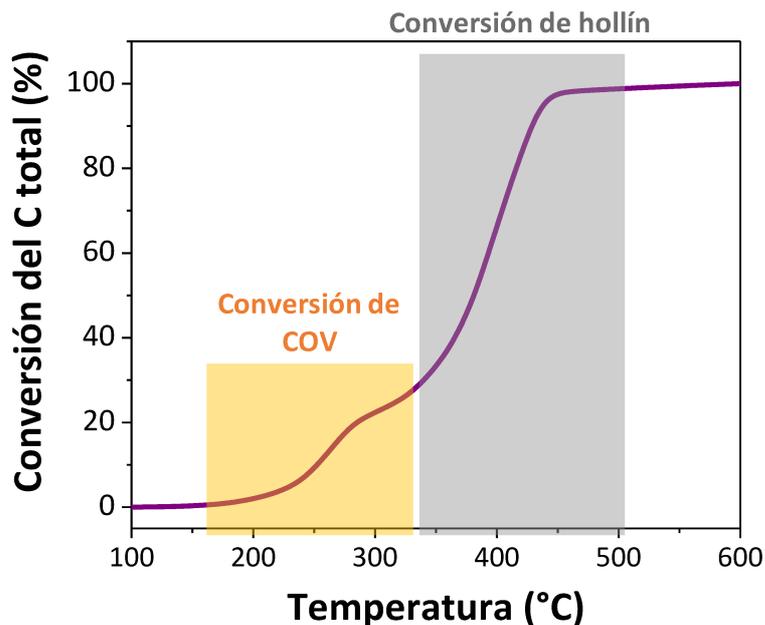


Figura 23. Gráfica de conversión del carbono total (proveniente del hollín y del COV) vs. temperatura, también obtenida de la evaluación catalítica de TPO.

6.3. Oxidación de COV

Se estudió la oxidación completa de COVs en condiciones de alimentación continua del COV en una corriente de aire.

6.3.1. Condiciones experimentales

Las muestras se colocaron en un reactor tubular de Pyrex de lecho fijo en forma de U (diámetro interno de 8,9 mm y 17 mm para polvos y monolitos, respectivamente) a presión atmosférica. Se utilizaron controladores de flujo másico para preparar la mezcla de alimentación. El aire fue burbujeadado a través de un saturador termostatzado (-18 °C) y presurizado, que contenía el COV a estudiar. La baja temperatura a la que se encontraba el saturador y el aislamiento de las cañerías permitió mantener saturada la corriente de aire con la concentración deseada del COV en fase gas. Esta corriente se mezcló con aire de modo de obtener una alimentación de 500 ml/min de aire conteniendo 500 mg C/m³ del COV. Esta configuración se diseñó con el objeto de premezclar y precalentar la corriente de entrada al reactor, obteniéndose de esta manera una temperatura homogénea, medida por una termocupla ubicada justo al comienzo del lecho catalítico. El reactor estaba rodeado por un horno eléctrico equipado

con un controlador de temperatura. Las curvas de ignición se construyeron siguiendo producción de CO₂ a una velocidad controlada de calentamiento de 2 °C/min, de 100 a 400 °C. Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases en línea, equipado con un detector IR (Vaisala GMT220).

6.3.2. Procesamiento de datos

La actividad catalítica de los sustratos estructurados fue analizada por temperatura decreciente (enfriamiento), evitando el acoplamiento entre el fenómeno de adsorción-desorción y la oxidación catalítica observados durante el aumento de temperatura (calentamiento). La conversión a CO₂ se calculó como la relación entre el área de la señal de CO₂ dividida por el valor medido cuando se alcanzó la conversión completa a alta temperatura (**Figura 24**).

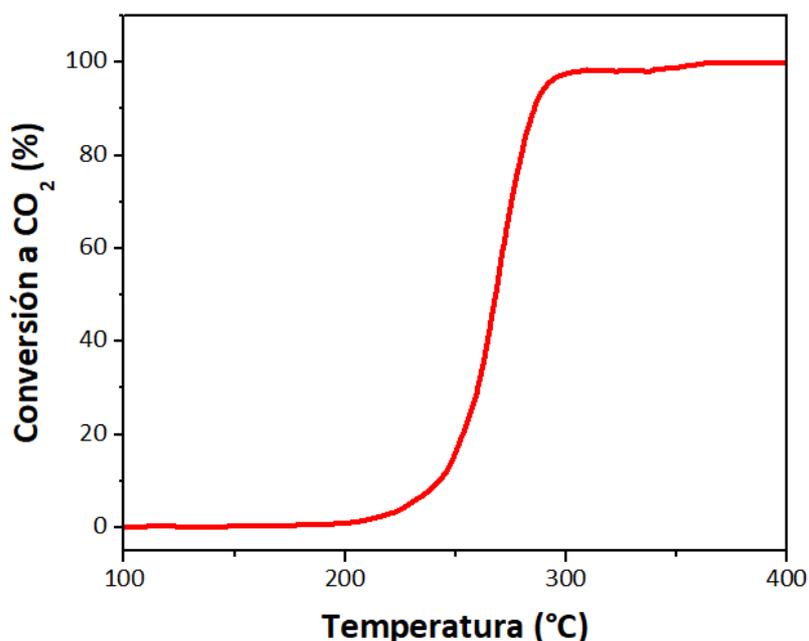


Figura 24. Gráfica de conversión del COV a CO₂ en función de la temperatura.

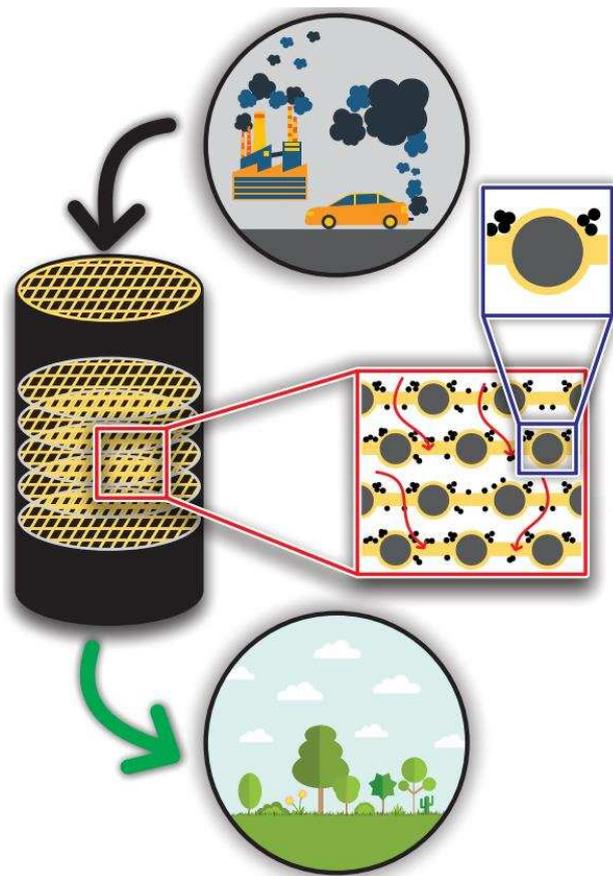
Cabe destacar que las experiencias de combustión en flujo continuo de COVs fueron realizadas en el Grupo de Sistemas Catalíticos Estructurados para Aplicaciones Energéticas y Ambientales, Departamento de Química Aplicada, Facultad de Química, Universidad del País Vasco en San Sebastián, España, durante una estancia financiada por el CONICET del Codirector Dr. Ezequiel David Banús, bajo la dirección del Dr. Mario Montes Ramírez y la Dra. Oihane Sanz Iturralde.

7. REFERENCIAS

- [1] E.D. Banús, O. Sanz, V.G. Milt, E.E. Miró, M. Montes, Development of a stacked wire-mesh structure for diesel soot combustion, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 353–365.
- [2] L.M. Martínez T, O. Sanz, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, AISI 304 Austenitic stainless steels monoliths for catalytic applications, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 191–200.
- [3] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, V.G. Milt, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla, The significance of passivation treatments on AISI 314 foam pieces to be used as substrates for catalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 495–502.
- [4] C. Goberna, M. Faraldos, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2011.
- [5] P. Scherrer, Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays, *Nachrichten von Der Gesellschaft Der Wissenschaften Zu Göttingen, Math. Klasse*, 2 (1918) 98–100.
- [6] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction Second Edition*, 1978.
- [7] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [8] F. Payri, A. Broatch, J.R. Serrano, P. Piqueras, Experimental-theoretical methodology for determination of inertial pressure drop distribution and pore structure properties in wall-flow diesel particulate filters (DPFs), *Energy*, 36 (2011) 6731–6744.
- [9] Flujómetro Flujotech 250 y 600 – HoracioResio.com, <http://www.horacioresio.com/flujometro-flujotech-250-y-600/> (accessed December 7, 2017).
- [10] Milt, V. G.; Banús, E. D.; Ulla, M. A.; Miró, E. E. Soot combustion and NO_x adsorption on Co,Ba,K/ZrO₂, *Catal. Today*, 133–135 (2018) 435–444.

Capítulo 3

INCORPORACIÓN DE Pt,CeO₂ EN MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS PARA LA ELIMINACIÓN DE COVS Y HOLLÍN DIÉSEL



1. INTRODUCCIÓN

Como se ha mencionado previamente en el Capítulo 1 de esta Tesis, los catalizadores basados en Ce han sido ampliamente utilizados para reacciones de oxidación y son probablemente los más eficientes para la combustión de hollín [1], habiéndose también estudiado para la eliminación de distintos COVs [2–5]. Se han utilizado diferentes tipos de sustratos metálicos para desarrollar sistemas catalíticos para el tratamiento de estos contaminantes [6–10], dentro de los cuales las mallas metálicas representan un material prometedor. Los sustratos de mallas metálicas combinan las excelentes características de transferencia de masa y calor con bajos costos de fabricación [11]. A partir de dicha estructura, Banús et al. [12] prepararon un nuevo tipo de monolito de mallas metálicas que consistía en apilar discos corrugados de malla metálica dentro de un cartucho metálico.

Por otro lado, el agregado de Pt al CeO₂ resulta beneficioso, puesto que en atmósfera oxidante y en presencia de NO, el Pt promueve la oxidación de NO a NO₂, el cual es un oxidante más fuerte que el O₂. La combinación de CeO₂ y Pt aumenta la velocidad de combustión del hollín y los COVs a través de la creación y estabilización de especies oxígeno. Este catalizador ha sido utilizado con éxito por Guo et al. [4] para el recubrimiento de mallas metálicas de acero inoxidable como catalizadores de oxidación de COVs. También se ha reportado que el catalizador de Pt,CeO₂ en polvo es efectivo para la oxidación de hollín en presencia de NO y O₂ [13].

Este capítulo presenta el desarrollo de catalizadores estructurados basados en mallas apiladas de acero inoxidable en la forma de un cartucho monolítico, capaces de quemar catalíticamente hollín y compuestos orgánicos volátiles (COVs). Las mallas se recubrieron con un catalizador de Pt,CeO₂ que se eligió para eliminar simultáneamente los COVs y las partículas de hollín. Se eligieron como moléculas modelo de COVs al tolueno, *n*-hexano y acetato de etilo. Se sintetizaron partículas de hollín a partir de combustible diésel y se utilizaron con el objetivo de evaluar la eficiencia del sistema propuesto mediante experimentos de oxidación a temperatura programada. Los cartuchos catalíticos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva por rayos X (EDX), fisisorción de nitrógeno a través de la técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET), difracción de rayos X (DRX) y

espectroscopia láser Raman (LRS). También se realizaron experimentos de reducción a temperatura programada utilizando CO como reductor (CO-TPR) para inferir la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de los catalizadores. La estabilidad mecánica de la capa catalítica se confirmó por el método de ultrasonido. También se realizaron medidas de permeabilidad de aire a través de los cartuchos metálicos preparados con distintos tipos de mallas metálicas, y los resultados se correlacionaron utilizando la ecuación de Payri (**Ecuación 7 – Capítulo 2**).

2. DESARROLLO DE MONOLITOS CATALÍTICOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS

Los monolitos de mallas metálicas apiladas (**Figura 1**) se prepararon a partir de mallas de acero inoxidable AISI 304 de diferente luz de malla y diámetro de alambre (m_1 , m_2 y m_3), cuyas características principales se enumeran en la **Tabla 1** del capítulo anterior.



(a)



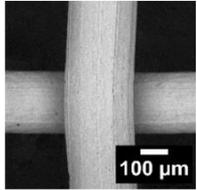
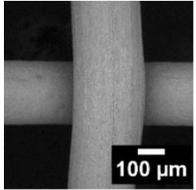
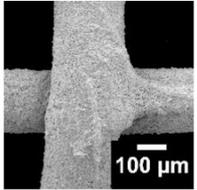
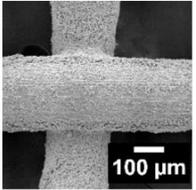
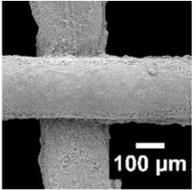
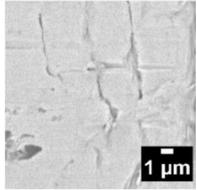
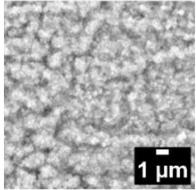
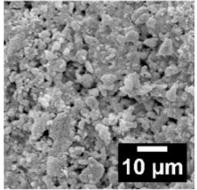
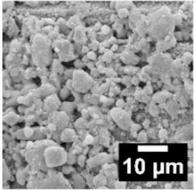
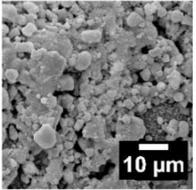
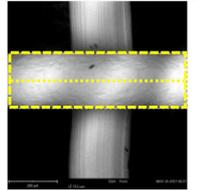
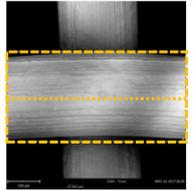
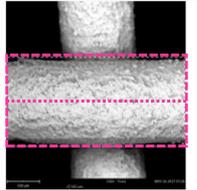
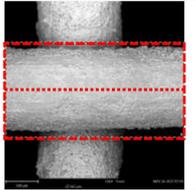
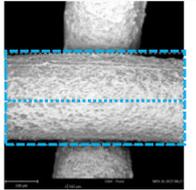
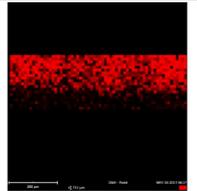
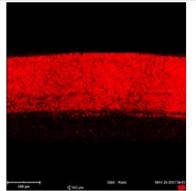
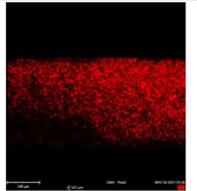
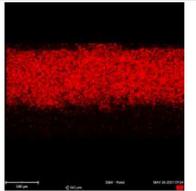
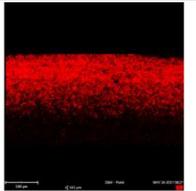
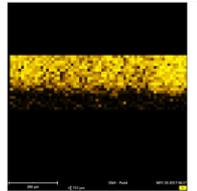
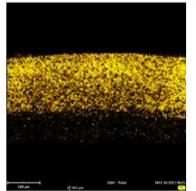
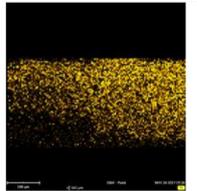
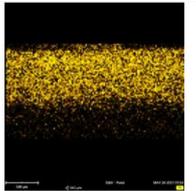
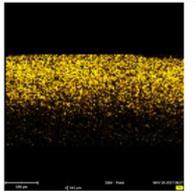
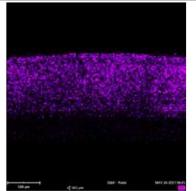
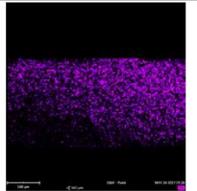
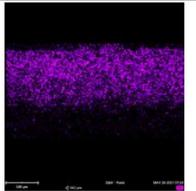
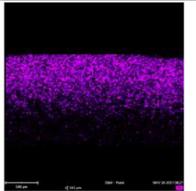
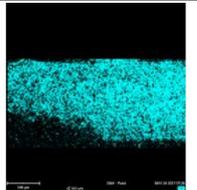
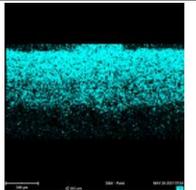
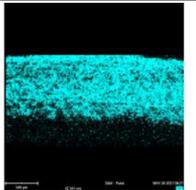
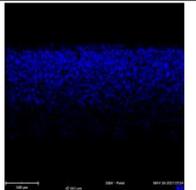
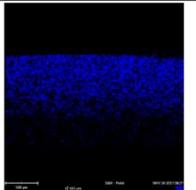
(b)

Figura 1. Monolitos de mallas metálicas tipo m_3 : (a) mallas internas con dos canales transversales, (b) tapa de los monolitos.

La calcinación de las estructuras de mallas metálicas de acero inoxidable a 900 °C durante 1 h produjo un aumento promedio del peso de 0,20% debido a la generación de una capa de óxido. Como se observa en la **Tabla 1**, la calcinación produce la segregación de Mn y Cr a la superficie, como se reporta en trabajos previos [12], donde la capa oxídica está compuesta por espinelas de estos elementos (Mn y Cr). Esta capa rugosa resultó bien adherida a la superficie de las mallas metálicas, mejorando la estabilidad térmica del sustrato y permitiendo el posterior anclaje del catalizador, demostrando la importancia de este pretratamiento antes de la deposición del catalizador [14–16].

Capítulo 3: Incorporación de Pt,CeO₂ en monolitos de mallas metálicas apiladas para la eliminación de COVs y hollín diésel

Tabla 1. Imágenes SEM y resultados de los análisis de EDX realizados en las distintas mallas del monolito Pt,CeO₂-30m₃ luego de las distintas etapas de su preparación.

	m ₃ lavada	m ₃ calcinada a 900 °C	CeO ₂ -30m ₃ Primera malla	Pt,CeO ₂ -30m ₃ Primera malla	Pt,CeO ₂ -30m ₃ Malla intermedia
SEM					
					
EDX					
Cr					
Fe					
Mn	--				
Ce	--	--			
Pt	--	--	--		

Luego del tratamiento térmico, los monolitos 20m_i y 30m_i se sumergieron en una suspensión de nanopartículas de CeO₂ (método de washcoating) con el objetivo de incorporar el recubrimiento catalítico [17,18]. La **Figura 2** muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los diferentes tipos de nanopartículas de CeO₂ empleados en la suspensión utilizada para el recubrimiento de las estructuras. Se pueden observar granos de tamaño < 500 nm tanto en la muestra de nanopartículas de CeO₂ comercial (nanopartículas de CeO₂ Sigma Aldrich®, denominadas CeO₂-NP), como en la muestra de nanopartículas obtenida luego del secado de la suspensión coloidal comercial de CeO₂ Nyacol® (CeO₂-SC). Se observan granos que constituyen aglomerados > 1 μm en el caso de la suspensión seca y calcinada (**Figura 2c**).

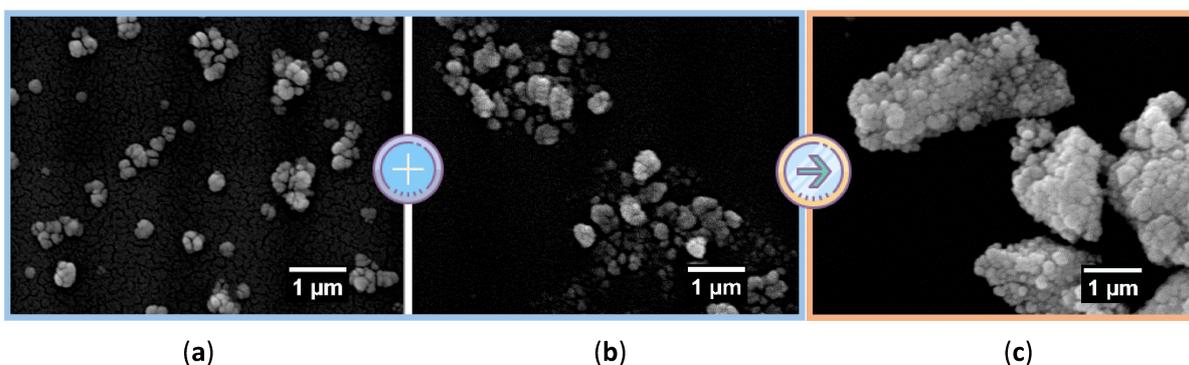


Figura 2. Micrografías SEM de las nanopartículas utilizadas para recubrir los monolitos metálicos: (a) nanopartículas de CeO₂ comercial Sigma Aldrich® (CeO₂-NP); (b) nanopartículas de la suspensión coloidal de CeO₂ Nyacol® (CeO₂-SC); y (c) suspensión seca y calcinada utilizada para recubrir los monolitos.

3. CUBRIMIENTO CATALÍTICO

3.1. Caracterización

En la **Figura 3** se representa gráficamente la evolución del aumento de masa sobre los sustratos metálicos en función del número de ciclos de recubrimientos. La carga másica de CeO₂ aumentó casi linealmente con los sucesivos recubrimientos. Fueron necesarios de cuatro a cinco ciclos (inmersión, centrifugación, secado) para cargar 150 mg de CeO₂ utilizando la suspensión que contiene tanto nanopartículas CeO₂-NP como CeO₂-SC (monolitos catalíticos CeO₂-Xm_i, X indica el número de mallas metálicas apiladas y m_i el diámetro de alambre utilizado). Por otro lado, sólo fueron necesarios dos ciclos de impregnación para lograr 150 mg de carga de CeO₂ cuando se utiliza sólo

CeO₂-NP en la suspensión (monolitos catalíticos CeO₂*-Xm_i), que probablemente esté asociado con el mayor tamaño de las nanopartículas de CeO₂ en la suspensión en comparación con el tamaño de las nanopartículas que componen la suspensión coloidal (CeO₂-SC). Además, el número de discos de apilados también influyó en la carga másica de CeO₂; como se esperaba, cuanto mayor sea el número de mallas metálicas apiladas, mayor será la cantidad de catalizador cargado. Sin embargo, el incremento en peso no se corresponde con el incremento en el número de mallas ($\Delta m < 50\%$), muy probablemente debido a la acumulación de suspensión de CeO₂ en los extremos de los monolitos (donde se une el pliegue de la tapa con el cartucho) y en las partes internas del cartucho que contenía las mallas.

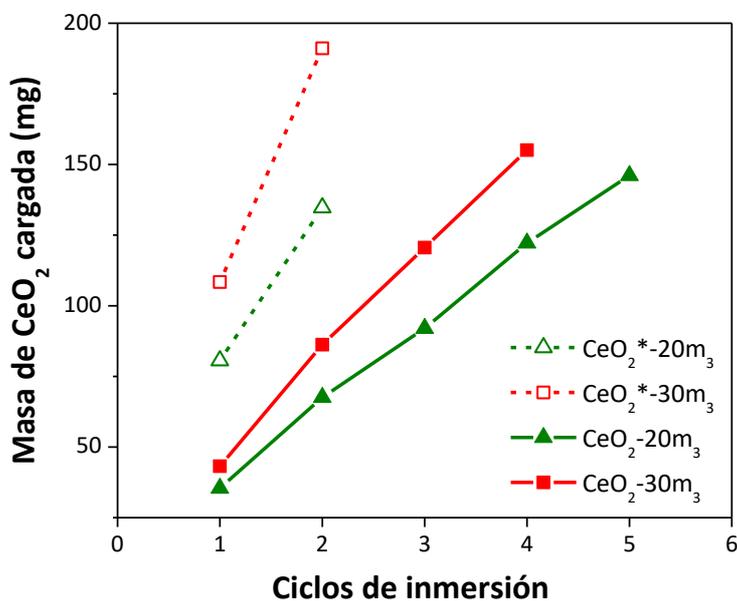


Figura 3. Incorporación de CeO₂ en los monolitos metálicos: Masa de CeO₂ cargada en función de los ciclos de inmersión, para estructuras con diferente número de mallas metálicas apiladas tipo m₃, donde (*) indica las muestras recubiertas con la suspensión que sólo contiene CeO₂-NP.

3.2. Morfología

Como muestra la **Figura 4**, el método de recubrimiento por inmersión produjo una película catalítica homogénea sobre monolitos construidos con el tipo de malla m₃, que tenía el mayor diámetro de alambre y mayor luz de malla entre los estudiados. Sin embargo, los canales de los monolitos preparados a partir de las mallas con alambres más delgados y de menor luz malla, es decir, monolitos construidos a partir de los tipos de malla m₁ y m₂, resultaron parcialmente tapados. En vista de estos resultados, solo se

utilizaron monolitos contruidos con discos de mallas metálicas tipo m₃ para los estudios catalíticos.

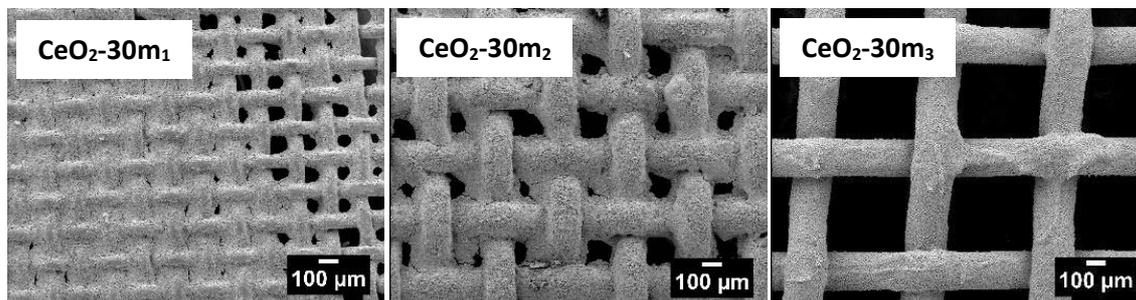


Figura 4. Imágenes SEM de los distintos tipos de mallas metálicas recubiertas con CeO₂.

En la **Tabla 1** se muestran las imágenes SEM de las mallas superior e intermedia del monolito de 30 mallas metálicas apiladas tipo m₃ luego de las diferentes etapas de preparación. La deposición del recubrimiento de CeO₂ dio como resultado una película homogénea, compuesta por conglomerados de partículas de tamaño variable, que van desde 1 a 10 μm, cubriendo por completo los alambres metálicos.

Para el caso del monolito catalítico que contiene tanto CeO₂ como Pt (Pt,CeO₂-30m₃), se estudiaron las mallas ubicadas en la parte superior y en la mitad del cartucho para analizar la homogeneidad obtenida luego del procedimiento de impregnación. Se puede observar que el recubrimiento de Pt,CeO₂ resultó ser homogéneo y se encuentra bien adherido y, tanto en la malla superior, como en la intermedia del monolito Pt,CeO₂-30m₃, el Pt apareció bien distribuido a lo largo de los alambres metálicos (**Tabla 1**).

La **Tabla 2** muestra los porcentajes semicuantitativos de los componentes detectados por espectroscopia de energía dispersiva por rayos X (EDX), tanto en el análisis de escaneo lineal como en el de mapeo de las zonas indicadas en la **Tabla 1**. Aunque una inspección visual de las imágenes obtenidas por mapeo de EDX (**Tabla 1**) sugiere una distribución homogénea de los elementos en las mallas metálicas, hay algunas diferencias entre los valores del escaneo lineal y mapeo (valores entre paréntesis, **Tabla 2**), lo que indica cierta heterogeneidad en la distribución de los componentes en el recubrimiento. Cuando se comparan las mallas superiores e intermedias del cartucho, aparecen diferencias más significativas que podrían atribuirse al recubrimiento de mayor espesor obtenido en la zona central del monolito (malla número 15), como resultado del proceso de centrifugación. Como se indicó anteriormente, el tratamiento

térmico de las mallas aumentó la concentración superficial de Cr y Mn en la superficie de la malla, de 17,0 a 34,2% p/p de Cr, y de menos de 0,5 a 6,8% p/p del contenido de Mn. Luego del recubrimiento con CeO₂, como se esperaba, la concentración superficial de Fe, Cr y Mn disminuyó, y después de la incorporación de Pt, estas concentraciones relativas variaron, estando estas variaciones probablemente asociadas con la profundidad de análisis de la técnica (1 – 3 μm). Es importante señalar que la técnica EDX permitió la detección de Pt (**Tablas 1 y 2**) y que la concentración aproximada de Pt en el cubrimiento (Pt,CeO₂), a partir de los resultados del mapeo, es cercana al 1% p/p.

Tabla 2. Composición elemental del análisis de espectroscopia de energía dispersiva por rayos X (EDX) del escaneo lineal indicado en la **Tabla 1** (%p/p) ^a.

	Composición AISI 304 ^b	m ₃ lavada	m ₃ calcinada	CeO ₂ -30m ₃ Primera malla	Pt,CeO ₂ -30m ₃ Primera malla	Pt,CeO ₂ -30m ₃ Malla intermedia
Cr	18–20	17,0 (16,4)	34,2 (27,8)	2,9 (3,5)	18,2 (13,8)	7,6 (9,5)
Fe	66–74	67,1 (65,4)	22,3 (21,9)	1,5 (2,0)	13,1 (9,1)	4,1 (7,2)
Mn	< 2	n.d. ^c	6,8 (5,3)	< 0,5	3,5 (2,7)	0,5 (1,0)
Ce	–	–	–	76,7 (74,2)	31,6 (45,1)	70,9 (55,2)
Pt	–	–	–	–	2,4 (< 0,5)	< 0,5 (< 0,5)

^a Los valores entre paréntesis fueron obtenidos de las áreas de mapeo indicadas en la Tabla 3.1; ^b Composición nominal; ^c No detectable.

3.3. Caracterización mediante DRX y Espectroscopia Raman

Con el fin de identificar las fases cristalinas presentes se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX) (**Figura 5**). Se estudiaron tanto los catalizadores en polvo CeO₂-P y Pt,CeO₂-P, como los estructurados CeO₂-30m₃ y Pt,CeO₂-30m₃. Para el caso de los monolitos, fue necesario desarmar los cartuchos para obtener las dos primeras mallas (mallas 2 y 3) y dos mallas intermedias (mallas 15 y 16), como se mencionó anteriormente en el Capítulo 2. Si bien se analizaron todas las mallas, en la **Figura 5** sólo se muestran los resultados obtenidos para una muestra de cada estructura, debido a que los resultados obtenidos fueron idénticos. En los difractogramas correspondientes a los polvos catalíticos (**Figura 5a**), ambas muestras presentaron las señales correspondientes a la fase fluorita cúbica de CeO₂ (JCPDS 34-394) [19]. Cuando el catalizador se incorporó sobre las fibras metálicas, en los difractogramas obtenidos

aparecen las señales correspondientes a la estructura del acero inoxidable AISI 304 [20], además de las correspondientes a la capa catalítica (**Figura 5b**). La estructura del acero inoxidable consiste en una mezcla de austenita (fase γ – cúbica centrada en las caras, FCC) y martensita (fase α' – centrada en el cuerpo tetragonal, BCT) [21–23], como se indica en la **Figura 5b**. No se evidenciaron picos de Pt en los patrones de DRX, muy probablemente debido a que el contenido de Pt es inferior al límite de detección de la técnica. El tamaño promedio de cristalita del CeO₂ de las muestras se determinó mediante el ancho del pico correspondiente al plano cristalino (1 1 1) del difractograma, utilizando la ecuación de Scherrer (**Ecuación 2 – Capítulo 2**). Se observó que la ceria es altamente cristalina, con un tamaño de cristalita de aproximadamente 20 nm en los catalizadores en polvo y estructurados.

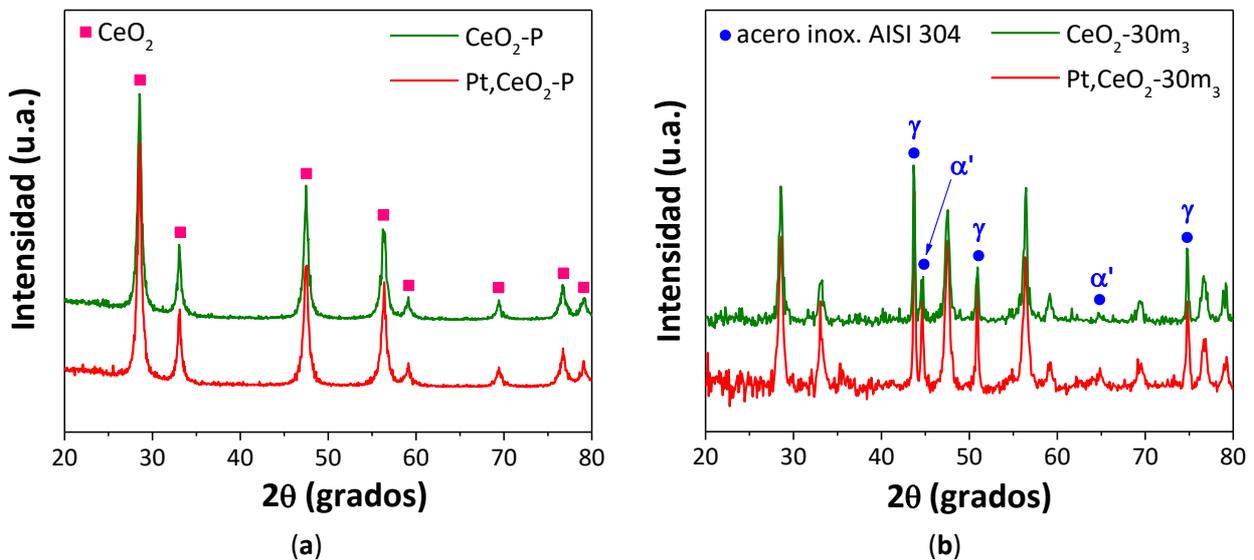


Figura 5. Difractogramas correspondientes a las muestras de (a) catalizadores en polvo y (b) estructurados (mallas centrales de los cartuchos), γ : austenita, α' : martensita.

Las fases presentes en la capa de óxido producida durante el tratamiento térmico a 900 °C se analizaron utilizando las señales presentes en los difractogramas de DRX de las mallas metálicas antes y después de la calcinación (**Figura 6**). Aquellas señales se atribuyeron al óxido de cromo III (Cr₂O₃, JCPDS 38-1479), espinelas de manganeso-cromo (Mn_{1+x}Cr_{1-x}O_{4-x}, JCPDS 33-892), espinelas de hierro-cromo (FeCr₂O₄, JCPDS 34-140) y óxido de hierro III (Fe₂O₃, JCPDS 33-664) [15,24,25]. Este resultado evidencia lo observado anteriormente en las **Tablas 1 y 2**, mediante EDX. Además, una comparación

entre los difractogramas de la Fig. 6 indicó la transformación de la fase austenita a martensita del acero inoxidable AISI 304 luego de la calcinación a 900 °C.

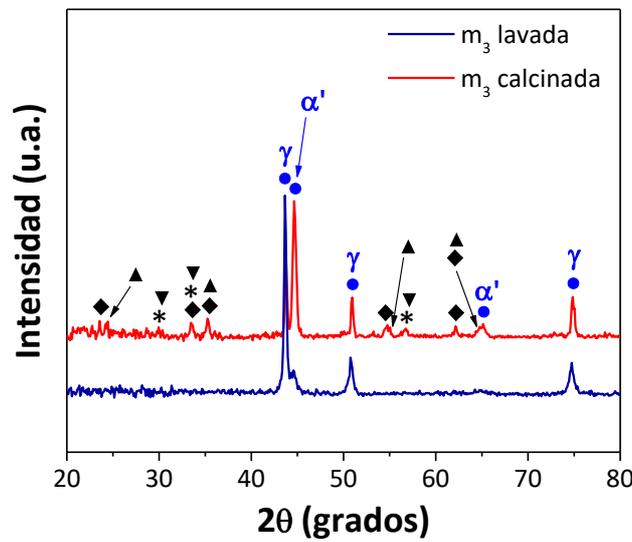


Figura 6. Patrones de DRX de la malla metálica m₃ antes y después del tratamiento térmico a 900 °C, ●: acero inoxidable AISI 304, γ: austenita, α': martensita, ▲: Cr₂O₃, *: Mn_{1+x}Cr_{1-x}O_{4-x}, ▼: FeCr₂O₄, ◆: Fe₂O₃.

La Figura 7 muestra los espectros Raman obtenidos para las muestras en polvo y estructuradas. Se puede observar la presencia de la señal correspondiente al CeO₂ (468 cm⁻¹) en todos los casos estudiados. Cabe destacar que los espectros de las primeras mallas coincidían con los de las mallas intermedias de los monolitos CeO₂-30m₃ y Pt,CeO₂-30m₃, por lo tanto, sólo se muestra un resultado por cada estructura.

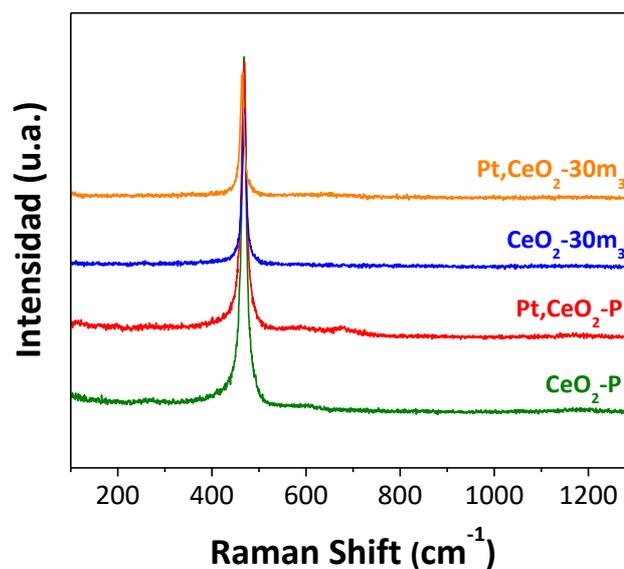


Figura 7. Espectros Raman obtenidos de las muestras de los catalizadores en polvo y estructurados.

3.4. Propiedades texturales

En relación con las propiedades texturales, la **Tabla 3** muestra los valores de área superficial BET, tanto del polvo como de los catalizadores estructurados. Para la suspensión seca y calcinada a 600 °C (Pt,CeO₂-P), el área superficial fue de 64,4 m²/g, mientras que cuando se utilizan sólo nanopartículas (CeO₂-NP), el área superficial BET de la suspensión calcinada (Pt,CeO₂*-P) disminuyó a 33 m²/g. Esta diferencia está relacionada con la presencia de CeO₂ coloidal de mayor área superficial utilizado como aditivo para la preparación de la suspensión [26]. Los catalizadores estructurados de 20 y 30 mallas metálicas apiladas presentaron valores de superficie BET similares, alrededor de 24 m²/g, que corresponden a la capa catalítica, ya que la superficie específica del monolito calcinado sin recubrir es despreciable.

Tabla 3. Propiedades texturales de las diferentes muestras.

Muestras		Superficie BET (m ² /g)
Catalizador en polvo	Pt,CeO ₂ -P	64,4
	Pt,CeO ₂ *-P	33,3
Catalizador estructurado	Pt,CeO ₂ -20m ₃	23,8
	Pt,CeO ₂ -30m ₃	23,6

3.5. Reducibilidad

La reducibilidad y capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de los catalizadores incorporados a los monolitos se estudió mediante experimentos de CO-TPR y los perfiles obtenidos para las diferentes formulaciones en polvo se muestran en la **Figura 8**. Para el caso de la ceria, se observa una señal ancha, con un máximo a 465 °C asociado a la reducción superficial del CeO₂ (**Figura 9**), mientras que a temperaturas más altas comienza la reducción del óxido masivo [19]. El agregado de Pt a la ceria induce un corrimiento de los picos de reducción de la ceria a menores temperaturas. Dos interpretaciones de la interacción ceria-Pt fueron propuestas: (i) una debilitación de la fuerza de enlace Ce-O de la ceria localizada cerca del platino y (ii) una disminución de la fuerza de enlace C-O cuando el CO es adsorbido sobre las partículas de platino (**Figura**

10) [27]. Adicionalmente, la muestra Pt,CeO₂-P presenta un pico de reducción a baja temperatura (máximo a 120 °C), el cual podría estar asociado a la reducción de PtO₂ superficial, o bien a la reducción de especies de oxígeno adsorbido sobre el Pt (**Figura 11**) [28]. Si bien la calcinación de los catalizadores a 600 °C, aún en atmósfera oxidante, garantizaría la reducción del platino, muy probablemente el enfriamiento de las muestras en presencia de O₂ conduciría a la reoxidación del mismo, al menos superficialmente (**Capítulo 2**). Aparte, se observó una deposición de carbón sobre las paredes del reactor después de los experimentos de reducción debido a la reacción de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$), lo cual, si bien no es deseable, no interferiría en el análisis cualitativo de reducibilidad de los catalizadores. Esto es, la ceria en polvo mostró buena reducibilidad y por lo tanto capacidad de almacenamiento de oxígeno, las cuales se vieron incrementadas y mejoradas por la presencia del metal noble.

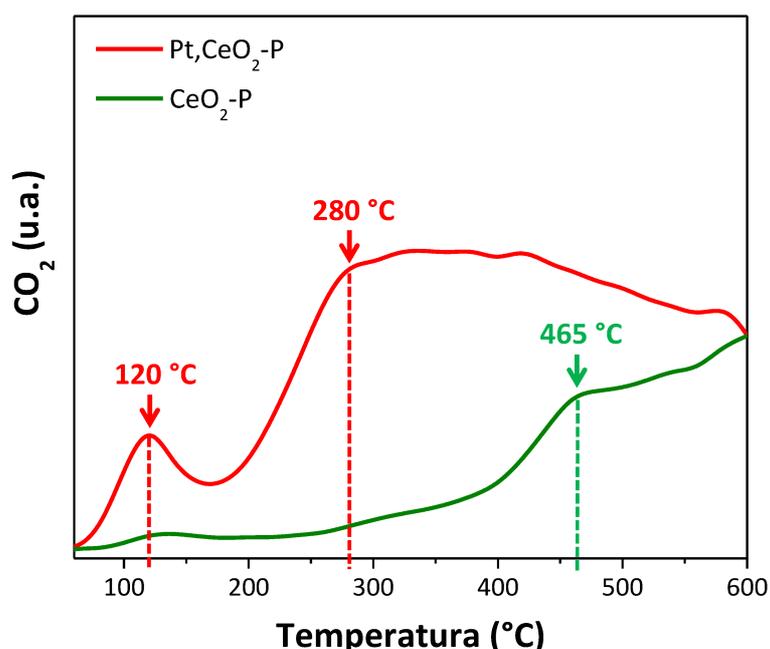


Figura 8. Reducibilidad de los catalizadores en polvo de CeO₂ y Pt,CeO₂ utilizando CO como agente reductor.

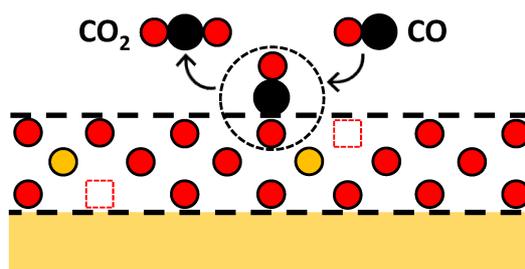


Figura 9. Reducción de CeO₂ superficial en atmósfera de CO.

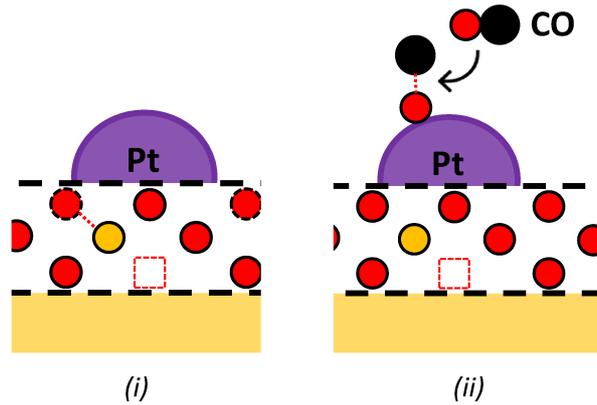


Figura 10. Reducción de CeO₂ superficial en presencia de Pt: (i) debido a una debilitación de la fuerza de enlace Ce–O de la ceria localizada cerca del platino o (ii) a causa de una disminución de la fuerza de enlace C–O cuando el CO es adsorbido sobre las partículas de platino.

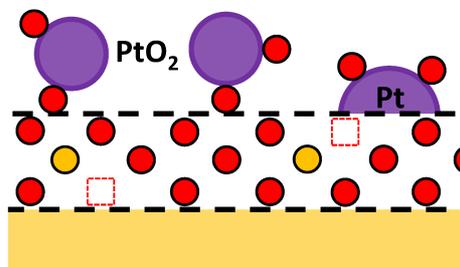


Figura 11. Reducción de PtO₂ o del oxígeno sobre la partícula de Pt.

4. PÉRDIDA DE CARGA

Una característica importante a contemplar de este tipo de catalizadores estructurados es que presentan tortuosidad, pero baja pérdida de carga para actuar como filtros de lecho profundo. La **Figura 12** presenta la caída de presión de los monolitos de mallas metálicas. Las curvas de caudal vs. caída de presión de los monolitos con diferente número de discos de malla metálica apilados con tipos de mallas m_1 , m_2 y m_3 se muestran en la **Figura 12a**. Se puede observar que para un mismo valor de caída de presión (ΔP), el flujo (Q) es inversamente proporcional a la cantidad de discos de mallas metálicas apiladas en el filtro. También se observa que, a un determinado número de mallas apiladas, el flujo Q aumenta cuando la luz de la malla aumenta. La **Figura 12b** muestra las líneas rectas obtenidas al trazar $\Delta P/Q$ vs. Q (**Ecuación 2**), según el modelo propuesto por Payri et al. (Ver **Ecuación 1**) para filtros de partículas diésel (DPF) [29]. Los parámetros de este modelo tienen en cuenta las diferencias de presión

ocasionadas por la tortuosidad y los cambios en la sección de los canales de flujo (*b*) y también por el flujo a través de la capa catalítica porosa (*a*).

$$\text{Ecuación de Payri: } \Delta P_{DPF} = aQ + bQ^2 \quad (1)$$

$$\frac{\Delta P}{Q} = a + bQ \rightarrow \text{Ecuación de una recta} \quad (2)$$

Además, en la **Fig. 12b** se puede observar que las rectas obtenidas para los monolitos con 20 mallas apiladas presentan pendientes similares antes y luego del agregado del catalizador, al igual que las muestras de 30m₃. Esto es, a igual altura del cartucho, al incorporar el catalizador, se modifica “*a*” de la **Ecuación 2**. Al comparar las rectas correspondientes a los monolitos de distinta altura, se modifican tanto “*a*” como “*b*”. Por lo tanto, la pérdida de carga estaría mayormente afectada por la altura del lecho.

Los elevados valores de *Q* obtenidos denotan la alta permeabilidad de las estructuras de mallas metálicas, aunque, como se esperaba, la adición del catalizador disminuye el área de flujo, aumentando así ΔP . Cabe destacar que en la **Fig. 12b** sólo se muestran los resultados obtenidos para los monolitos construidos con la malla tipo m₃, con mayor luz de malla y diámetro, debido a que, como se mencionó anteriormente, las muestras con mallas apiladas tipo m₁ y m₂ resultaron parcialmente tapadas luego del proceso de recubrimiento con catalizador.

A modo de comparación, se pueden considerar los resultados obtenidos en el grupo (Tesis Doctoral F. E. Tuler [30]) donde se analizó la pérdida de carga para monolitos cerámicos y se correlacionaron los datos a través de la ecuación de Payri. Si bien los resultados fueron obtenidos en diferentes equipos (equipo de permeación de laboratorio versus flujómetro, este último empleado en este trabajo de Tesis), puede observarse una permeabilidad mucho mayor en el caso de los monolitos de mallas metálicas apiladas y correspondientemente valores de “*a*” y “*b*” mucho menores (**Tabla 4**).

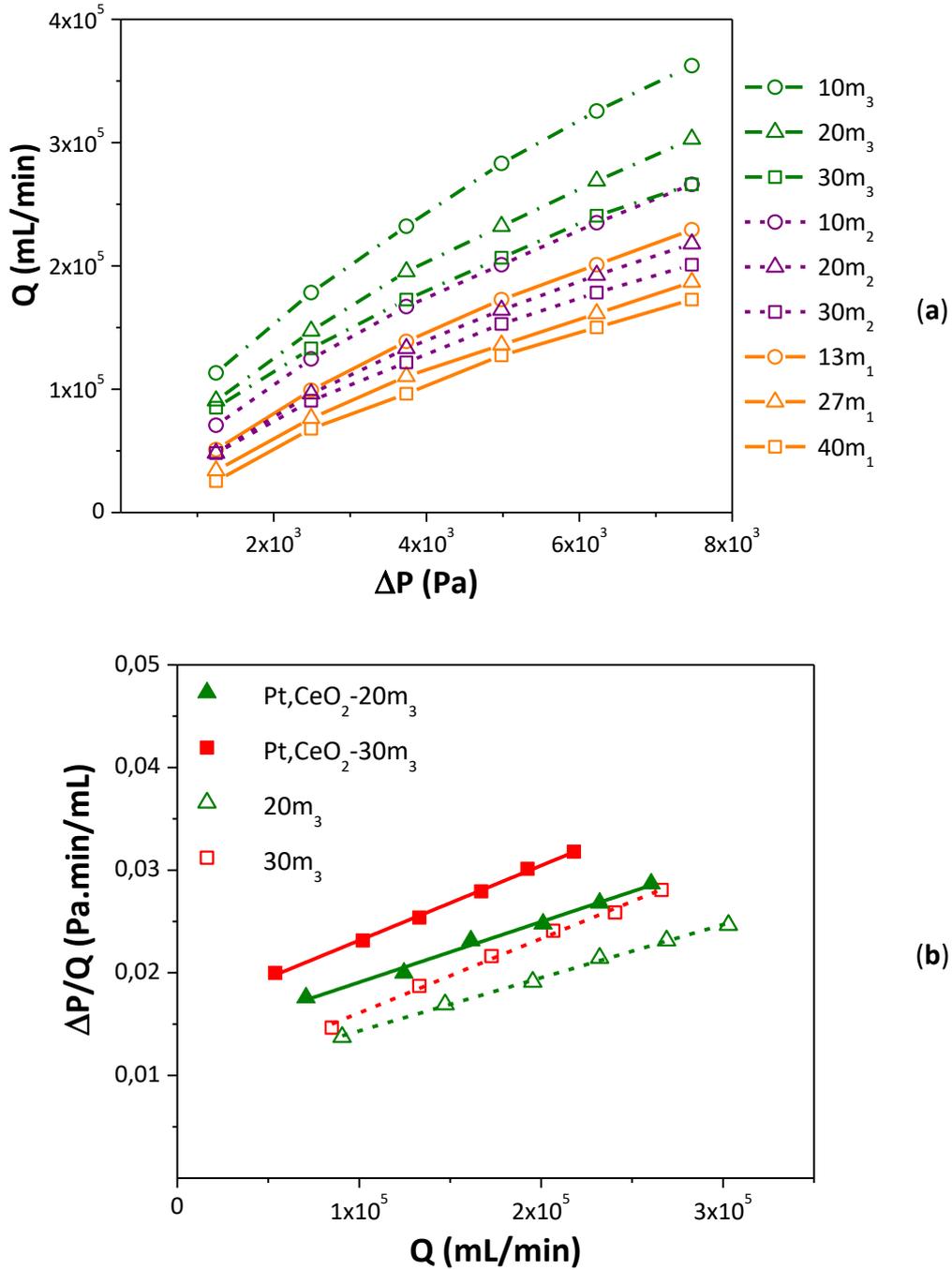


Figura 12. Caída de presión en monolitos de mallas metálicas: (a) calcinados a 900°C con 10, 20 y 30 mallas apiladas tipo m₁, m₂ y m₃; (b) antes y después de la incorporación de la capa catalítica de Pt,CeO₂.

Tabla 4. Valores *a* y *b* de la ecuación de Payri obtenidos para las diferentes estructuras monolíticas.

Parámetros ec. de Payri	Sepiolita*	Co,Ba,K-Sepiolita*	30m ₃	Pt,CeO ₂ -30m ₃
<i>a</i>	5,640	7,164	0,009	0,016
<i>b</i>	0,005	0,004	7.10 ⁻⁸	7.10 ⁻⁸

* Filtros wall-flow (DPF) de sepiolita Sep(70)SiCb(30)Cl(40) y Co,Ba,K/Sep(70)SiCb(30)Cl(40) preparados por F. E. Tuler [30,31].

5. DESEMPEÑO DE LOS MONOLITOS CATALÍTICOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS: COMBUSTIÓN DE HOLLÍN Y ELIMINACIÓN DE COVS

Los experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) se realizaron con estructuras de 20 y 30 mallas metálicas apiladas (Pt,CeO₂-Xm₃) y la actividad catalítica se evaluó para las dos reacciones de oxidación consideradas de interés ambiental: eliminación de COVs y de hollín diésel, ambos presentes en los gases de escapes de motores diésel. En una primera serie de experimentos se utilizaron diferentes compuestos orgánicos volátiles como solventes para preparar suspensiones de hollín, que se utilizaron para incorporar simultáneamente hollín y COVs en la estructura monolítica.

Con este propósito, en primer lugar, se utilizó *n*-hexano como solvente. Para estudiar los efectos de la suspensión coloidal comercial de nanopartículas de CeO₂ (CeO₂-SC) sobre la combustión del hollín, se llevaron a cabo pruebas catalíticas de los sustratos estructurados recubiertos con la suspensión que contiene tanto nanopartículas de CeO₂-NP como de CeO₂-SC (Pt,CeO₂-Xm₃), y con la suspensión que está compuesta solamente por CeO₂-NP (Pt,CeO₂*-Xm₃) (**Figura 13**). Se puede observar que todas las muestras presentan temperaturas similares de velocidad de máxima combustión del hollín, ≈ 440 °C, mientras que la temperatura de máxima combustión del *n*-hexano se produce a aproximadamente 250 °C.

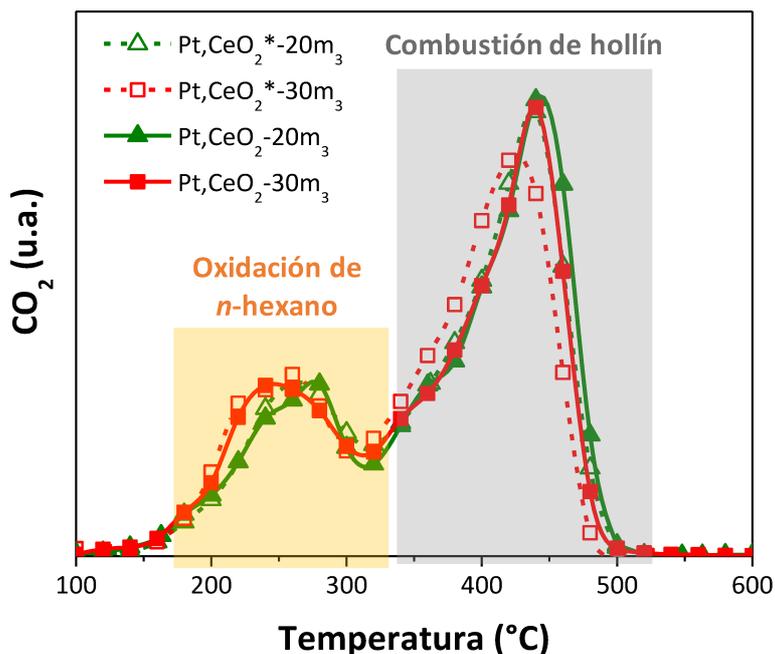


Figura 13. Experimentos catalíticos realizados con estructuras de 20 y 30 mallas metálicas apiladas, cuando se utilizaron la suspensión que contiene CeO₂-NP y CeO₂-SC (símbolos llenos) y la suspensión que sólo contiene CeO₂-NP (símbolos vacíos, muestras *) para impregnar los monolitos.

Sin embargo, las pruebas de adherencia realizadas en esas muestras (**Figura 14**) indicaron la baja retención del recubrimiento de CeO₂-NP (alrededor del 60% para Pt,CeO₂*-30m₃) después de 210 min de sonicación, mientras que la inclusión de la suspensión coloidal produjo una capa catalítica bien adherida a las fibras metálicas (retención > 90%). El menor tamaño de partícula de CeO₂-SC (~ 20 nm) permitió la adhesión de las nanopartículas más grandes de CeO₂-NP (~ 50 nm), obteniendo de esta forma un recubrimiento más estable, como se esquematiza en la **Figura 15 (a y b)**. Por lo tanto, se seleccionó la suspensión compuesta por nanopartículas de CeO₂-NP y CeO₂-SC para los futuros estudios catalíticos.

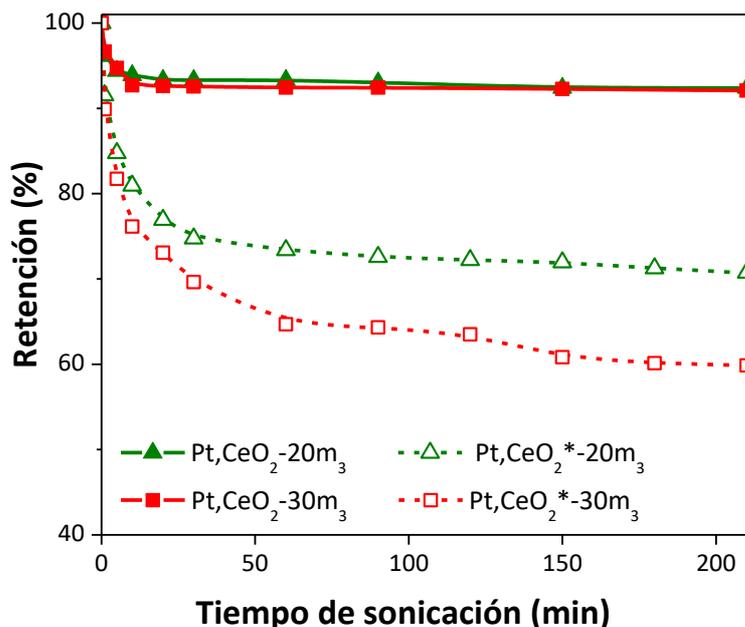


Figura 14. Ensayo de adherencia realizado en monolitos de Pt,CeO₂ construidos con diferente número de mallas metálicas apiladas, recubiertos con la suspensión que contiene CeO₂-SC y CeO₂-NP (símbolos llenos) o sólo CeO₂-NP (símbolos vacíos, muestras *).

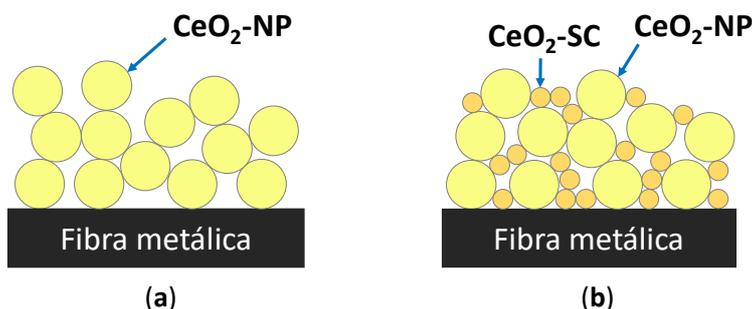


Figura 15. Fibras metálicas recubiertas con las suspensiones compuestas por las partículas: (a) CeO₂-NP y (b) CeO₂-SC y CeO₂-NP.

Para estudiar el efecto de la deposición del catalizador sobre las fibras metálicas, la suspensión de CeO₂ se secó y calcinó, y luego se le incorporó Pt (Pt,CeO₂-P), realizándose luego una evaluación catalítica. En este caso, los máximos para la combustión del hollín se observan a 422 °C y 473 °C para el contacto íntimo y débil de hollín-catalizador respectivamente (ver **Figura 16a**). Cabe destacar que prácticamente se conservó la actividad del catalizador en polvo luego de su incorporación en la estructura de mallas metálicas. Puede observarse que el comportamiento de los catalizadores estructurados es parecido al que presentan los catalizadores en polvo en contacto íntimo con el hollín (T_M = 440 °C para Pt,CeO₂-30m₃). La **Figura 16b** muestra la deconvolución del perfil de TPO observado para Pt,CeO₂-30m₃, el cual se pudo ajustar con cuatro picos con T_M = 255,

350, 410 y 442 °C, correspondiendo los tres últimos a la combustión del material particulado. Si se compara con las curvas obtenidas para los catalizadores en polvo, se puede inferir que sobre el catalizador estructurado el hollín se encuentra fundamentalmente en contacto íntimo con el catalizador ($T_M = 442$ °C) y los picos máximos que aparecen a menores temperaturas corresponderían al quemado de hidrocarburos adsorbidos sobre la partícula de hollín y/o fracción orgánica soluble (SOF) del hollín ($T_M = 350$ °C) y a la combustión del carbón más fácilmente quemable ($T_M = 410$ °C). El comportamiento se asemeja más al que ocurre cuando el catalizador en polvo está en contacto íntimo con el hollín muy probablemente debido a una mejor distribución del catalizador sobre las fibras metálicas. Cabe aclarar que este mismo comportamiento fue observado al incorporar el hollín al catalizador estructurado a partir de acetato de etilo o tolueno, como se mostrará más adelante en este Capítulo.

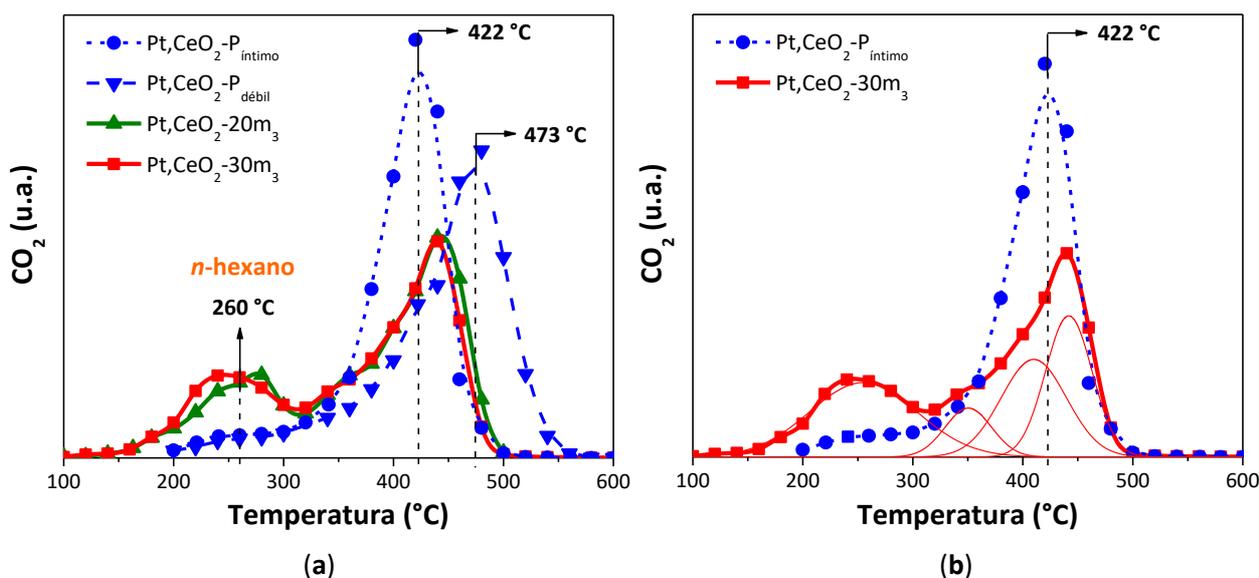


Figura 16. Comparación de la actividad catalítica: (a) de monolitos con 20 y 30 mallas metálicas m₃ apiladas y del catalizador en polvo (contacto íntimo y débil) para la combustión de hollín; y (b) del monolito Pt,CeO₂-30m₃ y polvo catalítico en contacto íntimo con el hollín.

En segundo lugar, se utilizó acetato de etilo como COV para incorporar el hollín en los catalizadores estructurados. La **Figura 17** muestra las curvas de combustión simultánea de hollín y COV. Se puede observar claramente que, en este caso, los dos máximos aparecen a 277 °C y 430 °C, el primer pico correspondiente a la oxidación del acetato de etilo y el segundo a la combustión del hollín.

Finalmente, el uso de una suspensión de hollín en tolueno permite la evaluación de la combustión simultánea del hollín y tolueno. En este caso, la temperatura máxima de combustión del COV se observó alrededor de 300 °C, mientras que para los monolitos contruidos con 20 o 30 mallas metálicas apiladas (**Figura 18**) el hollín se quema a una temperatura de máxima velocidad de combustión de 420 °C.

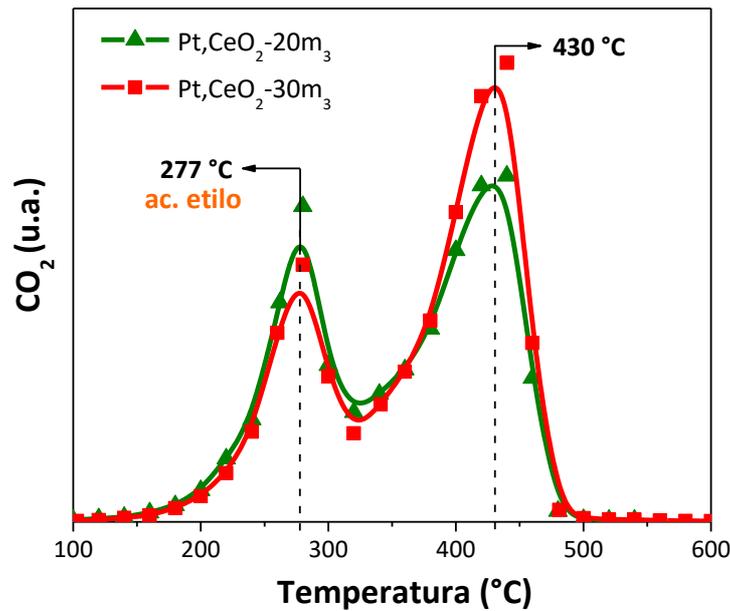


Figura 17. Combustión simultánea de hollín y acetato de etilo utilizando monolitos catalíticos de 20 y 30 mallas metálicas apiladas.

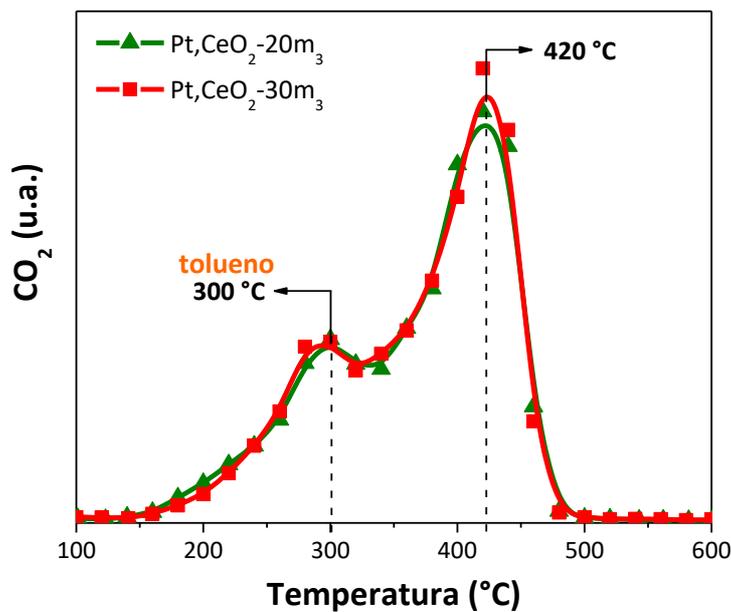


Figura 18. Combustión simultánea de hollín y tolueno en monolitos de 20 y 30 mallas metálicas apiladas.

Como se muestra en la **Figura 19**, todos los compuestos COVs estudiados se oxidan completamente a temperaturas inferiores a 350 – 370 °C, siendo las temperaturas de máxima velocidad de combustión para *n*-hexano 260 °C, para acetato de etilo 277 °C y para tolueno 300 °C, cuando se utiliza el catalizador de Pt,CeO₂-30m₃. Considerando que las temperaturas de ignición de los compuestos puros *n*-hexano, acetato de etilo y tolueno son 240, 460 y 480 °C respectivamente, se puede inferir que los catalizadores basados en Pt,CeO₂ son efectivos para la remoción de dichos COVs.

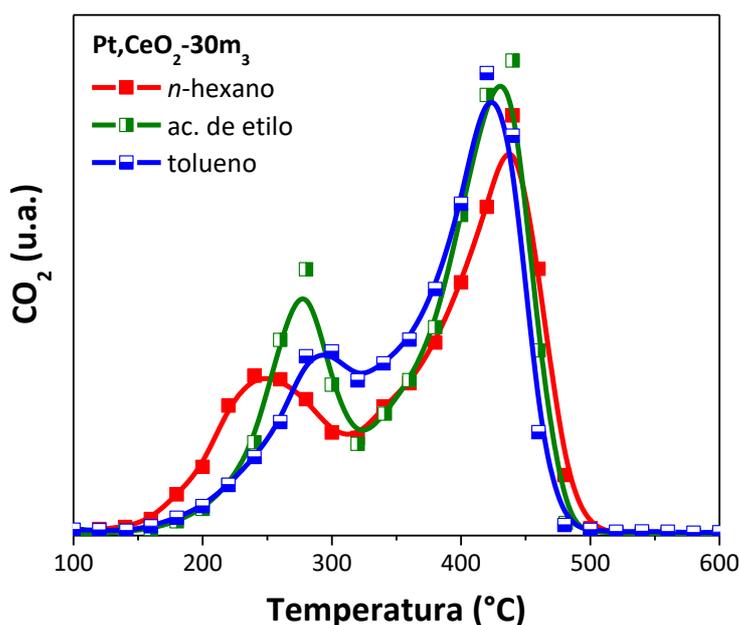


Figura 19. Curvas de oxidación a temperatura programada (TPO) para la combustión simultánea de hollín y COVs.

Sin embargo, la presencia de los diferentes COVs sólo afecta ligeramente la temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín. Algunos desplazamientos de las curvas de TPO en la zona de combustión de hollín podrían atribuirse a los diferentes tipos de contacto hollín-catalizador que se logran con los diferentes solventes COVs, lo cual estaría asociado a la diferente tensión superficial de estos compuestos en fase líquida ($\sigma_{n\text{-hex.}} = 18,4 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1} < \sigma_{\text{ac.et.}} = 23,9 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1} < \sigma_{\text{tol.}} = 28,5 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$). Cabe destacar que los COVs están presentes en forma gaseosa en los efluentes de los motores de combustión. Es por ello que además se realizaron ensayos alimentando acetato de etilo en fase gas. Sin embargo, las experiencias y los resultados obtenidos en este apartado permiten inferir que los cartuchos catalíticos permitirían remover ambos tipos

de contaminantes (hollín sólido y COV gaseoso) en las condiciones de funcionamiento de los motores diésel.

La **Figura 20** muestra la deconvolución de las curvas presentes en la **Fig. 19**. Puede observarse que la diferencia fundamental está en el primer pico (quemado del COV, como se discutió previamente) mientras que, la región de quemado del material particulado puede ser deconvolucionada en los tres casos en tres picos, con $T_M \approx 350$, 400 y 435 °C, como se observara en la **Figura 16b**. El pico a $T_M \approx 350$ °C podría deberse al quemado de los HC adsorbidos sobre las partículas de hollín y/o SOF, aquel a $T_M \approx 400$ °C al quemado de la parte más reactiva de carbón, y a ≈ 435 °C, a la combustión del material particulado en contacto íntimo con el catalizador (carbón más difícil de quemar).

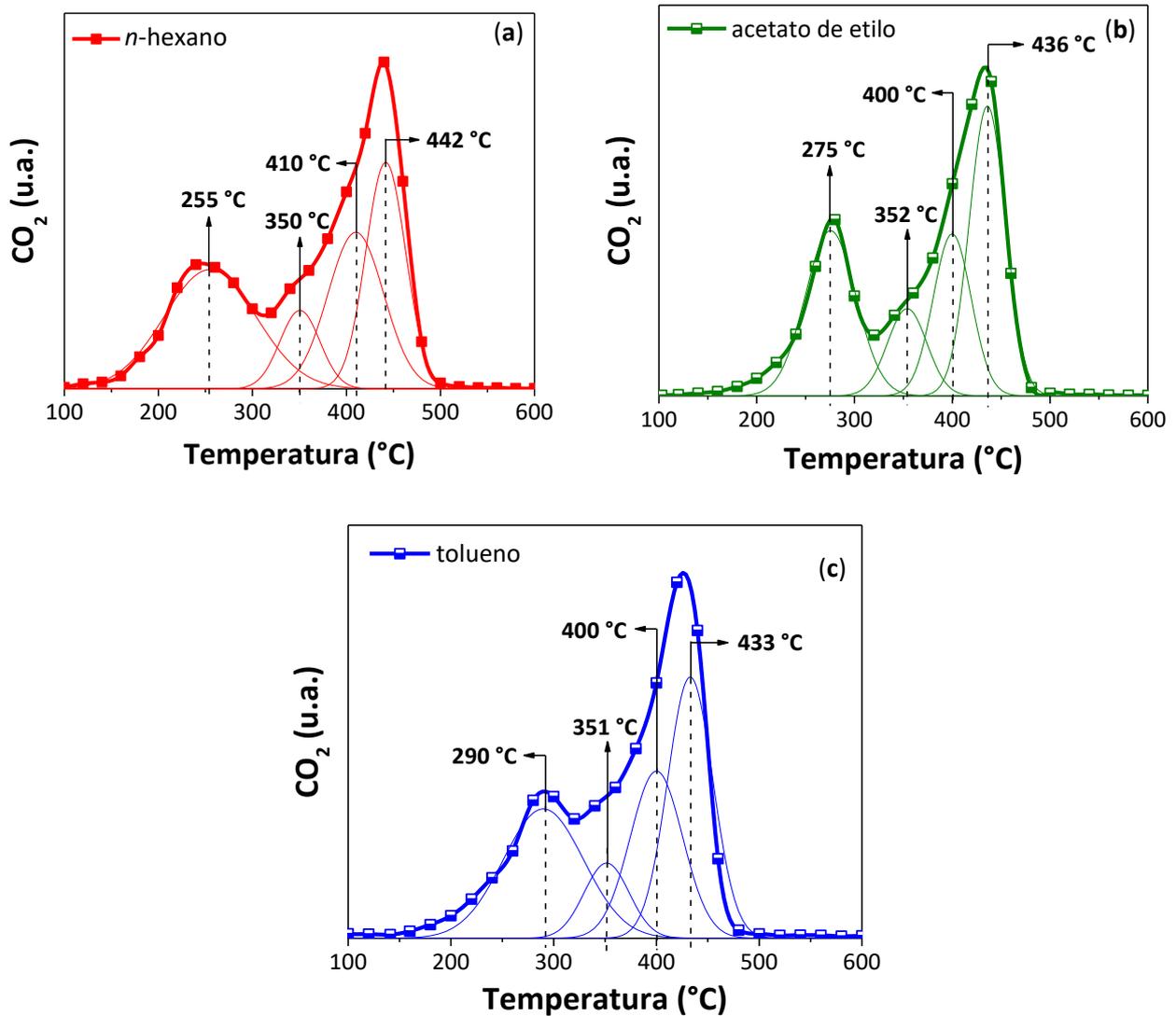


Figura 20. Deconvolución de los perfiles de TPO del monolito Pt,CeO₂-30m₃ cuando se incorporó hollín mediante los solventes: (a) *n*-hexano, (b) acetato de etilo y (c) tolueno.

Además, se realizaron experimentos de TPO incorporando los COVs al monolito Pt,CeO₂-30m₃ en ausencia de hollín (**Figura 21**), es decir, sumergiendo los cartuchos en los solventes puros. Las temperaturas máximas obtenidas son similares ($T_{n\text{-hex.}} = 262\text{ }^{\circ}\text{C}$) o menores que aquellas obtenidas cuando estaba presente el hollín ($T_{\text{ac.et.}} = 273\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{tol.}} = 288\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Por otro lado, la **Figura 22** muestra la combustión simultánea de hollín y COVs cuando se utilizó el cartucho CeO₂-30m₃. Las temperaturas de máxima velocidad de combustión de hollín ($T_{n\text{-hex.}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{ac.et.}} = 435\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{tol.}} = 440\text{ }^{\circ}\text{C}$) resultaron mayores frente a las logradas con el monolito Pt,CeO₂ ($T_{n\text{-hex.}} = 438\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{ac.et.}} = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{tol.}} = 423\text{ }^{\circ}\text{C}$ – **Fig. 19**), denotando que la presencia de Pt mejora el desempeño catalítico de los cartuchos. La **Figura 23** muestra la deconvolución de la curva de TPO del monolito CeO₂-30m₃ cuando se incorporó el material particulado a través del COV *n*-hexano. Al igual que la curva correspondiente al cartucho Pt,CeO₂-30m₃ (**Fig. 16b**), también puede deconvolucionarse en cuatro picos, donde el pico correspondiente al quemado del SOF, próximo a los 400 °C, aparece corrido a una temperatura ligeramente menor el presencia de Pt.

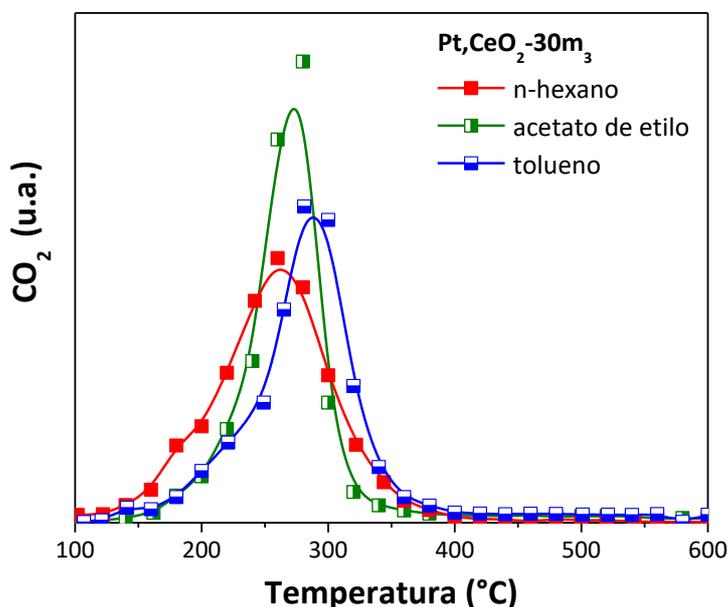


Figura 21. Oxidación de los COVs utilizando el monolito Pt,CeO₂-30m₃.

6. ELIMINACIÓN DE COVS – ALIMENTACIÓN CONTINUA

Adicionalmente, la **Figura 24** muestra los perfiles de conversión para la combustión de acetato de etilo en condiciones de alimentación continua, utilizando tanto el polvo

como los catalizadores estructurados. Tanto el catalizador Pt,CeO₂-20m₃ como Pt,CeO₂-30m₃ exhiben perfiles similares, donde las curvas de conversión a CO₂ comienzan a 200 °C, alcanzando el 100% de conversión de acetato de etilo a ~ 360 °C. Aunque la combustión con acetato de etilo comienza a temperaturas más bajas para el catalizador en polvo, la conversión del 100% se produce a temperaturas superiores a 300 °C, asociadas a la mayor dispersión del catalizador en el sistema estructurado.

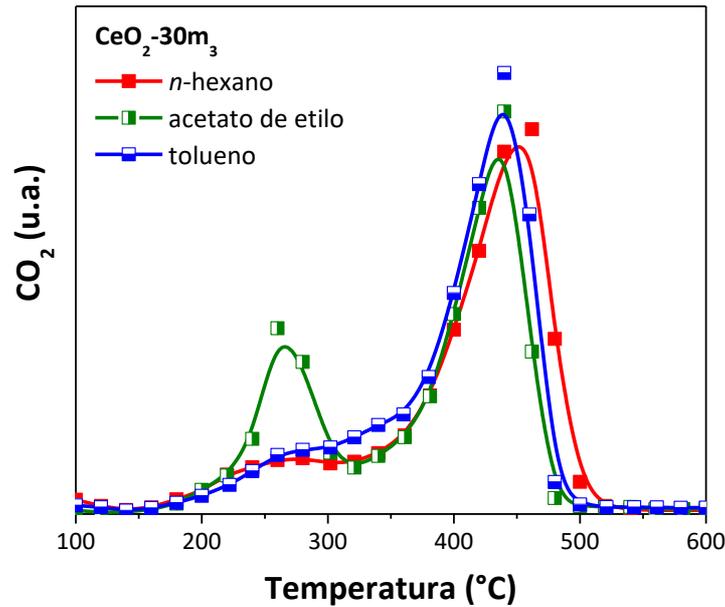


Figura 22. Desempeño catalítico del monolito CeO₂-30m₃ para la combustión simultánea de hollín y COVs.

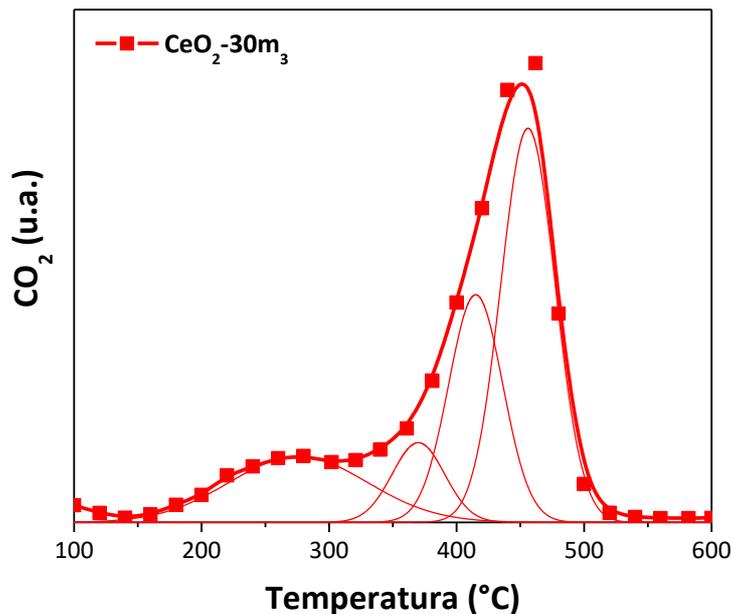


Figura 23. Deconvolución de la curva de TPO correspondiente al monolito CeO₂-30m₃ cuando se utilizó el COV n-hexano para incorporar hollín a la estructura.

Si bien se observa una leve diferencia entre el hecho de impregnar el COV en forma líquida o alimentación en fase gas a la estructura del cartucho (**Figs. 17 y 24**), la similitud de resultados valida la experiencia en la que se alimenta el COV en fase líquida. Se debe tener presente que, en la experiencia de alimentación continua del COV en fase gas sólo ocurre la combustión del mismo, mientras que cuando se incorpora el hollín y el COV mediante una suspensión, en el cartucho catalítico ocurren dos procesos: evaporación – desorción del COV y combustión. La similitud observada en ambos tipos de experiencias indica que el proceso de evaporación – desorción es rápido, por lo que limita la reacción de combustión.

La presencia de las especies activas de Ce en la superficie de la malla (mallas superior e intermedia de Pt,CeO₂-30m₃ — **Tabla 1**) luego de la adición de Pt puede explicar la elevada actividad de los catalizadores estructurados de Pt,CeO₂. Se ha demostrado que el óxido de cerio es un dador de oxígeno en las reacciones de oxidación, y las vacantes de oxígeno que se forman favorecen la actividad catalítica. La ceria tiene un efecto sinérgico estabilizando las especies de Pt y creando vacancias sobre el soporte de malla metálica [4,32,33]. Además, la presencia de las especies de Fe y Mn disminuye la temperatura de oxidación de hollín [1,34–36].

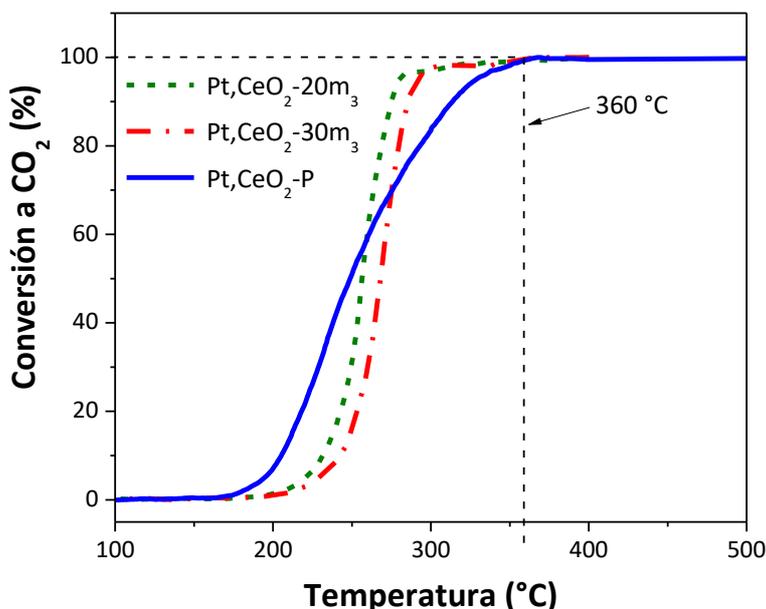


Figura 24. Curvas de TPO para la combustión de acetato de etilo en condiciones de alimentación continua, utilizando catalizadores en polvo y estructurados.

7. COMPARACIÓN DE LOS SISTEMAS AQUÍ DESARROLLADOS CON OTROS REPORTADOS EN BIBLIOGRAFÍA

A fin de comparar con algunos resultados reportados en la literatura, Sanz et al. [11] estudiaron los monolitos de canales paralelos y de mallas metálicas apiladas para la eliminación de tolueno y metanol. Se utilizó el procedimiento de washcoating para recubrir los dos tipos de monolitos metálicos con el catalizador Pt,OMS-2 (óxido de manganeso de tamiz molecular octaédrico). Se demostró que los monolitos de mallas metálicas apiladas presentaban mayor actividad que los monolitos de canales paralelos, debido a que los reactivos se mezclan mejor a través de los poros estrechos del sustrato estructurado. La temperatura correspondiente al 50% de conversión de la oxidación catalítica del tolueno fue de 240 °C para los monolitos de mallas apiladas. Guo et al. [4] prepararon catalizadores estructurados similares de 0,1% Pt-0,75% CeO₂/malla metálica de acero inoxidable. La superficie del sustrato se modificó mediante una oxidación anódica, proporcionando así condiciones favorables para el posterior anclaje de las especies activas de platino y ceria. Las temperaturas para la oxidación completa de tolueno y acetato de etilo fueron de 240 °C y 300 °C respectivamente, valores cercanos a los obtenidos en este capítulo. Otros resultados similares fueron reportados por Gómez et al. [26], quienes prepararon una formulación de Co/La-CeO₂ pulverizada e impregnada sobre catalizadores de monolitos de cordierita. En este caso, las temperaturas para el 50% de conversión en la oxidación catalítica de tolueno y acetato de etilo sobre las muestras estructuradas fueron de aproximadamente 250 °C y 245 °C. Adicionalmente, mallas metálicas de aluminio recubiertas con óxidos de Co-Mn-Al y Co fueron preparadas por Jirátová et al. [37], que mostraron una elevada actividad catalítica para la oxidación de etanol. Por otro lado, Chen et al. [38] sintetizaron óxidos de Mn (MnO_x) por la ruta hidrotermal sobre monolitos de mallas metálicas de acero inoxidable AISI 304, mostrando una buena adhesión al sustrato y un buen desempeño catalítico (T₅₀ = 393 °C) para la combustión de hollín diésel.

8. RESUMEN DE RESULTADOS

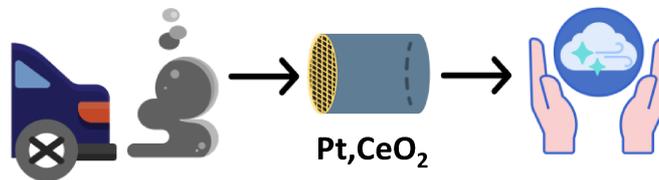
- ✓ Se lograron preparar monolitos de mallas metálicas apiladas de acero inoxidable AISI 304 de distinta luz de malla y diámetro de alambre, construyendo para tal fin las herramientas necesarias.
- ✓ La calcinación a 900 °C produjo una capa rugosa de óxidos, compuesta por óxido de cromo III, espinelas de manganeso-cromo, espinelas de hierro-cromo y óxido de hierro III, que permitió el posterior anclaje del catalizador.
- ✓ La técnica de recubrimiento por inmersión (washcoating) permitió obtener capas catalíticas de CeO₂ bien distribuidas sobre las fibras metálicas tipo m₃, con mayor diámetro de alambre y luz de malla.
- ✓ El uso de nanopartículas coloidales de CeO₂ (CeO₂-SC, de menor diámetro) en la suspensión mejoró la adhesión de la capa catalítica al soporte metálico.
- ✓ El catalizador de ceria en polvo mostró una buena reducibilidad, la cual se vio incrementada por la presencia del metal noble (Pt).
- ✓ La incorporación del catalizador Pt,CeO₂ produjo un ligero aumento de la caída de presión de las estructuras 30m₃.
- ✓ El catalizador Pt,CeO₂ depositado sobre las estructuras de mallas metálicas mostró una buena actividad para la combustión simultánea de COVs y hollín, quemando los solventes en el rango de temperatura de 200–350 °C y las partículas de hollín entre 300 °C y 500 °C, con un máximo en los perfiles de TPO aproximadamente a 420 °C.
- ✓ Se observaron desplazamientos de las curvas de TPO en la zona de combustión de hollín, que podrían atribuirse a los diferentes tipos de contacto hollín-catalizador que se logran con los diferentes solventes COVs.
- ✓ La deconvolución del pico correspondiente a la combustión de hollín indicó que este proceso se asemeja al que ocurre cuando el catalizador en polvo está en contacto íntimo con el hollín, muy probablemente debido a una buena distribución del catalizador sobre las fibras metálicas.

9. CONCLUSIONES PARCIALES

El agregado de Pt a los catalizadores estructurados de CeO₂ de mallas metálicas apiladas mejoró la reducibilidad de la ceria y así el desempeño catalítico para la combustión simultánea de hollín y COVs.

La baja pérdida de carga que presentaron los monolitos de mallas metálicas permitiría su uso como potenciales filtros de partículas diésel.

La similitud de resultados obtenidos en las experiencias de TPO cuando se alimentó el COV en fase gas de manera continua valida la experiencia en la que se alimenta el COV en fase líquida. Esto permite inferir que los cartuchos catalíticos Pt,CeO₂ de mallas metálicas apiladas permitirían remover ambos tipos de contaminantes (hollín sólido y COV gaseoso) en las condiciones de funcionamiento de los motores diésel.



10. REFERENCIAS

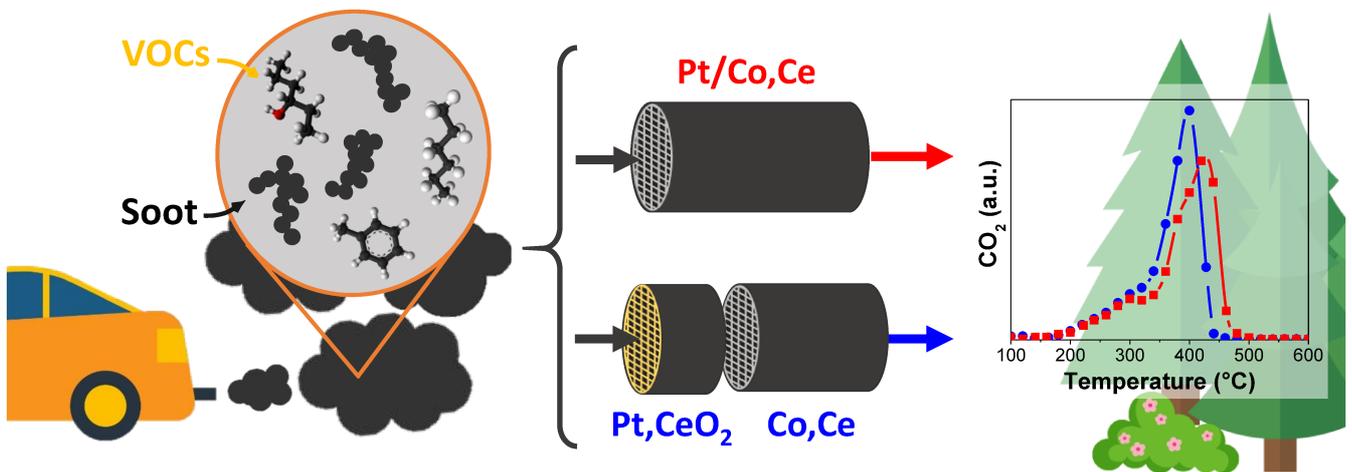
- [1] S. Mohankumar, P. Senthilkumar, Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: A comprehensive review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80 (2017) 1227–1238.
- [2] M. V. Grabchenko, N.N. Mikheeva, G. V. Mamontov, M.A. Salaev, L.F. Liotta, Ag/CeO₂ composites for catalytic abatement of CO, soot and VOCs, *Catalysts*, 8 (2018) 285.
- [3] M. Konsolakis, S.A.C. Carabineiro, G.E. Marnellos, M.F. Asad, O.S.G.P. Soares, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, Effect of cobalt loading on the solid state properties and ethyl acetate oxidation performance of cobalt-cerium mixed oxides, *J. Colloid Interface Sci.* 496 (2017) 141–149.
- [4] H. Guo, B. Xue, M. Chen, Catalytic oxidation of VOCs over the structured bimetallic catalyst 0.1% Pt-0.75% CeO₂/SSWM, *Sustain. Environ. Res.* 25 (2015) 167–170.
- [5] C. Jiang, H. Wang, Y. Wang, C. Xue, Z. Yang, C. Yu, H. Ji, Modifying defect states in CeO₂ by Fe doping: A strategy for low-temperature catalytic oxidation of toluene with sunlight, *J. Hazard. Mater.* 390 (2020) 122182.
- [6] J.C. Hernández-Garrido, D. Gaona, D.M. Gómez, J.M. Gatica, H. Vidal, O. Sanz, J.M. Rebled, F. Peiró, J.J. Calvino, Comparative study of the catalytic performance and final surface structure of Co₃O₄/La-CeO₂/washcoated ceramic and metallic honeycomb monoliths, *Catal. Today*, 253 (2015) 190–198.
- [7] D.F.M. Santos, O.S.G.P. Soares, J.L. Figueiredo, O. Sanz, M. Montes, M.F.R. Pereira, Preparation of ceramic and metallic monoliths coated with cryptomelane as catalysts for VOC abatement, *Chem. Eng. J.* 382 (2020) 122923.
- [8] H. Li, Y. Wang, X. Chen, S. Liu, Y. Zhou, Q. Zhu, Y. Chen, H. Lu, Preparation of metallic monolithic Pt/FeCrAl fiber catalyst by suspension spraying for VOCs combustion, *RSC Adv.* 8 (2018) 14806–14811.
- [9] Q. Zhu, H. Li, Y. Wang, Y. Zhou, A. Zhu, X. Chen, X. Li, Y. Chen, H. Lu, Novel metallic electrically heated monolithic catalysts towards VOC combustion, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 6638–6646.
- [10] E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, V.G. Milt, Co,Ba,K/ZrO₂ coated onto metallic foam (AISI 314) as a structured catalyst for soot combustion: Catalytic activity and stability, *Appl. Catal. A Gen.* 393 (2011) 9–16.
- [11] O. Sanz, E.D. Banús, A. Goya, H. Larumbe, J.J. Delgado, A. Monzón, M. Montes, Stacked wire-mesh monoliths for VOCs combustion: Effect of the mesh-opening in the catalytic performance, *Catal. Today*, 296 (2017) 76–83.
- [12] E.D. Banús, O. Sanz, V.G. Milt, E.E. Miró, M. Montes, Development of a stacked wire-mesh structure for diesel soot combustion, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 353–365.
- [13] S. Song, J. Jung, S. Song, K.M. Chun, Experimental study of soot oxidation characterization of Pt/CeO₂ catalyst with NO and O₂ using a flow reactor system,

- SAE Tech. Pap. 2009-01-14 (2009).
- [14] L.M. Martínez T, O. Sanz, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, AISI 304 austenitic stainless steel monoliths: Modification of the oxidation layer and catalytic coatings after deposition and its catalytic implications, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 1082–1090.
- [15] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, V.G. Milt, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla, The significance of passivation treatments on AISI 314 foam pieces to be used as substrates for catalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 495–502.
- [16] D.M. Frías, S. Nousir, I. Barrio, M. Montes, L.M. Martínez T, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Nucleation and growth of manganese oxides on metallic surfaces as a tool to prepare metallic monoliths, *Appl. Catal. A Gen.* 325 (2007) 205–212.
- [17] A. Kołodziej, J. Łojewska, Optimization of structured catalyst carriers for VOC combustion, *Catal. Today*, 105 (2005) 378–384.
- [18] H. Sun, Y. Zhang, X. Quan, S. Chen, Z. Qu, Y. Zhou, Wire-mesh honeycomb catalyst for selective catalytic reduction of NO_x under lean-burn conditions, *Catal. Today*, 139 (2008) 130–134.
- [19] S.M. Lee, G.J. Kim, S.H. Lee, I.H. Hwang, S.C. Hong, S.S. Kim, Catalytic performance of Ce_{0.6}Y_{0.4}O₂-supported platinum catalyst for low-temperature water–gas shift reaction, *ACS Omega*, 3 (2018) 3156–3163.
- [20] S.Y. Lee, E.W. Huang, W. Woo, C. Yoon, H. Chae, S.G. Yoon, Dynamic strain evolution around a crack tip under steady- and overloaded-fatigue conditions, *Metals (Basel)*, 5 (2015) 2109–2118.
- [21] G.C. Soares, M.C. Mendes Rodrigues, L. De Arruda Santos, Influence of temperature on mechanical properties, fracture morphology and strain hardening behavior of a 304 stainless steel, *Mater. Res.* 20 (2017) 141–151.
- [22] Z. Wu, Y. Huang, Characterization of a metastable austenitic stainless steel with severe plastic distortions, *Procedia Eng.* 99 (2015) 1323–1329.
- [23] G. Cios, T. Tokarski, A. Żywczak, R. Dziurka, M. Stępień, Gondek, M. Marciszko, B. Pawłowski, K. Wiczerzak, P. Bała, The investigation of strain-induced martensite reverse transformation in AISI 304 austenitic stainless steel, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 48 (2017) 4999–5008.
- [24] A.A. Ali, M. Madkour, F.A. Sagheer, M.I. Zaki, A.A. Nazeer, Low-Temperature catalytic CO oxidation over non-noble, efficient chromia in reduced graphene oxide and graphene oxide nanocomposites, *Catalysts*, (2020) 105.
- [25] L.M. Martínez T, O. Sanz, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, AISI 304 Austenitic stainless steels monoliths for catalytic applications, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 191–200.
- [26] D.M. Gómez, J.M. Gatica, J.C. Hernández-Garrido, G.A. Cifredo, M. Montes, O. Sanz, J.M. Rebled, H. Vidal, A novel CoOx/La-modified-CeO₂ formulation for powdered and washcoated onto cordierite honeycomb catalysts with application in VOCs oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 425–434.
- [27] C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire, Reactivity of Pt/Al₂O₃ and Pt-CeO₂/Al₂O₃

- catalysts for the oxidation of carbon monoxide by oxygen, *J. Catal.* 141 (1993) 1–8.
- [28] A. Jan, J. Shin, J. Ahn, S. Yang, J. Yoon, J.-W. Son, H. Kim, J.-H. Lee, H.-I. Ji, Promotion of Pt/CeO₂ catalyst by hydrogen treatment for low-temperature CO oxidation, *RCS Adv.* 9 (2019) 27002–27012.
- [29] F. Payri, A. Broatch, J.R. Serrano, P. Piqueras, Experimental-theoretical methodology for determination of inertial pressure drop distribution and pore structure properties in wall-flow diesel particulate filters (DPFs), *Energy*, 36 (2011) 6731–6744.
- [30] F.E. Tuler, Tesis Doctoral - Eliminación de contaminantes provenientes de motores diésel: desarrollo de sistemas estructurados para la conformación de filtros catalíticos, 2016.
- [31] F.E. Tuler, R. Portela, P. Ávila, J.P. Bortolozzi, E.E. Miró, V.G. Milt, Development of sepiolite/SiC porous catalytic filters for diesel soot abatement, *Microporous Mesoporous Mater.* 230 (2016) 11–19.
- [32] A.P. Jia, S.Y. Jiang, J.Q. Lu, M.F. Luo, Study of catalytic activity at the CuO-CeO₂ interface for CO oxidation, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 21605–21610.
- [33] Z. Mei, Y. Li, M. Fan, L. Zhao, J. Zhao, Effect of the interactions between Pt species and ceria on Pt/ceria catalysts for water gas shift: The XPS studies, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 293–302.
- [34] Y. Kuwahara, A. Fujibayashi, H. Uehara, K. Mori, H. Yamashita, Catalytic combustion of diesel soot over Fe and Ag-doped manganese oxides: Role of heteroatoms in the catalytic performances, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 1905–1914.
- [35] Y. Gao, X. Wu, S. Liu, D. Weng, R. Ran, MnO_x-CeO₂ mixed oxides for diesel soot oxidation: a review, *Catal. Surv. from Asia*, 22 (2018) 230–240.
- [36] S. Putla, M.H. Amin, B.M. Reddy, A. Nafady, K.A. Al Farhan, S.K. Bhargava, MnO_x nanoparticle-dispersed CeO₂ nanocubes: A remarkable heteronanostructured system with unusual structural characteristics and superior catalytic performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 16525–16535.
- [37] K. Jiráťová, F. Kovanda, J. Balabánová, P. Kšířová, Aluminum wire meshes coated with Co-Mn-Al and Co oxides as catalysts for deep ethanol oxidation, *Catal. Today*, (2017) 1–7.
- [38] L. Chen, G. Liu, N. Feng, J. Yu, J. Meng, F. Fang, P. Zhao, L. Wang, H. Wan, G. Guan, Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic soot combustion activity of MnO_x/wire-mesh monoliths, *Appl. Surf. Sci.* 467–468 (2019) 1088–1103.

Capítulo 4

MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS DE SIMPLE Y DOBLE LECHO



1. INTRODUCCIÓN

Como se mencionó en el **Capítulo 1**, el CeO₂ como promotor redox, tiene la capacidad de almacenar y liberar oxígeno, involucrando el par redox Ce⁴⁺ – Ce³⁺. El agregado de Pt a los cartuchos metálicos recubiertos con ceria mejoró el desempeño catalítico para la combustión simultánea del hollín y COVs, como se estudió en el capítulo anterior, debido a que el Pt oxida el NO a NO₂, quemando el hollín a menor temperatura. Por otro lado, se demostró que la presencia de cobalto puede mejorar la reducibilidad de los oxígenos superficiales de la ceria, lo que resulta en una mejora en la actividad catalítica para la oxidación de hollín. La elevada actividad de oxidación de NO y la alta capacidad de almacenamiento de NO₂ hacen que el catalizador de Co-Ce sea eficiente para la oxidación de hollín asistida por NO_x [1–7].

En este capítulo, los monolitos de mallas metálicas apiladas tipo m₃ se recubrieron con catalizadores de Pt, Co₃O₄ y CeO₂. Se utilizaron tolueno, *n*-hexano y acetato de etilo como moléculas modelo de COVs para incorporar el material particulado en los cartuchos monolíticos, con el fin de evaluar la eficiencia de los sistemas propuestos para la combustión simultánea de hollín diésel y compuestos COVs. Se estudiaron configuraciones de catalizadores de lecho simple y doble. El primer caso consistía en una estructura de 30 mallas apiladas, y en el último caso, se desarrolló un catalizador de oxidación diésel (DOC) de 10 mallas apiladas Pt,CeO₂ como pre-filtro, para oxidar eficazmente el NO a NO₂, ayudando de esta forma a regenerar el hollín acumulado en el filtro de partículas catalítico de Co,Ce-20m₃ (DPF) [8]. Además, se llevaron a cabo experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) con diferentes composiciones en la alimentación para comprender mejor el comportamiento catalítico de los sistemas desarrollados.

Los catalizadores estructurados y en polvo se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva por rayos X (EDX), difracción por rayos X (DRX), espectroscopia láser Raman (LRS), fisisorción de nitrógeno (BET), reducción a temperatura programada en atmósfera de CO (CO-TPR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). También se realizaron ensayos de pérdida de carga y de resistencia mecánica de la capa catalítica.

2. RECUBRIMIENTO CATALÍTICO DE LOS MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS

2.1. Caracterización

Se utilizaron las mallas metálicas de acero inoxidable AISI 304 tipo m_3 (**Tabla 1 – Capítulo 2**), con una luz de malla de $500\ \mu\text{m}$ y un diámetro de alambre de $250\ \mu\text{m}$ [9] para la construcción de monolitos de 10, 20 y 30 mm de altura.

Al igual que en los catalizadores conteniendo solo Ce (**Capítulo 3**), previo a la deposición del catalizador, se realizó un tratamiento térmico de los monolitos a $900\ ^\circ\text{C}$ con el fin de generar una capa rugosa compuesta de óxidos tipo espinela de Cr y Mn, que favorezca el posterior anclaje del catalizador al sustrato [10–12].

Posterior al tratamiento a $900\ ^\circ\text{C}$, los cartuchos se sumergieron en una suspensión compuesta por nanopartículas de CeO_2 y Co_3O_4 , con una relación molar Ce:Co = 1:1 (método de washcoating). Como se observa en la **Figura 1**, fueron necesarios de dos a tres ciclos de impregnación (inmersión, centrifugación, secado) para cargar 150 mg de CeO_2 (220 mg de catalizador total – $\text{CeO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$) en los monolitos de 20 y 30 mallas apiladas cuando se utilizó la suspensión de Co,Ce [8]. Sin embargo, cuando se empleó la suspensión de CeO_2 , se precisaron cuatro o cinco ciclos para cargar la misma cantidad teórica de CeO_2 (**Figura 3 - Capítulo 3**) [9]. Esto se debe a la incorporación de una mayor cantidad de nanopartículas (CeO_2 y Co_3O_4) a las fibras metálicas ($\approx 220\ \text{mg}$ totales).

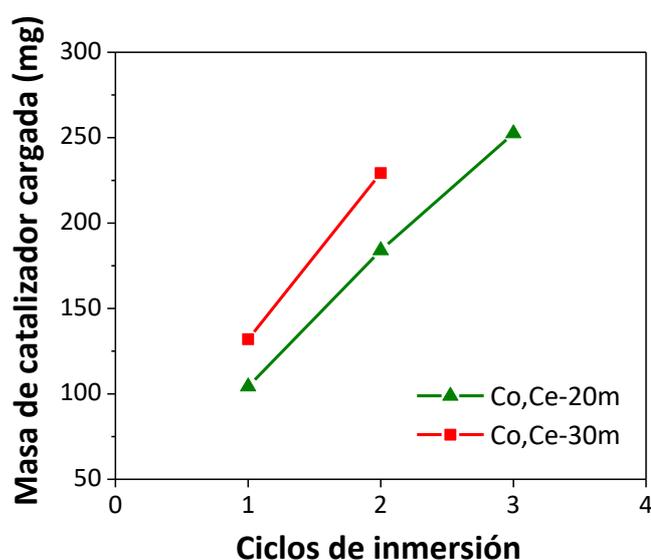


Figura 1. Masa de catalizador Co,Ce cargada en función de los ciclos de inmersión, en las estructuras de 20 y 30 mallas apiladas.

2.2. Morfología

La morfología de los catalizadores se estudió mediante SEM, como se muestra en la **Tabla 1**. Se analizaron las mallas superiores e intermedias de los cartuchos para estudiar la homogeneidad del recubrimiento a lo largo del monolito. Las imágenes obtenidas para la malla del monolito Co,Ce-30m muestran una película homogénea que cubre la malla metálica de acero inoxidable AISI 304, revelando la formación de agregados micrométricos de partículas de Co_3O_4 y CeO_2 . Con respecto al monolito Pt/Co,Ce, se puede observar que la capa de Pt/Co,Ce, que consiste en conglomerados de 1 – 10 μm , parece estar homogéneamente distribuida y bien adherida a la superficie metálica tanto en la malla superior como en la intermedia de la estructura 30m.

La **Tabla 1** también presenta imágenes obtenidas por mapeo de EDX de las zonas indicadas en las diferentes mallas de las estructuras Co,Ce y Pt/Co,Ce, que sugieren una distribución uniforme de los elementos a lo largo del soporte metálico y que el Pt está bien distribuido sobre la superficie de la malla. Adicionalmente, en la **Tabla 1** se muestran las relaciones atómicas de los componentes detectados en el análisis de mapeo por EDX. La relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Ce})$ es superior al valor teórico para todas las muestras (0,5), lo que indica un ligero enriquecimiento de cobalto en la región superficial. En cambio, la relación entre la capa de catalizador (Co + Ce) y los componentes de la malla metálica Fe, Cr y Mn es cercana a 0,5 para el monolito Co,Ce-30m, mientras que este valor es más alto para la estructura Pt/Co,Ce. Claramente, cuantos más recubrimientos tengan los sustratos metálicos, mayor será la relación $(\text{Co} + \text{Ce})/(\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Mn})$, como se observó anteriormente en el **Capítulo 3**. Además, la diferencia entre los valores de la malla superior y la malla intermedia indica diferentes espesores del recubrimiento catalítico a lo largo del monolito, aunque esta diferencia no influye en los resultados catalíticos (como se verá más adelante).

Tabla 1. Micrografías SEM e imágenes y relaciones atómicas obtenidas del mapeo por EDX de los monolitos catalíticos Co,Ce y Pt/Co,Ce.

Muestras		Co,Ce-30m		Pt/Co,Ce-30m	
		Primera malla	Malla intermedia	Primera malla	Malla intermedia
SEM	400x				
	5000x				
EDX	Fe				
	Cr				
	Mn				
	Co				
	Ce				
	Pt	--	--		
Relación atómica	$\frac{Co}{Co + Ce}$	0,64	0,79	0,63	0,62
	$\frac{Co + Ce}{Cr + Fe + Mn}$	0,32	0,5	1,49	0,79

2.3. Caracterización mediante DRX y Espectroscopia Raman

Con el objetivo de identificar las fases cristalinas presentes, se obtuvieron los patrones de DRX de los catalizadores en polvo Co,Ce-P y Pt/Co,Ce-P y estructurados Co,Ce-30m y Pt/Co,Ce-30m (**Figura 2**). Para el caso de los monolitos, se desarmaron los cartuchos para analizar las dos primeras mallas (mallas 2 y 3) y las dos mallas intermedias (mallas 15 y 16) (**Capítulo 2**). No obstante, en la **Figura 2** se muestran los difractogramas de una sola muestra por estructura, puesto que los resultados obtenidos fueron idénticos. En los difractogramas correspondientes a los polvos catalíticos (**Figura 2a**), en ambas muestras se detectaron las señales a $2\theta = 31,3^\circ$, $36,9^\circ$, $38,5^\circ$, $44,8^\circ$, $59,4^\circ$ y $65,3^\circ$, pertenecientes a las fases cristalinas Co_3O_4 de tipo espinela cúbica (JCPDS 42-1467) [13] y CeO_2 de tipo fluorita cúbica (JCPDS 34-394) a $2\theta = 28,6^\circ$, $33,1^\circ$, $47,6^\circ$, $56,4^\circ$, $59,2^\circ$, $69,5^\circ$, $76,8^\circ$ y $79,2^\circ$ (**Capítulo 3**) en ambas muestras. Cuando el catalizador se incorporó en el sustrato estructurado (**Figura 2b**), en los difractogramas aparecieron además de las señales del catalizador Co,Ce (no marcadas en la **Fig. 2b**), aquellas correspondientes al acero inoxidable AISI 304. Como se mencionó en el **Capítulo 3**, la estructura del acero inoxidable consiste en una mezcla de austenita (γ) y martensita (α'), como se indica en la **Figura 2b**. Las señales que se atribuyeron al Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , espinelas de manganeso-cromo ($\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{4-x}$) y FeCr_2O_4 corresponden a la capa de óxido generada luego del pretratamiento térmico a 900°C , como se observó en la **Tabla 1**. No se exhibieron picos de Pt en los patrones de DRX, posiblemente a causa de que el contenido de Pt es inferior al límite de detección de la técnica. El análisis del ancho de pico utilizando la ecuación de Scherrer (**Ecuación 2 – Capítulo 2**) indicó tamaños de cristalita de ceria y óxido de cobalto aproximados a 30 nm, tanto en los catalizadores en polvo como en los estructurados.

Los resultados de la caracterización estructural de los catalizadores en polvo por espectroscopia Raman se presentan en la **Figura 3**. Es posible observar las bandas correspondientes a CeO_2 (468 cm^{-1}) y Co_3O_4 (200 , 487 , 527 , 620 y 696 cm^{-1}) [14] en las muestras Co,Ce-P y Pt/Co,Ce-P. También se pueden visualizar las señales de CeO_2 y Co_3O_4 en las mallas superiores e intermedias de los monolitos Co,Ce-30m (**Figura 4a**) y Pt/Co,Ce-30m (**Figura 4b**), en acuerdo con la caracterización mediante DRX.

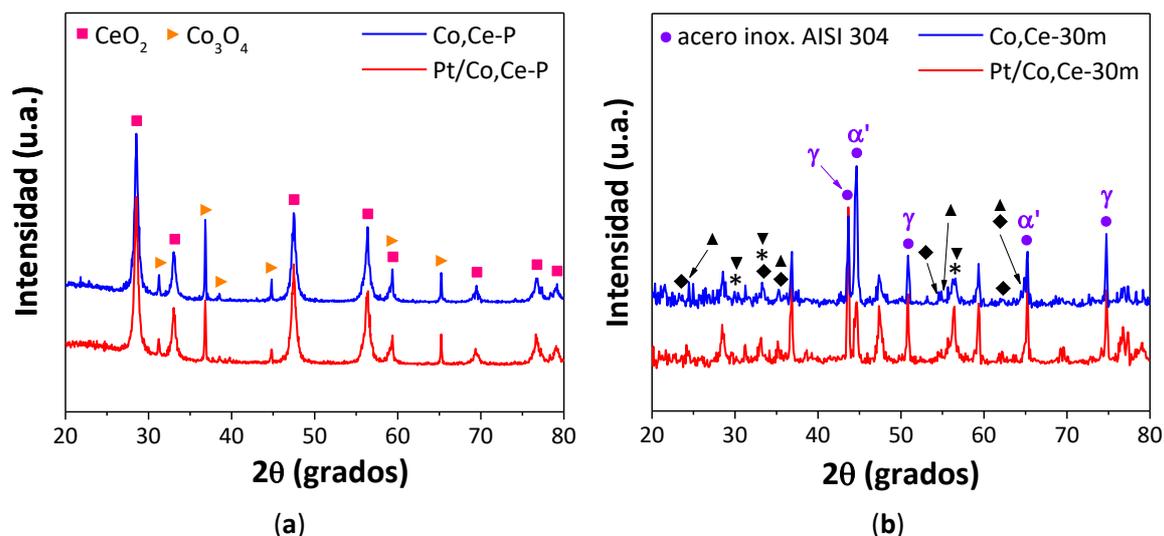


Figura 2. Difractogramas obtenidos de las muestras Co,Ce y Pt/Co,Ce (a) en polvo y (b) estructuradas. γ : austenita, α' : martensita, \blacktriangle : Cr_2O_3 , $*$: $\text{Mn}_{1+x}\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{4-x}$, \blacktriangledown : FeCr_2O_4 , \blacklozenge : Fe_2O_3 .

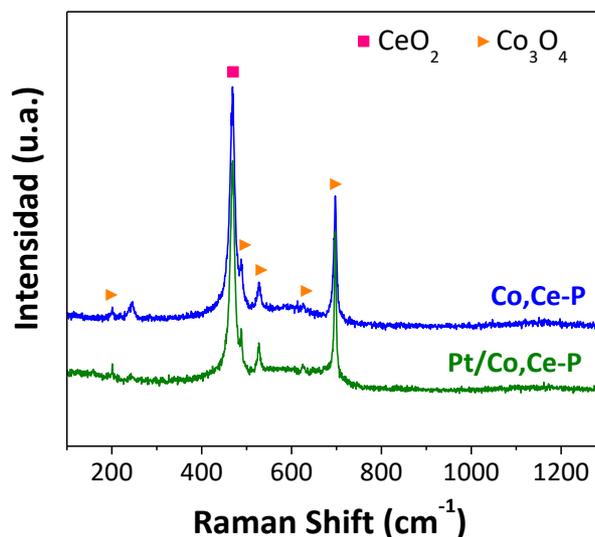


Figura 3. Espectros Raman obtenidos de las diferentes formulaciones de polvos catalíticos.

2.4. Propiedades texturales

Con respecto a las propiedades texturales, en la **Tabla 2** se muestran los valores de área superficial BET para los catalizadores en polvo y estructurados. Se pueden observar valores similares para los catalizadores en polvo Co,Ce-P y Pt/Co,Ce-P, alrededor de 40 m^2/g . Lo mismo ocurrió para las estructuras de mallas metálicas apiladas Co,Ce-30m y Pt/Co,Ce-30m, las cuales exhibieron un área superficial BET de 13 m^2/g aproximadamente. Esta disminución de la superficie específica cuando el catalizador en polvo se incorpora a los cartuchos metálicos se debe a adhesión de las partículas del

catalizador a las paredes de sustrato y a la cohesión entre las partículas para formar la película, teniendo en cuenta que en las zonas de contacto se pierde parte de la superficie de la partícula. Además, la migración de los componentes de la pared al cubrimiento va a modificar las características de las partículas. Esto también se observó en el **Capítulo 3** [9].

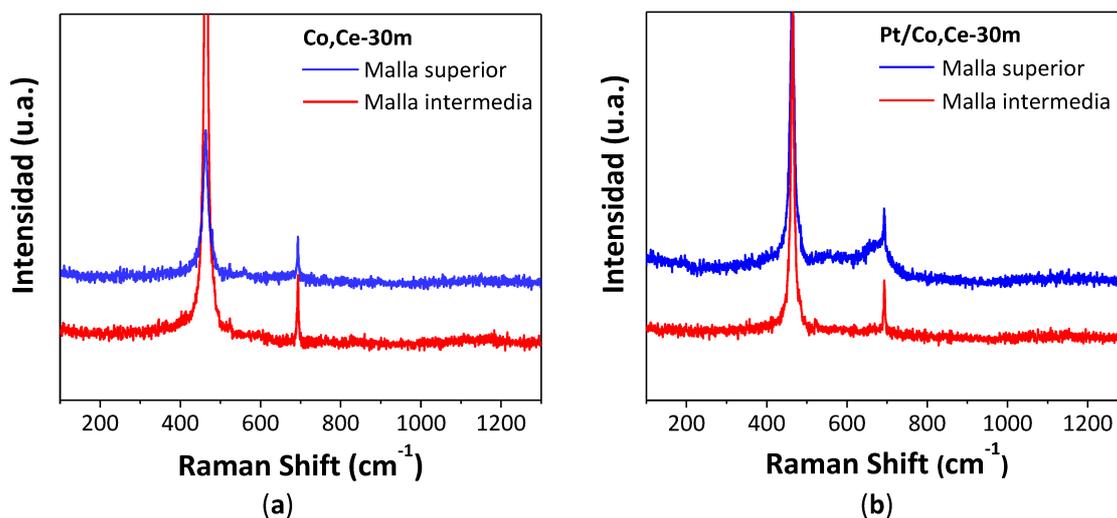


Figura 4. Espectros Raman obtenidos de las distintas mallas metálicas de los monolitos: (a) Co,Ce-30m y (b) Pt/Co,Ce-30m.

Tabla 2. Propiedades texturales de las diferentes muestras.

Muestras		Superficie BET (m ² /g)
Catalizador en polvo	Co,Ce-P	39,5
	Pt/Co,Ce-P	39,9
Catalizador estructurado	Co,Ce-30m	13,0
	Pt/Co,Ce-30m	13,6

2.5. Reducibilidad

Los perfiles obtenidos para las diferentes formulaciones en polvo Co,Ce y Pt/Co,Ce mediante la reducción a temperatura programada utilizando CO como agente reductor (CO-TPR) se muestran en la **Figura 5**. A modo de comparación, también figuran las curvas de CO-TPR de las muestras CeO₂-P y Pt,CeO₂-P (**Capítulo 3**). Para el caso de la muestra Co,Ce-P, se observa una señal intensa en el rango 300 – 600 °C consistente en dos picos solapados con máximos entre 350 y 500 °C y un hombro marcado a menor temperatura

(300 – 350 °C), infiriéndose además que la reducción continua a temperaturas mayores a 600 °C (reducción de la ceria volumétrica o masiva) [15]. La deconvolución de la señal indica un máximo a 445 °C, asociado a la reducción superficial del CeO_2 (**Capítulo 3**), y dos picos de reducción de óxido de cobalto a menores temperaturas: el primero a 345 °C, asociado con la reducción de Co^{3+} a Co^{2+} y el segundo a 400 °C, debido a la reducción de Co^{2+} a Co^0 . La señal ancha con el máximo a 465 °C correspondiente a la reducción de la ceria superficial ($\text{CeO}_2\text{-P}$) se desplazó a una temperatura algo más baja (445 °C) debido a la presencia de cobalto metálico. Los picos de reducción de la muestra Co,Ce-P se desplazan a temperaturas más bajas luego de la adición de Pt, de manera similar al cambio observado para la ceria. Además, la muestra Pt/Co,Ce-P presenta un pico de reducción a baja temperatura, con un máximo a 106 °C, al igual que la muestra $\text{Pt,CeO}_2\text{-P}$ (máximo a 120 °C), el cual puede atribuirse a la reducción de PtO_2 superficial. Al igual que en los ensayos con los catalizadores sin cobalto, aquí también se observó visualmente alguna formación de carbón debido a la reacción de Boudouard. Así pues, la adición de óxido de cobalto a la ceria resultó en un incremento en la reducibilidad, por mejorar la accesibilidad del CO a la ceria por adsorción del CO en el cobalto metálico (Co^0). Además, la presencia de Pt mejoró sustancialmente este resultado.

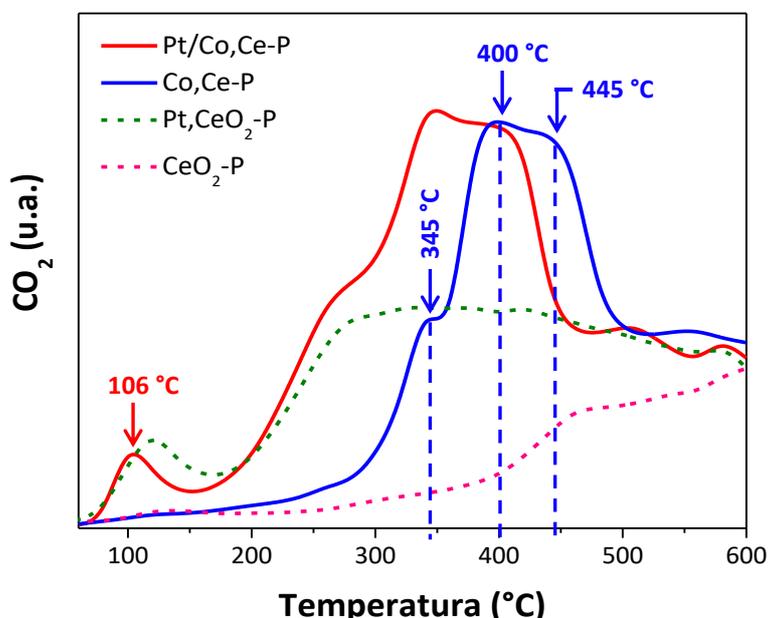
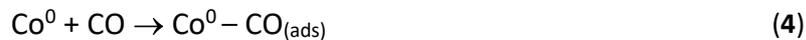
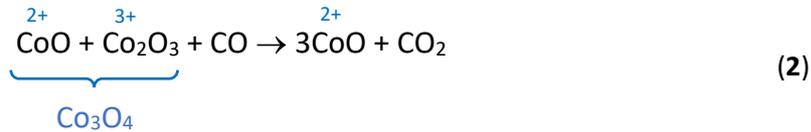


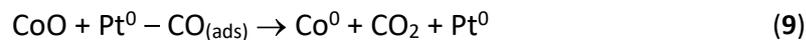
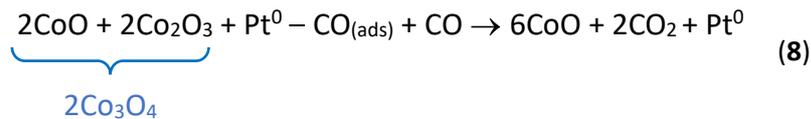
Figura 5. Reducibilidad de los catalizadores: experimentos CO-TPR de los catalizadores en polvo.

A continuación, se presentan las reacciones posibles durante la reducción de los catalizadores con Co y Ce, junto con las etapas de adsorción.

Reacciones posibles:



Igualmente, el Pt actuaría como el Co⁰, favoreciendo la reducción de la ceria con el CO:



2.6. Estabilidad de la capa catalítica

La adherencia de los recubrimientos catalíticos se evaluó utilizando el método de ultrasonido descrito en el **Capítulo 2**. Los monolitos recubiertos de Co,Ce y Pt/Co,Ce se sumergieron en acetona durante 4 h, mostrando ambas muestras una elevada retención de la capa catalítica, 78% para Co,Ce-30m y 87% para Pt/Co,Ce-30m (**Figura 6**). La incorporación de Pt seguida de una segunda calcinación a 600 °C aumentó la retención del recubrimiento catalítico, como se puede observar en la **Figura 6**. Para evaluar si este

efecto se debía a la incorporación de Pt o a la segunda etapa de calcinación, se realizó una segunda calcinación a 600 °C del monolito Co,Ce-30m y se llevó a cabo la prueba de estabilidad sobre este catalizador estructurado (muestra Co,Ce-30m*). La curva mostrada en la Fig. 6 indica que la estabilidad de la capa catalítica de la muestra calcinada dos veces es menor, por lo que este efecto estaría probablemente asociado a la incorporación del precursor de Pt [9].

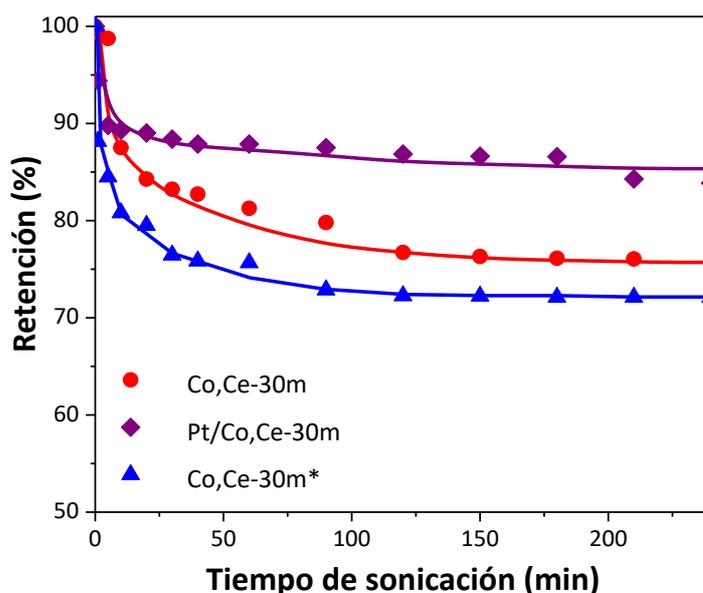


Figura 6. Ensayos de adherencia realizados en los monolitos de Co,Ce y Pt/Co,Ce. También se incluye la curva correspondiente a Co,Ce-30m calcinado dos veces a 600 °C (Co,Ce-30m*).

3. PÉRDIDA DE CARGA

En la Figura 7 se muestran los ensayos de caída de presión de los monolitos de mallas metálicas apiladas a diferentes velocidades de aire. Se obtuvieron líneas rectas al graficar $\Delta P/Q$ vs. Q , según el modelo propuesto por Payri et al. para filtros de partículas diésel (DPF) [16], descrito anteriormente (Ecuación 1 – Capítulo 3). Se puede observar que la caída de presión aumenta cuando las mallas se recubren con el catalizador Co,Ce, debido a la disminución del área de flujo. El agregado del metal noble prácticamente no influye en la permeabilidad de las estructuras Co,Ce.

A modo de comparación, en la Tabla 3 se exhiben los parámetros de la ecuación de Payri obtenidos para los monolitos 30m (= 30m³ del Capítulo 3), Pt,CeO₂-30m (= Pt,CeO₂-

30m₃, valores extraídos de la **Tabla 4 – Capítulo 3**), Co,Ce-30m y Pt/Co,Ce-30m. Se puede observar que los valores del parámetro “b” son parecidos para las estructuras Co,Ce-30m y Pt/Co,Ce-30m, y estos dos mayores que el de la estructura Pt,CeO₂-30m. Esto último indica una permeabilidad ligeramente menor de las estructuras con Co,Ce debido a la mayor cantidad de catalizador depositada sobre las fibras metálicas (≈ 220 mg), arriba mencionado. El parámetro “a” es similar para las tres estructuras catalíticas.

Los valores de *Q* obtenidos para ambos catalizadores estructurados Co,Ce-30m y Pt/Co,Ce-m evidencian la elevada permeabilidad de las estructuras de mallas metálicas y su potencial aplicabilidad en sistemas reales.

Tabla 3. Valores *a* y *b* de la ecuación de Payri obtenidos para las distintas estructuras monolíticas.

Parámetros ec. de Payri	30m*	Pt,CeO ₂ -30m*	Co,Ce-30m	Pt/Co,Ce-30m
<i>a</i>	0,009	0,016	0,016	0,020
<i>b</i>	7.10 ⁻⁸	7.10 ⁻⁸	1,1.10 ⁻⁷	1,3.10 ⁻⁷

* Valores extraídos de la **Tabla 4 – Capítulo 3**.

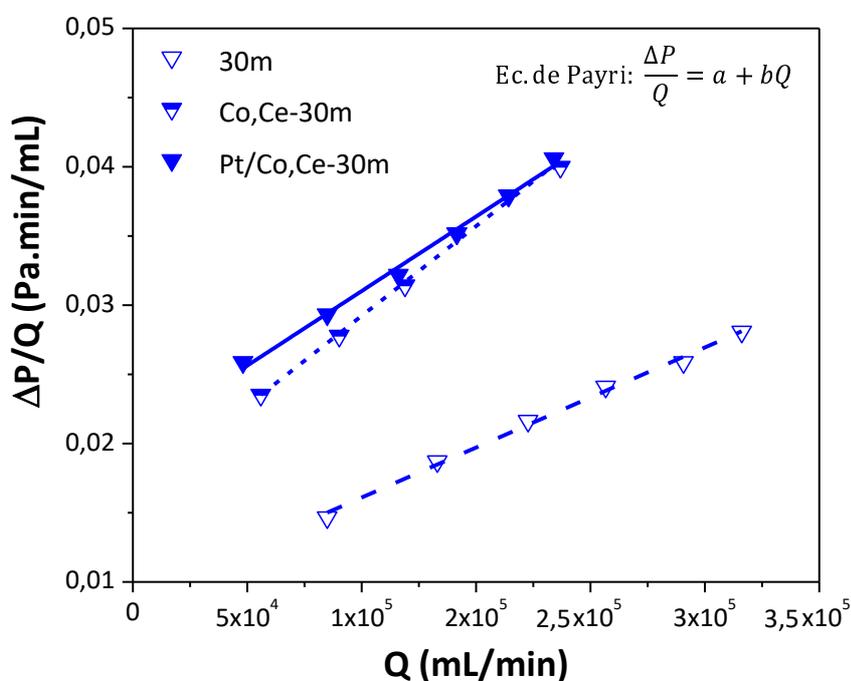


Figura 7. Caída de presión de los monolitos de mallas metálicas: Efecto de la carga de catalizador.

4. ESTUDIOS DE DESORCIÓN Y COMBUSTIÓN DE COVS Y HOLLÍN SOBRE LOS CATALIZADORES CON COBALTO Y CERIO

Por otro lado, se realizaron análisis de termogravimetría (TGA) de la muestra Co,Ce-P en contacto íntimo con el hollín, donde se incorporaron dos diferentes COVs, *n*-hexano y tolueno, con el fin de analizar los procesos de desorción, evaporación y combustión. Para ello, se utilizaron dos métodos (**Capítulo 2**): (1) calentamiento en aire desde 25 °C a 600 °C (10 °C/min), luego se mantuvo en 600 °C durante 10 min; y (2) calentamiento desde 25 °C a 600 °C, se mantuvo en 600 °C por 10 min y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Este calentamiento – enfriamiento primero se realizó en atmósfera de N₂ y luego en atmósfera de aire.

La **Figura 8** muestra los perfiles obtenidos con el *método 1*, cuando se incorporó el COV *n*-hexano (**Fig. 8a**) y tolueno (**Fig. 8b**). En la **Figura 8a** se puede observar en primer lugar, una caída abrupta de la masa antes de los 60 °C, lo cual puede atribuirse a la evaporación de agua y *n*-hexano. En segundo lugar, se observa una leve pérdida de masa entre 350 y 600 °C correspondiente a la combustión del hollín en atmósfera de aire (**inset Fig. 8a**). La **Figura 8b** muestra un comportamiento similar cuando se agregó tolueno, aunque en este caso los procesos de evaporación se completan a una temperatura un poco mayor (~ 100 °C).

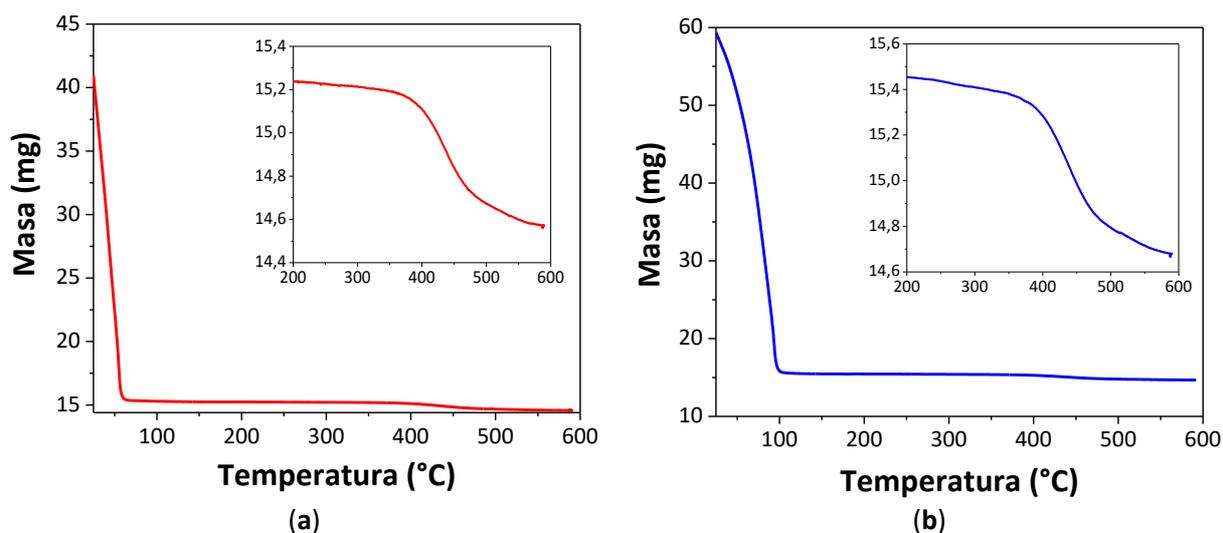


Figura 8. Análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra Co,Ce-P + hollín en contacto íntimo, con el agregado del solvente (a) *n*-hexano y (b) tolueno. El inset presente en cada figura muestra una ampliación de la pérdida de masa entre 350 y 600 °C.

En la **Figura 9** se exhiben los perfiles de TGA obtenidos con el *método 2*, cuando se adicionaron los solventes *n*-hexano (**Fig. 9a**) y tolueno (**Fig. 9b**) a la muestra Co,Ce-P en contacto íntimo con hollín. Analizando la **Figura 9a**, durante el calentamiento en N₂ se pueden observar dos zonas de caída de la masa: una a T < 200 °C, correspondiente a la desorción – evaporación del *n*-hexano, y la otra a mayor temperatura (300 – 600 °C). Esta última zona indica que el hollín se quema parcialmente en ausencia de O₂(g), terminándose de quemar en presencia de O₂(g), como se muestra en la zona sombreada de celeste en la **Fig. 9a** [17]. Además, debe tenerse en cuenta que la zona de pérdida de masa de mayor temperatura en N₂ podría incluir el quemado de *n*-hexano no evaporado.

Un comportamiento similar puede observarse en la **Figura 9b** para la muestra con tolueno.

En ambos casos, en ausencia de O₂(g), el quemado del COV y del hollín ocurriría debido al oxígeno del catalizador.

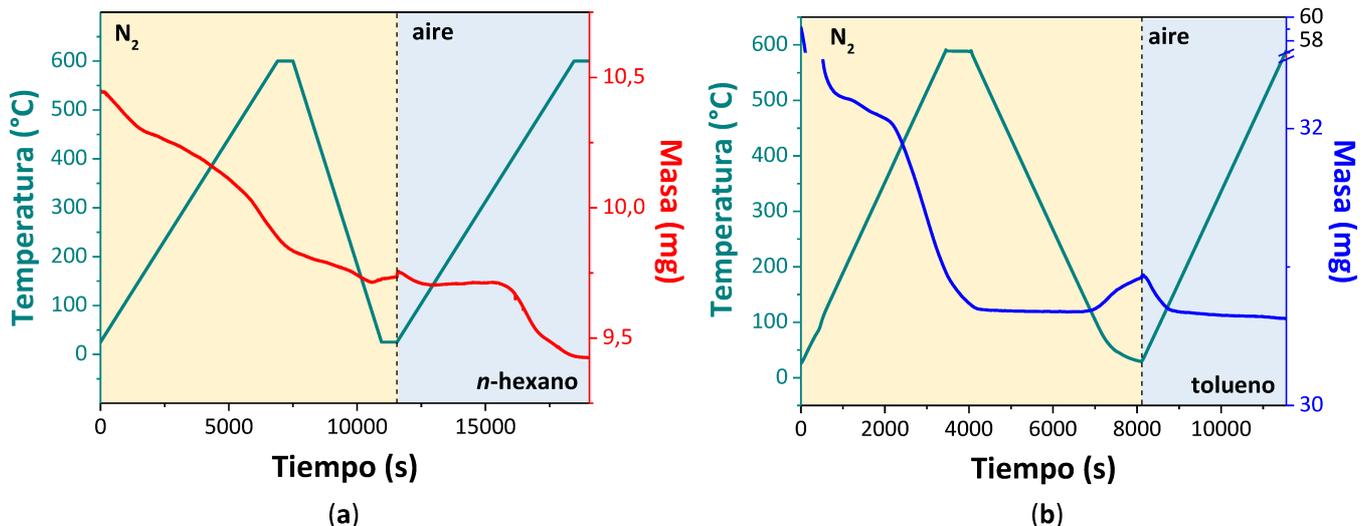


Figura 9. Curvas de TGA de la muestra Co,Ce-P en contacto íntimo con hollín, con el agregado del COV (a) *n*-hexano y (b) tolueno en atmósfera de N₂ y luego en aire.

A modo de complementar los resultados obtenidos de los análisis de TGA, se realizaron experimentos de DSC, como se presenta en la **Figura 10**. Se evaluó el mismo catalizador Co,Ce-P en contacto íntimo con hollín con el agregado de los solventes *n*-hexano y tolueno en atmósfera de aire (*método 1*). También se estudió el catalizador + hollín en presencia del acetato de etilo. La **Figura 10a** muestra el perfil obtenido para el catalizador Co,Ce-P en contacto íntimo con el material particulado (sin COV). Se puede

observar una fuerte señal exotérmica a 465 °C correspondiente a la reacción de combustión del hollín, y otra más débil a 251 °C, que podría ser a causa de la oxidación de los hidrocarburos adsorbidos en las partículas de hollín diésel y/o a una pequeña fracción de hollín más fácil de quemar (fracción orgánica soluble, SOF). Cuando se incorporaron los diferentes COVs, los perfiles presentan picos endotérmicos y exotérmicos. Para el caso del *n*-hexano (**Fig. 10b**), aparece un pico endotérmico a 68,8 °C debido a la desorción del solvente (temperatura de evaporación del *n*-hexano = 69 °C) y uno exotérmico a 456 °C correspondiente a la combustión de hollín, acorde con los resultados de TGA (**Figuras 8a y 9a**). Aquí no se llega a observar la pequeña señal exotérmica a 250 – 300 °C, debido a la combustión de HC adsorbidos o SOF. Cuando se incorporó tolueno en la muestra (**Fig. 10c**), aparece una señal endotérmica a 111 °C perteneciente a la desorción – evaporación del COV, una señal pequeña, ancha exotérmica a 300 °C que podría indicar la combustión del tolueno no evaporado y/o HC adsorbidos (o SOF), y el pico a 456 °C que corresponde a la combustión del hollín, en concordancia con perfiles de TGA (**Figuras 8b y 9b**). Con respecto al perfil obtenido cuando se incorporó el acetato de etilo (**Fig. 10d**), el pico endotérmico a 59,7 °C se podría atribuir a la desorción del solvente débilmente adsorbido fuera de los poros del catalizador y a la descomposición parcial del acetato de etilo en presencia de agua para dar etanol y ácido acético [18] (reacción endotérmica, con una entalpía de reacción $\Delta H_R = 152,35 \text{ kJ/mol}$ [19]). El pico exotérmico a baja temperatura (76 °C), muy probablemente está asociado a la mezcla a nivel molecular del etanol – H₂O, que libera energía debido a la formación de puentes hidrógenos entre las moléculas de etanol y agua (lo cual no ocurre en los casos antes analizados, ya que el hexano y tolueno se queman completamente pasando a CO₂). El pico exotérmico en la zona 250 – 300 °C está asociado a la combustión catalítica del acetato de etilo retenido en los poros del catalizador [20], junto con el quemado de HC adsorbidos o SOF.

Por consiguiente, cuando se incorpora el hollín y COV mediante una suspensión, ocurren tres procesos: la desorción – evaporación del COV, combustión catalítica del COV y combustión catalítica del hollín, justificando de esta manera lo dicho en el **Capítulo 3**.

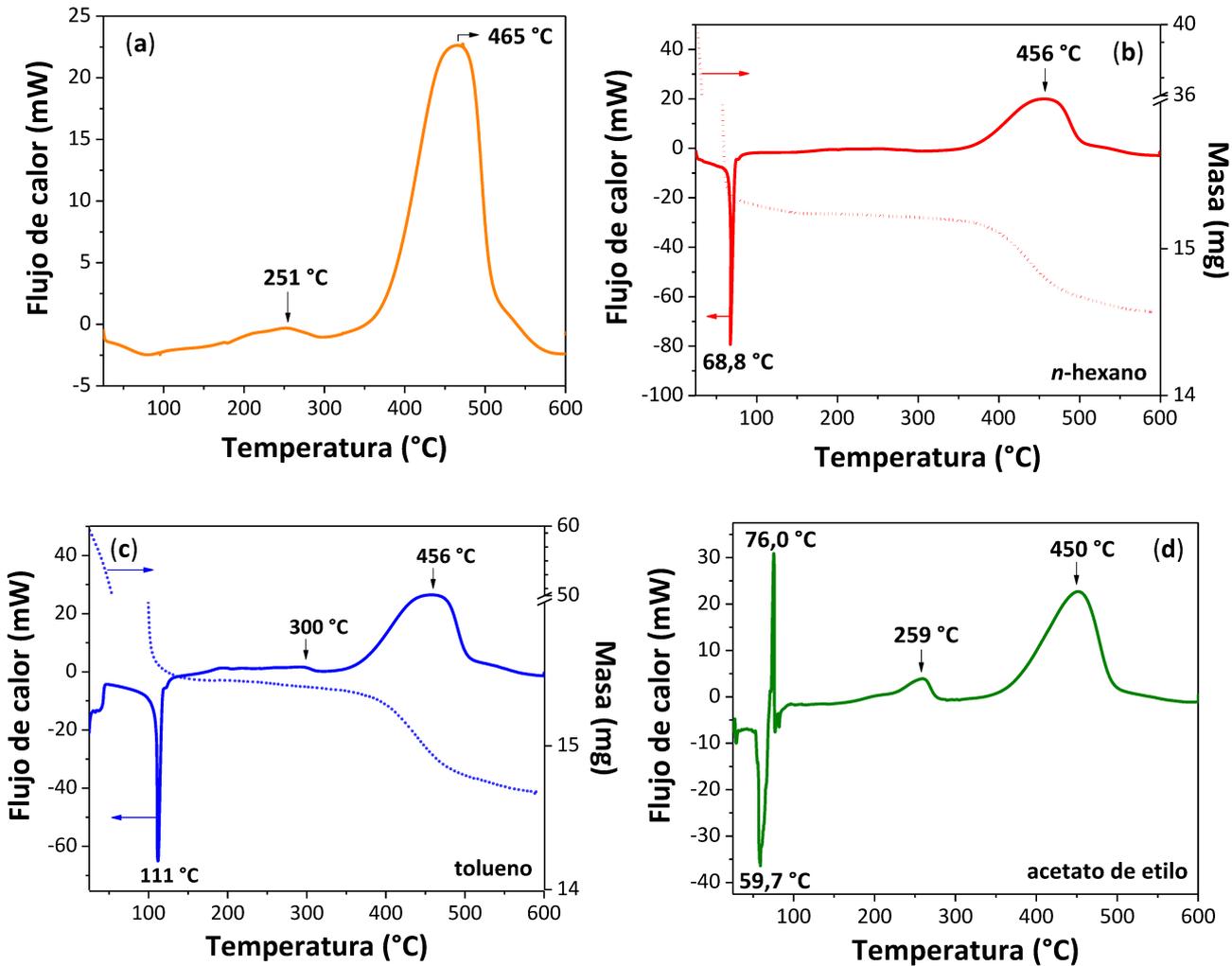


Figura 10. Perfiles de DSC de Co,Ce-P + hollín en contacto íntimo en atmósfera de aire: (a) sin COV, (b) en presencia de *n*-hexano, (c) tolueno y (d) acetato de etilo. Las líneas de puntos en (b) y (c) representan los perfiles de TGA del *n*-hexano y tolueno de la Fig. 8.

5. DESEMPEÑO CATALÍTICO DE LOS MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS: SIMPLE Y DOBLE LECHO

El desempeño de estos catalizadores se evaluó bajo dos arreglos diferentes: la configuración de lecho simple, que consistía en un monolito catalítico de 30 mallas apiladas cargado con hollín + COV (*n*-hexano, acetato de etilo o tolueno), y la configuración de lecho doble, que consistía en un pre-filtro catalítico (Pt,CeO₂-10m) ubicado aguas arriba del monolito Co,Ce-20m, este último previamente sumergido en la suspensión de hollín (es decir, cargado con hollín + COV). Se realizaron experimentos de

oxidación a temperatura programada (TPO) con una alimentación al reactor compuesta por una mezcla de NO (0,1% o 0%) y O₂, balance de He (**Capítulo 2**).

Adicionalmente, se realizaron experimentos de TPO con los monolitos de lecho simple Pt/Co,Ce-30m y Co,Ce-30m, y de lecho doble Pt,CeO₂-10m + Co,Ce-20m bajo diferentes atmósferas de reacción, como se detalló en el **Capítulo 2**.

5.1. Eliminación simultánea de COVs y hollín: monolitos de lecho simple

La **Figura 11** muestra una comparación del desempeño catalítico de los monolitos de CeO₂ (**Capítulo 3**), Co,Ce y Pt/Co,Ce de lecho simple, en presencia y ausencia de NO en la alimentación. En la **Fig. 11a** se pueden observar claramente dos máximos, el primero entre 200 – 300 °C, correspondiente a la combustión del COV y el segundo a 300 – 500 °C, perteneciente a la combustión de hollín. El monolito que sólo contiene CeO₂ (CeO₂-30m) quema el hollín con un máximo a 450 °C en el perfil de TPO. La adición de cobalto desplaza este máximo a temperaturas más bajas (400 – 430 °C). Los catalizadores estructurados de Co,Ce y Pt/Co,Ce presentan perfiles similares: la adición de 1% p/p de Pt no cambia significativamente la temperatura de máxima velocidad de combustión del hollín de los monolitos de Co,Ce-30m. Sin embargo, la presencia de Pt provoca la aparición de un hombro a temperaturas más bajas en el pico de combustión del hollín, ya que favorece la formación de NO₂, como se explicará más adelante.

En el caso donde no se agregó NO en la alimentación al reactor (**Figura 11b**), la máxima velocidad de combustión de hollín ocurre a 500 °C (T_M) para los monolitos CeO₂-30m. La adición de Co (o Pt y Co) desplaza este pico de combustión de hollín hacia la derecha (gráfico superior de la **Fig. 11b**) cuando el NO está ausente (**Tabla 4**, que se describe a continuación en la **Sección 5.2**). Esto es, el agregado de cobalto (o Pt y Co) a los catalizadores estructurados con ceria limitaría la capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno de la ceria al ubicarse el elemento de transición preferentemente en las capas más externas del cubrimiento catalítico, como se observa en la **Figura 12**. La ceria provee sitios activos superficiales a través del almacenamiento y transporte de oxígeno durante los ciclos redox que involucran las especies Ce⁴⁺ a Ce³⁺. Este ciclo de almacenamiento y liberación puede ser promovido mediante dopado con metales de transición tales como cobalto, favoreciendo la velocidad de oxidación de hollín [6].

Cuando se incorpora cobalto en los catalizadores, la relación Ce-Co nominal es 1:1, por lo cual si bien el Co promovería este ciclo de almacenamiento – liberación de oxígeno de la ceria, podría ocurrir que exista un enriquecimiento superficial de cobalto, el cual limitaría o impediría estas propiedades del CeO₂. Esto va en línea con los resultados obtenidos por EDX, donde se observó un enriquecimiento de Co. De lo anteriormente dicho y observado por EDX, parecería haber un enriquecimiento de Co en la película catalítica. Esto podría estar en parte asociado a que el agregado de Co y Ce es equimolecular y que el Ce se incorpora a partir de componentes con distintos tamaños de partículas, donde las más pequeñas se acomodarían en las capas más internas del coating.

Cuando se utiliza acetato de etilo o tolueno para incorporar hollín, estos picos se desplazan a temperaturas más bajas, según los valores de tensión superficial de los solventes (18,4; 23,9 y 28,5 Nm⁻¹ para *n*-hexano, acetato de etilo o tolueno, respectivamente), que favorecen el contacto hollín-catalizador.

En el capítulo anterior se realizaron experimentos de flujo utilizando acetato de etilo como compuesto modelo de COV. Se encontró que el 50% de la conversión del acetato de etilo se produjo a una temperatura similar a la que se logra la máxima velocidad de oxidación del COV en el experimento de TPO (aproximadamente 260 °C) y que la conversión total se obtuvo a 360 °C. Sanz et al. observaron lo mismo para el tolueno [21]. Así, en un sistema de trabajo real (salida del caño de escape de un motor diésel) en el que la temperatura está entre 350 y 450 °C, la conversión de COVs será total.

Puede observarse además que la posición de los picos de quemado de COVs no se modifican en ausencia de NO en la corriente de alimentación.

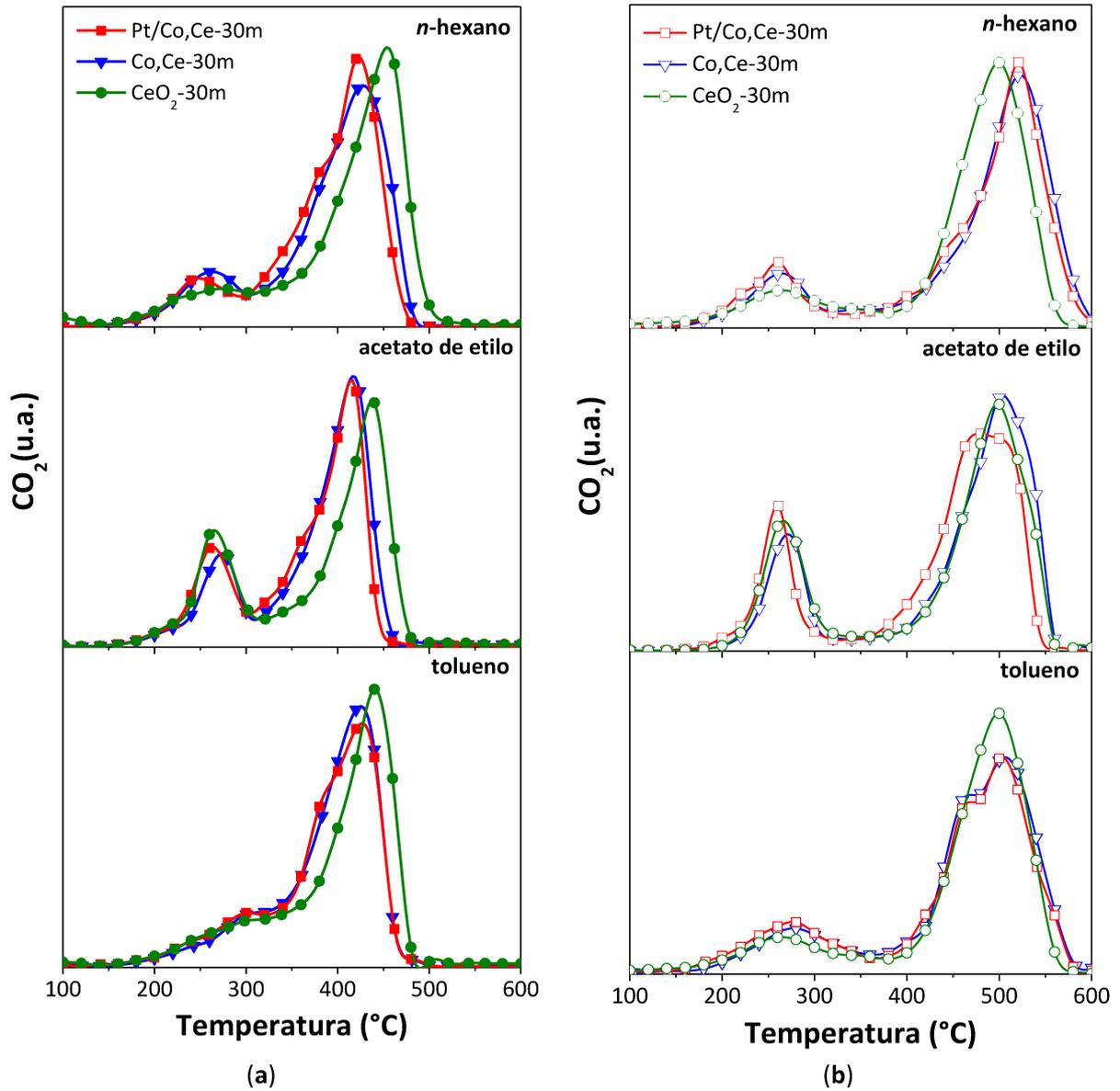


Figura 11. Curvas de oxidación a temperatura programada (TPO) para la combustión simultánea de hollín y COV (*n*-hexano, acetato de etilo y tolueno). Alimentación al reactor: (a) O₂ y NO (He) y (b) O₂ (He).

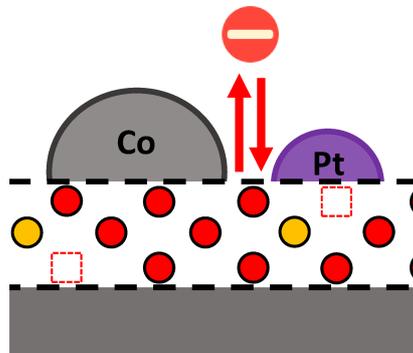


Figura 12. La presencia de partículas de Co y Pt en las capas más externas de catalizador limitaría la capacidad de almacenamiento-liberación de oxígeno de la ceria.

Además, se realizaron ensayos de TPO con un monolito de lecho simple sin catalizador, y los resultados se muestran en la **Figura 13**. Se puede observar claramente que la contribución de los cartuchos a la combustión de hollín y COVs es insignificante. La pequeña evolución de CO₂ observada a bajas temperaturas podría indicar que la mayoría de los COVs se desorben sin reacción. Además, se hace evidente un pico agudo a aproximadamente 550 °C, que corresponde a la combustión no catalítica del hollín.

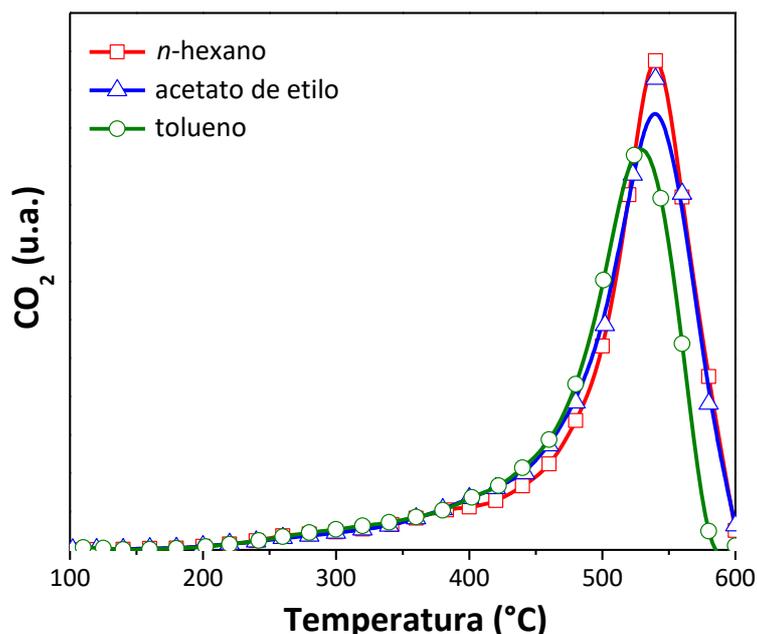


Figura 13. Blancos de experimentos de TPO. Combustión simultánea de hollín y COVs del monolito 30m sin catalizador. Alimentación al reactor: NO (0,1%) y O₂ (18%) en He.

Por otro lado, se llevaron a cabo experimentos de TPO bajo diferentes atmósferas de reacción con el catalizador Pt/Co,Ce-30m de lecho simple, sumergiendo la estructura en una suspensión de *n*-hexano y hollín (**Capítulo 2**). Brevemente, los experimentos consistieron en:

(i): calentamiento de temperatura ambiente a 600 °C (10 °C/min) en atmósfera de He, enfriado a temperatura ambiente (He), y luego nuevo ensayo catalítico incorporando NO y O₂ (balance de He) en la corriente de alimentación.

(ii): calentamiento de temperatura ambiente a 600 °C (10 °C/min); alimentación al reactor: NO (He).

(iii): calentamiento de temperatura ambiente a 400 °C (10 °C/min) en He, se mantiene 15 min a 400 °C en He y luego se incorporan O₂ y NO en la alimentación (medida isotérmica).

Los resultados del experimento (i) se muestran en la **Figura 14**. Se puede observar que una pequeña cantidad de hollín comienza a quemarse bajo la atmósfera de He (**Fig. 14a**), luego se quema por completo cuando se introducen O₂ y NO en la alimentación (T_M = 430 °C) (**Fig. 14b**). Ciertamente, la temperatura de máxima de combustión de hollín es la misma que se mostró anteriormente en la **Figura 11a**, donde el hollín se quema primero con el oxígeno de red, que luego se reemplaza con el oxígeno de la fase gaseosa. Como se mostrara en la **Fig. 9** (TGA, método 2), en atmósfera de N₂(g) y ausencia de O₂(g), el hollín se comienza a quemar y la combustión se completa en presencia de O₂(g). En el caso de las experiencias de TGA/DSC, los valores de T_M son ligeramente mayores a los observados por TPO, debido a la ausencia de NO (como se discutirá más adelante). La disponibilidad del oxígeno de red fue confirmada por CO-TPR, presentado en la **Fig. 5**.

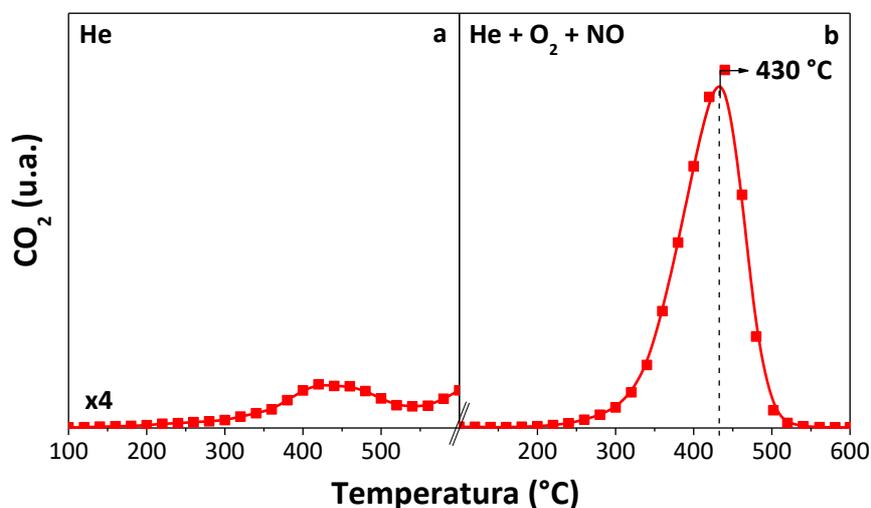


Figura 14. Actividad catalítica del monolito Pt/Co,Ce-30m obtenida del experimento (i): (a) calentamiento a 600 °C en atmósfera de He y (b) TPO luego de (a), introduciendo en la alimentación NO (0,1%) y O₂ (18%), previo enfriamiento en He.

En la **Figura 15** se muestra el resultado del experimento (ii), donde el perfil obtenido muestra un pico con un máximo a 440 °C, con un hombro a 380 °C, en acuerdo con la **Fig. 11a** (gráfico superior, Pt/Co,Ce-30m). Sin embargo, aquí se muestra claramente que el hollín sólo se quema parcialmente en ausencia de oxígeno gaseoso, lo que corrobora el mecanismo redox de la reacción de oxidación catalítica del hollín (**Figura 16**). El

hombro a 380 °C podría estar asociado al quemado de *n*-hexano asistido por el oxígeno del catalizador. En realidad, tanto el NO₂ como los nitratos pueden oxidar las partículas de hollín: probablemente el NO reaccionando con el oxígeno de red para formar nitratos superficiales genere NO₂ gaseoso, lo que explicaría estos resultados.

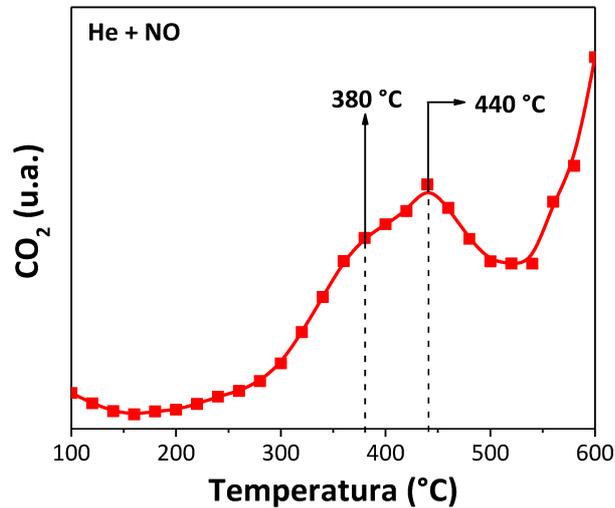


Figura 15. Actividad catalítica del monolito Pt/Co,Ce-30m obtenida luego del experimento (ii). Alimentación al reactor: NO (0,1%) en He.

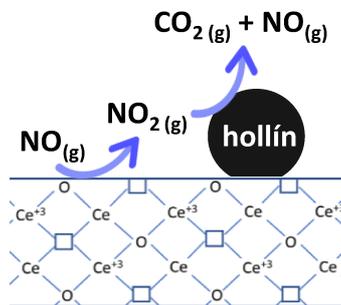


Figura 16. Mecanismo redox de la oxidación catalítica del hollín.

En la **Figura 17** se muestran los resultados obtenidos a partir del experimento (iii). Se puede observar que la primera parte es análoga a la **Figura 14a**, donde la combustión del hollín comienza con el oxígeno de red del catalizador. Cuando se agrega NO + O₂ a 400 °C, el hollín se quema por completo después de 130 minutos, lo que potencia el uso del catalizador estructurado de Pt/Co,Ce para el tratamiento de contaminantes provenientes de los motores diésel, ya que, de hecho, el NO y el O₂ siempre están presentes.

5.2. Configuración de doble lecho: DOC + DPF

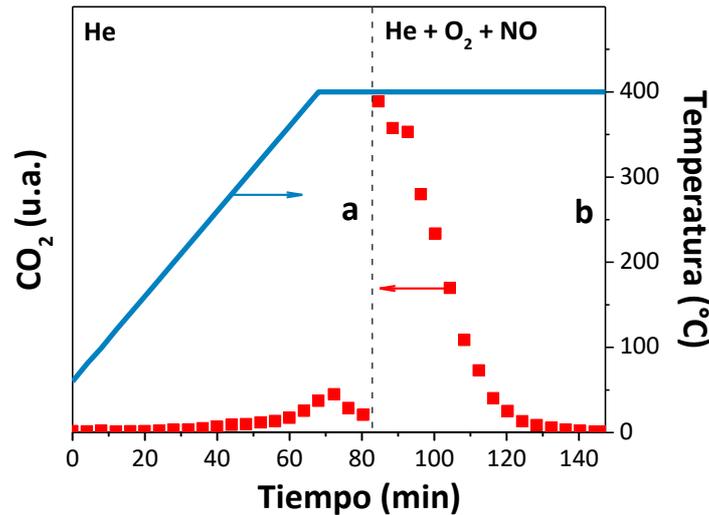


Figura 17. Combustión isotérmica de hollín a 400 °C del monolito de Pt/Co,Ce-30m: (a) calentamiento a 400 °C en corriente de He y (b) adición de NO (0,1%) + O₂ (18%) (He) a 400 °C.

Los experimentos catalíticos también se llevaron a cabo con una configuración del catalizador de doble lecho. Para ello, se apilaron dos monolitos de mallas metálicas en el reactor tubular: un monolito de Pt,CeO₂-10m como pre-filtro y un monolito de Co,Ce-20m como filtro, el último cargado previamente con hollín y COV. La longitud total del lecho se mantuvo en 30 mm. A modo de comparación, la **Figura 18** muestra las curvas de TPO obtenidas con las dos configuraciones de lecho diferentes, en presencia y ausencia de NO en la alimentación. Se observa en la **Fig. 18a** que el quemado del COV (*n*-hexano, acetato de etilo o tolueno) ocurre a la misma temperatura para las configuraciones simple y doble del catalizador, mientras que la combustión de hollín tiene lugar a temperaturas más bajas para el sistema catalítico de doble lecho (≈ 400 °C) que para la estructura de lecho simple de Pt/Co,Ce (ver **Fig. 11a** y **Tabla 4**). El alto rendimiento catalítico de la configuración de doble lecho se podría atribuir a la transformación de NO en NO₂ en el pre-filtro catalizador de oxidación diésel Pt,CeO₂ (DOC), donde el NO₂ generado oxida el hollín depositado en el filtro Co,Ce y, por lo tanto, promueve su regeneración pasiva. En la **Figura 18b** se muestra la combustión simultánea de hollín y COVs cuando se alimenta sólo O₂ diluido en He al reactor para ambos arreglos de lecho. Se puede observar que el quemado de hollín tiene lugar a una temperatura similar tanto para el catalizador de lecho simple como el doble lecho (**Tabla 4**). Como se esperaba, la configuración de doble lecho beneficia a la combustión de hollín en presencia de NO, que es el caso de los escapes de los motores diésel.

Teniendo en cuenta las **Figuras 11b** y **18b**, se puede observar que siempre que se incorpora el hollín a partir del *n*-hexano, las curvas para los sistemas Co,Ce aparecen a mayor temperatura que las correspondientes a acetato de etilo y tolueno. Esto podría deberse a una cuestión de tensión superficial, y por lo tanto del contacto que se genera entre el hollín y el catalizador al incorporar el material particulado a partir de los diferentes solventes (COVs). Por ejemplo, en el caso del acetato de etilo, tanto en la **Fig. 11b** como en la **Fig. 17b** las curvas se corren hacia la izquierda. Esto podría estar asociado al pico de descomposición exotérmico observado por DSC (**Fig. 10d**), correspondiente a la descomposición del acetato de etilo.

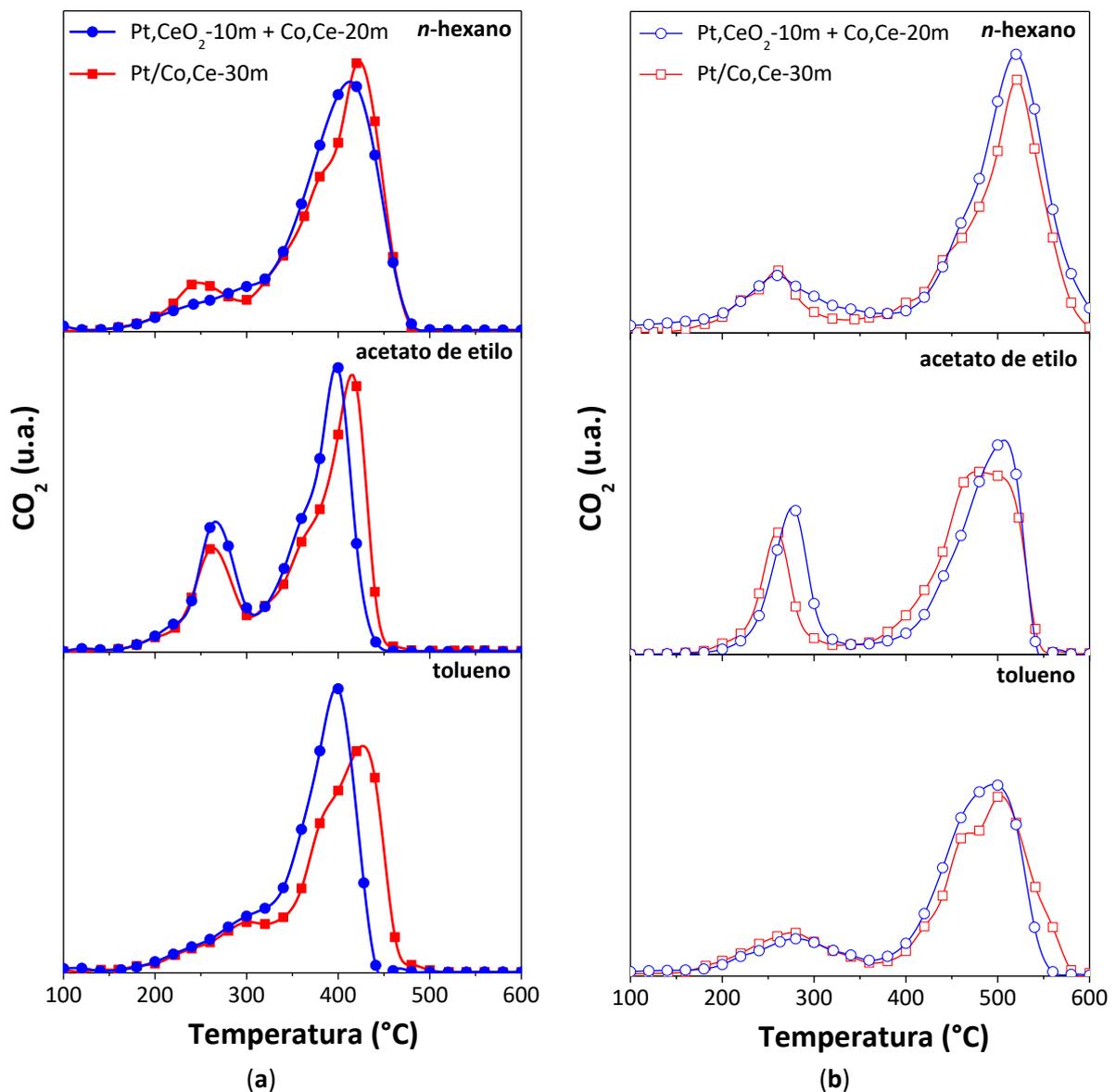
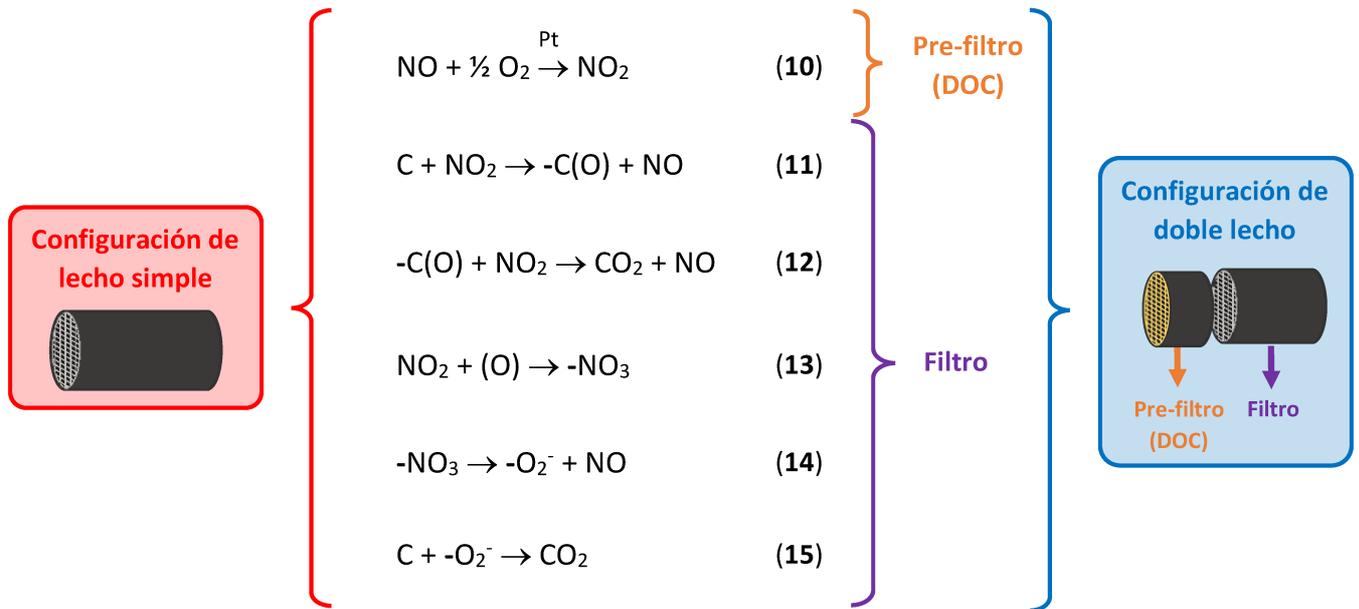


Figura 18. Perfiles de TPO para el catalizador de doble lecho Pt,CeO₂-10m + Co,Ce-20m en comparación con el monolito de lecho simple Pt/Co,Ce-30m. Alimentación al reactor: (a) O₂ y NO (He) y (b) O₂ (He).

Tabla 4. Temperaturas de máxima velocidad de combustión de hollín (°C) para los monolitos de simple y doble lecho, utilizando diferentes COVs como solventes (valores extraídos de las Figuras 11 y 18).

	COVs	<i>n</i> -hexano		acetato de etilo		tolueno	
	Configuración de lecho	Simple	Doble	Simple	Doble	Simple	Doble
Alim. al reactor	NO + O ₂	422 °C	409 °C	412 °C	396 °C	422 °C	394 °C
	O ₂	521 °C	520 °C	485 °C	501 °C	501 °C	492 °C

Como se dijo anteriormente, los resultados obtenidos para las configuraciones de lecho simple y doble sugieren que la promoción de la actividad para la combustión del hollín puede originarse tanto por la presencia de NO₂ gaseoso como por las especies de nitratos superficiales. El mecanismo de promoción puede interpretarse en términos de los siguientes pasos reportados en literatura [22–24]:



En la configuración de doble lecho, el primer monolito (Pt,CeO₂-10m) promueve la formación de NO₂ (NO + ½ O₂ → NO₂), mientras que la oxidación del hollín se produce en el segundo monolito (Co,Ce-20m) de acuerdo con las otras reacciones enumeradas anteriormente.

Con respecto a la combustión de COVs, Pt/CeO₂ es ligeramente más activo que un catalizador estándar de Pt/Al₂O₃ para la combustión de tolueno [25] y Co/CeO₂ es algo

menos activo que Pt/Al₂O₃ [26]. Sin embargo, la combinación de catalizadores activos como configuraciones de lecho simple y doble muestra una actividad para la combustión de hollín y COVs a temperaturas cercanas a las observadas en los escapes de los motores diésel. En el caso de la configuración de doble lecho, se seleccionó el catalizador Pt,CeO₂ como DOC porque también tiene una elevada actividad para la oxidación de NO a NO₂, que a su vez promueve la oxidación de hollín en el segundo cartucho [24].

A modo de comparación con los resultados anteriormente obtenidos bajo distintas atmósferas de reacción para la muestra Pt/Co,Ce-30m, a continuación se muestran aquellos logrados con el monolito de lecho simple Co,Ce-30m (**Figura 19**) y con la configuración de doble lecho Pt,CeO₂-10m + Co,Ce-20m (**Figura 20**), incorporando el material particulado a partir de una suspensión de hollín en *n*-hexano. En el caso del doble lecho, el hollín + COV se incorporó en la estructura Co,Ce-20m. En ambos casos (simple lecho Co,Ce-30m y doble lecho) ocurre algo similar a lo anteriormente visto para la estructura Pt/Co,Ce-30m, sólo que para Co,Ce-30m el hollín se quema a 400 °C (**Fig. 19i**) al igual que para la configuración de doble lecho (**Fig. 20i**). Estas temperaturas de máxima combustión de hollín coinciden con las observadas anteriormente (Gráficos superiores de las **Figuras 11** y **18** respectivamente).

Adicionalmente, se realizaron los experimentos de TPO (*i*), (*ii*) y (*iii*) para las estructuras de lecho simple Pt/Co,Ce-30m, Co,Ce-30m y de doble lecho Pt,CeO₂-10m + Co,Ce-20m incorporando hollín mediante una suspensión del mismo con los solventes COVs tolueno y acetato de etilo (ver **Figuras Suplementarias**). Un resumen de los resultados obtenidos se muestra a continuación en la **Tabla 5**.

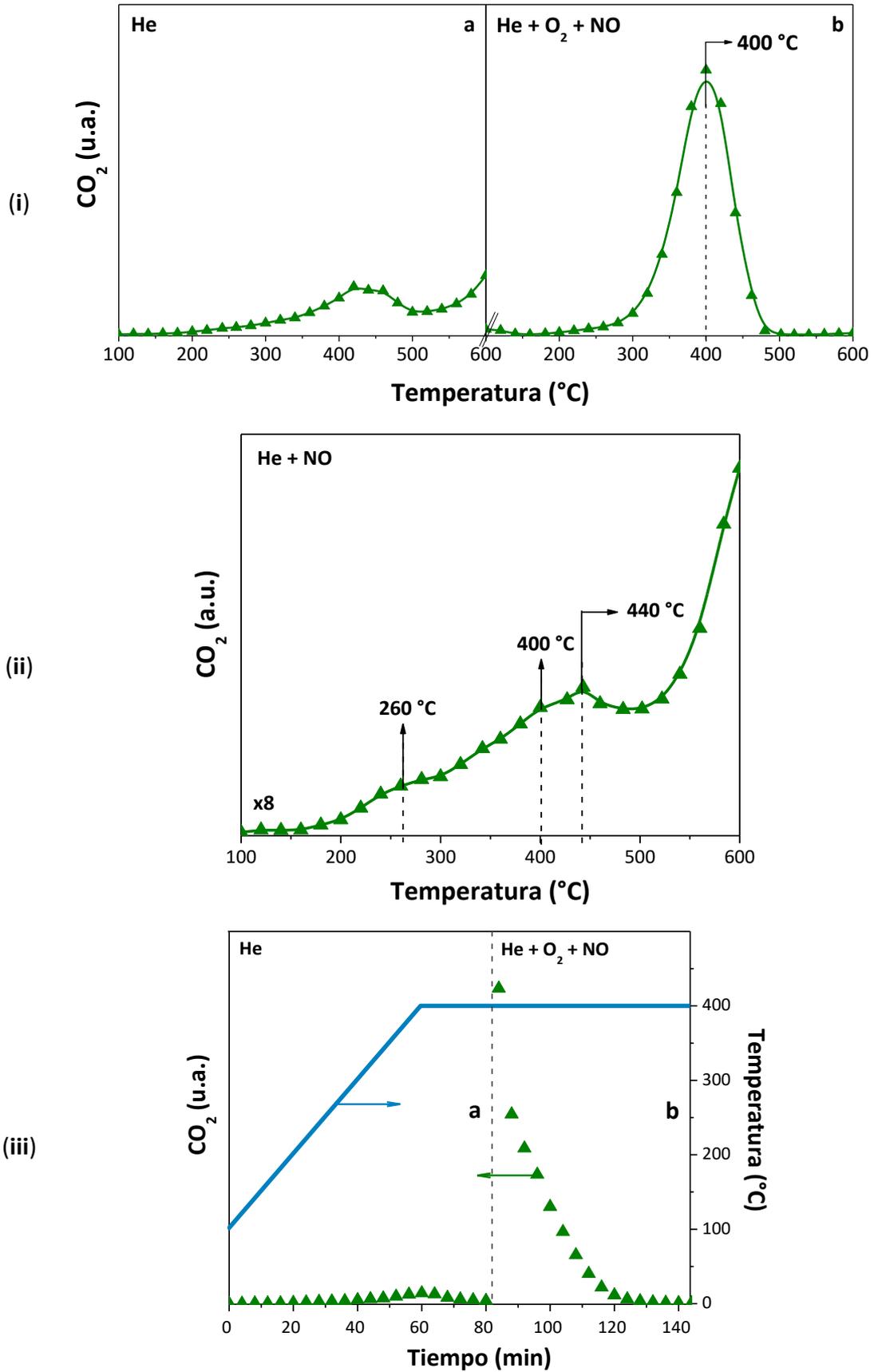


Figura 19. Experimentos de TPO bajo las distintas atmósferas de reacción con el monolito Co,Ce-30m. El material particulado se incorporó mediante una suspensión en *n*-hexano.

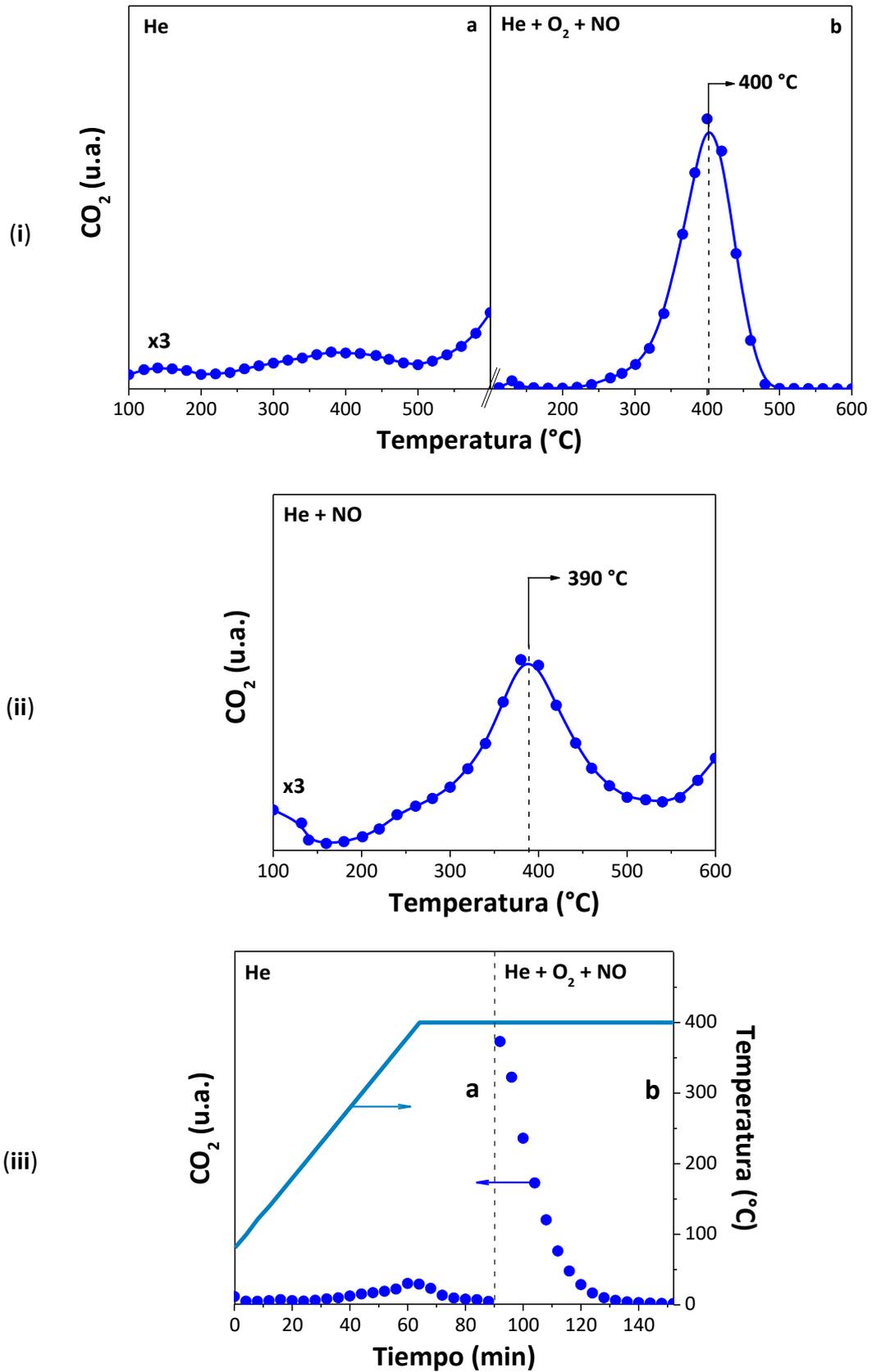


Figura 20. Desempeño de la configuración de doble lecho bajo distintas atmósferas de reacción, cuando el hollín se incorporó a través de una suspensión en *n*-hexano.

Tabla 5. Temperaturas de la máxima velocidad de combustión del hollín (°C) para los monolitos de simple y doble lecho, obtenidas de los experimentos (i), (ii) y (iii), utilizando diferentes COVs como solventes (valores extraídos de las Figuras 14, 15, 17, 19, 20 y suplementarias).

Muestras		Simple lecho						Doble lecho			
		Pt/Co,Ce-30m			Co,Ce-30m			Pt,CeO ₂ -10m + Co,Ce-20m			
COVs		<i>n</i> -hex.	ac.et.	tol.	<i>n</i> -hex.	ac.et.	tol.	<i>n</i> -hex.	ac.et.	tol.	
(i)	(a) He	425	360	422	425	380	425	390	380	300	
	(b) TPO	430	410	400	400	418	414	400	389	410	
(ii)	He + NO	hombro	380	285	262	240 260	280 440	330	260	275 320	325
		T _M	440	385	405	440	360	420	390	390	400
(iii)	Medida isotérmica Tiempo de combustión total (min)	140	140	140	140	130	140	140	140	140	
Resultado en página		132-134	148	147	138	150	149	139	152	151	

6. RESUMEN DE RESULTADOS

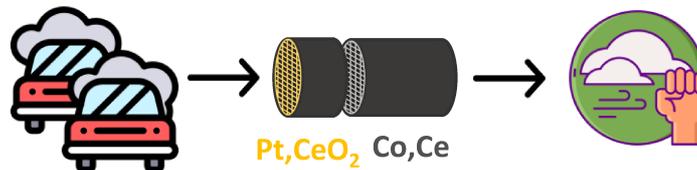
- ✓ La capa rugosa oxidica generada por la calcinación a 900 °C de las estructuras metálicas permitió el anclaje del recubrimiento catalítico, el cual estaba compuesto por espinelas cúbicas de Co_3O_4 y fluorita cúbica de CeO_2 .
- ✓ La formulación en polvo del catalizador Co,Ce presentó una mejor reducibilidad que la ceria, debido a la incorporación del Co_3O_4 . La presencia de Pt incrementó esta propiedad de reducibilidad.
- ✓ Las estructuras Co,Ce-30m y Pt/Co,Ce-30m presentaron una permeabilidad similar y elevada a escala laboratorio.
- ✓ Los catalizadores estructurados de Co,Ce y Pt/Co,Ce presentaron perfiles de TPO similares con dos máximos: el primero correspondiente a la combustión de COVs (200 – 300 °C) y el segundo a la combustión de hollín (400 – 430 °C). La aparición de un hombro en los perfiles de TPO de los catalizadores con Pt, indica que el metal noble cataliza la formación de NO_2 , el cual ayuda a quemar especies más reactivas de hollín.
- ✓ Se observó un posible efecto de los solventes utilizados en la incorporación de hollín, ya que las temperaturas de máxima velocidad de combustión decrecen siguiendo la disminución de la tensión superficial (*n*-hexano < acetato de etilo < tolueno).
- ✓ A través de experimentos en ausencia de O_2 en la corriente de alimentación, se observó la combustión de una pequeña parte de hollín con el oxígeno de red del CeO_2 .

7. CONCLUSIONES PARCIALES

El agregado de cobalto a los monolitos de mallas metálicas apiladas CeO_2 -30m y Pt,CeO_2 -30m mejoró la reducibilidad de las estructuras, favoreciendo la combustión de hollín. Esto se vio reflejado en experiencias de TPO donde se observó el quemado del hollín en ausencia de $\text{O}_2(\text{g})$, asistido por el oxígeno de red del catalizador.

La elevada actividad de los catalizadores Co,Ce -30m permitió quemar completamente los COVs y el hollín a temperaturas menores a 450 °C. Esto, sumado a la baja pérdida de carga y buena adherencia del cubrimiento catalítico, amerita el estudio del sistema a escala real.

La configuración de doble lecho beneficia la combustión del hollín en presencia de NO, que es el caso de los escapes de los motores diésel, ya que el pre-filtro promueve la oxidación de NO a NO_2 , el cual resulta más reactivo que el O_2 .



8. REFERENCIAS

- [1] Q. Zhao, Q. Liu, Y. Zheng, R. Han, C. Song, N. Ji, D. Ma, Enhanced catalytic performance for volatile organic compound oxidation over in-situ growth of MnO_x on Co_3O_4 nanowire, *Chemosphere*, 244 (2020).
- [2] C. Yang, G. Miao, Y. Pi, Q. Xia, J. Wu, Z. Li, J. Xiao, Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review, *Chem. Eng. J.* 370 (2019) 1128–1153.
- [3] B. Govinda Rao, D. Jampaiah, P. Venkataswamy, B.M. Reddy, Enhanced catalytic performance of manganese and cobalt Co-doped CeO_2 catalysts for diesel soot oxidation, *ChemistrySelect*, 1 (2016) 6681–6691.
- [4] B. Jin, X. Wu, D. Weng, S. Liu, T. Yu, Z. Zhao, Y. Wei, Roles of cobalt and cerium species in three-dimensionally ordered macroporous $\text{Co}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_\delta$ catalysts for the catalytic oxidation of diesel soot, *J. Colloid Interface Sci.* 532 (2018) 579–587.
- [5] A.A. Ansari, J. Labis, M. Alam, S.M. Ramay, N. Ahmad, A. Mahmood, Effect of cobalt doping on structural, optical and redox properties cerium oxide nanoparticles, *Phase Transitions*, 89 (2016) 261–272.
- [6] M.A. Stegmayer, V.G. Milt, N. Navascues, E. Gamez, S. Irusta, E.E. Miró, Cobalt deposited on micro and nanometric structures of ceria and zirconia applied in diesel soot combustion, *Mol. Catal.* 481 (2020) 100636.
- [7] J. Xu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, X. Gong, A highly effective catalyst of Co- CeO_2 for the oxidation of diesel soot: The excellent NO oxidation activity and NO_x storage capacity, *Appl. Catal. A Gen.* 535 (2017) 1–8.
- [8] M.L. Godoy, E.D. Banús, E.E. Miró, V.G. Milt, Single and double bed stacked wire mesh cartridges for the catalytic treatment of diesel exhausts, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103290.
- [9] M.L. Godoy, E.D. Banús, O. Sanz, M. Montes, E. Miró, V.G. Milt, Stacked wire mesh monoliths for the simultaneous abatement of VOCs and diesel soot, *Catalysts*, 8 (2018) 16.
- [10] D.M. Frías, S. Nousir, I. Barrio, M. Montes, L.M. Martínez T, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Nucleation and growth of manganese oxides on metallic surfaces as a tool to prepare metallic monoliths, *Appl. Catal. A Gen.* 325 (2007) 205–212.
- [11] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, V.G. Milt, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla, The significance of passivation treatments on AISI 314 foam pieces to be used as substrates for catalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 495–502.
- [12] L.M. Martínez T, O. Sanz, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, AISI 304 austenitic stainless steel monoliths: Modification of the oxidation layer and catalytic coatings after deposition and its catalytic implications, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 1082–1090.
- [13] J.C. Medina, S.E. Rodil, R. Zanella, Synthesis of a $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalyst with a remarkable performance for the soot oxidation reaction, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 853–863.

- [14] L. Kuterasiński, P. Bodzioch, K. Dymek, R.J. Jędrzejczyk, D.K. Chlebda, J. Łojewska, M. Sitarz, G. Kurowski, P. Jeleń, P.J. Jodłowski, Spectroscopic studies of MFI and USY zeolite layers over stainless steel 316L wire gauze meshes, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 230 (2020).
- [15] S.A. Leonardi, F.E. Tuler, E.M. Gaigneaux, D.P. Debecker, E.E. Miró, V.G. Milt, Novel ceramic paper structures for diesel exhaust purification, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 35276–35286.
- [16] F. Payri, A. Broatch, J.R. Serrano, P. Piqueras, Experimental-theoretical methodology for determination of inertial pressure drop distribution and pore structure properties in wall-flow diesel particulate filters (DPFs), *Energy*, 36 (2011) 6731–6744.
- [17] J. Lim, S.Y. Ryu, J. Kim, Y. Jun, A study of TiO₂/carbon black composition as counter electrode materials for dye-sensitized solar cells, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 227.
- [18] Ethyl acetate | CH₃COOC₂H₅ - PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ETHYLACETATE> (accessed June 6, 2020).
- [19] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, and D.G. Friend, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, 2017.
- [20] X. Chen, S.A.C. Carabineiro, S.S.T. Bastos, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, Catalytic oxidation of ethyl acetate on cerium-containing mixed oxides, *Appl. Catal. A Gen.* 472 (2014) 101–112.
- [21] O. Sanz, E.D. Banús, A. Goya, H. Larumbe, J.J. Delgado, A. Monzón, M. Montes, Stacked wire-mesh monoliths for VOCs combustion: Effect of the mesh-opening in the catalytic performance, *Catal. Today*, 296 (2017) 76–83.
- [22] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, Kinetics of soot-O₂, soot-NO and soot-O₂-NO reactions over spinel-type CuFe₂O₄ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 12 (1997) 237–247.
- [23] H. Zhang, S. Li, Q. Lin, X. Feng, Y. Chen, J. Wang, Study on hydrothermal deactivation of Pt/MnO_x-CeO₂ for NO_x-assisted soot oxidation: redox property, surface nitrates, and oxygen vacancies, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 16061–16070.
- [24] Y. Liang, X. Ding, J. Dai, M. Zhao, L. Zhong, J. Wang, Y. Chen, Active oxygen-promoted NO catalytic on monolithic Pt-based diesel oxidation catalyst modified with Ce, *Catal. Today*, 327 (2018) 64–72.
- [25] D.-K. Lee, D.-S. Kim, K.C. Whang, S.-G. Kim, Effects of oxygen spillover on the catalytic oxidation of BTEX in air with Pt/CeO₂ catalyst, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 138 (2001) 331–338.
- [26] L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, A. Boreave, A. Giroir-Fendler, Catalytic removal of toluene over Co₃O₄-CeO₂ mixed oxide catalysts: Comparison with Pt/Al₂O₃, *Catal. Letters*, 127 (2009) 270–276.

ANEXO

Pt/Co,Ce-30m + hollín en tolueno

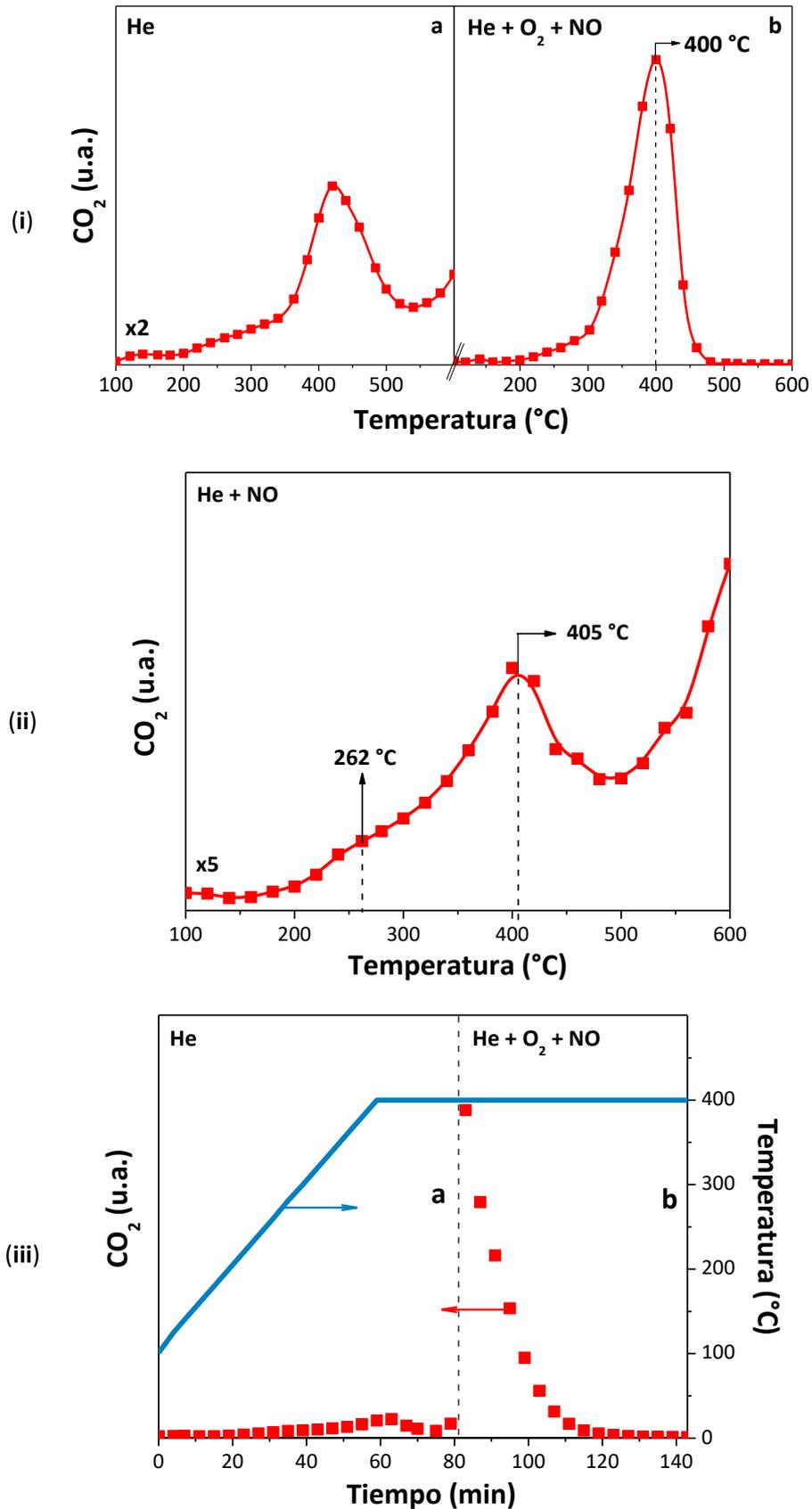


Figura 1s. Desempeño catalítico del monolito de Pt/Co,Ce-30m bajo las diferentes atmósferas de reacción (i), (ii) y (iii). Se incorporó hollín mediante el solvente tolueno.

Pt/Co,Ce-30m + hollín en acetato de etilo

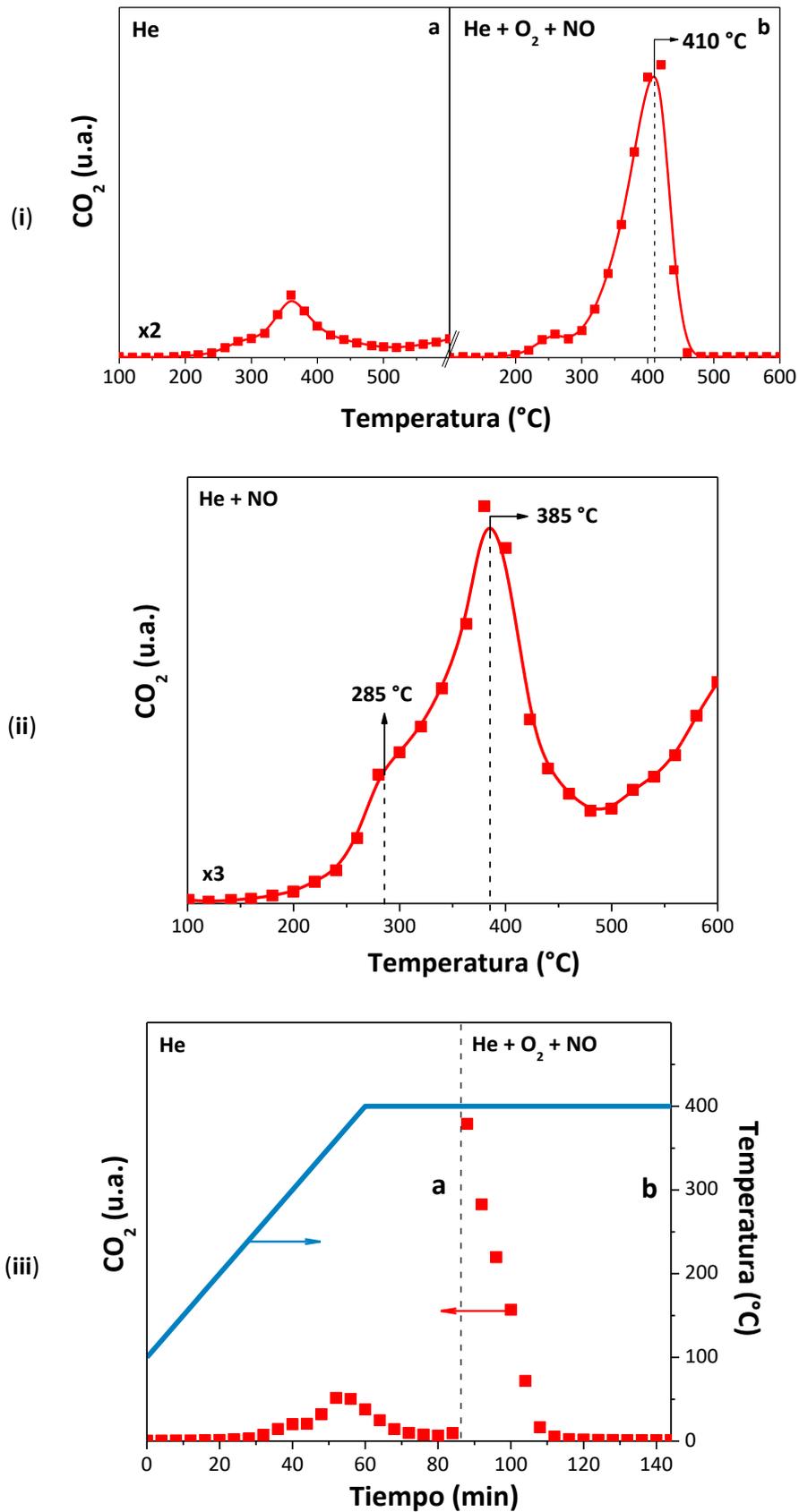


Figura 2s. Desempeño catalítico del monolito de Pt/Co,Ce-30m bajo las diferentes atmósferas de reacción. COV utilizado para incorporar hollín: acetato de etilo.

Co,Ce-30m + hollín en tolueno

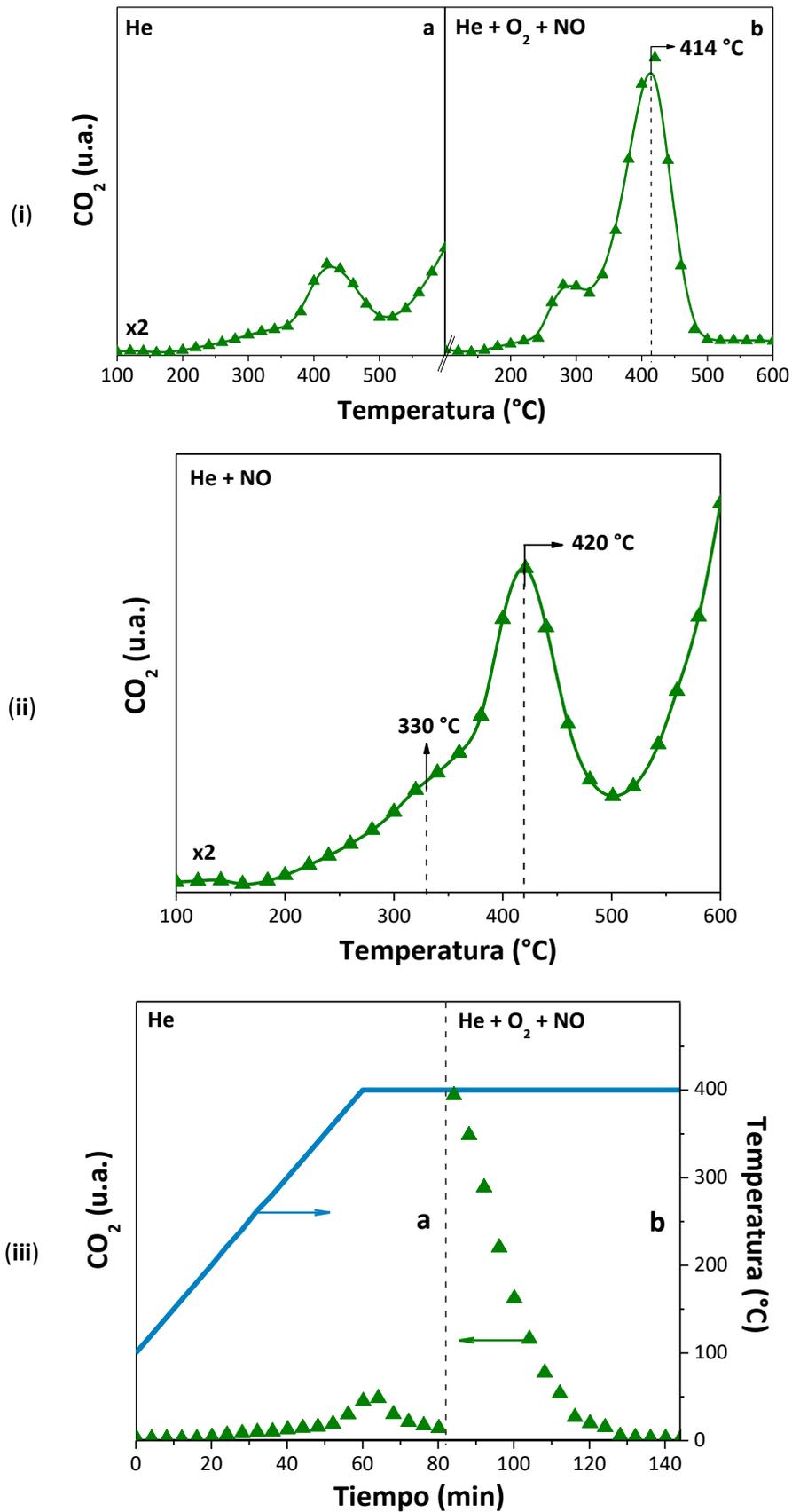


Figura 3s. Desempeño catalítico del monolito de Co,Ce-30m bajo las diferentes atmósferas de reacción. Se incorporó hollín mediante el solvente tolueno.

Co,Ce-30m + hollín en acetato de etilo

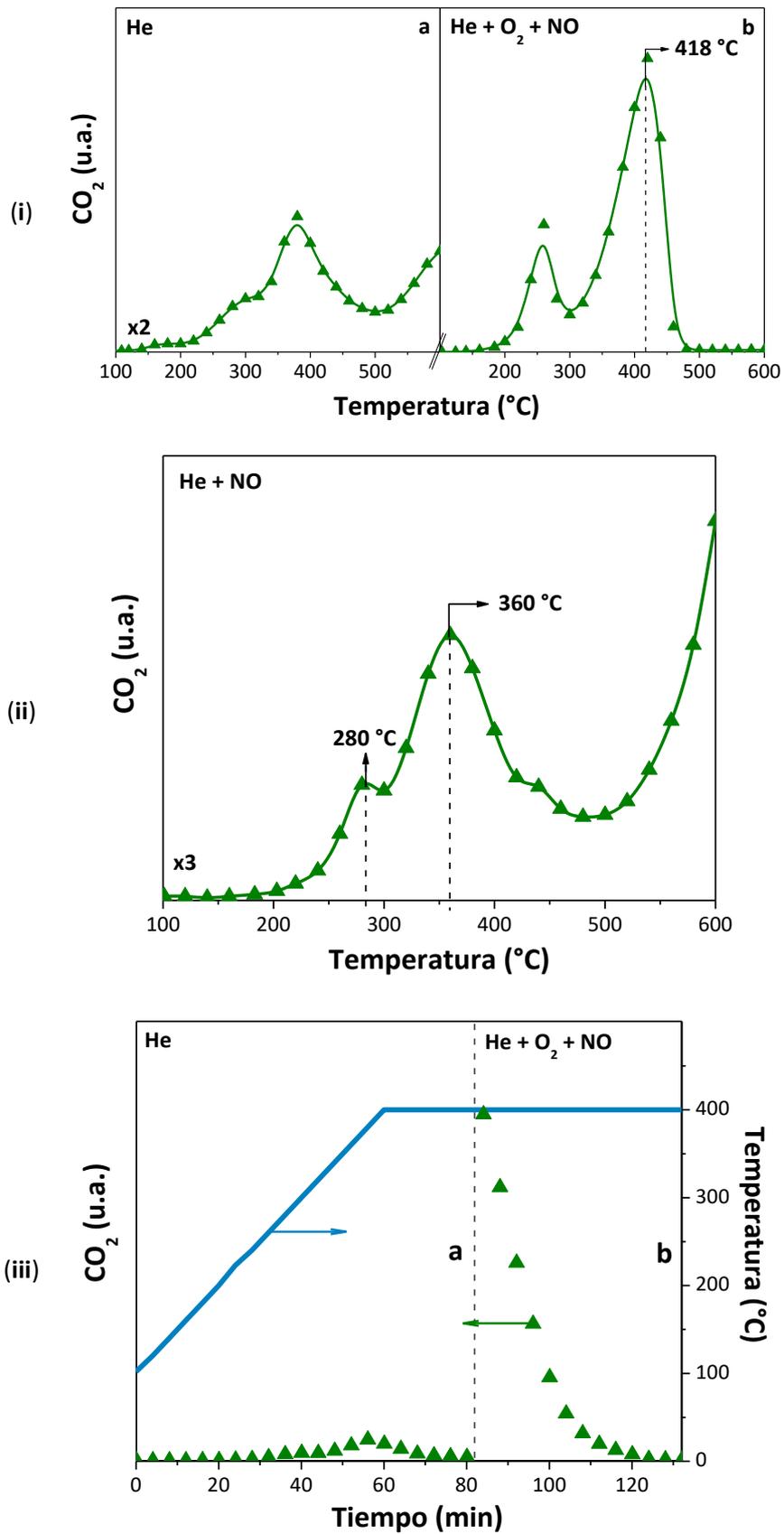


Figura 4s. Desempeño catalítico del monolito de Co,Ce-30m bajo las diferentes atmósferas de reacción (i), (ii) y (iii). El COV utilizado para incorporar el hollín fue acetato de etilo.

Doble lecho + hollín en tolueno

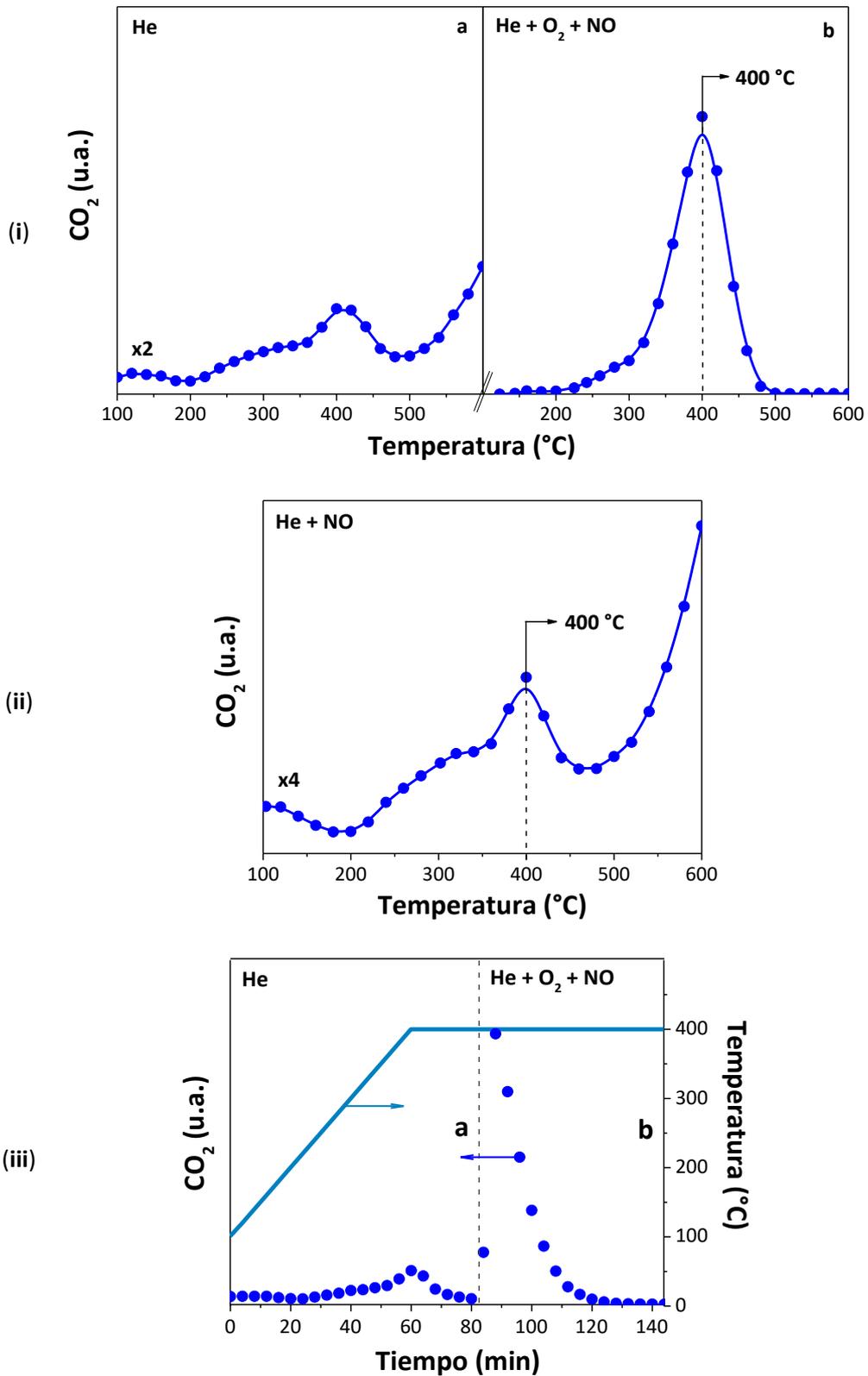


Figura 5s. Desempeño catalítico del arreglo de doble lecho Pt,CeO₂-10m + Co,Ce-20m bajo las diferentes atmósferas de reacción. El COV utilizado para incorporar el hollín fue tolueno.

Doble lecho + hollín en acetato de etilo

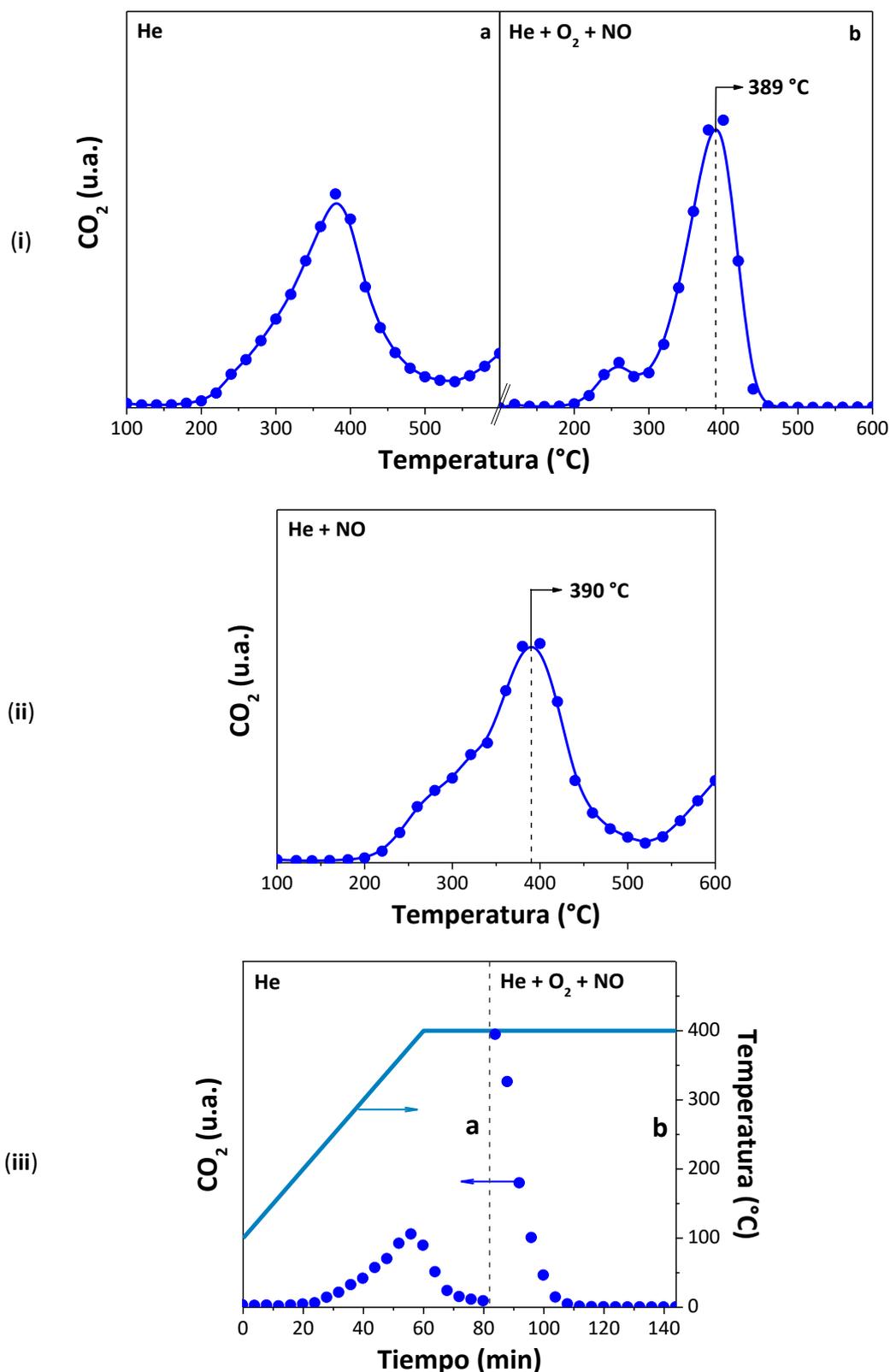
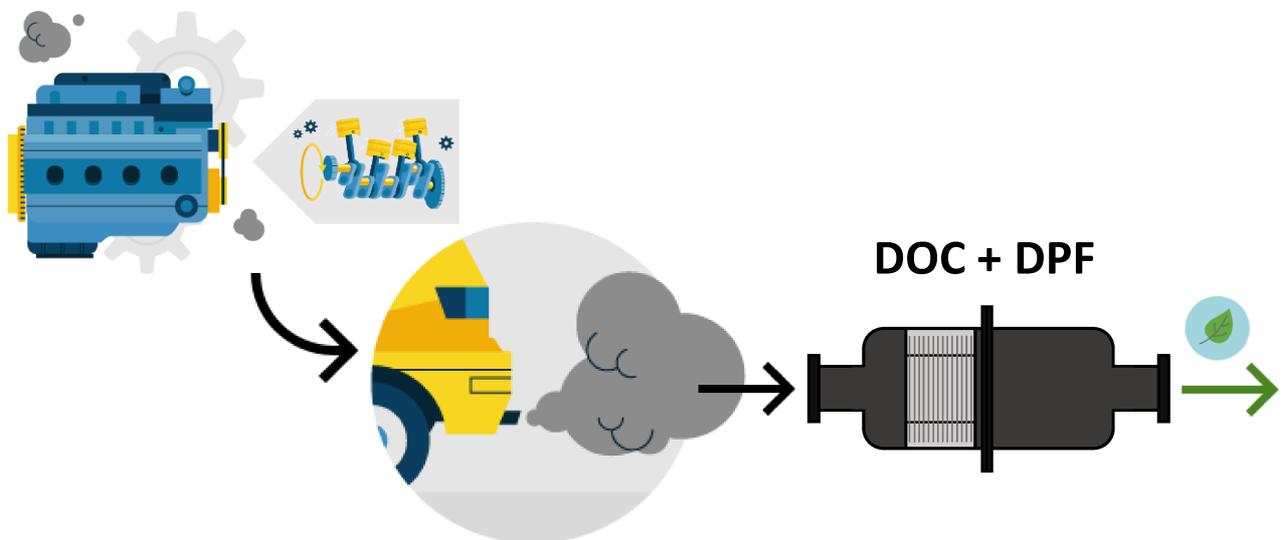


Figura 6s. Desempeño catalítico de la estructura de doble lecho Pt,CeO₂-10m + Co,Ce-20m bajo las distintas atmósferas de reacción (i), (ii) y (iii). El hollín se incorporó mediante el solvente acetato de etilo.

Capítulo 5

ESCALADO DEL MONOLITO DE MALLAS METÁLICAS APILADAS



1. INTRODUCCIÓN

En los capítulos anteriores se estudió el desarrollo de las estructuras de mallas metálicas, la incorporación de diferentes sistemas catalíticos, la caída de presión de estas estructuras y la evaluación de los monolitos catalíticos en condiciones de reacción. Como una de las aplicaciones propuestas para los monolitos de mallas metálicas apiladas es su empleo como filtros catalíticos de partículas para motores diésel, tanto de vehículos livianos como pesados, una vez seleccionado el mejor sistema catalítico, se lo probó en un banco de pruebas.

En este capítulo se presenta el montaje del banco de pruebas que se realizó en conjunto con profesores de diferentes Talleres (Mecánica, Metalurgia, Electricidad y Electrónica) de la Escuela Industrial Superior anexa a la Facultad de Ingeniería Química (FIQ, UNL) construido con el fin de exponer los catalizadores de mallas metálicas a corrientes reales provenientes del funcionamiento de un motor diésel. Para ello, se utilizó un motor de un vehículo Fiat Palio 1.9 turbo-diésel. El combustible empleado en este estudio fue diésel Euro V, que contenía 10 ppm de azufre.

Se diseñó el escalado del filtro de mallas metálicas apiladas, que consistió de una carcasa metálica capaz de alojar más de 40 mallas. Se seleccionó el sistema catalítico Co,Ce para su escalado, debido a la buena actividad catalítica para la combustión simultánea de hollín y COVs que presentaron las muestras a escala laboratorio (muy similares a Pt/Co,Ce-30m). Adicionalmente, se investigó la capacidad de retención del material particulado de diferentes configuraciones del monolito escalado: con 40 mallas metálicas apiladas y con el agregado de un papel cerámico entre las dos últimas mallas dentro de la carcasa metálica. También se estudió la caída de presión del monolito escalado, con diferentes cantidades de mallas apiladas, con y sin el agregado de papel cerámico.

El hollín recolectado en el papel cerámico luego de los ensayos en el banco de pruebas, se caracterizó mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

También se logró incorporar hollín en el cartucho catalítico de mallas metálicas apiladas escala laboratorio Co,Ce-30m, a través de una derivación en el caño de escape.

Se llevaron a cabo experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) del papel cerámico y del monolito Co,Ce-30m con hollín del banco de pruebas, y se realizó una comparación de la actividad catalítica de las muestras con hollín depositado a partir de una suspensión de *n*-hexano.

2. BANCO DE PRUEBAS

2.1. Características

El banco de pruebas montado se muestra en la **Figura 1**, y consta de un motor diésel Fiat Palio 1.9 Td con inyección indirecta, cuyas características se presentan en la **Tabla 1**.



Figura 1. Banco de pruebas del motor diésel.

Las **Figuras 2** y **3** indican todas las partes que constituyen el banco de pruebas montado.

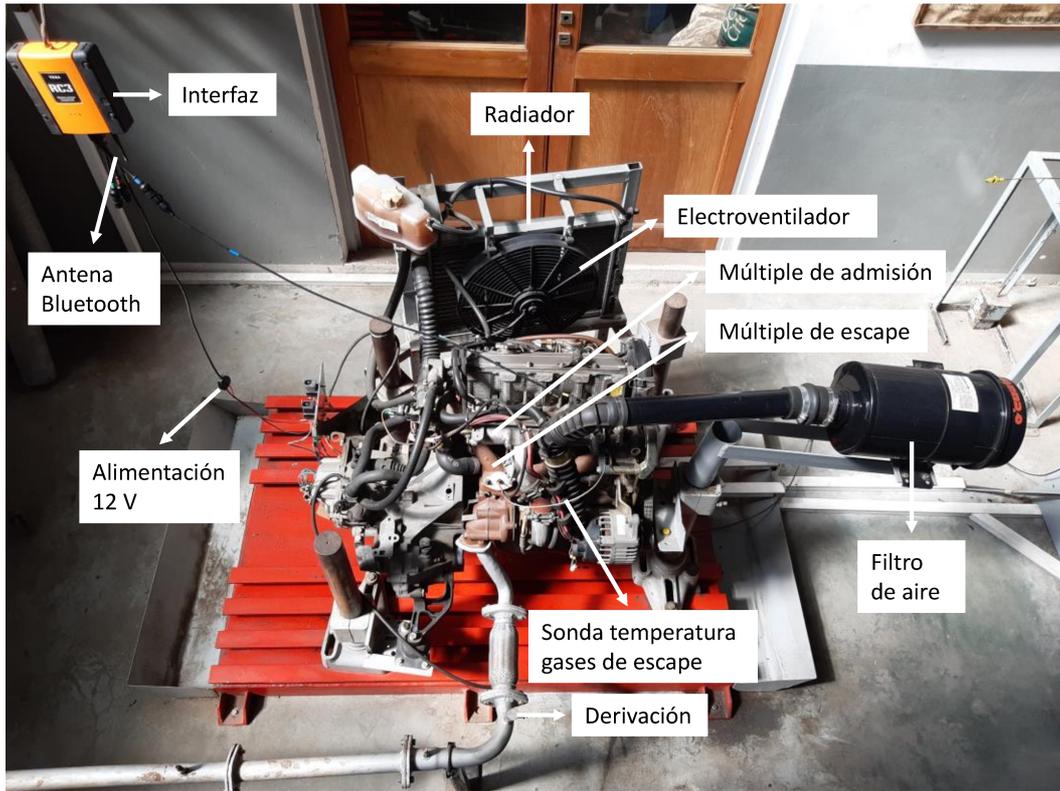


Figura 2. Diferentes partes que constituyen el banco de pruebas.

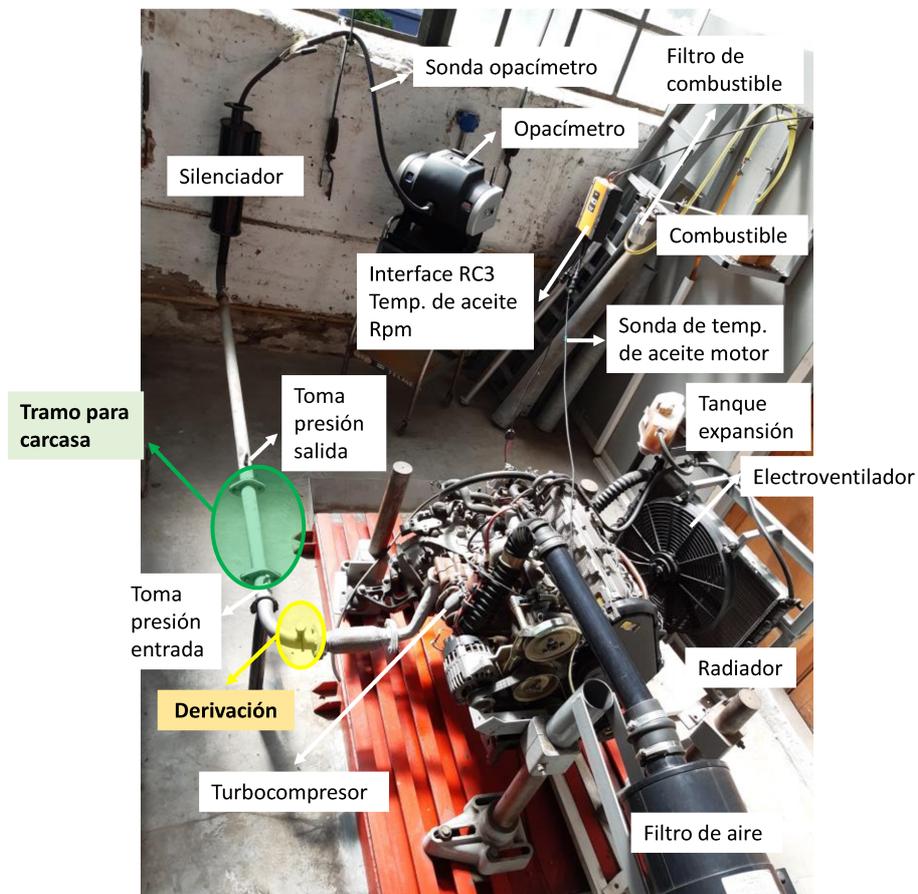


Figura 3. Vista del banco de pruebas desde otro ángulo, con el opacímetro conectado.

Tabla 1. Características del motor diésel empleado en el banco de pruebas.

Tipo de motor	Fiat Palio Weekend 1.9 turbo-diésel
Alimentación	Inyección indirecta con turbocompresor
Número de cilindros	4/OHC
Válvulas/Cilindro	2
Desplazamiento (cm ³)	1910
Recorrido de cilindro (mm)	90
Diámetro de cilindro (mm)	82,6
Distribución de cilindros	En línea
Relación de compresión	19,2:1
Potencia máxima (CV@rpm)	82@4000
Torque máximo (Nm@rpm)	1173@2800
Régimen de ralentí	900 ± 20
Velocidad nominal sin carga (rpm)	4950 – 5500
Temperatura de aceite (°C)	80
λ de velocidad regulada para prueba de humo (rpm)	4950 - 5500
Opacidad de humo límite (UE) (m ⁻¹)	2,62 (65%)
Distribución	1 árbol de levas a la cabeza

En la **Figura 3** se puede observar el tramo para la carcasa en el caño de escape, y la derivación para colocar un monolito escala laboratorio, que se estudiará más adelante.

El motor es monitoreado y controlado mediante un tablero que se muestra en la **Figura 4**, con instrumentos del tipo analógico. Se controlan las siguientes variables operativas: número de revoluciones del motor (rpm), temperatura y presión de aceite, temperatura del refrigerante, presión del turbocompresor y voltaje de la batería. Cuenta

también con sensores de funcionamiento del electroventilador, alternador, bomba de agua y bujías de precalentamiento.

En la **Figura 5** se esquematizan los diferentes componentes que constituyen el banco de pruebas, mostrados en las **Figuras 2-4**.



Figura 4. Tablero de control para monitorear las diferentes variables del banco de pruebas.

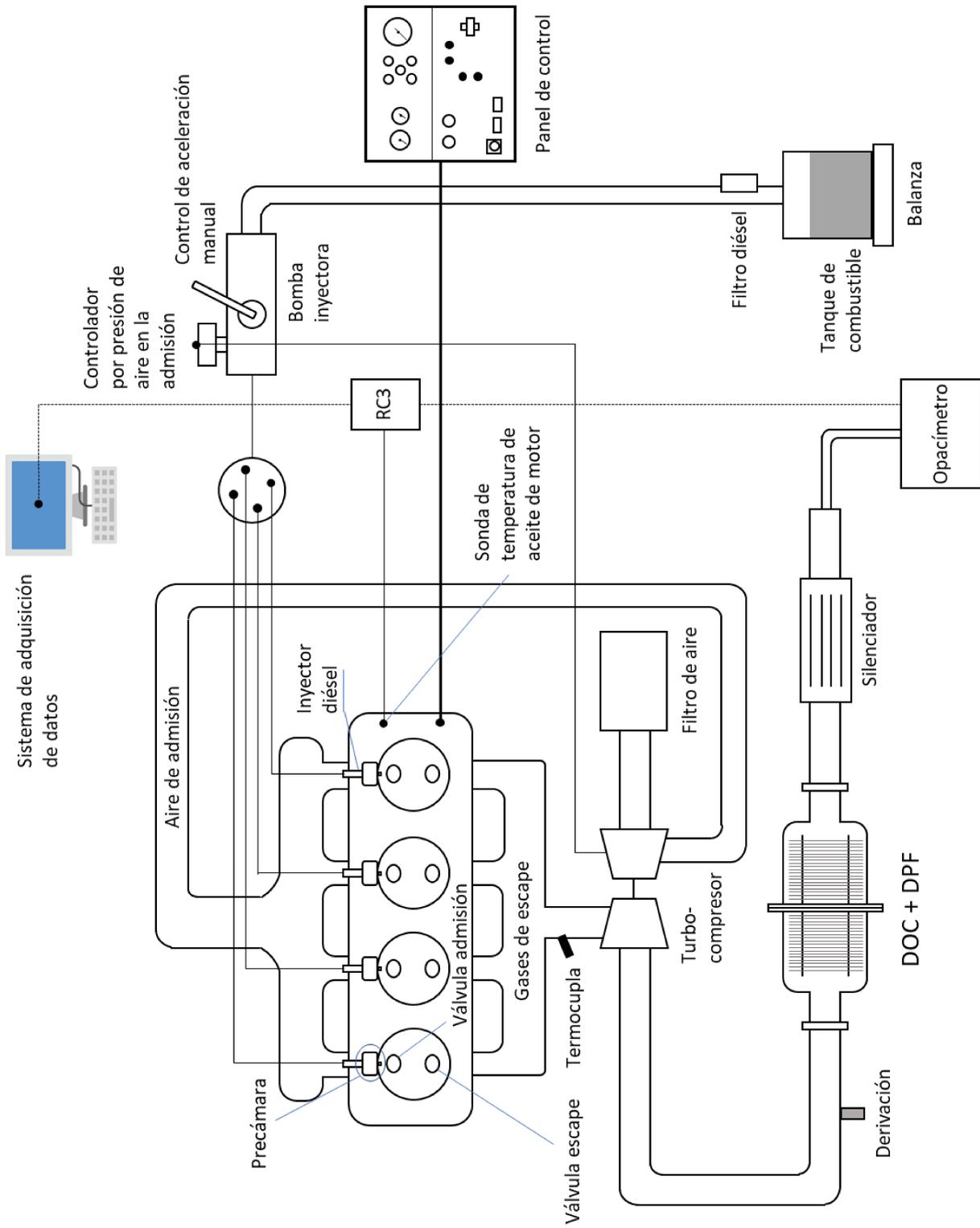


Figura 5. Esquema del banco de pruebas.

3. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE MALLAS METÁLICAS

3.1. Monolitos escala laboratorio

Los monolitos “escala laboratorio” ensayados en el banco de pruebas (conectados a la derivación del caño de escape, como se describirá más adelante), fueron análogos a los descritos en los **Capítulos 3 y 4**. Los mismos se prepararon de 30 mallas apiladas de acero inoxidable AISI 304 tipo m₃, con 500 μm de luz de malla y 250 μm de diámetro de alambre, como se describió en el **Capítulo 2**. Los cartuchos de mallas metálicas se lavaron en agua-detergente y luego en acetona, se secaron en estufa y se calcinaron a 900 °C durante 1 h. Las muestras se nombraron 30m.

3.2. Escalado de los monolitos

3.2.1. Preparación de las mallas metálicas

Se utilizó el tipo de malla m₃, al igual que en los cartuchos escala laboratorio, para cortar discos de 130 mm de diámetro. Para ello, fue necesario construir un dispositivo de acero, del tipo sacabocados (**Figura 6**). Se realizó un tratamiento térmico (temple) de la pieza, esto es, el acero se calentó hasta temperaturas cercanas a la de austenización y posteriormente se enfrió, con el fin de obtener una transformación que proporcione una estructura martensítica dura y resistente. Luego, el dispositivo se recubrió con una pintura antioxidante.

Para cortar las mallas metálicas, el sacabocados se colocó en una prensa hidráulica (100 ton – Marca Amildo R. Delfabro) con doble bomba, como se muestra en la **Figura 7**. Fue necesario aplicar 15-20 ton para cortar los discos de malla metálica. El sucesivo uso de esta herramienta en la prensa resultó en la pérdida de filo del mismo cada 8–10 cortes, y en la formación de grietas debido a la elevada presión aplicada sobre el sacabocados. Por esto, fue necesario retocarla en el torno constantemente.

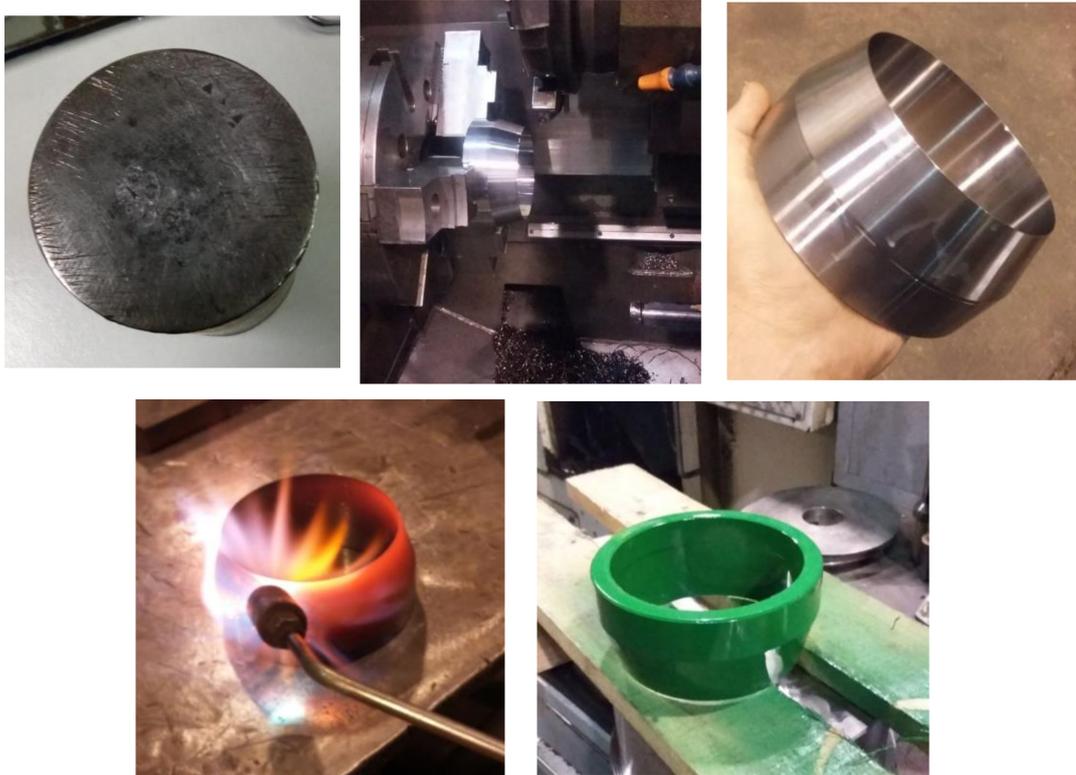


Figura 6. Construcción, templado y recubrimiento con pintura antioxidante del dispositivo para cortar los discos de malla metálica de 130 mm de diámetro.



Figura 7. Cortado de las mallas metálicas escala banco (diám. 130 mm).

Adicionalmente, se cortaron discos de las mallas tipo m_1 y m_2 . Si bien en los capítulos anteriores se emplearon las estructuras con la malla tipo m_3 , en este caso se utilizaron los discos de mallas metálicas de distinta luz de malla para estudiar la capacidad filtrante del monolito escalado y la incorporación de catalizador, eliminando el sobrenadante

mediante soplado (como se verá más adelante). Una vez cortadas las mallas (120 discos en total), se procedió a realizarles cuatro agujeros a cada una, para luego apilarlas dentro de la carcasa, como se mostrará más adelante. Las perforaciones de 7 mm de diámetro se realizaron con un sacabocados y un martillo (**Figura 8**).

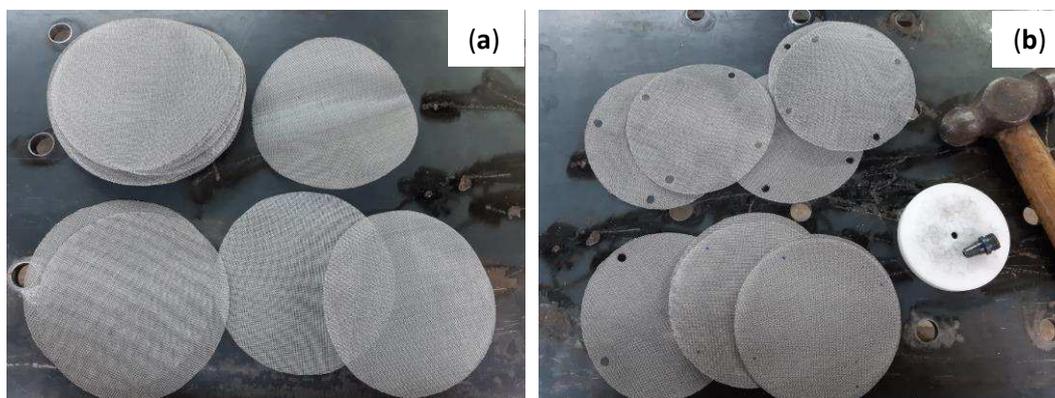


Figura 8. Mallas metálicas (a) cortadas y (b) con las cuatro perforaciones.

A continuación, las mallas se colocaron en un cristizador de vidrio (150 mm de diámetro) y se lavaron primero con agua-detergente y luego acetona, en ultrasonido. Se secaron en estufa a 130 °C, después se apilaron en la mufla y se calcinaron a 900 °C – 1h (**Figura 9**), al igual que los monolitos escala laboratorio. Las mallas calcinadas se dejaron enfriar y se pesaron.



Figura 9. Mallas apiladas en la mufla, luego del pretratamiento térmico a 900 °C.

3.2.2. Construcción de la carcasa metálica

Se diseñó una carcasa metálica de manera tal que pueda alojar en su interior más de 40 mallas apiladas con un diámetro de 130 mm. Las mallas deben estar separadas entre

sí, para generar un camino tortuoso y evitar así caminos preferenciales, por lo tanto, se colocaron cuatro arandelas cuando se apilaron dentro de la carcasa. La **Figura 10** muestra el prototipo y ensamblado de la carcasa metálica diseñada, donde puede observarse la disposición de las mallas metálicas. La parte exterior está compuesta por dos cilindros de metal, uno de entrada y otro de salida, con dos adaptadores desde la sección transversal del caño de escape a la sección del cilindro donde están alojados los discos de mallas metálicas apilados. Dentro de este cilindro se colocan 20 mallas de un lado, y 20 mallas del otro, las cuales tienen cuatro perforaciones para las guías roscadas que las contienen dentro de la carcasa. Estas guías se sostienen mediante un soporte de forma circular, con cuatro perforaciones internas, y cuatro externas para ajustarla a la carcasa.

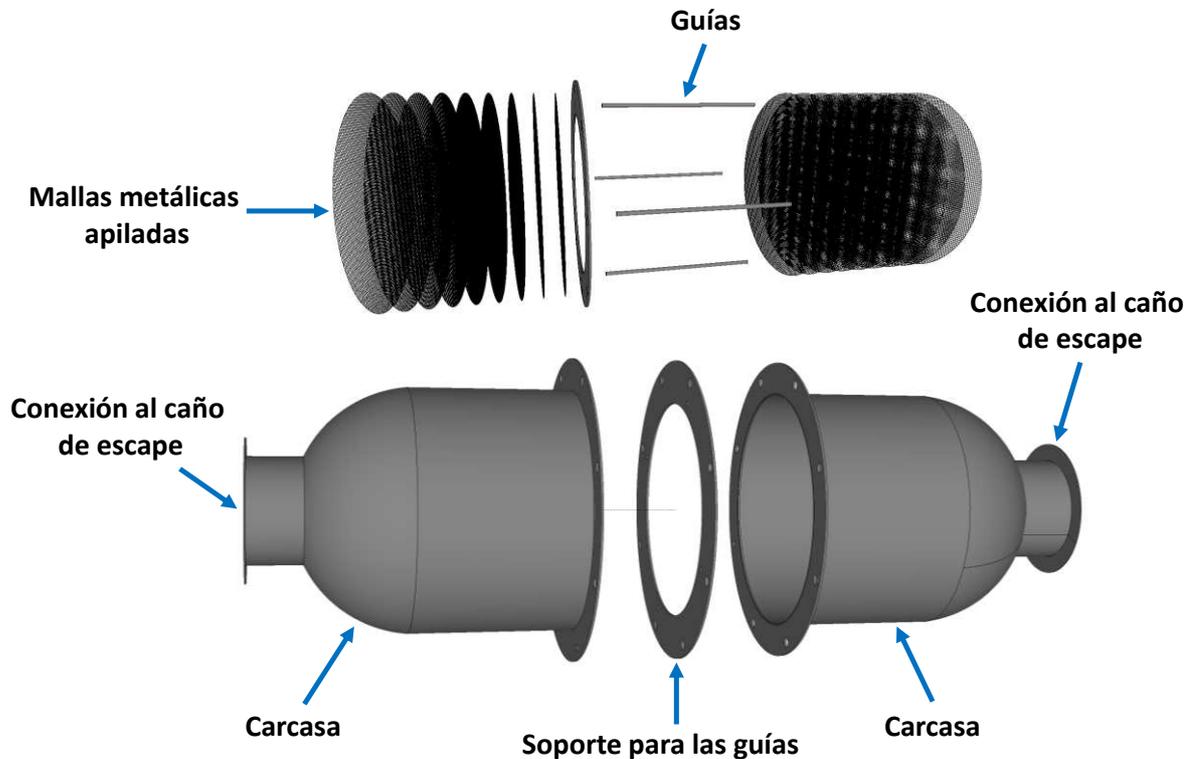


Figura 10. Prototipo de carcasa metálica y apilado de los discos de mallas metálicas.

Para la construcción de la estructura metálica se reciclaron dos carcasas de filtros de aire de los sistemas de aire comprimido de colectivos y camiones IVECO, las cuales se cortaron y limpiaron (**Figura 11**). Se construyeron dos adaptadores de la sección transversal del caño de escape y se soldaron a la carcasa cilíndrica. También se fabricaron tres soportes circulares, dos de los cuales fueron soldados en ambas partes de la carcasa, para unirlos entre sí, y la restante con cuatro pestañas internas para

sostener las guías roscadas. Luego de realizar las perforaciones que van a permitir unir la estructura, se procedió a recubrir todas las piezas con pintura antioxidante y luego pintura negra (Figura 12). Las mallas metálicas se apilaron en su interior, separadas por cuatro arandelas (una en cada orificio), como se muestra en la Figura 13.



Figura 11. Reciclado de carcasas de filtros de aire.

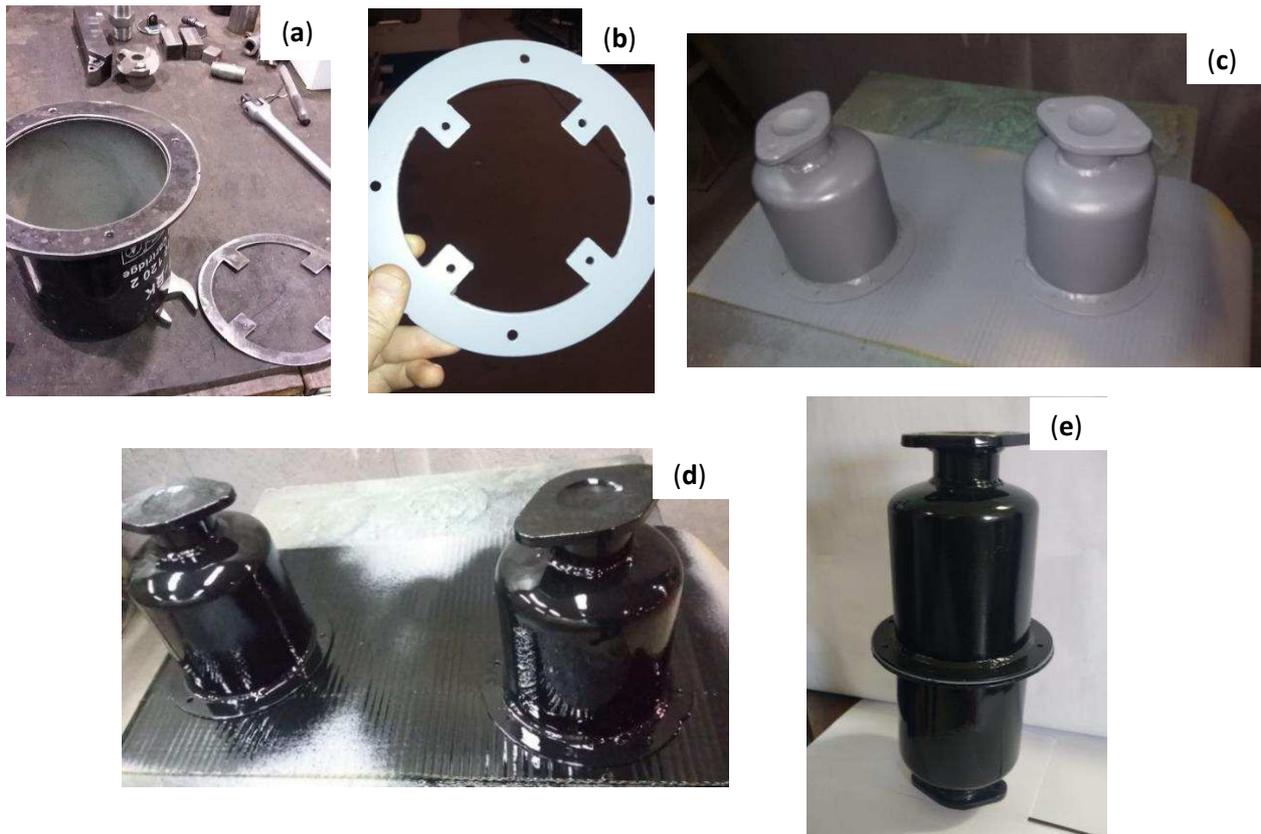


Figura 12. Pasos para la construcción de la carcasa metálica: (a) soportes circulares, (b) soporte para las guías roscadas, (c) recubrimiento con pintura antioxidante, (d) recubrimiento con pintura negra y (e) estructura terminada.



Figura 13. Carcasa con mallas metálicas apiladas en su interior – estructura escala banco.

4. RECUBRIMIENTO DE LAS MALLAS METÁLICAS

4.1. Preparación del catalizador

El sistema catalítico seleccionado fue Co,Ce, por lo tanto se prepararon 400 ml de una suspensión de Co,Ce equimolar, compuesta por nanopartículas de CeO_2 y Co_3O_4 , cuya preparación se describe en el **Capítulo 2**. La misma se mantuvo en agitación (**Figura 14a**).

4.2. Monolitos escala laboratorio

Las estructuras 30m se sumergieron en la suspensión de Co,Ce equimolar (washcoating), como se indicó en el **Capítulo 2**. Fueron necesarios 2 ciclos de inmersión para cargar ≈ 220 mg de catalizador total. Las muestras se nombraron Co,Ce-m.

4.3. Escalado

Las mallas metálicas se impregnaron con catalizador mediante la inmersión de las mismas en la suspensión de Co,Ce (técnica de washcoating), como se muestra en las **Figuras 14 y 15**. Para ello se utilizó un cristalizador de vidrio de 150 mm de diámetro, como se muestra en las **Figuras 15b-d**. Las muestras se sumergieron en la suspensión durante 1 min de forma horizontal, y se eliminó la mayor parte de sobrenadante con un secador de pelo. Luego se utilizó una pistola de aire conectada a un tubo de aire sintético para eliminar el resto de la suspensión retenida en los espacios entre los alambres de

las mallas. A continuación, se colocaron las mallas en la estufa a 130 °C – 2 h, como se observa en las Figuras 15d y e. Las muestras se pesaron y el ciclo de inmersión se repitió hasta cargar ≈ 250 mg de catalizador total (Co + Ce) por malla. Para ello, fueron necesarios 4 ciclos de impregnación con las mallas tipo m_3 , y 6 ciclos con las mallas tipo m_2 . Se impregnaron 40 mallas tipo m_3 y a modo de prueba, 5 mallas tipo m_2 . Los canales de las mallas tipo m_2 resultaron parcialmente obstruidos luego de la eliminación del sobrenadante, entonces se diluyó la suspensión con 100 ml de agua. Aun así, las mallas tipo m_2 resultaron tapadas, y se necesitaron más ciclos de inmersión para llegar a la carga de catalizador deseada. Por lo tanto, sólo se incorporó catalizador en los discos de malla metálica tipo m_3 . Es preciso mencionar que la cantidad de catalizador incorporado en los discos de mallas metálicas por área geométrica es similar en las escalas laboratorio (diámetro = 16 mm) y banco (diámetro = 130 mm).

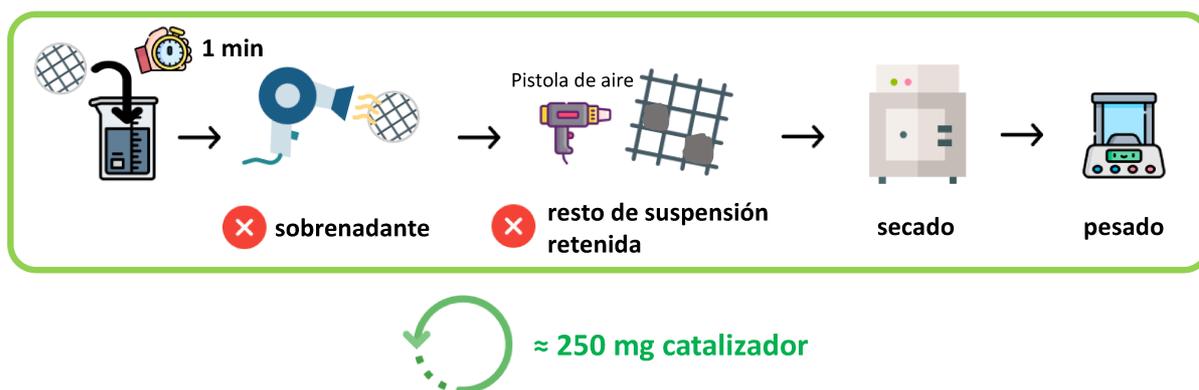


Figura 14. Ciclo de impregnación de catalizador en los discos de mallas metálicas de 130 mm de diámetro. El proceso se repitió hasta lograr la carga deseada de catalizador.

La **Figura 16** muestra los ciclos de inmersión (inmersión + eliminación del sobrenadante + secado + pesado) necesarios para cargar la masa de catalizador deseada en los monolitos escala laboratorio (Co,Ce-m) (**Fig. 16a**) y en los discos de mallas metálicas (**Fig. 16b**). Cabe destacar que en la **Fig. 16b** se presenta el promedio de las 40 mallas impregnadas con Co,Ce. El monolito escala banco con 40 mallas metálicas apiladas recubiertas con catalizador se denominó Co,Ce-M. Mientras que para la muestra escala laboratorio Co,Ce-m sólo fueron necesarios 2 ciclos de inmersión, para recubrir los discos de malla metálica escala banco se precisaron 4 ciclos para cada malla.

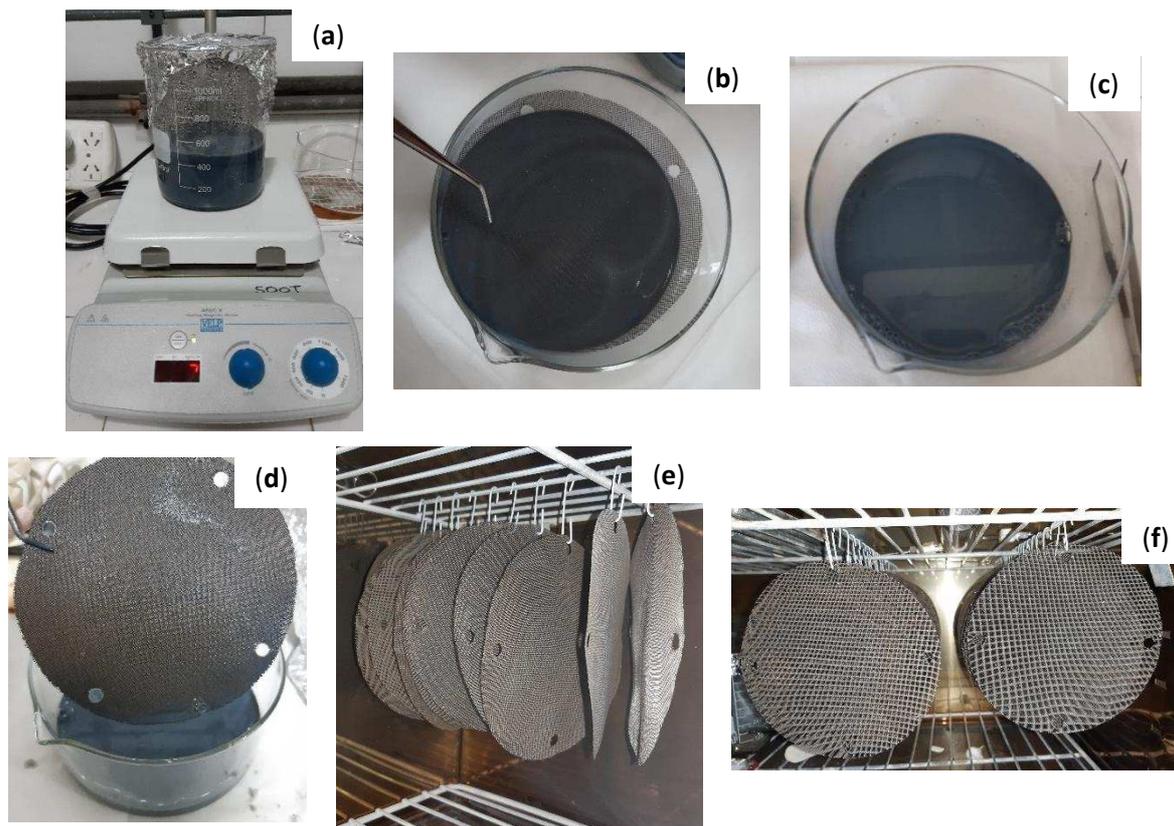


Figura 15. Incorporación del catalizador Co,Ce en las mallas metálicas escala banco: (a) suspensión de Co,Ce equimolar, (b) inmersión de la malla metálica en la suspensión, (c) reposo durante 1 min en la suspensión (d) escurrido de la malla con sobrenadante, (e y f) muestras en la estufa a 130 °C.

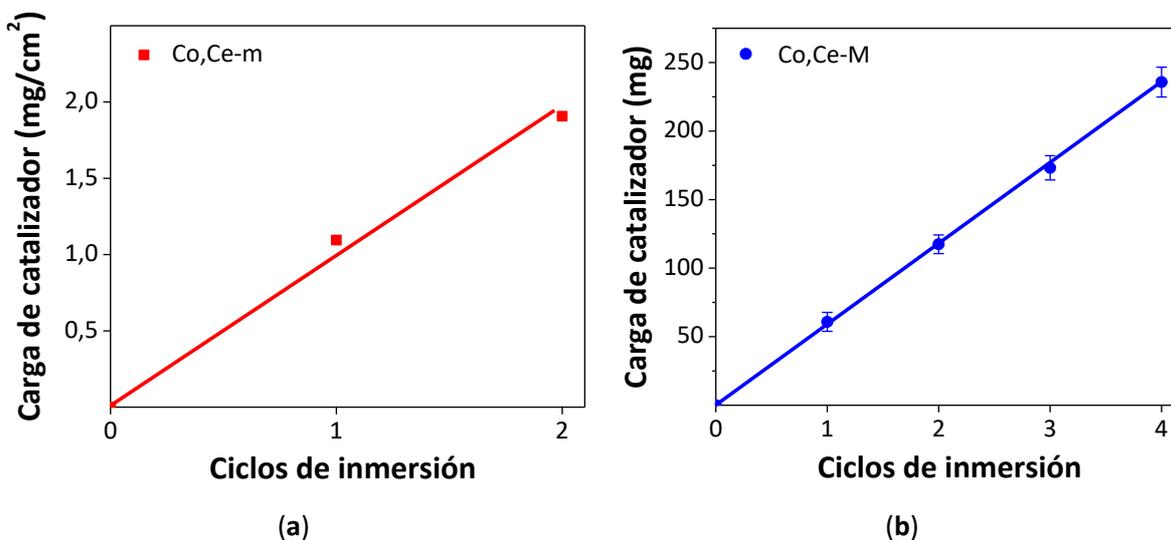


Figura 16. Carga de catalizador Co,Ce en función de los ciclos de inmersión en las estructuras (a) escala laboratorio (Co,Ce-m) y (b) en las mallas de 130 mm de diámetro (promedio de 40 mallas, Co,Ce-M).

5. PÉRDIDA DE CARGA

5.1. Monolitos escala laboratorio

La pérdida de carga de los cartuchos Co,Ce-30m se estudió en el **Capítulo 4**.

5.2. Escalado

Para realizar los ensayos de caída de presión del monolito escalado en el flujómetro, primero fue necesario diseñar y construir una pieza de acero para sujetar la carcasa, como se muestra en la **Figura 17**.

Se realizaron las medidas de permeación con la carcasa vacía (blanco) y con 40 mallas apiladas (20 de cada lado) con y sin catalizador (Co,Ce-40M y 40M, respectivamente). Además, se estudió la caída de presión de los sistemas 40M y Co,Ce-40M con el agregado de un papel cerámico de Al_2O_3 al final del lecho, entre las dos últimas mallas metálicas, como se exhibe en la **Figura 18**. Los resultados obtenidos para diferentes caudales de aire se muestran en la **Figura 19**. Se puede observar que se obtuvieron líneas rectas cuando se graficó $\Delta P/Q$ en función de Q , de acuerdo al modelo propuesto por Payri para filtros de partículas diésel (DPF) (**Ecuación 7 – Capítulo 2**). Los valores de caída de presión aumentan ligeramente luego del agregado del catalizador Co,Ce (Co,Ce-40M), debido a la disminución del área de flujo. Además, la adición del papel cerámico entre las dos últimas mallas metálicas apiladas del monolito escalado resultó en un incremento del ΔP . Sin embargo, los elevados valores de Q obtenidos en todos los casos indican una baja caída de presión de las estructuras de mallas metálicas. Debe considerarse que estos filtros de mallas metálicas apiladas generan similar o menor pérdida de carga que la que ocasionan los sistemas comerciales (filtros de SiC, titanato de aluminio o cordierita). En este sentido, en la **Figura 20** se muestran resultados obtenidos con el filtro de mallas metálicas (**Fig. 19**), pero graficando aquí caída de presión ΔP (kPa) versus flujo Q (m^3/h), donde los mismos se comparan con valores de bibliografía correspondientes a un filtro de carburo de silicio, en color amarillo [1].

Adicionalmente, se realizaron medidas en el flujómetro con diferentes números de mallas apiladas dentro de la carcasa, agregando mallas tipo m_2 y papel cerámico entre las dos últimas mallas o una malla tipo m_1 al final del lecho (**Figuras 21 y 22**). Se puede

observar que, en todos los casos, ΔP aumenta con el agregado del papel de alúmina. Sin embargo, el aumento de mallas en el lecho, ya sean tipo m_2 o m_3 no repercuten en la caída de presión del lecho (valores de ΔP similares). La adición de la malla m_1 , con menor luz de malla y diámetro de alambre, no influye en la caída de presión del monolito escalado. Los valores de Q indican una baja resistencia al flujo gaseoso en todos los casos aquí estudiados, como ya se mencionó anteriormente.

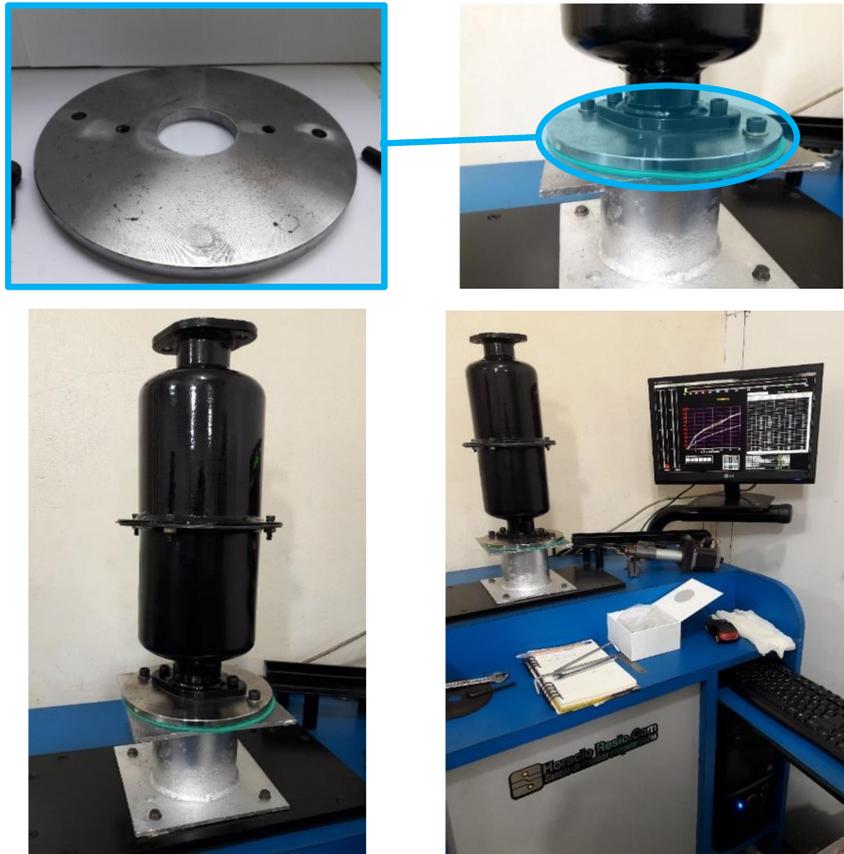


Figura 17. Adaptador construido para sujetar la carcasa en el flujómetro.



Figura 18. Mallas metálicas apiladas: (a) 20 de cada lado (40M) y (b) con el agregado del papel cerámico al final del lecho (40M + papel).

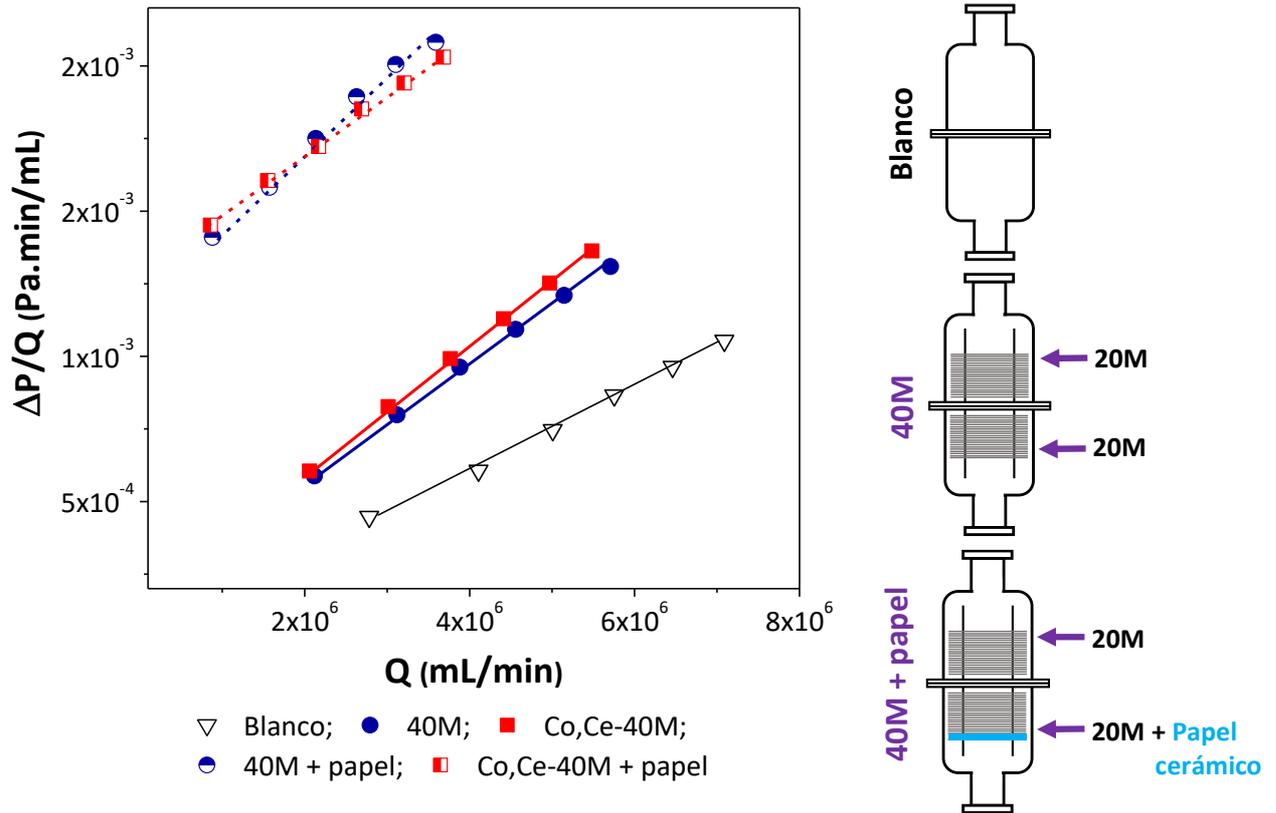


Figura 19. Caída de presión vs. caudal para diferentes arreglos del monolito escalado.

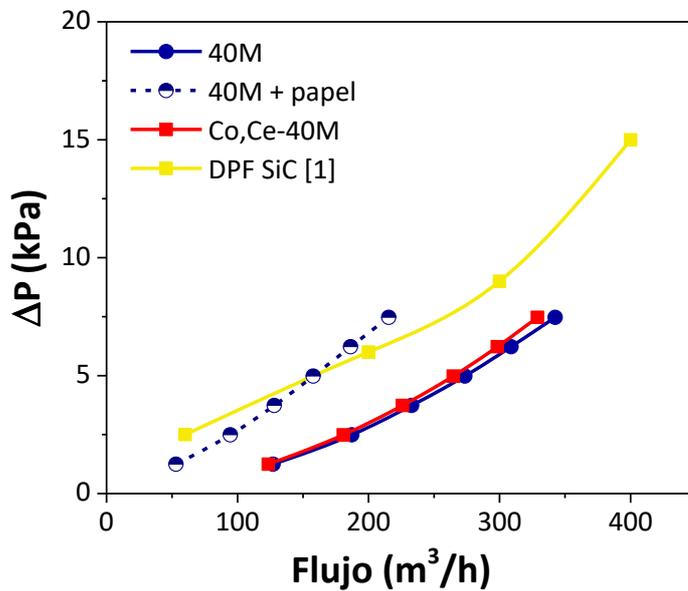
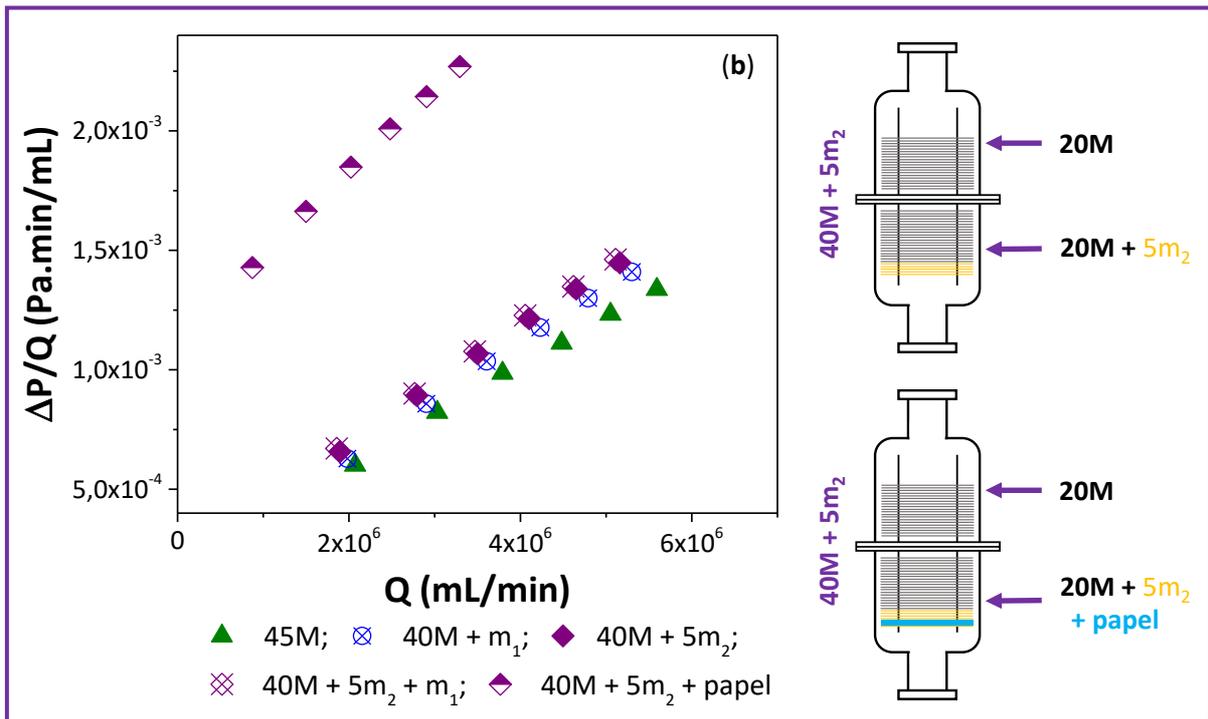
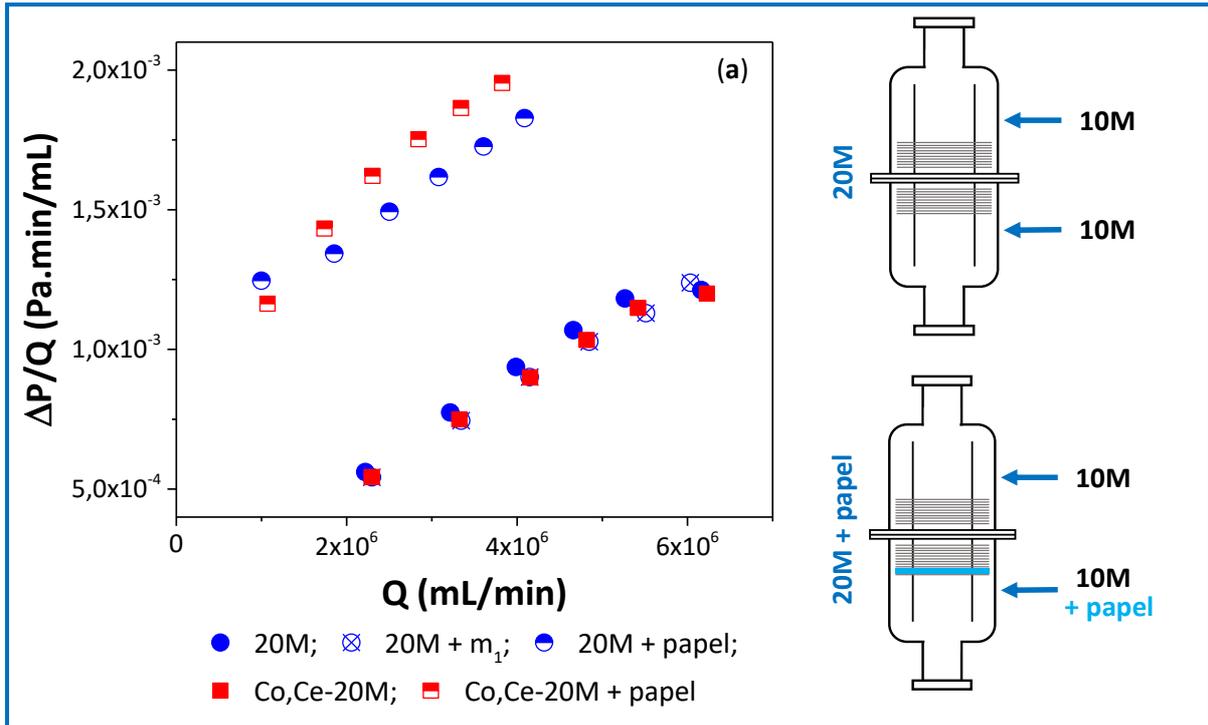


Figura 20. Comparación de la caída de presión (kPa) vs. caudal (m^3/h) del filtro de mallas metálicas con la de un filtro comercial de carburo de silicio [1].



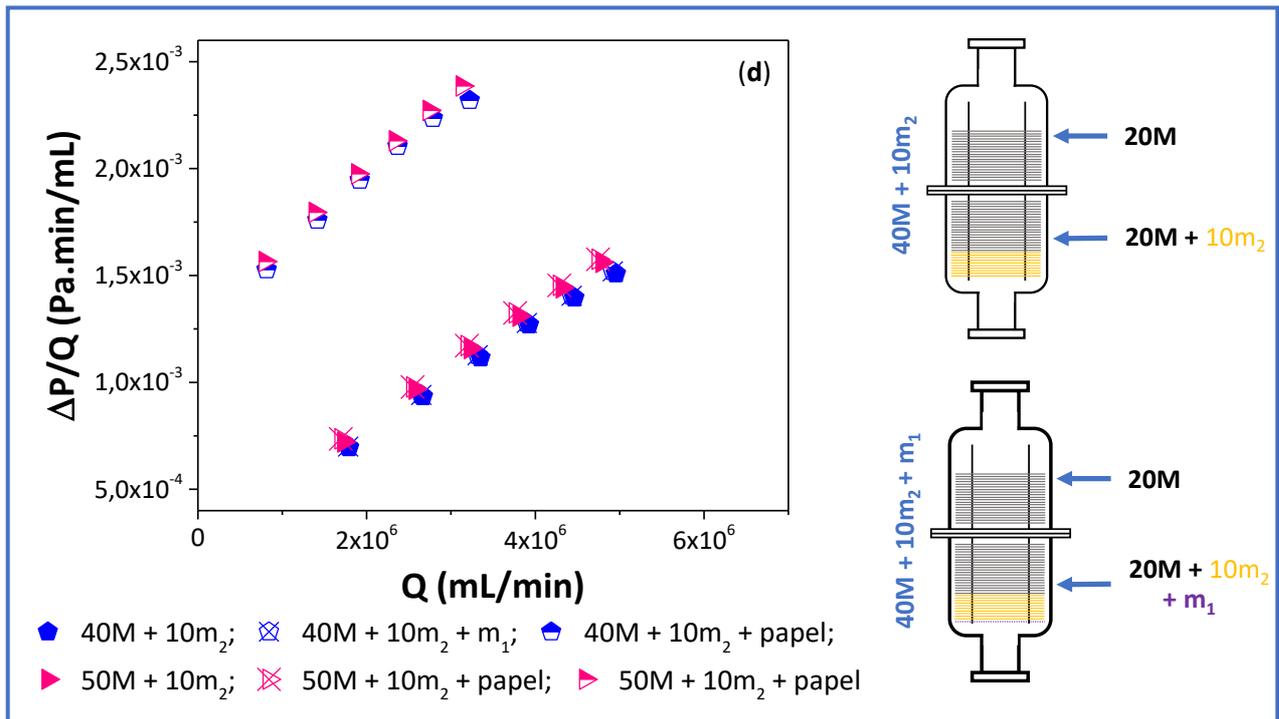
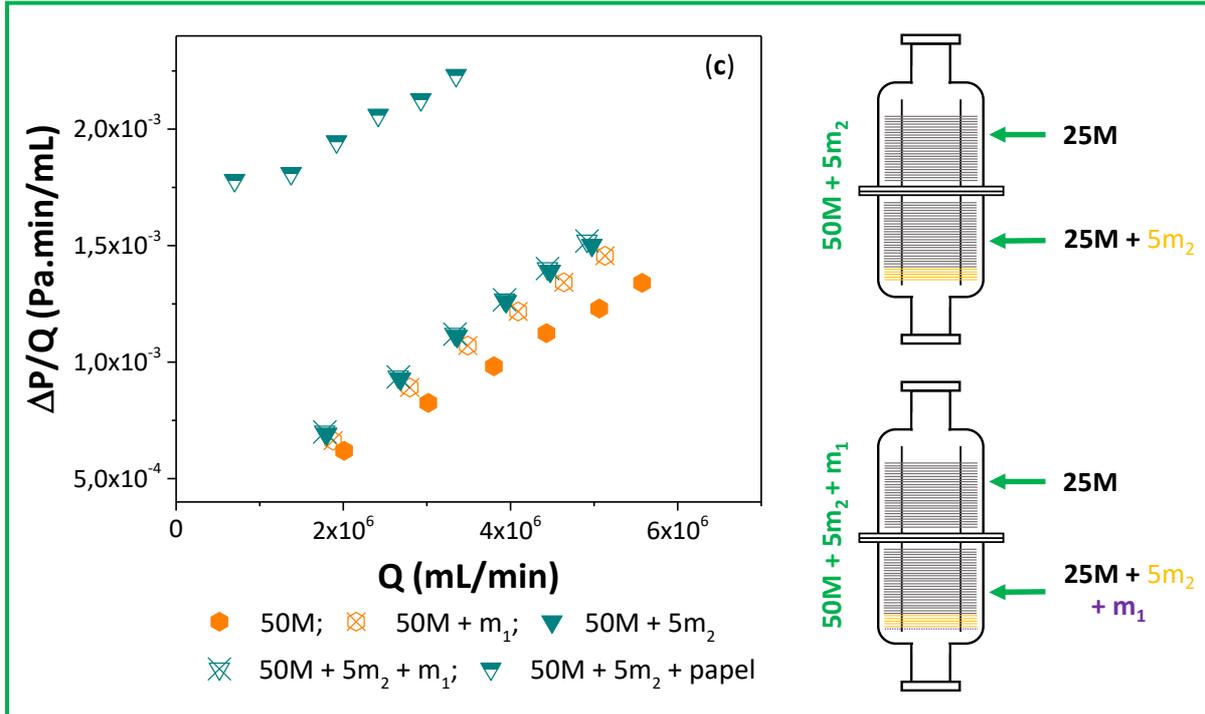


Figura 21. Caída de presión del monolito escalado con diferentes números y tipos de mallas apiladas: (a) 10 mallas m_3 apiladas en cada lado, (b) 20 mallas apiladas m_3 en cada lado y el agregado de 5 mallas tipo m_2 , (c) 25 mallas apiladas en cada lado, y el agregado de 5 mallas m_2 , y (d) 20 y 25 mallas m_3 en cada lado (40M y 50M respectivamente) + 10 mallas m_2 .

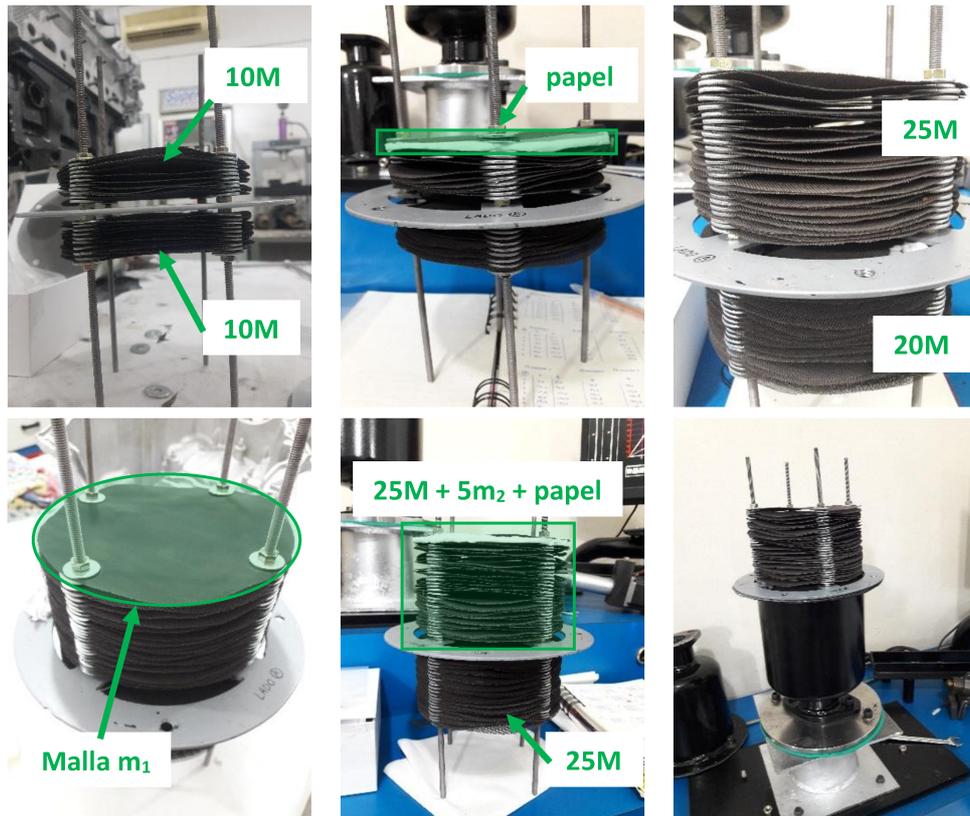


Figura 22. Imágenes de las diferentes configuraciones del monolito escalado, con distintos números y tipos de mallas apiladas, y con el agregado de una malla tipo m_1 o papel cerámico al final del lecho.

6. MEDIDAS DE OPACIDAD

6.1. Óptica – Teoría

6.1.1. Opacidad

La opacidad es una propiedad óptica, que se refiere a la capacidad de detener la luz de ser transmitida. La opacidad de un gas, por ejemplo, está dada por un porcentaje, donde 0% significa que toda la luz es transmitida a través del medio y 100% se atribuye al caso donde no pasa luz. La longitud efectiva del camino óptico (OPL, effective optical path length) es la distancia entre la fuente de luz y el detector, es decir, la trayectoria recorrida por la radiación a través del material.

La opacidad se calcula de acuerdo a la **Ecuación 1**:

$$N = 100 - \tau \quad (1)$$

donde N es la opacidad (%) y τ es la transmitancia expresada en porcentaje [2].

6.1.2. Coeficiente de absorción de luz

En adición a la opacidad, existe un coeficiente de propiedad óptica similar llamado coeficiente de absorción de luz. Este coeficiente se refiere, como implica el nombre, a la capacidad de absorber luz. En un ambiente homogéneo, la relación entre la transmitancia y el coeficiente de absorción se describe, de acuerdo a la Ley de Lambert-Beer, en la **Ecuación 2**. Suele ser expresado en m^{-1} .

$$k = -\frac{1}{L_A} \ln\left(\frac{\tau}{100}\right), \quad (2)$$

donde k es el coeficiente de absorción de luz, L_A es la longitud efectiva del camino óptico dada en metros [2,3].

6.2. Opacímetro

El principio básico del opacímetro es que la luz es emitida por una fuente de luz y un sensor a una cierta distancia registra la intensidad de la luz. Si una muestra, por ejemplo gases de escape, con una opacidad mayor al 0% se sitúa entre la fuente de luz y el sensor, la intensidad de luz medida será menor. A través de una calibración, la intensidad medida puede correlacionarse con la opacidad de la muestra. Cuando el material es transparente perfecto, por ejemplo aire, la opacidad es 0%, y en el caso opuesto, cuando no se transmite luz, la opacidad es del 100%.

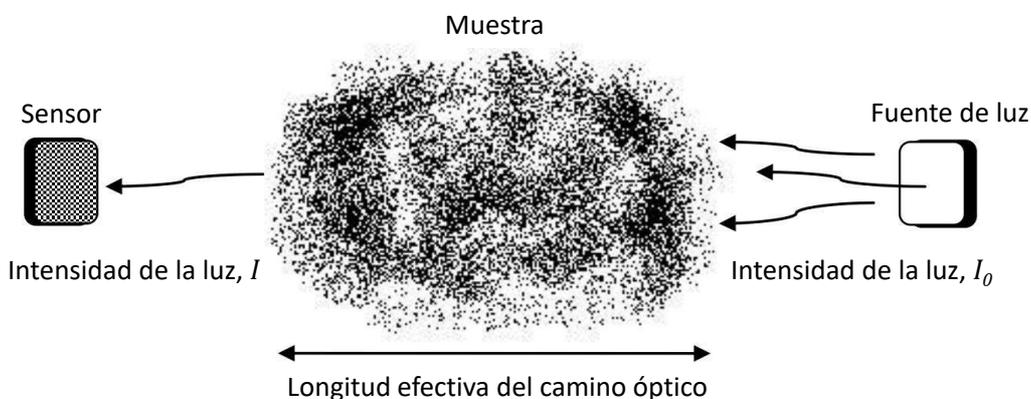


Figura 23. Principio básico del opacímetro. La opacidad de la muestra es la fracción (porcentaje) de la luz que no se transmite a través de la muestra [2].

La **Figura 23** muestra como la intensidad de la luz decrece cuando pasa a través de la muestra. La opacidad correspondiente a una longitud efectiva del camino óptico específica se calcula según la **Ecuación 3**.

$$N = 100 - \frac{I}{I_0}, \quad (3)$$

donde N es la opacidad del gas (%), I es la intensidad de la luz medida e I_0 es la intensidad de luz medida sin la muestra. Como se presentara en la **Ecuación 1**: $\tau = \frac{I}{I_0}$

Básicamente, existen tres tipos de opacímetros: de flujo total, de fin de línea y de muestreo, y todos utilizan el mismo principio que se muestra en la **Figura 23** para determinar la opacidad.

El *opacímetro de flujo total* consiste en una cámara de humo que se puede conectar a la salida del caño de escape. Durante los ciclos de prueba, el humo atraviesa la cámara y, mediante técnicas de medición óptica, se puede determinar la opacidad del gas. Para proteger la fuente de luz y el sensor de partículas de gases de escape, este tipo de opacímetro generalmente utiliza aire de barrido, como se observa en la **Figura 24**.

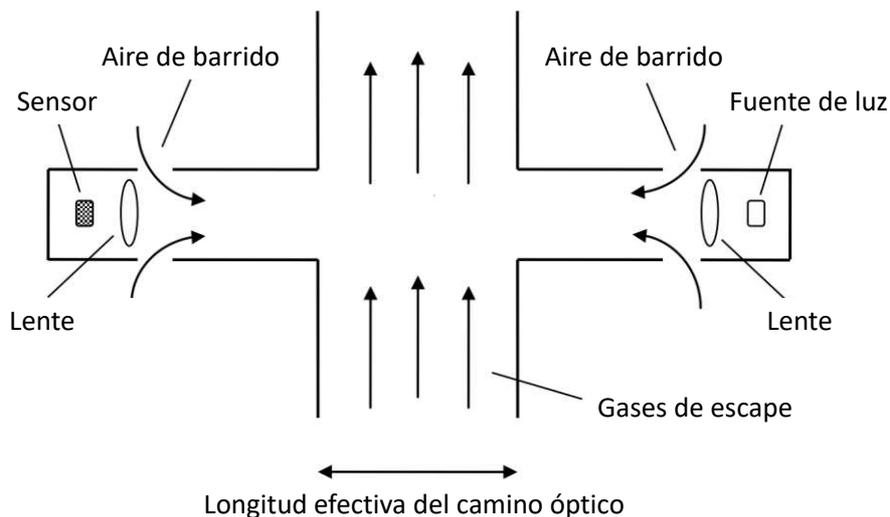


Figura 24. Opacímetro de flujo total en línea [2].

El *opacímetro de fin de línea* es el más simple. Este tipo de opacímetro es útil sólo para realizar mediciones de opacidad y no para determinar el coeficiente de absorción de luz k . La razón principal de esto es que es imposible saber con precisión la longitud

efectiva del camino óptico de la muestra. El opacímetro se coloca en el extremo del tubo de escape y la opacidad se mide a medida que los gases pasan por el extremo del tubo (Figura 25).

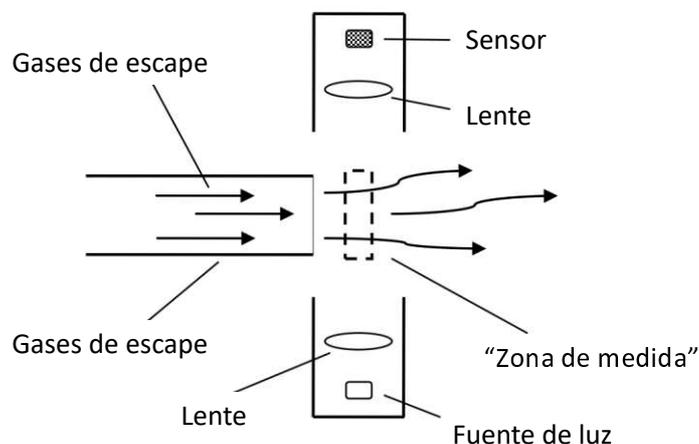


Figura 25. Opacímetro de fin de línea. Aquí la longitud efectiva del camino óptico es la longitud de la "zona de medida" [2].

Un tipo de opacímetro más avanzado es el *opacímetro de flujo parcial o muestreo* (Figura 26). Este tipo utiliza una sonda para recolectar continuamente muestras de los gases de escape y conducirlos a una cámara donde se mide la opacidad. El análisis de las muestras en una cámara separada permite controlar la presión y temperatura del gas y, por lo tanto, este tipo de opacímetro es perfecto para medir la opacidad y el coeficiente de absorción de luz. Sin embargo, en comparación con los otros equipos, es más difícil de construir y más costoso.

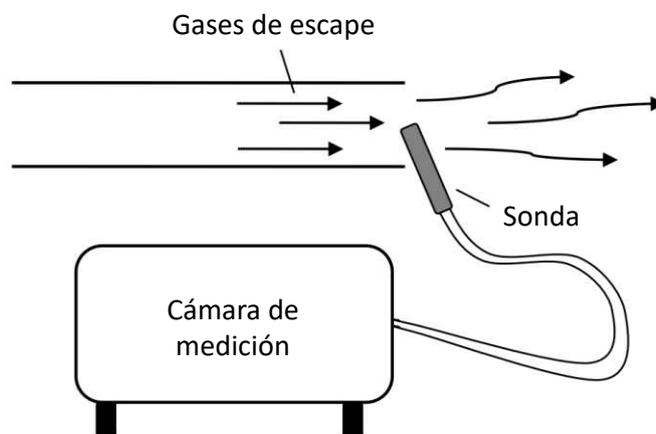


Figura 26. Opacímetro de muestreo. La sonda recolecta muestras continuamente de los gases de escape, y la opacidad se mide dentro de la cámara de medición [2].

6.3. Ensayos en el banco de pruebas

El monitoreo continuo de la opacidad se llevó a cabo en el banco de pruebas, utilizando un opacómetro de flujo parcial OPABOX Autopower TEXA (**Figura 27**) [4], el cual contiene una cámara de análisis de humos desarrollada conforme a los estándares internacionales. El protocolo seguido para medir los valores de opacidad fue provisto por el software del equipo, Emission Test Software (ETS), el cual interacciona automáticamente con el opacómetro (vía Bluetooth) y el contador de revoluciones (Revolution Counter, RC3 - TEXA, **Figuras 3 y 5**). Este equipo posee calibración automática y la longitud de cámara (o longitud efectiva del camino óptico, L_A) es de 200 mm.



Figura 27. (a) Opacómetro OPABOX Autopower y (b) sonda ubicada en el caño de escape.

Con el motor y opacómetro en funcionamiento, primero se realizó una prueba del motor en ralentí. Luego el programa automáticamente autorizó realizar la prueba de opacidad, la cual consistía en acelerar el motor durante unos segundos. Una vez terminado cada ensayo, la opacidad relativa (en % y m^{-1}) se presentó en el software (**Figura 28**). Entonces, para estudiar la capacidad de retención del material particulado del sistema escalado, se realizaron mediciones antes y después del agregado del monolito escalado en el caño de escape del motor del banco de pruebas (**Figura 29**). Además, los ensayos se realizaron con la carcasa con 40 mallas apiladas (40M) (**Figura 30a**) y con 40 mallas apiladas + papel de sílica-alúmina (**Figura 30b**).

Los ensayos se realizaron el mismo día, para garantizar condiciones ambientales idénticas, de manera de asegurar la repetitividad y poder comparar los resultados obtenidos de los experimentos.

Exhaust Emissions Free Test Report						Fecha del Test 18/10/2019
						Hora del test 10:53
Detalles del vehículo						
Matricula						
VIN						
Productor						
Modelo						
Fecha matriculación						
Categoría	Euro 4 vehicle or later					
Aceleración humos						
Opacidad (1/m)	Opacidad (%)	Régimen en ralentí (rpm)		Régimen máximo (rpm)		
0,18	3,00	#		#		
Productor	Modelo:	Número de serie	Número homologación	Vencimiento control periódico		Notas
TEXA	RC3	W76898	OM00569E/NET			

Figura 28. Reporte de un ensayo de opacidad emitido por el software del opacímetro.



Figura 29. Carcasa acoplada al caño de escape del motor diésel.

Los experimentos se realizaron a una velocidad del motor de 3000 rpm, sin carga, con y sin el agregado del filtro en el caño de escape. En el primer caso no se pudieron obtener valores de opacidad debido a la saturación de la lente del opacímetro. En la **Figura 31** se muestran los resultados obtenidos de las 20 experiencias cuando el filtro tenía 40 mallas apiladas (40M) y otras 20 cuando se agregó el papel cerámico. Se puede observar que la

opacidad promedio para la configuración 40M (**Tabla 2**) disminuye cuando el papel cerámico está presente.

En la **Tabla 2** también se muestran los promedios de los coeficientes de absorción de luz k para las dos configuraciones de lecho, calculados a partir de las **Ecuaciones 1 y 2**, tomando los valores de opacidad N (%) y teniendo en cuenta que la longitud efectiva del camino óptico del opacímetro es $L_A = 0,2$ m. El valor límite de opacidad para los humos diésel permitidos es $2,62 \text{ m}^{-1}$ (65% en escala lineal) (en opacímetro con una longitud efectiva del camino óptico de $0,41$ m) para vehículos modelo 1994 y posteriores [5]. En la **Tabla 2** se puede observar que los valores de opacidad obtenidos para ambas configuraciones cumplen con las normativas vigentes, siendo la opacidad del sistema 40M diez veces menor al valor límite establecido.

Considerando que las dos escalas de medición del opacímetro, una en unidades de absorción de luz expresado en m^{-1} y la otra lineal de 0 a 100% de opacidad, se extienden desde cero con el flujo total de luz ($I/I_0 = 100\%$) hasta el valor máximo de la escala con oscurecimiento total ($I/I_0 = 0\%$), cuanto menores sean los valores de k (m^{-1}) y N (%), serán menores los residuos resultantes de la combustión y por lo tanto, el flujo total de luz será mayor. Esta tendencia se puede observar en la **Figura 32**. Entonces, se puede decir que, si bien son pequeños los valores de opacidad obtenidos para la configuración 40M, el agregado del papel cerámico mejora aún más la capacidad filtrante del sistema.

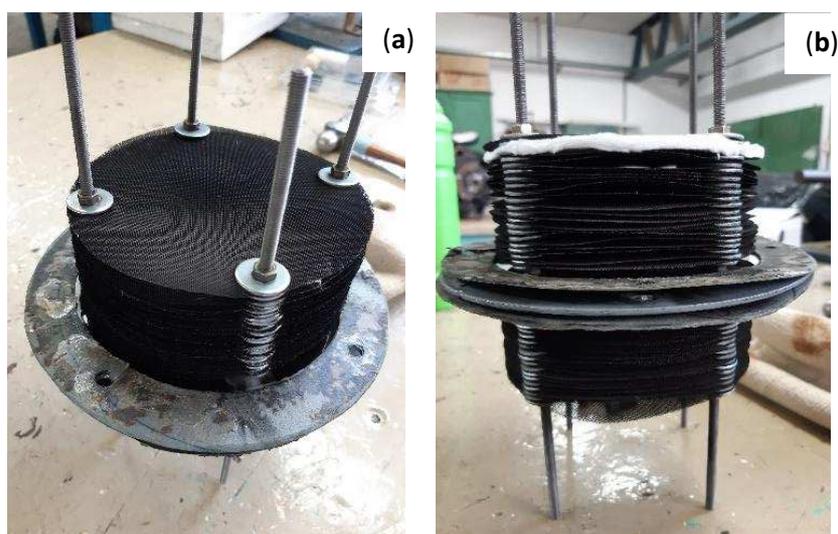


Figura 30. Configuraciones del escalado del monolito de mallas metálicas apiladas: (a) 40M y (b) 40M + papel.

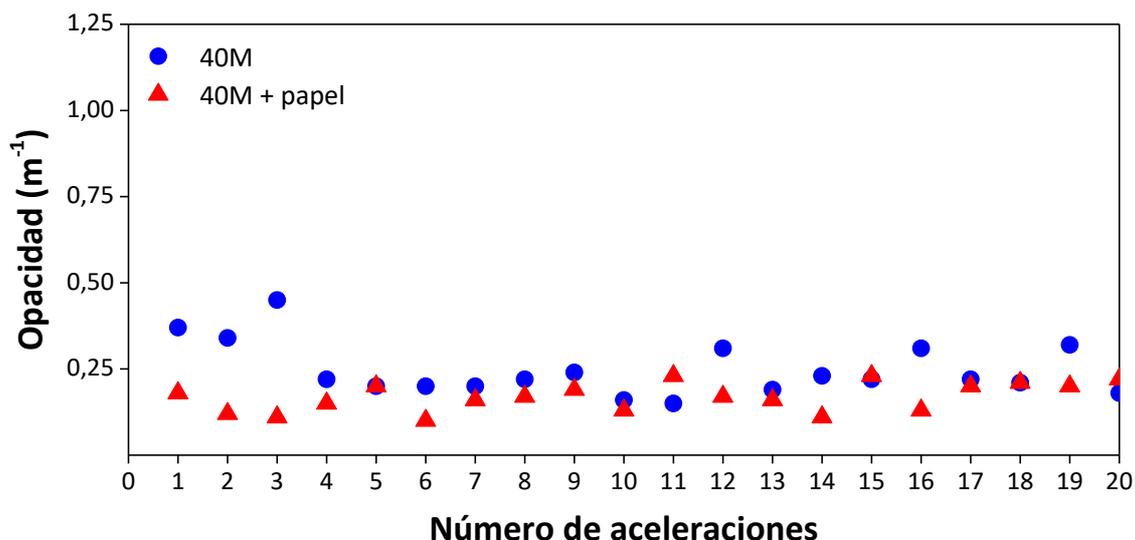


Figura 31. Valores de opacidad obtenidos en las diferentes aceleraciones del motor diésel.

Tabla 2. Medida de la capacidad filtrante del cartucho escalado con el opacímetro del banco de pruebas. Promedio de las medidas de la Figura 31.

Configuración del monolito escalado	Opacidad	
	N (%)	k (m ⁻¹)
40M	4,85	0,247
40M + papel	3,30	0,168

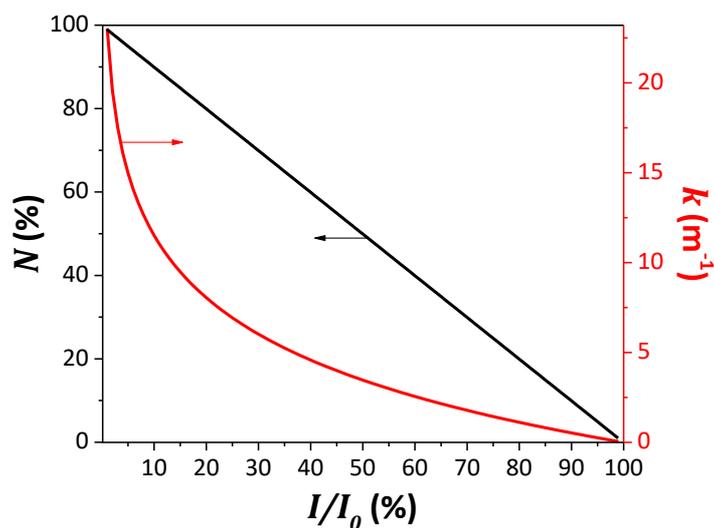


Figura 32. Tendencia de los valores de opacidad en las dos escalas de medición del opacímetro con respecto al flujo de luz I/I_0 (%).

La **Figura 33** muestra el sistema 40M + papel luego del ensayo de opacidad. El material particulado recolectado en el papel de sílica-alúmina se estudiará más adelante.

Cabe destacar que durante las medidas de opacidad con el sistema 40M la lente se saturó cuatro veces (número de aceleraciones 3, 12, 16 y 19), por lo que fue necesario su limpieza.



Figura 33. Papel cerámico con material particulado luego de los ensayos en el banco de pruebas.

7. ESTUDIO DEL HOLLÍN DEL BANCO DE PRUEBAS

Se estudiaron en el laboratorio las muestras Co,Ce-30m y papel de sílica-alúmina (sin catalizador) con hollín obtenidos del banco de pruebas, bajo las condiciones de funcionamiento real de un motor diésel.

7.1. Papel cerámico

Se tomaron muestras del papel cerámico con hollín del banco de pruebas (**Figura 33**) y se caracterizaron mediante experimentos de termogravimetría (TGA) y DSC, con el fin de observar evoluciones térmicas en atmósfera oxidante (aire). También se cortaron discos de 16 mm de diámetro con un sacabocados y se evaluaron en el equipo de TPO.

7.1.1. Caracterización mediante análisis de TGA y DSC

Al analizar el hollín proveniente del banco de pruebas (**Figura 34**), en el termograma (curva roja) se encontró una disminución de masa entre 200 y 400 °C, acompañada por una evolución exotérmica con el máximo a 333,6 °C observada en el perfil de DSC correspondiente (curva azul), junto con otra pérdida de masa en el rango de 400 a 600°C, con un máximo a 566 °C en la evolución exotérmica del perfil de DSC. De acuerdo al perfil de TGA, el pico a 333,6 °C de la curva de DSC correspondería a la oxidación de los hidrocarburos adsorbidos en las partículas de hollín diésel, mientras que el pico observado a mayor temperatura corresponde a la oxidación no catalítica del núcleo carbonoso de las partículas de hollín.

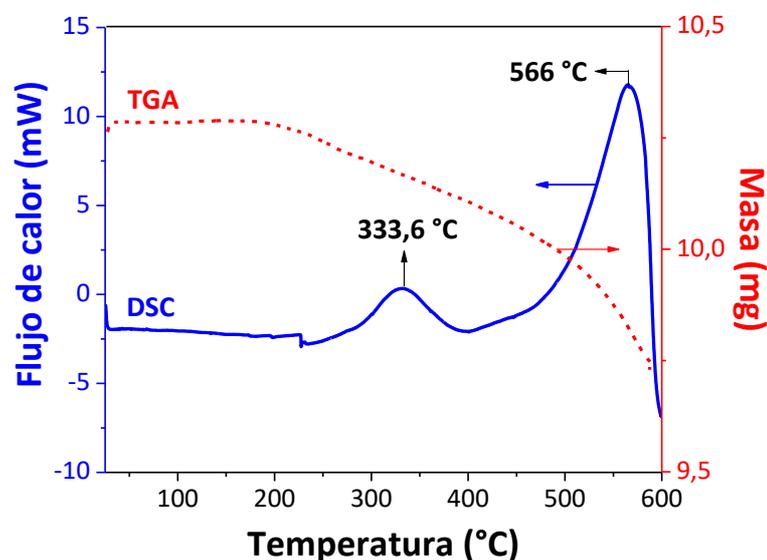


Figura 34. Análisis termogravimétrico (TGA – curva roja) y perfil de DSC (curva azul) del hollín del banco de pruebas en atmósfera de aire.

7.1.2. Actividad catalítica

Como se mencionó anteriormente, se cortaron tres discos del papel utilizado en los ensayos en el banco de pruebas, y luego se apilaron en el reactor tubular.

En la **Figura 35** se presentan los perfiles de TPO de la combustión no catalítica del hollín depositado en forma de aerosol en el papel cerámico del banco de pruebas (hollín - banco, color rojo), y de los discos impregnados con hollín mediante la suspensión del mismo en *n*-hexano (hollín – lab., color azul). Cabe destacar que el hollín + *n*-hexano en las muestras hollín – lab. se incorporó en los discos de papel por goteo y dejando secar durante 48 h a temperatura ambiente. Puede observarse que las muestras hollín – lab.

y hollín – banco presentan máximos a 551 °C y 570 °C respectivamente, lo cual correspondería a la temperatura de quemado no catalítico del hollín. La muestra del banco de pruebas también una señal ancha a baja temperatura (250–400 °C), la cual estaría asociada al quemado de los hidrocarburos adsorbidos alrededor del núcleo carbonoso de la partícula de hollín.

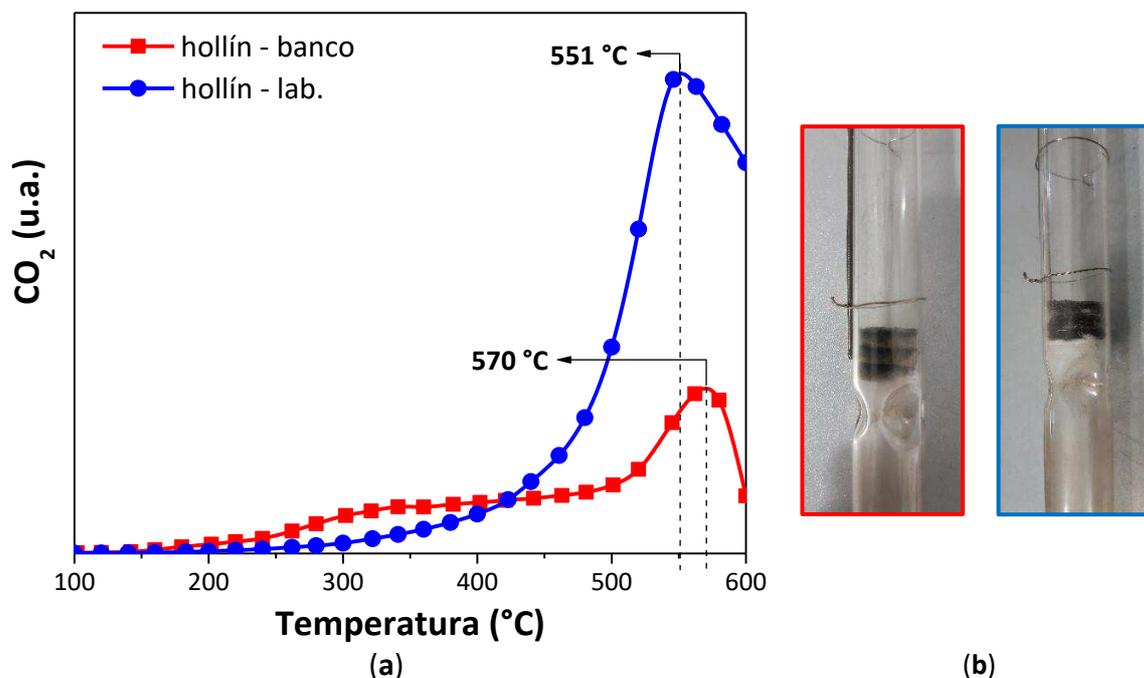


Figura 35. (a) Combustión no catalítica del hollín obtenido del banco de pruebas y de aquel incorporado mediante la suspensión en *n*-hexano, (b) discos de papel + hollín apilados en el reactor. Condiciones: NO (0,1%) + O₂ (18%) diluidos en He.

7.2. Monolitos de mallas metálicas apiladas

Con el objetivo de recolectar partículas de hollín del banco de pruebas en forma de aerosol (es decir, el MP en la corriente gaseosa de exhaustión de un motor) en un monolito de mallas metálicas apiladas escala laboratorio, fue necesaria la construcción de un dispositivo de acero inoxidable AISI 316 para sujetar la muestra, ubicado en una salida lateral del caño de escape, como se observa en la **Figura 36**. Este aparato sostiene el monolito con dos o-rings que posee en su parte interna, y además tiene una salida que permite la conexión a un sistema de vacío, para forzar el flujo de gases emitidos a través del cartucho (**Figura 36**).

De esta manera, se acumularon partículas de hollín en la muestra de mallas metálicas luego de 75 min de encendido del motor. Luego, el cartucho cargado con hollín se evaluó mediante un experimento de TPO.



Figura 36. Derivación en el caño de escape para los monolitos escala laboratorio.

En la **Figura 37** se muestran las curvas catalíticas obtenidas para el monolito Co,Ce-30m con hollín obtenido en el banco de pruebas (hollín – banco) (**Fig. 37a**) y con hollín incorporado a partir de una suspensión en *n*-hexano (hollín – lab.) (**Fig. 37b**), éste último como se estudió en el **Capítulo 4**. Se puede observar que todas las muestras presentan señales correspondientes a la combustión de hollín, con una contribución importante de señales a bajas temperaturas (200 – 350 °C).

En un trabajo anterior del grupo también se estudiaron las partículas de hollín del banco de pruebas (hollín – banco) y del laboratorio (obtenidas del quemado de combustible diésel, hollín – lab.) [6]. Se detectaron por espectroscopia Láser Raman las contribuciones de dos tipos de carbón en ambas muestras: el grafitico y amorfo, donde el carbón amorfo es más fácil de quemar respecto al carbono grafitico, lo cual influye en las evaluaciones de TPO. Se observó que el hollín – lab. tenía una mayor proporción de carbono grafitico, y el hollín – banco un mayor contenido de carbón amorfo.

La deconvolución de los picos de la **Fig. 37** indicaría que, a muy baja temperatura, cerca de los 260 °C, ocurre el quemado de los COVs. La señal a 335 °C para el hollín de banco (353 °C para el hollín de laboratorio) se asociaría al quemado de los hidrocarburos

adsorbidos alrededor del núcleo carbonoso de la partícula de hollín. A 440 °C se estaría quemando el MP en contacto íntimo con el catalizador, es decir la fracción gráfica del carbón. En el caso de la muestra hollín – lab., la señal a 400 °C correspondería a la combustión de la fracción más fácil de quemar del hollín: SOF y carbón amorfo. Por último, el pico a 500 °C que muestra el perfil de TPO del hollín - banco indicaría que una parte del hollín se quema en contacto débil con el catalizador (cosa que no ocurre con el hollín de laboratorio, probablemente debido a que el agregado del mismo mediante la suspensión en *n*-hexano mejore el contacto hollín-catalizador).

Entonces, el hecho de que el pico de TPO cuando se evalúa la muestra con hollín – banco sea más ancho que el que se observa al analizar la combustión del hollín – lab., estaría relacionado al mayor contenido de carbón amorfo detectado en el hollín recolectado del banco de pruebas.

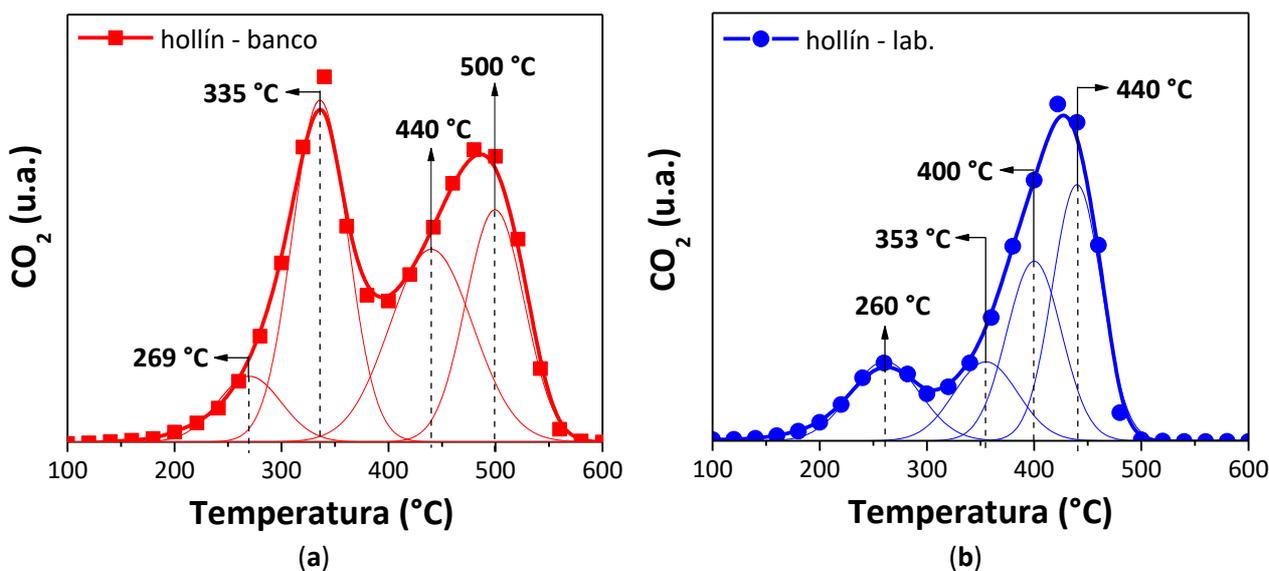


Figura 37. Combustión simultánea de hollín y COVs del monolito Co,Ce-30m con hollín (a) del banco de pruebas y (b) incorporado a partir de una suspensión en *n*-hexano. Condiciones: NO (0,1%) + O₂ (18%) diluidos en He.

Por otra parte, como se estudió en el **Capítulo 1**, las partículas de hollín provenientes del caño de escape de un motor diésel están compuestas principalmente por carbón, cuyas esferas constituyentes adsorben hidrocarburos no quemados y otros productos de combustión (óxidos de nitrógeno y azufre). Una fracción orgánica soluble (SOF) de una amplia gama de hidrocarburos también se encuentra presente en el hollín [7,8]. En un trabajo del grupo se observó que la proporción entre la fracción orgánica soluble

(hidrocarburos adsorbidos) y el material carbonoso era notablemente mayor en el hollín – banco [6]. Setiabudi et al. [9] compararon los perfiles TPO de hollín producidos en condiciones normales de funcionamiento de un motor diésel y un hollín modelo (Printex U), y descubrieron que el perfil correspondiente al hollín real tenía un hombro de alrededor de 227 °C (500 K), que se asigna a los hidrocarburos adsorbidos que aumentan la reactividad. Teniendo en cuenta esto, los dos picos a menor temperatura (269 y 335 °C) de la muestra con hollín – banco corresponden a la combustión de hidrocarburos adsorbidos (SOF) alrededor de la partícula de hollín, tal como se había planteado previamente. Para el caso del hollín – lab., el pico a 260 °C corresponde al quemado del COV *n*-hexano.

8. COMPARACIÓN CON OTROS SISTEMAS REPORTADOS EN BIBLIOGRAFÍA

Los sustratos de mallas metálicas también se utilizaron en convertidores catalíticos para reducir las emisiones de escape, por ejemplo, un convertidor catalítico a base de cobre fue montado por Amin et al., utilizando mallas metálicas recubiertas con cobre mediante galvanoplastia [10]. La temperatura de activación obtenida fue de 230 °C a 250 °C, valores más bajos que los obtenidos con un metal noble. Al usar el convertidor catalítico a base de cobre, se encontró que las emisiones de HC se redujeron en un 38% y de CO en un 33%, en plena carga. También se desarrolló otro convertidor catalítico que consiste en un recubrimiento de TiO₂/CoO sobre sustratos de mallas metálicas de acero inoxidable [11]. Primero, las mallas metálicas se recubrieron con los catalizadores metálicos mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (washcoating) y luego se colocaron en una barra recta, conformándose así el lecho catalítico. Se encontró que las eficiencias de conversión fueron del 93%, 89% y 82% para las emisiones de NO_x, CO y HC respectivamente, y la temperatura de activación fue de 270 °C a 360 °C, por lo tanto, el convertidor catalítico basado en óxidos de TiO₂/CoO resultó muy efectivo para los motores de inyección directa de gas natural. Kumar et al. [12] desarrollaron un convertidor catalítico que utiliza Zr/CoO impregnado sobre sustratos de mallas metálicas. Los experimentos en un motor de gasolina mostraron que el porcentaje de reducción del contenido de CO, HC y NO_x fue de 53%, 65% y 39%, respectivamente. Parmar et al. [13] también diseñaron catalizadores para motores de combustión interna,

donde los sustratos de mallas metálicas de acero inoxidable AISI 304 se recubrieron con plata y oro, y luego se colocaron dentro de una carcasa. Estos combustores catalíticos basados en mallas metálicas redujeron satisfactoriamente las emisiones de CO, CO₂, HC y NO_x de un motor diésel. Por último, Rajesh et al. [14] demostraron que el catalizador de oxidación de mallas metálicas recubiertas con óxido de aluminio y TiO₂ reduce las emisiones de CO, CO₂, HC y NO_x de un motor diésel de manera eficiente, utilizando materiales más económicos que los catalizadores convencionales.

En línea con los trabajos mencionados antes, los sistemas desarrollados en este trabajo de tesis permiten reducir las emisiones de gases de escape de motores diésel adecuándose a las normativas vigentes. Además, la necesidad de disponer de equipos livianos, adaptables a cualquier geometría requerida, con elevada porosidad y una caída de presión menor o similar a los filtros comerciales, y con buenas propiedades de transferencia de calor, hacen que las estructuras de mallas metálicas apiladas sean prometedoras para el desarrollo de filtros catalíticos.

9. RESUMEN DE RESULTADOS

- ✓ Se logró armar en colaboración con docentes de la Escuela Industrial Superior (EIS – FIQ, UNL) un banco de pruebas para el ensayo de las estructuras de mallas metálicas aquí desarrolladas, en las condiciones más próximas a las reales, esto es, elevados caudales de gases ($10 \text{ m}^3/\text{min}$) y presencia de vibraciones. Si bien quedan parámetros a ajustar (lograr la elevación de la temperatura de la carcasa metálica y de la derivación para los monolitos escala laboratorio), se han logrado dar pasos significativos hacia el testeado en condiciones reales de filtros catalíticos de partículas.
- ✓ Se logró desarrollar un cartucho que contenía un catalizador de oxidación diésel (DOC) junto con un filtro de partículas diésel (DPF), y se evaluó tanto a escala laboratorio como a escala banco.
- ✓ El sistema desarrollado fue capaz de reducir las emisiones de humos por debajo del límite de opacidad establecidos por las normativas vigentes. Más aún, la caída de presión del monolito escalado resultó menor o similar que aquella encontrada para los filtros cerámicos comerciales.
- ✓ El catalizador de Co,Ce evaluado en este trabajo para la aplicación de eliminación de hollín diésel y COVs resultó con buena actividad, tanto cuando se usó hollín obtenido en el laboratorio (a partir de una suspensión en *n*-hexano), como se estudió en el Capítulo 4, como cuando se recolectó del tubo de escape del motor del banco de pruebas.
- ✓ Las muestras de hollín del banco recolectadas en el papel cerámico se caracterizaron mediante análisis de TGA y DSC, y mostraron la presencia de hidrocarburos adsorbidos en el núcleo carbonoso de la partícula de hollín.
- ✓ Además, en los experimentos de TPO las partículas de hollín del banco se quemaron a una temperatura similar a la temperatura de los gases de salida de los motores diésel.

10. REFERENCIAS

- [1] M.P. Orihuela, R. Chacartegui, A. Gómez-Martín, J. Ramírez-Rico, J.A. Becerra Villanueva, Performance trends in wall-flow diesel particulate filters: Comparative analysis of their filtration efficiency and pressure drop, *J. Clean. Prod.* 260 (2020) 120863.
- [2] A. Bodin, Master Thesis - Opacimeter for high temperature diesel exhaust gases: Development and construction of an opacimeter prototype adapted to measurements at BAE Systems Hägglunds AB, Umea Universitet - Department of Physics, 2010.
- [3] G. Valencia, Trazabilidad en las mediciones de opacidad, *Simp. Metrol.* 2008.
- [4] OPABOX Autopower - Exhaust gas analysers - TEXA, <https://www.texa.com/products/gasbox-opabox-autopower> (accessed November 20, 2019).
- [5] Normativa | Argentina.gob.ar, <https://www.argentina.gob.ar/normativa/recurso/30389/dto779-1995-anexo1/hm> (accessed December 9, 2019).
- [6] S.A. Leonardi, Tesis Doctoral - Desarrollo de papeles cerámicos catalíticos aplicados a catálisis ambiental, Universidad Nacional del Litoral, 2019.
- [7] M. Twigg, Controlling diesel exhaust particulate emissions, *Chem. Eng.* (2007) 28–31.
- [8] C.J. Tighe, M. V. Twigg, A.N. Hayhurst, J.S. Dennis, The kinetics of oxidation of Diesel soots and a carbon black (Printex U) by O₂ with reference to changes in both size and internal structure of the spherules during burnout, *Carbon N. Y.* 107 (2016) 20–35.
- [9] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases, *Appl. Catal. B Environ.* 50 (2004) 185–194.
- [10] C.M. Amin, P.P. Rathod, J.J. Goswami, Copper based catalytic converter, *Int. J. Eng. Res. Technol.* 1 (2012) 1–6.
- [11] M.A. Kalam, H.H. Masjuki, M. Redzuan, T.M.I. Mahlia, M.A. Fuad, M. Mohibah, K.H. Halim, A. Ishak, M. Khair, A. Shahrir, A. Yusoff, Development and test of a new catalytic converter for natural gas fuelled engine, *Sadhana - Acad. Proc. Eng. Sci.* 34 (2009) 467–481.
- [12] R. Kumar, S. Singh, M. Kaur, Emission testing of catalytic converter using zirconium oxide (ZrO) and cobalt oxide (CoO) as catalyst, *Int. J. Mech. Prod. Eng. Res. Dev.* 7 (2017) 333–342.
- [13] M. Parmar, P. Patel, T. Patel, G. Rathod, Effect of different material and wire mesh size substrate based catalytic converter to reduce exhaust emission, *Tech. Int. J. Eng. Res.* 1 (2014) 182–191.
- [14] A. Vembathu Rajesh, C. Mathalai Sundaram, V. Sivaganesan, B. Nagarajan, S. Harikishore, Emission reduction techniques in CI engine with catalytic converter,

Mater. Today Proc. 21 (2020) 98–103.

Capítulo 6

CONCLUSIONES Y ACTIVIDADES FUTURAS



1. CONCLUSIONES

La labor realizada a lo largo de este trabajo de tesis se centró en el desarrollo de estructuras metálicas catalíticas de fácil construcción, económicas, adaptables a diferentes geometrías de reactor y por lo tanto potencialmente aplicables a un gran número de procesos de catálisis ambiental. Sumado a ello, el escalado de los sistemas permitió su ensayo en condiciones más próximas a las reales, lo cual le confiere un valor agregado al trabajo. Ello sólo pudo lograrse gracias al aporte multidisciplinario que brindaron un grupo de docentes de la Escuela Industrial Superior – anexa a la Facultad de Ingeniería Química (FIQ-UNL) y personal de los Talleres del INTEC (CCT - Santa Fe). Los catalizadores estructurados de mallas metálicas apiladas desarrollados resultaron efectivos para la eliminación de manera simultánea de dos de los principales contaminantes emitidos por los motores diésel: las partículas de hollín y los compuestos orgánicos volátiles, los cuales son nocivos y peligrosos tanto para la salud como para el medioambiente.

A continuación, se presenta un **resumen general de los resultados obtenidos** a partir del trabajo detallado presentado en los diferentes capítulos de esta tesis:

- ✓ Se lograron preparar monolitos de mallas metálicas apiladas de acero inoxidable AISI 304 de distinta luz de malla y diámetro de alambre, construyendo para tal fin las herramientas específicas necesarias.
- ✓ El tratamiento térmico de los monolitos, que consistió en una calcinación a 900 °C, generó una capa rugosa de óxido superficial compuesta por espinelas de Mn y Cr, la cual resultó fuertemente adherida a las fibras metálicas y permitió el posterior anclaje del catalizador.
- ✓ La técnica de recubrimiento por inmersión (washcoating) permitió obtener capas catalíticas bien distribuidas sobre las fibras metálicas tipo m_3 , con mayor diámetro de alambre y luz de malla. El uso de nanopartículas coloidales de CeO_2 (menor diámetro) en la suspensión mejoró la adhesión de la capa catalítica al soporte metálico.
- ✓ El método de incorporación de material particulado a los monolitos, mediante la inmersión de los mismos en una suspensión de hollín en distintos solventes (*n*-

hexano, acetato de etilo y tolueno), resultó ser adecuado y reproducible para distribuir las partículas carbonosas a lo largo de las fibras metálicas. Permitió lograr un buen contacto hollín-catalizador (muy próximo al contacto íntimo) a fines de estudiar la actividad catalítica de los cubrimientos tanto para la combustión de hollín como para el quemado de los distintos COVs.

- ✓ Con respecto al desempeño catalítico, el catalizador Pt,CeO₂ depositado sobre las estructuras de mallas metálicas mostró una buena actividad para la combustión simultánea de COVs y hollín debido a que el agregado del metal noble mejoró la reducibilidad del óxido de cerio.
- ✓ El agregado de cobalto a los monolitos con CeO₂ y Pt,CeO₂ mejoró la reducibilidad de las estructuras, favoreciendo la combustión de hollín. Esto se vio reflejado en las experiencias de TPO en ausencia de O₂(g), donde una pequeña parte de hollín se quemó con el oxígeno de red del catalizador. La elevada actividad de los catalizadores con Co,Ce permitió quemar completamente los COVs y hollín a temperaturas menores a 450 °C. Cabe destacar que la incorporación de Pt a las estructuras Co,Ce condujo a una actividad catalítica similar a la del monolito con Co,Ce.
- ✓ Al comparar el desempeño catalítico de los catalizadores estructurados respecto al comportamiento que presentaron los catalizadores en polvo, manteniendo las mismas condiciones de operación, se pudo inferir que en el monolito el hollín se encuentra en contacto muy próximo al íntimo con el catalizador.
- ✓ La presencia de los diferentes COVs incorporados al sustrato estructurado mediante una suspensión en hollín sólo afectó ligeramente la temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín. Los pequeños desplazamientos de las curvas de TPO en la zona de combustión de hollín pueden atribuirse a pequeñas diferencias en el contacto hollín-catalizador que se logran con los diferentes solventes, lo cual estaría asociado a la tensión superficial de estos compuestos en fase líquida.
- ✓ Los resultados obtenidos de la combustión del COV acetato de etilo en condiciones de alimentación continua resultaron similares a los obtenidos

cuando el COV se incorporó en la estructura monolítica en fase líquida (mediante una suspensión de hollín), lo cual valida las experiencias en las que se alimentó el COV en fase líquida. Esto permite inferir que los cartuchos catalíticos Pt,CeO₂ de mallas metálicas apiladas permitirían remover ambos tipos de contaminantes (hollín sólido y COV gaseoso) en las condiciones de funcionamiento de los motores diésel.

- ✓ La configuración de doble lecho benefició la combustión de hollín en presencia de NO, como es el caso de los escapes de los motores diésel, ya que el pre-filtro promueve la oxidación de NO a NO₂, el cual resulta más oxidante que el O₂.
- ✓ Los monolitos de mallas metálicas apiladas presentaron una baja pérdida de carga, lo cual permitiría su uso como potenciales filtros de partículas diésel. Esto, sumado a la buena actividad catalítica y adherencia del cubrimiento, ameritó su escalado y estudio en condiciones más próximas a las reales.
- ✓ Se diseñó y llevó a cabo la construcción del monolito escalado, que contenía mallas metálicas apiladas en su interior (pasando de discos de 16 mm a discos de 130 mm de diámetro). También se agregó de un papel cerámico de igual diámetro que las mallas, al final del lecho. Las estructuras conformadas pudieron ser aplicadas en un banco de pruebas y, por lo tanto, expuestas a una corriente real de gases de escape de un motor diésel en funcionamiento. No obstante, quedan variables a mejorar, entre ellas, aumentar la temperatura de la carcasa que aloja las mallas metálicas, lo cual se puede lograr aislando térmicamente la misma y/o acoplando un freno de corrientes parásitas, para generar cargas al motor.
- ✓ Se logró determinar la capacidad de filtración de las configuraciones del monolito escalado con 40 mallas metálicas apiladas y 40 mallas + papel cerámico mediante las medidas de opacidad obtenidas a la salida del caño de escape. Ambas configuraciones resultaron en concentraciones de material particulado emitidas muy por debajo del valor establecido por norma y controlado habitualmente en las revisiones técnicas vehiculares.

Seguidamente, como **conclusiones finales** se plantean los **logros alcanzados** en este trabajo de tesis:

- ✓ Se desarrollaron monolitos catalíticos a partir del cubrimiento de mallas metálicas de acero inoxidable AISI 304 con una película catalítica de CeO_2 y Co_3O_4 , alojadas en una carcasa de acero. Desde el punto de vista tecnológico, el sistema resulta sencillo de fabricar en el país y más económico que un filtro importado.
- ✓ La buena actividad catalítica para la combustión tanto de COVs como de hollín permitiría la regeneración pasiva del filtro en condiciones reales.
- ✓ La similar o menor pérdida de carga que generan los filtros de mallas metálicas apiladas respecto de la que ocasionan los sistemas comerciales (filtros de SiC, titanato de aluminio o cordierita) y la versatilidad de la estructura permiten que sea fácilmente adaptable a diferentes tipos y geometrías de carcasas, y por lo tanto a diferentes vehículos. Esto es un punto crucial para el diseño de sistemas de gases de escape, ya que el espacio en el vehículo es reducido.
- ✓ La robustez, versatilidad y bajo costo de las estructuras diseñadas, junto con la buena adherencia del coating catalítico y sus propiedades redox permiten ampliar su espectro de aplicación para la eliminación de COVs y MP provenientes de fuentes estacionarias, las cuales revisten una fuerte importancia ambiental.

2. ACTIVIDADES FUTURAS

Los resultados de esta tesis demostraron que los catalizadores estructurados de mallas metálicas apiladas fueron estables y activos para la combustión tanto de material particulado como para el quemado de compuestos orgánicos volátiles. Además, presentaron una muy buena resistencia mecánica y baja pérdida de carga, aunque también abrieron numerosos interrogantes que resultan de gran interés para realizar estudios futuros.

- ⇒ Al momento se han efectuado los primeros ensayos en el banco de pruebas. Restaría poder acondicionar el sistema del banco de pruebas, de modo de lograr incrementar la temperatura del filtro catalítico para que permita la regeneración pasiva del mismo. Esto requiere incorporar al banco un freno de corrientes parásitas que permite simular condiciones de marcha más reales.
- ⇒ Lograr una buena retención del material particulado sin incorporar otro elemento filtrante (papel cerámico) a la estructura. Es decir, realizar ensayos en el banco de pruebas de medidas de opacidad con el filtro donde estén alojadas las mallas con menor luz de malla y diámetro de alambre. Analizando esto, se propone estudiar las propiedades reológicas de las suspensiones, con el objetivo de recubrir las mallas metálicas tipo m_1 y m_2 , pues la menor luz de malla y diámetro de alambre permitiría mejorar la retención del material particulado.
- ⇒ Reducir costos de fabricación a partir de analizar otros precursores catalíticos más económicos, por ejemplo sales de Mn.
- ⇒ Hacer medidas de estabilidad térmica y catalítica de las estructuras también es esencial previo a la consideración del empleo del filtro diseñado.
- ⇒ De ser posible, cuantificar el tamaño de las partículas que atraviesan el filtro y son expulsadas junto a los gases de escape purificados, ya que esto constituye el mayor riesgo de la adopción de este tipo de filtros, pues las partículas más pequeñas son las más peligrosas. Debe aclararse que esto no puede realizarse a nivel nacional, puesto que ni siquiera el Laboratorio de Control de Emisiones

Vehiculares sito en Ezeiza posee dicho instrumento. Para ello se necesitaría un instrumento especial, no existente en Argentina.

- ⇒ Estudiar la eliminación de COVs y material particulado provenientes de fuentes estacionarias, tales como industrias que emplean solventes, muy difundidas en el país y la región (por ejemplo, industrias de pinturas y muebles). Es por ello que en nuestro laboratorio se está diseñando un sistema de flujo el cual permite alimentar COVs de manera continua, con el fin de evaluar su oxidación en el equipo de TPO.

