

Estudio de catalizadores monolíticos de Ag/Al₂O₃ y catalizadores monolíticos bimetálicos de Pt-Ag/Al₂O₃ promovidos con WO_x

González Hernández Naomi¹, Contreras Larios José Luis^{1*}, Fuentes Z. Gustavo A.², Zeifert Soares Beatriz³, Vázquez Tamara¹, Jurado F. José M.¹, Flores M. Jorge L.¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Ciudad de México, C.P. 09340, México.

³Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, U.P. López Mateos, Zacatenco, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

*Autor para correspondencia: jlcl@correo.azc.uam.mx

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

30/Julio/2016

Palabras clave

Monolito de cordierita,
reactor monolítico
adiabático

Keywords

Cordierite monolith,
adiabatic monolithic
reactor

RESUMEN

Se estudiaron catalizadores monolíticos de Ag/Al₂O₃ y catalizadores monolíticos bimetálicos de Pt-Ag/Al₂O₃ promovidos con WO_x como una de las alternativas para la eliminación de NO_x basándose en la reducción catalítica selectiva (HC-SCR) usando un hidrocarburo como agente reductor. Se utilizó γ -Al₂O₃ preparada por coprecipitación, misma que fue depositada sobre el monolito de cordierita comercial. Estos materiales catalíticos se caracterizaron por análisis térmico gravimétrico (TGA), textura y área BET, cristalinidad por difracción de rayos-X (XRD), la morfología cristalina por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS) y la cantidad de Pt y Ag dispersos sobre el soporte fueron determinados por quimisorción de hidrógeno. Por difracción de rayos-X, el catalizador 0.1%Pt-2%Ag/ γ -Al₂O₃ mostró que contenía óxido de plata (AgO₂), asimismo se observaron agrupaciones esféricas por SEM y se observó una concentración de Ag (2.40%) por EDS. Todos los catalizadores también resultaron ser activos en la combustión de CO y propano, hacia la formación de CO₂.

ABSTRACT

Monolithic catalysts Ag/Al₂O₃ and bimetallic monolithic catalysts Pt-Ag/Al₂O₃ promoted with WO_x as one of the alternatives for removal of NO_x based on the selective catalytic reduction (HC-SCR) using a hydrocarbon as a reducing agent were studied. It was used γ -Al₂O₃ prepared by coprecipitation, same that was deposited on the monolith commercial cordierite. These catalytic materials were characterized by thermal gravimetric analysis (TGA), texture and BET area, crystallinity by diffraction X-ray (XRD), crystal morphology by scanning electron microscopy (SEM/EDS) and the amount of Pt and Ag dispersed on the support they were determined by hydrogen chemisorption. By X-rays, the catalyst 0.1%Pt-2%Ag/ γ -Al₂O₃ showed that it contained silver oxide (AgO₂), also spherical clusters were observed by SEM and a concentration of Ag (2.40%) was observed by EDS. All catalysts also proved active in CO combustion and propane, to the formation of CO₂.

Introducción

A través de los años el uso de combustibles fósiles, principalmente petróleo, ha alterado significativamente las propiedades químicas y físicas de la atmósfera. Esto ocurre en mayor medida en zonas industrializadas y de alta densidad demográfica, donde se generan grandes cantidades de material particulado (MP) y gases contaminantes (Woolfolk F., 2011).

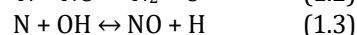
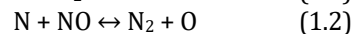
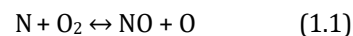
Las emisiones del escape de vehículos que usan gasolina o Diesel como combustibles contienen tanto los productos (CO_2 y H_2O) de la combustión completa de los hidrocarburos del combustible (HC) como los subproductos de combustión incompleta. Estos últimos incluyen, además de los hidrocarburos no quemados, CO, productos de la oxidación de residuos contaminantes del combustible, SO_2 y NO_x (Gamas E. *et al.*, 1998).

Los motores Diesel transforman la energía química contenida en el combustible en fuerza mecánica. El combustible es inyectado bajo presión al cilindro del motor, donde se mezcla con aire y produce la combustión (Bernaola A., 2013). La combustión en motores Diesel necesita de tres elementos básicos: combustible, oxígeno y calor. En el motor se produce flamabilidad que es una característica del combustible de encenderse a cierta temperatura sin la presencia de una chispa y la temperatura en la que se produce esto se le conoce como punto de autoencendido. El punto de combustión del Diesel es aproximadamente 350°C . Las emisiones de los vehículos Diesel son sustancias contaminantes que se presentan en forma de sólidos, líquidos y gases. Entre los que más sobresalen están los HC no quemados, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x) y material particulado (PM), que deterioran la calidad del aire (Cárdenas R. y Kaslin D., 2006).

Bajo la denominación de NO_x se agrupan principalmente los compuestos NO (óxido nítrico) y NO_2 (óxido nítrico). El compuesto químico que se produce principalmente en la combustión Diesel es NO, y es éste el que al liberarse a la atmósfera reacciona fotoquímicamente con la luz solar para formar NO_2 , que a su vez produce N_2O . Los mecanismos químicos responsables de la formación de NO_x en los procesos de combustión son: térmico, debido al N_2O intermedio, súbito (prompt) y debido al hidrógeno del combustible.

El mecanismo principal de la formación de NO en motores Diesel es el térmico. (EPA, 1999 y Payri G. y Desantes F., 2006). Este mecanismo se debe a la reacción entre el oxígeno y el nitrógeno del aire a alta temperatura de activación necesaria para romper el

triple enlace del N_2 . Las ecuaciones de este mecanismo fueron propuestas por Zeldovich a través de dos reacciones significativas, y posteriormente complementada por una tercera reacción, denominándose al conjunto de los tres mecanismos extendido de Zeldovich (Ver reacciones 1.1, 1.2 y 1.3) (Alemán V., 2005).



El óxido nítrico producido en procesos de combustión a alta temperatura, tales como los motores de combustión de los automóviles, ha producido en conjunto con otros contaminantes el deterioro de las condiciones atmosféricas en las grandes ciudades. Es por ello que existe una gran motivación para desarrollar tecnologías limpias que permitan reducir los índices de contaminación en la zona metropolitana del valle de México (Méndez A., 2000).

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son gases contaminantes muy importantes en la atmósfera. La emisión de estos óxidos por fuentes estacionarias o móviles es un problema ambiental de consideración (Pérez H., 1998). En la alta troposfera constituyen la mayor fuente de ozono y en atmósferas contaminadas no sólo son precursores de ozono sino de otros compuestos típicos del "smog" fotoquímico, tanto orgánicos como inorgánicos y tanto en fase gaseosa como sólida. Además, son precursores del ácido nítrico, cuya eliminación de la atmósfera por absorción a las gotas de agua (nubes y lluvia) contribuye directamente a la formación de lluvia ácida (Pujadas C., 2002).

De las tecnologías desarrolladas para combatir la contaminación atmosférica, los procesos catalíticos han mostrado ser efectivos y eficientes. Uno de los logros alcanzados por catalizadores en este campo es el desarrollo de los denominados convertidores catalíticos. El objetivo de un convertidor catalítico en el escape de un automóvil es la transformación de los contaminantes presentes a compuestos no dañinos (Pérez H., 1998). La aplicación de los catalizadores monolíticos donde se emplean catalizadores a base de Rh-Pt-Pd capaces de llevar a cabo la reducción de los NO_x , es una solución importante a este tipo de problemas (Tomasic V. *et al.*, 2006). La reducción catalítica selectiva que usa un hidrocarburo como agente reductor (HC-SCR) se ha propuesto ampliamente como una de las técnicas prometedoras para la reducción de NO_x en vehículos a Diesel.

El presente trabajo se centró en el análisis de una de las alternativas para la eliminación de NOx basándose en la reducción catalítica selectiva (HC-SCR), analizando los pasos de preparación que intervienen para obtener la mayor cantidad de sitios activos del metal noble y plata sobre la alúmina estabilizada con óxidos de tungsteno y que está depositada sobre el monolito de cordierita. Se discuten los resultados obtenidos al llevar a cabo la evaluación catalítica de estos catalizadores.

Metodología

Preparación de catalizadores monolíticos

Los catalizadores soportados de Pt y Ag en Al₂O₃ impregnada en los monolitos de cordierita comercial fueron preparados por impregnación de los precursores H₂PtCl₆ (Aldrich, grado reactivo) al y AgNO₃ (Aldrich, 98%). Con el propósito de dar mayor estabilidad térmica a la alúmina se adiciono óxidos de tungsteno (WO_x). Para la obtención de la boehmita por precipitación, se utilizó: Al (NO₃)₃ (Fermont, 98.3%) como fuente de aluminio, NH₄OH (J. T. Baker, 30%) como agente precipitante y tungstato de amonio ((NH₄)₁₂W₁₂O₄₀•5H₂O, Fluka Analytyc al 99%). La boehmita (con las especies de W) es depositada sobre el monolito de cordierita y transformada a γ-Al₂O₃-WO_x.

Obtención del soporte γ-Al₂O₃-WO_x sobre el monolito de cordierita

La obtención del soporte de Al₂O₃-WO_x (0.5% peso de óxidos de tungsteno), inicialmente se mezclaron Al (NO₃)₃•9H₂O y (NH₄)₁₂W₁₂O₄₀•5H₂O por 20 min y luego se adicionó gota a gota NH₄OH, hasta alcanzar un pH de 9-10. Se dejó añejando por 12 h, posteriormente se realizó la impregnación de los monolitos con el soporte Al₂O₃-WO_x por el método de impregnación Washcoating, finalizada la etapa de deposición se secó a 110°C por 24 h y finalmente se calcinó en atmosfera de aire a 500°C por 6 h en horno tubular.

Obtención de catalizadores monolíticos Ag-Pt/γ-Al₂O₃ y Ag/γ-Al₂O₃

La preparación de los catalizadores mono y bimetálicos, se realizó por el método de impregnación de H₂PtCl₆ y AgNO₃. El contenido de Pt y Ag fue de 0.1 y 2% respectivamente. La reducción de los catalizadores se efectuó con flujo de H₂ a 500°C por 3 h. La metodología para la obtención de los catalizadores se muestra en la figura 1.



Figura 1. Obtención de catalizadores monolíticos.

Caracterización de catalizadores

La textura y el área BET se determinaron por adsorción de N₂ (Micromeritics, ASAP-2460), las fases cristalinas de las muestras se obtuvieron en un Difractómetro (Bruker D8FOCUS), la morfología por microscopía electrónica de barrido y el análisis químico cualitativo-cuantitativo se obtiene acoplando una sonda al MEB con el sistema de espectroscopia por dispersión de energía de rayos-X (JFM 6701, Marca Joel, SEM/EDS). El estudio térmico (TGA) se realizó en el equipo SDT Q600, V20. La quimisorción de H₂ se llevó a cabo por el método volumétrico.

Evaluación catalítica

Preparación de la mezcla de gases contaminantes

Para obtener la mezcla de gases contaminantes, se tomó como base los estudios de Karl-Heinz Dietsche (2005), donde se muestran los valores típicos de composición de gases de unidades Diesel. De acuerdo a los cálculos de presión y composición los gases se introdujeron al tanque iniciando con el de menor presión y así sucesivamente hasta introducir el N₂ como gas de balance. Ver tabla 1.

Tabla 1. Presión y composición de los gases contaminantes.

Gas	Concentración	Presión (Torr)
O ₂	6%Vol.	319.0
NO	750 ppm	403.2
CO	600 ppm	403.2
Propano	1750 ppm	403.2
CO ₂	10%Vol.	531.24
H ₂ O	12%Vol.	638.28
N ₂	Balance	3,427.0

Para preparar la mezcla de gases contaminantes, se utilizaron cargas de gas comercial de CO₂, N₂, O₂ (Infra, grado industrial) y una carga de composición NO, CO y propano (Praxair, grado industrial) (Ver figura 2).

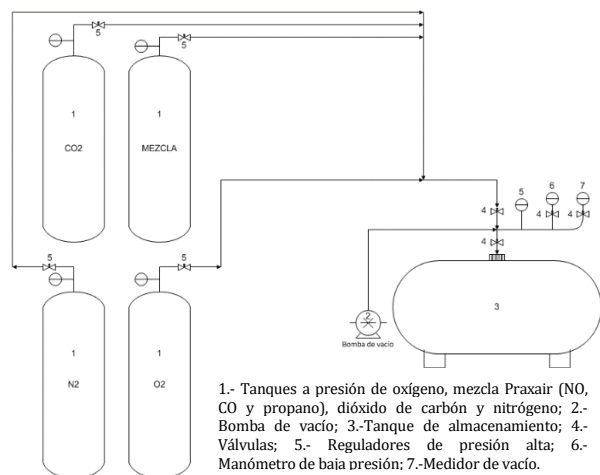


Figura 2. Diagrama para la síntesis de la mezcla de gases contaminantes.

Evaluación de los catalizadores en el convertidor catalítico

Los catalizadores monolíticos se evaluaron dentro de una carcasa de acero inoxidable, diseñada para esta reacción de manera similar a la de un convertidor catalítico comercial. Los catalizadores evaluados fueron calcinados de dos maneras, en flujo de aire (CAT.1 a CAT.3) y en atmósfera estática (CAT.4 a CAT.6).

La reacción se llevó a cabo en la instalación como se muestra en la figura 3, se inició la evaluación catalítica alimentando la mezcla de gases desde el tanque de acero de 300 L. El flujo de los gases fue de 0.55 L/min regulado por una válvula de aguja y un rotámetro. El gas se hizo pasar por un saturador que contenía agua a una temperatura de 40.3°C para alcanzar la presión de vapor requerida a la composición de 638 torr. A la salida del saturador se tomó una muestra patrón y en seguida los gases fueron precalentados en un serpentín de tubo de acero inoxidable, el cual fue calentado en un horno a temperatura constante.

La reacción de reducción de NOx se llevó a cabo en cada catalizador monolítico dentro de un reactor de acero inoxidable de 10 cm de largo y 2.54 cm de diámetro que a su vez estuvo dentro de un horno con control de temperatura constante a 350°C. El reactor disponía de tres termoposos y sus termopares para evaluar la temperatura a lo largo del catalizador monolítico.

La corriente de gases a la salida del reactor se realizaron tomas de muestra cada hora para ser analizadas por quimiluminiscencia y cromatografía de gases. Estas muestras fueron almacenadas en bolsas Tedlar de un 1L y jeringas de 100 ml.

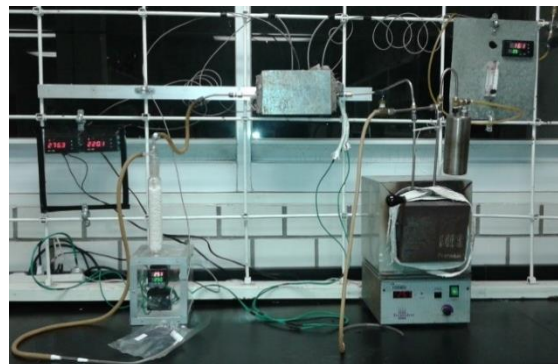


Figura 3. Sistema de reacción catalítica.

Análisis de productos de reacción

Obtenidas los productos de reacción en las bolsas Tedlar se analizaron en un analizador de NOx, Thermo Scientific modelo 42i-HL (Figura 4). El cual se calibro con una mezcla patrón de NO-He (Praxair).

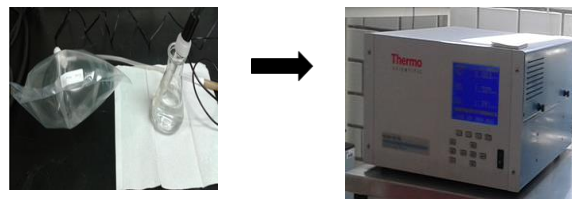


Figura 4. Cuantificación de NOx por quimiluminiscencia.

Estos productos de reacción también fueron analizados por cromatografía de gases, en un Cromatógrafo Gow-Mac serie 550 con detector de conductividad térmica (TCD) (Figura 5). La columna de Silica-Gel (18m x 1/8mm) usando H₂ como gas de arrastre se usó para analizar el CO y para el propano y CO₂ se utilizó una columna Hayesep D (9m x 1/8mm), en este análisis también fue usado el hidrogeno como gas de arrastre.



Figura 5. Muestras para análisis de propano y CO por cromatografía de gases.

Resultados y discusión

Análisis de textura

Los resultados de la tabla 2 muestran el área BET, volumen de poro y diámetro de poro de los catalizadores monolíticos Pt-Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA, Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA y el soporte γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA.

Tabla 2. Propiedades texturales obtenidas mediante fisisorción-adsorción de nitrógeno

Muestra	Área (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
Al ₂ O ₃ ^(d)	170	0.4	80
CRTA ^(e)	0.005	--	--
γ-Al ₂ O ₃ -WO _x /CRTA	54	0.08	58
CAT.1-S/Ev.	21	0.03	66
CAT.2-Ev.	22	0.03	98
CAT.3-Ev.	21	0.025	66
CAT.4-Ev.	21	0.024	70
CAT.5-S/Ev.	26	0.04	63
CAT.6-Ev.	23	0.02	78

^(d): Área superficial de la γ-Al₂O₃ obtenida de la referencia (Contreras L. *et al.*, 2000).

^(e): Área superficial de la cordierita obtenida de la referencia (Bo L. *et al.*, 2014) Ev. Evaluado y S/Ev. Sin evaluar

Se observó un aumento del área superficial sobre los monolitos al depositar la capa de Al₂O₃. Los monolitos de cordierita, con área superficial inapreciable, pasan tras el recubrimiento a tener áreas superficiales de entre 21 y 26 m²/g aproximadamente.

La figura 6 muestra la isoterma de adsorción-desorción del soporte γ-Al₂O₃-WO_x/CRTA. El soporte γ-Al₂O₃-WO_x/CRTA presenta una isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, esto nos indica la presencia de adsorción física en multicapas. La cual es característica de los sólidos mesoporosos (Neimark A. *et al.*, 2008).

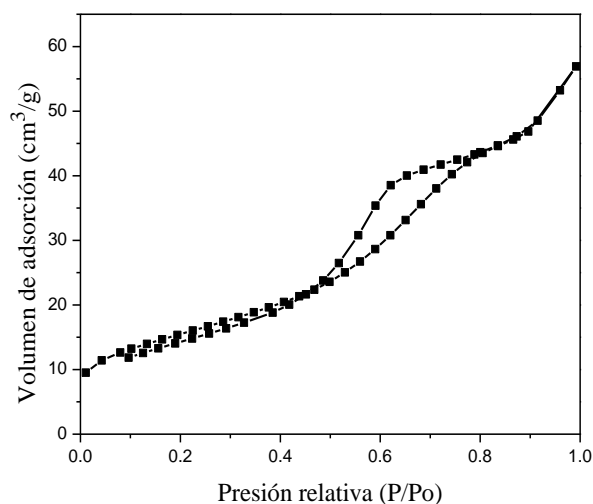


Figura 6. Isotherma de adsorción-desorción del soporte γ-Al₂O₃-WO_x/CRTA.

Los catalizadores exhiben un comportamiento que se asemeja a una isoterma tipo IV, similar a la isoterma del soporte γ-Al₂O₃-WO_x/CRTA. Su característica más importante es la presencia de un ciclo de histéresis. La parte inicial de este tipo de isotermas se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue la misma forma correspondiente a una isoterma tipo II (Ver figura 7).

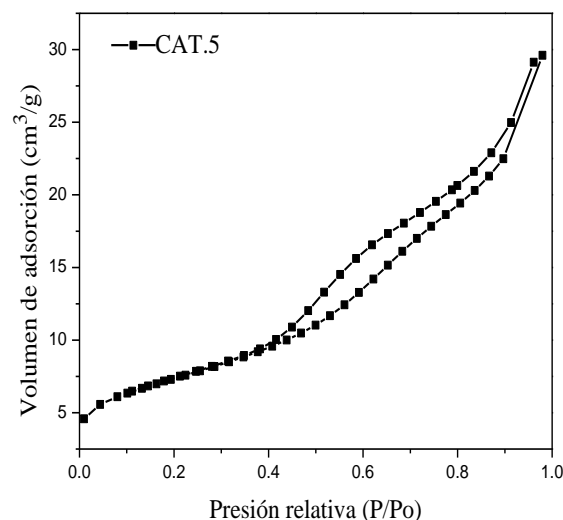
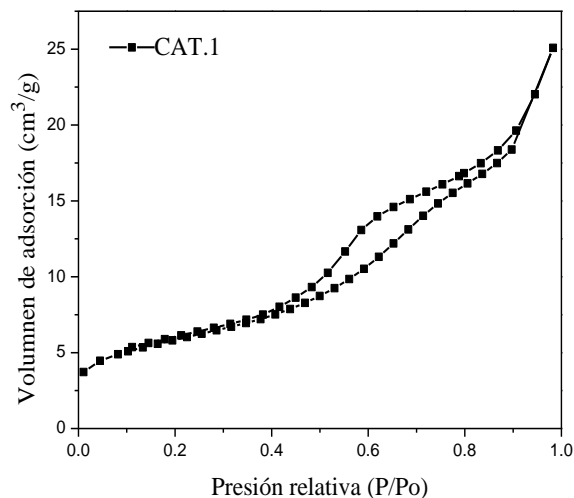


Figura 7. Isothermas de los catalizadores monolíticos Pt-Ag/γ-Al₂O₃-WO_x/CRTA, Ag/γ-Al₂O₃-WO_x/CRTA

Las isothermas de los catalizadores monolíticos después de la evaluación disminuyen en área superficial y volumen de poro después de su uso. La distribución de poros resulto ser unimodal (Ver figura 8). De acuerdo a la clasificación adoptada oficialmente por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1972), se encuentra en el límite de los mesoporos ya que este está alrededor de 2 nm.

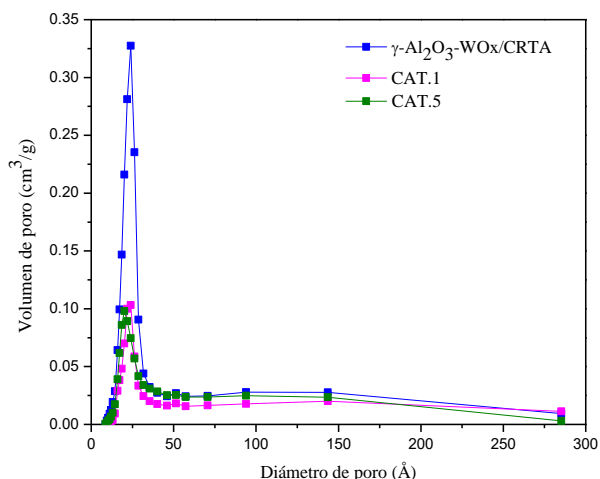


Figura 8. Distribución de tamaño de poro del soporte y los catalizadores monolíticos Pt-Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA (CAT.1) y Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA (CAT.5).

Difracción de rayos-X

La figura 9 muestra el patrón de difracción del catalizador 0.1%Pt-2%Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA (CAT.1), la difracción es característica de la γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA ya que la carga de los metales sobre el soporte es muy baja.

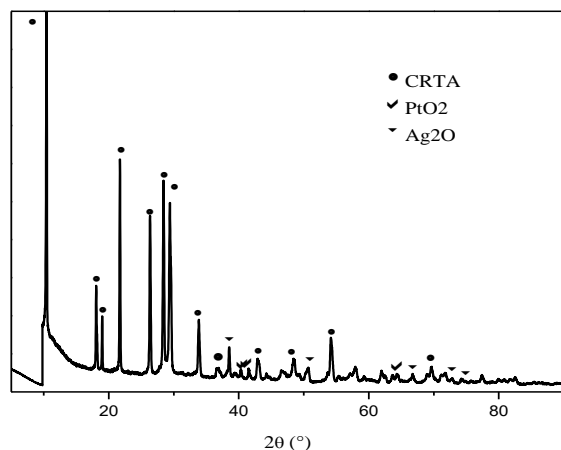


Figura 9. Difractograma del catalizador monolítico CAT.1 (0.1%Pt-2%Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA). Carta “JCPDS” 19-1155 de la ASTM para Ag₂O.

La picos intensos y definidos son de la cordierita (Mg₂·Al₄·Si₅·O₁₈) proveniente del monolito cerámico (Liu B. *et al.*, 2015). A pesar que los picos de los compuestos metálicos no presentan una buena cristalización (picos amorfos) y poseen una estructura meta estable, de este análisis se puede decir, que el compuesto metálico Ag₂O se encuentra presente en la superficie de los materiales. Por el contrario, la reflexión

de PtO₂ es dudosa en este nivel de concentración y podría estar siendo confundida con una reflexión de la cordierita.

Microscopia electrónica de barrido (MEB/EDS)

Monolito de cordierita

El soporte principal tipo monolito comercial que procede de China, con una estructura cilíndrica de 5 cm de altura por 2.54 cm de diámetro, presenta sus canales internos bien definidos. Esta muestra es la primera de la serie de catalizadores preparados la cual se utilizó como referencia, antes de depositar el soporte y la fase activa en estudio (Ver figura 10).

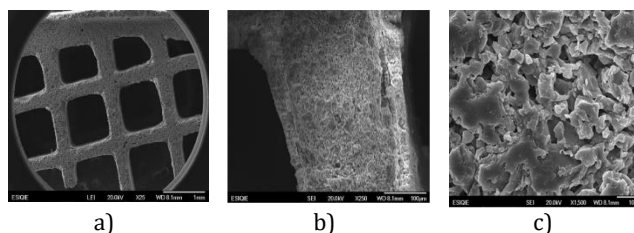


Figura 10. Micrografías del monolito de cordierita comercial obtenida por microscopia electrónica (MEB). (a) Rejillas del monolito, (b) pared del monolito con acercamiento a 500X y (c) acercamiento a 1,500X.

En la micrografía (c) se observan cavidades, son estos espacios libres los que ayudaron a la alúmina a adherirse con mayor facilidad sobre el soporte.

Fueron analizadas dos zonas distintas de la cordierita mediante espectroscopía por dispersión de energía (EDS). Las zonas analizadas para los resultados químico cualitativo y cuantitativo por EDS se refieren a zonas (no se muestran las zonas) de la Figura 9 (c). La tabla 3 muestra los resultados del análisis químico cuantitativo de cada zona analizada.

Tabla 3. Resultados del análisis químico cuantitativo obtenido por EDS

	O %peso	Mg %peso	Al %peso	Si %peso	K %peso	Ca %peso	Ti %peso	Fe %peso
1	50.82	7.75	16.62	23.32	0.28	0.27	0.31	0.63
2	51.34	7.46	16.39	23.05	0.36	0.48	0.25	0.67

Se observa la presencia de oxígeno, silicio, aluminio y magnesio en mayor proporción, esto nos está indicando que efectivamente se tiene presente la cordierita, ya que como mencionan Paucar A. *et al.*, (2009), la cordierita es un mineral perteneciente al sistema ternario MgO, Al₂O₃ y SiO₂, la fórmula global más aceptada para este compuesto inorgánico es 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂ con una composición estequiométrica de 51.36% de SiO₂, 34.86% de Al₂O₃ y 13.78% de MgO. Dentro de su composición

también se observó la presencia de fierro, titanio, calcio y potasio en menor proporción. De acuerdo a lo analizado por esta técnica podemos decir que la composición química de la cordierita es homogénea.

Catalizadores monolíticos Pt-Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA y Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA

En la figura 11 (a) y (b) se muestran las micrografías de los catalizadores monolíticos CAT.1 (Pt-Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA) y CAT.5 (Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA).

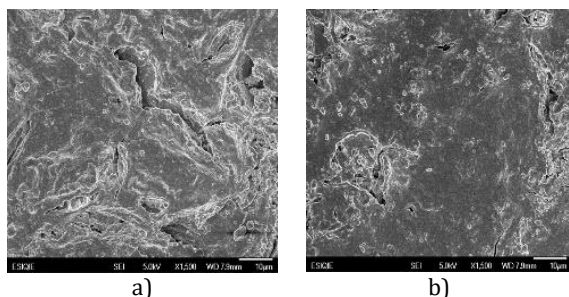


Figura 11. Micrografías de los catalizadores monolíticos CAT.1 y CAT.5 con acercamientos de 1500X. (a) Deposito de Pt-Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA y (b) Depósito de Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA.

La figura 12 (a-b) se muestra las micrografías de los catalizadores monolíticos CAT.1 y CAT.5 con una intensidad de 20,000X, se observaron partículas en forma de racimos (clúster). Richter M. *et al.*, 2004, estudiaron el efecto que ocasiona el hidrógeno sobre el catalizador de Ag/Al₂O₃ en la RCS de NO, como resultado ellos encuentran que la plata cargada sobre la alúmina está presente predominantemente en forma de racimos de Ag₂O.

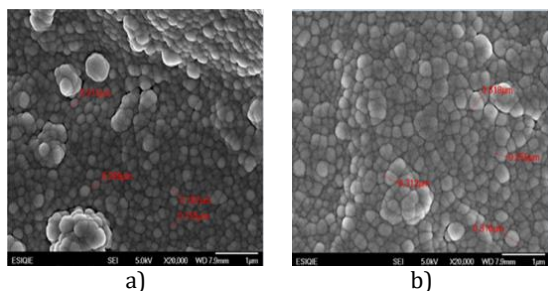


Figura 12. Micrografías del tamaño de partícula de los catalizadores (a) Pt-Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA y (b) Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA.

Por EDS se analizaron dos zonas distintas de los catalizadores monolíticos CAT.1 y CAT.5. La tabla 4 muestra los resultados de la composición química cuantitativa.

Tabla 4. Resultados cuantitativos de los catalizadores monolíticos CAT.1(Pt-Ag/Al₂O₃-WO_x/CRTA) y CAT.5 (Ag/Al₂O₃-WO_x/CRTA) obtenidos por EDS.

	O %peso	Mg %peso	Al %peso	Si %peso	W %peso	Ag %peso	Pt %peso
CAT.5	50.67	2.58	26.49	7.25	-	5.0	-
CAT.1	53.03	-	35.62	-	4.64	4.86	1.86

Catalizadores monolíticos 0.1%Pt-2%Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA y 2%Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA evaluados

Después de realizar la evaluación catalítica los catalizadores fueron nuevamente caracterizados por EDS. La caracterización de los catalizadores evaluados nos ayudó a determinar si nuestros materiales sufrieron algún cambio durante la evaluación catalítica. La tabla 5 muestra los resultados del análisis químico cuantitativo de los seis catalizadores monolíticos después de llevarse a cabo la evaluación catalítica.

Tabla 5. Resultados químico cuantitativos obtenidos por EDS de los catalizadores monolíticos Pt-Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA y Ag/ γ -Al₂O₃-WO_x/CRTA evaluados.

	O %peso	Mg %peso	Al %peso	Si %peso	Fe %peso	Ag %peso	Pt %peso
CAT.1	72.14	2.77	20.11	4.98	-	-	-
CAT.2	62.1	5.54	16.98	15.34	-	-	-
CAT.3	66.78	-	21.75	3.12	8.34	-	-
CAT.4	58.82	-	16.44	1.38	23.36	-	-
CAT.5	58.17	1.80	23.08	1.33	10.69	4.92	-
CAT.6	53.06	4.92	16.63	10.13	14.02	1.24	-

Se observa que tenemos un aumento en la cantidad de hierro, el análisis realizado a la cordierita limpia contenía en promedio 0.65% peso de Fe. El incremento más notable de hierro se dio en el catalizador CAT.4, este material mostro baja actividad comparándolo con CAT.1, CAT.2 y CAT.3 ya que con los catalizadores CAT.5 (solo conteniendo plata) y CAT.6 (pretratamiento de alta severidad) no los podríamos comparar. Se concluye que la distribución y composición de plata y platino después de las evaluaciones catalíticas no es homogénea.

Quimisorción de hidrógeno. Dispersión de la fase metálica

La quimisorción de hidrógeno se llevó a cabo en la superficie metálica de las partículas de Pt (Ver tabla 6). La mayor dispersión de Pt correspondió al catalizador monolítico CAT.1, los catalizadores CAT.1, CAT.2, CAT.3, CAT.4 y CAT.6 fueron reducidos a 500°C. Este comportamiento coincide con los resultados de Contreras L., (2012) quien observo que reduciendo a

500°C alcanzaba la mayor dispersión de platino sobre alúmina promovida con WO_x.

Tabla 6. Dispersión de platino en los catalizadores monolíticos Pt-Ag/γ-Al₂O₃-WO_x/CRTA evaluados (D_{Pt2}) y sin evaluar (D_{Pt1}).

Catalizador	T _{Reducción} (°C)	D _{Pt1} (%)	D _{Pt2} (%)
CAT.1	500	76.8	73.47
CAT.2	500	70.8	34
CAT.3	500	35.4	30.65
CAT.4	500	25.3	23.41
CAT.6 ³	500	7.07	4.55

Resultados de la evaluación catalítica

Conversión de los NO_x

La Figura 13 muestra los perfiles de conversión de NO_x en experimentos de reducción en una corriente de gases de combustión similar a la mezcla de gases que emite un motor Diesel. Durante la evaluación catalítica la temperatura de reacción se mantuvo en 350°C. Las conversiones mayores de NO_x se observaron en los catalizadores que presentaron mayor dispersión de platino (CAT.1 y CAT.2), mientras que los catalizadores con baja dispersión la conversión resulto ser menor (CAT.3 y CAT.4). El catalizador CAT.6 mostro menores conversiones de NO_x, este catalizador fue sometido a un pretratamiento de alta severidad en presencia de SO₂ a 700°C por 16 h, antes de efectuar la evaluación catalítica.

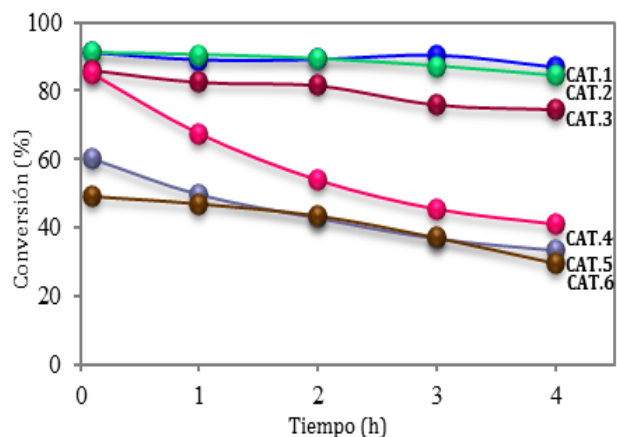


Figura 13. Conversión de NO_x en función del tiempo de reacción.

Fracción molar de CO, propano y CO₂ en función del tiempo de reacción

La Figura 14 (a, b, c, d y e) muestra la fracción molar de CO, propano y CO₂ de la evaluación catalítica de los NO_x con respecto al tiempo de reacción para los catalizadores.

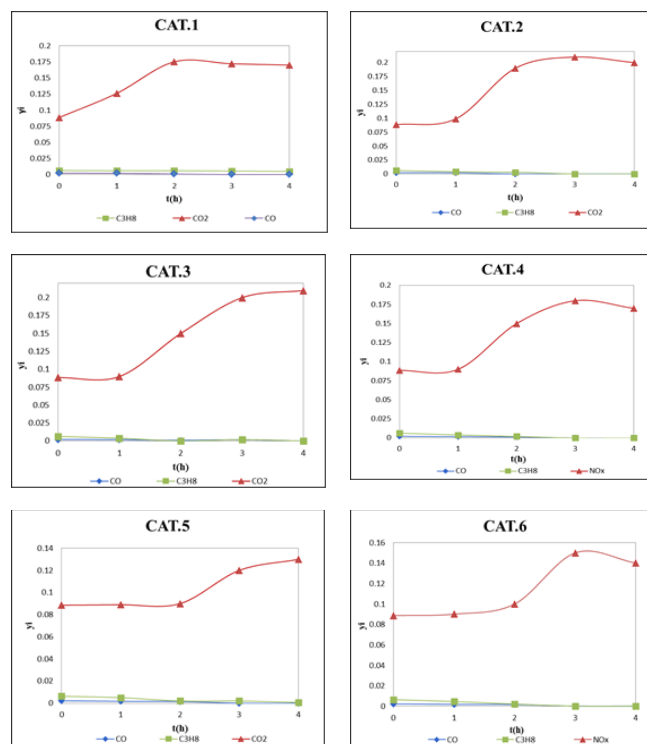


Figura 14. Fracción molar de CO, C₃H₈ y CO₂ con respecto al tiempo de reacción de los catalizadores mono y bimetalicos de Pt-Ag.

Durante la reacción catalizada tanto el propano como el CO se están consumiendo, ya sea por reacción con el oxígeno o por reducción con los NO_x. Se observa que los catalizadores bimetalicos Pt-Ag (CAT.1, CAT.2, CAT.3, CAT.4 y CAT.6) presentan mayor fracción molar de CO₂ en función del tiempo.

Correlación consumo de propano/desaparición de NO_x

El consumo de propano y monóxido de carbón con relación en la desaparición de NO_x para los catalizadores bimetalicos CAT.1, CAT.2, CAT.3 y CAT.4 se muestra en las gráficas de la Figura 15.

El catalizador CAT.1 se observa que después de 2 h la concentración de propano casi desaparece y la concentración de NO_x disminuye desde 350 ppm a 42 ppm(a). De igual manera el CO disminuye conforme pasa el tiempo. Es probable que la reducción de los NO_x esté llevándose a cabo por el consumo tanto del CO como del

propano. En el caso del catalizador CAT.2, la desaparición de los NOx es similar que en el CAT.1 pero en este caso el propano se consumió totalmente a la 2 h de reacción, y nuevamente la reducción fue promovida por el propano y el CO. En los catalizadores CAT.3 y CAT.4 a las tres horas ya no tenemos propano sin embargo los NOx no presentan una reducción considerable.

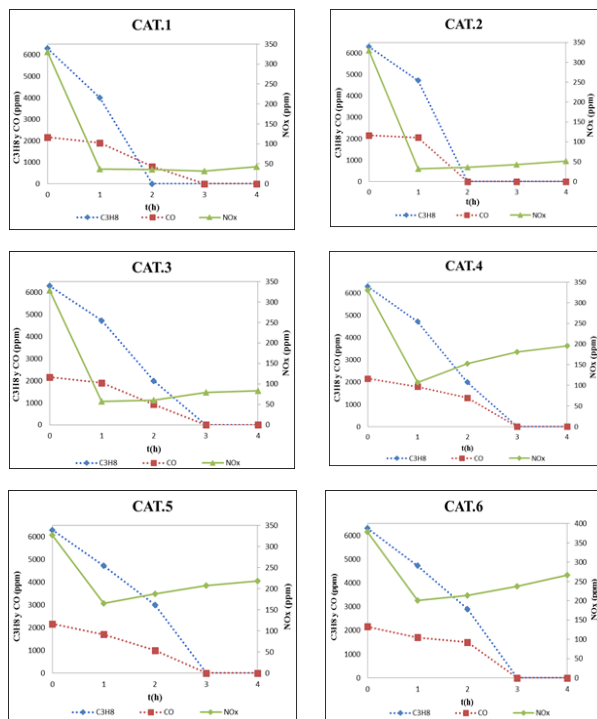


Figura 15. RCS de NOx con C₃H₈ y CO en los catalizadores bimetalicos Pt-Ag (CAT.1 a CAT.4), monometalico (CAT.5) y pretratado en alta severidad (CAT.6).

El catalizador CAT.5 solo tiene Ag/Al₂O₃-WO_x, a las 3 h de reacción se consume totalmente y la reducción de los NOx no fue significativa y el CAT.6 recibió un tratamiento de alta severidad en presencia de SO₂.

Conclusiones

La etapa de calcinación de los catalizadores resulto ser un factor de gran importancia, ya que los catalizadores calcinados en flujo de aire CAT.1 y CAT.2 fueron superiores en dispersión de Pt y en conversión de NOx con respecto a los demás. El área específica de los catalizadores monolíticos disminuyo después de cada evaluación catalítica y también se observó una disminución del volumen de poro probablemente debida a depósitos de carbón o Fe. Por difracción de rayos-X se determinaron las fases cristalográficas presentes en el soporte y se evidenció la presencia de

óxido de plata (Ag₂O), a pesar de contener solo 2% peso de plata sobre los catalizadores. Por MEB se alcanza a distinguir la presencia de escasos aglomerados de Al₂O₃ en el catalizador que recibió el tratamiento de alta severidad, comparándolo con el catalizador CAT.1 donde se observa gran cantidad de formaciones fibrosas de Al₂O₃.

Las mayores conversiones de NOx se observaron en los catalizadores con altas dispersiones de Pt y con altos contenidos de Al₂O₃, así mismo estos catalizadores fueron los más estables durante las 4 h de evaluación.

Todos los catalizadores fueron activos en la combustión de monóxido de carbono y propano hacia la formación de dióxido de carbono. Se demuestra que la reducción de los NOx se llevó a cabo gracias al consumo de propano y del CO en tiempos de menos de 2 h. Aunque el consumo de propano también se está llevando a cabo por combustión total con O₂.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco por permitir realizar la presente investigación en sus laboratorios de Materiales Catalíticos y Procesos Catalíticos que se encuentran a cargo del Dr. José Luis Contreras Larios a quien le expreso mi más cálido agradecimiento por invitarme a formar parte de su equipo de trabajo.

Referencias

Alemán V.L.O. (2005). *Síntesis y caracterización de catalizadores tipo MoO_xCy y Pt/WO_x/ZrO₂ y su evaluación en la isomerización de alcanos de 7 y 8 átomos de carbono.* (Tesis de Doctorado). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México D.F.

Bernaola A., M. (2013). La emisión de aerosoles de partículas y gases en motores de diesel. Centro Nacional de Nuevas Tecnologías. *Revista del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)*, (73), 17-18.

Cárdenas R.E.J. y Kaslin D.J.G. (2006). *Caracterización tecnológica del parque automotor del Distrito Metropolitano de Quito.* (Tesis), Escuela Politécnica Nacional.

Contreras L.J.L. (2012). Estudio del catalizador Pt/Al₂O₃-WO_x en la conversión de heptano. Editorial: Editorial Académica Española.

Gamas E.D., Fuentes G.A. y Schifter I. (1998). Estudios de la influencia del azufre sobre la actividad de



convertidores de tres vías. Catalizadores y Adsorbentes para la Protección Ambiental en la Región Iberoamericana, J. Blanco (ed.), CYTED. 133-138.

IUPAC (1972). Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2, Pt. 1. Definitions, Terminology and Symbols and Colloid and Surface Chemistry. p. 12.

Karl-Heinz Dietsche. (2005). *Manual de la Técnica del Automóvil*. Alemania: Robert Bosch.

Liu B., Du J., Lv X., Qiu Y. y Tao C. (2015). Washcoating of cordierite honeycomb with vanadia-tungsta-titania mixed oxides for selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Catalysis Science Technology*. 2015. *Journal the Royal Society of Chemistry*, 1241-1250.

Méndez A., A. (2000). *Catalizadores a base de cobre, su caracterización y actividad catalítica en reacciones de transformación de óxidos de nitrógeno*. (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.

Neimark A., V., Sing, K., S., W. y Thommes, M. (2008). Handbook of heterogeneous catalysis. Ed. Ertl. G., Knozinger, H. Schuth, f. y Weitkamp, J.

Paucar A.C., Díaz, G.A., Ribero R.D., Quintero A.K.G.C., y García G.C. (2009). Cordierita 2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂ sintetizada por la ruta de los hidrogeles. *Boletín de Ciencia de la Tierra*, 26. Medellín, 39-46.

Pujadas C.M. (2002). *Formación y transporte de dióxido de nitrógeno en la cuenca aérea de Madrid en situaciones episódicas de invierno*. (Tesis de Doctoral). Universidad Complutense de Madrid, Madrid España.

Richter M., Bentrup U., Eckelt R., Shneider M., Pohl M.M., y Fricke R. (2004). The effect on hydrogen on the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental* 51, 261-274.

Tomasic V., Gomzi Z., y Zrncevic, S. (2006). Analysis and Modeling of a Monolithic Reactor. *Journal Chemical Engineering & Technology*, 29(1), 59-65. Doi: 10.1002/Ceat.200500100.

Woolfolk F.L.G. (2011). *Evaluación catalítica en hidrodeshulfuración profunda de materiales Ni-W-S soportados en óxidos mixtos de TiO₂-ZrO₂*. (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México D.F.