

Reducción catalítica selectiva de NO_x sobre catalizadores Rh/TiO₂

Aduna Espinosa Enrique, Flores Moreno Jorge Luis, Soteno Arano Susana Guadalupe

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

eae@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 11 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

La eliminación de NO_x de los gases de escape del motor es un aspecto ambiental muy importante debido a su impacto perjudicial sobre el medio ambiente y porque provoca que la salud de los habitantes de las grandes ciudades se vea afectada. Se estudió la reducción catalítica selectiva de NO con C₃H₆ sobre una serie de catalizadores de Rh soportados en titanias sulfatadas. En tal reducción, el catalizador a base del soporte DTS10 presentó mejor actividad. Al estudiar este catalizador en cuatro ciclos de reacción se observó una desactivación importante encontrando una menor conversión de NO_x en el cuarto ciclo. Comparando la actividad catalítica de los catalizadores 0.5Rh/DTS10 con y sin sulfatos; se observó que la presencia de sulfatos favorece la conversión de los NO_x, facilitando la activación del hidrocarburo. Asimismo, la actividad catalítica es dependiente de la cantidad de Rh depositado con lo que se puede inferir que el mecanismo de reacción en este tipo de catalizadores es bifuncional.

Palabras clave: titanias, sulfatación, Rh, catalizadores, reducción.

ABSTRACT

The elimination of NO_x from engine exhaust gases is very important environmental issue because of its detrimental impact on the environment and that causes the health of the inhabitants of the great cities are affected. Selective catalytic reduction of NO with C₃H₆ studied on a series of Rh catalysts supported on titania sulfated. In this reduction, the catalyst support based DTS10 the best activity presented. By studying this catalyst reaction in four cycles a significant deactivation was observed finding a lower NO_x conversion in the fourth cycle. Comparing the catalytic activity of 0.5Rh / DTS10 catalysts without sulfates; It was observed that the presence of sulphates favors the conversion of NO_x and hydrocarbon facilitates activation. Likewise, the catalytic activity is dependent on the amount of Rh deposited with what can be inferred that the reaction mechanism is such bifunctional catalysts.

Key words: titanias, sulfation, Rh catalysts, reduction.

INTRODUCCIÓN

La preocupación por la preservación del medio ambiente se ha convertido en un tema de importancia de nuestro tiempo. y dentro de este ámbito la contaminación atmosférica definida como “la presencia en el aire de materia o formas de energía que impliquen riesgo, daño o molestia grave para las personas o bienes de cualquier naturaleza” ocupa un lugar preferente en las inquietudes de la ciudadanía (Martínez y Díaz, 2012).

La calidad de la vida diaria depende de muchas comodidades modernas. Las personas gozan de libertad para conducir automóviles y viajar en aviones por negocios y placer. Esperan que en sus hogares haya electricidad, agua caliente para bañarse y cocinar. Usan una amplia variedad de productos –ropa, medicamentos y muebles– hechos de materiales sintéticos. A veces, dependen de servicios que usan solventes químicos, tales como la lavandería e imprenta. No obstante, la disponibilidad de estas conveniencias cotidianas tiene un costo con respecto a la contaminación ambiental.

Los contaminantes que se emiten a la atmósfera pueden ser transportados de un lugar a otro o depositados en un sitio específico; los contaminantes atmosféricos incluyen humos, polvos, polen, microorganismos, vapores, gases y sus mezclas. La contaminación atmosférica está formada por una mezcla de sólidos, líquidos y gases que se dispersan de acuerdo con las condiciones meteorológicas y topográficas existentes en el lugar donde se encuentre la fuente de emisión (López, *et al.*, 2001).

El control y reducción de la contaminación puede lograrse a través de la instalación de dispositivos, cambios en los procesos de producción e implementación de técnicas de prevención de la contaminación. Los niveles de emisiones de escape son muy diferentes entre los motores a diésel y los motores de gasolina. Los motores a diésel emiten mayores niveles de óxido de nitrógeno (NO_x) que los motores de gasolina, mientras que por su menor eficiencia de combustión, los motores de gasolina emiten altos niveles de CO , CO_2 y HC . Un motor a gasolina aspira una mezcla de gas y aire, los comprime y enciende la mezcla con una chispa. Un motor diésel sólo aspira aire, lo comprime y entonces le inyecta combustible al aire comprimido, el calor del aire comprimido enciende el combustible espontáneamente.

La reducción catalítica selectiva (SCR) de NO a N_2 por hidrocarburos en la presencia de un gran exceso de O_2 se ha estudiado ampliamente para el control de emisiones de NO_x de motores diésel y gasolina. Los mejores catalizadores empleados son los metales nobles: Platino (Pt), Paladio (Pd) y rodio (Rh). Un gran inconveniente de Pd y Pt es que además de ser muy caros, llevan a la formación de N_2O el cual, es mucho más contaminante que los NO_x , por lo que el mejor candidato para ser usado como el catalizador es el Rh ya que este no causa la formación de N_2O .

METODOLOGÍA

La síntesis de los catalizadores $\text{Rh/TiO}_2\text{-SO}_4$ se llevó a cabo en dos grandes etapas. En la primera etapa los soportes se sulfataron por impregnación vía húmeda según el siguiente procedimiento: 10g de soporte se suspendieron en 25mL de una solución de H_2SO_4 , la suspensión obtenida se agitó durante una hora para luego ser centrifugada y lavada varias veces con agua destilada. Finalmente el sólido se secó en una estufa a 120°C . Con el fin de variar la cantidad de sulfatos impregnados en los soportes, se usaron dos diferentes concentraciones de H_2SO_4 , 0.25 y 0.5M. Cada uno de los soportes sulfatados se calcinó en corriente de aire a 500°C durante 5 horas, con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. De esta forma se obtuvieron un total de 8 titanias sulfatadas. La segunda etapa consistió en la impregnación vía húmeda de Rodio sobre los soportes previamente sulfatados siguiendo el siguiente procedimiento: la cantidad necesaria de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se disolvió en 15mL de agua destilada (por cada gramo de soporte sulfatado se usaron 15 mL de solución de impregnación). Se eligió una carga metálica de 0.5% w de

Rh. La suspensión obtenida al mezclar la solución de rodio y la titania sulfatada se agitó a 80°C hasta sequedad. Posteriormente los sólidos obtenidos se calcinaron a 500°C durante 5 horas con una rampa de 5°C/min en flujo de aire. Para fines de comparación, el Rh también se depositó sobre los soportes no sulfatados.

En la Tabla 1 se presenta la nomenclatura adoptada para designar a los catalizadores. Así, la nomenclatura 0.5Rh-DTS10 quiere decir que se trata de un catalizador obtenido utilizando el soporte DTS10 sin sulfatar y con una carga metálica de 0.5%w de Rh. Por otro lado, la nomenclatura 0.5Rh-DTS10 (0.25) hace referencia al catalizador obtenido usando el soporte DTS10 sulfatado con una solución 0.25M de H₂SO₄ y cuya carga metálica en Rh es de 0.5%w.

Tabla 1. Características de titanias comerciales proporcionadas por la empresa Millennium Chemicals

Nombre nomenclatura	% SO ₃ (w/w)	SBET (m ² /g)	Dopante	Cristalografía	Perdida por ignición (%w)
DT-W5	1.2 – 2.5	78 - 98	WO ₃ (5% w)	Anatasa	5
DT-S10	≤0.8	95-125	SiO ₂ (10% w)	Anatasa	10
DT-58	0.8	95-125	SiO ₂ (10% w) WO ₃ (10% w)	Anatasa	5
G-2	5.6 - 7.6	≥250	CaSO ₄ (contenido no especificado)	Anatasa	10 a 15

Tabla 2. Nomenclatura de los catalizadores.

Soporte con Rh y sin sulfatos	Soporte con Rh y con sulfatos
0.5Rh-DTS10	0.5Rh-DTS10 (0.25)
	0.5Rh-DTS10 (0.5)
0.5Rh-DTW5	0.5Rh-DTW5 (0.25)
	0.5Rh-DTW5 (0.5)
0.5Rh-DT58	0.5Rh-DT58 (0.25)
	0.5Rh-DT58 (0.5)
0.5Rh-G2	0.5Rh-G2 (0.25)
	0.5Rh-G2 (0.5)

Los catalizadores fueron caracterizados mediante dos técnicas de caracterización; la difracción de rayos X y la fisisorción de nitrógeno. La difracción de rayos-X de las titanias comerciales y de los catalizadores se realizó con el objetivo de conocer las distintas fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados (Cullity, 1978). En este análisis se utilizó en un difractómetro Philips X'PERT PRO; las muestras se analizaron en un intervalo de 20-80(2θ) y con longitud de onda CuK_{α1}=1.5418 Å. Se utilizó un voltaje-amperaje de 45 kV y 40mA respectivamente. La fisisorción de nitrógeno a -196 °C para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poros (Gregg, 1995) utilizando un aparato de adsorción volumétrica BELSORP (BEL Japan). Antes de la adsorción de N₂, todas las muestras se desgasificaron a 280°C durante 12h en un flujo de N₂.

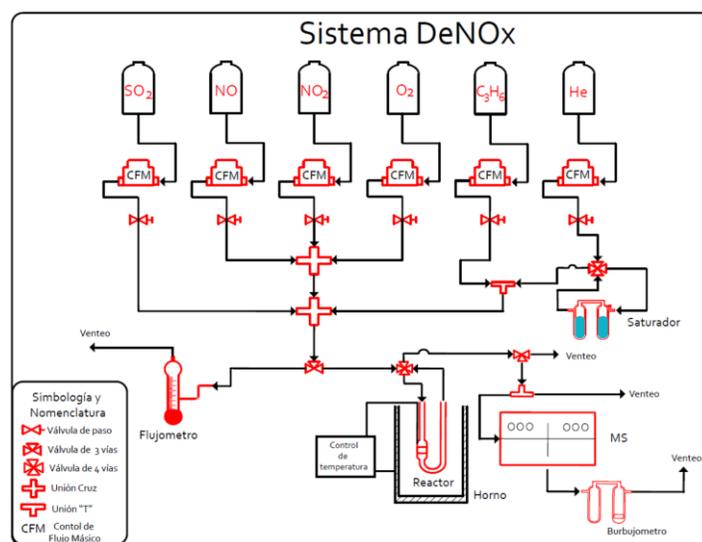


Figura 1. Sistema de reacción para la evaluación catalítica de NO_x

Para la evaluación catalítica se utilizó el sistema de reacción mostrado en la Figura 1. El sistema consiste de cilindros de mezclas de gases, controladores de flujo másico para cada gas, o mezcla de gases, de un horno y de diversos equipos para la detección de los efluentes. Los NO_x fueron analizados por medio de un equipo Thermo Scientific modelo 42i-HL y el propeno se analizó por espectrometría de masas en un equipo Hiden Analytical modelo HPR-20. Para las pruebas catalíticas se pesaron 0.104g del catalizador y se colocaron en un reactor de boro-silicato en forma de "U" equipado con una placa porosa para contener el catalizador. El reactor se introdujo en un horno cuya temperatura fue controlada gracias a un controlador de temperatura y a un termopar tipo K.

En la fase de activación, el catalizador se calentó a razón de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en presencia de $50\text{cm}^3/\text{min}$ de una corriente de una mezcla de O_2/He al 20%(v/v). Después de la activación el sólido se enfrió hasta la temperatura ambiente. a esa temperatura se envió la mezcla de reacción compuesta por 1000ppm de NO , 1000 ppm de C_3H_6 y 9% O_2 en He con una velocidad de flujo total de $120\text{ cm}^3/\text{min}$, que corresponde a una velocidad espacial de alrededor de 35000h^{-1} (Figueras *et al.*, 2005). La reacción en temperatura programada se realizó en un rango de temperatura de 25 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ a razón de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

En total se evaluaron los ocho catalizadores sulfatados mostrados en la tabla 2. Según los resultados obtenidos, se determinó cual era el catalizador con mejor actividad catalítica y se hicieron 4 sólidos más con ese soporte y se evaluaron en la reacción a fin de tratar de optimizar el desempeño catalítico. Con el sólido de interés se varió la cantidad de Rh a 1% y se probó tanto la actividad catalítica del soporte sin y con sulfatos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra los DRX de los soportes comerciales empleados. Las cuatro titanias presentan difractogramas correspondientes a sólidos cristalinos bien definidos y muestran picos de difracción muy similares en las posiciones 25, 38, 48, 54, 55, 63, 69, 70 y $75(2\theta)$.

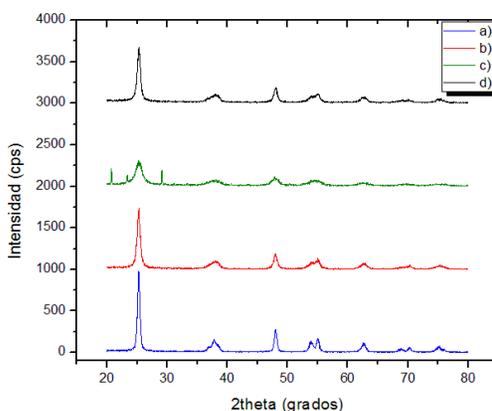


Figura 2. Difractogramas de rayos-X de las titanias comerciales. a) DT-W5, b) DT-S10, c) G-2 y d) DT-58

Estos picos de difracción son característicos de la fase anatasa (ficha JCPDS 1-0562). También se caracterizaron los sólidos sulfatados e impregnados con Rh. Las Figuras 3 y 4 muestran los DRX de los catalizadores calcinados 0.5Rh-DTW5(0.25 y 0.5), 0.5Rh-DTS10(0.25 y 0.5), 0.5Rh-G2(0.25 y 0.5) y 0.5Rh-DT58(0.25 y 0.5). Se observa claramente que la fase cristalina anatasa se conservó después de los procesos de sulfatación e impregnación con Rh. No aparecen líneas de difracción adicionales que correspondan a fases cristalinas relacionadas con el Rh; esto se puede deber al bajo contenido de Rh presente en las muestras o bien a una alta dispersión de las mismas que las vuelven indetectables por esta técnica. En las titanias, la fase anatasa es la más interesante para usarse como catalizador; esto es debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad

(Ochoa *et al.*, 2010). Hay que señalar; sin embargo, que las intensidades de los picos de difracción asignados a la fase anatasa disminuyeron luego de los procesos de sulfatación e impregnación de Rh; esto se traduce en una ligera disminución de la cristalinidad de todas las titanias aquí estudiadas. De igual manera, no se observó que la disminución de la cristalinidad fuera función de la concentración del H_2SO_4 empleado en el proceso de sulfatación. Esto indica que algunos soportes son más resistentes que otros ante este proceso.

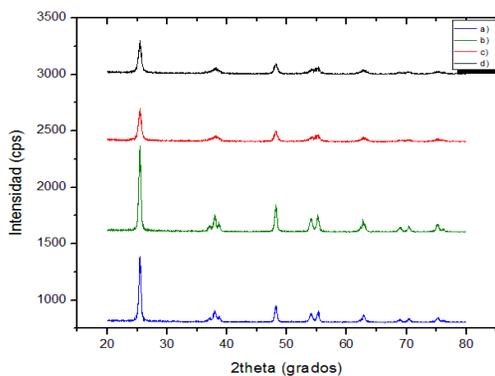


Figura 3. DRX de los catalizadores.
a) 0.5Rh-DTW5(0.25), b) 0.5Rh-DTW5(0.5),
c) 0.5Rh-DTS10(0.25) y d) 0.5Rh-DTS10(0.5)

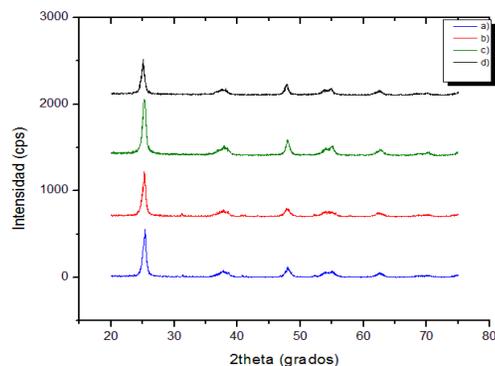


Figura 4. DRX de los catalizadores.
a) 0.5Rh-G2(0.25), b) 0.5Rh-G2(0.5),
c) 0.5Rh-DT58(0.25) y d) 0.5Rh-DT58(0.5)

La caracterización textural de los catalizadores se muestran en las Figuras 5 a 8. Se presentan las isotermas de adsorción-desorción en las Figuras 5 y 6. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC todas las isotermas obtenidas fueron de tipo IV, características de sólidos mesoporosos (Rouquerol *et al.*, 2014). En las mismas Figuras se pueden observar que la forma del lazo de histéresis corresponde al del tipo H3, que se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presiones relativamente altas, cercanas a la presión de saturación.

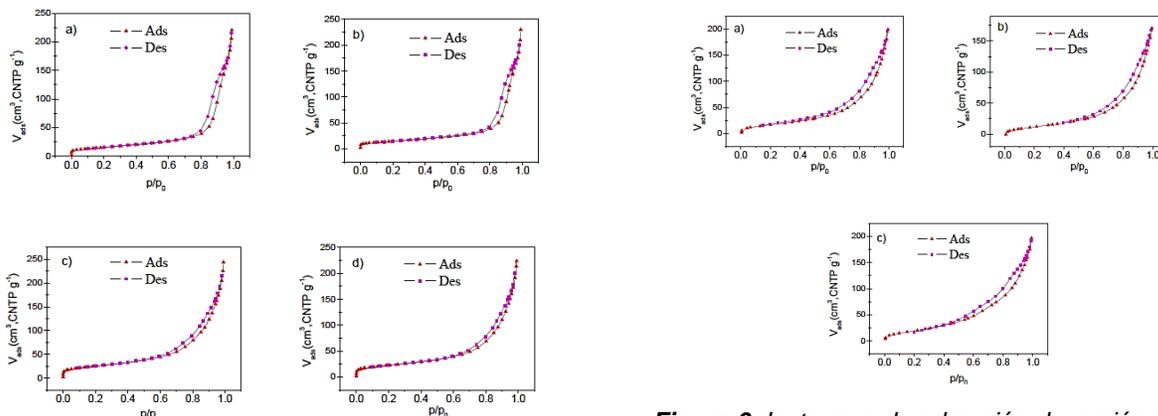


Figura 5. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores. a) 0.5Rh-DTW5(0.25), b) 0.5Rh-DTW5(0.5), c) 0.5Rh-DTS10(0.25) y d) 0.5Rh-DTS10(0.5)

Figura 6. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores. a) 0.5 Rh-DT58 (0.25), b) 0.5 Rh-DT58 (0.5) y c) 0.5Rh-G2 (0.25)

Además, en las figuras 7 y 8, que presentan los resultados de la distribución del tamaño de poros, se observa claramente que el máximo en la distribución de tamaño de poro para todas las muestras analizadas se encuentra en el rango de los mesoporos, ya que según su clasificación, los poros con tamaños entre 2 y 50 nm, pertenecen a este tipo (Sing *et al.*, 1985).

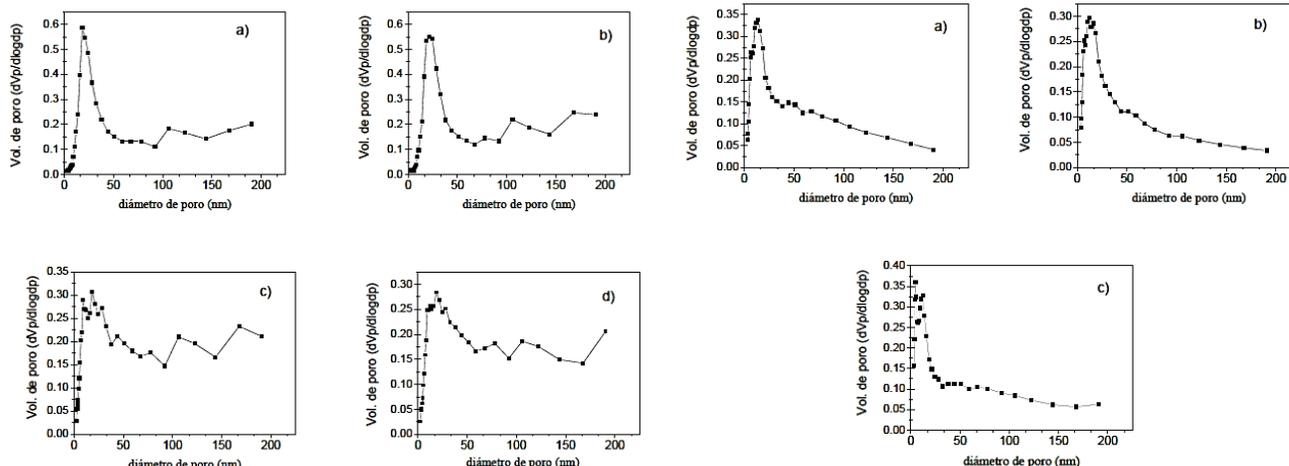


Figura 7. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores a) 0.5Rh-DTW5 (0.25), b) 0.5Rh-DTW5 (0.5), c) 0.5Rh-DTS10 (0.25) y d) 0.5Rh-DTS10 (0.5)

Figura 8. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores a) 0.5 Rh-DT58 (0.25), b) 0.5 Rh-DT58 (0.5) y c) 0.5 Rh-G2 (0.25)

En la tabla 3 se muestra el resumen de las propiedades texturales tanto de los soportes comerciales, como de los catalizadores obtenidos. Se observa que el área superficial específica de los catalizadores es menor que la determinada sobre los soportes de los cuales provienen (Medina, 2011). Esto concuerda con la pérdida de cristalinidad observada por DRX.

Tabla 3. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores empleados, calcinados a 500°C

Titanias comerciales	S _{BET} * (m ² /g)	Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	dp (nm)
DT-W5	78-98	0.5Rh-DTW5(0.25)	53.3	0.33	24.9
		0.5Rh-DTW5(0.5)	53.1	0.34	26.2
DT-S10	95-125	0.5Rh-DTS10(0.25)	90.1	0.37	16.3
		0.5Rh-DTS10(0.5)	80.8	0.34	16.8
DT-58	95-125	0.5 Rh-DT58(0.25)	63.1	0.30	18.9
		0.5 Rh-DT58(0.5)	47.2	0.26	21.5
G-2	250	0.5 Rh-G2(0.25)	83.1	0.30	14.3

*Reportada por el fabricante

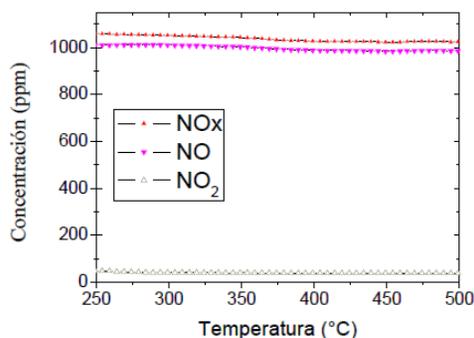


Figura 9. Reducción catalítica selectiva de NO con propeno, reactor vacío. Concentración de NO, NO₂ y NO_x. 1000ppm NO + 1000ppm propeno + 9% O₂ en He balance, 200cm³/min

Para la evaluación catalítica de los catalizadores, primeramente se procedió a realizar la reacción de la reducción catalítica selectiva de NO con propeno en ausencia de catalizador, es decir a reactor vacío. El resultado de este experimento se muestra en la Figura 9 en donde se muestra la concentración de los NO_x en función de la temperatura. Como se puede observar que no existe conversión alguna de los NO_x en el rango de temperaturas estudiado, sólo una pequeña parte del NO introducido forma NO₂ debido a la presencia del O₂ en la mezcla de reacción; esto desde la temperatura ambiente. En todos los casos en los que se usó el Rh no se observó la formación de N₂O que es un producto secundario de la reducción del NO, por lo que la selectividad hacia el N₂ fue de 100% y, entonces, la conversión de los NO_x refleja directamente su conversión en N₂. Por otro lado, dado que en las condiciones de la reacción, la oxidación del NO en NO₂ es inevitable, es preferible expresar la conversión en función de los NO_x y no solamente en función del NO.

En la Figura 10 se presentan los resultados de la evaluación catalítica (conversión de los NO_x y del C₃H₆ en función de la temperatura) del sólido 0.5Rh-DTS10 impregnado con H₂SO₄ a diferentes concentraciones. Se puede observar que la sulfatación del soporte con H₂SO₄ a diferente concentración no tiene efecto alguno sobre la conversión de los NO_x; sin embargo, la conversión del C₃H₆ se ve favorecida a temperaturas más bajas sobre el catalizador que contiene mayor cantidad de sulfatos. La velocidad de oxidación de C₃H₆ determina la cantidad de CO₂ que se produce durante la reacción (Briceño y Castillo, 2008). Por otra parte, se ha reportado que la reducción catalítica selectiva de NO_x con hidrocarburos se favorece en soportes ácidos cuando la reacción sigue un mecanismo bifuncional, como en el caso de los sistemas Rh/TiO₂ (Holbrook *et al.*, 2011). Finalmente, se puede observar también que el máximo de conversión de NO_x para ambos catalizadores es de 28% a 380°C. Este desempeño catalítico es ligeramente inferior al reportado con una conversión de NO_x de 30% a 368°C sobre catalizadores 1%Rh/DT51. Los resultados de la evaluación catalítica del catalizador 0.5Rh-DTW5 se muestran en la Figura 11. Sobre este soporte se observan pequeñas diferencias en la conversión de lo NO_x en función de la cantidad de sulfatos impregnados. A diferencia del soporte DTS10, el soporte DTW5 contiene 5% w/w de WO₃ quien estaría al origen del comportamiento oxidante más importante hacia el C₃H₆. Según el mecanismo bifuncional propuesto en la catálisis SCR, la activación “suave” del C₃H₆ conlleva a la formación de especies parcialmente oxidadas de éste (aldehídos, cetonas, etc.). La reacción de estas especies parcialmente oxidadas con el NO₂ formado durante la reacción de oxidación de NO a NO₂ produciría propiamente la reacción de SCR para producir N₂ (Figueras *et al.* 2005). Por esta razón es favorable evitar la oxidación profunda (velocidades de reacción elevadas) del C₃H₆.

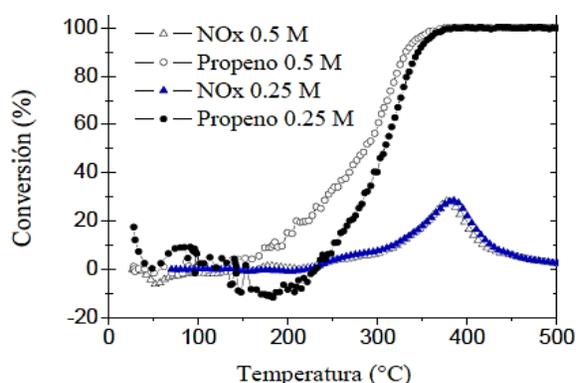


Figura 10. Reducción catalítica selectiva de NO con C₃H₆ sobre 0.5Rh-DTS10 con diferentes cantidades de grupos sulfato 1000ppm NO+1000ppm C₃H₆+9%O₂ en He balance, 200cm³/min

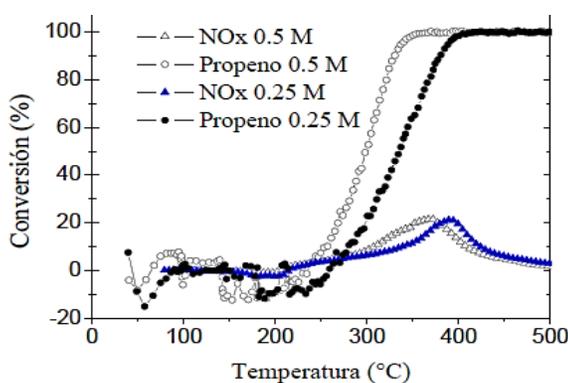


Figura 11. Reducción catalítica selectiva de NO con C₃H₆ sobre 0.5Rh-DTW5 con diferentes cantidades de grupos sulfato 1000ppm NO+1000ppm C₃H₆+9%O₂ en He balance, 200cm³/min

En la figura 12 se muestran los resultados de la evaluación catalítica del sólido 0.5Rh-G2 impregnado con diferentes contenidos de grupos sulfatos en su superficie. En este caso, la activación del

hidrocarburo es más “suave” a baja temperatura cuando el sólido contiene más grupos sulfato; sin embargo la conversión del C_3H_6 inicia a una temperatura inferior que sobre el sólido 0.5Rh-G2(0.25). Esto se debe a que el catalizador adquiere mayor carácter ácido cuando se impregna con H_2SO_4 de mayor concentración. Las conversiones de los NO_x sobre los sólidos 0.5Rh-G2(0.25) y 0.5Rh-G2(0.5) son 28 y 30 % respectivamente. En este caso, la sulfatación con cantidades mayores de grupo sulfato trae consigo un ligero efecto benéfico en la reacción al disminuir la temperatura del máximo de conversión de los NO_x , aunque sacrificando ligeramente la conversión de éstos.

La figura 13 muestra los resultados de la evaluación catalítica obtenidos sobre los catalizadores 0.5 Rh-DT58 (0.25) y 0.5 Rh-DT58(0.5). Se puede observar un hecho interesante; sobre este tipo de soporte, la cantidad de grupos sulfatos presentes en la superficie no tiene efecto sobre la conversión del propeno; únicamente sobre la conversión de los NO_x . Cuando el catalizador posee mayor acidez la curva de conversión de los NO_x se desplaza a menores temperaturas sin sacrificar el grado de conversión. Obsérvese que el máximo de conversión (20%) de los NO_x sobre el catalizador 0.5 Rh-DT58(0.25) ocurre a 451°C, mientras que para el sólido 0.5 Rh-DT58(0.5), el máximo (21%) se observa a 386°C. Este resultado hace pensar que el mecanismo de esta reacción sobre este tipo de catalizadores es del tipo bifuncional como se ha reportado en la literatura (Desmartin-Chomel *et al.* 2006). A pesar de este resultado, los niveles de conversión de los NO_x están muy por debajo de lo deseado.

En todas las pruebas catalíticas realizadas hasta aquí no se detectó N_2O , por lo que la selectividad hacia el N_2 fue de 100%. Esto ya ha sido reportado por varios autores (Adelmana y Sachtler, 1997). Por otra parte, la combustión total del propeno para todos los catalizadores se realizó en una temperatura comprendida entre 370 °C y 420 °C. Cabe mencionar que las titanias comerciales DT-W5 y DT-58 tienen en su composición 5% WO_3 y 10% WO_3 , respectivamente. Esta diferencia de contenido de WO_3 entre esas titanias no influyó en la conversión de NO_x ya que fue muy similar entre estos catalizadores. El WO_3 es una especie muy oxidante, por lo que se esperaba que el sólido DT-58 que contenía mayor cantidad de dopante WO_3 convirtiera al C_3H_6 a temperaturas menores; lo cual no ocurrió. La diferencia observada en la actividad catalítica pudiera deberse a que la actividad pasaría por un máximo en función de la cantidad de WO_3 contenida en los soportes. Por su parte, la titania G-2 tiene en su composición $CaSO_4$ y la titania DT-S10 contiene 10% de SiO_2 (posee alta área específica y posee excelentes propiedades mecánicas), este último resultó ser el mejor soporte para la preparación de catalizadores a base de Rh.

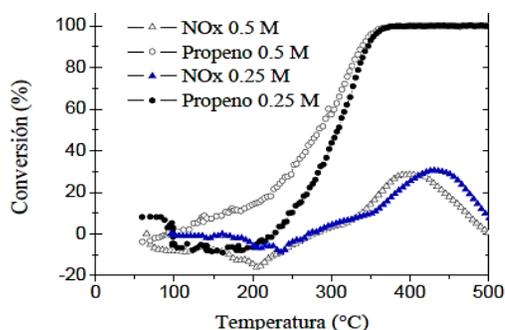


Figura 12. Reducción catalítica selectiva de NO con C_3H_6 sobre 0.5Rh-G2 con diferentes cantidades de grupos sulfato. 1000ppm NO+1000ppm C_3H_6 +9% O_2 en He balance, 200cm³/min

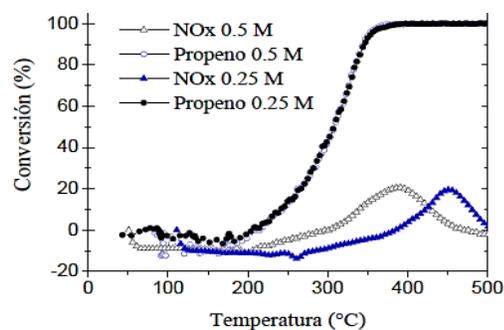


Figura 13. Reducción catalítica selectiva de NO con C_3H_6 sobre 0.5Rh-DT58 con diferentes cantidades de grupos sulfato. 1000ppm NO+ 1000ppm C_3H_6 +9% O_2 en He balance, 200cm³/min

En la Figura 14 se presentan los resultados de la evaluación catalítica en la reacción SCR de los sólidos 0.5Rh-DTS10 (0.5) y 1Rh-DTS10(0.5); es decir de sólidos provistos de función ácida pero con cantidades diferentes de función metálica (0.5 y 1% w/w de Rh). Estos resultados pueden explicarse si se considera que existe un máximo en la conversión, tanto del C_3H_6 como de los NO_x en función del

contenido metálico. Lo anterior quiere decir que conforme se va aumentando la cantidad de metal, llega un momento en que la actividad catalítica ya no depende de ésta. Este resultado concordaría con lo observado por otros autores al estudiar el sistema Cu/ZrO₂-SO₄ que, según los autores obedece al mecanismo bifuncional en la reacción de SCR de NO con decano (Baylet *et al.*, 2010).

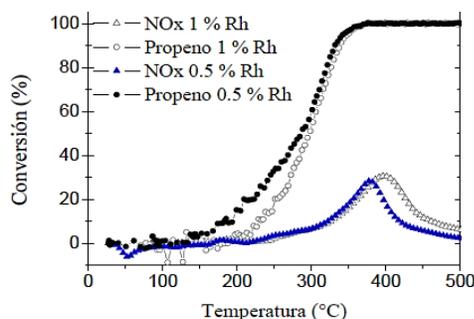


Figura 14. Reducción catalítica selectiva de NO con C₃H₆ sobre DTS10 (0.5) con diferentes cantidades de Rh. 1000ppm NO+1000ppm C₃H₆+9% O₂ en He balance, 200cm³/min

Tabla 4. Desempeño catalítico para el soporte DT-S10 en la reacción de reducción catalítica selectiva de NOx

Catalizador	Conversión NO _x		Conversión C ₃ H ₆	
	Max (%)	T _{max} (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)
DT-S10	0	-	445	499
DT-S10(0.5)	4	426	406	498
0.5Rh-DTS10	24	399	313	393
0.5Rh-DTS10(0.5)	28	377	288	376

Por otro lado, se propuso estudiar la estabilidad del sólido más activo, 0.5Rh-DT-S10 (0.5), en la reacción de SCR para lo cual el catalizador se sometió a cuatro ciclos de reacción-enfriamiento en el rango de temperaturas estudiado. Los resultados se muestran en la Tabla 5. El sólido presentó una pérdida de actividad catalítica importante desde el segundo ciclo. Debido a este resultado ya no se exploró la estabilidad en régimen estacionario a la temperatura del máximo de conversión en función del tiempo. Tampoco se pudo determinar si se trató solo de una desactivación o de un envenenamiento, para lo cual era necesario volver a activar el catalizador al final del cuarto ciclo para ver si recobraba su desempeño catalítico original.

Tabla 5. Estabilidad del catalizador 0.5Rh-DT-S10 (0.5) en ciclos de reacción-enfriamiento en la reacción de reducción catalítica selectiva de NOx con propeno

Ciclos	Conversión NO _x		Conversión C ₃ H ₆	
	Max (%)	T _{max} (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)
Primer ciclo	30	383	311	387
Segundo ciclo	22	368	312	394
Tercer ciclo	24	378	305	377
Cuarto ciclo	11	405	310	387

CONCLUSIONES

En la caracterización por difracción de rayos-X se conservó la fase cristalina anatasa después de los procesos de sulfatación e impregnación con Rh, sólo las intensidades de los picos de difracción disminuyeron; esto se traduce en una ligera disminución de la cristalinidad de todas las titanias aquí estudiadas. Las isoterms obtenidas fueron de tipo IV, características de sólidos mesoporosos y el máximo en la distribución de tamaños de poro para todas las muestras analizadas se encontraron en el rango de poros con tamaños entre 2 y 50nm.

En todos los casos en los que se empleó el Rh en los soportes, no se observó la formación de N₂O que es un producto secundario de la reducción del NO, por lo que la selectividad hacia el N₂ fue de 100% y, entonces, la conversión de los NO_x reflejó directamente su conversión en N₂.

La función ácida es necesaria para la activación temprana del hidrocarburo C_3H_6 . Cuando están presentes las funciones: ácida y metálica, la conversión de los NO_x es apreciable, con lo que se puede inferir que el mecanismo de reacción en este tipo de catalizadores es bifuncional.

El catalizador 0.5Rh-DTS10(0.5) mostró la conversión de los NO_x más elevada (28%) a la temperatura más baja posible ($377^\circ C$), recordando que lo deseable en este proyecto era encontrar conversiones relativamente altas en la región de temperaturas de 300 a $400^\circ C$, ya que en tal región operan los motores Diésel. a mayor contenido de Rh en los soportes DTS10 (0.5) se observó que la conversión máxima de los NO_x aumentó, el catalizador con 0.5% w/w de Rh convirtió 28.5% mientras que el que contenía 1% de Rh convirtió 30.5 %.

REFERENCIAS

Adelmana, B. J., and W. M. H. Sachtler. (1997). "The Effect of Zeolitic Protons on NO , Reduction over Pd / ZSM-5 Catalysts." *Science* 14.

Baylet Alexandre, Capdeillayre Cholé, Retailleau Laurence, Vernoux Philippe, Figueras François, Giroir-Fendler Anne. (2010). "Relation between Partial Propene Oxidation, Sulphate Content and Selective Catalytic Reduction of NO_x by Propene on Ceria/sulphated Titania." *Applied Catalysis B: Environmental* 96(3-4): 434–40.

Briceño, Sarah, and del Castillo Héctor. (2008). "Reducción Catalítica de NO_x con Pt Soportado Sobre Zeolitas MFI Modificadas con Cu , Co , Fe , Mn ." *Redalyc* 3: 21.

Cullity, B.D. (1978). *Element of X-Ray Diffraction ElementsXRay.pdf*. Second. University of Notre Dame.

Desmartin-Chomel A., Flores J. L., Bourane A., Clacens J. M., Figueras F., Delahay G., Giroir Fendler A. and Lehaut-Burnouf C. (2006). "Calorimetric and FTIR Study of the Acid Properties of Sulfated Titanias." *Journal of Physical Chemistry B* 110(2): 858–63.

Figueras F., Flores J.L., Delahay G., Giroir-Fendler A., Bourane A., Clacens J.M., Desmartin-Chomel A., Lehaut-Burnouf C. (2005). "Bifunctional Mechanism for the Selective Catalytic Reduction of NO_x on Rh/sulfated Titania." *Journal of Catalysis* 232(1): 27–33.

Holbrook, Billy-Paul Matthew, Baylet Alexandre, Retailleau Laurence, Boriave Antoinette, Vernoux P., Figueras François. (2011). "Sulphated TiO_2 for Selective Catalytic Reduction of NO_x by N-Decane." *Catalysis Today* 176(1): 48–55.

López Castañares Rafael, Jaimes Figueroa Ezequiel and Rico Méndez Favio Gerardo. (2001). *Daños a la Salud por Contaminación Atmosférica*. Google Books.

Martínez Ataz, Ernesto, and Díaz de Mera Morales Yolanda. (2012). *Contaminación Atmosférica*. Google libros.

Ochoa Yasser, Ortegón Yamileth and Rodríguez Páez Jorge Enrique. (2010). "Synthesis of TiO_2 , Anatase Phase by the Sol-Gel Method: Study of the Effect of the Presence of AcacH in the System." *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* 52: 29–40.

Rouquerol Jean, Rouquerol Françoise, Philip Llewellyn Guillaume Maurin, Kenneth S.W. Sing. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. Second edition. Elsevier.

Sing, K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., (1985). "International Union of Pure Comission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis* reporting Physisorption data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity." *Pure & Appl. Chem.* 57(4): 603–19.