

Crecimiento in situ de fibras de ceria en monolitos de cordierita por método hidrotermal para la combustión de hollín diésel

Stegmayer María Ángeles ^{2*}, Milt Viviana¹, Miró Eduardo¹

¹Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, Código postal 3000, Santa Fe, Argentina.

²Laboratorio de Análisis de Alimentos, Instituto de Ciencias Veterinarias (ICiVet Litoral), Universidad Nacional del Litoral, Kreder 2805, Código Postal 3080, Esperanza, Provincia de Santa Fe, Argentina. e-mail: angie_stegmayer@hotmail.com

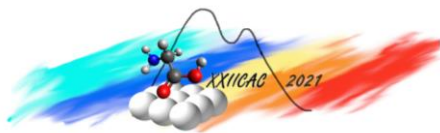
Palabras Claves: Síntesis in situ, fibras de ceria, nanoestructuras, hollín diésel.

Resumen

En la actualidad, los catalizadores monolíticos basados en crecimiento de nanoestructuras (nano-matriz) son una alternativa a los catalizadores monolíticos tradicionales basados en washcoating. El método washcoating presenta problemas propios del método, como formación de grietas y débil adhesión de las diferentes capas en la superficie, entre otros. Por ello, en este trabajo se propuso sintetizar nanofibras in situ de CeO₂ sobre monolitos de cordierita por el método hidrotermal. Se caracterizaron los monolitos con las técnicas de SEM, DRX, LRS y test de adherencia. Durante la síntesis fue determinante el uso de agitación magnética para obtener nanofibras con un cubrimiento de forma homogénea del monolito. Además, se obtuvo una excelente adhesión de las nanomatrices de fibras de CeO₂ al sustrato, evidenciando el crecimiento de las fibras desde los macroporos del monolito. Además, se evaluó este catalizador en la reacción de combustión de hollín diésel, y el mismo exhibió una actividad de oxidación catalítica similar a la obtenida para las fibras de CeO₂ desnudas (T_M = 428 °C).

Abstract

Nowadays, monolithic catalysts based on nanostructure growth (nano-matrix) are an alternative to traditional monolithic catalysts based on washcoating. The washcoating method has its own problems, such as crack formation and weak adhesion of the different layers on the surface, among others. Therefore, in this work it was proposed to synthesize in situ CeO₂ nanofibers on cordierite monoliths by the hydrothermal method. The monoliths were characterized with SEM, XRD, LRS and adhesion test techniques. During the synthesis, the use of magnetic stirring was determinant to obtain nanofibers with a homogeneous coverage of the monolith. In addition, an excellent adhesion of the CeO₂ fiber nanoarrays to the substrate was obtained, evidencing the growth of the fibers from the macropores of the monolith. Furthermore, this catalyst was evaluated in the diesel soot combustion reaction, and it exhibited a catalytic oxidation activity similar to that obtained for bare CeO₂ fibers (T_M = 428 °C).



Introducción

Las estructuras monolíticas representan una configuración importante de reactores y son utilizadas en muchas aplicaciones, como en química fina, catálisis ambiental y producción de energía limpia [1]. Estas estructuras se fabrican en distintos materiales: metálicos, cerámicos y poliméricos. Entre ellos, los monolitos cerámicos constituidos de cordierita son los más utilizados para conformar reactores catalíticos para diversas aplicaciones: control de emisiones de automóviles [2], filtro de partículas diésel (DPF) [3], y filtrado de agua [4]. El gran uso es debido a su bajo coeficiente de expansión térmica, alta resistencia al choque térmico, porosidad relativamente alta, baja caída de presión, distribución uniforme del flujo y bajo peso, pero buena durabilidad mecánica [5]. La alta resistencia al choque térmico y la suficiente fuerza mecánica permiten utilizar los monolitos en condiciones extremas de operación, como también manejar un gran caudal con menos consumo de energía.

A pesar de todos los beneficios que la configuración monolítica puede proporcionar, persisten desafíos respecto a la preparación de los catalizadores monolíticos. El método clásico para la preparación es el washcoating, consiste en realizar un cubrimiento uniforme sobre el sustrato con un soporte poroso y luego con materiales catalíticos activos. En general este método presenta problemas en la capa catalítica depositada, tales como formación de grietas y débil adhesión de las diferentes capas en la superficie, los cuales se ven afectados por múltiples factores, entre estos el uso de aditivos y aglutinantes en la suspensión, la concentración, el pH y la viscosidad de la suspensión [6].

Para hacer frente a los desafíos de los catalizadores monolíticos tradicionales basados en washcoating, en los últimos años se han desarrollado catalizadores monolíticos con una configuración distinta, llamados catalizadores monolíticos basados en crecimiento de nanoestructuras (nanomatrices), y se realizan mediante el crecimiento in situ de matrices ordenadas de varios tipos de nanoestructuras.

Las nano-matrices pueden actuar como soporte para materiales catalíticos activos, o funcionar como catalizadores en sí mismos. La altura de los nanofibras suele ser inferior a 10 μm , o sea mucho más delgada que el espesor de la capa en los catalizadores con recubrimiento por washcoating ($\sim 40\text{-}100 \mu\text{m}$). Por lo que mejora en gran medida la eficiencia de uso del catalizador, y además la carga de masa de estas nanoestructuras solo constituye del 5 al 15% en peso del monolito [7]. Otras características ventajosas de estos catalizadores incluyen la alta área superficial, la estabilidad térmica, la robustez mecánica y la reducción en la utilización de materiales sin sacrificar la actividad catalítica.

La síntesis hidrotermal es un enfoque fácil y ampliamente utilizado para hacer crecer matrices como nanofibras en sustratos planos. También, es un proceso que no necesita de aglutinantes y es ambientalmente benigno para desarrollar nanoestructuras con geometría y orientación controlada. Las nano-matrices sintetizadas generalmente tienen una buena adherencia al sustrato, ya que el crecimiento de los cristales comienza con la nucleación sobre el sustrato.

Así como se aplicó la síntesis hidrotermal para el crecimiento de nanomatrices en superficie planas, recientemente se aplicó en sustratos 3D como monolitos de cordierita y acero inoxidable. Se han preparado con éxito matrices de nano-fibras de ZnO , TiO_2 , Co_3O_4 [8]. La síntesis in situ de nanofibras de CeO_2 en monolitos ha resultado un verdadero desafío, ya que no se logró obtener, y por lo tanto se recurrió al desarrollo de un método combinado [9]. Este consistió en primero realizar el crecimiento in situ de nanofibras de ZnO , y luego sobre estas fibras se realizó una deposición hidrotermal de nanocapas de CeO_2 seguido de la eliminación de la plantilla de ZnO mediante grabado químico húmedo, dando como resultado la formación de nanofibras huecas de CeO_2 . Por lo tanto, hasta el momento no se encuentra publicado el crecimiento in situ directo de fibras de CeO_2 en monolitos.

Entre los parámetros que afectan el crecimiento de fibras sobre estructuras se encuentran la temperatura, la concentración de precursores y la agitación mecánica, ya que son relevantes para el control del tamaño, morfología y uniformidad de las nano-matrices. En este trabajo se propone sintetizar y caracterizar fibras de CeO_2 crecidas sobre las paredes de monolitos de cordierita de forma in situ, poniéndose énfasis en conseguir la morfología de fibras, como una distribución homogénea en las paredes del sustrato. Además, el monolito estructurado con las nanofibras de CeO_2 se estudió en la reacción de combustión de hollín diésel.

Experimental

Síntesis de nanofibras de CeO₂ en monolito de cordierita

El crecimiento de nanofibras de CeO₂ en los canales del monolito se realizó mediante síntesis hidrotermal seguido de calcinación [10]. Este método fue utilizado anteriormente para la realización de fibras de ceria sueltas (2D), sin embargo, se tuvo que adaptar este método para conseguir el crecimiento de fibras 3D en los canales del monolito. Los monolitos de cordierita (proporcionados por Corning Corp) fueron cortados en trozos de 1 cm² en la sección frontal y 2 cm de altura. Los monolitos se sumergieron en agua destilada y luego en acetona bajo ultrasonido durante 30 minutos para eliminar los contaminantes residuales dentro de los canales. Se prepararon soluciones acuosas de nitrato de cerio (Ce(NO₃)₂·6H₂O), NaOH y ácido cítrico (AC) con una concentración de 0,1 M (25 mL de cada solución). Antes de realizar el tratamiento térmico fue necesario asegurar la entrada de las soluciones en los canales del monolito, para ello se sumergió el sustrato en un frasco de vidrio cubierto con la solución final (75 mL) y se sónico en ultrasonido durante 1 hora. Luego el frasco se colocó en un baño de glicerina a 90 °C durante 24 h, como se muestra en la Figura 1 a. Se realizaron experiencias con y sin agitación mecánica de la solución durante la síntesis hidrotermal, ya que la agitación podría promover la transferencia de masa dentro de los canales del monolito. Luego del tiempo de síntesis el sustrato se enjuagó con agua destilada y se secó a 80 °C durante 12 horas. Como paso final, los monolitos se calcinaron a 600 °C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 1 °C/min para obtener las nanofibras del óxido. Las muestras se denominaron M1 y M2, en referencia a las muestras realizadas sin y con agitación magnética durante el experimento. Además, se identificaron los polvos recogidos sueltos en la solución luego de la síntesis de los monolitos M1 y M2 como P-M1 y P-M2 (Figura 1 b).



Figura 1. a) configuración del reactor utilizado en la síntesis. b) monolito y polvo obtenido luego de la síntesis.

Caracterización de los catalizadores

El microscopio electrónico de barrido SEM Phenom World PRO X se utilizó para analizar la morfología y tamaño de las estructuras sintetizadas. Asimismo, los difractogramas de Rayos X fueron obtenidos para determinar estructuras cristalinas con instrumento Shimadzu XD-D1 con monocromador empleando radiación Cu K α y una velocidad de barrido de 1°/min, de 2 θ =10 a 80°. Espectros de Raman Láser se obtuvieron con el equipo LabRam spectrometer (Horiba-Jobin-Yvon), con una longitud de excitación de 532,13 nm en todos los casos. Además, se realizaron cinco ciclos de test de adherencias, sometiendo las estructuras monolíticas a un baño de ultrasonido con acetona durante 30 minutos.

Test de actividad catalítica

Las partículas de hollín se produjeron por la combustión de diésel comercial (YPF, Argentina) en un recipiente de vidrio. Se recogieron de las paredes del vaso para luego ser secadas en estufa a 120°C por 24 h. El hollín se incorporó a los catalizadores estructurados a partir de suspensiones de hollín en n-hexano (600 ppm). La actividad catalítica para la combustión de hollín se estudió por oxidación a temperatura programada (TPO). Las mezclas hollín/catalizador se calentaron a 5°C/min desde temperatura ambiente hasta 600°C en O₂ (18%) + NO (0,1%) diluido en He (flujo total 20 ml / min).

Los gases se analizaron con un cromatógrafo Shimadzu GC-2014 (con detector TCD). De esa manera se obtuvo la concentración de CO_2 en el gas de salida en función de la temperatura. La temperatura correspondiente al máximo de concentración de CO_2 (T_M) corresponde a la máxima velocidad de combustión y representa un índice de la actividad catalítica: cuanto menor es el valor de T_M , mayor será la misma.

Resultados y discusión

El efecto de la agitación mecánica sobre la transferencia de masa se investigó mediante la caracterización por SEM de las diferentes regiones de los canales monolíticos. La Figura 2 muestra el crecimiento de las nanofibras en la región extrema del monolito sintetizado sin agitación mecánica. En la región central no se observaron fibras, pero en la región extrema se observó el crecimiento de muy pocas fibras, lo que hace que la cobertura de la superficie sea casi nula.

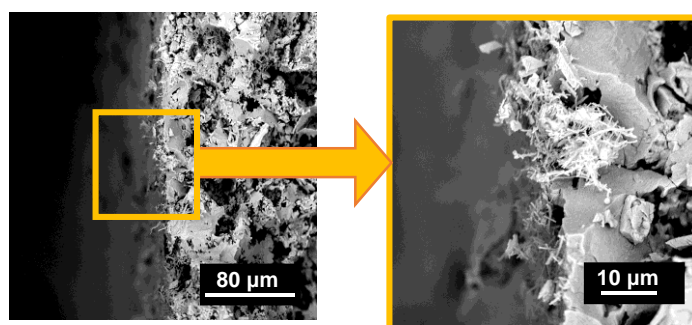


Figura 2. imágenes SEM del crecimiento de nanofibras en el canal monolítico de la muestra M1 (experimento sin agitación mecánica).

En la Figura 3 se muestran las imágenes SEM del monolito M2. Como se puede ver en la Figura 3 a y en la magnificación de ésta, fibras con diámetros entre 50-182 nm crecieron en el sustrato de forma homogénea y la altura de la matriz de fibras es de aproximadamente 10 micrones. Se observa que estas fibras crecieron de forma homogénea, cubriendo casi toda la totalidad del sustrato de cordierita. En la Figura 3 c se muestra la imagen SEM del corte longitudinal en la zona media del monolito. Claramente, se observó muy buena cobertura de fibras, resultado que no se logró en el experimento sin agitación. Por lo tanto, bajo este procedimiento se logró una buena transferencia de masa que permitió obtener cobertura homogénea de fibras sobre el sustrato.

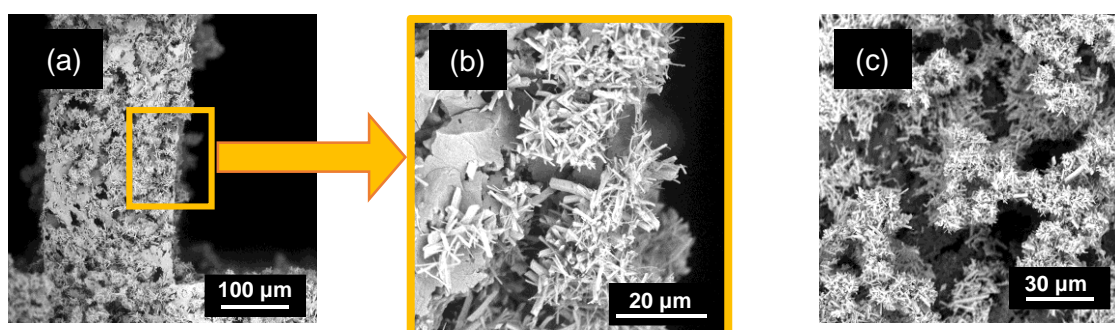


Figure 3. imágenes SEM del monolito M2. a) Vista del corte transversal, b) magnificación de a) y c) corte longitudinal al eje de un canal al comienzo del canal y en la zona media del canal.

En la Figura 4 a se muestran los difractogramas de las muestras M1 y M2, además se incluyen el de las fibras de ceria sueltas y el del monolito desnudo, con el fin de comparar. Los picos más intensos en las muestras M1 y M2 corresponden a los picos característicos de cordierita (JCPDS-ICDD 12-303), y las señales de difracción del óxido de cerio (JCPDS 34-0394) no pueden identificarse correctamente

porque se encuentran superpuestos con las señales de la cordierita. Por lo tanto, para identificar las estructuras cristalinas se realizaron difractogramas del polvo recolectado y calcinado luego de cada síntesis en cada experimento (P-M1 y P-M2). Como se observa en la Figura 4 b, los difractogramas muestran que los polvos P-M1 y P-M2 presentan estructura cristalina de fluorita cúbica, al igual que las fibras de ceria sueltas sintetizadas por síntesis hidrotérmica.

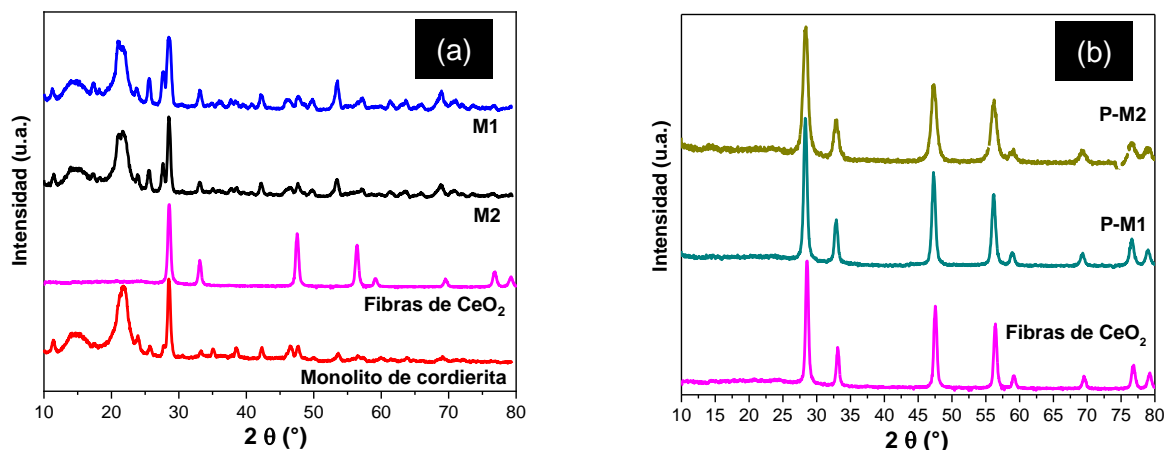


Figura 4. difractogramas correspondientes a las muestras a) M1 y M2, b) polvos recolectados de las síntesis de los monolitos M1 y M2.

También se caracterizaron los catalizadores por la técnica Raman, mostrándose los espectros en la Figura 5 a. El espectro del catalizador M1 no muestra señal alguna, esto concuerda con el resultado de SEM donde se observó casi nula cantidad de fibras. En este caso, solo se realizó el estudio Raman en el extremo del monolito, ya que allí se observaron algunas pocas fibras por la técnica SEM. En cambio, la muestra M2 presenta la señal de CeO_2 a 466 cm^{-1} . Para esta muestra solo se muestra un espectro, pero en distintas zonas del monolito se obtuvieron espectros similares.

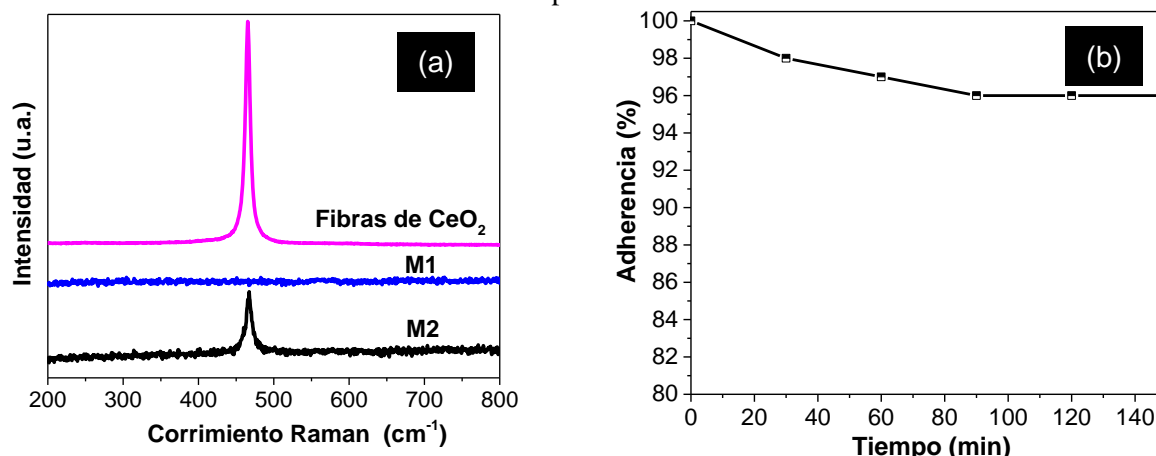


Figura 5. a) espectros Láser Raman de M1, M2 y fibras sueltas de CeO_2 . b) Test de adherencia de la muestra M2.

Un aspecto de gran importancia es el anclaje del catalizador al sustrato, ya que el catalizador debe ser capaz de resistir vibraciones mecánicas. Es por ello que se estudió la adherencia de las fibras catalíticas al monolito M2, ya que solo este monolito presentó un aumento de peso del 5,2 % luego de la calcinación, lo que se corresponde a la capa de fibras. Como se observa en la Figura 5 b la adherencia fue muy buena dada por un buen anclaje de las fibras al sustrato. A su vez, esto se relaciona con el crecimiento de las fibras desde los macroporos de la cordierita, como se observó en las imágenes SEM.

Una de las ventajas del crecimiento in situ respecto al método washcoating era el mayor anclaje, y aquí observamos que se cumple esto cuando las fibras crecen de forma homogénea en el sustrato.

Los perfiles obtenidos en la evaluación catalítica para la oxidación de hollín diésel se muestran en la Figura 6. En todos los perfiles se observa un pico a baja temperatura correspondiente a la combustión del n-hexano, utilizado como disolvente en la suspensión empleada para incorporar el hollín al monolito.

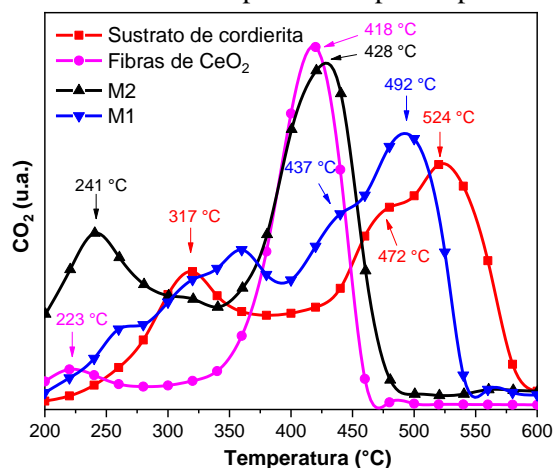


Figura 6. perfiles de TPO de: sustrato de cordierita, fibras de ceria y muestras M1 y M2.

La muestra M1 exhibió un perfil de TPO similar al sustrato de cordierita, aunque desplazado a temperaturas más bajas, de acuerdo con la baja carga de fibra observada por SEM en este monolito. Sin embargo, la muestra M2 presenta un pico de combustión catalítica de hollín a 428 °C, con una diferencia de solo 10 °C con las fibras de ceria no soportadas ($T_M = 418$ °C), estando esta diferencia de temperatura dentro del error experimental. Por lo tanto, M2 exhibe una excelente actividad catalítica, similar a la de las fibras de ceria sin soporte.

Conclusiones

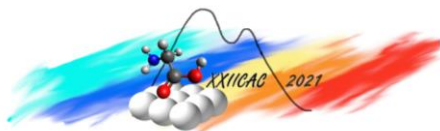
En este trabajo se logró la síntesis de nanofibras de ceria sobre estructuras monolíticas de cordierita utilizando el método hidrotérmal con agitación magnética. Se obtuvo una cobertura homogénea, una buena carga y un excelente anclaje de las fibras al sustrato. Este catalizador estructurado presenta una excelente actividad catalítica en la reacción de oxidación de hollín diésel y proporciona un enfoque factible para la fabricación a escala real.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero recibido de ANPCyT, CONICET y UNL.

Referencias

- [1] E. Meloni, V. Palma; *Catalysts* 10 (2020) 745.
- [2] K. Lee, S. Kim, K. Oh; *Int. J. Automot. Technol.* 22 (2021) 243–251.
- [3] M. Plachá, P. Kočí, M. Isoz, M. Svoboda, E. Price, D. Thompsett; *Chem. Eng. Sci.* 226 (2020) 115854.
- [4] O. Ferreira, P. Rijo, J. Gomes, R. Santos, S. Monteiro, R. Guedes, M.L. Serralheiro, M. Gomes, L.C. Gomes, F.J. Mergulhão, E.R. Silva; *Coatings* 11 (2021) 1–17.
- [5] S. Govender, H.B. Friedrich; *Catalysts* 7 (2017) 62.
- [6] J. Weng, X. Lu, P.-X. Gao; *Catalysts* 7 (2017) 253.
- [7] Z. Ren, Y. Guo, P.X. Gao; *Catal. Today* 258 (2015) 441–453.
- [8] Y. Guo, Z. Ren, W. Xiao, C. Liu, H. Sharma, H. Gao, A. Mhadeshwar; *Nano Energy* 2 (2013) 873–881.
- [9] Y. Feng, L. Liu, X. Wang; *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15442–15448.



XXII Congreso Argentino de Catálisis

La Plata, Argentina
16-18 de Marzo 2022

[10] M.Á. Stegmayer, V.G. Milt, N. Navascues, E. Gamez, S. Irusta, E.E. Miró; Mol. Catal. 481 (2020) 100636.