

## **DESARROLLO DE MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS PARA APLICACIONES EN CATÁLISIS AMBIENTAL**

**María Laura Godoy**

*Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL-CONICET  
Facultad de Ingeniería Química-UNL*

**Área:** Ingeniería  
**Sub-Área:** Ambiental  
**Grupo:** Y

**Palabras clave:** mallas metálicas, Co/CeO<sub>2</sub>, hollín diesel.

### **INTRODUCCIÓN**

Actualmente los contaminantes producidos por los vehículos constituyen uno de los problemas ambientales fundamentales. En el caso de las emisiones de vehículos diesel, el material particulado (hollín) ha sido declarado cancerígeno por la Organización Mundial de la Salud, ya que las partículas con un tamaño menor a 10 µm pueden penetrar en las vías respiratorias, y las llamadas partículas finas, menores a 2,5 µm, pueden ingresar hasta los alvéolos pulmonares produciendo grandes afecciones a la salud. Si bien sólo el 1% de los gases emitidos se consideran contaminantes, el problema se agrava al considerar que existen más de 1000 millones de vehículos circulando por el planeta. Para sobrellevar esta problemática se van ajustando continuamente las normativas que regulan dichas emisiones, llegando en la actualidad a la norma “**Euro VI**” (2014) que limita la cantidad de material particulado emitido a 0,0045 g/km y establece un máximo de número de partículas emitidas de hollín de 6.10<sup>11</sup>/km y una cantidad de NO<sub>x</sub> de 0,08 g/km.

El tratamiento más adecuado de los gases de escape consiste en emplear filtros catalíticos (DPF) capaces de retener dichas partículas de hollín y eliminar mediante Reducción Catalítica Selectiva (SCR) los NO<sub>x</sub> (Tsuneyoshi y col., 2012).

En este trabajo se reporta el estudio de filtros compuestos por un soporte de mallas metálicas apiladas de acero inoxidable AISI 304. La característica más atractiva de estas mallas metálicas es el bajo costo, además combinan una excelente transferencia de masa y calor con una baja caída de presión, la cual se atribuye a la elevada porosidad de la estructura. Dicha porosidad también permite un mezclado radial de los flujos de gases, y así una distribución más uniforme de los fluidos a través del diámetro del lecho. La flexibilidad de la geometría de estos filtros catalíticos los hace adecuados para adaptarlos a cualquier forma requerida de carcasa.

### **OBJETIVOS**

Desarrollo de sistemas para la remoción de hollín diesel utilizando mallas metálicas teniendo en cuenta las tareas de construcción de los elementos necesarios para el

Proyecto: Procesos catalíticos para el control de emisiones generadas por medios de transporte. Ensayos de laboratorio y en banco de pruebas. PICT N°1379, Director: Dr. Eduardo E. Miró.

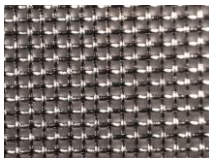

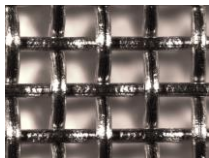
Directora de tesis: Dra. Viviana G. Milt, Co-Director de tesis: Dr. Ezequiel D. Banús

armado de monolitos de mallas metálicas apiladas, estudio de diferentes estrategias de deposición de catalizadores sobre los mismos (Co-Ce) y evaluación de los monolitos catalíticos tanto en condiciones de laboratorio como en banco de pruebas.

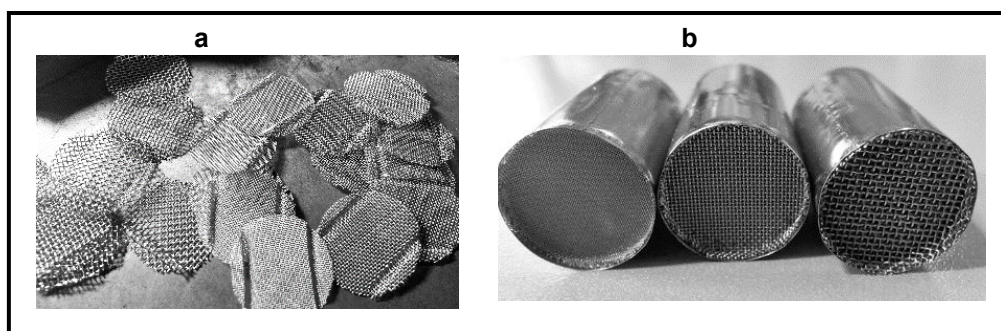
## METODOLOGÍA

**Construcción del sustrato estructurado.** Se utilizaron diferentes tipos de mallas metálicas AISI 304. Las principales características se presentan en la **Tabla 1**. Se construyeron monolitos de 16 mm de diámetro con una altura del cartucho que dependía de la cantidad de discos de mallas metálicas (5-40 discos, que resultó en monolitos de 5-30 mm de alto). Las mallas metálicas se cortaron y plegaron de manera que los discos permanezcan ligeramente separados cuando se apilen (**Fig.1, a**).

**Tabla 1:** Características geométricas de las mallas utilizada

Características de las mallas metálicas*	M1	M2	M3
			
Diámetro de alambre ( $\mu\text{m}$ )	90	180	250
Luz de malla ( $\mu\text{m}$ )	120	260	500
Área geométrica superficial ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	54	29	21

\* Imágenes adquiridas con un microscopio óptico Leica.



**Figura 1.** Monolitos de distintos tipos de mallas metálicas, (a) discos internos plegados y (b) monolitos terminados.

**Pretratamiento de los monolitos.** Diferentes autores (Agrafiotis y col., 2000; Sanz y col., 2008) mostraron que el pre-tratamiento en el sustrato metálico jugaba un rol importante en la adherencia del catalizador a la estructura, porque permitía el anclaje y unión de las partículas de la suspensión en las irregularidades de la superficie producida. Los monolitos de mallas metálicas apiladas (**Tabla 2**) entonces se calcinaron a  $900^{\circ}\text{C}$  durante una hora en una mufla (rampa de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

**Estrategia del coating.** Se depositó el catalizador en el soporte estructurado por el método de washcoating, debido a su simplicidad y versatilidad. La suspensión estaba compuesta por nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y suspensión coloidal de  $\text{CeO}_2$  (Nyacol® 20% p/p,  $d_{\text{particula}} = 10\text{-}20\text{ nm}$ ). Se adicionó también polivinil alcohol (PVA, Sigma Aldrich) para modificar las propiedades de la suspensión. El tiempo de inmersión fue de 1 minuto. El exceso de suspensión se eliminó mediante soplado con aire. El secado de las estructuras se realizó en estufa a  $120^{\circ}\text{C}$ .

**Tabla 2:** Cartuchos de mallas metálicas apiladas preparadas.

Referencia de la estructura*	Altura (cm)	Número de discos	Tipo de malla metálica
5M2	0,5	5	M2
10M2	1	10	M2
5M3	0,5	5	M3
10M3	1	10	M3

\*El primer número indica el número de discos apilados y Mi, el tipo de malla utilizada.

Luego de las sucesivas inmersiones hasta llegar a una carga específica de ceria de 2 mg/cm<sup>2</sup>, la calcinación se realizó en una mufla a 600°C durante 2 horas. Posteriormente se incorporó Co por inmersión del monolito en una solución de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1M y nuevamente se calcinó a 600°C por 2 horas. La cantidad de Co adicionada fue 12% p/p. **Evaluación catalítica.** Se empleó una suspensión de hollín de 6000 ppm en n-hexano. Se cubrieron las paredes externas de las estructuras para depositar hollín sólo en la superficie de las mallas metálicas y se sumergieron unos segundos en la suspensión de hollín diesel, previamente sonicada durante 2-4 horas. Las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas.

El hollín se obtuvo del quemado de combustible diesel comercial (YPF) en un vaso de precipitados seco. Luego de recolectarse de las paredes del recipiente, el hollín se dejó secar en estufa a 120°C durante 72 horas (Milt y col., 2008).

Se alimentó el reactor con una mezcla de 20 ml/min de NO y O<sub>2</sub> (Balance de He). La concentración de NO fue del 0,1% y la concentración del O<sub>2</sub>, 18%. Se utilizó un Cromatógrafo de Gases Shimadzu GC-2014 con una columna Porapak Q para el análisis de los gases generados en la reacción.

**Caracterización.** Se estudió la estabilidad del coating catalítico por ultrasonido de las distintas mallas impregnadas con nanopartículas de CeO<sub>2</sub>. Para caracterizar el catalizador depositado, se secó el slurry, se calcinó a 600°C por 2 horas (1°C/min) y se analizó mediante DRX.

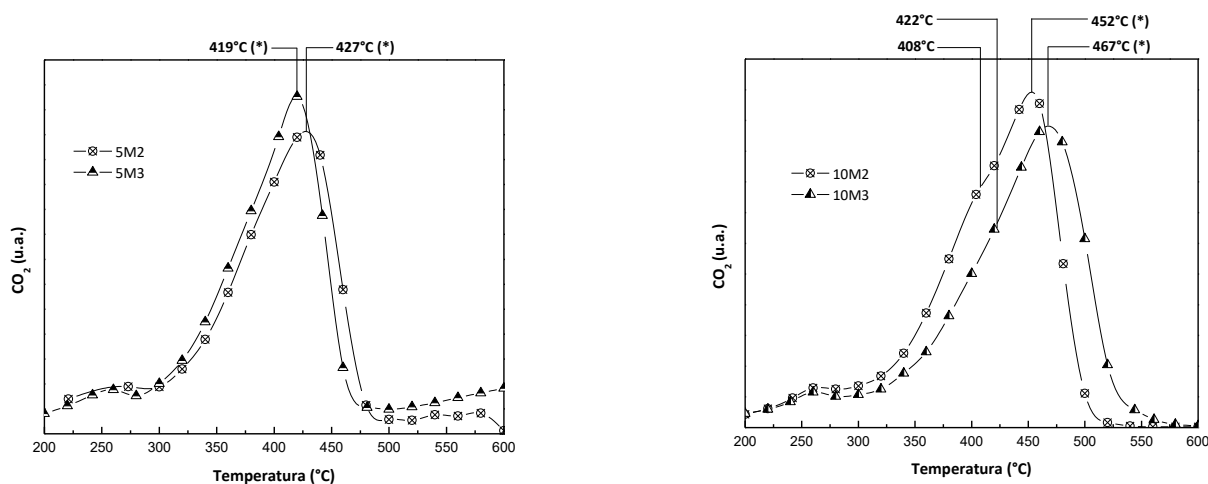
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Influencia de las condiciones de preparación en la estabilidad del coating.** El tratamiento térmico a 900°C en las mallas metálicas produjo un aumento promedio del peso de 0,20% debido a la formación de espinelas de Mn, Fe y Cr, la cual demostró tener una fuerte adherencia. Se realizó el washcoating en los monolitos de 5 y 10 mallas apiladas (**Tabla 2**). Luego del soplado con aire y secado en estufa, las mallas tipo 1, con luz de malla más estrecha, se taparon, por lo tanto no se profundizó en su estudio. Se observó un incremento lineal de la carga de CeO<sub>2</sub> con el número de ciclos de inmersión. Fueron necesarias 6 inmersiones para llegar a una carga específica aproximada a 2 mg/cm<sup>2</sup>.

**Caracterización fisicoquímica de la suspensión.** Los experimentos en DRX se realizaron para identificar las especies presentes en las estructuras estudiadas, para ello se secaron y calcinaron distintas suspensiones de CeO<sub>2</sub> luego de las distintas inmersiones de los monolitos y se observó que los picos característicos de las suspensiones coinciden con el patrón de difracción de CeO<sub>2</sub>, no observándose segregación de ninguna otra especie cristalina.

**Combustión catalítica de los monolitos de mallas apiladas impregnados con hollín diesel.** Se realizaron en las estructuras de 0,5 y 1 cm de alto, con 5 y 10 mallas respectivamente. Los resultados se muestran en la **Fig. 2**. Puede observarse que los monolitos preparados con 5 mallas apiladas presentan perfiles de TPO con máximos a temperaturas próximas a 420°C. Si bien el comportamiento es similar para M2 y M3, en

el caso de M2 el perfil se encuentra corrido levemente hacia mayor temperatura. En el caso de los monolitos con 10 mallas metálicas apiladas, los perfiles de TPO presentan picos a mayores temperaturas que los observados para los monolitos hechos con 5 mallas, pero con hombros bien marcados a iguales temperaturas que en dicho caso. Esto podría deberse a que, al ser mayor el número de mallas, el hollín incorporado se acumula en aglomerados. Parte de los mismos, en mejor contacto con el catalizador (tight contact), genera el pico de TPO a menor temperatura (hombro) y las partes de hollín con menor contacto con el catalizador (loose contact) queman a mayor temperatura.



**Figura 2.** Evaluaciones catalíticas de las estructuras de 5 y 10 mallas metálicas apiladas, con una carga de 2 mg/cm<sup>3</sup> de CeO<sub>2</sub> y 12% de Co. Alimentación del reactor: 18% O<sub>2</sub> y 0,1% NO, balance de He.

## CONCLUSIONES

Se lograron preparar monolitos de mallas metálicas apiladas a partir de mallas de acero inoxidable AISI 304 de distinta luz de malla y diámetro de alambre y construyendo para tal fin las herramientas específicas necesarias. La calcinación a 900°C de los monolitos generó una capa oxidica de espinelas de Mn, Fe y Cr que resultó fuertemente adherida a las fibras metálicas y permitió el anclaje del catalizador. La película de CeO<sub>2</sub> generada por washcoating resultó bien adherida y la posterior incorporación de Co produjo monolitos catalíticos activos para la combustión de hollín Diesel. Se continúa trabajando en pos de mejorar la etapa de eliminación del exceso de suspensión y se evaluarán los catalizadores incorporando al hollín tanto a partir de una suspensión de menor concentración, como directamente a partir de una derivación de los gases de escape de un motor Diesel en un banco de pruebas que se está terminando de montar para tal fin.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Agrafiotis C., Tsetsekou A.,** (2000). The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: alumina washcoats. *Journal of European Ceramic Society*, 20, 815-824.
- Euro VI,** 2014. Automotive exhaust emissions and energy recovery. Apostolos Pesiridis. Nova Science Publishers, Inc.
- Milt V.G., Banús E.D., Ulla M.A., Miró E.E.,** 2008. Soot combustion and NOx adsorption on Co,Ba,K/ZrO<sub>2</sub>. *Catalysis Today* 133-135, 435-440.
- Sanz O., Almeida L.C., Zamaro J.M., Ulla M.A., Miró E.E., Montes M.,** 2008. Washcoating of Pt-ZSM5 onto aluminium foams. *Applied Catalysis B: Environmental*. 78, 166-175.
- Tsuneyoshi K., Yamamoto K.,** (2012). A study on the cell structure and the performances of wall-flow diesel particulate filter. *Energy*, 48, 492-499.