

# Caracterización y reactividad con O<sub>2</sub> y NO de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel

Cristina Arnal, María U. Alzueta, Ángela Millera, Rafael Bilbao

GPT (Grupo de Procesos Termoquímicos)  
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).  
Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente  
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza.  
Tel. +34-876555484, Fax +34-976761879, e-mail: [cristina.arnal@unizar.es](mailto:cristina.arnal@unizar.es)

## Resumen

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos tras la caracterización con diversas técnicas y experimentos de reactividad (con O<sub>2</sub> y NO) de 7 tipos diferentes de hollines: un hollín comercial, un hollín estándar y 5 hollines formados en un motor diésel actual.

## Introducción

Los gases de escape de los motores diésel contienen, entre otros contaminantes, materia particulada y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). La reacción heterogénea *in situ* entre el NO formado y el hollín generado en la cámara de combustión puede contribuir a la reducción de ambos contaminantes (Chu y Schmidt, 1992; Mendiara et al., 2007; Arnal et al., 2012), y se puede aprovechar como un método de minimización de emisiones. En este contexto, el presente estudio tiene como objetivo general contribuir a obtener un mayor conocimiento en los procesos de oxidación de hollín, así como de su interacción con NO, para poder controlar y minimizar de manera conjunta las emisiones de hollín y NO.

En el estudio experimental se ha trabajado con un hollín comercial, denominado Printex-U (PU) que, de acuerdo con Neeft et al. (1997), puede ser representativo del hollín de diésel. Con el fin de comparar los resultados obtenidos con el Printex-U, se seleccionó un material de referencia estándar representativo del hollín de diésel, el SRM1650b (*Standard Reference Material 1650b*), en adelante SRM), que fue adquirido en el *National Institute of Standards and Technology*, EEUU. Este material de referencia está definido como materia particulada de diésel. El último tipo de material carbonoso representativo del hollín de diésel consiste en una serie de 5 muestras extraídas de un sistema de recirculación de gases de escape, EGR (de sus siglas en inglés: *Exhaust Gas Recirculation*), tras haberse formado previamente en un motor diésel y haberse depositado en el mencionado dispositivo. Estas

muestras se han denominado de la siguiente manera: DS6, DS9, DS14, DS17 y DS19, correspondiendo cada una de ellas a condiciones particulares de operación del motor diésel.

Con el fin de comparar la reactividad de los diferentes hollines, se han escogido unas condiciones específicas de temperatura y concentraciones de O<sub>2</sub> y NO. El análisis de su reactividad se ha realizado comparando el tiempo necesario para la conversión completa de carbono,  $\tau$ , obtenido en cada experimento de oxidación y de interacción de hollín con NO (Arnal et al., 2012).

Las propiedades del hollín suelen tener una influencia directa sobre su reactividad. Por lo tanto, se ha llevado a cabo la caracterización de algunos de los hollines por medio de diferentes técnicas tales como: análisis elemental, análisis de superficie específica BET, FESEM, TEM, ICP-MS, espectroscopia Raman y XRD.

## Resultados de caracterización

Todos los hollines han presentado un contenido elevado en carbono (entre el 70 y el 94% en masa). El contenido en hidrógeno es muy superior en los hollines de kilometraje, por lo que su relación H/C (molar) ha resultado ser muy elevada (entre 0,61 y 0,88). A través de la técnica ICP-MS se han puesto de manifiesto la gran variedad de elementos (alguno de ellos metálicos) presentes en las muestras PU, SRM y DS9 que, aunque se encuentren en cantidades muy bajas, puede resultar de vital importancia en el comportamiento que muestran en presencia de gases reactivos como el oxígeno, NO o vapor de agua. Entre estos elementos se encuentran principalmente: el calcio, el hierro, el potasio, el aluminio, el magnesio, el cobre, el fósforo y el sodio.

Los valores de la superficie específica BET obtenida para los diferentes hollines varían bastante. Los hollines de kilometraje presentan unas áreas

específicas muy bajas (entre  $<1$  y  $17 \text{ m}^2/\text{g}$ ), mientras que el resto abarcan unas superficies específicas entre  $67$  y  $119 \text{ m}^2/\text{g}$ . Mediante FESEM y TEM se ha analizado la morfología y estructura interna de los hollines PU, SRM, DS9 (como modelo de los hollines de banco de motor) y DS17 (como modelo de los hollines de kilometraje). En todos los casos, con el FESEM se han apreciado partículas, que constituyen aglomerados de distintos tamaños. Con el TEM, se ha observado que en las partículas primarias de los hollines PU, SRM y DS9 se distinguen, de manera general, un núcleo interno y una capa externa. Sin embargo, el hollín DS17 presenta una estructura mucho más desordenada, completamente amorfa. Además, con la ayuda del software *ImageJ*, se ha determinado el tamaño de partícula primaria de los hollines PU, SRM, DS9 y DS17, encontrándose entre  $25$  y  $40 \text{ nm}$  de diámetro. Con la técnica XRD se ha obtenido que el hollín que presenta un mayor grado de cristalinidad (sin ser cristalino) es el PU, seguido de los hollines SRM y DS9 y, finalmente, el DS17, al obtener un difractograma típico de materiales carbonosos amorfos. Esto se ha corroborado con la espectroscopia Raman.

## Resultados de los experimentos de reactividad

Con el objetivo de comparar las reactividades de los diferentes hollines, se han hecho reaccionar los 7 materiales carbonosos, tanto los de banco de motor como los de kilometraje, con:  $500 \text{ ppm}$  de  $\text{O}_2$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $2000 \text{ ppm}$  de  $\text{NO}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los resultados obtenidos se han ordenado de mayor a menor reactividad, es decir, el primero es el que menos tiempo ha empleado en reaccionar todo el carbono ( $\tau$ ), mientras que el último corresponde al hollín que más tiempo ha empleado. Dichos resultados han sido:

-Hollín- $\text{O}_2$ :  
DS17>PU>DS16>DS9>SRM>DS19>DS14

-Hollín- $\text{NO}$ :  
DS17>DS9>DS16>DS19>SRM>PU>DS14

Se puede observar que el hollín de kilometraje DS17 ha resultado ser el más reactivo tanto en presencia de  $\text{O}_2$  como de  $\text{NO}$ , mientras que el DS14, siendo también un hollín de kilometraje, ha resultado ser el material menos reactivo en ambos casos.

## Conclusiones

La caracterización de los hollines, ha permitido comprobar que el hollín comercial PU asemeja su comportamiento al de los hollines de banco de motor, que son los materiales más estudiados en bibliografía. Asimismo, entre los hollines estudiados, el material carbonoso que más se asemeja a los hollines de kilometraje ha resultado ser el hollín estándar SRM.

Respecto a la reactividad de los diferentes hollines con  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}$ , en las condiciones estudiadas, los resultados obtenidos indican una mayor reactividad de los hollines hacia el  $\text{NO}$ , a excepción del Printex-U y el DS14, cuyo tiempo de conversión completa de carbono es menor en el proceso de oxidación. Comparando los resultados de los experimentos de oxidación, el hollín más reactivo (el de menor  $\tau$ ) ha resultado ser el DS17, mientras que el menos reactivo ha sido el DS14. La misma tendencia ha sido observada en la interacción hollín- $\text{NO}$ .

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Social Europeo (RSF), MINECO y FEDER (CTQ2012-34423) y al Gobierno de Aragón por la financiación recibida. C. Arnal agradece al Ministerio de Educación la beca predoctoral otorgada (AP2008-03449); al COST Action CM0901 y Obra social CAI a través del Programa Europa por las becas otorgadas; a Evonik Industries por el suministro de Printex-U; a Valeo Térmico S.A. por los hollines de diésel proporcionados; y a las Dras. V. Gargiulo, M. Alfè y A. Ciajolo del Istituto di Ricerche sulla Combustione-C.N.R (Nápoles, Italia) por su colaboración.

## REFERENCIAS

- Chu, X.; Schmidt, L.D. 1992. Reactions of  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{CO}_2$  with the basal-plane of graphite. *Surface Science* 268(1-3), 325-332.
- Mendiara, T.; Alzueta, M.U.; Millera, A.; Bilbao, R. 2007. Oxidation of acetylene soot: Influence of oxygen concentration. *Energy & Fuels* 21(6), 3208-3215.
- Arnal, C.; Alzueta, M.U.; Millera, A.; Bilbao, R. 2012. Experimental and kinetic study of the interaction of a commercial soot with  $\text{NO}$  at high temperature. *Combustion Science and Technology* 184(7-8), 1191-1206.
- Neeft, J.P.A.; Nijhuis, T.X.; Smakman, E.; Makkee, M.; Moulijn, J.A. 1997. Kinetics of the oxidation of diesel soot. *Fuel* 76(12), 1129-113