

## CATALIZADORES ESTRUCTURADOS EN BASE A MICRO Y NANOPARTÍCULAS DE Ce Y Co DEPOSITADAS EN MALLAS METÁLICAS PARA LA OXIDACIÓN DE HOLLÍN DIÉSEL

**Bon, Micaela**

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-UNL-CONICET)*

Director/a: Banús, Ezequiel David

Codirector/a: Godoy, María Laura

Área: Ingeniería

Palabras claves: síntesis de partículas, monolitos de mallas metálicas, hollín diésel

### INTRODUCCIÓN

Entre los principales contaminantes tóxicos emitidos a la atmósfera se encuentran las partículas de hollín, nocivas para el medioambiente y para la salud, las cuales provienen de la combustión incompleta de combustibles. Si bien la mayor contribución a la contaminación del aire proviene de fuentes móviles (vehículos diésel fundamentalmente), también se emite una importante fracción de partículas a partir de fuentes fijas (industrias). Los procesos para eliminar el material particulado generalmente implican etapas de combustión, para las cuales los óxidos simples y mixtos que contienen metales de transición son reconocidos catalizadores.

### OBJETIVOS

- Desarrollar partículas de óxidos de Ce y Co a partir de la precipitación de soluciones conteniendo los precursores catalíticos.
- Incorporar las partículas sintetizadas a soportes estructurados.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores tanto en polvo como estructurados donde se depositaron las partículas sintetizadas.

### METODOLOGÍA

#### Síntesis de catalizadores en polvo

Para la obtención de las partículas de Ce (Ce(S)) se partió de una solución 0,5 M de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28-30%) como agente precipitante. En el caso de la síntesis de partículas de Co (Co(S)) se usó una solución 0,5 M de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  pero como agente precipitante se utilizó  $\text{NaOH}$  (1 N).

Título del proyecto: Desarrollo de cartuchos catalíticos y adsorbentes para la eliminación de contaminantes del aire generados por actividades industriales.

Instrumento: PICT-2019-00976

Año de la convocatoria: 2019

Organismo financiador: ANPCyT

Directora: Milt, Viviana

La solución precursora se colocó en la cámara de un nebulizador de uso continuo y se dispersó en forma de gotas dentro de la solución precipitante agitada vigorosamente. La suspensión resultante se filtró y se lavó seis veces con agua desionizada y una con etanol. Luego se secó en estufa a 70 °C o 130 °C durante 24 h. Finalmente, la muestra se calcinó a 600 °C por 2 h para obtener partículas de  $\text{CeO}_2$  o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Además, en el caso de la síntesis de partículas de Ce fue necesario utilizar baño termostatzado a 25 °C debido a la endotermia del proceso.

### **Incorporación de catalizadores en estructuras metálicas**

A partir de las partículas sintetizadas se prepararon suspensiones que se utilizaron para incorporar las partículas a los sustratos estructurados mediante su inmersión en la suspensión durante 1 minuto. Se usaron suspensiones tanto de  $\text{CeO}_2$  como mixtas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CeO}_2$  (en proporción equimolar Ce/Co). En forma idéntica se procedió empleando suspensiones de partículas comerciales. Además, todas las suspensiones contenían nanopartículas de Ce (Nyacol) como ligante. El exceso de suspensión se eliminó por centrifugación a 600 rpm durante 3 min. Luego, las estructuras se secaron en estufa a 130 °C durante 1 h y se pesaron. El proceso de inmersión se repitió hasta lograr una carga de 150 mg para los catalizadores simples de Ce o de 220 mg para los catalizadores mixtos Co,Ce. Por último, las muestras se calcinaron a 600 °C por 2 h y se denominaron: Ce(S/C),Ce(Ny)/M (catalizador simple) o Co(S/C),Ce(Ny)/M (catalizador mixto), donde S = sintetizado, C = comercial, Ny = Nyacol y M = soporte metálico.

### **Caracterización de los catalizadores en polvo**

La morfología de los sólidos sintetizados se estudió por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Las partículas, además, fueron analizadas por Difracción de Rayos X (DRX) para determinar la formación de los diferentes óxidos cristalinos.

### **Evaluación catalítica**

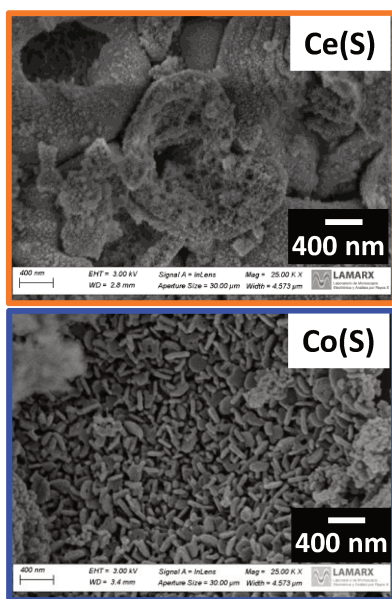
Se realizaron ensayos de Oxidación a Temperatura Programada (TPO) para evaluar la actividad catalítica y los resultados se expresan en términos de  $T_M$  (temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín. Para ello, el reactor tubular se alimentó con 20 mL/min de una mezcla de NO (0,1%) y  $\text{O}_2$  (18%), balance en He, calentando a 5 °C/min desde temperatura ambiente a 600 °C. El hollín se incorporó a las partículas sintetizadas mediante una deposición por vía húmeda, colocando las partículas catalíticas en un frasco de vidrio junto a una cierta cantidad de hollín de manera que se obtenga una relación 1/20 de hollín/catalizador. Luego, se agregó n-hexano a la mezcla sólida y mediante agitación y calentamiento a 70 °C se realizó la evaporación del solvente hasta obtener un sólido seco. El tipo de contacto hollín-catalizador así logrado se considera intermedio entre el contacto débil y el contacto íntimo. Esto se realiza para generar una buena mezcla entre el hollín y el catalizador, sin generar la alteración del tamaño de partícula. Para los sistemas estructurados, el hollín se incorporó mediante su inmersión en una suspensión del material particulado en n-hexano (3000 ppm). Luego las muestras se dejaron secar a T ambiente durante 24 h.

## **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

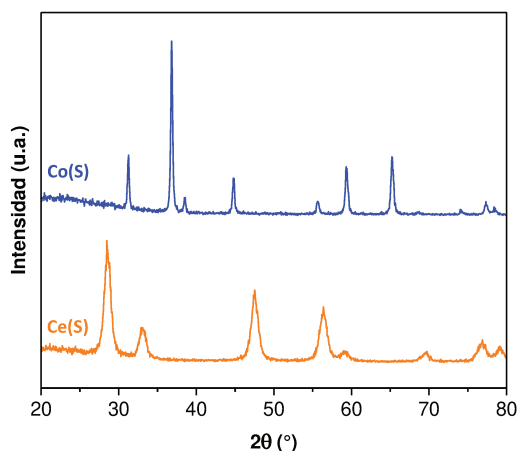
Mediante las imágenes SEM (Fig. 1) de los sólidos calcinados a 600 °C, se puede observar que la morfología obtenida para CeO<sub>2</sub> (Fig. 1 – Ce(S)) corresponde a esferas, con cierta rugosidad en la superficie (diámetro 1,3-1,5 μm) formando aglomerados. Además, se distinguen algunas esferas huecas y otras partidas con superficie interna rugosa. La micrografía de las partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fig. 1 – Co(S)) muestra nanopartículas agrupadas en forma de bastones (largo = 250-300 nm y ancho = 50-70 nm), algunas en forma de disco (diámetro 300-500 nm) y otras esféricas muy pequeñas (diámetro 50-100 nm).

Los patrones de difracción se muestran en la Figura 2. Para la muestra basada en Co (Fig. 2 – Co(S)) se distinguen los picos principales de la fase espinela cúbica del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Además, no se observaron especies de sodio, lo que indica la eficiencia del proceso de lavado durante la preparación. Por otro lado, el difractograma de la muestra basada en Ce (Fig. 2 – Ce(S)) presenta los picos característicos de la fase cúbica de ceria tipo fluorita.

Los experimentos de TPO que se realizaron para los catalizadores sintetizados en polvo se exhiben en la Figura 3. A modo de comparación, se estudió la actividad catalítica de las nanopartículas comerciales de CeO<sub>2</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 1.** Imágenes SEM de las diferentes partículas sintetizadas de CeO<sub>2</sub> – Ce(S) y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Co(S).

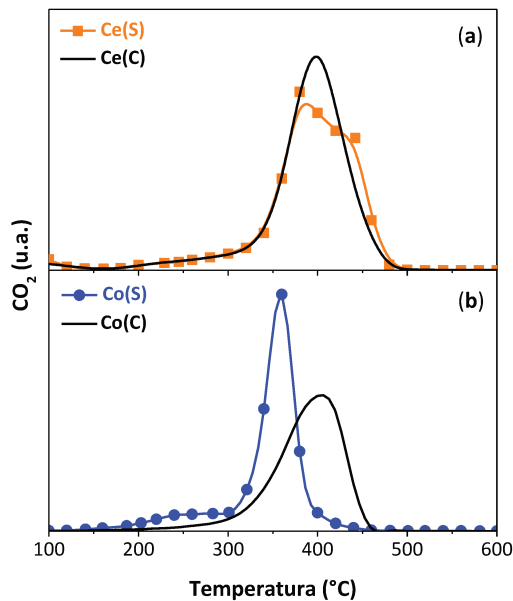


**Figura 2.** Difractogramas de las partículas desarrolladas de CeO<sub>2</sub>-Ce(S) y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Co(S).

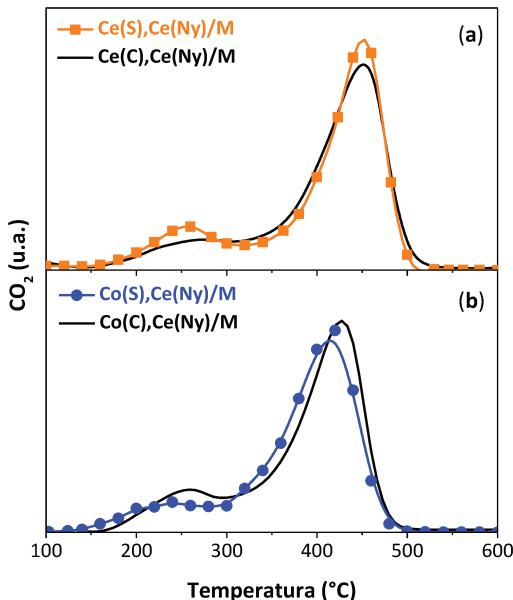
La Fig. 3a muestra la evaluación catalítica de la muestra de ceria, donde se distingue un pico ancho, resultante de dos contribuciones, una debida al contacto íntimo hollín-catalizador y otra, a mayor temperatura, al contacto débil hollín-catalizador. La deconvolución de esta curva (no mostrada) indica valores de T<sub>M</sub> = 387-390 °C para el contacto íntimo y T<sub>M</sub> = 430-440 °C para el contacto débil. La curva correspondiente a las nanopartículas de ceria comercial presenta una T<sub>M</sub> = 398 °C, quemándose completamente el hollín a menor temperatura que con las micropartículas desarrolladas. Se observa entonces que las micropartículas sintetizadas son efectivas para el quemado de hollín, aunque la mayor actividad de la muestra comercial Ce(C) está muy probablemente relacionada al menor tamaño de partícula (nanométricas) en comparación con las partículas aquí sintetizadas (micrométricas). Por otra parte, se estudió la actividad catalítica de la muestra de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, donde los resultados se muestran en la Fig. 3b, cuya T<sub>M</sub> es de 358 °C. En este caso, la curva catalítica que corresponde a las nanopartículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comercial Co(C) se encuentra desplazada a mayores temperaturas, presentando un máximo a 402 °C. En consecuencia, la morfología de las nanobarras de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas presentan actividad catalítica muy buena en comparación con las micropartículas de CeO<sub>2</sub>.

La Fig. 4 muestra la comparación del desempeño catalítico de los diferentes sistemas estructurados desarrollados. Se puede observar que los monolitos que contienen partículas de Ce(S) y

Ce(C) (Figura 4a) presentan perfiles similares, con una  $T_M = 451$  °C. Las curvas catalíticas obtenidas para las muestras Co,Ce se exhiben en la Fig. 4b. El monolito Co(S),Ce(Ny) presenta un perfil con un máximo a 413 °C, y la estructura que contiene partículas de Co(C), con un máximo en 427 °C. En ambos casos, el pico con un máximo a 250 °C corresponde al quemado del n-hexano. Se puede concluir que la performance catalítica de los sistemas estructurados preparados a partir de las partículas sintetizadas es similar a aquella exhibida por los catalizadores preparados a partir de las partículas comerciales.



**Figura 3.** Curvas de combustión catalítica de hollín de partículas basadas en (a) Ce y (b) Co.



**Figura 4.** Actividad catalítica de los sistemas estructurados basados en (a) Ce y (b) Co.

## CONCLUSIONES

Mediante el método de precipitación en medio básico empleando el nebulizador (método sencillo y fácil de escalar) se sintetizaron partículas de óxidos simples de cerio y cobalto, resultando las partículas de cerio de tamaño micrométrico y las partículas de cobalto de tamaño nanométrico. Ambos tipos de partículas resultaron activas en la combustión de hollín diésel. En el caso de las micropartículas de ceria su actividad catalítica fue comparable a aquella exhibida por nanopartículas comerciales, mientras que la actividad de las nanopartículas de cobalto sintetizadas resultó ligeramente superior a la correspondiente a las nanopartículas comerciales. La ruta sencilla de síntesis junto a la buena performance catalítica de los sistemas desarrollados motivó a su deposición en sistemas estructurados (monolitos de mallas metálicas apiladas) para su aplicación práctica. La actividad catalítica de los catalizadores estructurados preparados a partir de las partículas sintetizadas resultó comparable a la de aquellas preparadas a partir de las partículas comerciales, lo que alienta a la potencial aplicación de los sistemas aquí desarrollados.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Godoy, M.L., Banús, E.D., Sanz, O., Montes, M., Miró, E.E., Milt, V.G., 2018. Stacked Wire Mesh Monoliths for the Simultaneous Abatement of VOCs and Diesel Soot. *Catalysts*, 8, 16.

Godoy, M.L., Milt, V.G., Miró, E.E., Banús, E.D., 2021. Scaling-up of the Catalytic Stacked Wire Mesh Filters for the Abatement of Diesel Soot. *Catalysis Today*, 394-396, 434-444.