

## **CATALIZADORES ESTRUCTURADOS EN FORMA DE PAPELES CERÁMICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMITIDOS POR MOTORES DIESEL.**

**Fontanini, María Magdalena**

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-CONICET).  
Facultad de Ingeniería Química UNL.*

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

**Palabras clave:** hollín, papeles cerámicos, Co, Ba, K.

### **INTRODUCCIÓN**

En los últimos años los avances tecnológicos de los motores Diesel han aumentado notablemente incrementándose su utilización tanto en vehículos livianos como pesados debido a su durabilidad, fiabilidad, potencia, eficiencia, economía de combustible, (Fino, 2007). El principio de funcionamiento se basa en el calor generado en la compresión de la mezcla combustible – aire. Hay tres zonas claves en el cilindro: (i) en la zona próxima al inyector se producen partículas de hollín sobre las cuales se adsorben compuestos orgánicos como aceites e hidrocarburos no quemados, además de generarse CO; (ii) a continuación una zona central donde idealmente solo se producen CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y (iii) finalmente presenta una tercer zona lejos del inyector donde se producen óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>: NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) debido a la oxidación del N<sub>2</sub> del aire y de compuestos nitrogenados presentes en el combustible.

Dichas emisiones son consideradas dentro de los principales contaminantes ambientales, ya que tanto el material particulado como los NO<sub>x</sub> afectan negativamente la salud del hombre y requieren principal atención y control. En particular el hollín se ha declarado como cancerígeno de grado 1 por la Organización Mundial de la Salud (OMS). La norma que actualmente regula las emisiones de motores Diesel (Euro 6), que se ha implementado a partir del año 2014, limita la cantidad de material particulado emitido a 0,0045 g/km y establece un número máximo 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, (Diario Oficial de la Unión Europea, Obeid y col., 2014).

El tratamiento de los gases de escape de los motores Diesel más adecuado consiste en emplear sistemas complejos de post-tratamientos, los cuales constan de varias unidades.

En este trabajo se propone reunir en un catalizador estructurado las funciones de combustión catalíticas de hollín y retención de NO<sub>x</sub>. Para ello se deposita Co, Ba y K sobre papeles cerámicos con el objeto de entrapar NO<sub>x</sub> y permitir el quemado del hollín en las condiciones de temperatura de salida de los gases de escape.

Proyecto: "Desarrollo de filtros catalíticos para la eliminación de contaminantes provenientes de motores diesel", PICT N° 2372.

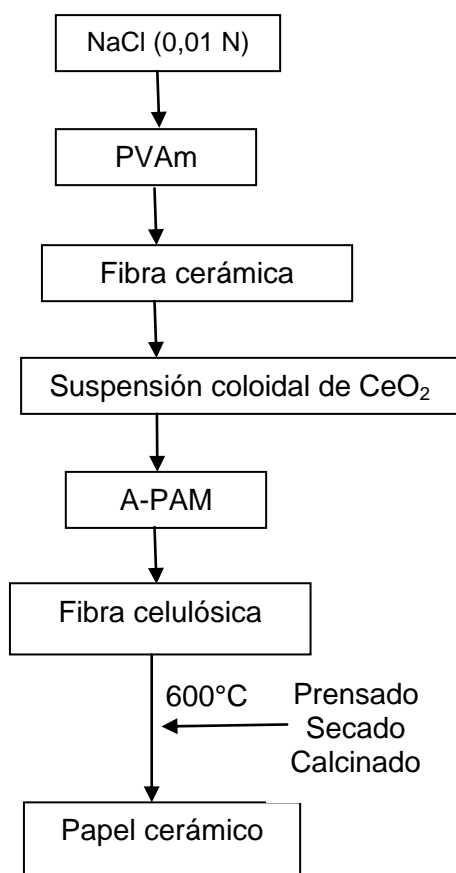
Directora del proyecto: Milt, Viviana

Directores del pasante de investigación: Milt, Viviana - Leonardi, Sabrina A.

## METODOLOGÍA

### Preparación de los filtros catalíticos flexibles

Se prepararon papeles cerámicos catalíticos utilizando la técnica de fabricación de papel convencional, agregando fibras cerámicas junto con las fibras celulósicas y adicionando polielectrolitos para una mayor retención de fibras y partículas, (Cecchini y col., 2014). La formación del papel cerámico se parte de 1L de una solución de NaCl 0,01 N y se agrega bajo agitación en forma sucesiva 66 ml de polielectrolito catiónico (PVAm) 1 g/l, 10 g de fibras cerámicas ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ), 20% p/p de  $\text{CeO}_2$  (Nyacol) como ligante para dar resistencia mecánica al soporte, 1,5 g de fibras celulósicas con el fin de formar adecuadamente la matriz de papel y finalmente 42 ml de polielectrolito aniónico (A-PAM) 0,4 g/l. La mata de papel formada se prensa, se seca bajo condiciones controladas (52% de humedad, 23°C) y finalmente se calcina a 600°C durante 2 horas. (Figura 1).



**Figura 1:** Preparación de los papeles cerámicos.

En el atomizador (6-Jet 9306<sup>a</sup> atomizador de TSI) se colocó una solución mixta de  $\text{Ba}(\text{Ac})_2$  (0,056 g/ml), 0,111 g/ml de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  y 0,034 g/ml de  $\text{KNO}_3$ . Y se pulverizó la muestra por un lapso de 6 horas con el fin de obtener una muestra con 4,4% de fase activa. La muestra así preparada se denominó 20-Ce-Co-Ba-K.

### Incorporación de los elementos catalíticos

Para la adición de los catalizadores se utilizó un método spray que consiste en un equipo (Figura 2) con un sistema de generación de aerosoles junto con un horno tubular (400°C) en el que se secan rápidamente las gotas formadas. Este aerosol seco y pulverizado se deposita directamente sobre el disco de papel cerámico.



**Figura 2.** Esquema del equipo de impregnación por Spray (MOST, UCL, Bélgica).

Proyecto: "Desarrollo de filtros catalíticos para la eliminación de contaminantes provenientes de motores diesel", PICT N° 2372.

Directora del proyecto: Milt, Viviana

Directores del pasante de investigación: Milt, Viviana - Leonardi, Sabrina A.

## Caracterización

Para realizar un análisis morfológico de las muestras se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL JSM-35C, recubriendo previamente las muestras con oro por sputtering. Las fases cristalinas se analizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX) con un instrumento Shimadzu modelo XD-D1.

## Actividad Catalítica

Se realizaron experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) en un equipo de flujo continuo alimentando una mezcla de O<sub>2</sub> (18%) + NO (0,1%) en He (caudal total = 20 ml/min), con una rampa de calentamiento 5°C/min desde temperatura ambiente hasta 600°C o 700°C, analizando la fase gaseosa con un cromatógrafo Shimadzu GC-2014 (con detector de TCD).

Se impregnaron las muestras con una suspensión de hollín en n-hexano de 600 ppm. Se realizaron 5 ciclos sucesivos, 2 hasta 600°C y 3 hasta 700°C con el fin de evaluar la actividad y estabilidad de los sistemas preparados incorporando hollín nuevamente a la muestra luego de cada evaluación.

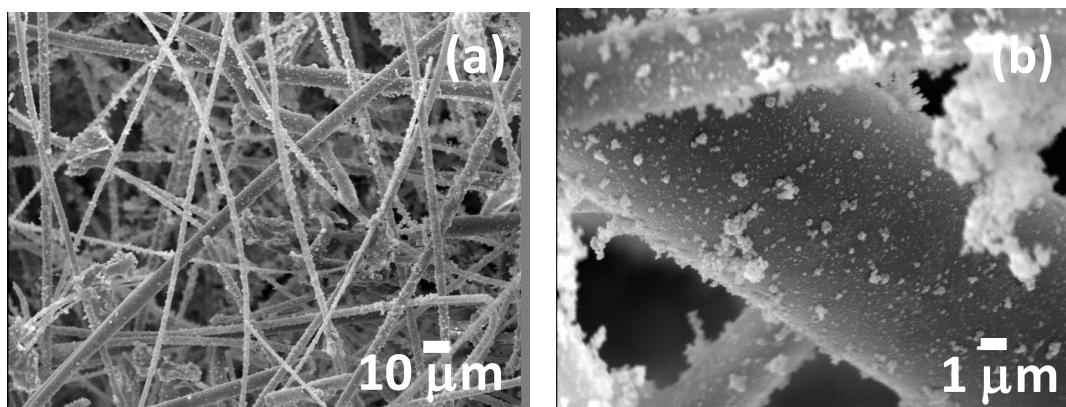


Figura 3: Micrografías SEM del papel cerámico catalítico.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

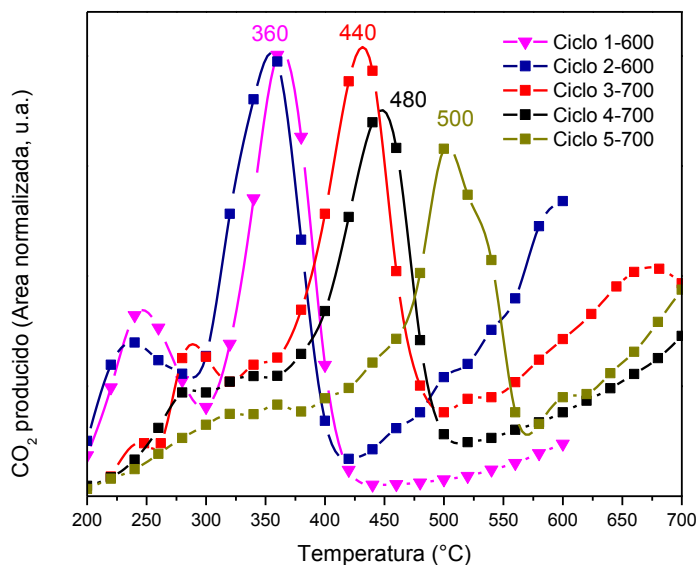
En la **Figura 3-a** se muestra una micrografía SEM de 20-Ce-Co-Ba-K, donde se observa el catalizador altamente disperso cubriendo la totalidad de las fibras cerámicas, a la vez que se observa una estructura abierta lo cual le confiere una alta porosidad al filtro catalítico. En una imagen detallada (**Figura 3-b**) se ve una distribución de las partículas catalíticas uniforme sobre la superficie de las fibras. Mediante los difractogramas (no mostrados) se pudieron identificar fases cristalinas BaCO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CeO<sub>2</sub>, no detectándose especies de K.

La **Figura 4** exhibe perfiles de TPO, en los cuales se muestra que, tanto en el primer como en el segundo ciclo la muestra es activa para la combustión de hollín diesel, presentando un máximo de velocidad de formación de CO<sub>2</sub> a 360°C. En el tercer y cuarto ciclo se observa que la misma se va desactivando presentando un máximo a 440°C y 480°C, respectivamente. Finalmente, en el quinto ciclo, el máximo aparece a 500°C. Considerando que la combustión catalítica del hollín ocurre a 550-600°C, si bien en los sucesivos ciclos se observa desactivación de las muestras, aún luego del quinto ciclo de reacción el catalizador sigue siendo activo. Asimismo, se observa que a temperaturas mayores a 600°C en todos los ciclos se muestra un incremento en la

Proyecto: "Desarrollo de filtros catalíticos para la eliminación de contaminantes provenientes de motores diesel", PICT N° 2372.

Directora del proyecto: Milt, Viviana

Directores del pasante de investigación: Milt, Viviana - Leonardi, Sabrina A.



**FIGURA 4.** Perfiles de actividad catalítica.

temperaturas menores a 300°C se deben a la oxidación de n-hexano que no se evaporó completamente luego de la impregnación de las muestras con la suspensión de hollín.

## Conclusiones

La preparación de los papeles cerámicos agregando fibras cerámicas junto con fibras celulósicas resultó ser un soporte adecuado para la deposición de los catalizadores utilizados. Por otro lado, el método de impregnación por Spray mostró ser altamente efectivo, pudiéndose llegar a ver uniformidad en la deposición de Co, Ba y K, observado por SEM. Los catalizadores así preparados resultaron activos para la combustión de hollín diesel. En estudios de estabilidad catalítica se observó un corrimiento de los picos máximos en los perfiles de TPO a partir del tercer ciclo hacia temperaturas mayores, ocasionando como consecuencia una desactivación parcial del catalizador.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Fino D.**, 2007. Diesel emission control: Catalytic filters for particulate removal. *Science Technology & Advanced Materials*, 8, 93-100.
- Diario Oficial de la Unión Europea**, 2012. REGLAMENTO (UE). No 459/2012.
- Obeid E., Lizarraza L., Tsampas M.N., Cordier A., Boréave A., Steil M.C., Blanchard G., Pajot K., Vernoux P.**, 2014. Continuously regenerating Diesel Particulate Filters based on ionically conducting ceramics. *Journal of Catalysis*, 309, 87-96.
- Cecchini J.P., Banús E.D., Leonardi S.A., Zanuttini M.A., Ulla M.A., Milt V.G.**, 2014. Flexible-structured systems made of ceramic fibers containing Pt-NaY zeolite used as CO oxidation catalysts. *Journal of Materials Science*, 50, 2, 755-768.

Proyecto: "Desarrollo de filtros catalíticos para la eliminación de contaminantes provenientes de motores diesel", PICT N° 2372.

Directora del proyecto: Milt, Viviana

Directores del pasante de investigación: Milt, Viviana - Leonardi, Sabrina A.

concentración de CO<sub>2</sub>. Debido a la complejidad del sistema de reacción (donde se alimentan O<sub>2</sub> y NO) y a las especies presentes en el catalizador, esto podría implicar reacciones que involucren la nitración del carbonato de bario con la consecuente liberación de CO<sub>2</sub>, la descomposición de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc. Esto amerita una caracterización más exhaustiva del catalizador en condiciones de reacción, lo cual se está planificando. Cabe destacar además que los picos observados a