



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO

INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIOS SOBRE LA
DISTRIBUCIÓN DE
RECUBRIMIENTOS NSR Y SCR EN
CATALIZADORES MONOLÍTICOS DE
DOBLE CAPA PARA LA
ELIMINACIÓN DE NO_x.

Alumno/a *Quindimil Rengel, Adrián*

Fecha *Junio 2014*

Director

Dr. Beñat Pereda Ayo

Curso Académico

2013/14

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. FUENTES Y EFECTOS DE LAS EMISIONES DE NO _x Y LEGISLACIÓN PARA SU CONTROL	3
1.1.1. Fuentes de NO _x	3
1.1.2. Efectos de los NO _x sobre la salud y el ambiente.....	4
1.1.3. Legislación para el control del NO _x ambiental.....	5
1.2. TECNOLOGÍAS PARA LA ELIMINACIÓN DE NO _x	5
1.2.1. Almacenamiento y reducción de NO _x (NSR).....	6
1.2.2. Reducción catalítica selectiva de NO _x (SCR).....	7
1.2.3. Sistema combinado NSR – SCR	8
2. OBJETIVOS	9
3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS	10
3.1. MATERIALES Y REACTIVOS	10
3.2. MÉTODOS Y EQUIPOS DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.....	10
3.2.1. Método y equipo de preparación del catalizador Pt-Ba/Al ₂ O ₃	11
3.2.1.1. Método y procedimiento experimental.....	11
3.2.1.2. Equipo para la impregnación (rotavapor).....	12
3.2.2. Método y equipo de preparación del catalizador Cu/BETA.....	12
3.2.2.1. Método y procedimiento experimental.....	12
3.2.2.2. Equipo para el intercambio iónico	14
3.3. TÉCNICAS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	14
3.3.1. Adsorción física de gases.....	14
3.3.2. Reducción a temperatura programada (H ₂ – TPR).....	17
3.3.3. Difracción de rayos X (XRD).....	18
3.4. SISTEMAS Y EQUIPOS DE REACCIÓN	18
3.4.1. Sistema de alimentación	19
3.4.2. Sistema de reacción.....	20
3.4.3. Sistema de análisis	20
3.5. METODOLOGÍAS PARA LA EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES	21
3.5.1. Experimentos NSR y NSR – SCR.....	22
3.5.2. Experimentos SCR.....	24
4. RESULTADOS	26

4.1. INFLUENCIA DEL ESPESOR DE RECUBRIMIENTO CATALÍTICO Pt-Ba/Al ₂ O ₃ SOBRE ESTRUCTURAS MONOLÍTICAS	26
4.1.1. Caracterización del catalizador granulado Pt-Ba/Al ₂ O ₃	26
4.1.1.1. Contenido metálico	26
4.1.1.2. Área específica.....	27
4.1.1.3. Reducción a temperatura programa (H ₂ -TPR).....	28
4.1.2. Preparación de los catalizadores monolíticos	28
4.1.3. Actividad para el almacenamiento y reducción de NO _x	30
4.2. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR Cu-BETA GRANULADO EN LA ACTIVIDAD SCR	35
4.2.1. Caracterización de los catalizadores Cu-BETA	36
4.2.1.1. Contenido metálico	36
4.2.1.2. Área específica.....	36
4.2.1.3. Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR)	38
4.2.1.4. Difracción de rayos X	39
4.2.2. Actividad SCR.....	40
4.3. CATALIZADORES MONOLÍTICOS DE DOBLE CAPA NSR-SCR	42
4.3.1. Preparación de los catalizadores NSR-SCR	42
4.3.2. Actividad para la eliminación de NO _x	43
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	48
5.1. RESUMEN	48
5.2. CONCLUSIONES	48
6. NOMENCLATURA.....	50
7. BIBLIOGRAFÍA.....	52

1. INTRODUCCIÓN

Los motores de mezcla pobre o diesel alcanzan una mayor economía de combustible y emisiones más limpias. Estos motores, son más duraderos y emiten menor cantidad de CO, HC y gases de efecto invernadero que los motores de gasolina o de ciclo Otto, que funcionan con una relación aire/combustible estequiométrica ($A/C = 14,63$). En el pasado debido a la imposibilidad tecnológica de inyectar la mezcla A/C a presiones muy elevadas, los motores diesel no eran muy eficientes y se empleaban principalmente para vehículos pesados y aplicaciones agrarias. El desarrollo tecnológico en el mundo del automóvil, la concienciación ambiental y la preocupación por el calentamiento global debido a las crecientes emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2) han aumentado la popularidad de los vehículos de ciclo diesel los últimos años, especialmente en Europa.

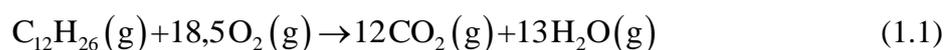
En un motor diesel, la cantidad de combustible requerida es inyectada en exceso de aire a los cilindros del motor ($A/C = 20 - 60$). El inconveniente de estos motores es el incremento de las emisiones de NO_x debido a las altas temperaturas de la combustión, a la elevada presión del cilindro, al funcionamiento a menores rpm y a la atmósfera rica en oxígeno. Por eso, los catalizadores de tres vías (TWC) plenamente desarrollados para los motores con relación A/C estequiométrica no pueden ser utilizados para el control de la contaminación producida por el funcionamiento de los vehículos diesel.

Durante las últimas décadas, para poder alcanzar mayores conversiones de eliminación de NO_x en un amplio intervalo de temperaturas, se han realizado modificaciones en las tecnologías de postratamiento de los gases de escape. En la actualidad, el control de los gases de escape de vehículos de ciclo diesel se realiza en un complejo sistema conformado mediante diferentes tratamientos en serie, uno tras de otro (York y Tsolakis, 2008):

- i. Catalizadores de acción oxidante para la eliminación de hidrocarburos y CO.
- ii. Catalizadores y filtros para la eliminación de materia particulada (MP).
- iii. Catalizadores para la reducción de NO_x .

El catalizador de oxidación diesel (DOC) es empleado para eliminar el CO y los hidrocarburos utilizando el oxígeno que contienen los gases de escape (5 – 15 % del gas). También oxida el NO a NO_2 aumentando los niveles de NO_2 a la salida, que suelen utilizarse para la regeneración del filtro de partículas posterior, eliminando la materia carbonosa depositada, aunque produciendo nuevamente NO. En la práctica, la oxidación del NO se controla definiendo un catalizador de formulación, tamaño y carga de metales preciosos (PGM) apropiada. Los catalizadores de Pt actualmente desarrollados logran elevadas conversiones de oxidación, permitiendo la práctica eliminación total de HC y CO en las condiciones oxidantes propias del funcionamiento del motor.

Oxidación de los hidrocarburos:

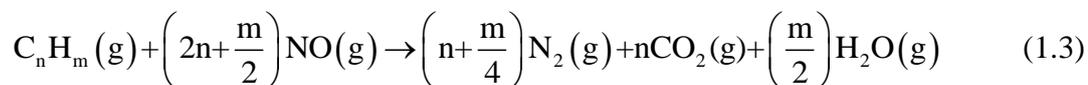


Oxidación del CO:



Bajo ciertas condiciones el catalizador DOC puede también contribuir a la reducción de una pequeña parte del NO_x por los hidrocarburos, aunque su presencia es limitada (los inquemados) y sólo ocurre en un estrecho intervalo de temperaturas.

Reducción del NO con HC:



Los dispositivos más eficientes y utilizados para el control de las emisiones de MP son los filtros de partículas diesel (DPFs). Estos dispositivos capturan los PM en su pared de estructura porosa a medida que el gas atraviesa las paredes alternando los canales por los que entra con sus adyacentes por los que debe salir. Los filtros menos sofisticados no están recubiertos con un catalizador, sin embargo, se pueden diseñar sistemas multifuncionales si se les añade un catalizador DOC o un catalizador para la reducción del NO_x .

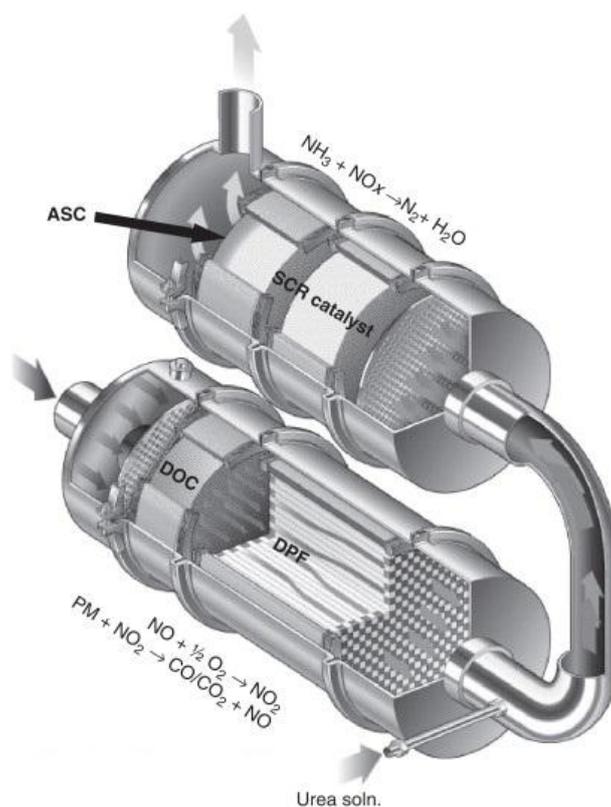


Figura 1.1. Sistema de postratamiento de gases de escape de un vehículo diesel.

Para mantener el funcionamiento a largo plazo de los filtros, es necesario eliminar los PM almacenados. Esto se puede realizar utilizando una regeneración pasiva o una regeneración activa periódica. En un sistema pasivo, tal como se ha comentado, el contenido de NO_2 formado en el anterior catalizador de oxidación se utiliza para oxidar la MP a CO y CO_2 (sistema CRT). En algunos casos, cuando no se genera suficiente cantidad de NO_x porque la temperatura de operación no es demasiado baja, puede utilizarse la regeneración activa periódica aprovechando el oxígeno presente en los gases de escape. Sin embargo, la temperatura necesaria para una adecuada velocidad de oxidación de la MP es de 500 - 550°C, mucho más alta que la de los gases de escape típicos (200 - 300°C). Por lo tanto, para provocar un aumento de la temperatura deberían inyectarse hidrocarburos (combustible)

aguas arriba del catalizador DOC. Con la regeneración activa, es necesario controlar cuidadosamente la temperatura de oxidación, ya que, una reacción descontrolada podría dañar de forma irreversible los filtros.

El presente proyecto fin de grado (TFG) se centra exclusivamente en el último dispositivo necesario del sistema de tratamiento de efluentes de automóviles diesel, es decir, la eliminación de los NO_x . Las alternativas de tratamiento de NO_x y el objetivo del TFG se presentan en los siguientes apartados.

1.1. FUENTES Y EFECTOS DE LAS EMISIONES DE NO_x Y LEGISLACIÓN PARA SU CONTROL

Tal como se ha dicho, los principales contaminantes que se generan por el uso de los automóviles son CO , NO_x e hidrocarburos. La tecnología catalítica que posibilita la oxidación de CO a CO_2 , ya ha sido profundamente estudiada y desarrollada obteniendo unos niveles de conversión muy elevados. La completa reducción de los NO_x a N_2 , en cambio, es un desafío todavía por completar y requiere de investigación y desarrollo de diversas alternativas. En este apartado, se detallan las fuentes y efectos de las emisiones de NO_x y la actual legislación para su control.

1.1.1. Fuentes de NO_x

La mayor fuente de óxidos de nitrógeno es la combustión de carburantes fósiles como el petróleo en motores de vehículos de transporte o coque en las plantas de energía termoeléctrica. El origen del NO_x se clasifica primordialmente en fuentes móviles o estacionarias.

NO_x es un término genérico para los óxidos con un átomo de nitrógeno (NO y NO_2) que son producidos durante combustión a elevadas temperaturas. El oxígeno y el nitrógeno no reaccionan entre sí a temperatura ambiente, sin embargo, durante la combustión interna de un motor, las elevadas temperaturas conducen a reacciones entre ambos compuestos produciendo NO_x .

Bosch y Janssen (1988) diferencian tres mecanismos de formación de NO_x en los gases de escape durante el proceso de combustión, que básicamente están compuesto por un 95% de NO y un 5% de O_2 . El primer mecanismo, conocido como formación térmica de NO_x , ocurre por la oxidación de N_2 a elevadas temperaturas según la reacción:



Esta reacción ocurre por encima de 1300 K y sigue el mecanismo propuesto por Zeldovich a través del cual ocurren dos reacciones en cadena, implicando la participación de los átomos N^* y O^* activados:



La velocidad de formación de NO está fundamentalmente controlada por la ecuación (1.6) y aumenta exponencialmente con la temperatura. Cabe mencionar que el mecanismo de “Zeldovich” domina la formación de NO en casi todas las condiciones de operación y que las emisiones de NO_x se pueden controlar bajando la temperatura de combustión u operando con exceso de aire, aunque estas medidas no son muy efectivas.

En el segundo mecanismo o formación inmediata de NO_x, los óxidos de nitrógeno se forman cuando las moléculas de nitrógeno (N₂) en el aire reaccionan con radicales libres de hidrocarburos (Grassian, 2005). En este caso, el NO_x inmediato ocurre en las regiones ricas en combustible donde los radicales libres se encuentran con mayor facilidad. Este NO_x puede ser reducido operando a temperaturas más bajas y en condiciones de combustión oxidantes. Aun así, se puede decir que se forma mucho más NO por fijación térmica que por NO_x inmediato.

El tercer mecanismo surge de la presencia de compuestos nitrogenados N–H o N–C en el combustible. Entre ellos se pueden distinguir compuestos tipo piridinas, quinoleínas y aminas. Durante los procesos de combustión estos compuestos nitrogenados se descomponen a compuestos más pequeños como HCN, NH₃ y radicales libre NH* y CN que acaban formando NO_x. El NO_x proveniente de combustibles es independiente a la temperatura de llama en condiciones de combustión normales y a la naturaleza del compuesto nitrogenado. La cantidad de NO_x formada dependerá entonces de la fracción de compuestos nitrogenados contenidos en el combustible original. El fueloil contiene un 0,1 – 0.5 % de nitrógeno, mientras que el carbón contiene más del 1,6%. El NO_x originario de combustibles comprende entre un 20 – 50% de las emisiones totales del NO_x dependiendo de las condiciones de combustión y sus emisiones pueden ser limitadas disminuyendo la concentración de compuestos nitrogenados en el combustible u operando en el quemador con una alimentación rica en combustible.

1.1.2. Efectos de los NO_x sobre la salud y el ambiente

Los óxidos de nitrógeno juegan un papel importante en la fotoquímica de la troposfera y la estratosfera debido a su participación en varias reacciones fotoquímicas. Los óxidos de nitrógeno producidos por el hombre están compuestos principalmente de NO y estas especies son fácilmente oxidables a NO₂ promoviendo la destrucción de la capa de ozono según las reacciones:



Además, el NO₂ puede reaccionar con radicales de hidróxido para formar ácido nítrico que al ser soluble en agua, condensa y contribuya a la acidificación en forma de lluvia ácida según la reacción:



La lluvia ácida es responsable de la perturbación de los ecosistemas causando la muerte biológica de lagos y ríos. En menor medida, el NO_x y los compuestos orgánicos volátiles reaccionan fotoquímicamente en las capas atmosféricas más bajas y producen nitrato de peroxiacetilo (PAN), nitrato de peroxibenzolilo (PBN) y otros agentes oxidantes que facilitan la formación de smog o niebla contaminante.

Este compuesto también está considerado como un peligro para la salud. El NO₂ puede irritar seriamente la membrana mucosa y en contacto con la humedad corporal forman nitritos y nitratos que atacan las paredes de los alveolos de los pulmones generando problemas respiratorios.

1.1.3. Legislación para el control del NO_x ambiental

La regulación de la cantidad de NO_x emitida a la atmósfera es de gran importancia tanto para disminuir el daño medioambiental consecuentemente causado, como para minimizar los peligros para la salud. Durante décadas ha existido siempre una gran variación entre los países respecto al tipo y nivel de regulación empleado, aunque en 1999, se fijó el protocolo de Gotemburgo que estableció los niveles máximos de 4 contaminantes principales para reducir la acidificación, eutrofización y el efecto del ozono. Este protocolo fue firmado por 29 países europeos. No fue firmado por Canadá y EEUU que posteriormente estarían implicados en la actualización de fecha 10/05/2012, donde se reconoció el vínculo de la contaminación atmosférica y el cambio climático.

Tabla 1.1. Límites de emisión de contaminantes para automóviles ligeros, y su evolución con las diferentes legislaciones Euro

Motores de Combustión pobre						
Etapa	Fecha	CO	HC	HC+NO_x	NO_x	MP
Euro 1	jul-92	2,72	-	0,97	-	0,14
Euro 2	ene-96	1	-	0,7	-	0,08
Euro 3	ene-00	0,64	-	0,56	0,5	0,05
Euro 4	ene-05	0,5	-	0,3	0,25	0,025
Euro 5	sep-09	0,5	-	0,23	0,18	0,005
Euro 6	sep-10	0,5	-	0,17	0,08	0,005
Motores de combustión rica						
Etapa	Fecha	CO	HC	HC+NO_x	NO_x	MP
Euro 1	jul-92	2,72	-	0,97	-	-
Euro 2	ene-96	2,2	-	0,5	-	-
Euro 3	ene-00	2,3	0,2	-	0,15	-
Euro 4	ene-05	1	0,1	-	0,08	-
Euro 5	sep-09	1	0,1	-	0,06	0,005
Euro 6	sep-10	1	0,1	-	0,06	0,005

En la Tabla 1.1 se pueden observar los ajustes más importantes que se han realizado en la normativa europea de medio ambiente en las últimas dos décadas. En la normativa se indican los límites de emisión (g/km) de CO, NO_x, HC y MP para los turismos de motor diesel o motor de gasolina. Cabe destacar que con la nueva normativa que está por venir (Euro 6) las emisiones de NO_x se reducirán a 0,08 g/km en los vehículos de combustión pobre.

1.2. TECNOLOGÍAS PARA LA ELIMINACIÓN DE NO_x

La eliminación catalítica del NO_x proveniente de los gases de escape de motores de combustión pobre se logra por la administración de la combustión y la catálisis de almacenamiento y reducción de los NO_x (NSR, NO_x storage and reduction), por la reducción

catalítica selectiva mediante la adición de un agente reductor (SCR, Selective catalytic reduction) o la combinación de ambas tecnologías (NSR – SCR).

1.2.1. Almacenamiento y reducción de NO_x (NSR)

La tecnología de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR) fue propuesta por Toyota en 1996 (Suzuki y cols., 1996) para reducir las emisiones de NO_x procedentes de gases de escape de motores de combustión pobre.

El objetivo de la tecnología NSR es obtener un elevado grado de reducción de los óxidos de nitrógeno utilizando catalizadores robustos impregnados normalmente por pequeñas cantidades de metales preciosos. Esta tecnología opera alternando alimentaciones pobres en combustible (A/C=20-60) con breves periodos de alimentaciones ricas en combustible (A/C<14,63). Con tiempo suficiente y un flujo invariable, el NSR alcanza el estado estacionario en el cual el almacenamiento del NO_x está equilibrado por su consumo.

Las cinco funciones que describen el funcionamiento NSR (Roy y Baiker, 2009; Harold, 2012) se muestran a continuación:

1. Oxidación del NO a NO₂ (fase pobre o de almacenamiento): Durante casi todo el ciclo, el NO_x de los gases de escape es capturado en las zonas de almacenamiento del catalizador NSR que es comúnmente un óxido de un metal alcalino (Ba, Sr, Cao similar). La captura es más efectiva si el NO es primero oxidado a NO₂. La reacción es efectivamente catalizada por el platino a temperaturas por encima de 200°C y por debajo de 350°C.
2. Almacenamiento del NO_x en forma de nitritos y nitratos en los óxidos metálicos (fase pobre o de almacenamiento): El NO oxidado en forma de NO₂ es almacenado en los óxidos metálicos en forma de nitritos y nitratos. El NO_x es almacenado hasta que el catalizador se satura y se produce el avance del NO_x en un periodo de 1-2 min. La duración es determinada por la concentración del contaminante, el flujo de gases de escape y la temperatura.
3. Inyección de agentes reductores (H₂, CO, HC): Hay varias formas de conseguir el entorno rico intermedio; el motor puede funcionar por una combustión rica en combustible, o puede ser suministrado directamente a los gases de escape combustible parcialmente oxidado en forma de CO, H₂ e hidrocarburos de bajo peso molecular. Para esta fase se requiere un catalizador con gran carga de Pt para llevar a cabo el reformado autotérmico del combustible de una forma rápida y eficiente.
4. Regeneración y reducción de los nitritos y nitratos metálicos a N₂ (fase rica o regenerativa). La fase regenerativa implica la reducción de los nitratos y nitritos metálicos a una mezcla de carbonatos metálicos, óxidos e hidróxidos generando N₂ como producto. La deseada reacción es la reducción del NO_x a N₂ pero aparecen otros productos nitrogenados como el N₂O y NH₃. La duración de esta regeneración es mucho más corta que la etapa de almacenamiento, es sólo de unos segundos. El papel clave de los gases reductores es reaccionar con el oxígeno presente en el catalizador, en forma de átomos de oxígeno adsorbidos en los metales preciosos. Así, la superficie de los metales preciosos queda limpia de forma que la reacción de reducción del NO_x pueda ocurrir. La química de la regeneración implica un largo número de especies reactantes y reacciones, incluyendo la mencionada eliminación del oxígeno, la

descomposición y reducción del NO y la descomposición de nitritos y nitratos. Uno de los beneficios de la regeneración es la restauración de óxido de platino al óxido metal.

5. Generación de H₂ por reformado con vapor. Si la temperatura es lo suficientemente elevada se puede generar H₂ por reformado con vapor. Esto implica la reacción del H₂O con CO e hidrocarburos. Esta función del NSR es debida al H₂O presente en los gases de escape y permite la inter conversión de los agentes reductores.

Durante la reacción se producen subproductos nitrogenados como el N₂O y el NH₃. El N₂O es un gas indeseado de efecto invernadero cuya producción debe ser minimizada. Sin embargo, el NH₃ es un subproducto interesante y problemático a su vez. Tal como se verá posteriormente, es interesante porque puede funcionar como agente reductor del NO y NO₂ en presencia de O₂ y H₂O en los catalizadores SCR y sistema combinado NSR - SCR. Por otro lado, el amoníaco es problemático porque es un compuesto nocivo e irritante y su emisión a la atmosfera no debe ser permitida.

Una buena elección de los materiales que componen el catalizador NSR es fundamental. El catalizador NSR, contiene metales preciosos (PGM: Pt, Rh) y materiales de almacenamiento del NO_x (NSM: BaO, CeO₂, K₂O, SrO, etc.) y se deben tener en cuenta diferentes factores para su selección. El PGM debe ser activo para la oxidación del NO y reducción del NO_x, mientras que el NSM debe tener adecuada estabilidad para el almacenamiento en un amplio intervalo de temperaturas. El PGM, a su vez, debe ser duradero a elevadas temperaturas, ya que, el fenómeno de sinterización conduce a menor capacidad de almacenamiento de NO_x y actividad catalítica. Esa es una de las razones por la que el cerio es añadido, para mejorar la estabilidad térmica.

1.2.2. Reducción catalítica selectiva de NO_x (SCR)

Los sistemas SCR están diseñados para reducir catalíticamente las emisiones de NO_x de los motores diesel en un entorno rico en oxígeno inyectando un agente reductor como el amoníaco. La reducción catalítica selectiva del NO_x ha sido la principal tecnología elegida por la industria del motor europea para satisfacer los requisitos de emisiones Euro IV y Euro V para motores diesel pesados y durante los últimos diez años también ha sido escogida como una posible estrategia para la eliminación de NO_x en vehículos ligeros (Forzatti y cols., 2010).

La principal característica del proceso SCR es el uso de un agente reductor para reaccionar especialmente con los óxidos de nitrógeno, pero no con el exceso de oxígeno de los gases de escape proveniente de los motores de combustión pobre (Can y cols., 2012). En la tecnología NH₃ -SCR ocurren las siguientes reacciones:



La ventaja de esta tecnología es que el NH₃ es un compuesto muy selectivo reaccionando preferentemente con NO y NO₂ para dar N₂ y obteniendo N₂ como subproducto.

Debido a su despreciable toxicidad, la urea es muy adecuada para ese propósito. Las reacciones de descomposición de la urea en presencia de agua son las siguientes:



En consecuencia a este mecanismo, la tecnología $\text{NH}_3\text{-SCR}$ hasta ahora sólo ha sido implementada en vehículos de aplicaciones pesadas como camiones. En vehículos ligeros, en cambio, esta alternativa ha sido frenada por el espacio que requiere el tanque de urea.

Para la reducción selectiva catalítica (SCR) es necesario el empleo de catalizadores que adsorban y almacenen NH_3 a bajas temperaturas ($T < 200^\circ\text{C}$) para desorber posteriormente a más altas temperaturas ($T = 200 - 800^\circ\text{C}$). El catalizador más común es el monolítico de composición 2% V_2O_5 /7% WO_3/TiO_2 que opera con las relaciones molares NH_3/NO de 0,85 para que la conversión entre los mismos sea completa, ya que de lo contrario serían necesarias temperaturas muy altas (Koebel y cols., 1996).

Junto a este sistema suele estar presente un catalizador de oxidación diesel (DOC) aguas arriba del convertidor SCR que oxida el NO a NO_2 . De esa forma, el flujo de entrada al catalizador SCR contiene cantidades elevadas de NO_2 posibilitando la reducción del NO_x (reacción “fast”) a temperaturas más bajas.

1.2.3. Sistema combinado NSR – SCR

Los últimos trabajos de investigación han sido enfocados a la determinación y diseño de la mejor estructura catalítica para la eliminación de los NO_x , que por un lado evite la necesidad de un sistema de alimentación de urea, y que por otro lado logre una reducción del NO_x requerido minimizando la carga de metales preciosos (PGM). Este enfoque implica la combinación de los mecanismos NSR y SCR en un único dispositivo y es referido como tecnología NSR – SCR.

Hasta la fecha, varias configuraciones o estructuras han sido patentadas por Ford (Ghandi y cols.) Una de las propuestas consiste en un sistema NSR–SCR en serie compuesto por un catalizador monolítico NSR encargado de almacenar y reducir el NO_x a una mezcla de N_2 y NH_3 seguido por un catalizador SCR que utiliza el NH_3 generado para reducir el NO_x que no es convertido en el catalizador NSR. Este sistema es similar al NSR en términos de estrategia operacional (ciclos pobre y rico) pero elude la necesidad de una alimentación de urea. Este sistema puede ser exitoso en la reducción de los NO_x tanto en vehículos ligeros como pesados.

Una alternativa potencial al sistema de dos monolitos en serie es la utilización de estructuras monolíticas de doble capa. Esta configuración ha sido propuesta por Nakatsuji y cols. (2007) de la compañía Honda y está compuesta por una capa de sólido ácido (zeolita ácida) sobre una capa de catalizador NSR que recubre el monolito o soporte estructurado. Según este sistema, el NO_x es almacenado en la capa NSR durante el ciclo pobre mientras que el NH_3 es producido durante el ciclo rico. El NH_3 producido, en cambio, se almacena en la capa de zeolita durante el ciclo regenerativo y reduce parcialmente el NO_x durante el ciclo de almacenamiento.

En este trabajo de fin de grado se investiga el comportamiento de los catalizadores monolíticos de doble capa en el almacenamiento y reducción de los NO_x . La capa de SCR se coloca sobre la capa NSR y se estudia tanto la influencia de la temperatura como la relación SCR/NSR en el mecanismo de reacción.

2. OBJETIVOS

El desarrollo tecnológico, la necesidad inherente del transporte y el crecimiento exponencial de la población en los últimos 50 años han incrementado el número de vehículos motorizados de forma masiva. Como consecuencia, la contaminación del aire cada vez más evidente se ha convertido en un problema crítico a nivel global que es necesario remediar.

La principal problemática de los vehículos diesel es el incremento de las emisiones de NO_x debido a sus condiciones de operación (atmosfera oxidante). Para el control de las emisiones de NO_x y el cumplimiento de la normativa Euro 6 que está por llegar, se han desarrollado tecnologías como la basada en el almacenamiento y reducción de NO_x (NSR) o la reducción catalítica selectiva (urea – SCR). Sin embargo, la tecnología NSR no es capaz de cumplir los estándares establecidos debido a la producción de NH_3 nocivo como subproducto y la tecnología SCR requiere de un costoso y voluminoso tanque de urea difícil de incorporar en el sistema.

Una alternativa para lidiar con ambos problemas es la combinación de ambas tecnologías a través de catalizadores monolíticos de doble capa NSR – SCR. Esta combinación es capaz de aprovechar el NH_3 generado en el catalizador aguas abajo NSR para reducir una cantidad de NO_x adicional en el catalizador aguas arriba SCR sin la necesidad de incorporar un sofisticado sistema de alimentación de urea para la completa eliminación. El objetivo principal de este trabajo es estudiar el mecanismo de eliminación de NO_x en esta clase de catalizadores combinados.

El cumplimiento de ese objetivo principal requiere el desarrollo de estos objetivos adicionales:

- Estudiar la influencia del espesor de recubrimiento catalítico en un catalizador modelo NSR Pt-Ba/ Al_2O_3 en el almacenamiento y reducción de los NO_x variando la carga de catalizador preparado previamente a través de impregnación húmeda, especificando así la carga óptima de recubrimiento catalítico a utilizar posteriormente como carga total en el sistema combinado NSR – SCR.
- Preparar un catalizador SCR Cu-zeolita, para ser incorporado sobre el catalizador modelo NSR preparado en la etapa anterior. Se analizará la influencia del procedimiento de intercambio iónico en las propiedades del catalizador granulado mediante la medición de la cantidad e identificación del tipo de especies activas de Cu presentes en el catalizador. También se determinará el efecto de la naturaleza del Cu intercambiado sobre la actividad SCR en ensayos de reacción.
- Estudiar el efecto de la relación de las capas NSR y SCR en sistemas de doble capa NSR – SCR, con el fin de determinar la relación óptima y analizar su comportamiento en la eficiencia de eliminación de los NO_x , prestando especial atención a las posibles etapas difusionales.

3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

A lo largo de este capítulo se especifican los materiales, métodos y equipos empleados en este trabajo fin de grado. En primer lugar, se detallan los materiales reactivos utilizados para la fabricación de los catalizadores. Después, se describe la forma de preparación de los mismos, así como los equipos empleados para su obtención. Una vez preparados los catalizadores, se realiza una descripción de las técnicas y equipos de caracterización utilizados para determinar las propiedades más relevantes. Finalmente, se explica el sistema de reacción a través del cual se estudiarán los mecanismos NSR, SCR y NSR – SCR.

3.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Materiales utilizados para la preparación de catalizadores NSR:

- El material utilizado como soporte del catalizador ha sido la γ - Al_2O_3 de la casa *Saint Gobain* con nombre comercial *SA6173*. La alúmina está dispuesta en forma de pellets de un tamaño medio de 3 mm, disponiendo una superficie BET de $219 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro de poro de 68 \AA , según el fabricante.
- La sal precursora para la incorporación del metal noble (Pt) al soporte ha sido nitrato de tetraminplatino (III) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)$), de la casa *Alfa Aesar* la cual presenta una pureza del 99,99% y un contenido en Pt del 50,4% en peso.
- La sal precursora para la incorporación del metal de almacenamiento (Ba), ha sido el acetato de bario ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), de la casa *Aldrich*, con una pureza del 99,99% y un contenido en bario del 53,7%.

Materiales utilizados para la preparación de catalizadores SCR:

- Como soporte catalítico se ha empleado la zeolita llamada CP414E(BETA) que tiene una relación Si/Al = 12,5, una superficie BET de $680 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro de poro de aproximadamente $5,8 \text{ \AA}$ aproximadamente.
- La sal precursora para la incorporación del cobre (fase activa) en la zeolita ha sido el acetato de cobre hidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), de la casa *Panreac* la cual presenta una pureza del 98% y el contenido en cobre del 32% en peso.

Gases utilizados en las técnicas de caracterización y ensayos de reacción

- Por un lado, los gases empleados para las técnicas de caracterización han sido el H_2 , el N_2 y el He de calidad 5.0 y provenientes de botellas calibradas 5% O_2/He y 5% H_2/Ar , todos ellos suministrados por la casa *Praxair*.
- Por otro lado, Los gases empleados para los ensayos de reacción, han sido Ar del 99,8% y NO del 99,9% de pureza proporcionado por *Air Liquide*, e H_2 del 99,999%, NH_3 del 99,999% y O_2 del 99,999% de pureza suministrado por *Praxair*.

3.2. MÉTODOS Y EQUIPOS DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

En este apartado se describen los métodos, equipos y procedimiento experimental empleados para la preparación de los catalizadores en polvo Pt-Ba/ Al_2O_3 y Cu/BETA.

3.2.1. Método y equipo de preparación del catalizador Pt-Ba/Al₂O₃

3.2.1.1. Método y procedimiento experimental

Para la preparación del catalizador Pt-Ba/Al₂O₃ que se incorporará después a los catalizadores monolíticos NSR y de doble capa NSR-SCR, se ha optado por el método de impregnación húmeda que consiste en incorporar la disolución de precursor metálico deseada sobre el soporte que se encuentra en un recipiente a vacío en rotación y a una temperatura de 40 °C. En esas condiciones, la disolución se evapora y el precursor de metal deseado queda impregnado. Una de las ventajas de este método es que la incorporación del metal en el soporte es casi completa porque apenas hay pérdidas.

Estudios previos al grupo de investigación (Pereda-Ayo y cols., 2009 (a)) indican que se obtiene una mayor capacidad de almacenamiento cuando se impregna Pt/Al₂O con Ba que cuando se impregna Ba/Al₂O₃ con Pt incrementándose el almacenamiento hasta un 54%, por lo que la incorporación de ambos metales se ha realizado siguiendo ese orden. Se han fijado unos porcentajes en peso del 1% de Pt y 15% de Ba referido al catalizador.

Antes de comenzar las etapas de impregnación es necesario realizar un pre tratamiento de la alúmina (Al₂O₃) dispuesta en forma de pellets de un diámetro de 3mm. El procedimiento de pre tratamiento consta de los siguientes pasos:

- Moler los pellets de Al₂O₃ mediante un mortero de ágata.
- Tamizar la alúmina molida separando las partículas de un tamaño de 300µm a 500µm de diámetro.
- Calcinar la alúmina con el tamaño de partícula determinado en una mufla a 500 °C durante 4 h con una rampa de ascenso de 5 °C/min para conseguir su estabilización térmica sin una penalización de las propiedades texturales.

Después se ha realizado la impregnación del Pt sobre el soporte. El procedimiento para la incorporación del metal noble (Pt) sobre la alúmina (Al₂O₃) ha sido el siguiente:

- En primer lugar, se ha calculado y pesado la cantidad de precursor de platino necesaria para obtener un porcentaje en peso del 1,2% referido a la muestra de alúmina de 29g. Se obtiene un valor de $m [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2] = 0.6907 \text{ g}$.
- Luego, se ha preparado una disolución de la sal precursora con el volumen mínimo necesario para cubrir la masa de alúmina de forma que la incorporación del metal sea lo más homogénea posible sin que se produzcan grandes diferencias de concentración durante el proceso.
- Finalmente, se ha llevado a cabo el proceso de impregnación húmeda que se describe detalladamente en el siguiente apartado. La disolución del precursor se ha añadido gota a gota al soporte catalítico que se encuentra a 3mmHg y a una temperatura de 40 °C en continua rotación. En esas condiciones, se ha dejado evaporar el agua hasta que la alúmina impregnada en Pt ha quedado totalmente seca.

Una vez finalizada la primera etapa de impregnación, el catalizador se ha calcinado a 500 °C durante 4 h con una rampa de ascenso de temperatura de 1 °C/min. De esa forma, las partículas de Pt se anclan al soporte y se eliminan los restos de la sal precursora.

El procedimiento de la incorporación del Ba sobre el catalizador Pt/Al₂O₃ ha sido el mismo que el descrito para la incorporación del Pt:

- En primer lugar, se ha calculado y pesado la cantidad de precursor de bario necesario para obtener un porcentaje en peso del 15% referido al catalizador. Se obtiene un valor de $m [\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 9,63\text{g}$.
- Luego, se ha preparado una disolución de la sal precursora de un volumen mínimo necesario para cubrir la muestra de catalizador Pt/Al₂O₃.
- Finalmente, se ha llevado a cabo el proceso de impregnación húmeda.

Tras terminar la segunda etapa de impregnación del metal de almacenamiento, el catalizador de Pt-Ba/Al₂O₃ se ha sometido a una segunda calcinación a 550 °C durante 4 h con una rampa de ascenso de 1°C/min para anclar el Ba a la estructura de la alúmina y eliminar los restos del precursor.

3.2.1.2. Equipo para la impregnación (rotavapor)

Para llevar a cabo la impregnación de los metales de Pt y Ba sobre la alúmina, se ha empleado el rotavapor modelo B – 480 de la casa *BÜCHI*. Este equipo dispone de los siguientes elementos:

- Un motor que hace girar el matraz de evaporación que contiene la muestra.
- Un conducto de vapor sometido a vacío para extraer el vapor de la mezcla.
- Un sistema de vacío para reducir la presión en el evaporador.
- Una unidad de calefacción para calentar la muestra y controlar la evaporación.
- Un condensador (un serpentín refrigerante) por donde circula agua.
- Un frasco de recolección de condensado para atrapar el disolvente destilado.
- Un mecanismo mecánico para introducir el matraz de evaporación del baño de calefacción.

El protocolo para la impregnación de cualquier metal es el siguiente:

- En primer lugar, se introduce en el matraz de evaporación el soporte granulado sobre el cual se realiza la impregnación y se enciende la unidad de calefacción fijando la temperatura deseada.
- Posteriormente, se abre el sistema de vacío para reducir la presión en el matraz de evaporación junto al sistema de refrigeración.
- Una vez realizado vacío, se enciende el sistema rotatorio y el matraz que contiene la muestra se introduce en el baño de calefacción al nivel adecuado para conseguir una lenta evaporación.
- Finalmente, se añade la disolución de la sal precursora que se quiere impregnar sobre el soporte por la parte superior del conducto de evaporación. El proceso finalizará cuando el disolvente se haya evaporado totalmente y en el matraz evaporador solo resida el catalizador deseado.

3.2.2. Método y equipo de preparación del catalizador Cu/BETA

3.2.2.1. Método y procedimiento experimental

Para la preparación de los catalizadores Cu/BETA, que se incorporaron después a los catalizadores monolíticos de doble capa NSR-SCR, se ha optado por el método del

intercambio iónico en solución. En el intercambio iónico en solución, la incorporación del metal se logra formando centros activos en la zeolita que ha sido previamente activada de forma que cuando la disolución del precursor metálico atraviesa los poros de la zeolita los iones metálicos son atrapados e intercambiados por otros que modifican el pH de la disolución. Como la mayoría de las zeolitas tienen una capacidad de intercambio mayor a la necesaria, es uno de los métodos más empleados.

Los dos tipos de zeolita disponibles han sido la zeolita BETA y la zeolita ZSM5 de diferente relación Si/Al. La zeolita BETA tiene una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,5$ mientras que la zeolita ZSM5 tiene una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$. Cuanto menor es la relación Si/Al mayor es la capacidad de intercambio y menor es la pérdida de cantidad de Cu^{2+} en disolución durante la preparación del catalizador. Como el método de incorporación del metal escogido ha sido el intercambio iónico, se ha utilizado la zeolita BETA de mayor capacidad de intercambio iónico.

Estudios previos del Grupo de Investigación (Pereda-Ayo y cols., 2014) indican que partiendo de una concentración inicial de Cu de 320 ppm se obtiene un catalizador con un contenido aproximado de un 2%, que ha resultado ser el más activo en términos de “turn over frequency” (TOF). Partiendo de una concentración inicial de Cu de 320 ppm y utilizando acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como precursor, se prepararon 4 catalizadores Cu/BETA siguiendo diferentes metodologías:

- Intercambio iónico desde una zeolita BETA en forma protónica, obtenida tras calcinación de la zeolita amónica ($\text{NH}_4/\text{H}/\text{Cu}$).
- Intercambio iónico desde una zeolita BETA en forma amónica (NH_4/Cu).
- Intercambio iónico de una zeolita NH_4^+ -BETA con iones Na^+ y posterior intercambio con iones Cu^{2+} ($\text{NH}_4/\text{Na}/\text{Cu}$).
- Intercambio iónico de una zeolita H^+ -BETA con iones Na^+ y posterior intercambio con iones Cu^{2+} ($\text{NH}_4/\text{H}/\text{Na}/\text{Cu}$).

Para la preparación de los métodos 1 y 4 ha sido necesario calcinar previamente la zeolita amónica (NH_4^+ -BETA) 4h a 550°C con una rampa de ascenso de temperatura de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ para obtener la zeolita en forma protónica (H^+ -BETA).

El intercambio iónico según los métodos 1 y 2 se ha realizado de forma similar a otros autores (De La Torre, 2012) siguiendo los siguientes pasos:

- En primer lugar, se han calculado las cantidades de zeolita BETA y precursor de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) necesarias para obtener unas concentraciones de 8 g/L y 320 ppm respectivamente en una disolución de 1,5 L. Se han obtenido unos valores de $m(\text{BETA}) = 12 \text{ g}$ y $m[(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})] = 1,5072 \text{ g}$.
- Después, se ha realizado el intercambio con Cu^{2+} en una disolución agitada durante 24 h a una temperatura controlada de 60°C y pH 6 aproximadamente. Para obtener el pH requerido se han añadido unas gotas de NH_3 .
- Una vez finalizado el intercambio, la zeolita intercambiada se ha filtrado, se ha lavado un par de veces con agua desionizada y se ha dejado secar durante toda la noche en una estufa a 110°C .
- Finalmente, la muestra se ha calcinado en una mufla a 500°C durante 4 h con una rampa de ascenso de temperatura de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

El intercambio según los métodos 3 y 4 se ha realizado siguiendo los siguientes pasos:

- En primer lugar, se ha calculado la cantidad de precursor de sodio (NaNO_3) requerida para una obtener una concentración de 0,1M en una disolución de 1,5 L. Se ha obtenido un valor de $m(\text{NaNO}_3) = 12,7485 \text{ g}$.
- Después, se han realizado 3 intercambios con Na^+ en una disolución agitada durante 24 h a temperatura ambiente y a $\text{pH} = 7$ aproximadamente. El pH se ha ajustado añadiendo unas cuantas gotas de NH_3 mediante una pipeta pasteur. Tras cada intercambio, la muestra se ha lavado un par de veces con agua des ionizada para eliminar los iones libres.
- A continuación, la muestra se ha dejado secar durante toda la noche en una estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente se ha calcinado a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h con una rampa de ascenso de temperatura de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Finalmente, se ha realizado el intercambio con iones Cu^{2+} siguiendo el procedimiento de los métodos de preparación 1 y 2.

3.2.2.2. Equipo para el intercambio iónico

El sistema empleado para realizar el proceso de intercambio iónico entre Cu^{2+} y zeolita BETA consta de los siguientes elementos:

- Un balón de fondo plano con 3 bocas de 2L de capacidad que contiene la disolución.
- Una manta calefactora con sistema de agitación, para mantener la muestra a la temperatura deseada y homogeneizada.
- Un controlador de temperatura que permite que el intercambio iónico se haga a una temperatura constante.
- Un serpentín y corriente de refrigeración para evitar la evaporación de la disolución.
- Dos tapones esmerilados

3.3. TÉCNICAS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

En esta sección se describen las técnicas utilizadas para la caracterización del catalizador, así como los equipos empleados para ello. A través de estas técnicas se obtiene información sobre las propiedades más relevantes de los catalizadores. Las técnicas realizadas son las siguientes:

- Adsorción física de gases.
- Reducción a temperatura programada ($\text{H}_2 - \text{TPR}$).
- Difracción de Rayos X (DRX).

3.3.1. Adsorción física de gases

La zeolita y la alúmina empleadas como soporte catalítico en los monolitos de doble capa se consideran materiales porosos, es decir, materiales que contienen canales, cavidades o intersticios en su estructura. La gran cantidad de poros y cavidades interconectados en estos soportes y su consecuente elevada superficie específica son indispensables para una buena dispersión de los centros activos que posibilitan las reacciones catalíticas y la adsorción y eliminación de los contaminantes.

La adsorción física de gases es una de las técnicas más empleadas para determinar la capacidad de adsorción o superficie específica de cualquier sólido poroso (Sílice, alúmina,

zeolita, carbón activo, óxido de magnesio y etc.), así como el tamaño o tipo de los poros. La adsorción física es la acumulación de un material o adsorbato en una superficie de un sólido debido a las fuerzas de atracción que ejerce sobre él y el adsorbato comúnmente utilizado es el nitrógeno con un área transversal de $0,162 \text{ nm}^2$. Durante este proceso, si los poros son lo suficientemente grandes, las moléculas se van adsorbiendo formando una monocapa y a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se va ordenando en capas sucesivas (multicapas). Cuanto menor sea el tamaño de poro mayor será el potencial de adsorción.

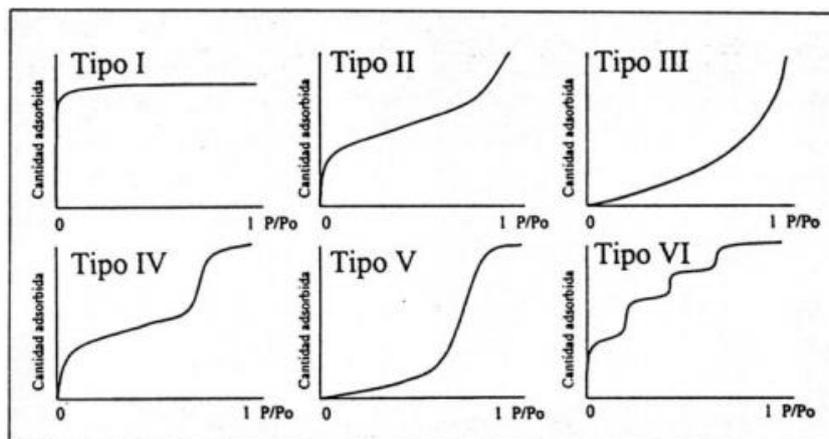


Figura 3.1. Representación de las 6 isothermas más comunes según la IUPAC.

Para calcular la cantidad de gas que se adsorbe en la superficie de la muestra de sólido poroso formando una monocapa a una temperatura y presiones relativas del gas determinadas, se realizan isothermas de adsorción.

Según el tipo de sólido poroso, se pueden diferenciar varios tipos de isothermas de adsorción:

- Isotherma tipo I: Ocurre cuando la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es característica de sólidos microporosos (zeolita).
- Isotherma tipo II: Es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de humo.
- Isotherma tipo III: Ocurre cuando la interacción adsorbato – adsorbente es baja.
- Isotherma tipo IV: Ocurre cuando se adsorbe mucha cantidad de gas a presiones relativas intermedias con un llenado en multicapas y es característica de sólidos mesoporosos (alúmina).
- Isotherma tipo V: Ocurre cuando las interacciones adsorbato – adsorbente son débiles, pero se diferencia de la isotherma tipo III en que el tramo final no es asintótico.
- Isotherma tipo VI: Ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme y es poco frecuente.

Para el cálculo del área superficial se emplea el ajuste que representa la ecuación BET, cuya forma linealizada y simplificada viene representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.1)$$

Donde:

V_{ads} : volumen de gas adsorbido por unidad de masa en equilibrio (cm^3/g).

V_m : volumen del gas adsorbido en la monocapa (cm^3/g)

P: presión (KPa).

P_0 : presión de saturación del adsorbato (KPa).

C: parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.

Aplicando esta expresión para la zona de la isoterma entre valores (P/P_0) de 0,05 a 0,2 se pueden obtener valores de V_m y C. A partir de estos valores se puede obtener la superficie específica con la siguiente expresión:

$$S_{BET} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{mol}} A_m \quad (3.2)$$

Donde:

S_{BET} : superficie específica (m^2/g).

V_{mol} : volumen molar del adsorbato (cm^3/mol).

V_m : volumen del gas adsorbido en la monocapa (cm^3/g).

A_m : área de la sección transversal del adsorbato (nm^2).

N_A : número de Avogadro.

m: masa de la muestra (g).

En un sólido poroso, las isotermas de fisisorción nunca son iguales, es decir, la cantidad de gas adsorbido (isoterma de adsorción) a una temperatura y presión relativa específicos no es la misma que la cantidad desorbida (isoterma de desorción) a la misma presión y temperatura debido al fenómeno de la histéresis. La histéresis ofrece una idea de la microporosidad de la muestra de sólido. Cuanto menor sea la histéresis o menor sea el área comprendida entre las dos curvas que está asociada con la condensación capilar en la estructura de los mesoporos, mayor será la microporosidad.

Equipo y protocolo

El equipo empleado para medir la superficie específica de las muestras de catalizador es el *Tri Star II* de la casa *Micromeritics*. Este equipo mide el volumen de gas adsorbido a presiones relativas menores a 1, pero no es muy preciso para presiones relativas extremadamente bajas. Es capaz de medir superficies entre 20 y 50 m^2 , por lo que la masa de muestra adecuada a analizar se debe estimar consultando datos de superficie específica bibliográficos. Dispone de un sistema de desgasificación de las muestras para la eliminar las impurezas y un reactor de cuarzo donde se deposita la muestra a la temperatura de condensación del nitrógeno.

El protocolo para medir la superficie BET y el tamaño de poro de las muestras es el siguiente:

- En primer lugar, limpiar los reactores de cuarzo donde se deposita la muestra sometiéndolos a un baño en ultrasonidos con acetona y posterior secado en la estufa a 110 °C. Después, pesar la muestra y ponerlas a desgasificar con nitrógeno durante unas horas para eliminar las posibles impurezas.
- Tras terminar la desgasificación de la muestra, volverla a pesar para medir la pérdida de masa. Luego, colocar el reactor con la muestra desgasificada en el equipo de

fisisorción y abrir las válvulas correspondientes para generar vacío en el reactor.

- Finalmente, poner el recipiente isoterma con nitrógeno líquido en el elevador para que el reactor se mantenga a la temperatura deseada e iniciar el programa de fisisorción. El equipo mide el valor de volumen de gas adsorbido para una presión relativa a temperatura constante. Cuando alcanza el estado estacionario, el equipo anota el valor e introduce nitrógeno aumentando la presión relativa y generando las curvas de fisisorción.

3.3.2. Reducción a temperatura programada (H_2 – TPR)

Los sólidos mesoporosos, debido a su estructura porosa, son capaces de admitir una gran diversidad de especies metálicas o agregados. Estas especies conceden a los catalizadores la actividad necesaria para llevar a cabo las reacciones catalíticas deseadas y eliminación de los contaminantes.

La reducción a temperatura programada se emplea para investigar la reducibilidad de las especies presentes en la muestra del catalizador utilizando un agente reductor como el hidrógeno (H_2 – TPR). Esta técnica aporta información sobre la cantidad de especies reducibles en el catalizador y su naturaleza, así como las posibles interacciones entre ellas.

Consiste en hacer pasar una corriente gaseosa y constante de agente reductor a través de la muestra de catalizador que se encuentra en un reactor de cuarzo de lecho fijo, mientras que la temperatura aumenta linealmente. Se graban datos de consumo de agente reductor y se obtienen gráficamente una serie de picos de reducción a ciertas temperaturas que corresponden a las diferentes especies presentes en el catalizador.

Equipo y protocolo

El equipo empleado para medir la reducibilidad de las diferentes especies de los catalizadores de zeolita y alumina ha sido el *Autochem II* de la casa *Micromeritics*. Este equipo utiliza H_2 como agente reductor además de otros gases nobles para el pretratamiento y limpieza de la muestra. Dispone de un reactor de lecho fijo en forma de U donde se deposita la muestra y un detector TCD.

El protocolo para medir la reducibilidad de las especies de la muestra sin falsear los resultados es el siguiente:

- En primer lugar, realizar un pretratamiento con una corriente gaseosa de 5% O_2/He de 30 mL/min a través de la muestra a 550 °C durante 45 min para oxidar todas las especies presentes en el soporte y luego enfriar la muestra a 30 °C haciendo pasar una corriente gaseosa de He durante 60 min.
- Después, dejar que el sistema se estabilice y colocar una trampa que atrape y condense el agua que se pueda formar para que el medidor no se vea dañado. La trampa consiste en un recipiente isoterma que contiene alcohol isopropílico congelado en forma de hielo picado formado mediante la adición de nitrógeno líquido.
- Finalmente, introducir la corriente de 5% de H_2/Ar a través de la muestra, mientras se calienta desde temperatura ambiente hasta 900 °C.

3.3.3. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica se emplea para estudiar la estructura interna de los sólidos cristalinos a través de una radiación electromagnética específica conocida como rayos X. Cuando los rayos atraviesan la muestra, su radiación puede ser transmitida, transformada en calor, re-irradiada o dispersada, siendo su dispersión o difracción el parámetro reconocible para los detectores de esta técnica. Cada familia de planos cristalinos difracta con un ángulo de incidencia Θ concreto y según la ley de Bragg, este ángulo se puede obtener con la siguiente expresión:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.3)$$

Donde:

λ : longitud de onda (nm).

n: múltiplo de la longitud de onda.

d: espaciado entre los planos cristalinos de una misma familia.

Θ : ángulo de incidencia ($^{\circ}$).

Para llevar a cabo el análisis, el método más extendido es el de polvo desorientado, a través del cual, la dispersión al azar de las partículas finas permite que todas las orientaciones queden representadas en la superficie. La muestra en polvo se somete a un movimiento giratorio provocando un cambio en el ángulo de incidencia, mientras que el detector realiza un barrido girando en un ángulo 2Θ . Consecuentemente, se crean una serie de máximos correspondientes a los rayos X difractados, originándose un espectro llamado difractograma.

Equipo y protocolo

El equipo empleado para medir la estructura cristalina del catalizador ha sido el difractómetro *PANalytical Xpert PRO*, equipado con tubo de cobre ($\lambda_{Cu_{K\alpha media}} = 1,5418 \text{ \AA}$, $\lambda_{Cu_{K\alpha 1}} = 1,54060 \text{ \AA}$ y $\lambda_{Cu_{K\alpha 2}} = 1,5443 \text{ \AA}$), goniómetro vertical (geometría Bragg – Brentano), rendija programable de divergencia, intercambiador automático de muestras, monocromador secundario de grafito y detector *PixCel*.

El protocolo es el siguiente:

- En primer lugar, moler y homogeneizar manualmente una parte alícuota de la muestra haciendo uso de un mortero de ágata.
- Después, llevar las muestras a la Unidad de Análisis de Rocas y Minerales del Servicio General de Rayos X de la Universidad del País Vasco siendo las condiciones de operación a las que se ha llevado la medida de las muestras las siguientes:
 - 40 KV y 40mA con un barrido comprendido entre 5 y 70° 2Θ .
 - Tamaño de paso de 0,02° en 2Θ .
- Finalmente, recoger los resultados de los difractogramas con los picos característicos de los compuestos presentes en cada una de las muestras analizadas.

3.4. SISTEMAS Y EQUIPOS DE REACCIÓN

Para estudiar la actividad de los catalizadores preparados se han realizado varios experimentos en la bancada de reacción equipada con controladores automáticos de variables de proceso en los laboratorios de investigación del grupo TQSA (Departamento de Ingeniería química, UPV- EHU, Leioa).

El equipo que ha sido diseñado y construido por el grupo de investigación, puede tratar un caudal máximo de un caudal máximo de 6 ml/min y consta de 3 elementos principales que son:

- Sistema de alimentación.
- Sistema de reacción.
- Sistema de análisis.

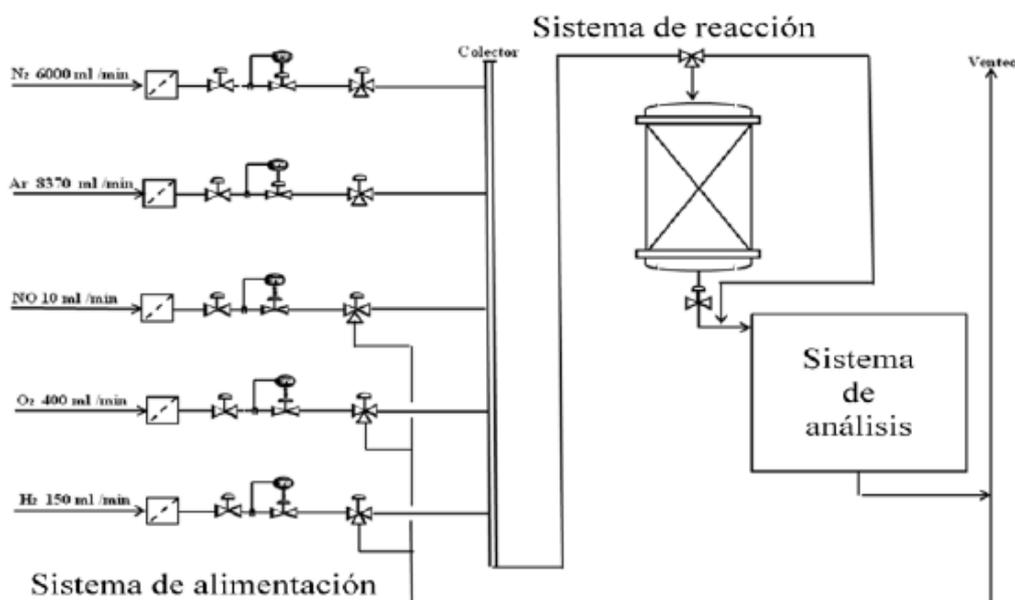


Figura 3.2. Diagrama de flujo del sistema de reacción.

3.4.1. Sistema de alimentación

Este sistema posibilita realizar una simulación de los gases de escape que entran al los convertidores catalíticos de un vehículo diesel.

El sistema de alimentación consta de 11 líneas por las cuales se pueden introducir al sistema de reacción los siguientes gases: N_2 , Ar, CO, CO_2 , SO_2 , C_3H_6 , NO, O_2 y H_2 . La alimentación del C_3H_6 y el CO está dividida en dos líneas, una para caudales elevados (150 l/min) y otra para bajos (4 l/min).

La alimentación antes de ir al reactor o a venteo mediante bypass, pasa por los siguientes elementos:

- Filtro: su función es evitar la entrada de impurezas al sistema.
- Electroválvulas de dos vías (marca *Parker Lucifer*): permite la entrada del gas al sistema.
- Controladores de flujo másico (marca *Brooks*, modelo *MCF 5850 TR*): para el control del caudal de los gases alimentados al reactor.
- Transductor de presión (*Nuova Firma Bravo*): mide la presión de la línea.
- Electroválvulas de 3 vías (marca *Parker Lucifer*): dirige el flujo al reactor o a venteo según se opere en periodos ricos o pobres.
- Válvula anti – retorno: para asegurar que los gases avanzan por la línea y no se quedan estancados en la misma.

Se dispone de un PLC *Siemens* que permite la acción de las válvulas mencionadas previamente y del controlador de flujo másico. Además, el control de supervisión y adquisición de datos es llevado a cabo por el programa *SCADA*, mientras que el control de las variables del proceso es llevado a cabo de forma automática mediante un software especializado.

En este trabajo fin de grado, la alimentación empleada en los ensayos de reacción NSR y NSR – SCR es de NO, O₂ y Ar para el ciclo pobre y NO, H₂ y Ar para el ciclo rico. Durante el ciclo de almacenamiento y regeneración el H₂ y O₂ son llevados a venteo respectivamente mediante las válvulas de 3 vías.

En los ensayos de reacción SCR, en cambio, se alimentan NO, O₂, NH₃ y Ar de forma constante.

3.4.2. Sistema de reacción

El sistema de reacción para los catalizadores preparados en polvo y en monolito consiste en un reactor tubular de acero inoxidable con flujo de gases en sentido descendente y está compuesto por los siguientes elementos principales:

- Un horno de geometría cilíndrica ($D_{\text{ext}} = 35 \text{ cm}$, $D_{\text{int}} = 9 \text{ cm}$, $L = 43 \text{ cm}$) con 3 resistencias espaciadas de forma diferente a 7,5, 12,5 y 26 cm de la base y recubiertas por un material aislante de 13 cm de espesor para el establecimiento de la temperatura de reacción deseada mediante el sistema de control *SCADA*.
- Tubo externo ($D_{\text{int}} = 35 \text{ mm}$, $L = 54 \text{ cm}$) alojado concéntricamente en el interior del horno y en el cual se introduce posteriormente el tubo de reacción.
- Tubo de reacción con el catalizador monolítico en su interior ($D_{\text{ext}} = 35 \text{ mm}$, $D_{\text{int}} = 21 \text{ mm}$, $L = 130 \text{ mm}$) con el catalizador monolítico de 20 x 20 mm alojado en su interior. Este tubo de acero inoxidable se fija por la parte inferior de sistema de reacción posibilitando el cierre hermético del sistema mediante el empleo de una serie de juntas y bridas.
- Dos termopares dispuestos a la entrada y a la salida del monolito para medir la temperatura de reacción y otros 3 termopares en contacto con las resistencias para medir la temperatura del horno.

El sistema de reacción descrito también puede utilizarse para experimentar con catalizadores granulados mediante el cambio del tubo de reacción a las dimensiones adecuadas ($D_{\text{ext}} = 17,5 \text{ mm}$, $D_{\text{int}} = 13 \text{ mm}$)

3.4.3. Sistema de análisis

Es un sistema en serie FTIR – QMS montado en un armario modelo *Tempered* de la casa RETEX. El sistema de análisis consta de 3 partes diferenciadas.

a) Sistema de toma de muestra para el analizador FTIR:

La función de esta zona es adecuar la temperatura de la muestra, pero también es útil para el control del caudal de la muestra e introducción de gases de purga. Para la obtención de la temperatura adecuada en la celda de análisis (190 °C), la muestra circula por una línea calefactora con recubrimiento metálico equipada con una resistencia para su calentamiento y un termopar tipo K que informa cuando la muestra está lista para el análisis. Durante este

proceso, no es requerida ninguna bomba, ya que, los elevados caudales son suficientes para una buena circulación.

En este sistema hay 3 válvulas principales:

- La válvula de 3 vías (V5), que permite la entrada de la muestra al analizador y es actuada por la electroválvula de 3 vías V1.
- Las electroválvulas V2 y V3 que permiten la entrada del gas de purga (N_2).

b) Analizador FTIR:

La medida de los gases se lleva a cabo con el analizador FTIR *Multigas Analyzer 2030* de la casa *MKS*. Este espectrómetro emplea un intervalo de número de onda $\lambda = 400 - 500 \text{ cm}^{-1}$ y utiliza la transformada de Fourier para el tratamiento de los datos. La fuente de radiación infrarroja es continua en un amplio intervalo y con una intensidad poco variable, siendo en este caso una fuente de tipo Globar (una varilla cilíndrica de carburo de silicio con electrodos de aluminio en los extremos y con una temperatura de trabajo de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$). Además, existe un detector fotoconductor refrigerado de telurio de mercurio y cadmio (*LN₂ - cooled MCT*).

Para determinar la transmitancia o absorbancia con un espectrómetro FTIR, se debe obtener inicialmente un *background*. Para ello, se introduce en el equipo una corriente de N_2 eliminando el agua y CO_2 que podrían interferir en el ruido. Por último, se hace la medida de la muestra y con su relación con el *background* se obtiene la transmitancia a distintas frecuencias.

c) Analizador QMS:

La técnica de espectrometría de masas que emplea este analizador (QMS, *Quadruple Mass Spectrometry*) situado aguas abajo del FTIR, se basa en la separación de núcleos atómicos de elementos químicos de la relación masa/carga. Esta técnica es útil para la detección del O_2 , H_2 y N_2 que no pueden ser detectados por el FTIR.

Estos espectrómetros constan de los siguientes componentes habitualmente:

- Sistema de toma de muestra.
- Fuente de iones.
- Analizador de masas.
- Detector.

Para que el analizador QMS proporcione datos precisos, debe generarse vacío con ayuda de bombas turbomoleculares, para que así, el ión formado en la fuente de iones no colisione en su trayecto al detector. Finalmente, estos iones son separados según su relación carga/masa y registrados en el detector con un tiempo de barrido de 2 segundos.

3.5. METODOLOGÍAS PARA LA EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES

En esta sección se especifican las condiciones de operación fijadas para realizar los diversos ensayos de reacción, así como los parámetros utilizados para evaluar el comportamiento de los catalizadores NSR, SCR y NSR – SCR.

3.5.1. Experimentos NSR y NSR – SCR

Los experimentos NSR y NSR – SCR se han llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable de flujo descendente, tal como se ha mencionado en el apartado anterior. La temperatura de operación se ha medido a través de 2 termopares situados a la entrada y a la salida del monolito. La temperatura de reacción ha sido variada de 200 °C a 425 °C y se han grabado datos cada 50 °C tomando como referencia la temperatura a la salida del soporte estructurado.

Los experimentos se realizaron alternando 2 ciclos sucesivos: un ciclo pobre o de almacenamiento de 150 s de duración y un ciclo rico o regenerativo de 20 s de duración. La composición de los gases de entrada en el ciclo de almacenamiento ha sido de 500 ppm de NO y un 6% de O₂ utilizando Ar como “carrier”, mientras que en el ciclo regenerativo se ha sustituido el O₂ por un 3% de H₂. El caudal total se ha establecido en 2874 ml/min que corresponde a una velocidad espacial de 27416,2 h⁻¹. Los gases han sido alimentados al reactor por controladores másicos y los perfiles de concentración se han grabado a través de un analizador infrarrojo a la salida. En cada experimento, se han grabado datos una vez estabilizada la temperatura deseada y alcanzado el estado estacionario en el almacenamiento de NO_x.

Para evaluar el comportamiento de los catalizadores monolíticos ha sido necesario definir varios parámetros cuyos valores se obtienen a partir de los perfiles de concentración grabados durante los ciclos de almacenamiento y regeneración de los diferentes experimentos.

En el ciclo pobre, la cantidad de NO_x almacenado se define como:

$$NO_X^{almacena} = (NO^{entra})_p - (NO_X^{sale})_p \quad (3.4)$$

Donde, $(NO^{entra})_p$ son los moles de NO alimentados a la entrada del reactor y $(NO_X^{sale})_p$ son los moles de NO y NO₂ medidos a la salida. El cálculo de ambos parámetros requiere la integración de los perfiles de concentración a la salida según las expresiones:

$$(NO^{entra})_p = F_{NO}^0 t_p \quad (3.5)$$

$$(NO_X^{sale})_p = \int_0^{t_p} F_{NO_X}(t) dt \quad (3.6)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.4) y (3.5) en (3.3) se obtiene:

$$NO_X^{almacena} = F_{NO}^0 t_p - \int_0^{t_p} F_{NO_X}(t) dt \quad (3.7)$$

Donde, F_{NO}^0 es el flujo molar constante de NO (mol/min) a la entrada del reactor, F_{NO_X} es el flujo molar de NO_x a la salida y t_p es la duración del periodo de almacenamiento (min).

La eficiencia de captura de los NO_x se conoce como capacidad de almacenamiento y se define como:

$$\text{Capacidad}_{\text{almacenamiento},\%} = \frac{F_{\text{NO}_p}^0 t_p - \int_0^{t_p} F_{\text{NO}_x}(t) dt}{F_{\text{NO}_p}^0 t_p} \times 100 \quad (3.8)$$

En el ciclo rico, la conversión de los NO_x se define como:

$$X_R = \frac{\text{NO}_X^{\text{reducidos}}}{\text{NO}_X^{\text{reducibles}}} = \frac{\left[\text{NO}_X^{\text{almacena}} + (\text{NO}^{\text{entra}})_R \right] - (\text{NO}_X^{\text{sale}})_R}{\left[\text{NO}_X^{\text{almacena}} + (\text{NO}^{\text{entra}})_R \right]} \quad (3.9)$$

Se considera que la cantidad de NO_x reducibles es la suma de los NO_x almacenados $\text{NO}_X^{\text{almacena}}$ y los NO_x que entran durante el ciclo rico $(\text{NO}^{\text{entra}})_R$, mientras que el término $(\text{NO}_X^{\text{sale}})_R$ se refiere a los NO_x a que salen durante el ciclo rico y por tanto, no se reducen. Estos términos se expresan como:

$$\text{NO}_X^{\text{almacena}} = F_{\text{NO}_p}^0 t_p - \int_0^{t_p} F_{\text{NO}_x}(t) dt \quad (3.10)$$

$$(\text{NO}^{\text{entra}})_R = F_{\text{NO}}^0 t_R \quad (3.11)$$

$$(\text{NO}_X^{\text{sale}})_R = \int_{t_p+t_R}^{t_R} F_{\text{NO}_x}(t) dt \quad (3.12)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.10), (3.11) y (3.12) en (3.9) se obtiene:

$$X_R = \frac{\left[F_{\text{NO}_p}^0 t_p - \int_0^{t_p} F_{\text{NO}_x}(t) dt + F_{\text{NO}}^0 t_R \right] - \int_{t_p+t_R}^{t_R} F_{\text{NO}_x}(t) dt}{\left[F_{\text{NO}_p}^0 t_p - \int_0^{t_p} F_{\text{NO}_x}(t) dt + F_{\text{NO}}^0 t_R \right]} \times 100 \quad (3.13)$$

Las selectividades de NH_3 y N_2O durante el ciclo regenerativo se definen como:

$$S_{\text{NH}_3} = \frac{\text{NH}_3^{\text{sale}}}{2\text{N}_2^{\text{sale}} + 2\text{N}_2\text{O}^{\text{sale}} + \text{NH}_3^{\text{sale}}} \times 100 \quad (3.14)$$

$$S_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{2\text{N}_2\text{O}^{\text{sale}}}{2\text{N}_2^{\text{sale}} + \text{NH}_3^{\text{sale}} + 2\text{N}_2\text{O}^{\text{sale}}} \times 100 \quad (3.15)$$

Una vez alcanzado el estado estacionario a la temperatura de reacción deseada, los NO_x almacenados durante el ciclo pobre y los que entran durante el ciclo rico reaccionan para formar N_2O , NH_3 y N_2 :

$$\text{NO}_x^{\text{almacena}} + (\text{NO}^{\text{entra}})_R = \text{NH}_3^{\text{sale}} + 2\text{N}_2^{\text{sale}} + 2\text{N}_2\text{O}^{\text{sale}} + (\text{NO}_x^{\text{sale}})_R \quad (3.16)$$

Sustituyendo el balance de materia (ecuación (3.15)) en las ecuaciones (3.13) y (3.14) se llega a las siguientes expresiones:

$$S_{\text{NH}_3} = \frac{\text{NH}_3^{\text{sale}}}{\left[\text{NO}_x^{\text{almacena}} + (\text{NO}^{\text{entra}})_R \right] - (\text{NO}_x^{\text{sale}})} \times 100 = \frac{\int_0^{t_p+t_R} F_{\text{NH}_3}(t) dt}{X_R \left(F_{\text{NO}}^0 t_P - \int_0^{t_p} F_{\text{NO}_x}(t) dt + F_{\text{NO}}^0 t_R \right)} \times 100 \quad (3.17)$$

$$S_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{2(\text{N}_2\text{O}^{\text{sale}})}{\left[\text{NO}_x^{\text{almacena}} + (\text{NO}^{\text{entra}})_R \right] - (\text{NO}_x^{\text{sale}})} \times 100 = \frac{2 \int_0^{t_p+t_R} F_{\text{N}_2\text{O}}(t) dt}{X_R \left(F_{\text{NO}}^0 t_P - \int_0^{t_p} F_{\text{NO}_x}(t) dt + F_{\text{NO}}^0 t_R \right)} \times 100 \quad (3.18)$$

Donde, $\int_0^{t_p+t_R} F_{\text{NH}_3}(t) dt$ y $\int_0^{t_p+t_R} F_{\text{N}_2\text{O}}(t) dt$ son los moles de NH_3 y N_2O formados durante el ciclo rico y calculados mediante la integración de los perfiles de concentración grabados con el analizador infrarrojo y $X_R \left(F_{\text{NO}}^0 t_P - \int_0^{t_p} F_{\text{NO}_x}(t) dt + F_{\text{NO}}^0 t_R \right)$ es la cantidad de moles de NO_x reducidos durante el ciclo de regeneración.

La selectividad a N_2 se obtiene por diferencia respecto a las selectividades a los demás productos de reacción:

$$S_{\text{N}_2} = 100 - S_{\text{NH}_3} - S_{\text{N}_2\text{O}} \quad (3.19)$$

3.5.2. Experimentos SCR

Los experimentos SCR se han llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable de flujo descendente que contenía 2mL (0,61 g) de catalizador granulado de cobre/zeolita, ubicado en un horno vertical de 3 zonas para conseguir una temperatura homogénea. La temperatura ha sido medida con un termopar en el centro del lecho catalítico y ha sido variada de 150 °C a 500 °C grabando datos cada 50 °C. La composición de la corriente gaseosa de alimentación ha sido de 650 ppm de NO, 650 ppm de NH_3 y un 6% de O_2 utilizando Ar como 'carrier' y los gases han sido alimentados al reactor por controladores máxicos fiando un caudal total de 2877 mL/min ($v = 86400 \text{ h}^{-1}$). Las concentraciones de NO, NO_2 , NH_3 y N_2O a la salida del reactor se han grabado en estado estacionario cada 50 °C mediante un analizador de gases infrarrojo FTIR una vez estabilizada la temperatura del lecho.

Para la evaluación de los catalizadores SCR se han definido varios parámetros cuyos valores se obtienen de los perfiles de concentración grabados durante los experimentos a diferentes temperaturas.

La conversión o la relación de reactivo convertido por reactivo alimentado tanto de NO (X_{NO_x}) como de NH₃ (X_{NH_3}) se calcula a partir de las siguientes expresiones:

$$X_{NO_x} = \frac{F_{NO_x}^{entra} - F_{NO_x}^{sale}}{F_{NO_x}^{entra}} \times 100 \quad (3.20)$$

$$X_{NH_3} = \frac{F_{NH_3}^{entra} - F_{NH_3}^{sale}}{F_{NH_3}^{entra}} \times 100 \quad (3.21)$$

las selectividades a N₂ (S_{N_2}), NO₂ (S_{NO_2}), y N₂O (S_{N_2O}) fueron calculadas como:

$$S_{N_2} = \frac{2F_{N_2}^{sale}}{F_{NH_3}^{entra} X_{NH_3} + F_{NO}^{entra} X_{NO}} \times 100 \quad (3.22)$$

$$S_{NO_2} = \frac{F_{NO_2}^{sale}}{F_{NH_3}^{entra} X_{NH_3} + F_{NO}^{entra} X_{NO}} \times 100 \quad (3.23)$$

$$S_{N_2O} = \frac{2F_{N_2O}^{sale}}{F_{NH_3}^{entra} X_{NH_3} + F_{NO}^{entra} X_{NO}} \times 100 \quad (3.24)$$

Donde F_i representa la concentración media medida a la entrada o a la salida del reactor en estado estacionario a la temperatura de reacción deseada.

4. RESULTADOS

Este capítulo está dividido en tres secciones principales. En la primera sección se ha llevado a cabo un estudio sobre la influencia del espesor de recubrimiento catalítico Pt-Ba/Al₂O₃ sobre estructuras monolíticas. Para ello, se han realizado los ensayos correspondientes de caracterización y actividad catalítica en el reactor.

Una vez determinada la carga de recubrimiento catalítica ideal, en la segunda sección, se ha realizado un estudio de la influencia del método de preparación del catalizador Cu/BETA granulado. Al igual que en la sección anterior, los catalizadores han sido caracterizados y su actividad ha sido medida en ensayos de reacción.

En la última sección, tras haber establecido la carga óptima de recubrimiento y determinado el catalizador óptimo modelo SCR, se ha analizado el efecto de la relación de cargas SCR/NSR a través de catalizadores de doble capa NSR – SCR.

4.1. INFLUENCIA DEL ESPESOR DE RECUBRIMIENTO CATALÍTICO Pt-Ba/Al₂O₃ SOBRE ESTRUCTURAS MONOLÍTICAS

Para estudiar la influencia del espesor de recubrimiento, en primer lugar, se ha realizado la caracterización del catalizador Pt-Ba/Al₂O₃ siguiendo el procedimiento de las diferentes técnicas mostradas en la sección 3.3.

Después, se han preparado 4 catalizadores monolíticos con diferente carga de recubrimiento Pt-Ba/Al₂O₃ a través de la técnica “washcoating”.

Finalmente, se ha llevado a cabo el estudio de los diferentes catalizadores monolíticos en el sistema de reacción descrito en el apartado 3.4 con el fin de determinar el espesor de recubrimiento catalítico óptimo Pt-Ba/Al₂O₃ que se empleará en los catalizadores de doble capa.

4.1.1. Caracterización del catalizador granulado Pt-Ba/Al₂O₃

En esta sección se muestran las propiedades físico – químicas más relevantes del catalizador NSR determinadas a partir de las técnicas de caracterización.

4.1.1.1. Contenido metálico

La Tabla 4.1 muestra el contenido de Pt y Ba sobre el soporte de alúmina determinado por ICP-AES. El catalizador se ha preparado con el objetivo de obtener un contenido nominal de Pt y Ba del 1,0% y 15%, respectivamente. Tal y como se muestra en la Tabla 4.1, el contenido real de Pt y Ba se sitúa ligeramente por debajo del contenido nominal. Este hecho se ha atribuido a pérdidas de los precursores metálicos que se depositan en las paredes del recipiente en el que se lleva a cabo la impregnación.

Tabla 4.1. Contenido nominal y real de Pt y Ba.

% Pt _{Nominal}	% Ba _{Nominal}	% Pt _{Real}	% Ba _{Real}
1,0	15	0,9	12,4

4.1.1.2. Área específica

Los catalizadores Pt-Ba/Al₂O₃ requieren de una elevada superficie específica para que los NO_x se difundan con facilidad a través de los poros y se almacenen en el componente de bario (BaO). La Tabla 4.2 muestra la superficie específica de la alúmina de partida junto con la superficie específica del catalizador Pt-Ba/Al₂O₃.

Tabla 4.2. Superficie específica de las muestras γ -Al₂O₃ y Pt-Ba/Al₂O₃.

Muestra	Superficie específica, m ² /g
γ -Al ₂ O ₃	186
Pt-Ba/Al ₂ O ₃	137

En la Tabla 4.2 se puede observar que la superficie específica del catalizador Pt-Ba/Al₂O₃ (137 m²/g) es significativamente menor a la observada para el soporte de alúmina (186 m²/g). Se ha comprobado que la incorporación de platino no reduce la superficie específica del soporte, ya que, la cantidad incorporada es pequeña (1%) y además se encuentra altamente disperso. Sin embargo, durante la impregnación húmeda de bario, éste se deposita física y aleatoriamente sobre la superficie del catalizador, obstruyendo y taponando los poros del soporte, resultando en una pérdida de superficie específica de 50 m²/g aproximadamente.

La Figura 4.1a muestra las isothermas de adsorción y desorción correspondientes a la alúmina que ha sido calcinada a 500 °C para estabilizarla térmicamente. Según la clasificación de isothermas de adsorción de la IUPAC, la alúmina pertenece a la familia de los sólidos mesoporosos, ya que la forma de su isoterma de adsorción es muy parecida a la isoterma de tipo IV, que ocurre cuando se adsorbe mucha cantidad de gas a presiones relativas intermedias y un llenado en multicapas. Así mismo, la histéresis que se produce debido a la condensación del nitrógeno a presiones cercanas a las de saturación, confirma que el sólido es un material mesoporoso. La Figura 4.1b muestra las isothermas de adsorción y desorción de N₂ sobre el catalizador Pt-Ba/Al₂O₃. Como era de esperar, la isoterma del catalizador Pt-Ba/Al₂O₃ también se corresponde con un material mesoporoso, y la única diferencia con respecto a la alúmina, es la menor cantidad de N₂ adsorbida para una cierta presión relativa, debido a su menor área específica.

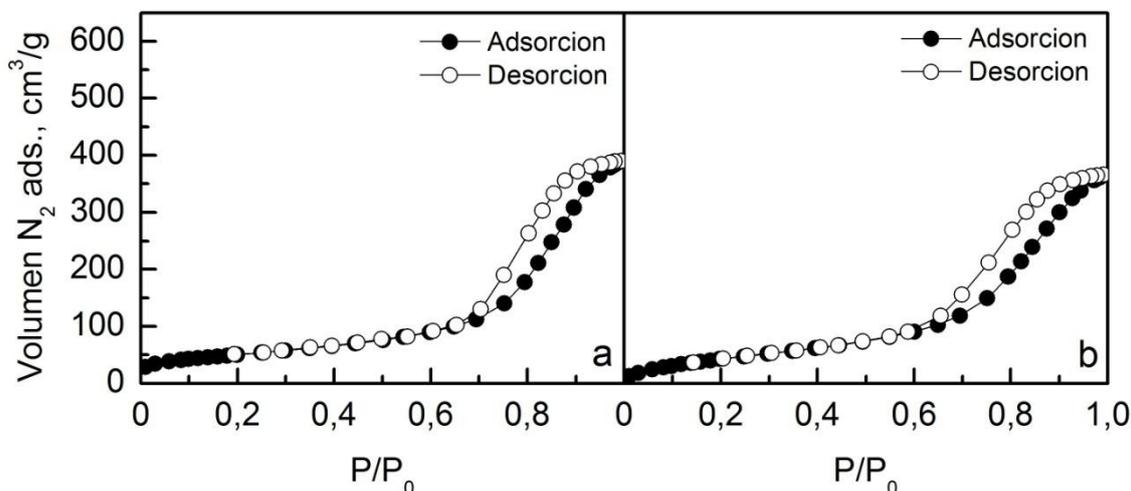


Figura 4.1. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ a 77 K sobre (a) Al₂O₃, y (b) Pt-Ba/Al₂O₃.

4.1.1.3. Reducción a temperatura programa (H_2 -TPR)

La reducción a temperatura programada se realizó para estudiar la reducibilidad de las especies de Pt presentes en el catalizador utilizando H_2 como agente reductor. Mediante este ensayo se obtuvo información sobre el tipo y cantidad de especies de Pt que se depositaron por impregnación húmeda sobre el soporte γ - Al_2O_3 . En un experimento de reducción a temperatura programada con el soporte, se comprobó que la alúmina no contiene especies reducibles, por lo que todo el consumo de H_2 de la muestra Pt/ Al_2O_3 se atribuye a las especies de Pt. Cuanto mayor sea el consumo de H_2 , mayor será la cantidad de especies de Pt presentes en el catalizador.

Los picos y los niveles de consumo de H_2 mostrados en la figura 4.2 indican la presencia de diferentes especies de Pt en el catalizador. El pico de mayor consumo de H_2 ocurre a 200 °C y corresponde a la reducción de las especies de óxido de platino según Damyanova y Bueno (2003). Estudios previos realizados (Silva y cols., 2008) sugieren que la temperatura a la que aparece este primer pico depende del porcentaje en peso de Pt, cuanto mayor es la cantidad de Pt menor es la temperatura y por tanto, el pico se desplaza hacia la izquierda. El segundo pico de menor consumo de H_2 , en cambio, aparece a 370 °C y podría ser asignado a una reducción del Pt disperso en los poros de la alúmina.

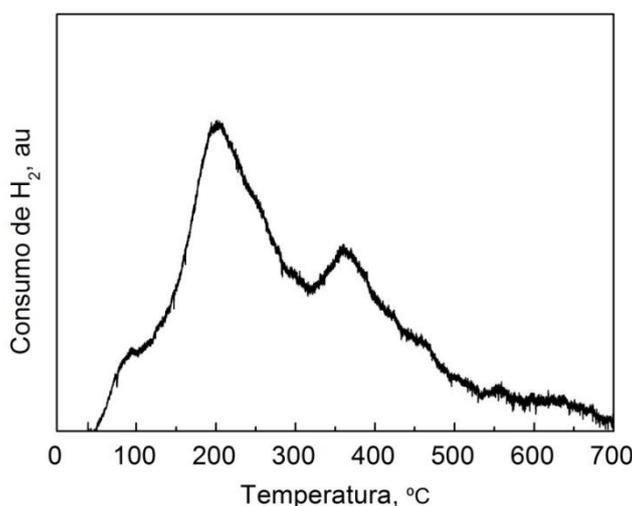


Figura 4.2. Ensayo de reducción a temperatura programada (H_2 -TPR) en el que se muestra el consumo de H_2 en función de la temperatura sobre la muestra Pt/ Al_2O_3 .

La magnitud de los dos picos de consumo de H_2 en el catalizador de Pt/ Al_2O_3 preparado por impregnación húmeda indican que las especies de óxido de platino (PtO_x) son más abundantes que las especies de Pt disperso en la alúmina tal como era de esperar aplicando ese método de preparación.

4.1.2. Preparación de los catalizadores monolíticos

Para la determinación del espesor óptimo se han preparado 4 catalizadores monolíticos NSR con diferente cantidad de catalizador mediante la técnica de “washcoating”. Se utilizaron monolitos de cordierita ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) de 20 mm de longitud y diámetro con una densidad de celda de 400 celdas/ in^2 y un espesor de pared de 150 μm que fueron recubiertos con el catalizador de Pt-Ba/ Al_2O_3 preparado previamente por impregnación húmeda. El revestimiento se ha realizado a través de varias inmersiones en la suspensión de Pt-Ba/ Al_2O_3 hasta obtener la cantidad de catalizador NSR deseada.

El tamaño de partícula influye en la adherencia del recubrimiento sobre el soporte monolítico. Estudios previos del grupo de investigación (Pereda-Ayo y cols., 2009 (a)) indican que cuanto menor es el tamaño de partícula mayor es la adherencia y más rápida es la incorporación del revestimiento. Por ello, el catalizador granulado Pt-Ba/Al₂O₃, con un tamaño de partícula inicial situado entre 300 y 500 μm, se sometió a un proceso de molienda húmeda para reducir su tamaño de partícula. Tras una hora de molienda en condiciones húmedas (60% en peso H₂O) en un molino de bolas de circonio, se obtuvo una distribución de tamaños de partícula centrada en 1 μm aproximadamente.

La concentración del sólido o el porcentaje en peso del sólido en la suspensión es una variable que también afecta notablemente al proceso de recubrimiento. Como es lógico, cuanto mayor es el porcentaje en peso de sólidos de la suspensión, la carga depositada por inmersión aumenta, y esto hace que el número de inmersiones necesarias para obtener cierta carga catalítica disminuya, con el consiguiente ahorro de tiempo. Por contrapartida, un aumento del porcentaje de sólidos conlleva un aumento exponencial en la viscosidad, dificultando la retirada del exceso de suspensión retenida en los canales del monolito cuando éste se sopla con aire comprimido y aumentando la posibilidad de obstrucción de algún canal.

Por lo tanto, se ha llegado a un compromiso y se ha elegido un porcentaje en peso de sólidos del 10% de modo que la suspensión no fuera muy viscosa y se pudiera depositar la cantidad de catalizador deseada en cada monolito.

Para lograr la carga catalítica o espesor de recubrimiento deseado se realizaron varias inmersiones de 10 s de duración en la suspensión de 10% Pt-Ba/Al₂O₃. Tras cada inmersión, los monolitos se soplaron con aire comprimido para evitar la obstrucción de canales y se secaron completamente en una estufa a 110 °C para anclar la capa de catalizador. La Figura 4.3 muestra la evolución de la carga de catalizador Pt-Ba/Al₂O₃ depositada en el monolito en función del número de inmersiones realizadas.

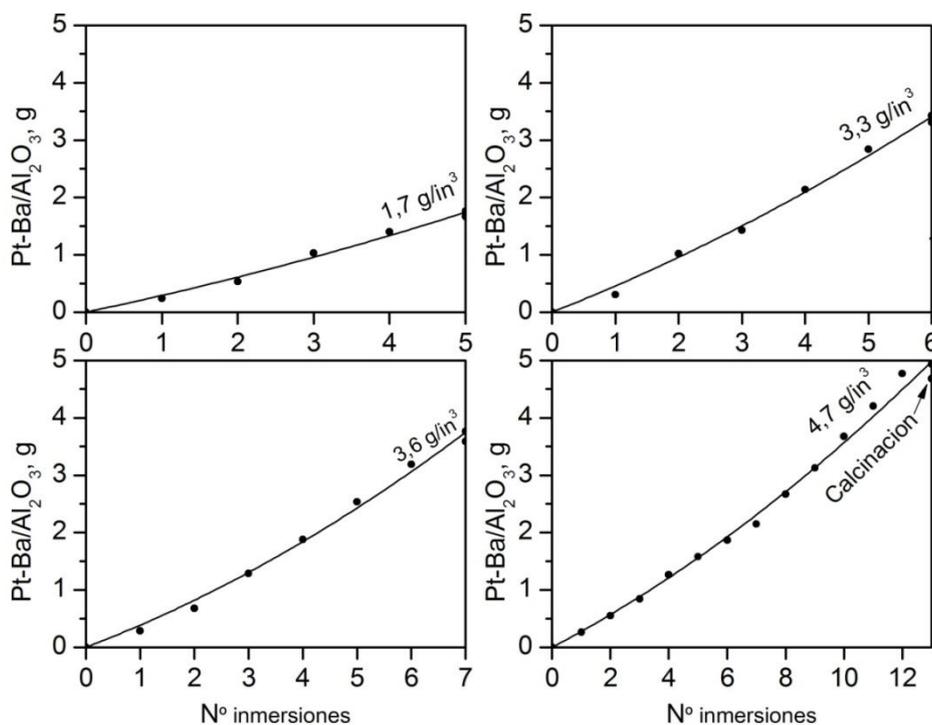


Figura 4.3. Evolución de la carga de catalizador Pt-Ba/Al₂O₃ depositada sobre los soportes estructurados durante el proceso "washcoating".

Tabla 4.3. Masa del revestimiento de los monolitos NSR preparados por “washcoating” y carga catalítica por unidad de volumen de soporte monolítico.

Monolito	Pt-Ba/Al ₂ O ₃ , g	Carga NSR, g/in ³
1	0,63	1,7
2	1,26	3,3
3	1,36	3,6
4	1,79	4,7

La adhesión del catalizador debe ser lo más firme posible para que soporte las severas condiciones de operación de los convertidores catalíticos, por eso, una vez incorporado la cantidad de recubrimiento deseada, se realizó una calcinación. Sin embargo, la calcinación implica una disminución de la superficie específica, por eso, se realizó una calcinación a una temperatura intermedia de 500 °C durante 4 h. En la Figura 4.3 se puede observar que la calcinación supuso en todos los monolitos una pérdida de masa referido al peso total de un 1% aproximadamente.

4.1.3. Actividad para el almacenamiento y reducción de NO_x

Los catalizadores monolíticos NSR con diferente carga catalítica fueron evaluados en la reacción de almacenamiento y reducción de NO_x. La Figura 4.4 muestra la evolución de la concentración de los compuestos nitrogenados (NO_x, NH₃ y N₂O) durante 2 ciclos de almacenamiento y regeneración consecutivos a una temperatura de 275 °C para los diferentes catalizadores monolíticos NSR preparados.

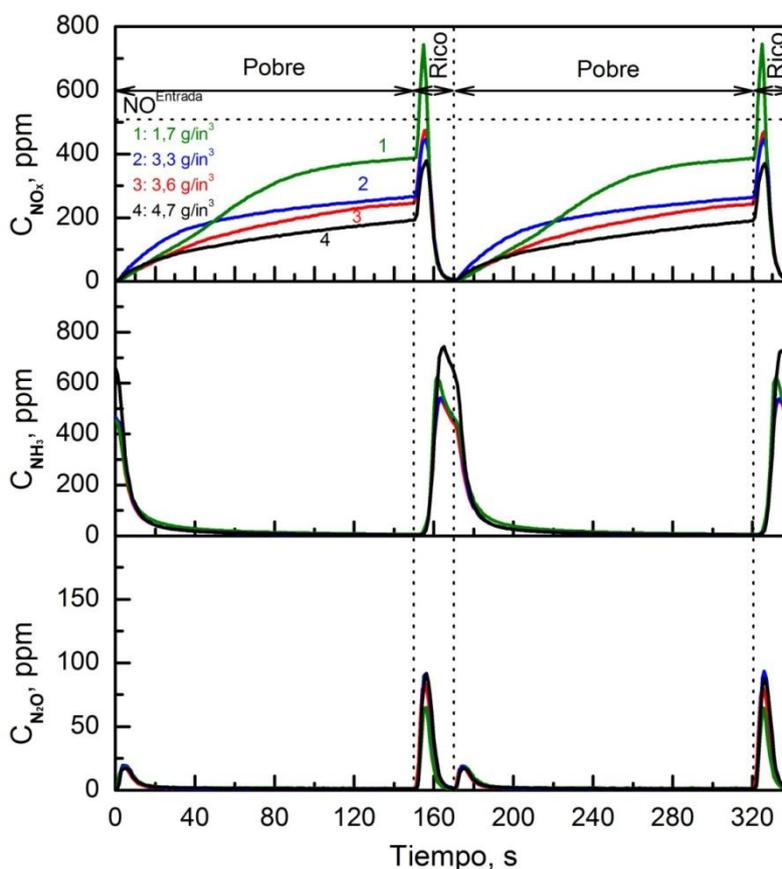


Figura 4.4. Evolución de la concentración de NO_x, NH₃ y N₂O a la salida del reactor a 275 °C y diferente carga de catalizador Pt-Ba/Al₂O₃.

Cualitativamente la evolución de la concentración de NO_x a la salida del reactor es similar para todos los catalizadores, de acuerdo con la dinámica de almacenamiento y reducción. Durante los primeros segundos del ciclo pobre, la concentración de NO_x a la salida es prácticamente nula, lo que indica que los catalizadores adsorben la totalidad del NO alimentado al reactor. A medida que transcurre el tiempo, los centros de adsorción de bario se saturan progresivamente y por tanto, la concentración de NO_x a la salida del reactor aumenta. Aun así, se puede observar que ninguno de los catalizadores alcanza una saturación completa, es decir, la concentración de salida de NO_x siempre es menor a la concentración de NO alimentada al reactor.

Se conoce que la oxidación de NO a NO_2 es una etapa previa en el mecanismo de almacenamiento de NO_x (Pereda-Ayo y cols., 2011).



Algunos autores sugieren (Forzatti y cols., 2010 (b)) que el NO_2 formado por la oxidación de NO en los centros de Pt se adsorbe en el componente de bario formando simultáneamente especies nitrito y nitrato. Después las especies nitrito son oxidadas fácilmente a nitratos por el NO_2 gaseoso según el mecanismo de desproporciónación:



De esa forma, al final de la fase de adsorción, solo las especies nitrato (NO_3^-) están presentes en la superficie del catalizador en forma iónica o bidentada (Roy, Hegde y Madras, 2009). A este camino de reacción se le conoce como “ruta nitrato”.

Sin embargo, a temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$, el catalizador NSR también es capaz de almacenar NO_x , por eso, otros autores (Clayton y cols., 2009) sugieren la existencia de un segundo mecanismo que no implica la oxidación de NO a NO_2 . A través de este mecanismo de reacción, el NO es directamente adsorbido en presencia de O_2 para formar nitritos. Los nitritos formados son después progresivamente oxidados por el NO_2 a nitratos que son las especies predominantes en ambas rutas. Para la oxidación del NO a nitritos se precisa la presencia de especies de Ba vecinas a centros de Pt o parejas de Pt-Ba . Este camino de reacción es conocido como “ruta nitrito”.

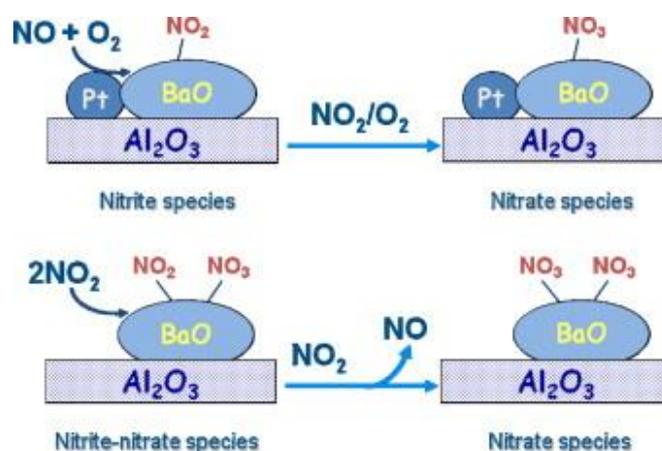


Figura 4.5. Mecanismos de almacenamiento de NO_x en un catalizador NSR.

A partir de los perfiles de concentración mostrados en la Figura 4.4, es posible calcular la capacidad de almacenamiento de los catalizadores utilizando la metodología descrita en el apartado experimental (sección 3.5). La actividad de los catalizadores monolíticos NSR fue evaluada a diferentes temperaturas, 200, 275, 350 y 425 °C y a partir de perfiles similares a los mostrados en la Figura 4.4, se ha calculado la capacidad de almacenamiento de NO_x de los catalizadores con diferente carga catalítica en función de la temperatura de operación.

Como se puede observar en la Figura 4.6, la capacidad de almacenamiento aumenta con la masa de revestimiento en todo el rango de temperatura. La mayor capacidad de almacenamiento de NO_x se debe básicamente a un mayor contenido de especies de bario (BaO) que son las encargadas de almacenar los óxidos de nitrógeno en forma de nitratos y nitritos y en un mayor contenido de platino cuya interacción con el bario es importante para el almacenamiento (Pereda-Ayo y cols., 2009 (b)).

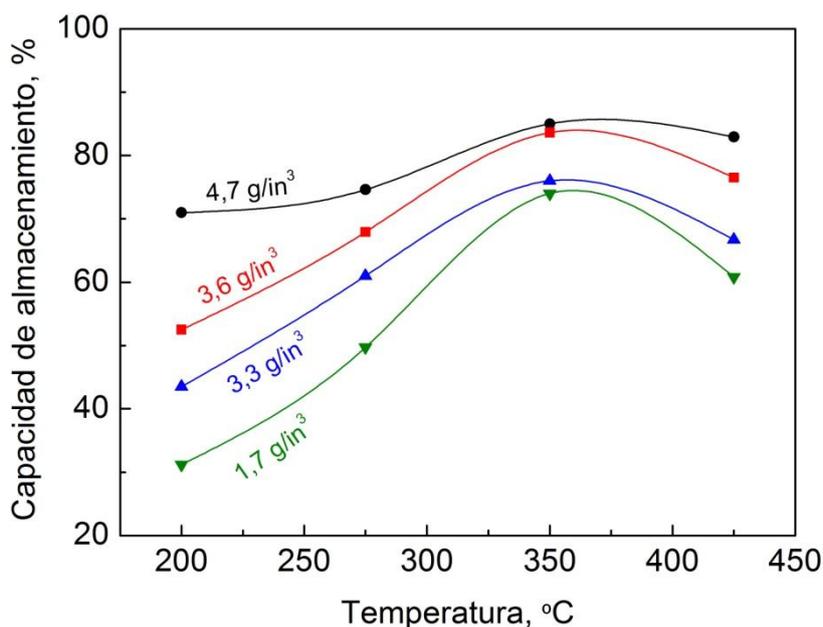


Figura 4.6. Influencia de la temperatura y la carga de catalizador Pt-Ba/ Al_2O_3 en la capacidad de almacenamiento.

Es destacable observar que la diferencia de capacidad de almacenamiento no es la misma para todas las temperaturas. A bajas temperaturas (200 °C), el catalizador con menor carga catalítica (1,7 g/in³) obtiene una capacidad de almacenamiento de NO_x del 31% mientras que el catalizador con mayor carga (4,7 g/in³) 71%. Sin embargo, la diferencia de capacidad de almacenamiento a 350 °C se ve reducida, situándose en 74% y 85% para los monolitos con baja y alta carga catalítica, respectivamente. A bajas temperaturas, la oxidación de NO a NO_2 es lenta y por tanto los NO_x son almacenados únicamente por la “ruta nitritos” mientras que la “ruta nitratos” es despreciable. En estas condiciones, la cinética de almacenamiento es lenta y por tanto es la controlante del proceso de adsorción y se puede asumir que la concentración de NO_x en todo el espesor del revestimiento es constante (Figura 4.7). De esta forma, un aumento de la cantidad de revestimiento catalítico aumenta considerablemente la capacidad de almacenamiento.

Un aumento de la temperatura implica una mayor conversión de NO a NO_2 , lo que activa el mecanismo de adsorción de NO_x por la “ruta nitrato”. Este hecho aumenta la cinética de adsorción de NO_x y hace que el proceso comience a estar controlado por la etapa de difusión

de los reactivos en el recubrimiento catalítico (Joshi y cols., 2010). Así, la diferencia observada en la capacidad de almacenamiento de NO_x entre catalizadores con diferente carga catalítica disminuye, tal y como se ha observado en la Figura 4.6. Un aumento de la temperatura por encima de $350\text{ }^\circ\text{C}$ hace que la reacción de oxidación de NO a NO_2 esté limitada termodinámicamente y la estabilidad de los nitratos almacenados disminuya (Pereda-Ayo y cols., 2011). En estas condiciones, la cinética de adsorción vuelve a ser la controlante del proceso y por tanto, la capacidad de almacenamiento de NO_x observada para los diferentes monolitos con diferentes cargas vuelve a aumentar.

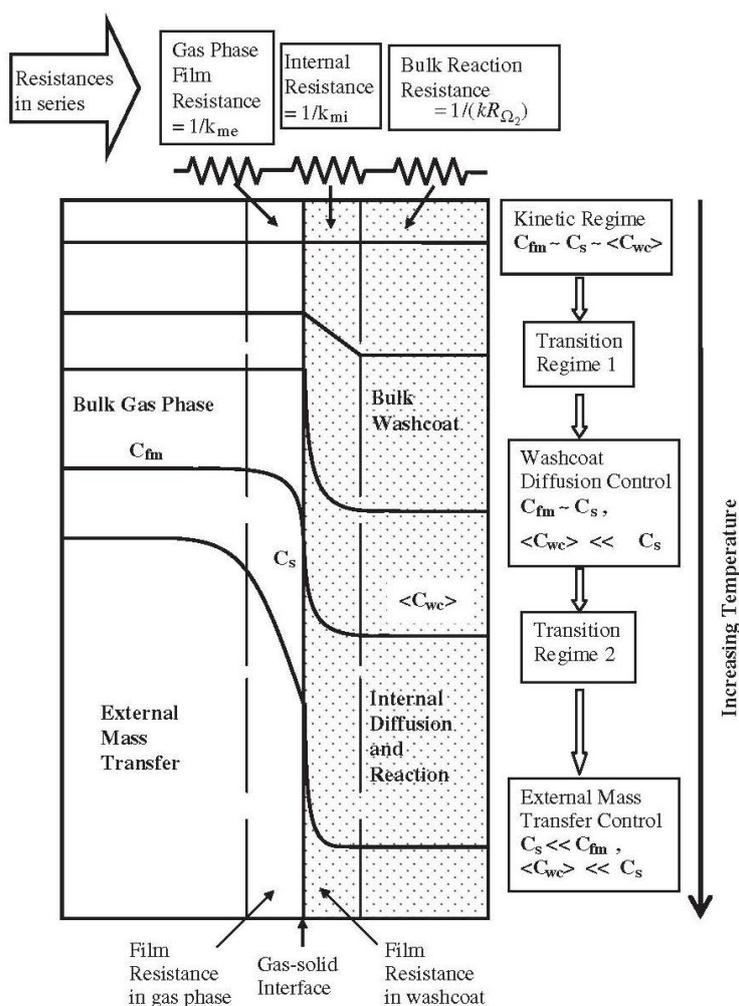
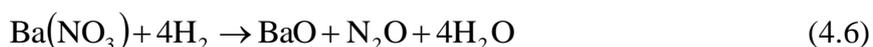
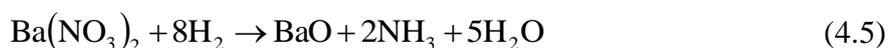
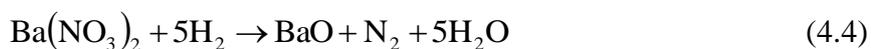


Figura 4.7. Transferencia de masa gas – sólido en un monolito en función del régimen controlante.

Tras el ciclo de almacenamiento de 150 s, se inicia el ciclo pobre de 20 s donde el 6% de O_2 se sustituye por un 3% de H_2 . Durante este ciclo, las especies nitrogenadas que se han formado durante la fase de almacenamiento reaccionan con H_2 para dar N_2 , NH_3 y N_2O según las reacciones:



A partir de los perfiles de concentración de NH_3 y N_2O , y siguiendo la metodología detallada en la sección experimental, se ha calculado la selectividad hacia NH_3 y N_2O , mientras que la selectividad a N_2 se ha calculado por balance. La Figura 4.8 muestra la evolución de las selectividades de los productos nitrogenados en función de la temperatura.

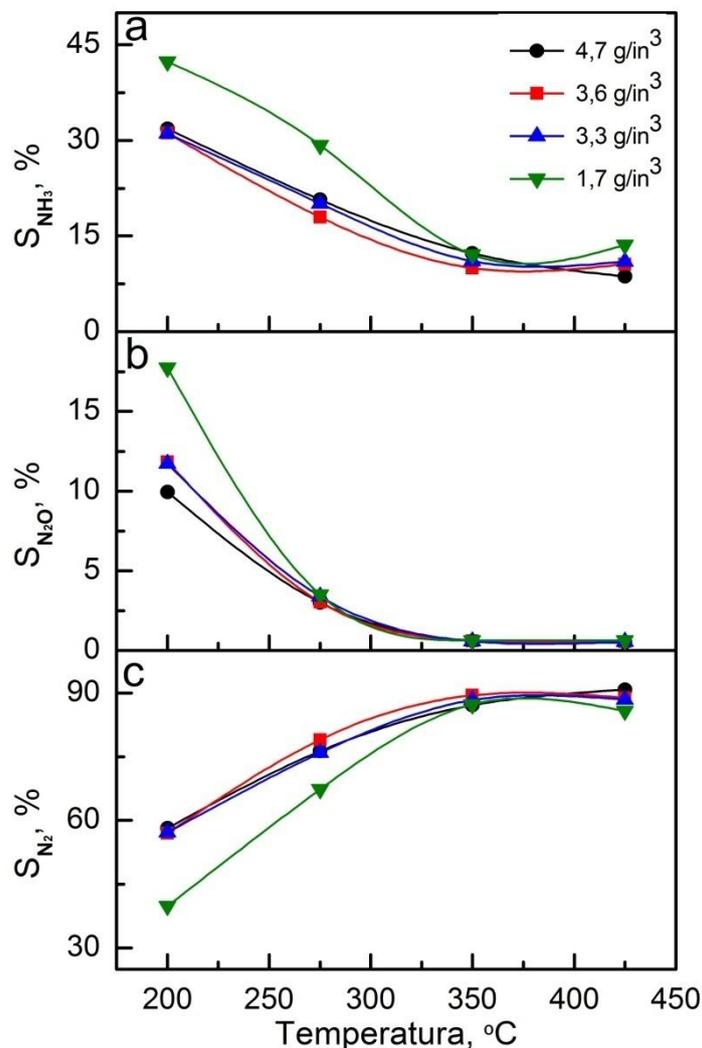


Figura 4.8. Influencia de la temperatura y de la carga de catalizador Pt-Ba/ Al_2O_3 en las selectividades a (a) NH_3 , (b) N_2O y (c) N_2 .

La disminución de formación de NH_3 observada al aumentar la temperatura (Figura 4.8a) coincide con los resultados de otros autores (Forzatti y Lietti, 2010) cuyos estudios confirman que el amoníaco es un componente activo en la reducción de los nitratos almacenados y muy selectivo a N_2 . El consumo de NH_3 comienza a partir de 130 °C según la reacción:



El hecho de que los nitratos almacenados en los óxidos de bario sean fácilmente reducibles con H_2 formando NH_3 a bajas temperaturas y que el NH_3 sea activo en la reducción de nitratos almacenados con una selectividad completa a N_2 a elevadas temperaturas, indica que la formación de N_2 ocurre a través de 2 etapas de reacción sucesivas tal como se representa en la Figura 4.9. La formación rápida de NH_3 por reducción con H_2 de los nitratos almacenados aguas arriba del catalizador ocurre en primer lugar, ecuación (4.5), seguido de la formación

más lenta de N_2 debido a la reacción de los nitratos almacenados aguas abajo con el amoníaco, ecuación (4.7). Según este mecanismo, el NH_3 es producido y consumido a lo largo del catalizador actúa como un agente reductor intermedio (ver Figura 4.9).

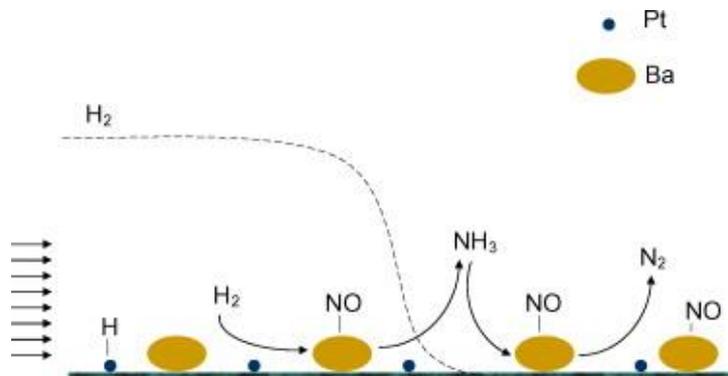


Figura 4.9 Formación de N_2 a través de dos etapas de reacción sucesivas.

En las Figuras 4.8b, c y d se muestran las selectividades de NH_3 , N_2O y N_2 respectivamente a diferente temperatura y carga de Pt-Ba/ Al_2O_3 . Se puede observar como el valor de la selectividad de NH_3 disminuye con la masa de revestimiento para algunas temperaturas. Concretamente, el monolito 1 de menor carga de Pt-Ba/ Al_2O_3 ($1,7 \text{ g/in}^3$) es el único cuyo valor de selectividad de NH_3 es notablemente superior a bajas temperaturas ($T = 200 - 275 \text{ }^\circ\text{C}$). Esa diferencia de selectividad de NH_3 respecto a los demás monolitos se debe a una menor cantidad de parejas Pt-Ba. A $T = 200^\circ\text{C}$, el NH_3 producido aguas arriba del monolito de menor carga de Pt-Ba/ Al_2O_3 tiene menor posibilidad de encontrarse con parejas Pt-Ba aguas abajo y por tanto, se convierte menos NH_3 indeseado a N_2 . Al aumentar la temperatura, en cambio, la velocidad de reacción para formar N_2 , ecuación (4.7), se incrementa volviéndose mayor que la velocidad de alimentación de H_2 y por tanto, se convierte mayor cantidad de amoníaco dando lugar a valores de selectividad parecidos (Clayton y cols., 2008).

Tras realizar el análisis de los resultados obtenidos se lleva a cabo la determinación de la carga óptima de Pt-Ba/ Al_2O_3 para los catalizadores monolíticos. Teniendo en cuenta que la capacidad de almacenamiento aumenta con la cantidad de carga y que no hay diferencias significativas en cuanto a la selectividad a N_2 para los 3 monolitos de mayor carga en todo el rango de temperaturas, la carga óptima se ha fijado en $4,71 \text{ g/in}^3$, es decir, el monolito 4 es el óptimo. Por tanto, la carga total para la preparación de los monolitos de doble capa NSR-SCR se fija en $4,71 \text{ g/in}^3$.

4.2. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR Cu-BETA GRANULADO EN LA ACTIVIDAD SCR

Para estudiar la influencia del método de preparación, en primer lugar, se ha realizado la caracterización de los catalizadores granulados de Cu/BETA preparados a partir de los procedimientos descritos en la sección 3.2.2.1., con el fin de saber el contenido e identificar el tipo de especies de cobre en el catalizador.

Una vez caracterizados los catalizadores, se ha llevado a cabo el estudio del comportamiento de los distintos catalizadores en el sistema de reacción descrito en el apartado 3.4 para determinar el catalizador Cu/BETA de mayor actividad SCR que se incorporará sobre el catalizador modelo NSR en la preparación de los catalizadores de doble capa NSR-SCR.

4.2.1. Caracterización de los catalizadores Cu-BETA

En esta sección se muestran los resultados de caracterización de los catalizadores preparados a partir de 4 procedimientos de intercambio iónico. El objetivo de esta caracterización ha sido determinar las propiedades físico – químicas más relevantes, tales como, el contenido real de la fase activa, la reducibilidad de las diferentes especies presentes en el catalizador o las propiedades texturales (área específica).

4.2.1.1. Contenido metálico

Los catalizadores Cu-BETA se disgregaron siguiendo el protocolo descrito en el apartado experimental para medir el contenido real de Cu incorporado al soporte zeolítico (Tabla 4.4).

Tabla 4.4. Contenido de Cu de los cuatro catalizadores Cu-BETA.

Catalizador	[%Cu]_{Real}
NH ₄ /H/Cu	3,0
NH ₄ /Cu	2,9
NH ₄ /Na/Cu	3,3
NH ₄ /H/Na/Cu	3,1

La Tabla 4.4 muestra el contenido de cobre obtenido siguiendo los 4 métodos de preparación. Se puede observar que independientemente del método de preparación utilizado el contenido de Cu es similar para todos los catalizadores, situándose en torno al 3%.

4.2.1.2. Área específica

Una elevada superficie específica y dispersión metálica se consideran parámetros fundamentales para que el catalizador de SCR sea activo y eficiente. Para determinar las propiedades texturales de los diferentes catalizadores preparados a partir de diferentes métodos y determinar que método de incorporación es el más adecuado, se realizaron ensayos de fisisorción según el método BET.

En la Figura 4.10a y b se muestran la isotermas de fisisorción de las zeolitas amónica (NH₄⁺-BETA) y protónica (H⁺-BETA) utilizadas como soporte de los catalizadores SCR con una relación Si/Al = 12,5.

Según la clasificación de isotermas de adsorción de la IUPAC la zeolita BETA pertenece a la familia de los sólidos microporosos, ya que, la forma de su isoterma de adsorción es muy parecida a la isoterma de tipo I que ocurre cuando se adsorbe mucha cantidad de gas a bajas presiones relativas. La histéresis que se produce debido a la condensación del nitrógeno a presiones cercanas a las de saturación durante la adsorción indica cierto grado de mesoporosidad del soporte.

Su superficie BET, tal como se puede observar en la Tabla 4.5, es muy elevada y le concede una gran capacidad de adsorción de gases y la posibilidad de obtener una elevada dispersión de las especies activas en el catalizador. La superficie específica de la zeolita amónica es ligeramente superior a la protónica. Es posible que la menor superficie específica de la zeolita protónica (H⁺-BETA) indique que su estructura porosa haya sufrido algún cambio durante la calcinación que se realiza para su conversión en protónica desde amónica.

En las Figuras 4.10c, d e y f se muestran las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los diferentes catalizadores de Cu/BETA. Las cuatro isothermas de adsorción tienen forma similar a la isoterma tipo I de la clasificación de isothermas de adsorción según el criterio de la IUPAC y se consideran sólidos microporosos.

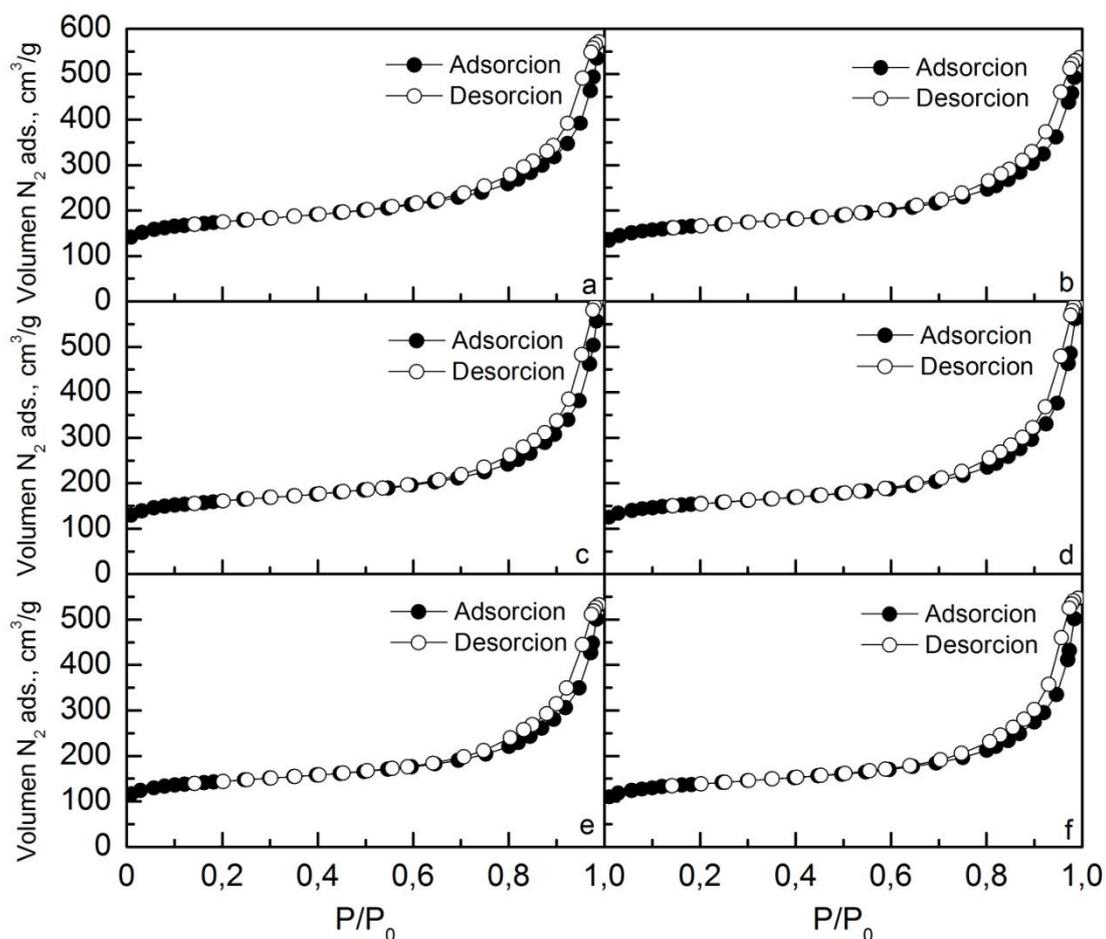


Figura 4.10. Isothermas de fisisorción de (a) NH_4 -BETA, (b) H-BETA, (c) $\text{NH}_4/\text{H}/\text{Cu}$, (d) NH_4/Cu , (e) $\text{NH}_4/\text{Na}/\text{Cu}$ y (f) $\text{NH}_4/\text{H}/\text{Na}/\text{Cu}$

La incorporación de cobre al soporte de la zeolita afecta notablemente a la superficie específica de la zeolita. Teniendo en cuenta que todos los catalizadores contienen una carga similar de metal, las diferencias observadas en el área específica se deberán a la forma en la que las especies de cobre se depositan sobre la estructura zeolítica.

Tabla 4.5. Superficie específica de las muestras de zeolita.

Muestra	Superficie específica, m^2/g
NH_4^+ -BETA	599
H^+ -BETA	569
NH_4/Cu	550
$\text{NH}_4/\text{H}/\text{Cu}$	530
$\text{NH}_4/\text{H}/\text{Na}/\text{Cu}$	493
$\text{NH}_4/\text{Na}/\text{Cu}$	475

Se puede observar que las zeolitas preparadas sin intercambio iónico intermedio de Na muestran una mayor superficie específica, y entre éstas, la muestra preparada por intercambio iónico directamente desde la zeolita amónica, NH₄/Cu es la que mayor superficie específica muestra, 550 m²/g. La disminución del área específica de los catalizadores se relaciona con la presencia de agregados de cobre que bloquean los poros disminuyendo la capacidad de adsorción y por tanto, su superficie específica.

4.2.1.3. Reducción a temperatura programada (H₂-TPR).

Para estudiar el tipo o la naturaleza y cantidad de las especies de cobre presentes en los catalizadores de Cu/BETA preparados siguiendo 4 métodos diferentes de intercambio iónico, se realizó una reducción a temperatura programada con hidrógeno. La estructura de la zeolita no presenta iones reducibles, por lo que la cantidad de hidrogeno consumida por la muestra del catalizador se atribuye a la reducción de los cationes de cobre. Cuanto más hidrogeno consuma la muestra mayor será la cantidad de cobre que se ha incorporado al catalizador.

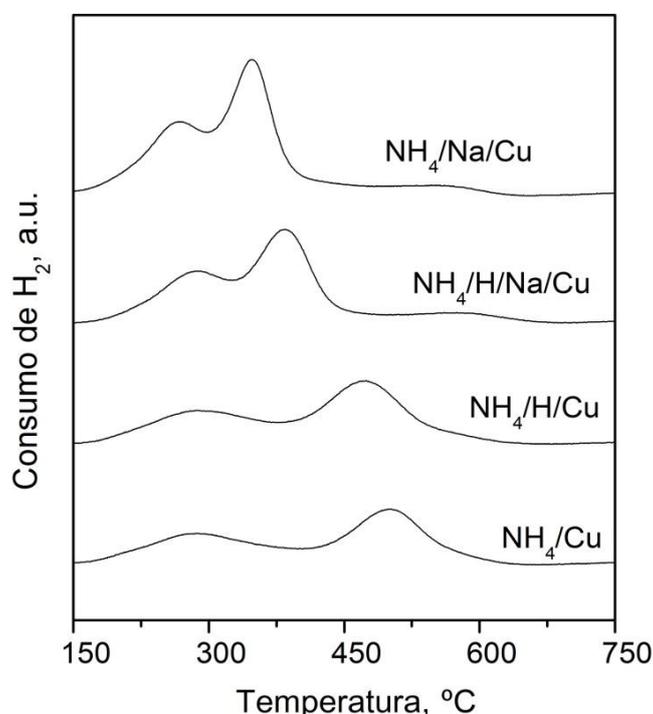


Figura 4.11. Perfiles de H₂-TPR de los catalizadores Cu/BETA preparados a través de 4 métodos diferentes.

Estudios previos realizados por Pereda-Ayo y cols. (2014) afirman que las especies de cobre presentes en el catalizador de zeolita son el CuO en forma de aglomerados y los iones intercambiados Cu (II) y Cu (I), estando esta última especie en mucha menos proporción. Las reacciones de reducción de las diversas especies son las siguientes:



Los picos de consumo de hidrogeno que se pueden observar en la Figura 4.11 indican la presencia de especies de cobre con diferente reducibilidad e identifican la temperatura a la que el consumo de hidrogeno es máximo. El máximo que aparece a una temperatura entorno a 270 – 290 °C en las 4 muestras de catalizadores de zeolita corresponde a las especies de CuO que son más fácilmente reducibles que los iones Cu (II) intercambiados debido a que no están unidas por un enlace químico sino que están adheridas físicamente (Zhou y cols., 2004)

Los máximos que aparecen a mayores temperaturas, en cambio, corresponden a los iones Cu (II) que requieren mayor temperatura que los cristales de CuO. El hecho de que la reducción de las especies Cu (II) ocurra a diferentes temperaturas significa que la red cristalina de la zeolita contiene diferentes centros estructurales. Los picos con el máximo a una temperatura entorno a 350 – 385 °C corresponden a las especies Cu (II) intercambiadas en coordinaciones tetraédricas que son más fácilmente reducibles, mientras que los máximos a una temperatura entorno a 470 – 500 °C corresponden a la reducción de las especies Cu (II) intercambiadas en coordinación octaédrica que están más fuertemente unidas a la zeolita.

Las especies de Cu mayoritarias en las muestras que han sido preparadas por intercambio iónico con Na⁺ y posterior intercambio iónico con Cu²⁺ (NH₄/Na/Cu y NH₄/H/Na/Cu) son aglomerados de Cu e iones Cu(II) intercambiados en posiciones tetraédricas. Por el contrario, las especies de cobre mayoritarias en las muestras que han sido preparadas sin intercambio iónico intermedio con Na⁺ (NH₄/Cu y NH₄/H/Cu) son aglomerados de cobre e iones Cu(II) intercambiados en posiciones octaédricas.

4.2.1.4. Difracción de rayos X

La figura 4.12 muestra los difractogramas de rayos X Correspondientes a las 4 muestras de Cu/BETA. Los picos de difracción corresponden a los picos característicos de la zeolita BETA y no se ha detectado ningún pico de difracción atribuible a la presencia de Cu en estado metálico (Cu⁰) u oxidado (CuO). Por lo tanto, se puede deducir que el cobre se encuentra bien disperso sobre la matriz cristalina de la zeolita.

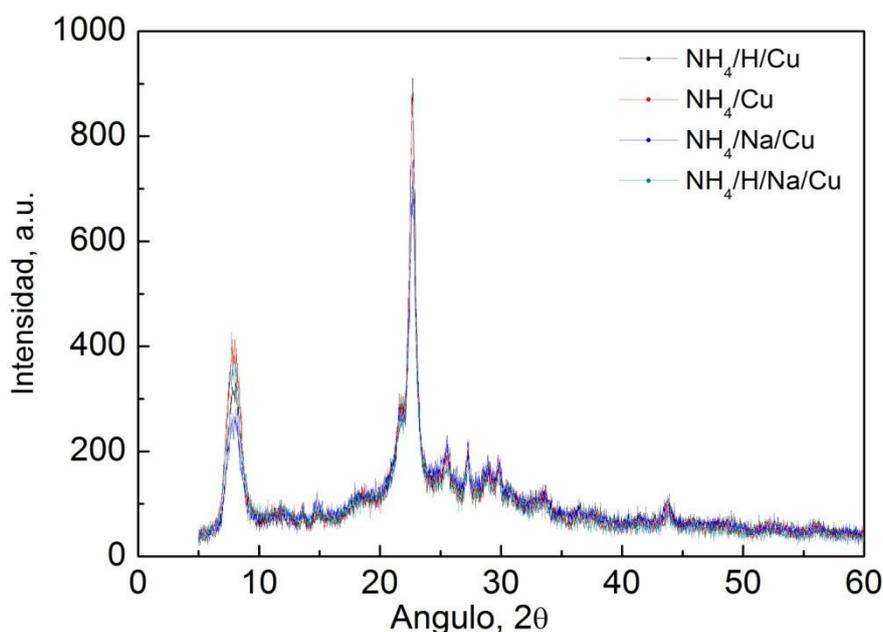


Figura 4.12. Difractogramas de rayos X de las 4 muestras de Cu/BETA.

4.2.2. Actividad SCR

El comportamiento particular de los catalizadores y su actividad depende de la naturaleza de la zeolita, el contenido en cobre y el método de incorporación del metal. Para la preparación de los 4 catalizadores se emplearon 2 métodos de intercambio iónico partiendo de dos tipos de zeolitas (H^+ -BETA y NH_4^+ -BETA) y obteniendo diferente proporción de especies de cobre en cada catalizador, tal y como se ha observado en los experimentos de H_2 -TPR.

El comportamiento de los catalizadores de Cu/BETA obtenido es cualitativamente similar al logrado previamente por De La Torre y cols. (2012). Un aumento de la temperatura favorece la conversión del NO_x promoviendo la reacción NH_3 - NO_x hasta llegar a un máximo a temperaturas intermedias. La conversión después decrece, porque a temperaturas altas, predomina la oxidación de NH_3 con O_2 . La conversión de NH_3 también aumenta con la temperatura y a partir de cierto punto se mantiene en el 100% debido a la oxidación del NH_3 . La temperatura mínima a la que la conversión de amoníaco es prácticamente del 100% y coincide con la temperatura a la que la conversión de NO_x es máxima. Independientemente del catalizador, el N_2 es el producto principal (una selectividad mayor al 80% en todo el rango de temperaturas) y se detectan pequeñas cantidades de N_2O y NO_2 .

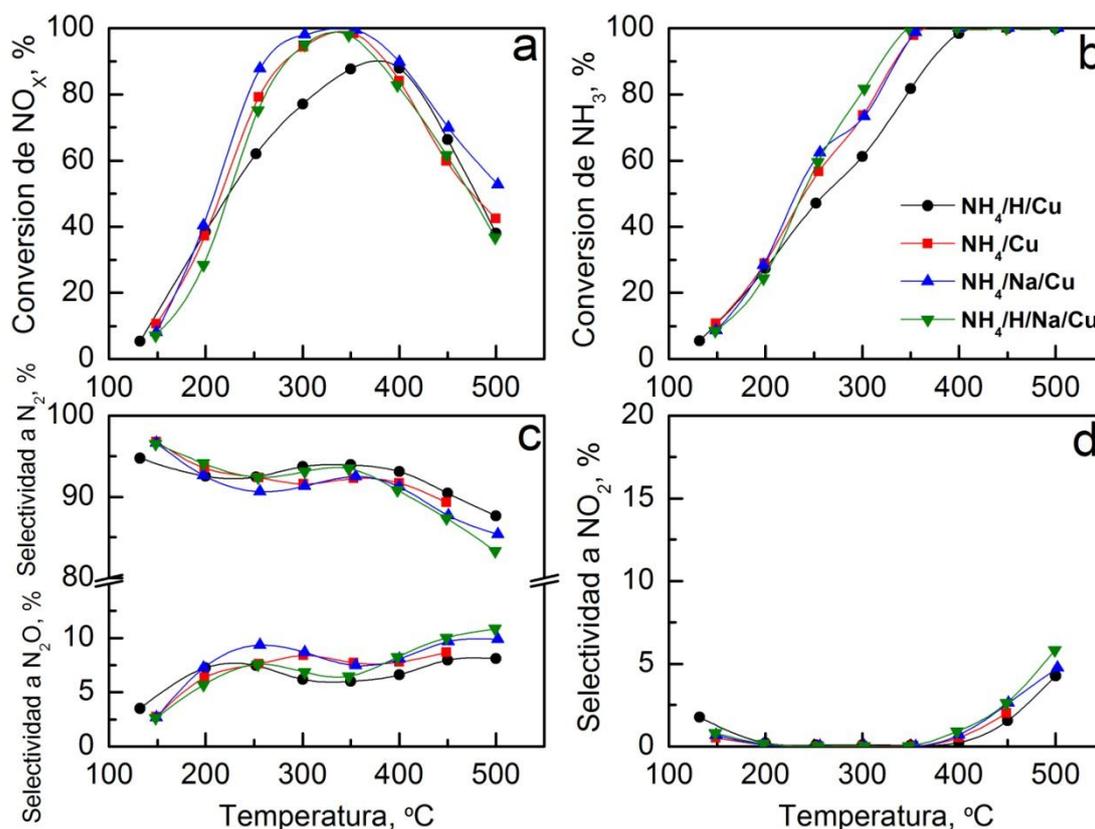


Figura 4.13. Conversiones de (a) NO_x (b) NH_3 y selectividades a (c) N_2 , N_2O y (d) NO_2 para los 4 catalizadores Cu/BETA sintetizados.

Las Figuras 4.13a y b muestran las conversiones de NO_x y NH_3 en función de la temperatura. Los catalizadores que se preparan según los métodos 2,3 y 4 alcanzan unas conversiones máximas prácticamente del 100% a una temperatura aproximada de 350 °C, mientras que el catalizador que se prepara según el método 1 alcanza una conversión máxima menor del 90% a una temperatura aproximada de 400 °C (ver Figura 4.13a). El catalizador $NH_4/Na/Cu$ obtiene la ventana de operación para un grado de conversión superior al 70% más amplia

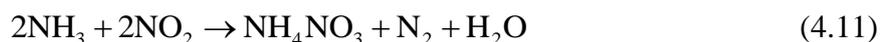
(222,5 °C) mientras que el catalizador NH₄/H/Cu obtiene la ventana de operación más estrecha (167,5 °C) (ver Tabla 4.6). Todo ello indica que cuanto mayor es dispersión de cobre mayor es la actividad del catalizador teniendo en cuenta que los catalizadores pueden tener un contenido de cobre máximo del 4%.

Tabla 4.6. Ventanas de operación para un grado de conversión superior al 70% de los catalizadores de Cu/BETA preparados a través de 4 métodos diferentes.

Muestra	[%Cu]_{REAL}	Ventana de operación para X_{NO} > 70%	
NH ₄ /Cu	2,89	242,5 - 430 °C	187,5
NH ₄ /H/Cu	3,01	275 - 442,5 °C	167,5
NH ₄ /H/Na/Cu	3,09	247,5 - 430 °C	182,5
NH ₄ /Na/Cu	3,35	230 - 452,5 °C	222,5

Tal como ya se ha mencionado, la conversión de NO_x aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo y después decrece debido a la oxidación del NH₃ con O₂. La oxidación del NH₃ comienza a partir de 200 °C y predomina aproximadamente a partir de los 400 °C posibilitando una conversión prácticamente del 100% del amoníaco (ver figura 4.13b). La reacción de oxidación ocurre en los agregados de cobre o especies de CuO donde un Cu(II) se une a un átomo de Al y su carga se compensa con un grupo hidroxilo (OH⁻) (Mihai y cols., 2014). Por eso, la conversión de amoníaco en los catalizadores con mayor contenido en especies CuO a temperaturas intermedias es mayor que en los catalizadores de menor cantidad de agregados de cobre (ver Figura 4.13b).

La Figura 4.13d muestra la selectividad a N₂O a diferentes temperaturas. La selectividad a N₂O aumenta a temperaturas bajas, luego disminuye a temperaturas intermedias y vuelve a aumentar a temperaturas elevadas. A partir de 200°C las especies de NO₃⁻ que no son desorbidas de la superficie del catalizador reaccionan con amoníaco formando nitrato amónico que se descompone y conduce a la producción de N₂O según las reacciones estudiadas por Colombo y cols. (2010):



A estas temperaturas la formación de nitrato amónico y descomposición a N₂O ocurre en las especies de CuO o agregados de cobre. A temperaturas intermedias (250 °C < T < 400°C), sin embargo, el nitrato amónico es inestable, lo cual explica un descenso en la selectividad y en la concentración de N₂O a la salida. Finalmente, a temperaturas elevadas (T > 400°C), la mayor selectividad a N₂O está asociada a su formación en otros tipos de centros o a la oxidación del amoníaco según la reacción:



La Figura 4.13e muestra la selectividad a NO₂ de los catalizadores de Cu/BETA que se forma debido a la oxidación del NO con O₂. La oxidación del NO aumenta con la temperatura y tal como sucede con la oxidación del NH₃ los agregados de cobre desempeñan un papel fundamental. La velocidad de la reacción de oxidación aumenta al aumentar el contenido en

especies CuO y por tanto la selectividad a NO₂ es mayor para los catalizadores NH₄/H/Na/Cu y NH₄/Na/Cu que para los catalizadores NH₄/Cu y NH₄/H/Cu.

Una vez comparados los resultados obtenidos, se lleva a cabo la determinación del mejor método de preparación por intercambio iónico. Mediante la aplicación del método 3 (con Na⁺ desde amónica) se obtiene la mayor carga de Cu (3,4%). Esta mayor carga supone mayor contenido en especies CuO que son más propensos a oxidar el NH₃ y N₂O, por tanto, la selectividad a N₂ que se obtiene por balance es ligeramente menor en todo el rango de temperaturas. La conversión de NO, en cambio, es mayor en una ventana de operación más amplia (222,5) debido a mayor contenido de las 3 especies de cobre. Una mayor ventana de operación, en este caso, juega un papel más importante que mayores selectividades a N₂, por eso, el catalizador en polvo NH₄/Na/Cu es considerado el catalizador SCR óptimo.

4.3. CATALIZADORES MONOLÍTICOS DE DOBLE CAPA NSR-SCR

Una vez determinada la carga de recubrimiento óptima de Pt-Ba/Al₂O₃ y seleccionado el catalizador Cu/BETA de mayor actividad SCR, en primer lugar, se ha procedido a la elaboración de los catalizadores monolíticos de doble capa NSR – SCR variando la relación de capas NSR y SCR según la técnica “washcoating”.

Finalmente, se han llevado a cabo ensayos de reacción a diferentes temperaturas en sistemas de doble capa SCR/NSR con el fin de determinar la relación óptima SCR/NSR y analizar su comportamiento en la eficiencia de eliminación de los NO_x.

4.3.1. Preparación de los catalizadores NSR-SCR

Para preparar los catalizadores de doble capa NSR-SCR se ha partido de la carga catalítica de 4,71 g/in³ (1,79 g de revestimiento), ya que es el monolito que mejores resultados ha mostrado para la reacción de almacenamiento y reducción de NO_x. A partir de esta carga, se han preparado diferentes catalizadores sustituyendo parte de la carga catalítica NSR por SCR, manteniendo constante la carga total (NSR+SCR). El catalizador seleccionado para el recubrimiento SCR ha sido el catalizador NH₄/Na/Cu debido a la mayor eficiencia de eliminación de NO_x que presenta en todo el rango de temperatura estudiado.

En la Tabla 4.7 se muestran los pesos de revestimiento alcanzados en los 6 monolitos preparados. El peso del revestimiento total es parecido en todos, pero la relación en peso SCR/NSR varía de 0 a 1.

Tabla 4.7. Peso de los revestimientos y relación SCR/NSR de los catalizadores de doble capa.

Monolito	Pt-Ba/Al ₂ O ₃ , g	Cu/BETA, g	SCR/NSR	Revestimiento, g
1	1,79	0,00	0	1,79
2	1,64	0,16	0,10	1,80
3	1,43	0,33	0,23	1,76
4	1,26	0,56	0,44	1,82
5	1,07	0,76	0,71	1,83
6	0,94	0,95	1,01	1,89

En la Figura 4.14 se ha representado la ganancia de masa del recubrimiento tanto para la capa de catalizador NSR como para la capa de catalizador SCR. Se puede observar que en ambos

casos la masa de revestimiento crece exponencialmente siendo la cantidad de catalizador depositada cada vez mayor por cada inmersión. Al aumentar la cantidad de catalizador, aumenta el espesor de la capa y los canales del monolito que en un principio tienen una sección rectangular se van estrechando volviéndose su sección de forma circular y dificultando cada vez más la eliminación de la suspensión sobrante mediante soplado de aire tras realizar cada inmersión, lo cual resulta en un crecimiento exponencial. La presión de soplado con aire que se utilizó para eliminar la suspensión sobrante fue constante y mayor para la capa SCR, por eso, la ganancia de masa de la capa SCR es menor que la ganancia de masa de la capa NSR. Antes de realizar el revestimiento de SCR, el monolito ha sido calcinado a 500 °C para anclar la capa de NSR, por eso, sucede una pérdida de masa no superior al 2% de la cual la gran mayoría se intuye que es humedad retenida.

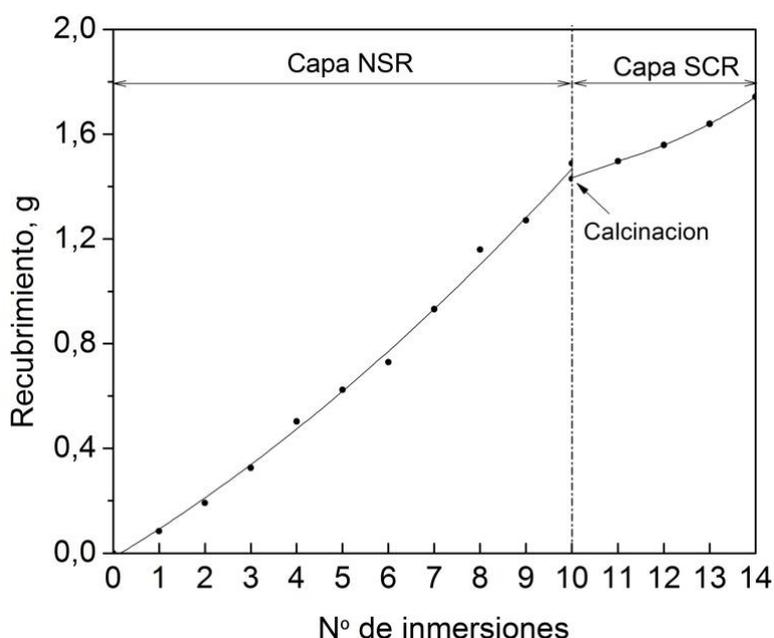


Figura 4.14. Ganancia de masa de las capas NSR y SCR durante el proceso "washcoating".

4.3.2. Actividad para la eliminación de NO_x

Para estudiar el mecanismo de reacción e influencia de la relación SCR/NSR en los monolitos de doble capa se realizaron varios experimentos variando la temperatura y cantidad de catalizador SCR sobre el monolito.

La Figura 4.15a muestra los perfiles de concentración de NO_x a 275 °C en función de la relación SCR/NSR. Durante el ciclo pobre la eliminación de NO_x en los monolitos de doble capa se debe a 2 mecanismos diferentes: por una parte, el NO_x es adsorbido en forma de nitritos o nitratos debido a la actividad de la capa NSR y por otra parte, cierta cantidad de NO_x es reducido a N_2 o N_2O debido a la actividad y habilidad de adsorber NH_3 de la capa de SCR. Se puede observar, que la concentración de NO_x grabada a la salida aumenta de forma diferente en función de la relación SCR/NSR. A medida que aumenta la carga de catalizador SCR, la concentración de NO_x a la salida del reactor es mayor, lo que indica que la capacidad de eliminación de NO_x disminuye.

La Figura 4.15b muestra la evolución de la concentración de los productos nitrogenados (NH_3 y N_2O) durante el ciclo de regeneración y los primeros 30 s del ciclo de almacenamiento a una temperatura de 275 °C. Se puede observar que la formación de NH_3 difiere claramente en

función de la relación SCR/NSR. El monolito sin capa de SCR es el que mayor cantidad de NH_3 forma obteniendo una concentración de NH_3 máxima a la salida de 750 ppm, mientras que el monolito con mayor relación SCR/NSR es el que menor cantidad NH_3 forma obteniendo una concentración de NH_3 máxima de 320 ppm. También cabe destacar que el NH_3 no aparece en el mismo momento de tiempo para los 3 monolitos, a medida que aumenta la relación SCR/NSR la formación de NH_3 tiene un retardo mayor respecto al comienzo del ciclo de regeneración (ver Figura 4.15b).

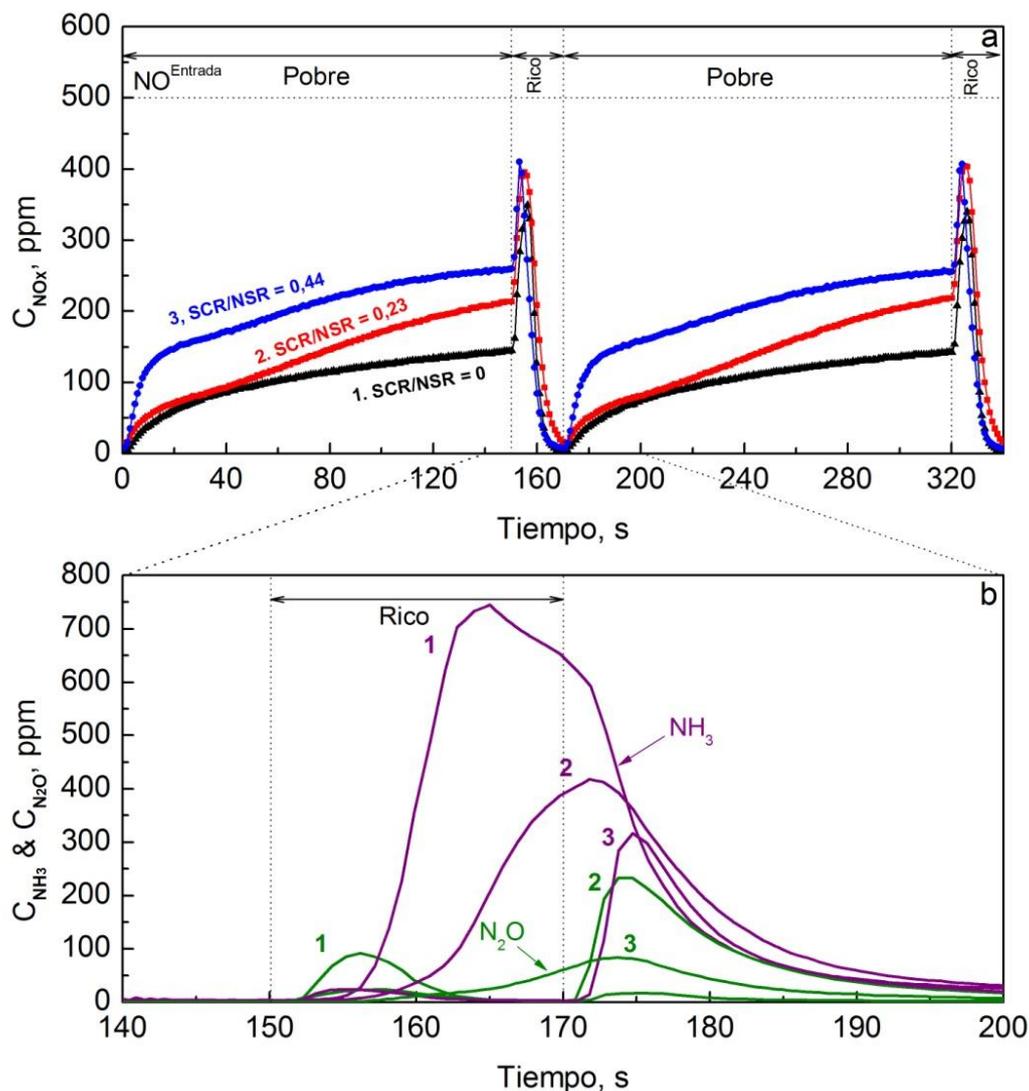
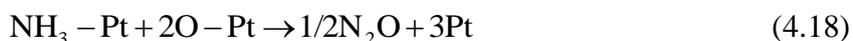
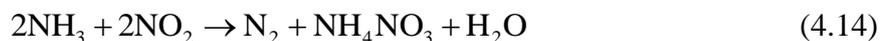


Figura 4.15. Evolución de la concentración a la salida del reactor de (a) NO_x y (b) NH_3 y N_2O a 275 °C y diferente relación SCR/NSR.

Los resultados obtenidos son comparables a los obtenidos por otros autores (Liu y cols., 2012) y sugieren que la habilidad del catalizador de zeolita revestido sobre el catalizador Pt-Ba/ Al_2O_3 para adsorber NH_3 juega un papel fundamental para lograr una reducción adicional de NO_x y una mayor selectividad de N_2 . En un catalizador NSR (SCR/NSR = 0) el NH_3 formado por la reducción de los nitratos almacenados aguas arriba del catalizador reacciona con los nitratos almacenados aguas abajo formando N_2 . En este caso, el NH_3 es un agente reductor intermedio importante y su capacidad para formar N_2 depende de la temperatura de reacción y la concentración de H_2 entre otras (Cumaratunge y cols., 2007). En los catalizadores de doble capa, en cambio, el NH_3 formado por la reducción de los nitratos aguas

arriba del catalizador se difunde a la capa adyacente de zeolita adsorbiéndose en Cu o en centros ácidos Brönsted, por eso, la fuga de NH_3 a medida que aumenta la proporción de cantidad de Cu/BETA es menor y el perfil de concentración de NH_3 presenta un mayor retardo respecto al ciclo rico. Durante el ciclo pobre, el NH_3 almacenado reacciona con NO, NO_2 y O_2 según las reacciones SCR dando lugar a N_2 como producto principal y a N_2O como subproducto.

En cuanto a los perfiles de concentración de N_2O , se puede observar que el catalizador NSR presenta dos picos, uno al inicio del ciclo de regeneración y otro al inicio del ciclo pobre. El primer pico se debe a la propia reacción de regeneración, ecuación (4.6), mientras que el segundo pico se debe a la oxidación de las especies NH_x como ya se ha mencionado en estudios previos realizados por Clayton y cols. (2009). Los catalizadores de doble capa, por el contrario, solo obtienen un pico de formación de N_2O al inicio del ciclo siendo la concentración máxima de 230 ppm para una relación SCR/NSR = 0,23 y de 80 ppm para una relación SCR/NSR = 0,44. Los catalizadores de doble capa forman mayor cantidad de N_2O que el catalizador NSR. La formación de N_2O en un catalizador de Cu/BETA es debido a las siguientes reacciones competitivas:



Las ecuaciones (4.14) y (4.15) comprenden el primer mecanismo de reacción a través del cual se forma y se descompone el NH_4NO_3 a N_2O . Sin embargo, este primer mecanismo es improbable que ocurra debido a que tanto la oxidación de NO a NO_2 como la descomposición de NH_4NO_3 es lenta a bajas temperaturas.

El segundo mecanismo más probable según las reacciones (4.16), (4.17) y (4.18) implica la adsorción la difusión del NH_3 almacenado en los catalizadores de Cu/BETA a la capa adyacente de NSR donde es adsorbido por los cristales de Pt (Liu y cols., 2012). Entonces, durante el ciclo pobre y en presencia de O_2 , el NH_3 adsorbido reacciona con el oxígeno dando lugar al gas de efecto invernadero. Cabe mencionar que la oxidación del NH_3 catalizada por el Pt ha sido profundamente estudiada previamente por Clayton y cols. (2008).

La Figura 16a muestra el efecto de la capa de SCR en la conversión de NO_x a diferentes temperaturas. Se puede apreciar fácilmente que a medida que la relación SCR/NSR o la cantidad de Cu/BETA aumentan, la conversión de NO_x disminuye para todo el rango de temperatura. Por ejemplo, para una temperatura de 275 °C la conversión de NO_x en el monolito con una relación SCR/NSR = 0 es del 75%. Esa conversión disminuye a 55 y 44% para una relación SCR/NSR de 0,44 y 1,01, respectivamente.

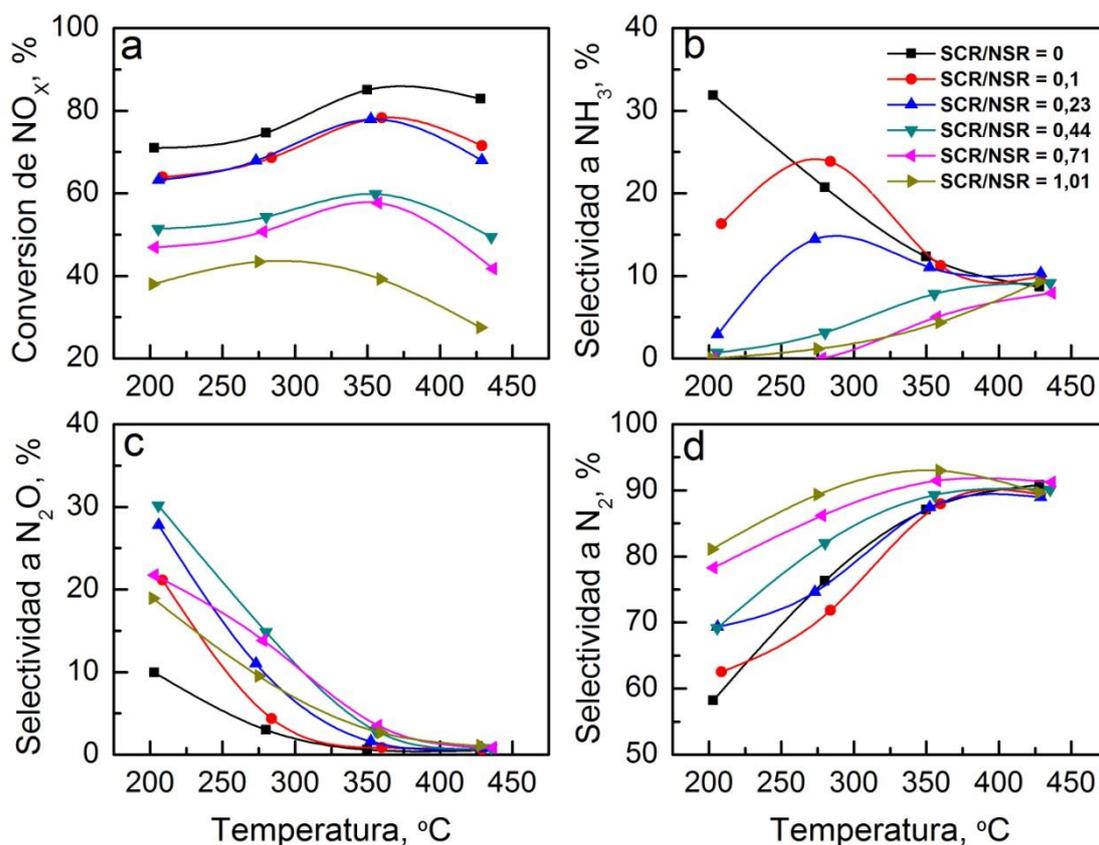


Figura 4.16. Influencia de la temperatura y la relación SCR/NSR en (a) conversión de NO_x, (b) selectividad a NH₃, (c) selectividad a N₂O y (d) selectividad a N₂.

Analizando los resultados obtenidos se intuye que la resistencia a la difusión de los reactivos a través de la capa SCR juega un papel importante cuando la relación SCR/NSR es mayor a 0,23, lo que corresponde a una carga de Cu/BETA de 0,33 g. A partir de ese valor cuanto mayor es la capa de SCR menos cantidad de NO_x es capaz de almacenarse en el catalizador NSR. Cabe destacar que un aumento en la temperatura supone una mayor diferencia en el valor de conversión en función de la relación SCR/NSR. Eso se debe a que a medida que aumenta la temperatura, aumenta la probabilidad de que la difusión en la capa del “washcoat” controle la reacción (Joshi y cols., 2010).

Los resultados obtenidos son comparables al estudio realizado por Zheng y cols. (2014) que sugiere que la difusión en la capa de recubrimiento es notable a partir de una temperatura de 150° C cuando la carga de catalizador es de 1g/in³ o mayor para una velocidad espacial de 120.000 h⁻¹ y una concentración de H₂ 2,5%.

En las Figuras 4.16b, c y d se muestra la influencia de la temperatura en las selectividades a NH₃, N₂O y N₂ respectivamente. En cuanto a la selectividad a NH₃ se pueden observar diferentes tendencias en función de la relación SCR/NSR. Por un lado, para una relación SCR/NSR cercana a 0 (mayor contenido de Pt-Ba/Al₂O₃), el monolito de doble capa se comporta de forma similar a un catalizador NSR a través del cual la cantidad de N₂ que se forma aguas abajo aumenta con la temperatura resultando en una menor selectividad de NH₃ (ver figura 4.16b). Por otro lado, para una relación SCR/NSR cercana a 1, los catalizadores de doble capa actúan de forma similar a un catalizador SCR a través del cual el NH₃ adsorbido durante el ciclo rico reacciona con NO_x y O₂ para formar N₂ o N₂O. En este caso, la gran actividad del catalizador a temperaturas más bajas (T = 200 -300 °C) facilita la conversión de

NH_3 a N_2 resultando en una selectividad a NH_3 muy baja ($S_{\text{NH}_3} < 5\%$). A elevadas temperaturas, en cambio, la actividad del catalizador disminuye y por tanto, la selectividad a NH_3 aumenta.

La selectividad a N_2O disminuye con la temperatura en todos los casos, sin embargo, su valor varía en función de la relación SCR/NSR. A una temperatura de 200°C , la selectividad a N_2O aumenta a medida que la relación SCR/NSR se acerca a 0,5 donde alcanza su valor máximo y luego disminuye. En este caso, la oxidación de NH_3 catalizada por los cristales de Pt es responsable de la formación de N_2O . La selectividad de N_2O , entonces, es mayor en los catalizadores de doble capa con una relación SCR/NSR cercana a 0,5, es decir, en los monolitos que contengan muchas partículas de platino y a su vez sean capaces de almacenar NH_3 . A partir de una temperatura de 250°C , por el contrario, la oxidación de NH_3 a N_2O con los cristales de Pt ya no tiene tanto peso y la selectividad a N_2O aumenta con la relación SCR/NSR siendo la capa de SCR responsable de formar N_2O como subproducto.

La selectividad a N_2 mostrada en la Figura 16d es función de las demás selectividades y se obtiene por balance. La selectividad a NH_3 es la que mayor influencia ejerce sobre la selectividad a N_2 en todo el rango de temperatura, por eso, la selectividad a N_2 es mayor a medida que aumenta la relación SCR/NSR. La diferencia de selectividades, en cambio, no es la misma para cada temperatura. Como ya se ha mencionado, la actividad del catalizador Pt-Ba/ Al_2O_3 respecto a la formación de N_2 es menor que la actividad de el catalizador Cu/BETA a bajas temperaturas pero a medida que aumenta la temperatura las actividades se invierten. Por eso, a 200°C , la diferencia de selectividad entre el monolito de menor relación SCR/NSR y el monolito de mayor relación SCR/NSR es mayor del 20% mientras que a 425°C todos los monolitos alcanzan una prácticamente del 90%.

En pocas palabras se puede decir que el catalizador óptimo de doble capa se considera aquel que sea capaz de capturar todo el NH_3 con la menor carga de catalizador SCR para minimizar la resistencia difusional. Además para lograr una alta eficiencia, la actividad del catalizador SCR debe ser elevada y mínimamente inhibida por el NH_3 adsorbido. El catalizador 3 (SCR/NSR = 0,23) obtiene una conversión de NO_x muy parecida a la del catalizador 1 (SCR/NSR = 0) en todo el rango de temperatura, es decir, su resistencia a la difusión en el recubrimiento no juega un papel importante permitiendo que se almacenen y reduzcan NO_x durante el ciclo pobre y además su selectividad a N_2 se mantiene superior al 70% en toda la ventana de operación lo cual indica una elevada actividad SCR. Por todo ello, una relación SCR/NSR cercana a 0,25 se considera óptima para la aplicación de doble capa.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1. RESUMEN

La creciente contaminación atmosférica y el cambio climático son hechos más que evidentes en la sociedad de hoy en día y ambos están relacionados íntimamente con el transporte o vehículos motorizados, ya que, se consideran la mayor fuente de agentes contaminantes atmosféricos.

Debido a esta situación crítica y a una mayor concienciación social, las normativas de control de emisiones impuestas por los gobiernos cada vez son más estrictas y difíciles de cumplir. Entre ellas se encuentra la Euro 6 que se aplicará en septiembre de 2014 y cuyo principal desafío es la reducción de emisiones de NO_x a 0,08 g/km.

Para el cumplimiento de esta normativa se han desarrollado tecnologías como el almacenamiento y reducción de NO_x o la reducción selectiva catalítica, pero tienen sus inconvenientes y no son 100% efectivas. La combinación de estas 2 alternativas en un sistema NSR – SCR es una de las últimas propuestas para cumplir la legislación y por eso, el objetivo principal de este proyecto ha sido estudiar esa tecnología mediante catalizadores de doble capa.

En primer lugar, la investigación realizada se ha centrado en estudiar la influencia de la cantidad de carga de Pt-Ba/ Al_2O_3 en catalizadores monolíticos. Para ello los metales de Pt y Ba se han incorporado al soporte de Al_2O_3 previamente calcinado mediante el método de impregnación obteniendo un catalizador granulado. Después, el catalizador granulado ha sido el empleado para la preparar la suspensión del 10% o slurry que ha servido para revestir los soportes estructurados con diferente carga de Pt-Ba/ Al_2O_3 mediante la técnica “washcoating”. Finalmente, se ha estudiado el mecanismo NSR realizando varios ensayos de reacción.

Una vez determinada la carga óptima para los catalizadores de doble capa se ha llevado a cabo la preparación de los catalizadores Cu/BETA mediante 4 procedimientos diferentes de intercambio iónico. El método óptimo de preparación se ha determinado observando la actividad de estos catalizadores.

Finalmente, tras haber determinado la carga de catalizador y el método de preparación de intercambio óptimos, se ha procedido a la elaboración de los catalizadores de doble capa también a través de la técnica “washcoating” variando la relación de carga SCR/NSR y se ha evaluado su comportamiento realizando varios ensayos en el sistema de reacción.

5.2. CONCLUSIONES

Como conclusiones más relevantes del presente trabajo de investigación pueden destacarse las siguientes:

- *Catalizador modelo NSR Pt-Ba/ Al_2O_3 .*
Un aumento de la carga de catalizador de Pt-Ba/ Al_2O_3 sobre el soporte monolítico conlleva un aumento de la capacidad de almacenamiento a bajas temperaturas debido a que el NO_x es almacenado en la superficie del catalizador solo vía “ruta nitrito”, mientras que a altas temperaturas, la carga de Pt-Ba/ Al_2O_3 no juega un papel tan importante debido a que la cinética de adsorción se incrementa pasando a ser la difusión interna en el recubrimiento catalítico la etapa controlante.

- *Catalizador modelo SCR Cu/BETA.*

El tipo de intercambio iónico utilizado para la preparación de los catalizadores Cu/BETA no tiene demasiada influencia en el porcentaje de cobre intercambiado, sin embargo, afecta de forma notable a la proporción y dispersión de especies de cobre presentes en el catalizador. Todos los catalizadores de Cu/BETA presentan una selectividad a N₂ mayor al 80 %, pero el catalizador Cu/BETA preparado a partir del método 3 (intercambio iónico desde una zeolita NH₄⁺-BETA con iones Na⁺ seguido de un intercambio con iones Cu²⁺) se considera el óptimo debido a que presenta la ventana de operación más amplia.

- *Catalizador modelo NSR – SCR de doble capa*

Un aumento de la carga SCR mejora la eliminación de NO_x debido a su selectividad a N₂ hasta cierto límite a partir del cual la capacidad de almacenamiento empieza a disminuir debido a la resistencia a la difusión interna que ejerce la capa SCR y un aumento en la selectividad no se ve recompensada. La relación SCR/NSR óptima para la aplicación de doble capa es de 0,25.

6. NOMENCLATURA

Acrónimos

- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

Abreviaturas

- ASC: Ammonia Slip Catalyst (Catalizador de Síntesis de Amoniac).)
- DOC: Diesel Oxidation Catalyst (Catalizador de Oxidación Diesel).
- DPFs: Diesel Particulate filters (Filtros de Partículas diesel).
- FTIR: Fourier Transform Infrared spectroscopy (Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier).
- ICP: Inductively Coupled Plasma – Mass spectroscopy (Espectrometría de Masas)
- NSR: NO_x Storage and Reduction (Almacenamiento y Reducción de NO_x).
- PM: Particulate Matter (Materia Particulada).
- PGM: Platinum Group Metals (Grupo del Platino).
- QMS: Qudruple Mass Spectrometry (Espectrómetro de Masas Cuadripolar).
- SCR: Selective Catalytic Reduction (Reducción Catalítica Selectiva).
- TPR-H₂: H₂ Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada con H₂).
- TWC: Three Way Catalyst (Catalizador de Tres Vías).
- XRD: X-ray Diffraction (Difracción de rayos X).

Variables y constantes físicas

- A/C: Relación aire/combustible.
- C: Parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.
- C_i: Concentración de la sustancia i a la salida del reactor, ppm.
- d: Espaciado entre planos cristalinos.
- D_{ext}: Diámetro exterior del reactor, mm.
- D_{int}: Diámetro interior del reactor, mm.
- d_p: Diámetro de poro, Å.
- F_i^{entra}: Flujo molar de la sustancia i a la entrada del reactor, mol/min.

- F_i^{sale} : Flujo molar de la sustancia i a la salida del reactor, mol/min.
- m : masa, g.
- n : Múltiplo de longitud de onda.
- N_A : Número de Avogadro, $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos/mol.
- NO_x : Óxidos de nitrógeno ($\text{NO} + \text{NO}_2$).
- $\text{NO}_x^{\text{almacena}}$: Cantidad de NO_x almacenada, mol.
- P : Presión, KPa.
- P_0 : Presión de saturación del adsorbato, KPa.
- S_{BET} : Área específica BET, m^2/g .
- S_{N_2} : Selectividad de conversión de NO_x a N_2 , %.
- $S_{\text{N}_2\text{O}}$: Selectividad de conversión de NO_x a N_2O , %.
- S_{NH_3} : Selectividad de conversión de NO_x a NH_3 , %
- T : Temperatura, °C-K.
- t : Tiempo, s.
- t_p : Duración del ciclo pobre, min.
- t_r : Duración del ciclo rico, min.
- V_{ads} : Volumen de N_2 adsorbido, cm^3/g .
- V_m : Volumen de gas adsorbido en la monocapa, cm^3/g .
- V_{mol} : Volumen molar del gas, cm^3/mol .
- X_{NO_x} : Conversión de NO_x , %.
- X_R : Conversión de NO_x en el periodo de regeneración, %.

Símbolos griegos

- Θ : Ángulo de incidencia de la radiación X, °.
- λ : Longitud de onda, nm.
- ρ : Densidad, g/cm^3 .
- v : Velocidad espacial, h^{-1} .

7. BIBLIOGRAFÍA

Bosch H. y F. Janssen, 1988. "Formation and control of nitrogen oxides". *Catalysis Today* 2: 369–79.

Can, Fabien, Xavier Courtois, Sébastien Royer, Gilbert Blanchard, Séverine Rousseau y Daniel Duprez, 2012. "An overview of the production and use of ammonia in NSR + SCR coupled system for NO_x reduction from lean exhaust gas". *Catalysis Today* 197 (1): 144 – 155.

Clayton, Robert D., Michael P. Harold y Vemuri Balakotaiah, 2008. "Selective Catalytic Reduction of NO by H₂ in O₂ on Pt/BaO/Al₂O₃ Monolith NO_x Storage Catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (3–4): 161-181.

Clayton, Robert D., Michael P. Harold, Vemuri Balakotaiah y C. Z. Wan, 2009. "Pt Dispersion Effects during NO_x Storage and Reduction on Pt/BaO/Al₂O₃ Catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (3–4): 662-676.

Colombo, Massimo, Isabella Nova y Enrico Tronconi, 2010. "A Comparative Study of the NH₃-SCR Reactions Over a Cu-Zeolite and a Fe-Zeolite Catalyst". *Catalysis Today* 151 (3–4): 223-230.

Cumaranatunge, L., S. S. Mulla, A. Yezerets, N. W. Currier, W. N. Delgass y F. H. Ribeiro, 2007. "Ammonia is a Hydrogen Carrier in the Regeneration of Pt/BaO/Al₂O₃ NO_x Traps with H₂". *Journal of Catalysis* 246 (1): 29-34.

Damyanova, S. y J. M. C. Bueno, 2003. "Effect of CeO₂ Loading on the Surface and Catalytic Behaviors of CeO₂-Al₂O₃-Supported Pt Catalysts". *Applied Catalysis A: General* 253 (1): 135-150.

De La Torre, Unai, Beñat Pereda-Ayo y Juan R. González-Velasco, 2012. "Cu-Zeolite NH₃-SCR Catalysts for NO_x Removal in the Combined NSR–SCR Technology". *Chemical Engineering Journal* 207–208 (0): 10-17.

Forzatti, Pio y Luca Lietti, 2010 (a). "The Reduction of NO_x Stored on LNT and Combined LNT–SCR Systems". *Catalysis Today* 155 (1–2): 131-139.

Forzatti, Pio, Luca Lietti, Isabella Nova y Enrico Tronconi, 2010 (b). "Diesel NO_x Aftertreatment Catalytic Technologies: Analogies in LNT and SCR Catalytic Chemistry". *Catalysis Today* 151 (3–4): 202-211.

Grassian, Vicki H., 2005. *Environmental Catalysis*, Taylor & Francis, Boca Raton.

H.S. Gandhi, J.V. Cavataio, R.H. Hammerle y Y.S. Cheng, *US Patent 7485273*.

H.S. Gandhi, J.V. Cavataio, R.H. Hammerle y Y.S. Cheng, *US Patent 7674743*.

Harold, Michael P., 2012. "NO_x storage and reduction in lean burn vehicle emission control: a catalytic engineer's playground". *Current Opinion in Chemical Engineering* 1 (3): 303 – 311.

Joshi, Saurabh Y., Michael P. Harold y Vemuri Balakotaiah, 2010. "Overall Mass Transfer Coefficients and Controlling Regimes in Catalytic Monoliths". *Chemical Engineering Science* 65 (5): 1729-1747.

Koebel, M., M. Elsener y T. Marti, 1996. "NO_x-reduction in diesel exhaust gas with urea and selective catalytic reduction". *Comb. Sci. Technol* 121: 85-102.

Liu, Yi, Michael P. Harold y Dan Luss, 2012. "Coupled NO_x Storage and Reduction and Selective Catalytic Reduction using Dual-Layer Monolithic Catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental* 121–122 (0): 239-251.

Mihai, Oana, Catur R. Widyastuti, Stanislava Andonova, Krishna Kamasamudram, Junhui Li, Saurabh Y. Joshi, Neal W. Currier, Aleksey Yezerets y Louise Olsson, 2014. "The Effect of Cu-Loading on Different Reactions Involved in NH₃-SCR Over Cu-BEA Catalysts". *Journal of Catalysis* 311 (0): 170-181.

Moden, B., J. M. Donohue, W. E. Cormier y H. -X Li. "Effect of Cu-Loading and Structure on the Activity of Cu-Exchanged Zeolites for NH₃-SCR" en: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Volume 174, Part B, 1219-1222: Elsevier.

Pereda-Ayo, Beñat, Rubén López-Fonseca y Juan R. González-Velasco, 2009 (a). "Influence of the preparation procedure of NSR monolithic catalysts on the Pt-Ba dispersion and distribution". *Applied Catalysis A: General* 363, (1–2): 73-80.

Pereda-Ayo, Beñat, Duraiswami Divakar, Rubén López-Fonseca y Juan R. González-Velasco, 2009 (b). "Influence of Platinum and Barium Precursors on the NSR Behavior of Pt–Ba/Al₂O₃ Monoliths for Lean-Burn Engines". *Catalysis Today* 147, Supplement (0): S244-S249.

Pereda-Ayo, Beñat, Divakar Duraiswami, José A. González-Marcos y Juan R. González-Velasco, 2011. "Performance of NO_x Storage–reduction Catalyst in the Temperature–reductant Concentration Domain by Response Surface Methodology". *Chemical Engineering Journal* 169 (1–3): 58-67.

Pereda-Ayo, Beñat, Unai De La Torre, María José Illán-Gómez, Agustín Bueno-López y Juan R. González-Velasco, 2014. "Role of the Different Copper Species on the Activity of Cu/Zeolite Catalysts for SCR of NO_x with NH₃". *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (0): 420-428.

Roy, S., y A. Baiker, 2009. "NO_x Storage-reduction catalysis: from mechanism and materials properties to storage-reduction performance". *Chem. Rev.* 109: 4054-4091.

Roy, Sounak, M. S. Hegde y Giridhar Madras, 2009. "Catalysis for NO_x Abatement". *Applied Energy* 86 (11): 2283-2297.

Silva, F. A., D. S. Martinez, J. A. C. Ruiz, L. V. Mattos, C. E. Hori y F. B. Noronha, 2008. "The Effect of the use of Cerium-Doped Alumina on the Performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ and Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ Catalysts on the Partial Oxidation of Methane". *Applied Catalysis A: General* 335 (2): 145-152.

T. Nakatsuji, M. Matsubara, J. Rouistenmaki, N. Sato y H. Ohno, 2007. "A NO_x reduction system using ammonia-storage selective catalytic reduction in rich/lean excursions". *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (1 – 2): 190 – 201.

Takahashi, N., H. Shinjoh, T. Lijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi y K. Kasahar, 1996. "The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst", *Catalysis Today* 27: 63 – 69.

York, A.P.E. y A. Tsolakis, 2010. "Cleaner Vehicle Emissions", en : Buschow, K.H.Jürgen Cahn, Robert W. Flemings, Merton C. Ilshner, Bernhard Kramer, Edward J. Mahajan, Subhash Veyssièrè, Patrick. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, Oxford, 1 – 7: Elsevier.

Zheng, Yang, Yi Liu, Michael P. Harold y Dan Luss, 2014. "LNT–SCR Dual-Layer Catalysts Optimized for Lean NO_x Reduction by H₂ and CO". *Applied Catalysis B: Environmental* 148–149 (0): 311-321.

Zhou, J., Q. -H Xia, S. -C Shen, S. Kawi y K. Hidajat, 2004. "Catalytic Oxidation of Pyridine on the Supported Copper Catalysts in the Presence of Excess Oxygen". *Journal of Catalysis* 225 (1): 128-137.