

Reactividad de diferentes tipos de hollín depositados sobre filtros catalíticos diésel realizados con papeles cerámicos.

Leonardi Sabrina A.; Miró Eduardo E.; Milt Viviana G.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL – CONICET), Santiago del Estero 2829, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina. sleonardi@fiq.unl.edu.ar.

Palabras Claves: hollín diésel, banco de pruebas, papeles cerámicos, Co,Ce, Co,Ba,K.

Resumen

Se estudió la relación entre las características estructurales y el desempeño en pruebas de oxidación a temperatura programada (TPO), de dos tipos de hollín diésel: uno obtenido a partir del quemado directo del combustible, colectado en un vaso de precipitado (LabSoot), y el segundo colectado sobre filtros de partículas realizados con papeles cerámicos, colocados en el caño de escape de un banco de pruebas equipado con un motor Fiat 1.7 Td (BenchSoot). A su vez, se compararon con el hollín diésel modelo Printex U.

Para la caracterización de los diferentes tipos de hollín, se estudiaron las muestras mediante espectroscopia laser Raman (LRS) y análisis termogravimétrico (TGA/SDTA), donde se pudo observar las diferentes estructuras carbonosas de cada muestra.

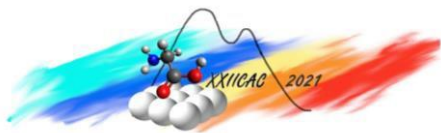
Al ensayar mediante TPO, papeles cerámicos catalíticos con sistemas mixtos de Co,Ce y Co,Ba,K, se obtuvo para el segundo sistema una temperatura de máxima velocidad de combustión (T_M) de 390°C tanto para el hollín generado en banco como para el obtenido a escala laboratorio. Esto demuestra que no hay diferencias significativas entre estos tipo de hollín, validando la elección de la metodología a escala laboratorio para el testeo de actividad y estabilidad de catalizadores estructurados.

Abstract

The relationship between the structural characteristics and the performance in programmed temperature oxidation (TPO) tests of two types of diesel soot was studied: one obtained from the direct burning of the fuel, collected in a beaker (LabSoot), and the second collected on particle filters made with ceramic papers, placed in the exhaust pipe of a test bench equipped with a Fiat 1.7 Td engine (BenchSoot). In turn, they were compared with diesel soot model Printex U.

For the characterization of the different types of soot, the samples were studied by laser Raman spectroscopy (LRS) and thermogravimetric analysis (TGA/SDTA), where the different carbonaceous structures of each sample could be observed.

When catalytic ceramic papers with mixed Co,Ce and Co,Ba,K systems were tested by TPO, a maximum combustion rate temperature (T_M) of 390°C was obtained for the second system, both for the soot generated on the bench and for that obtained at laboratory scale. This shows that there are no significant differences between these soot types, validating the choice of the laboratory scale methodology for testing the activity and stability of structured catalysts.



Introducción

Las partículas de hollín emitidas por los motores diésel actuales, aunque en una masa significativamente menor, muestran una mayor toxicidad y reactividad que las generadas por los motores más antiguos y causan graves problemas de salud y ambientales [1]. De hecho, las partículas pequeñas clasificadas como ultra finas pueden penetrar en el cuerpo humano más fácil y profundamente, pudiendo ser más peligrosas para la salud que las más grandes. Por otra parte, los humos generados por estos motores reducen la visibilidad y tienen gran influencia en el cambio climático.

De todos los contaminantes emitidos por los motores diésel, probablemente el material particulado sea el más difícil de controlar. La forma más difundida de disminuir la cantidad de partículas emitidas es usando filtros catalíticos, los cuales combinan filtración con quemado catalítico de hollín logrando in situ la regeneración del filtro, pudiendo ser estos últimos de monolitos de cordierita [2] o de carburo de silicio [3].

En nuestro laboratorio se viene estudiando desde hace unos años, el uso de estructuras filtrantes flexibles realizadas con fibras cerámicas, con el fin de obtener una matriz ampliamente porosa que beneficie la difusión del gas [4]. Dichas estructuras son resistentes a altas temperaturas y capaces de alojar diferentes clases de catalizadores. Consecuentemente se han realizado estudios para diferentes composiciones catalíticas, usando un hollín obtenido en laboratorio mediante el quemado a llama directa del combustible diésel de YPF Argentina. Sin embargo, a pesar de ser una mejor aproximación que utilizar el hollín modelo Printex U, ampliamente reportado en bibliografía, somos conscientes de las diferencias existentes en las condiciones en las que el hollín diésel real se forma dentro de los cilindros del motor. Es por esto que se ha montado un banco de pruebas con un motor Fiat 1.7 td y se procedió a la obtención de un hollín en condiciones más realistas, colectando el material particulado producido sobre una serie de papeles cerámicos catalíticos acoplados al caño de escape de dicho motor.

Es por todo lo anterior que se propuso realizar un estudio más detallado de las diferentes características estructurales del hollín y relacionarlo con la actividad de los catalizadores reconocidos como activos para la combustión de hollín diésel [5].

Experimental

Obtención de hollín diésel

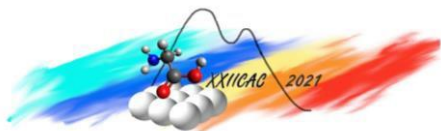
Para obtener el hollín en laboratorio (LabSoot), se colocó el combustible diésel comercializado por YPF argentina, en un vaso de precipitado donde luego de quemado, se colectaron las partículas de hollín de las paredes del recipiente. A continuación se lo secó en estufa a 120°C durante 24 h.

Por otra parte para la obtención del hollín real (BenchSoot), se colocaron 8 cuadrados (11 cm de lado) de papeles cerámicos o cerámicos catalíticos, en una carcasa metálica acoplada al caño de escape de un motor Fiat 1.7 td. Los ensayos se realizaron en el banco durante 1 h, llegando una temperatura máxima de 280°C (en la cara exterior de la carcasa metálica), con el motor funcionando a 3800 rpm. Luego del ensayo, se extrajeron los filtros con el hollín colectado y fueron cortados en discos de 16 mm de diámetro para la evaluación en TPO.

Las muestras anteriormente mencionadas fueron comparadas con el hollín comercial Printex U de Evonik Degussa, el cual se encuentra reportado en literatura como hollín diésel modelo [6].

Síntesis de papeles cerámicos catalíticos

Se sintetizaron papeles cerámicos siguiendo la técnica técnicas SCAN-C 26:76 y SCAN-M 5:76 de preparación de papeles celulósicos, reemplazando parcialmente las fibras celulósicas por fibras cerámicas. Para esta síntesis se utilizaron 10 g de fibras cerámicas ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), 1,5 g de fibras celulósicas, y se dispersaron en una solución de NaCl 0,01 N. A continuación, se agregaron dos polielectrolitos, uno aniónico (A-PAM) y uno catiónico (PVAm), con el fin de mejorar la floculación de la suspensión antes de la etapa de formación del papel. Luego se agregó un ligante sintético



compuesto por nanopartículas de CeO_2 (Nyacol 20% p/p), para lograr la unión de fibras cerámicas luego de la etapa de calcinación a 600°C por 2h. Las muestras así obtenidas se denominaron PN.

Incorporación de la fase activa

Para la incorporación de la fase activa se utilizó el método de impregnación por goteo de las soluciones precursoras sobre los papeles cerámicos (PN) seguidos de una calcinación a 600°C para la obtención de los correspondientes óxidos.

Los papeles cerámicos catalíticos de Co,Ce se obtuvieron impregnando una solución $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, obteniendo una carga del 5% p/p (Co+Ce) por gramo de fibra cerámica, en una relación Co:Ce = 1:2,37), los cuales se denominaron Co,Ce-PN.

Para la obtención de Co,Ba,K-PN se utilizó una solución mixta de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (con una relación de Ba:K:Co = 1.33:0.58:1), y siguiendo el procedimiento anterior se obtuvo también una carga del 5% p/p.

Papel cerámico sin ligante

Como blanco para las evaluaciones catalíticas se preparó un papel cerámico siguiendo el procedimiento antes descrito para la preparación de los papeles cerámicos, exceptuando la incorporación del ligante de Nyacol de CeO_2 . El papel calcinado se denominó P.

Técnicas de caracterización

La caracterización de los diferentes tipos de hollín se realizó mediante Espectroscopia de láser Raman (LRS) para la identificación de los distintos tipos de carbón presentes en las muestras de hollín. Para la obtención de los espectros se utilizó un equipo Horiba JOBIN YVON LabRAM HR.

Actividad catalítica

Se realizaron experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) en un equipo de flujo continuo alimentando una mezcla de O_2 (18%) + NO (0,1%) en He (caudal total = 20 ml/min), calentando a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 600°C y analizando la fase gaseosa con un cromatógrafo Shimadzu GC-2014 (con detector de TCD). En un reactor de cuarzo se introdujeron tres discos apilados de papeles cerámicos catalíticos (16 mm de diámetro) impregnados con una suspensión de hollín (LabSoot o Printex U), en n-hexano de 600 ppm (relación hollín/catalizador: 1/10) o bien con el hollín retenido en los papeles cerámicos evaluados en el banco de pruebas, como se describió previamente.

Resultados y discusión

Para evaluar las diferencias entre las composiciones de las muestras de hollín se realizó espectroscopia Láser Raman y los espectros correspondientes obtenidos se muestran en la Figura 1 a, b y c para LabSoot, BenchSoot y Printex U, respectivamente. El espectro Raman está compuesto por el pico G, alrededor de 1580 cm^{-1} , y el pico D, alrededor de 1380 cm^{-1} , y se puede deconvolucionar a partir de cinco contribuciones, según Sadezky et al. [7] (Tabla 1). El porcentaje de carbono grafitico (% CG) se calculó como $100 \cdot \text{IG}/\text{IT}$, donde IG es la intensidad (área de pico) del pico G e incluye el pico D2, e IT es la sumatoria de las áreas de las cinco contribuciones (G+D1+D2+D3+D4). El porcentaje de carbono grafitico así obtenido fue % CG = 30,6% para LabSoot, 27,4% para BenchSoot y 23,9% para Printex U. Por otra parte se obtuvo el porcentaje de carbón amorfo (%CA), el cual fue calculado como $100 \cdot \text{D3}/\text{IT}$, donde D3 es el área del pico D3, observándose un incremento en las muestras BenchSoot y PrintexU, respecto de LabSoot, siendo éstos de 24,1; 24,2 y 6,0% respectivamente. Este tipo de carbón es más fácil de quemar respecto al carbón grafitico, lo cual influirá en las evaluaciones de oxidación a temperatura programada. Los porcentajes restante son fracciones con grados intermedios de grafitización.

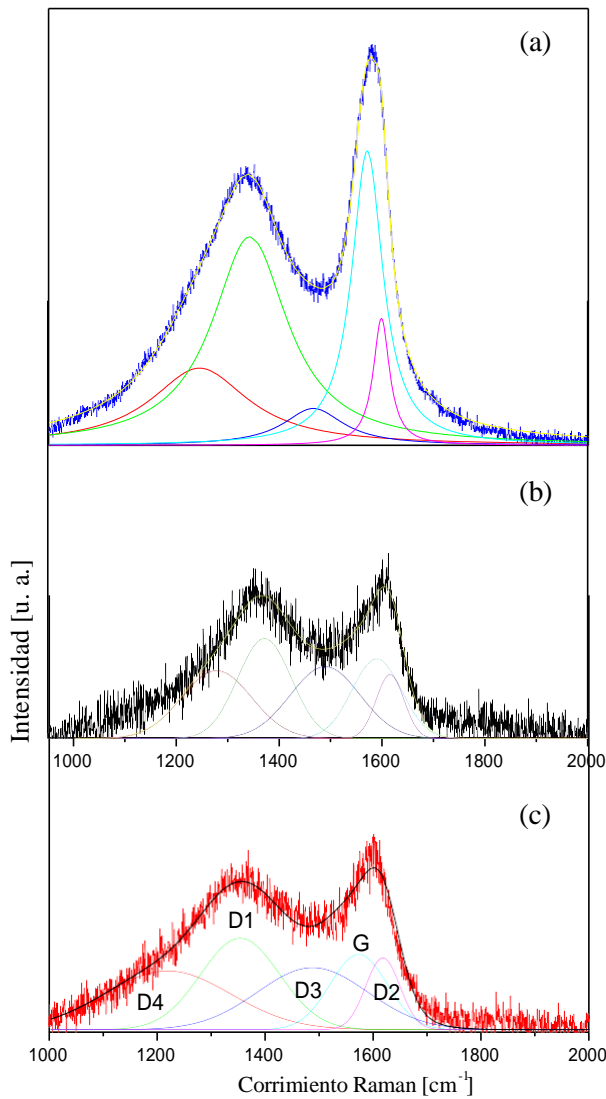


Figura 1: Espectros láser Raman de muestras de hollín: (a) LabSoot, (b) BenchSoot, y (c) Printex U.

temperatura en el motor del banco de pruebas. Luego se observa a 355-357°C el pico correspondiente a los hidrocarburos condensados alrededor del núcleo carbonoso. Cabe destacar que para BenchSoot el área que representa a dichos compuestos es notablemente mayor que para LabSoot, lo que coincide con los análisis de SDTA, mientras que para Printex U no se encuentra dicha contribución. A continuación, se encuentra el pico correspondiente al quemado no catalítico del carbono amorfo, entre 400 y 440°C, siendo mayor su área para las muestras de BenchSoot y Printex U respecto de LabSoot,

Por otra parte mediante análisis de SDTA de las muestras (Figura 2), se han encontrado para la muestra de BenchSoot tres picos exotérmicos, a 330°C, 380°C y a 540°C aproximadamente, de los cuales los picos de menor temperatura se deben al quemado de los hidrocarburos adsorbidos o condensados sobre el núcleo carbonoso, mientras que el tercero, al quemado del núcleo carbonoso del hollín diésel. Por otra parte, la muestra del hollín preparado en laboratorio mostró un solo pico exotérmico a alta temperatura (525°C), correspondiente al quemado de hollín. Por último, se encuentra reportado por Fang et al. [6] que el hollín modelo, PrintexU, no presenta pérdida de masa en los análisis de TGA a baja temperatura por lo cual dicho tipo de hollín no presenta hidrocarburos adsorbidos o condensados.

A continuación, se realizaron los ensayos de TGA en primer lugar a los papeles cerámicos sin catalizador (P), a los cuales se les realizaron diferentes ensayos de TGA en diferentes muestras de hollín. Los resultados obtenidos fueron las contribuciones (Figura 3). En los ensayos se observó un pico a menor temperatura (330°C) el cual indica la presencia de hidrocarburos adsorbidos, que para las muestras de PrintexU pueden deberse a la presencia de parafiniano, utilizado para la impresión del hollín sobre los papeles cerámicos. En los ensayos para BenchSoot, se observó un pico a menor temperatura y son originados por la presencia de hidrocarburos a baja

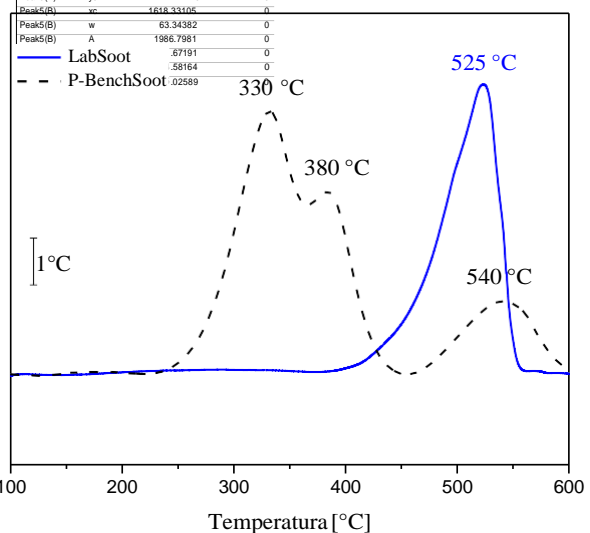


Figura 2: Análisis termogravimétrico: SDTA de los papeles cerámicos “blancos” impregnados con LabSoot y BenchSoot.

lo que concuerda con los resultados obtenidos en los espectros Raman (Figura 1). Por último, a mayores temperaturas (500-570°C), se observan las dos contribuciones correspondientes al quemado no catalítico del carbono gráfico, las cuales fueron diferenciadas entre contacto hollín-catalizador íntimo y débil, donde el contacto débil se produce por la acumulación de hollín depositado sobre los papeles cerámicos.

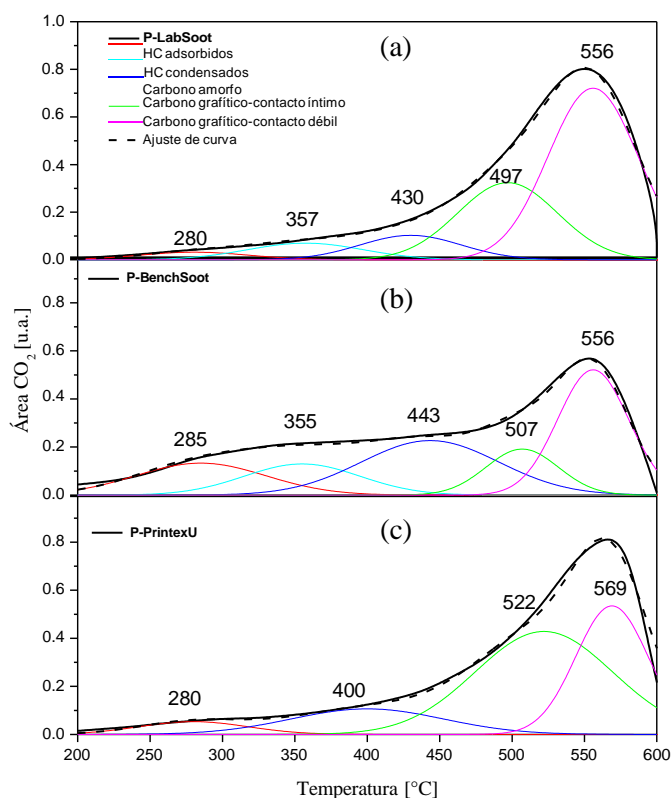


Figura 3: perfiles de TPO de los papeles cerámicos “blancos”: a) LabSoot, b) BenchSoot y c) Printex U.

punto de fusión, los cuales proveen movilidad a las especies favoreciendo el cubrimiento. No sucede lo mismo con las muestras de Co,Ce ya que se observó que éstos se depositan solo en el entrecruzamiento de fibras, dejando gran parte de la estructura sin cubrir.

Además el notable incremento observado en la actividad catalítica del sistema Co,Ba,K respecto al Co,Ce para la combustión de LabSoot puede estar asociada a que dicha movilidad de las sales de K favorecen el quemado de la porción gráfica del carbono, el cual se encuentra en mayor proporción es este tipo hollín diésel.

Finalmente, cabe destacar que se detectó la presencia mediante TPR de la perovskita de BaCoO_{3-y} [5], la cual también podría contribuir a la mayor actividad

A continuación se presentan en la Figura 4 los perfiles de TPO de los papeles cerámicos catalíticos, Co,Ce-PN y Co,Ba,K-PN, para estudiar su actividad catalítica frente a los diferentes tipos de hollín diésel. En primer lugar, para todas las muestras evaluadas se observaron corrimientos de los picos hacia menores temperaturas. Si bien, la actividad aportada por el Ce (presente en ambas estructuras debido a la incorporación del ligante) se debe a que éste favorece la oxidación de hollín diésel debido a su capacidad redox, resultó que los catalizadores de Co,Ba,K evidenciaron mayor actividad respecto a los de Co,Ce. Para entender este comportamiento, se estudió la distribución de los componentes catalíticos mediante EDX en un trabajo previo [5] y se determinó que en el caso de las muestras que contienen Co, Ba y K dichos elementos se distribuyen a lo largo de toda la estructura cubriendo las fibras de manera homogénea, debido a la presencia de sales y óxidos de K de bajo

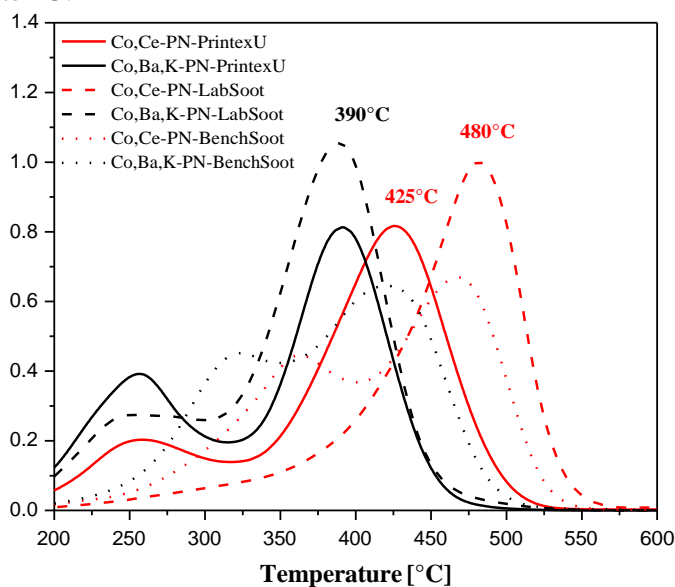
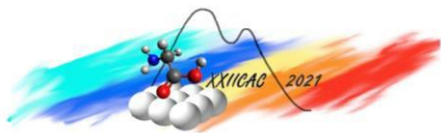


Figura 4: Actividad catalítica de los papeles cerámicos con ligante (nanopartículas de CeO₂) y catalizador (Co,Ce o Co,Ba,K).



observada, ya que este óxido mixto ayuda a atrapar y liberar los NO_x beneficiando la combustión de hollín.

Conclusiones

La caracterización mediante LRS muestra que el hollín preparado a escala laboratorio contiene proporcionalmente mayor cantidad de carbono grafitico que el generado en banco de pruebas con el motor diésel. Este tipo de carbono es más difícil de quemar que el carbono amorfo, como se demuestra en los análisis de TGA y SDTA. Por otra parte, la muestra de Printex U contiene proporcionalmente mayor cantidad de carbono amorfo y no presenta hidrocarburos adsorbidos.

Aunque los tres tipos de muestras de hollín tienen composiciones diferentes, en los ensayos de TPO se obtuvieron similares temperaturas máximas de combustión no catalítica cercanas a 560°C. Además, ambos catalizadores estructurados presentan propiedades de reducibilidad que ayudan a la oxidación de hollín a través de mecanismos redox, lo que sumado a la capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno de las nanopartículas de CeO₂ incorporadas como ligante, permite la combustión catalítica de los diferentes tipos de hollín estudiados. Al agregar un sistema catalítico adecuado como el catalizador Co,Ba,K se alcanza una temperatura de combustión de 390°C tanto para las muestras de LabSoot como para las de BenchSoot, que está dentro del rango de temperaturas de salida de los gases de escape de un motor diésel, lo que facilitaría la regeneración in situ del filtro de partículas.

Finalmente, tanto las características de LabSoot, como el contacto obtenido al incorporarlo a los catalizadores estructurados mediante una suspensión en n-hexano, reproducen las condiciones reales obtenidas a escala de banco. De este modo, se da validez a los ensayos catalíticos realizados a escala de laboratorio para seleccionar sistemas catalíticos activos y estables, que podrían aplicarse para el diseño de filtros catalíticos de diésel, de una forma menos costosa.

Referencias

- [1] Zhang Y, Zhang R, Rao L, Kook S. A Comparison between In-Flame and Exhaust Soot Nanostructures in a Light-Duty Diesel Engine. SAE Techn. Paper 2017;1:710.
- [2] Banús ED, Milt VG, Miró EE, Ulla MA. Catalytic coating synthesized onto cordierite monolith walls. Its application to diesel soot combustion. Appl. Catal. B 2013;132-133:479–486.
- [3] Bensaid S, Russo N. Low temperature DPF regeneration by delafossite catalysts. Catal. Today 2011;176:417–423.
- [4] Koga H, Ishihara H, Kitaoka T, Tomoda A, Suzuki R, Wariishi H. NO_x reduction over paper-structured fibre composites impregnated with Pt/Al₂O₃ catalyst for exhaust gas purification. J. Mater. Sci. 2010;45:4151–4157.
- [5] Leonardi SA, Tuler FE, Gaigneaux E, Debecker DP, Miró EE, Milt VG. Novel ceramic paper structures for diesel exhaust purification. Environ. Sci. Pollut. Res. 2018;25:35276-35286.
- [6] Fang J, Zhang Q, Meng Z, Luo Y, Ou J, Du Y, Zhang Z. Effects of ash composition and ash stack heights on soot deposition and oxidation processes in catalytic diesel particulate filter, J. Energy Inst. 2020;93(5):1942-1950.
- [7] Szadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. Carbon N. Y. 2005;43:1731–1742.