

DESARROLLO DE PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS PARA FILTROS DE MOTORES DIESEL

Delfina Terzaghi, Ezequiel D. Banús, Fernando Tuler, Miguel Zanuttini, Viviana G. Milt*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ-UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.

* e-mail:vmilt@fiq.unl.edu.ar

INTRODUCCIÓN:

Los contaminantes emitidos por fuentes fijas y móviles, tales como NO_x , CO, hollín e hidrocarburos, se consideran la causa principal de la contaminación global del aire [1]. Los motores diesel emiten concentraciones elevadas de partículas (hollín) y de NO_x , y recientemente la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha elevado el grado de peligrosidad de dichas partículas a Nivel 1. La forma más eficiente de eliminar dichos contaminantes consiste en el empleo de filtros catalíticos auto-regenerables, que atrapan y quemen el hollín y reduzcan los NO_x [2-4].

Se estudiaron sistemas sencillos, eficientes y de menor costo, basados en papeles cerámicos catalíticos, preparados por medio de técnicas de fabricación de papel, utilizando Nyacol de CeO_2 ó ZrO_2 como ligante (binder) y Co_3O_4 ó BaCoO_3 como catalizador, con lo cual se logra la regeneración continua del filtro.

EXPERIMENTAL:

Formación de los papeles cerámicos catalíticos:

Se utilizó la técnica de fabricación de papel, agregando polielectrolitos para lograr mayor retención de fibras y partículas. Se disolvió en 1 l de solución de NaCl 0,01 N, 66 ml de PVAm (polímero catiónico), posteriormente se colocaron 10g de fibras cerámicas, 10 ó 20 g de suspensión coloidal de CeO_2 ó ZrO_2 y 1 g de Co_3O_4 ó BaCoO_3 bajo agitación. Luego se agregaron 42 ml de A-PAM (polímero aniónico) y 1,5 g de fibras celulósicas. Con la suspensión se formó una hoja según método estándar SCAN, utilizando agua de conductividad 180 mS. La mata formada se prensó en dos etapas. Las hojas fueron luego secadas bajo atmósfera controlada y se calcinaron a 500°C, 550°C y 600°C, por 2 h calentando a 1°C/min con el fin de estudiar el efecto de la temperatura sobre las fases activas formadas.

Caracterización:

- Difracción de Rayos X (DRX): Se utilizó un Difractómetro Shimadzu XD-D1 y se trabajó en modo continuo a una velocidad de barrido de 1°/min desde $2\theta = 20^\circ$ - 80° . Los papeles cerámicos catalíticos fueron sujetos en el portamuestra del equipo (de vidrio) para su análisis.
- La morfología se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Las propiedades mecánicas se analizaron utilizando un equipo INSTRON. Se efectuaron ensayos de tracción para determinar la resistencia mecánica de los papeles cerámicos.

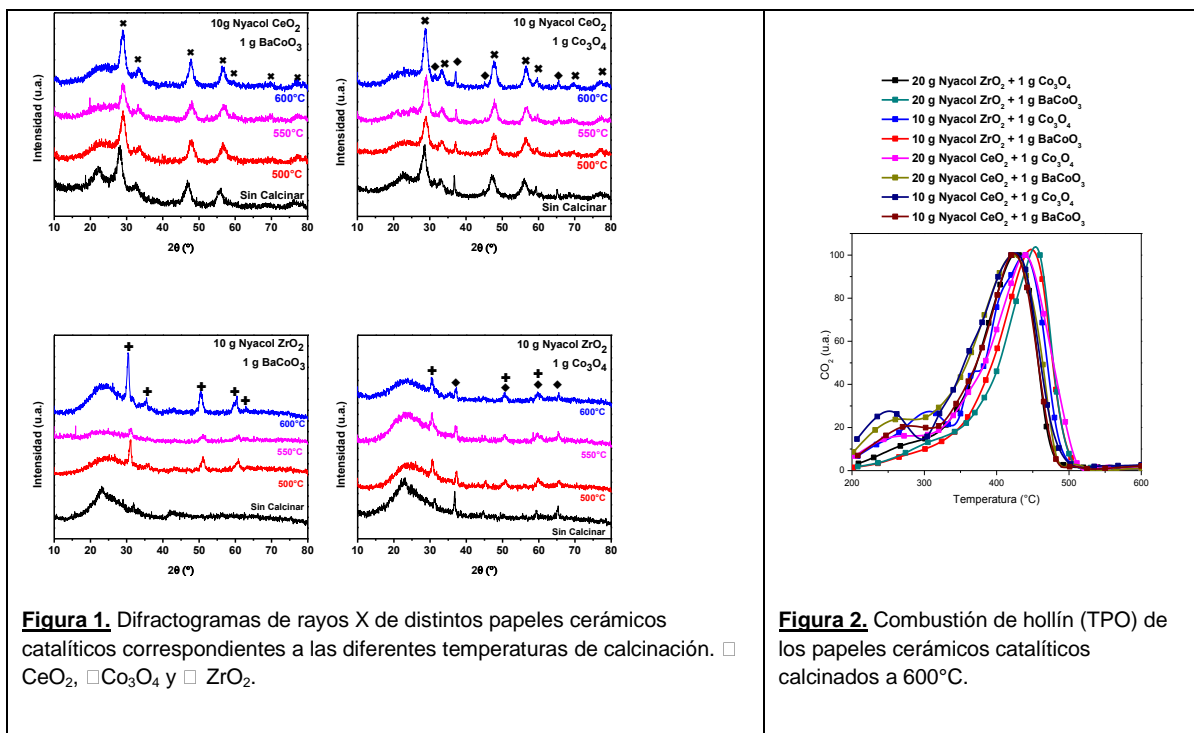
Desempeño Catalítico:

Los papeles cerámicos catalíticos preparados se cortaron en piezas circulares de 15 mm diámetro y se impregnaron hasta saturación con una suspensión de hollín en n-hexano de 600 ppm. Luego se introdujeron en un reactor de cuarzo (apilando 4 discos) y se realizaron las experiencias de TPO analizando la composición gaseosa con un cromatógrafo en línea. El reactor se alimentó con una mezcla de O_2 (18%) y NO (0,1%) (balance He), con un caudal total de 20 ml/min, calentando desde $25^\circ C$ hasta $600^\circ C$ a $5^\circ C/min$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La calcinación produjo una pérdida de peso de $7,39 \pm 0,22$ % cuando se calcinó a $500^\circ C$, $7,28 \pm 0,39$ % al calcinar a $550^\circ C$ y $7,32 \pm 0,53$ % a $600^\circ C$, indicando que ya a $500^\circ C$ se ha quemado la totalidad de los polielectrolitos y de las fibras celulósicas. Además la morfología de los papeles no cambia con la temperatura de calcinación.

Para analizar las fases cristalinas presentes, en la Figura 1 se muestran los difractogramas de 4 muestras seleccionadas y pueden observarse claramente las señales de los compuestos ligantes (ZrO_2 y CeO_2), según el caso, y la otra señal que puede observarse es atribuible al Co_3O_4 en los casos en que se utilizó cobalto como ingrediente catalítico. Aparentemente no se observa la formación de óxidos mixtos o espinelas por interacción entre el Co_3O_4 y las fibras cerámicas. No se observan las señales características de $BaCoO_3$ en ningún caso, lo cual podría atribuirse a su disolución parcial durante la etapa de preparación de los papeles catalíticos, dado el bajo pH empleado o bien a la baja retención del mismo. Sin embargo, la buena actividad catalítica observada en la Figura 2 indica que el componente activo $BaCoO_3$ se encuentra presente, probablemente altamente disperso y formando pequeñas partículas o clusters.



En la misma figura se aprecia que las curvas de oxidación a temperatura programada, en la cual se queman las partículas de hollín en presencia de oxígeno y NO (1000 ppm), son asimétricas y ocurren en un relativamente amplio intervalo de temperatura, produciéndose el comienzo de la reacción a 300°C. La máxima velocidad ocurre entre 410 y 420°C, finalizando la combustión en 500°C. El pico entre 200 y 300°C corresponde a la combustión de la fracción líquida del hollín (SOF). La asimetría mencionada arriba se debe a las diferentes formas de contacto entre las partículas de hollín y el catalizador, aquellas que están en contacto más íntimo se queman a menor temperatura.

Si bien no se observa una gran diferencia de temperaturas en la máxima velocidad de combustión (máximo en la curva de TPO) las muestras más activas son aquellas que contienen Co_3O_4 . Las muestras a las cuales se les incorporó el óxido mixto de Co y Ba resultaron levemente menos activas. Sin embargo es importante la presencia de la perovskita BaCoO_3 como trampa de NO_x , apuntando a la eliminación simultánea de ambos contaminantes (hollín y NO_x) en un único filtro estructurado.

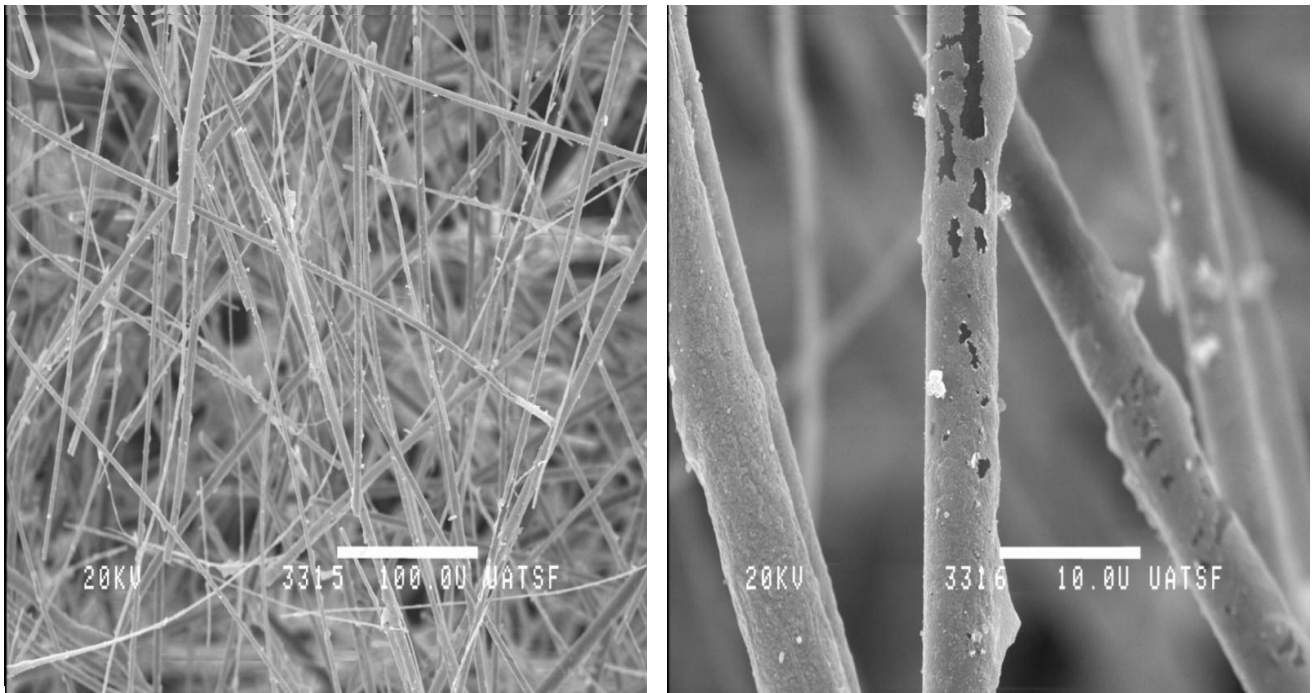


Figura 3: Micrografías SEM del papel preparado con Nyalcol de CeO_2 .

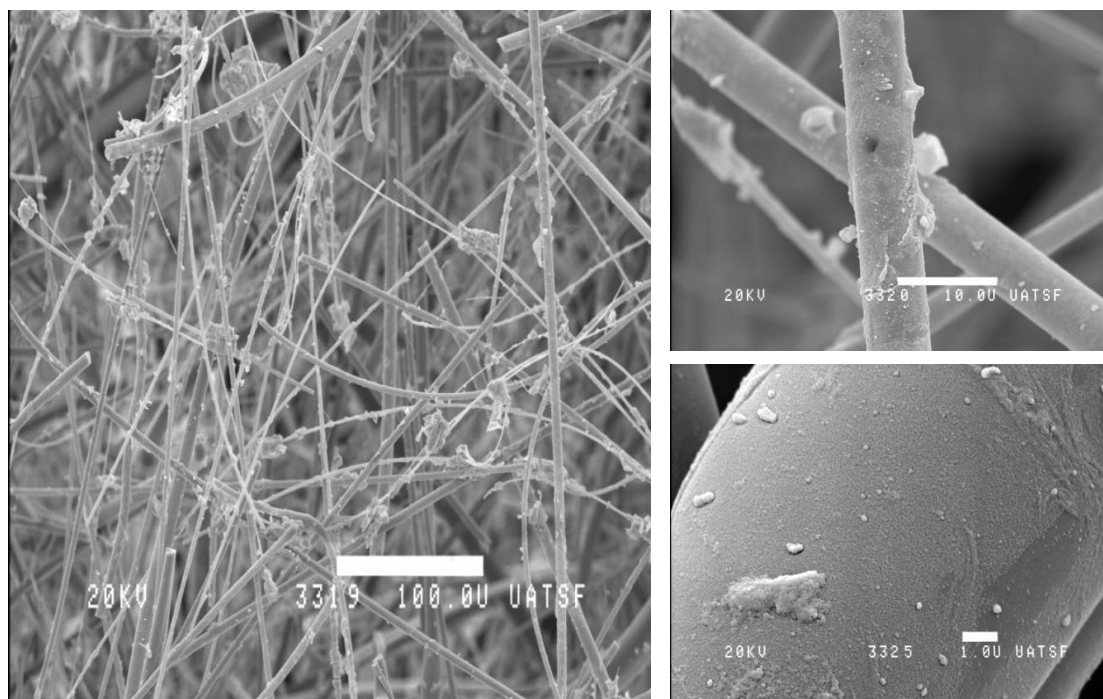


Figura 4: Micrografías SEM del papel preparado con Nyacol de ZrO_2 .

REFERENCIAS:

- [1] Johnson, T.V. SAE International Journal of Fuels and Lubricants 98, 1 (2009).
- [2] Banús, E.D., Milt, V.G., Miró, E.E., Ulla, M.A., Appl. Catal. A: General, 362, 129 (2009).
- [3] Banús, E.D., Milt, V.G., Miró, E.E., Ulla, M.A., Appl.Catal. A: General, 379, 95 (2010).
- [4] Banús, E.D., Milt, V.G., Miró, E.A., Ulla, M.A., Appl. Catal. A: General, enviado.