



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y NUCLEAR
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

Tesis doctoral:

Reducción catalítica de Óxidos de Nitrógeno (NO_x) en corrientes gaseosas

Presentada por:
MSc. Álvaro A. Uzcátegui Paredes

Directores de Tesis:
Dr. A. Eduardo Palomares
Dr. Freddy Emilio Imbert

Mérida/Valencia - 2010

AGRADECIMIENTOS

A Dios todopoderoso, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante el desarrollo del presente trabajo.

A mis tutores, Drs. Freddy E. Imbert y A. Eduardo Palomares G., por el apoyo que me brindaron en todas las etapas de investigación, análisis y elaboración del presente trabajo, permitiéndome generosamente utilizar el gran caudal de su conocimiento sobre la materia y su enorme experiencia, para poder desarrollar esta tesis.

A los miembros del Jurado por su colaboración desinteresada y oportuna, aportando sugerencias valiosas en el desarrollo de este trabajo.

Al apoyo otorgado por el Programa Alβan al concederme una Beca de Alto Nivel en la Unión Europea para América Latina, N° de identificación E03D22541VE, para la realización de la tesis doctoral en la Universidad Politécnica de Valencia (España), Instituto de Tecnología Química.

También debo agradecer al Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia (España), en la persona del Dr. Avelino Corma por facilitarme sus instalaciones para la síntesis de los catalizadores y la realización de las pruebas catalíticas correspondientes.

A la Ilustre Universidad de Los Andes, que a través del Programa de Adiestramiento y Capacitación de la Dirección de Personal, por mi condición de trabajador adscrito a la misma, gestionó el Contrato de Permiso Remunerado para la Realización de Estudios de Cuarto Nivel que me permitió hacer uso de dicha Beca Alβan.

Al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico de la Universidad de Los Andes (CDCHT-ULA), Proyecto C-1464-07-08-ED, por proporcionar importantes recursos económicos necesarios para la realización de esta investigación.

Al Dr. José Gregorio Prato, por sus consejos, amistad y acertada orientación en cuanto a la metodología y precisión del trabajo, animándome en todo momento a seguir adelante para llevar a feliz término la tarea emprendida, dedicándome su tiempo con nobleza y amistad.

El agradecimiento más profundo y sentido va para toda mi familia. A mi madre, Aurora, por su ejemplo de lucha y honestidad. A Sarita, compañera fiel, que junto con Juan Carlos (hijo), ha sabido comprender la importancia que para mi ha representado el llevar a cabo este trabajo. Espero que sepan disculparme por el tiempo que les he robado. Sin su comprensión, apoyo, tolerancia y mucho amor no hubiese podido llevar a feliz término este trabajo. A mis hermanos, sobrinos y demás familiares que desde el primer momento me estimularon y me alentaron a seguir adelante. Que esto sirva de ejemplo de valentía, capacidad y superación...por ellos y para ellos!!!

Finalmente, mis últimos agradecimientos, no por ello menos importantes, son para el Dr. Héctor Del Castillo, quien me ha brindado un gran apoyo durante estos años y para todos mis compañeros del Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes donde se dio inicio y culminación a este proyecto. Así como a Ángeles, Cristina, Amparito, Laurent, José Miguel, María José, Susana, Patricia, las chicas de caracterización y toda esa bella gente del Instituto de Tecnológica Química por su amistad y apoyo incondicional, con quienes compartí buena parte de este tiempo teniendo un bello recuerdo de todos, mil gracias!!!

Álvaro

INDICE

	pág
RESUMEN	
1. ÓXIDOS DE NITRÓGENO.....	1
1.1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.1. Contaminación fotoquímica.....	1
1.1.2. Acidificación del medio ambiente.....	4
1.1.3. Efecto invernadero.....	5
1.2. FUENTES DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO.....	6
1.3. FORMACIÓN DE LOS NO _x	8
1.4. REGULACIÓN DE LAS EMISIONES.....	9
1.5. TECNOLOGÍAS ACTUALES PARA LA ELIMINACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO.....	11
1.5.1. Medidas primarias de control.....	11
1.5.2. Medidas secundarias de control.....	14
1.5.2.1. Procesos húmedos.....	14
1.5.2.2. Procesos secos.....	15
1.5.2.2.1. Proceso no-catalítico.....	16
1.5.2.2.2. Procesos catalíticos.....	18
 <i>Descomposición catalítica de NO_x</i>	18
 <i>Reducción Catalítica No-Selectiva</i>	19
 <i>Reducción Catalítica Selectiva</i>	20
 <i>Catalizador de tres vías (TWC)</i>	25
1.6. CONTROL DE LOS NO _x PARA LOS MOTORES LEAN-BURN.....	30
1.7. CONTROL DE LOS NO _x EN EL REGENERADOR DE UNA UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO....	37
1.7.1. Química del nitrógeno en un regenerador de una unidad de FCC.....	41
1.7.2. Tecnologías de control de NO _x en un regenerador de una Unidad de FCC.....	43
1.8. JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS.....	46

1.9.	REFERENCIAS.....	47
2.	HIPÓTESIS.....	63
3.	OBJETIVOS.....	64
3.1.	OBJETIVOS GENERALES.....	64
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	64
4.	EXPERIMENTAL.....	67
4.1.	MATERIALES.....	67
4.1.1.	Gases.....	67
4.1.2.	Líquidos.....	67
4.1.3.	Sólidos.....	67
4.2.	PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	68
4.2.1.	Síntesis de catalizadores NSR para la Reducción de NO _x en fuentes móviles.....	68
4.2.1.1.	Síntesis de hidrotalcitas.....	68
4.2.1.2.	Catalizador Pt-Ba/ γ -Al ₂ O ₃	70
4.2.2.	Síntesis de catalizadores para la Reducción Catalítica de los NO _x en un regenerador de FCC.....	71
4.2.2.1.	Óxido de cerio.....	71
4.2.2.2.	Catalizadores preparados por impregnaciones sucesivas.....	71
4.3.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	73
4.3.1.	Espectroscopía de Absorción Atómica.....	74
4.3.2.	Difracción de Rayos-X.....	75
4.3.3.	Adsorción volumétrica de nitrógeno.....	77
4.3.4.	Espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-Visible.....	84
4.3.5.	Microscopía electrónica de barrido.....	86
4.3.6.	Análisis termogravimétrico (ATG).....	87

4.3.7.	Termodesorción programada de amoníaco.....	88
4.3.8.	Termoreducción programada (TRP- H ₂).....	90
4.4.	ENSAYOS CATALÍTICOS.....	91
	Sistema de reacción.....	91
	Sistema de análisis.....	94
	Descripción de los experimentos.....	96
	<ul style="list-style-type: none"> + + + Reducción de NO_x en un proceso catalítico tipo “NSR, NO_x-Storage-Reduction”..... 	96
	<ul style="list-style-type: none"> + + + Reducción de NO_x en condiciones de un regenerador en una Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCCU)..... 	98
	Parámetro de reacción calculado.....	98
4.5.	REFERENCIAS.....	98
5.	DISCUSIÓN Y RESULTADOS.....	101
5.1.	RESULTADOS - CONTROL DE EMISIONES EN FUENTES MÓVILES.....	101
5.1.1.	CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	101
5.1.1.1.	Análisis Textural.....	101
5.1.1.2.	Análisis Estructural.....	104
5.1.1.3.	Análisis por UV-Visible.....	105
5.1.1.4.	Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial...	106
5.1.1.5.	Termodesorción Programada de NH ₃	107
5.1.1.6.	Termodesorción Programada de NO.....	110
5.1.1.7.	Termodesorción Programada de CO ₂	111
5.1.1.8.	Termoreducción Programada (TRP-H ₂).....	114
5.1.1.9.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	117
5.1.2.	ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE NO _x	119
5.1.2.1.	Influencia del tipo de hidrotalcita.....	121
5.1.2.2.	Influencia de la composición de la hidrotalcita.....	126
5.1.2.3.	Estudio del proceso de activación.....	129

5.1.2.4.	Efecto de la modificación de la alimentación y de la regeneración del sólido.....	131
5.1.2.5.	Estudio sobre la modificación de la actividad al añadir metales nobles.....	132
5.1.2.6.	Estudio de la actividad del catalizador 15%Co-(Mg/Al) con otros metales.....	135
5.1.2.7.	Estudio de la capacidad de almacenamiento de los catalizadores.....	137
5.1.2.8.	Efecto del agua y el SO ₂ en la actividad del catalizador.....	138
5.1.3.	ACTIVIDAD OXIDANTE DEL CATALIZADOR.....	141
5.1.4.	COMPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES 15%Co-(Mg/Al), 1%V-15%Co-(Mg/Al), 1%Ru-15%Co-(Mg/Al) CON UN CATALIZADOR DE REFERENCIA 1%Pt-19%Ba/γ-Al ₂ O ₃	143
5.1.5.	CONCLUSIONES.....	145
5.2.	RESULTADOS-REDUCCIÓN DE LOS NO _x EN EL REGENERADOR DE UNA UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO.....	148
5.2.1.	CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	148
5.2.1.1.	Análisis Textural.....	148
5.2.1.2.	Análisis Estructural.....	152
5.2.1.3.	Termodesorción Programada de NH ₃	153
5.2.1.4.	Termoreducción Programada (TRP-H ₂).....	155
5.2.1.5.	Termodesorción Programada de NO.....	157
5.2.2.	ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE NO _x EN UN REGENERADOR DE UNA UNIDAD DE FCC.....	160
5.2.2.1.	Influencia de las condiciones de activación y de reacción en la actividad del soporte CeAlO/γ-Al ₂ O ₃	160
5.2.2.2.	Efecto de la adición de un metal al soporte.....	161

5.2.2.3. Efecto de las condiciones de activación y del contenido de cobre en el catalizador Cu-Al-O/soporte.....	163
5.2.2.4. Efecto de la adición de un tercer metal al catalizador Cu-Al-O/soporte.....	165
5.2.2.5. Influencia del método de preparación en la actividad catalítica.....	167
5.2.2.6. Comparación del catalizador SnAlO/CuAlO/CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃ con otros catalizadores activos en la reducción de NO en condiciones similares a las de un regenerador de FCC.....	170
5.2.3. CONCLUSIONES.....	172
5.3. REFERENCIAS.....	173
6. CONCLUSIONES FINALES.....	181

GLOSARIO

PUBLICACIONES Y ASISTENCIA A CONGRESOS

ANEXOS

LISTA DE FIGURAS

	pág	
Figura 1.1.	Formación del <i>smog</i> fotoquímico.....	3
Figura 1.2.	Representación de la lluvia ácida.....	5
Figura 1.3.	Fuentes de las emisiones de óxidos de nitrógeno y sus contribuciones en Europa.....	7
Figura 1.4.	Procesos de eliminación de NO _x	12
Figura 1.5.	Diagrama de un sistema de Reducción No Catalítica Selectiva, RNCS.....	17
Figura 1.6.	Catalizador para la RCS de NO _x con NH ₃ de tres niveles.....	22
Figura 1.7.	Esquema de un proceso de reducción catalítica selectiva de NO _x con NH ₃ (Sistema de gases sucios).....	23
Figura 1.8.	Fuentes de emisiones de los automóviles.....	26
Figura 1.9.	Umbral de actividad óptima para la conversión simultánea de CO, HC's y NO _x con un catalizador de tres vías.....	27
Figura 1.10A.	Catalizador de tres vías (TWC).....	30
Figura 1.10B.	Estructura interior de un monolito cerámico de un TWC.....	30
Figura 1.11.	Tendencias tecnológicas de 2007 a 2010 en sistemas reductores de NO _x y partículas (EPA y EURO).....	31
Figura 1.12.	Adsorción y reducción de NO _x por el concepto Almacenaje y Reducción de NO _x , NSR.....	34
Figura 1.13.	Estructura de una hidrotalcita.....	37
Figura 1.14.	Diagrama esquemático de una Unidad de FCC.....	38
Figura 1.15.	Mecanismo de formación de NO _x	42
Figura 4.1.	Esquema del programa de calcinación de las hidrotalcitas.....	69
Figura 4.2.	Esquema del programa de calcinación de los catalizadores a preparar por impregnación a volumen de poro.....	70
Figura 4.3.	Esquema del programa térmico para la obtención del catalizador CeAlO/γ-Al ₂ O ₃	72
Figura 4.4.	Esquema del programa térmico para la obtención del catalizador CuAlO/CeAlO/γ-Al ₂ O ₃	72
Figura 4.5.	Difracción de rayos X por un cristal.....	76

Figura 4.6.	Tipos de isotermas de adsorción.....	79
Figura 4.7.	Ciclos de histéresis.....	80
Figura 4.8.	Isotermas de absorción con sus respectivas gráficas <i>t</i> -plot.....	82
Figura 4.9.	Líneas de flujo de los gases en el sistema de reacción.....	92
Figura 4.10.	Diagrama del sistema de reacción.....	92
Figura 4.11.	Equipo de análisis para reducción de Óxidos de Nitrógeno.....	93
Figura 4.12.	Foto del reactor y del horno de calefacción.....	93
Figura 4.13.	Analizador BINOS 100, modelo Rosemount Analytical.....	94
Figura 4.14.	Analizador Rosemount NO/NO _x 951 ^a	95
Figura 4.15.	Esquema del analizador Rosemount NO/NO _x 951 A.....	95
Figura 5.1.	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para el catalizador 15%Co-(Mg/Al) sin calcinar (A) y calcinado (B).....	102
Figura 5.2.	Difractogramas de la hidrotalcita antes de calcinar y de los catalizadores calcinados con diferente contenido de cobalto.....	105
Figura 5.3.	Espectros de Reflectancia Difusa UV-vis de la hidrotalcita con 5% cobalto calcinada.....	106
Figura 5.4.	Perfiles de ATG-ATD del catalizador 15%Co-HT sin calcinar.....	107
Figura 5.5.	Perfiles TPD-NH ₃ de varios catalizadores seleccionados.....	109
Figura 5.6.	Perfiles de TPD-NO de los catalizadores 15%Co-(Mg/Al); 1%V, 15%Co-(Mg/Al) y 1%Ru, 15%Co-(Mg/Al).....	111
Figura 5.7.	TPD-CO ₂ de los catalizadores 15%Co-(Mg/Al);1%V, 15%Co (Mg/Al) y 1%Ru, 15%Co-(Mg/Al) calcinados en aire a 550°C.....	113
Figure 5.8.	Perfiles de termoreducción programada (TRP-H ₂) de los catalizadores seleccionados.....	115
Figure 5.9.	Perfiles de TRP-H ₂ de los catalizadores: (A) Co ₃ O ₄ ; (B) V ₂ O ₅ y (C) 10% (p/p) Ru/Al ₂ O ₃	116
Figure 5.10.	Micrografías de la hidrotalcita laminar antes y después de la calcinación: formación del óxido Co-Mg-Al.....	117
Figure 5.11.	Micrografías de las hidrotalcitas 1%V, 15%Co-(Mg/Al) y 1%Ru, 15%Co-(Mg/Al).....	118
Figura 5.12.	Reducción de NO a 100° C para los catalizadores basados en hidrotalcitas.....	120

Figura 5.13.	Actividad de óxidos mixtos Cu/ Mg/Al y Co/ Mg/Al provenientes de hidrotalcitas calcinados a 650°C para la reducción de NO a 100, 200 y 300°C.....	122
Figura 5.14.	Actividad del catalizador 5% Co-Mg/Al con 1% Pt y/o Pd, en la reducción de NO a 100, 200 y 300°C.....	125
Figura 5.15.	Influencia del contenido de cobalto en la actividad del catalizador en la reducción de NO a 100, 200 y 300°C.....	128
Figura 5.16.	Influencia de la activación del catalizador en la actividad catalítica para la reducción de NO.....	130
Figura 5.17.	Influencia de las condiciones de reacción y de la regeneración del catalizador en la actividad catalítica para la reducción de NO a 300°C.....	132
Figura 5.18.	Influencia de la adición de metales nobles al catalizador 15%Co-(Mg/Al) en la actividad catalítica para la reducción de NO a distintas temperaturas.....	134
Figura 5.19.	Influencia de la adición de distintos metales al catalizador 15%Co-(Mg/Al) en la actividad catalítica para la reducción de NO a distintas temperaturas.....	136
Figura 5.20.	Concentración de NO _x en función del tiempo a 300°C para los catalizadores estudiados durante varios ciclos <i>lean/rich</i>	138
Figura 5.21.	Resistencia al agua y al SO ₂ del catalizador base 15%Co-(Mg/Al) a 300°C, durante los dos primeros ciclos <i>lean/rich</i>	139
Figura 5.22.	Resistencia a venenos como el agua y al SO ₂ del catalizador 1%V, 15%Co-(Mg/Al) a 300°C durante varios ciclos <i>lean/rich</i>	140
Figura 5.23.	Resistencia al agua y al SO ₂ del catalizador 1%Ru, 15%Co-(Mg/Al) a 300°C durante varios ciclos <i>lean/rich</i>	141
Figura 5.24.	Comparación de los catalizadores base y aquellos con mayor rendimiento catalítico contra el catalizador típico 1%Pt, 19%Ba/γ-Al ₂ O ₃ en la reducción de NO a 300°C, durante varios ciclos consecutivos <i>lean/rich</i>	144
Figura 5.25.	Comparación de los catalizadores base y aquellos con mayor rendimiento catalítico contra el catalizador típico 1%Pt, 19%Ba/γ-Al ₂ O ₃ en la reducción de NO a 300°C, durante varios	

	ciclos transitorios largos <i>lean/rich</i>	145
Figura 5.26.	Isotermas de fisisorción de N ₂ para las muestras CuAlO/CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃ y CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃ calcinadas.....	151
Figura 5.27.	Patrones de difracción de varios catalizadores estudiados antes y después de reacción.....	153
Figura 5.28.	Perfiles de termodesorción programada de amoníaco (TDP-NH ₃) para las muestras estudiadas.....	154
Figura 5.29.	Perfiles de termoreducción programada de hidrógeno (TRP-H ₂) para las muestras estudiadas.....	156
Figura 5.30.	Perfiles de termodesorción programada de NO (TDP-NO) para las muestras estudiadas.....	158
Figura 5.31.	Reducción de NO con propano sobre el soporte CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃	160
Figura 5.32.	Reducción de NO con propano sobre distintos catalizadores estudiados.....	162
Figura 5.33.	Reducción de NO con propano sobre el catalizador CuAlO/CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃	164
Figura 5.34	Efecto de un tercer metal en el catalizador <i>Base2</i> (CuAlO/CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃) en la reducción de NO con propano.....	166
Figura 5.35.	Efecto del método de preparación del catalizador con Sn en la reducción de NO con propano.....	168
Figura 5.36.	Patrones de difracción de los catalizadores que contienen Sn en su formulación.....	168
Figura 5.37.	Efecto del método de preparación del catalizador con V e Fe en la reducción de NO con propano.....	170
Figura 5.38.	Comparación del catalizador SnAlO/CuAlO/CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃ con catalizadores de referencia utilizados en la reducción de NO en condiciones similares a las encontradas en un regenerador de una unidad de FCC.....	171

LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1.1. Óxidos de nitrógeno y sus principales características.....	2
Tabla 1.2. Metas para la reducción de los NO _x en el aire para Europa.....	10
Tabla 1.3. Normas europeas sobre emisiones para vehículos industriales ligeros, en g/km.....	11
Tabla 1.4. Características de los distintos catalizadores de RCS.....	21
Tabla 1.5. Formulaciones para catalizadores NSR.....	35
Tabla 1.6. Resumen de las condiciones típicas de la unidad de FCC.....	40
Tabla 1.7. Soportes catalíticos evaluados en la eliminación de NO _x en el regenerador de una unidad de FCC.....	45
Tabla 1.8. Aditivos catalíticos evaluados en la eliminación de NO _x . en el regenerador de una unidad de FCC.....	45
Tabla 4.1. Composición típica del gas para la reacción de almacenamiento y reducción de NO _x	97
Tabla 4.2. Composición típica del gas para la reacción de almacenamiento y reducción de NO _x	97
Tabla 5.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores estudiados.....	103
Tabla 5.2. Concentración total y distribución de los sitios ácidos en los óxidos mixtos seleccionados.....	109
Tabla 5.3. Temperaturas máximas de desorción de NO para los catalizadores seleccionados como almacenadores/reductores de NO _x	111
Tabla 5.4. Resultados de los perfiles de termodesorción de CO ₂ para las muestras escogidas.....	114
Tabla 5.5. Datos de las temperaturas de reducción obtenidos por deconvolución para los catalizadores escogidos.....	116
Tabla 5.6. Propiedades del gas de escape para motores diesel y a gasolina <i>lean burn</i>	120
Tabla 5.7. Composición de la mezcla de alimentación en condición <i>lean/rich</i>	120
Tabla 5.8. Actividad de oxidación para distintos catalizadores probados.....	142
Tabla 5.9. Actividad de oxidación del hollín de los catalizadores con Co.....	143

Tabla 5.10.	Composición química de los catalizadores estudiados.....	149
Tabla 5.11.	Área superficial y fases obtenidas por DRX de las muestras estudiadas.....	150
Tabla 5.12.	Acidez determinada por TPD-NH ₃ para las muestras probadas en la eliminación de NO _x en el regenerador de FCC.....	155
Tabla 5.13.	Temperaturas máximas (T _{máx.}) calculadas a partir de los perfiles de termoreducción para las muestras seleccionadas en la eliminación de NO _x en el regenerador de FCC.....	157
Tabla 5.14.	Temperaturas máximas de desorción de NO para las muestras probadas en la eliminación de NO _x en el regenerador de FCC.....	159

RESUMEN

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) emitidos a la atmósfera contribuyen en gran medida a la contaminación medioambiental. Es bien conocido que los NO_x están involucrados en problemas medioambientales, tales como la lluvia ácida y el *smog* fotoquímico. Además, algunas enfermedades como bronquitis y neumonía, al igual que otras alteraciones del sistema inmunológico también están relacionadas con los niveles atmosféricos de NO_x. Por ello, el desarrollo de nuevos sistemas para el control de este contaminante es un tema de gran interés y actualidad.

Aproximadamente la mitad de las emisiones de NO_x son atribuidas a los motores de los automóviles. Las tecnologías existentes actualmente para el control de estos contaminantes, como los catalizadores de tres vías (*TWC: Three Way Catalysts*) no son muy efectivas para reducir estas emisiones en los vehículos *diesel* y motores *lean burn*, principalmente por las condiciones de exceso de oxígeno en las que trabajan. Por consiguiente, es necesario diseñar un nuevo sistema catalítico que permita reducir específicamente las emisiones de NO_x en estos motores.

Otro foco emisor de este contaminante son los regeneradores de la Unidad de Craqueo Catalítico y las continuas revisiones de la legislación medioambiental están obligando a las refinerías a desarrollar nuevas técnicas para el control de los mismos. Una posible solución para el control de estas emisiones es el desarrollo de nuevos aditivos catalíticos que permitan eliminar los contaminantes formados.

La presente tesis, encuadrada en el campo de la Catálisis Ambiental, tiene por objetivo en primer lugar el desarrollo de un catalizador de almacenamiento y reducción de NO_x (*NO_x Storage-Reduction, NSR*) en fuentes móviles. Este tipo de catalizadores también se conoce como Trampas de NO_x (*Lean NO_x Trap, LNT*). Para ello se estudió la actividad de nuevos catalizadores basados en óxidos mixtos provenientes de hidrotalcitas, dopados con metales de transición, a diversas temperaturas y se estudió su resistencia a venenos como H₂O y SO₂. Los resultados obtenidos mostraron que el catalizador derivado de hidrotalcitas Mg/Al que contienen cobre o cobalto son activos a bajas temperaturas, especialmente las muestras con 10 o 15% de cobalto. La adición de 1% en peso de metales de transición con propiedades redox como Pt, Pd, V y Ru a la hidrotalcita aumenta su actividad por la combinación de las propiedades redox de estos metales con las propiedades ácido-base de la hidrotalcita. Los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador con una relación molar Co/Mg/Al = 15/60/25,

conteniendo sodio y 1% en peso de vanadio o rutenio. Esto es debido a que este material presenta una elevada basicidad, acentuada por la presencia de sodio, que permite el almacenamiento de los NO_x como nitratos en los ciclos oxidativos del motor (ciclo *lean*). Al mismo tiempo, las propiedades redox del cobalto y del V o Ru, permiten que los nitratos almacenados sean reducidos en el ciclo reductor del motor (ciclo *rich*). Estos materiales mostraron alta actividad a temperaturas bajas en presencia de H₂O y SO₂ y el hecho de no contener metales nobles, como Pt o Pd, los hace muy interesantes desde el punto de vista económico.

Como segundo objetivo de esta tesis, se propone desarrollar un sistema catalítico que permita eliminar los NO_x de los gases formados en el regenerador de una unidad de craqueo catalítico. Para ello se utilizaron como sistemas catalíticos, óxidos a base de Ce-Al-O/ γ -Al₂O₃, impregnados con óxidos mixtos de otros metales y se estudió su actividad en las condiciones de trabajo del regenerador de la unidad de craqueo catalítico.

Los mejores resultados, en este caso, se obtuvieron con clusters de Sn-Al-O/Cu-Al-O interactuando con óxidos mixtos Ce-Al-O altamente dispersados en γ -Al₂O₃. La fuerte interacción entre los dos óxidos complejos provee un catalizador estable con alta actividad a elevada temperatura. Estos aditivos serían activos en la fase densa del regenerador de una unidad de FCC.

RESUM

Els òxids de nitrogen (NOx) emesos a l'atmosfera contribueixen de forma significativa a la contaminació ambiental. Es conegut que els NOx estan involucrats en nombrosos problemes mediambientals com la pluja àcida o l'smog fotoquímic. A més algunes malalties com la bronquitis, la pneumonia, o alteracions del sistema immunològic estan relacionades amb els nivells atmosfèrics del NOx. Per això el desenvolupament de nous sistemes per al control d'aquests contaminants és un tema de gran interès i actualitat.

Aproximadament la meitat de les emissions de NOx es deuen als motors dels automòbils. Les tecnologies existents actualment per al control d'aquests contaminants, com els catalitzadors de tres vies (TWC: Three Way Catalyst), no són molt efectives per a reduir aquestes emissions en els vehicles tipus diesel o en els de motor *lean burn*, això es deu principalment a les condicions d'excés d'oxigen en les que treballen. Per tant es necessari dissenyar un nou sistema catalític que permeti reduir específicament les emissions de NOx en aquests motors.

Un altre focus emissor d'aquest contaminant són els regeneradors de la unitat de craqueig catalític i les contínues revisions de la legislació mediambiental estan obligant a les refineries a desenvolupar noves tècniques per a controlar-los. Una possible solució per al control d'aquestes emissions és el desenvolupament de nous additius catalítics que permeten eliminar els contaminants formats.

Aquesta tesi, dins del àrea de la Catàlisi Ambiental, té com a primer objectiu el desenvolupament d'un catalitzador d'emmagatzemament i reducció dels NOx (NOx-Storage-Reduction, NSR) en fonts mòbils. Aquest tipus de catalitzador també es coneix com a trapes de NOx (Lean NOx-Trap, LNT). Per a aconseguir aquest objectiu es va estudiar la activitat de nous catalitzadors basats en òxids mixtes, provinents d'hidrotalcites dopades amb metalls de transició, a diverses temperatures i es va estudiar la seva resistència a verí com H₂O y SO₂.

Els resultats obtinguts mostraren que el catalitzador derivat de la hidrotalcita Mg/Al que conté coure o cobalt són actius a baixa temperatura, especialment en les mostres que tenien un 10 o 15 % de cobalt. L'adició d'un 1% en pes de metalls de transició amb propietats redox com Pt, Pd, V i Ru a la hidrotalcita augmenta la seva activitat per la combinació de les propietats redox d'aquests materials i les propietats àcid-base de la hidrotalcita. Els millors resultats es varen obtenir amb el catalitzador que tenia una relació molar Co/Mg/Al = 15/60/25, contenint sodi i un 1% en pes de vanadi o ruteni.

Açò es deu a que aquest material té una elevada basicitat, el que permet el emmagatzemament dels NO_x com nitrats durant els cicles oxidatius del motor (cicle lean). Al mateix temps, les propietats redox del cobalt i del V o del Ru permeten que els nitrats emmagatzemats puguin ser reduïts en el cicle reductor del motor (cicle rich). Aquests materials mostraren una elevada activitat, a baixes temperatures i en presència d'aigua i SO₂, a més el fet de no contenir metalls nobles com el Pt o el Pd, els fa molt interessants des de el punt de vista econòmic.

Com a segon objectiu, es proposa desenvolupar un sistema catalític per a eliminar els NO_x dels gasos formats en el regenerador d'una unitat de craqueig catalític. Per a aconseguir-ho es varen utilitzar sistemes catalítics basats en Ce-Al-O/ γ -Al₂O₃, impregnats amb òxids mixtes d'altres metalls i es va estudiar la seva activitat en les condicions de treball del regenerador d'una unitat de craqueig catalític.

Els millors resultats es varen obtindre amb clusters de Sn-Al-O/Cu-Al-O interactuant amb òxids mixtes Ce-Al-O altament dispersats en γ -Al₂O₃. La forta interacció entre els dos òxids complexos proporciona un catalitzador estable amb alta activitat a elevada temperatura. Aquests additius serien actius en la fase densa del regenerador d'una unitat de FCC.

SUMMARY

NO_x emissions to the atmosphere are one of the main environmental problems. It is well known that NO_x contribute to the formation of acid rain and photochemical smog. In addition, diseases such as bronchitis or pneumonia, as well as other alterations of the immunologic system are also related to the presence of NO_x in the atmosphere. For this reason, the development of new techniques for the control of NO_x emissions is a subject of actuality.

Approximately half of NO_x emissions come from traffic. Technology currently used, such as three way catalysts (TWC), is not very effective for the control of this pollutant in diesel vehicles or in lean-burn motors. This is due to the fact that these motors work mainly with an excess of oxygen over stoichiometric conditions. Thus, it is necessary to design a new catalytic system that will be able to specifically reduce NO_x emissions in these motors.

Another source of NO_x emissions is the fluid catalytic cracking regenerator. Increasing legislative restrictions force the development of new techniques in order to control these emissions. An interesting possibility to achieve this goal is the development of new catalytic additives that reduce the NO_x formed.

This thesis belongs to the area of Environmental Catalysis and its first objective is to develop a NO_x storage-reduction catalyst (NSR), also known as lean NO_x-trap (LNT). In order to achieve this objective, the activity of new catalysts based on mixed oxides derived from hydrotalcites and doped with transition metals is studied at different temperatures and in presence of possible poisons such as water and SO₂.

Results obtained show that catalysts derived from Mg/Al hydrotalcite containing copper or cobalt are active at low temperatures, mainly in samples containing 10 or 15% of cobalt. The addition of 1% weight of some transition metals with redox properties, such as Pt, Pd, V or Ru, increases the catalyst's activity due to an adequate combination of redox properties of these metals and acid-base properties of the hydrotalcite. Best results were obtained with the catalyst with a molar ratio Co/Mg/Al = 15/60/25 containing sodium and 1% of V or Ru. This is due to the fact that this material has a high basicity increased by presence of sodium, which allows adsorption of NO_x as nitrates in the oxidative cycle of the motor (lean cycle). At the same time, redox properties of cobalt and V or Ru allow reduction of adsorbed nitrates during the reductive cycle of the motor (rich cycle). These materials showed high activity at low

temperatures and in presence of water and SO₂. Finally, the absence of noble metals, such as Pt or Pd, makes these materials very interesting from an economic point of view.

The second objective of this thesis is development of a new catalytic system to reduce the NO_x formed in the fluid catalytic cracking (FCC) regenerator. In order to attain this objective, some catalysts based on Ce-Al-O/ γ -Al₂O₃, containing other mixed metals were prepared and their activity studied under working conditions of the FCC regenerator.

Best results were obtained with Sn-Al-O/Cu-Al-O clusters interacting with Ce-Al-O mixed oxides supported on γ -Al₂O₃. Strong interaction between both complex oxides results in a stable and active catalyst at high temperature. This additive will be active in the dense phase of the FCC regenerator.

Capítulo I

Introducción - Óxidos de Nitrógeno

1. ÓXIDOS DE NITRÓGENO

1.1 INTRODUCCIÓN

El nitrógeno molecular (N_2) es un gas relativamente inerte que constituye alrededor del 80% del aire que respiramos. Sin embargo, el N atómico es muy reactivo y posee varios estados de oxidación desde +1 hasta +5^[1]. Se conocen siete óxidos con características físicas y químicas diferentes y bien conocidas^[1,2], pero normalmente sólo tienen interés como contaminantes dos de ellos, el **monóxido de nitrógeno** (NO) y el **dióxido de nitrógeno** (NO_2) que colectivamente se nombran como NOx. El resto se encuentra en equilibrio con estos dos, pero en concentraciones tan extraordinariamente bajas que carecen de importancia (Tabla 1.1). Últimamente por su participación en el efecto invernadero también se incluye al N_2O como contaminante atmosférico.

Dentro de las principales alteraciones atmosféricas producidas por los NOx como consecuencia de las transformaciones y reacciones químicas y fotoquímicas que ellos sufren en el seno de la atmósfera, se encuentran: la contaminación fotoquímica (*smog* fotoquímico), acidificación del medio ambiente (lluvia ácida) y el efecto invernadero.

1.1.1. Contaminación fotoquímica (*smog* fotoquímico)

El *smog* fotoquímico se produce por las reacciones fotoquímicas que se originan cuando la mezcla de óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles emitida por alguna fuente contaminante (principalmente gases de escape de los automóviles y emisiones de industrias y plantas productoras de energía, entre otras) y el oxígeno atmosférico reaccionan, en presencia de la luz solar, en un complejo sistema de reacciones que acaban formando ozono (ozono troposférico), tal como se ilustra en la Figura 1.1. El ozono es una molécula muy reactiva que sigue reaccionando con otros contaminantes presentes en el aire y acaba formando un conjunto de sustancias distintas muy irritantes como nitratos de peroxiacilo (PAN), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radicales hidroxilo (OH), formaldehído, etc. que constituyen el *smog* fotoquímico.

El mecanismo de formación del ozono troposférico es complejo. En la tropósfera la única producción significativa de oxígeno atómico proviene de la fotólisis del NO_2 .

Tabla 1.1. Óxidos de nitrógeno y sus principales características.

Óxido de Nitrógeno	Características
N ₂ O, óxido nitroso	Gas incoloro, procedente principalmente de fuentes naturales, concretamente de la actividad biológica de las bacterias. El N ₂ O sintético, se emplea como anestésico y su importancia como contaminante radica en su contribución al efecto invernadero y a la destrucción de la capa de ozono.
NO, monóxido de nitrógeno	Gas incoloro, inodoro e insípido, pero altamente tóxico. Es producido tanto por fuentes naturales como antropogénicas. Constituye el 90 - 95% del total de las emisiones antropogénicas de los óxidos de nitrógeno.
NO ₂ , dióxido de nitrógeno	Gas pardo rojizo, no inflamable y tóxico, se caracteriza por su olor asfixiante. Procede fundamentalmente de la oxidación del NO o bien se forma junto con el NO en los procesos de combustión. Constituye alrededor de un 5 - 10% del total de las emisiones antropogénicas de los NO _x .
NO ₃ , trióxido de nitrógeno	Gas inestable que descompone formando NO y NO ₂ .
N ₂ O ₄ , tetraóxido de dinitrógeno	Gas inestable que descompone formando NO ₂ .
N ₂ O ₅ , pentóxido de dinitrógeno	Gas inestable que descompone formando NO ₂ y NO.
N ₂ O ₃ , trióxido de dinitrógeno	Gas muy inestable que descompone rápidamente.

El oxígeno atómico resultante reacciona con el molecular formando ozono:



En ausencia de otras reacciones competitivas la rápida reacción del NO con O₃ completa el ciclo regenerando una molécula de NO₂:



Las tres reacciones ocurren rápidamente, estableciéndose una concentración de O₃, la cual a su vez depende de la intensidad de la luz solar.

En ausencia de otros agentes oxidantes el O₃ oxidará al NO para regenerar al NO₂ sin resultar una ganancia neta de O₃. Sólo puede existir una acumulación de O₃ si existe un paso alternativo que evite su consumo. Esa alternativa es ofrecida por la presencia de

los denominados *precursores* los cuales están representados por los compuestos orgánicos volátiles y junto con los óxidos de nitrógeno contribuirán a la producción neta de ozono.

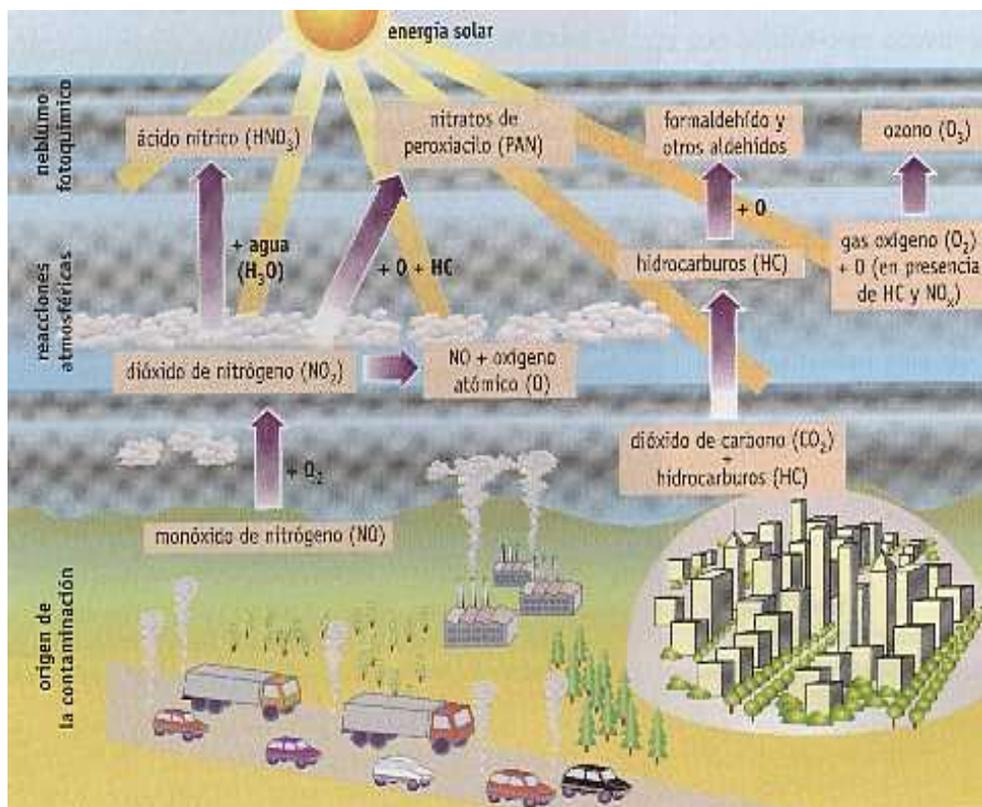


Figura 1.1. Formación del *smog* fotoquímico.

Así pues, las reacciones básicas que conducen a la formación fotoquímica del O₃ han sido identificadas y pueden expresarse mediante el siguiente mecanismo:

El mecanismo se inicia por acción del radical OH. Este radical libre, especie que contiene un electrón desapareado, es muy reactivo. La captura de un átomo de hidrógeno rompe el enlace covalente RH, creando otro radical libre R, que en presencia de oxígeno forma radicales oxigenados. El radical *peroxo* RO₂, oxida al NO formando el radical RO que en presencia de ozono produce un aldehído RCHO y un nuevo radical, hidroperoxilo HO₂, que oxida otra molécula de NO. El resultado neto es la formación de dos moléculas de O₃ y un aldehído RCHO, cuya degradación posterior puede producir nuevas moléculas de O₃. El número de moléculas de O₃ producidas por oxidación de un compuesto orgánico volátil dependerá de su estructura y de la composición atmosférica.



Este tipo de contaminación es especialmente importante en ciudades que están en lugares con clima seco, cálido y soleado, con una cantidad importante de vehículos. Algunos fenómenos climatológicos, como las inversiones térmicas, pueden agravar este problema en determinadas épocas ya que dificultan la renovación del aire y la eliminación de los contaminantes. La concentración de ozono cerca de la superficie es muy importante por sus efectos adversos en el género humano, en la vegetación y en materiales no biológicos.

Efectos sobre la salud humana. La exposición al ozono causa irritación de las mucosas, enfermedades respiratorias y reducción de la resistencia a las infecciones. Se indica que los primeros efectos sobre el hombre aparecen cuando su concentración alcanza a alrededor de 0.1 ppm^[3].

Efectos sobre la vegetación. Las plantas son más sensibles aún y pueden observarse daños en algunas especies a concentraciones de 0.04 ppm. El daño en la vegetación se manifiesta por un deterioro visible en las hojas y reducción en el crecimiento, floración y cosechas.

Daños sobre materiales no biológicos. Es de gran importancia práctica y económica la acción del ozono sobre materiales susceptibles a deterioro por oxidación. Ellos incluyen elastómeros (caucho natural y ciertos polímeros sintéticos), fibras textiles, colorantes y en menor extensión, pinturas.

1.1.2. Acidificación del medio ambiental (lluvias ácidas)

La lluvia ácida es otro problema medio-ambiental grave. Asociada también al uso de combustibles fósiles, se debe a la emisión de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno por las centrales térmicas generadoras de energía eléctrica, plantas de fundición de minerales, calderas industriales y los escapes de vehículos a motor. Estos productos se

oxidan en la atmósfera y pueden retornar a la tierra en forma de sales sólidas, como SO_4^{2-} o NO_3^- , pueden adsorberse sobre partículas presentes en la atmósfera, y caer con éstas o bien pueden reaccionar con agua y formar ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3) que caerán disueltos en las gotas de lluvia (lluvia ácida) (Figura 1.2).

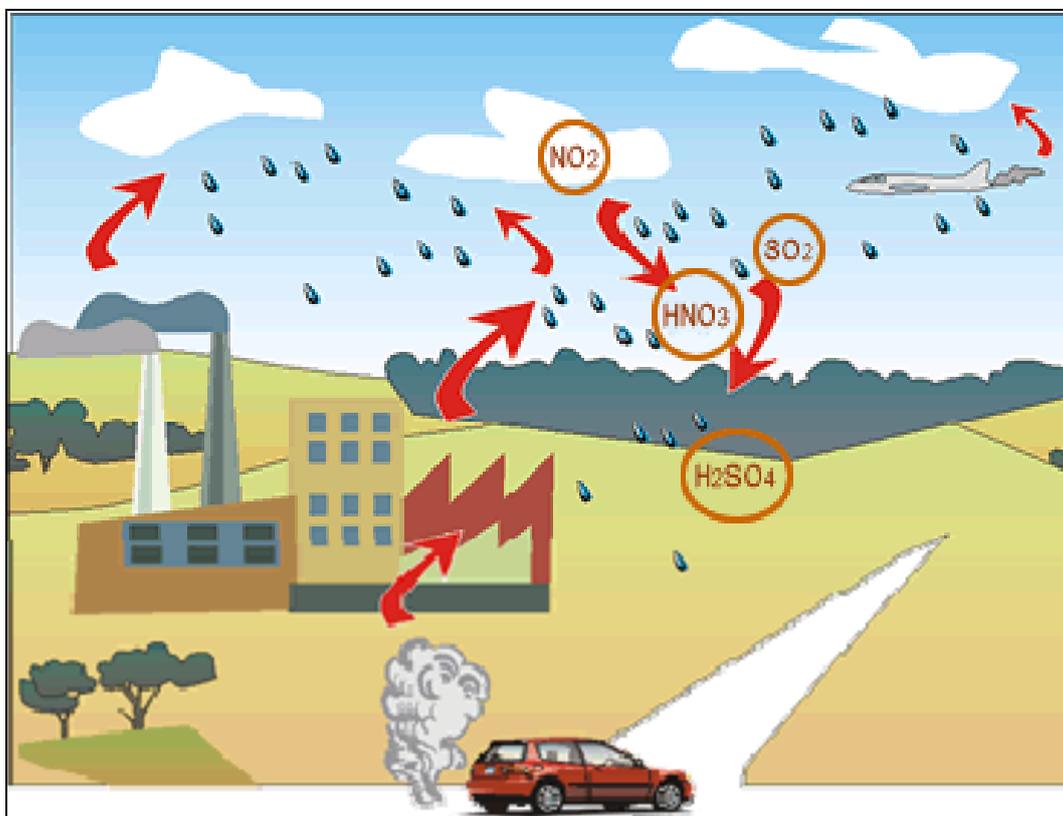


Figura 1.2. Representación de la lluvia ácida.

Entre sus efectos se destacan: aumento de la acidez de los suelos, daños a los cultivos y las plantas silvestres; disolución de las sustancias químicas del suelo como por ejemplo el aluminio, que provoca el envenenamiento de los lagos y la corrosión de los materiales de construcción de los edificios, las casas y los monumentos, entre otros.

1.1.3. Efecto Invernadero

Tal como se mencionó anteriormente la atmósfera está compuesta de muchos gases, los más abundantes son el nitrógeno y el oxígeno, el resto son gases llamados "de invernadero, GEI". Algunos de ellos son el dióxido de carbono, el metano y el óxido nítrico (N_2O)^[4,5].

Prácticamente toda la energía que nos llega del sol está constituida por radiación infrarroja, ultravioleta y luz visible. Mientras que la atmósfera absorbe la radiación infrarroja y ultravioleta, la luz visible llega a la superficie de la tierra. Una parte muy pequeña de esta energía que nos llega en forma de luz visible es absorbida por las plantas para el proceso de fotosíntesis, el resto de esta energía es absorbida por la superficie de la tierra que, cuando se enfría, emite gran parte de ella como radiación infrarroja. Esta radiación infrarroja es absorbida por algunos de los componentes de la atmósfera (los mismos que absorben la radiación infrarroja que proviene del sol, GEI) que a su vez, la remiten de nuevo hacia la tierra. De esta manera, se genera una gran cantidad de energía circulando entre la superficie de la tierra y la atmósfera, lo que provoca un calentamiento de la misma.

En pequeñas concentraciones, los gases de invernadero son vitales para nuestra supervivencia. De no existir estos gases, la temperatura media global sería de unos 20°C bajo cero, en lugar de los 15°C sobre cero que actualmente disfrutamos, pero las actividades humanas realizadas durante estos últimos siglos y especialmente en las últimas décadas, han disparado la presencia de estos gases. Esto podría intensificar el efecto invernadero natural, llevando a un aumento en las temperaturas y a un cambio asociado en el clima mundial, lo que podría traer consecuencias imprevistas para la humanidad.

Estudios recientes indican que en los últimos años se está produciendo, un aumento de la temperatura media de la tierra. Dada la enorme complejidad de los factores que afectan al clima es muy difícil saber si este ascenso de temperatura entra dentro de la variabilidad natural (debida a factores naturales) o si es debida al aumento del efecto invernadero provocado por la actividad humana. Estos cambios climáticos producirán grandes cambios en los ecosistemas.

1.2. FUENTES DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO

El NO_x tiene dos fuentes, la natural (oxidación del NH₃ producido por la descomposición microbiana de proteínas en el suelo) y la antropogénica, proveniente básicamente de procesos de combustión ^[6-8].

El nivel de N₂O en la atmósfera experimenta un continuo aumento debido principalmente a la actividad microbiana y al permanente incremento de las actividades antropogénicas como la producción de ácido adípico para el nylon 6.6, fabricación del

ácido nítrico y al uso de fertilizantes ^[9,10]. Este gas se convierte en N₂ y NO en la estratosfera contribuyendo a la destrucción de la capa de ozono y al efecto invernadero. Las fuentes antropogénicas de contaminación se dividen en dos grandes grupos: las móviles y las fuentes fijas o estacionarias.

- ✚ Fuentes móviles: se consideran los vehículos automotores que circulan por carreteras tales como automóviles, camiones, autobuses y motocicletas, así como también locomotoras, aviones, tractores, entre otros.
- ✚ Fuentes fijas o estacionarias: están referidas a una instalación establecida en un solo lugar y que tiene como propósito desarrollar procesos industriales, comerciales, de servicios o actividades que generen o puedan generar contaminantes a la atmósfera. Incluyen a los sectores: químico, petrolero, pinturas y tintas, automotor, de papel, de acero, de generación de electricidad, entre otras.

La figura 1.3 muestra las fuentes de las emisiones globales de NO_x y la evolución de sus emisiones en Europa ^[11 - 13]. Tal como se observa, la fuente principal de éstos óxidos reside en los procesos de combustión como los que tienen lugar en turbinas, motores, incineradoras y generadores de gas (fuentes fijas), y en motores de vehículos y de aviones (fuentes móviles) y sus emisiones sólo han disminuido ligeramente en los últimos años.

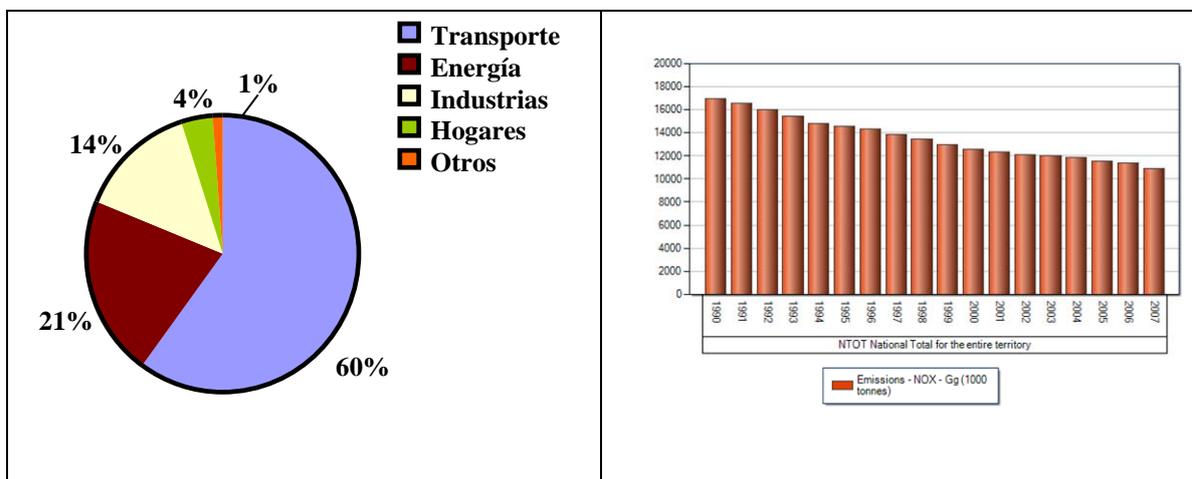


Figura 1.3. Fuentes de las emisiones de óxidos de nitrógeno y sus contribuciones en Europa.

1.3. FORMACIÓN DE NO_x

Existen tres reacciones, cada una con características propias, responsables de la formación de NO_x durante la combustión ^[14,15]: (1) NO_x *térmico*, formado por la combinación del nitrógeno atmosférico y el oxígeno a altas temperaturas; (2) NO_x *del combustible*, éste se origina de la oxidación del nitrógeno presente (enlazado) en el combustible y (3) NO_x *inmediato*, el cual se forma por la reacción de fracciones de hidrocarburo derivados del combustible con nitrógeno atmosférico

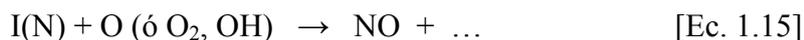
NO_x Térmico. Los óxidos de nitrógeno se producen principalmente por esta vía, cuando se tiene una combustión con exceso de aire a alta temperatura, pues en estas condiciones el N₂ y O₂ del aire se pueden combinar para formar los NO_x mediante el mecanismo establecido por Zeldovich (1946). La reacción global produce monóxido de nitrógeno, NO y dióxido de nitrógeno NO₂, según:



En los procesos reales de combustión las reacciones Ec(s) 1.12 y 1.13 ocurren simultáneamente. Según datos termodinámicos a temperatura ambiente se formará poco NO o NO₂ y cualquier cantidad de NO que se forme se convertirá en NO₂. A temperaturas convencionales de combustión (>1500 K) es posible una formación apreciable de NO, con cantidades despreciables de NO₂. Sin embargo, todos los gases de la combustión se enfrían rápidamente, esto hace que la temperatura desplace la composición de equilibrio del NO y NO₂. Si hay presencia de oxígeno, a medida que se enfría el gas, se favorecerá la conversión del NO a NO₂. No obstante, esta reacción está limitada cinéticamente. Por tanto, la concentración final de los óxidos de nitrógeno en los gases de combustión queda esencialmente bloqueada a los valores hallados durante su formación a temperaturas más altas, es decir la especie predominante es el NO.

En cualquier caso las reacciones químicas que intervienen en la formación de NO y NO₂ en las reacciones de combustión son bastante complejas y aún se encuentran en discusión ^[14].

NO_x del combustible. El nitrógeno enlazado al combustible es la fuente principal de las emisiones de NO_x de la combustión de combustibles que contienen nitrógeno. Los que contienen mayor cantidad de nitrógeno, tales como carbón y aceites residuales, producen más NO_x que aquellos con bajo contenido de nitrógeno, tales como el aceite destilado y gas natural. La reacción de formación puede ser descrita como sigue:



donde C(N) es el nitrógeno en el carbón mientras que I(N) representa intermediarios que contienen nitrógeno como CN, el HCN, el NH y NH₂. Bajo condiciones reductoras, el nitrógeno enlazado al combustible se convierte en compuestos de nitrógeno tales como HCN y NH₃, los cuales se oxidan fácilmente para formar NO.

NOx Inmediatos. Algunas partes del hidrocarburo (tales como C, CH y CH₂) pueden reaccionar con el nitrógeno atmosférico bajo condiciones *fuel-rich* para producir especies de nitrógeno fijas tales como NH, HCN, H₂CN y CN ^[16]. Éstas, a su vez, pueden oxidarse a NO en la región rica en oxígeno en la zona de la llama. En la mayoría de las llamas, el *mecanismo inmediato* es responsable solamente de una pequeña fracción del NOx total. Su control es importante solamente cuando se procura alcanzar niveles muy bajos de NOx

1.4. REGULACIÓN DE LAS EMISIONES

A inicios de los años 70 comenzó a desarrollarse una política en varios países, como Japón, Estados Unidos y Alemania, para establecer un programa que contribuyera a reducir los niveles de los agentes contaminantes en las emisiones de las fuentes fijas. Posteriormente la mayor parte de los países desarrollados y en vías de desarrollo adoptaron medidas similares. Producto de estas políticas, a comienzos de los años 1980, las emisiones de contaminantes a la atmósfera habían disminuido en toda Europa, no obstante en algunos países, como la Unión Soviética, se registraba un marcado aumento a consecuencia de la recesión industrial. En la tabla 1.2 aparecen los objetivos perseguidos para los NOx en Europa ^[17].

Si nos referimos a los valores de inmisión, éstos están controlados por las Redes de Vigilancia. Estas redes tienen como finalidad conocer los niveles de contaminantes a que se ven sometidos los ciudadanos, la naturaleza o el patrimonio histórico-cultural. Las disposiciones legales actualmente en vigor según la Directiva 1999/30/CE establecen como valor límite para la protección de la salud humana, 200 µg NO₂/m³ (por hora) y de 30 µg NO₂/m³ (año) para la protección de la vegetación (se mide NO y NOx, expresando el valor como NO₂).

Tabla 1.2. Metas para la reducción de los NOx en el aire para Europa ^[17].

Política/Contaminante	Año base	Año del objetivo	Reducción (%)
UNECE-CLRTAP (UNECE, United Nations Economic Commission for Europe)			
NOx ^b	1987	1994	Estabilización
NOx ^a	1990	2010	50
NH ₃	1990	2010	12
5 th Plan Ambiental, conocido como V programa de acción ambiental de la Comunidad Europea.			
NOx	1990	2000	30
Directiva nacional de los estandar de emisiones (NECD)			
NOx	1990	2010	55
NH ₃	1990	2010	21

^a Meta del Protocolo “Gothemburg” para multicontaminantes. ^b Metas del 1th protocolo de NOx.

Una de las preocupaciones ambientales más importantes es la contaminación proveniente de vehículos, ya que sus emisiones de contaminantes atmosféricos contribuyen con una fracción muy importante en la cantidad total de las emisiones.

Desde 1970 se han introducido límites de emisión y cada vez la legislación es más rigurosa a medida que pasa el tiempo ^[18].

Desde la etapa Euro 2, los reglamentos de la UE introducen diferentes límites de emisiones para los vehículos *diesel* y gasolina (Tabla 1.3) ^[19 - 21]. Los *diesel* tienen normas más estrictas de CO pero se les permite más emisiones de NOx. Los vehículos de gasolina están exentos de las normas de MP (material particulado) hasta la etapa Euro 4 (la etapa Euro 5 introduce normas para MP de algunos automóviles de gasolina). Otra fuente importante de NOx son las refinerías, en este caso el límite de emisión de NOx de la unidad de FCC se establece de común acuerdo entre la EPA y la refinería. El límite de emisión de NOx es diferente para cada región, pero el nivel de funcionamiento más estricto es 20 ppmvd medidos como promedio en 365 días y 40 ppmvd medidos como promedio de 7 días con 0% de oxígeno. Otros estados tienen establecido un nivel de funcionamiento de 150 ppmvd medidos como promedio en 24 horas con 3% de oxígeno ^[8].

Tabla 1.3. Normas europeas sobre emisiones para vehículos industriales ligeros, en g/km ^[22].

	Año	CO	HC	HC + NO _x	NO _x	MP
<i>Diesel</i>						
EURO 1	10/1994	5.17	--	1.4	--	0.19
EURO 2-IDI	01/1998	1.25	--	1.0	--	0.12
EURO 2-DI	01/1998	1.25	--	1.0	--	0.12
EURO 3	01/2001	0.80	--	0.72	0.65	0.07
EURO 4	01/2006	0.63	--	0.39	0.33	0.04
EURO 5	09/2010	0.63	--	0.30	0.24	0.005
EURO 6	09/2015	0.63	--	0.20	0.11	0.005
Gasolina						
EURO 1	10/1994	5.17	--	1.4	--	--
EURO 2	01/1998	4.0	--	0.65	--	--
EURO 3	01/2001	4.17	0.25	--	0.18	--
EURO 4	01/2006	1.81	0.13	--	0.10	--
EURO 5	09/2010	1.81	0.13	--	0.08	0.005

1.5. TECNOLOGÍAS ACTUALES PARA LA ELIMINACIÓN DE NO_x

Debido a que se tienen tanto fuentes fijas como móviles se requieren procesos distintos para el control de las emisiones de los óxidos de nitrógeno. En la figura 1.4, aparecen de manera general las distintas tecnologías disponibles en la actualidad para la eliminación de NO_x, las mismas pueden agruparse en dos grandes tipos ^[23-28]:

- Medidas primarias que se basan en la prevención a través del control de la combustión.
- Medidas secundarias de control que conllevan el tratamiento de los gases a la salida de la chimenea.

1.5.1. Medidas primarias de control

Estas técnicas tratan de prevenir o minimizar la formación de NO_x mediante la aplicación de distintas estrategias basadas en el control de temperatura y de las concentraciones de oxígeno, nitrógeno y combustible ^[23-28]. Esto se debe a que la

formación de NOx depende principalmente de la temperatura de combustión, la disponibilidad de oxígeno y el tiempo en que se exponen simultáneamente el oxígeno y el nitrógeno a la temperatura pico de la llama.

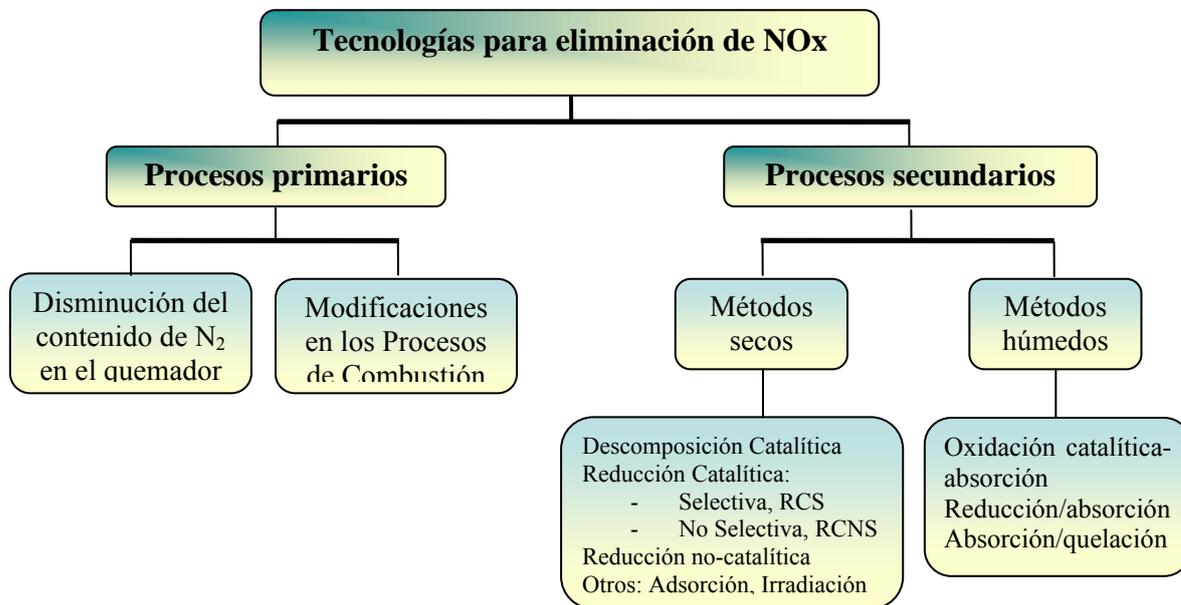


Figura 1.4. Procesos de eliminación de NOx.

Una de ellas es el control del contenido de nitrógeno en el quemador, utilizando oxígeno en lugar de aire como comburente o empleando un combustible con bajo contenido de nitrógeno. Las otras alternativas se basan en realizar modificaciones del proceso de combustión.

Así, entre las nuevas tecnologías desarrolladas, los *quemadores con baja producción de NOx (Low NOx Burners, LNB)* representan una contribución importante para reducir los NOx térmicos en los quemadores. Son diseñados para controlar la mezcla aire-combustible en el quemador con el fin de reducir la temperatura máxima de la llama, lo que origina una menor formación de NOx. Se diseñan reduciendo la cantidad de oxígeno disponible en la parte más caliente de la llama aumentando de esta manera la eficiencia del quemador. Generalmente consta de tres etapas: combustión, reducción y agotamiento. En la etapa inicial, la combustión ocurre en condiciones ricas en combustible, es una zona deficiente en oxígeno donde una menor cantidad de NOx es formado. En una segunda etapa se adiciona combustible para reducir químicamente los NOx formados a nitrógeno (N₂) y oxígeno (O₂) molecular. En la tercera etapa se realiza una combustión final con cantidades bajas de aire para limitar la temperatura, con esto

se minimiza la formación adicional de NO_x. El quemador de bajo NO_x produce hasta un 80% de reducción en los NO_x [25 - 28]. Esta es una de las tecnologías menos costosas y con alta eficiencia en la reducción de NO_x.

Aire de sobrefuego (*Over Fire Air, OFA*): permite reducir la temperatura de combustión. Con el uso de esta tecnología, la combustión al inicio se realiza con una mezcla rica en combustible (*fuel-rich*) [24, 29]. La insuficiencia del oxígeno necesario para la combustión completa mantiene baja la velocidad de combustión lo que limita la temperatura de combustión. Después que se han completado las etapas de combustión, el exceso del combustible es oxidado con el aire de sobre-fuego.

Inyección de agua o vapor con el flujo de aire: ambas acciones causan que la temperatura de combustión disminuya por debajo de 760°C limitando de esta manera la generación de NO_x [30]. La inyección de agua o vapor puede conducir a algunas condiciones de operación indeseables, tales como disminución de la eficiencia y aumento de la corrosión. Comúnmente no es un medio económico para la reducción de NO_x [23,31], si se requiere la instalación de una bomba de inyección y sistemas de tuberías para la inyección de agua.

Distribución del aire/combustible: la adición de aire de combustión se separa en dos secciones, un flujo primario y otro secundario, con el fin de lograr su agotamiento completo. De esta manera aumenta la formación de N₂ respecto a la de NO_x [32]. La distribución del combustible se lleva a cabo mediante el procedimiento conocido como quemador averiado (abucheos). La técnica implica cerrar el flujo de combustible de uno o más quemadores creando de esta manera algunas zonas pobres en combustible y otras ricas en el mismo. Otro método de distribución es el *sesgado de combustible*. En éste la combustión es distribuida desviando el combustible de los quemadores superiores a los inferiores o de los quemadores del centro a los ubicados en la periferia. El objetivo es crear una zona baja o al borde rica en combustible y una zona superior o central, pobre en combustible, para alcanzar el agotamiento completo del mismo [15].

Recirculación del gas de chimenea (*Flue Gas Recirculation, FGR*): con el uso de esta técnica el 20-30% del gas de chimenea (a 350-400°C) es recirculado y mezclado con el aire de combustión [23,31,33]. La dilución resultante en la llama disminuye la temperatura y la disponibilidad de oxígeno en el aire de combustión, reduciendo con esto la formación de NO_x térmico. La recirculación de gases de escape en una unidad existente que trabaja con carbón, implica la instalación de un sistema adicional para extraer el gas de la caldera, tales como ductos, ventiladores y un dispositivo que recoja la ceniza [34].

El quemado de combustible (Fuel Reburning, FR): es otra posibilidad de distribuir el combustible en la combustión. Este sistema, llamado proceso de combustión en tres etapas, está compuesto por una zona de combustión primaria, una zona de quemado y una zona de agotamiento [23,31- 36]. En la zona primaria, el gas de chimenea es recirculado y mezclado con combustible de alimentación, lo que produce una dilución. Un poco del calor de combustión es absorbido por el gas de combustión. De esta manera baja la temperatura de combustión y la producción de NOx. Al entrar esta mezcla en la etapa de combustión secundaria, la presencia del combustible añadido reduce químicamente los NOx recién generados a nitrógeno molecular. En la mayoría de los casos, el combustible añadido se consume sólo parcialmente al reducir los NOx y la quema se completa en una tercera etapa, zona de agotamiento, en la cual los gases que salen de la zona de quemado sufren una combustión adicional utilizando aire de combustión o aire de sobrefuego.

Éstas técnicas suelen utilizarse combinadas logrando alcanzar reducciones de NOx de hasta un 76% [25]. En algunos casos la implementación de ellas requiere grandes modificaciones en el diseño de los quemadores, que no siempre van a ser factibles.

1.5.2. Medidas secundarias de control

Una segunda propuesta consiste en eliminar los NOx una vez formados y antes que abandonen la chimenea. Este grupo de técnicas de eliminación de NOx suele clasificarse en dos grupos: procesos húmedos y procesos secos.

1.5.2.1. Procesos húmedos

Los procesos húmedos son aplicables en fuentes estacionarias o fijas. El principal impedimento para la aplicación de los sistemas húmedos para la eliminación de NOx es la baja solubilidad del NO (90-95% de NOx en gases de chimenea) en soluciones acuosas. El NO es poco soluble en agua. La solubilidad del óxido de nitrógeno en agua es $5.33 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$ a 25°C. Sin embargo, en unidades donde se encuentran instalados sistemas de desulfuración de gases de escape (*FGD, flue-gas desulfurization*), los procesos húmedos son una alternativa interesante ya que evitan la construcción de sistemas de NOx adicionales, lo cual conlleva importantes inversiones y problemas de espacio. Dentro de los procesos húmedos se encuentran [37,38].

- 1) Oxidación del NO en fase gaseosa y su posterior absorción como ácido nítrico.
 - 2) Inyección de fósforo para eliminar los NOx del gas de escape. Esta técnica fue desarrollada por Thermal Energy Internacional. El fósforo elemental es mezclado con vapor a 25 psig e inyectado en forma de una emulsión acuosa, en la corriente del gas contaminado. En el proceso, al inicio se crea ozono (O₃) que entonces reacciona con el NO para producir NO₂. Aquí se produce la oxidación paralela del P₄ y del NO en la fase vapor del gas, corriente arriba de cualquier paso de limpieza de gas y en un rango de temperatura de 180-280°C. Los productos de reacción de la oxidación paralela que son óxidos fosforosos (P₂O₅) y el NO₂ son eliminados corriente abajo en un limpiador o lavador de gas húmedo (*Wet Gas Scrubber*). Generalmente este equipo es una torre de lavado, la cual permite eliminar gases solubles en agua (incluyendo gases ácidos y gases de invernaderos) y partículas del gas, además funciona como intercambiador de calor gas/líquido. El agua es el líquido de lavado preferido junto con un líquido alcalino para el control del pH del lavado. Los compuestos preferidos son Na₂CO₃ y/o NaHCO₃. De esta manera se precipita selectivamente el ácido fosfórico formado en el lavador a fosfato de sodio insoluble. Estos fosfatos pueden emplearse en la industria textil ya que actúan como agentes secuestrantes de dureza o como aditivos alimentarios, principalmente como estabilizantes. Este proceso tiene niveles de reducción de NOx del 75-90% [39].
 - 3) Con la adición de algunos compuestos quelantes, tal como el tetraacetato de etilendiamino ferroso (Fe(II)*EDTA), se logra el 75% de eliminación de NOx. Este quelante reacciona para producir el complejo nitrosil ferroso (Fe(II)*EDTA*NO). La solución resultante es tratada biológicamente para eliminar el aducto nitrosil del EDTA ferroso y de esta manera reducir el EDTA férrico oxidado (Fe(III)EDTA⁻) a la forma ferrosa que es activa para el lavado del NOx. Existe un método biológico comercial para la eliminación de NO, llamado BiodeNOx [40].
- Sin embargo, estos procesos debido a la complejidad, problemas técnicos y costos, apenas se aplican en la actualidad.

1.5.2.2. Procesos secos

Son los más empleados en estos momentos, dentro de este grupo se pueden distinguir los procesos catalíticos y los no catalíticos. Los *procesos catalíticos* se basan en la descomposición o reducción de NOx con el uso de un catalizador. Esta última puede ser

selectiva o no selectiva según el reductor reaccione selectivamente con los NO_x o lo haga con todos los compuestos susceptibles de ser reducidos. De esta manera tenemos cuatro tipos de procesos catalíticos:

- ✚ La descomposición catalítica de NO_x
- ✚ La reducción catalítica selectiva de NO_x
- ✚ La reducción catalítica no selectiva de NO_x
- ✚ Los catalizadores de tres vías (TWC)

1.5.2.2.1. Proceso no-catalítico

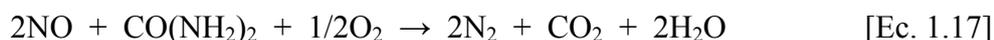
El más conocido es el proceso de Reducción No Catalítica Selectiva, *RNCS* (*Selective Noncatalytic Reduction*, *Figura 1.5*) el cual está siendo utilizado para el control de emisiones de NO_x en calderas industriales, generadores de vapor de servicio eléctrico, incineradores térmicos y unidades de combustión de residuos sólidos municipales. Se utiliza un agente reductor y se logran eficiencias de reducción de NO_x desde un 30 a un 50%^[33,41]. Sin embargo, estudios en sistemas que utilizan RNCS aplicada en serie con equipo de control de combustión, tales como quemadores de bajo NO_x (*LNB*) han logrado eficiencias entre el 65 al 75% en reducciones de NO_x^[42].

La *RNCS* se basa en la reducción química de la molécula de NO_x a nitrógeno molecular (N₂) y vapor de agua (H₂O). Un agente reductor con base en nitrógeno (reactivo), tal como amoníaco (NH₃) o urea (CO(NH₂)₂), el cual es vaporizado e inyectado en el gas después de la combustión. El reactivo puede reaccionar con un número de componentes del gas de combustión. Sin embargo, la reacción de reducción de NO_x se favorece sobre otros procesos de reacción química en un rango específico de temperatura y en presencia de oxígeno, por lo tanto, se considera un proceso químico selectivo^[29-41].

Dentro del rango de temperatura apropiado, la urea o el amoníaco en fase gas se descompone en radicales libres, incluyendo NH₃ y NH₂. Después de una serie de reacciones, los radicales del amoníaco entran en contacto con el NO_x y lo reducen a N₂ y H₂O. La representación global de estas reacciones está dada a continuación, representando el NO a los NO_x, puesto que es la forma predominante de NO_x dentro de la caldera. La ecuación de la reacción del amoníaco está dada por:



La reacción para la urea está dada por:



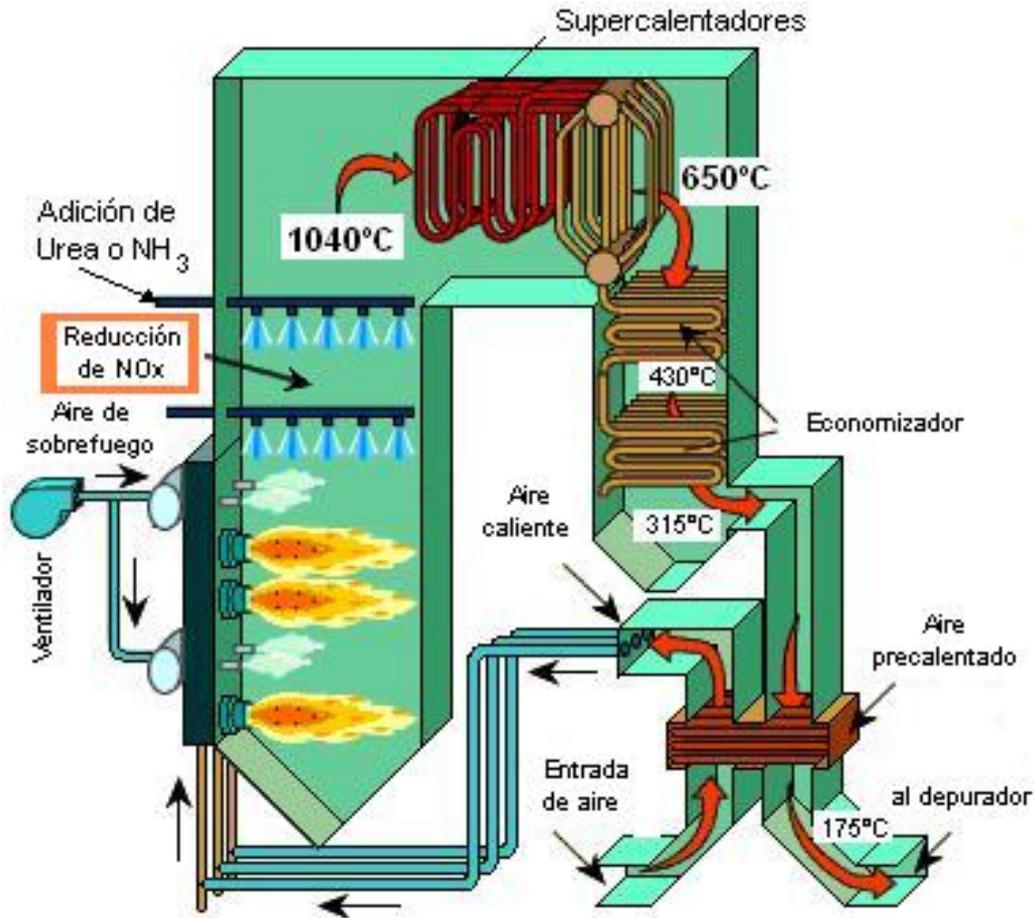


Figura 1.5. Diagrama de un sistema de Reducción No Catalítica Selectiva, RNCS.

El principal subproducto formado durante la RNCS, ya sea con urea o con amoníaco, es el óxido nitroso (N_2O), siendo más importante en la reducción en base a urea. Además, el amoníaco es generalmente menos costoso que la urea. Sin embargo, la selección de un reactivo no sólo se basa en el costo, sino también en las propiedades físicas y en consideraciones de operación. Los sistemas en base a urea tienen varias ventajas sobre los sistemas en base a amoníaco. La urea es un líquido no tóxico, menos volátil, que puede almacenarse y manejarse con mayor seguridad que el amoníaco. Además, las gotas de solución de urea pueden penetrar más adentro en el gas de combustión cuando se inyecta en la caldera, mejorando el mezclado con el gas de combustión.

La reacción de reducción de NO_x ocurre dentro de un rango específico de temperatura. A bajas temperaturas, las cinéticas de las reacciones son lentas y el amoníaco pasa a través de la caldera (escabullimiento de amoníaco). A temperaturas mayores, el reactivo se oxida y se genera NO_x adicional. Para el NH_3 , la temperatura óptima está entre 870 y

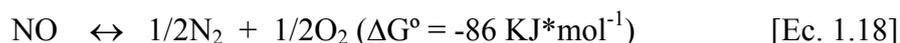
1100°C ^[43,44], mientras que para la urea, el rango óptimo de temperatura está entre 900°C y 1150°C ^[41]. Teóricamente se requiere entre 0.5 y 3 moles de amoníaco por mol de NO_x ^[45]. Esto deja una gran parte del reactivo inyectado, sin reaccionar. La mayor parte del reactivo en exceso utilizado en el proceso es destruido a través de otras reacciones químicas. Sin embargo, una pequeña porción permanece en el gas de combustión, a medida que el amoníaco se escabulle. Este puede combinarse con el SO₃ proveniente de la combustión de combustibles que contienen azufre, formando el bisulfato de amonio y sulfato de amonio. Las sales de azufre-amoníaco pueden tapar, ensuciar y corroer los equipos, tal como los calentadores de aire, tuberías y ventiladores. Existen comercialmente dos diseños básicos para la aplicación de RNCS. El primero es un sistema en base a amoníaco conocido como *Thermal DeNO_x*, que fue desarrollado y patentado por *Exxon Research and Engineering Company* en 1975 ^[29,46,47]. Con este proceso se alcanzan eficacias en la eliminación de NO_x del 30 al 50%, aunque pueden alcanzarse reducciones del 65% al 75% combinando esta técnica con otras, tales como los quemadores de bajo NO_x. El segundo es un proceso en base a urea conocido por el nombre comercial de *NO_x OUT* desarrollado y patentado por *The Electric Power Research Institute (EPRI)* en 1980. La tecnología fue otorgada bajo licencia a *Fuel Tech*, y tiene varias patentes adicionales que reclaman mejoras al proceso básico ^[48].

1.5.2.2.2. Procesos catalíticos

Son los que actualmente proporcionan los mejores resultados. El tratamiento catalítico del gas para el control de los NO_x puede ser dividido en cuatro categorías:

Descomposición catalítica de los NO_x

En este proceso los óxidos de nitrógeno se descomponen catalíticamente en nitrógeno y oxígeno molecular, por lo que sería una técnica muy atractiva ya que no implica el uso de un reductor, además es favorable ^[42-50] pues el NO y el NO₂ son inestables:



Sin embargo, a pesar de esta inestabilidad termodinámica, los estudios cinéticos han revelado que la energía de activación para la descomposición homogénea del NO es alta

(aprox. 335 kJ. mol^{-1})^[49]. Por lo tanto, se necesita un catalizador para bajar esta energía de activación y facilitar su descomposición.

Para ello se han utilizado muchos metales nobles, siendo el platino el que mejores resultados ha mostrado^[29,50-52]. Otros óxidos metálicos soportados sobre alúmina o sílice han sido investigados para la descomposición de los óxidos de nitrógeno (TiO_2 , V_2O_5 , CuO , Cr_2O_3 , Co_3O_4 , etc.)^[53,54], entre ellos los óxidos de los metales de transición son los que generalmente presentan una mayor actividad. Se ha observado que los centros activos para la descomposición del NO en los óxidos metálicos son las vacantes superficiales relacionadas con centros metálicos de baja coordinación^[53], lo que explicaría su escasa actividad en presencia de oxígeno, al competir éste junto con el NO por los defectos mencionados. Otros catalizadores utilizados se basan en el empleo de óxidos tipo perovskitas con deficiencia de oxígeno ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, óxidos La-Sr-Co, etc.), los cuales desorben fácilmente el oxígeno y presentan una elevada estabilidad térmica^[29,52,54], aunque presentan el problema de baja área superficial, lo que resulta en una disminución de la actividad. Este descenso en el área se deriva de las elevadas temperaturas necesarias durante su preparación para la formación de la estructura catalíticamente activa. En cualquier caso, estos catalizadores no son adecuados para su uso a nivel industrial, ya que necesitan altas temperaturas de reacción y ausencia de oxígeno, para ser activos en la descomposición de los óxidos de nitrógeno.

Un importante avance en este campo se produjo cuando Iwamoto *et al.*^[55,56], descubrieron que la zeolita ZSM-5 intercambiada con cobre podía ser activa para la descomposición del NO en presencia de oxígeno y a bajas temperaturas (300-500°C). Hasta ahora, estos catalizadores son los más activos para este proceso y los que por tanto parecían estar más próximos a su utilización industrial. Sin embargo, todos los estudios desarrollados en los últimos años^[29,57] llevan a la conclusión de que este catalizador en condiciones reales de trabajo, esto es con una alta concentración de oxígeno, vapor de agua y presencia de SO_2 , resulta irreversiblemente desactivado.

Reducción Catalítica No Selectiva

En la reducción catalítica no selectiva de NOx se emplean CO e H_2 como reductores y como catalizadores se utilizan (Pt, Pd, Rh, Ru), pero los agentes reductores no son selectivos, por lo que la conversión de NO en presencia de aire es baja y se obtiene N_2O , es por ello que sus aplicaciones son muy limitadas^[55-58].

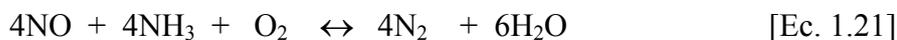
Reducción catalítica selectiva de los óxidos de nitrógeno, RCS

La Reducción Catalítica Selectiva (RCS) de NO_x se basa en la utilización de un reductor selectivo para reducir el NO_x a nitrógeno y agua ^[56-103]. Estos métodos catalíticos son los más utilizados y adecuados ya que transforman los NO_x en nitrógeno, lo que representa una verdadera solución al problema de la contaminación. La Reducción Catalítica Selectiva puede realizarse con distintos agentes reductores (NH₃, HC) y aplicarse a distintos focos tanto fijos como móviles (catalizadores de tres vías). Los tipos principales de catalizadores que se han investigado para la RCS son:

1. Catalizadores de metal noble soportados, como Pd/Al₂O₃.
2. Catalizadores basados en óxidos con metales de transición tales como vanadio y titanio,
3. Zeolitas intercambiadas con metal, por ejemplo, Cu-ZSM5.

Reducción catalítica selectiva con amoníaco, (RCS-NH₃)

Tal como se ha descrito en el punto 1.5.2.2.1., el amoníaco o en algunos casos la urea, reaccionan selectivamente para reducir los NO_x ^[56-66], según las siguientes ecuaciones:



Sin embargo, la eficiencia del proceso no es muy elevada. Ésta puede aumentarse utilizando un catalizador que catalice la reducción del NO_x con el NH₃. De esta manera se elimina entre el 60% y el 85% del NO_x utilizando entre 0.6 y 0.9 mol de NH₃ por 1 mol de NO_x. No obstante, se debe tener cuidado con los escapes de NH₃ y la presencia de SO₂, ya que pueden formar sales corrosivas en las superficies de los intercambiadores de calor ^[61,62], reduciendo de esta manera la eficiencia de estos equipos. Las características de los distintos catalizadores utilizados en la RCS son mostradas en la tabla 1.4 ^[64].

El catalizador más utilizado en aplicaciones a gran escala es una combinación de V₂O₅ y TiO₂ soportados en un monolito ^[63] promovido en ocasiones con WO₃ o MoO₃. Debido a la variabilidad de las composiciones en los gases de escape, partículas y contaminantes, existen diferentes estructuras como soportes de los catalizadores. Típicamente se utilizan el catalizador extrudado y el soporte metálico para altas

concentraciones de polvo y el catalizador compuesto (monolito cerámico o metálico) para bajos niveles de polvo. Sin embargo, este catalizador tiene un estrecho rango de temperaturas de trabajo, estando la temperatura óptima en el rango de 573-673K. El NO puede reducirse totalmente a temperaturas más bajas, pero en estas condiciones el vanadio oxida el SO₂ a SO₃ y se forman compuestos tales como el NH₄HSO₄ y el (NH₄)₂S₂O₇, que se depositan en el catalizador.

Tabla 1.4. Características de los distintos catalizadores de RCS ^[64].

Catalizador	Características
Catalizador de baja temperatura - LT (basados en Pt) 423 - 573°K	Estrecho rango de temperatura de trabajo y bajas temperaturas de reacción. No toleran el azufre
Catalizador de temperatura media o intermedia –VNX TM (V ₂ O ₅ /TiO ₂) 533 – 700°K	Son utilizados ampliamente. Tienen de 10 a 15 años de experiencia. Toleran el azufre
Catalizadores de alta temperatura – ZNX TM (Zeolitas) 618 – 863°K	Muy altas conversiones de NOx. Muy bajo escape de amoníaco. Tolerancia al azufre a 698K.

La adición de WO₃ estabiliza el catalizador hasta 723K y amplía el rango de temperatura de reacción ^[65] y junto con el MoO₃ hacen al catalizador más resistente a los venenos ^[61]. El comportamiento del catalizador depende del nivel del V₂O₅ ^[61-66], el cual debe ser controlado ya que también puede oxidar el SO₂ a SO₃, lo que no es conveniente ^[69]. Es también muy importante controlar la relación NH₃:NOx sobre el catalizador ya que resultados de laboratorio en catalizadores de V₂O₅ en titanio han mostrado que para relaciones NH₃:NOx menores a 1, la conversión de NOx aumenta linealmente con el aumento de la relación y la velocidad de reacción depende de la concentración de amoníaco. Para relaciones mayores a 1, la velocidad de reacción depende de la concentración de NOx.

Los reactores utilizados generalmente constan de tres o cuatro niveles de catalizador (figura 1.6), cada nivel está formado por varios módulos de catalizador en forma de panel de abeja con dimensiones de 1x1x2 m ^[73]. Aunque los principales elementos utilizados para el tratamiento de los gases son siempre los mismos, su disposición

relativa y especialmente la situación del reactor de reducción selectiva, permiten distinguir tres configuraciones básicas [70 - 73].

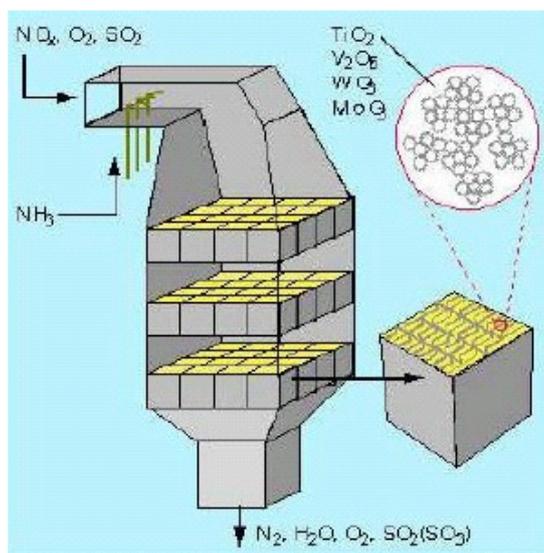


Figura 1.6. Catalizador para la RCS de NO_x con NH₃ de tres niveles.

- El sistema de gases sucios (*High Dust*): El reactor se dispone delante del precalentador de aire y funciona directamente con los humos de salida del quemador que llegan a alta temperatura y con una elevada concentración de partículas (figura 1.7). Este sistema es el más empleado en las calderas con combustibles fósiles;
- El sistema con baja carga de polvo (*Low Dust*): El reactor se dispone entre un filtro electrostático para gases y el precalentador de aire, eliminando previamente la mayor parte de las partículas;
- El sistema de gas limpio (*Tail End*): El reactor se instala como último elemento en la línea de purificación de los humos.

Estos sistemas son efectivos, pero sería necesario desarrollar nuevos catalizadores que funcionen en un rango más amplio de temperaturas y por otro lado está el problema asociado a la utilización del NH₃ como reductor, pues éste es un gas peligroso y tóxico.

Reducción catalítica selectiva de los óxidos de nitrógeno con hidrocarburos, (RCS-HC)

Se basa en el empleo de hidrocarburos como agentes reductores de los NO_x [74-113]. El primer catalizador que presentó actividad en la RCS-HC en presencia de oxígeno fue la zeolita Cu-ZSM-5 [75, 76]. Posteriormente, se ha visto que diferentes cationes intercambiados con las zeolitas ZSM-5 (tales como, Co, Ni, Cr, Fe, Mn, Ga, In) son

también activos en esta reacción en un rango de temperatura entre 250-550°C según el metal utilizado y empleando olefinas como agentes reductores [77].

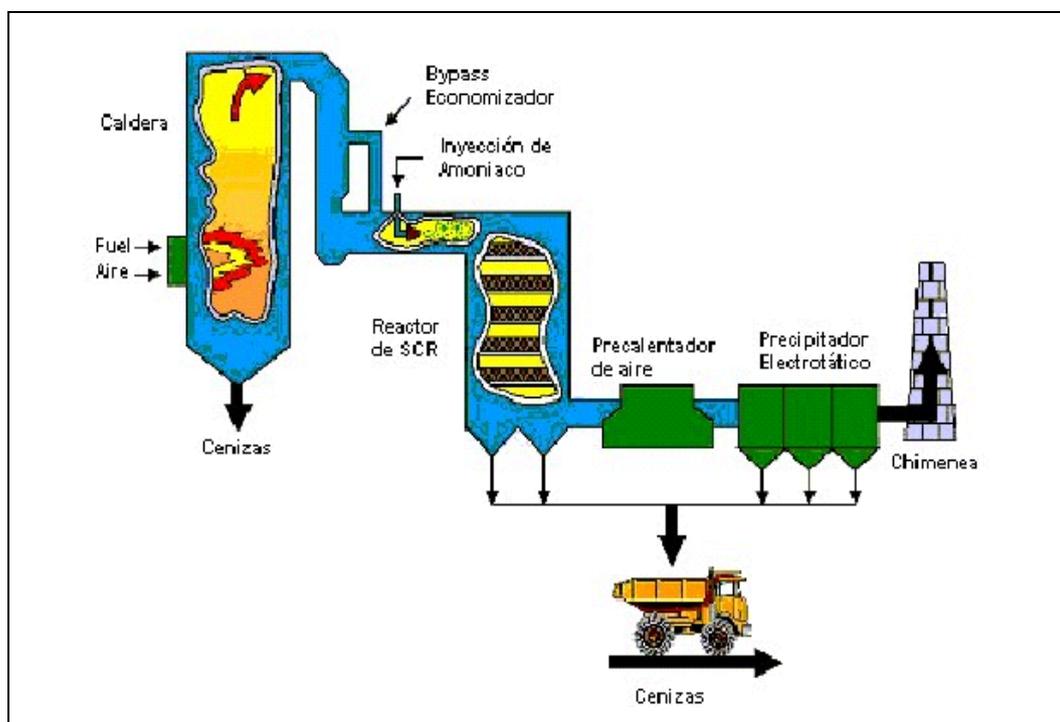


Figura 1.7. Esquema de un proceso de reducción catalítica selectiva de NO_x con NH₃ (Sistema de gases sucios).

Otro aporte importante en el desarrollo de la RCS-HC lo realizaron Li *et al.* [101,104], al descubrir que era posible la reducción de NO_x sobre Co-ZSM-5, utilizando metano como agente reductor, el cual hasta ese momento no era considerado como un reductor selectivo. A partir de estos estudios aumentó la investigación de los catalizadores activos con metano. Así, se encontró que la selectividad del CH₄ para reaccionar con el NO es mucho más alta en Ga-ZSM-5 (100% a 723K) que en Co-ZSM-5 (46% a 723K). Además, ellos observaron que esta diferencia aumentaba con la temperatura (82% y 22% a 823 K para Ga-H-ZSM-5 y Co-ZSM-5, respectivamente), indicando la existencia de dos mecanismos diferentes para la reducción de NO sobre Co-ZSM-5 y Ga-H-ZSM-5, basado en la existencia de distintos centros activos en cada sólido (sobre Co-ZSM-5, el NO se adsorbe en los sitios de Co mientras que sobre Ga-H-ZSM-5, el CH₄ se activa en los sitios de Ga). Sin embargo, el metano como reductor en estos catalizadores no es tan selectivo y las conversiones obtenidas no son muy elevadas, siendo muy sensibles a un aumento en la concentración de oxígeno [103].

Simultáneamente, otros grupos descubrían que otras zeolitas intercambiadas con metales de transición eran activas para la reducción selectiva de NO_x en presencia de oxígeno utilizando algunos hidrocarburos como eteno, propano, propeno y buteno ^[74-78].

Zeolitas como la mordenita, X, Y, ferrierita, USY, MCM-22, MCM-41 o β , intercambiadas con diferentes cationes como Cu, Ga, Ce, In, Fe, Ag, Mn, Co, etc., también han mostrado actividad en la RCS de NO con hidrocarburos ^[81-79].

Los resultados obtenidos mostraron una actividad distinta en función de la estructura zeolítica intercambiada y del metal empleado. De esta manera, en el caso de las zeolitas con Ga, la zeolita Ga-Y presenta un máximo de actividad a bajas temperaturas, mientras que la zeolita Ga-ferrierita exhibe la mejor conversión para temperaturas superiores a 500°C ^[74,91].

Otro ejemplo podría ser la diferencia encontrada entre las zeolitas ZSM-5 y β intercambiadas con cobalto, ya que ellas presentan elevada actividad para la RCS del NO y del N₂O entre 400-450°C, en presencia de oxígeno, mientras que la β -Co presenta una mayor estabilidad hidrotérmica que las intercambiadas con cobre ^[79,93,95]. Sin embargo, las zeolitas intercambiadas no tienen la estabilidad requerida para trabajar a altas temperaturas en presencia de agua y SO₂ ^[96] lo que de momento impide su utilización comercial.

Otros soportes investigados son los óxidos metálicos. En este caso los catalizadores basados en óxidos se pueden dividir en tres grupos: a) los óxidos simples como Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂, FeO₂, CeO₂ o TiO₂ ^[97,98]; b) los óxidos de metales de transición soportados sobre alúmina o sílice, zirconio y TiO₂ u óxidos básicos que pueden estar promovidos con otros metales (Ni, Co ^[103], Cu, Fe, Sn, Ga, In, o compuestos de Ag ^[99]) y c) las perovskitas. En cuanto a los óxidos simples y a los soportados, la actividad depende fuertemente del método de preparación y de los tratamientos térmicos. Los mejores resultados se han obtenido al trabajar a temperaturas superiores a 450°C ^[98], exhibiendo altas actividades para un amplio número de agentes reductores (alcanos, alquenos, alcoholes o cetonas). De nuevo el principal problema es su alta sensibilidad a la presencia de SO₂. Con las perovskitas no se han obtenido rendimientos satisfactorios, principalmente porque favorecen la combustión del hidrocarburo ^[98], aunque las perovskitas con cobre, cobalto o hierro son activas en la eliminación de NO a altas temperaturas.

Por último, los metales nobles también han sido empleados en la reducción catalítica selectiva de los NO_x, tanto soportados en zeolitas como en óxidos [74,79,94,97,100]. Así, se han descrito trabajos en los que se utilizan catalizadores con Pt, Rh, Pd, Ru o Ir, obteniéndose las mayores conversiones al trabajar a bajas temperaturas (< 300°C). Los catalizadores con metales nobles presentan una alta actividad a baja temperatura pero son muy sensibles a la presencia de agua y SO₂. Además, algunos de ellos generan N₂O y presentan en muchos casos, un estrecho rango de temperatura al cual son activos.

En cualquier caso, el uso de hidrocarburos como agentes reductores en lugar de amoníaco, parece prometedor, ya que sería un gran logro el poder eliminar los NO_x formados en el motor con los hidrocarburos presentes en los gases de escape. Sin embargo, este proceso aún no se ha podido aplicar industrialmente debido a dos importantes problemas: la estabilidad térmica e hidrotérmica del catalizador y la disminución en su actividad por la presencia de SO₂, oxígeno y agua [78,79].

Es por esto, que en los últimos años la mayoría de las investigaciones en materia de eliminación de NO_x se han desarrollado principalmente utilizando esta técnica, buscando un catalizador que sea activo en presencia de oxígeno, de SO₂ y de vapor de agua.

De aquí, que parte de esta tesis se enfoca en el empleo de esta metodología para la eliminación de NO_x en efluentes de fuentes fijas, como es el caso de un regenerador en una Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (Sección 5.2).

Catalizador de tres vías (TWC)

Tal como se ha descrito anteriormente las fuentes móviles de contaminación provienen principalmente de automóviles. La energía para mover un automóvil se obtiene de la combustión de gasolina en el motor. La contaminación que origina se debe a los productos secundarios del proceso de combustión que son emitidos por el tubo de escape y a la evaporación del combustible [101] (Figura 1.8). Así, contiene tanto los productos (CO₂ y H₂O) de la combustión completa de los hidrocarburos del combustible como los subproductos de combustión incompleta. Estos últimos incluyen además de los hidrocarburos no quemados, el CO. Así mismo, se forman NO_x principalmente por oxidación de N₂ del aire favorecida por la alta temperatura y presión en la cámara de combustión.

La presencia del SO₂ en el tubo de escape de los automóviles proviene del azufre presente en el combustible siendo cada vez menor, debido al uso de combustibles cada

vez más limpios, sin presencia de azufre. Los camiones, autobuses y locomotoras generalmente tienen motores *diesel* que usan un combustible diferente de la mayoría de automóviles. La quema de combustible para motores *diesel* produce mayor cantidad de óxidos de nitrógeno y partículas, pero menos emisiones de CO y COVs. Los aviones de propulsión a chorro (*jets*) también queman combustible diferente de la mayoría de automóviles. El principal contaminante producido al quemar combustible de *jets* es el óxido de nitrógeno, aunque también produce ciertas emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos.

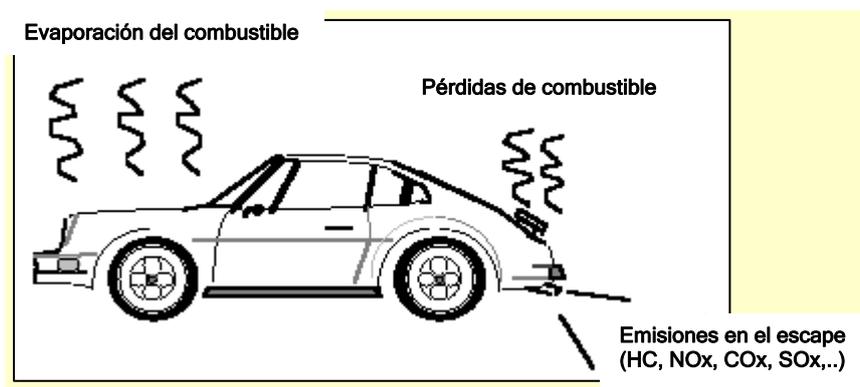


Figura 1.8. Fuentes de emisiones de los automóviles.

La cantidad de contaminantes emitidos varía con las condiciones de operación del motor pero fundamentalmente está influenciada por la relación aire/combustible en el cilindro de combustión. La figura 1.9 muestra las emisiones de un motor a gasolina con encendido de chispa en función de la relación aire/combustible.

La relación aire/combustible, R , es la razón teórica entre masa o moles de aire teórico y la masa o moles de combustible y es función del combustible, del tipo de motor, de su regulación y de la carburación. El valor ideal o teórico es el correspondiente a la relación estequiométrica. Cuando se trata de gasolina comercial, está comprendida entre 14,7 y 15,1 (es decir, unos 15 kg de aire por cada kg de gasolina). Pero esto ocurre en condiciones teóricas o ideales, que no consideran la mayor o menor rapidez con que se desarrolla efectivamente la combustión. La relación equivalente, llamada también coeficiente lambda (λ) se define como la relación aire/combustible real frente a la relación aire/combustible estequiométrica. Valores equivalentes de relaciones menores a 1 corresponden a mezclas ricas en combustibles (*fuel-rich*); valores mayores a uno corresponden a mezclas pobres en combustibles (*fuel-lean*).

Por lo general, en un motor automovilístico de encendido por chispa, la variación de la relación aire/combustible está alrededor de la estequiométrica y cuando la relación aire/combustible es más baja que la estequiométrica, menor a 14,7 para la gasolina, $\lambda < 1$, no todo el combustible podrá quemarse y una parte quedará sin quemar o parcialmente quemado originando en la corriente de gases de escape HC y CO. Cuando el motor trabaja con mezclas pobres ($\lambda > 1$), hay un mayor aprovechamiento de la potencia, pero se emiten mayores concentraciones de NOx.

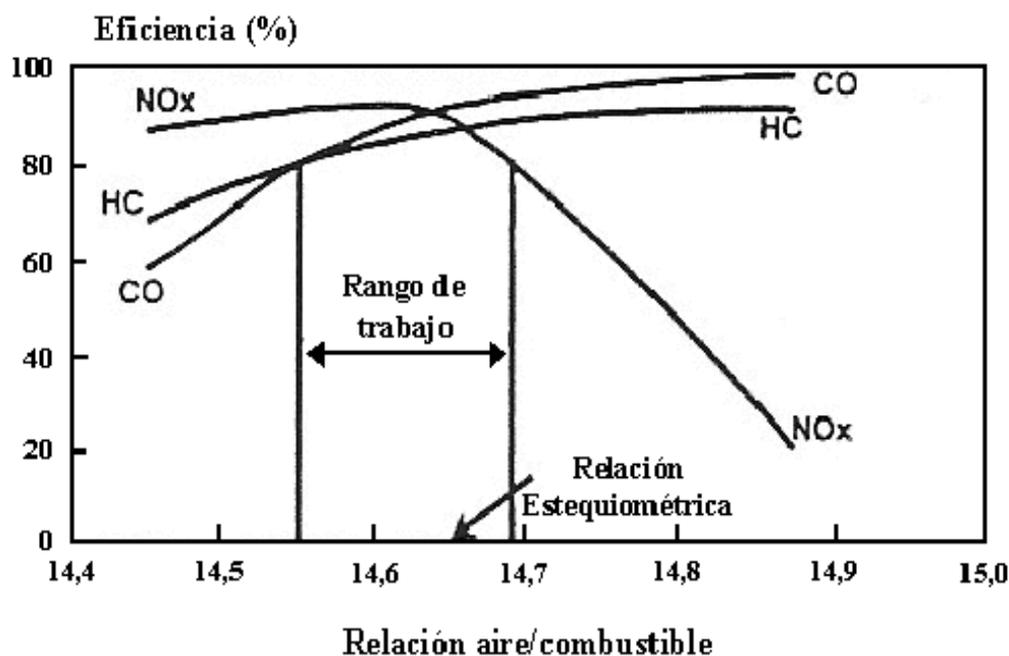


Figura 1.9. Umbral de actividad óptima para la conversión simultánea de CO, HCs y NOx con un catalizador de tres vías.

Las emisiones del escape pueden ser controladas de varias formas: modificando la fuente del combustible, utilizando combustibles alternativos como gas natural, gas licuado de petróleo y alcoholes; a través de modificaciones en el diseño de motores para aumentar su eficiencia en el proceso de combustión; y mediante la instalación de dispositivos para el tratamiento de las emisiones del motor antes de salir a la atmósfera. Esta última opción se basa en la instalación de un convertidor catalítico que transforme las emisiones nocivas del motor de combustión en productos inocuos.

La "primera generación" de convertidores catalíticos (1976-1979), eran catalizadores de oxidación, los cuales redujeron significativamente las emisiones de hidrocarburos y de

monóxido de carbono. Para controlar los niveles de NO_x se usaron técnicas basadas en modificaciones del proceso de combustión como la recirculación del gas de escape (*exhaust gas recycle, EGR*). Este dispositivo diluía el gas de combustión al mismo tiempo que disminuía la temperatura de la llama de combustión. El motor trabajaba en condiciones *rich* para reducir la formación de los NO_x y se adicionaba aire en el gas de escape para suministrar suficiente O₂ en el catalizador para la oxidación del CO e HC. Sin embargo, estos catalizadores se desactivaban con el azufre y el plomo presente en las gasolinas.

Como respuesta a estándares más exigentes, a partir de 1979 se inició el desarrollo de nuevos catalizadores que permitieran reducir aún más las emisiones de CO, HC y NO_x. De esta manera, surgen los catalizadores de tres vías llamados también convertidores catalíticos de tres vías (TWC) los cuales favorecen de manera simultánea la oxidación de los hidrocarburos sobrantes de la combustión y el monóxido de carbono a dióxido de carbono y agua, y también reducen los óxidos de nitrógeno que convierte en nitrógeno y oxígeno vía las reacciones:



Para optimizar la actividad de los catalizadores de tres vías es necesario controlar la dependencia entre la concentración de contaminantes en los gases del escape y la relación aire/combustible (figura 1.9), así como la temperatura.

Para controlar la relación aire/combustible y trabajar cerca del punto estequiométrico (que es el óptimo), los vehículos equipados con catalizadores de tres vías tienen un dispositivo analizador del contenido de O₂ en la mezcla del escape a la salida del convertidor. La señal del medidor de O₂ es después retroalimentada al sistema de control de la relación aire/combustible para que la mezcla del escape se mantenga dentro del umbral de actividad óptima del catalizador^[102,103].

Igualmente, los convertidores catalíticos se activan cuando su temperatura llega a 250°C, es decir, poco tiempo después de la puesta en marcha y alcanzan su plena eficacia en la zona de los 400 a 700°C. Se diseña el catalizador con un calefactor auxiliar para garantizar que la temperatura llegue a ese rango antes de 90 segundos. Para optimizar la eficiencia del convertidor catalítico se cuenta con computadoras integradas y sensores de oxígeno^[103].

Exteriormente el catalizador es un recipiente de acero inoxidable, frecuentemente provisto de una carcasa-pantalla metálica antitérmica, igualmente inoxidable, que protege los bajos del vehículo de las altas temperaturas alcanzadas (figura 1.10A). En su interior contiene un soporte cerámico o monolito (figura 1.10B) de forma oval o cilíndrica, con una estructura de múltiples celdillas en forma de panal, con una densidad de aproximadamente 450 celdillas por cada pulgada cuadrada (unas 70 por centímetro cuadrado). Su superficie se encuentra impregnada con una resina que contiene una combinación de metales nobles (Pt, Rh, Pd), depositados sobre silicato de aluminio o alúmina y estabilizados con óxidos de lantano y bario ^[103,104]. También se puede incorporar óxido de cerio (CeO₂), que actúa como reserva de oxígeno, estabilizando la dispersión del metal y mejorando la cinética de oxidación del CO ^[103,105].

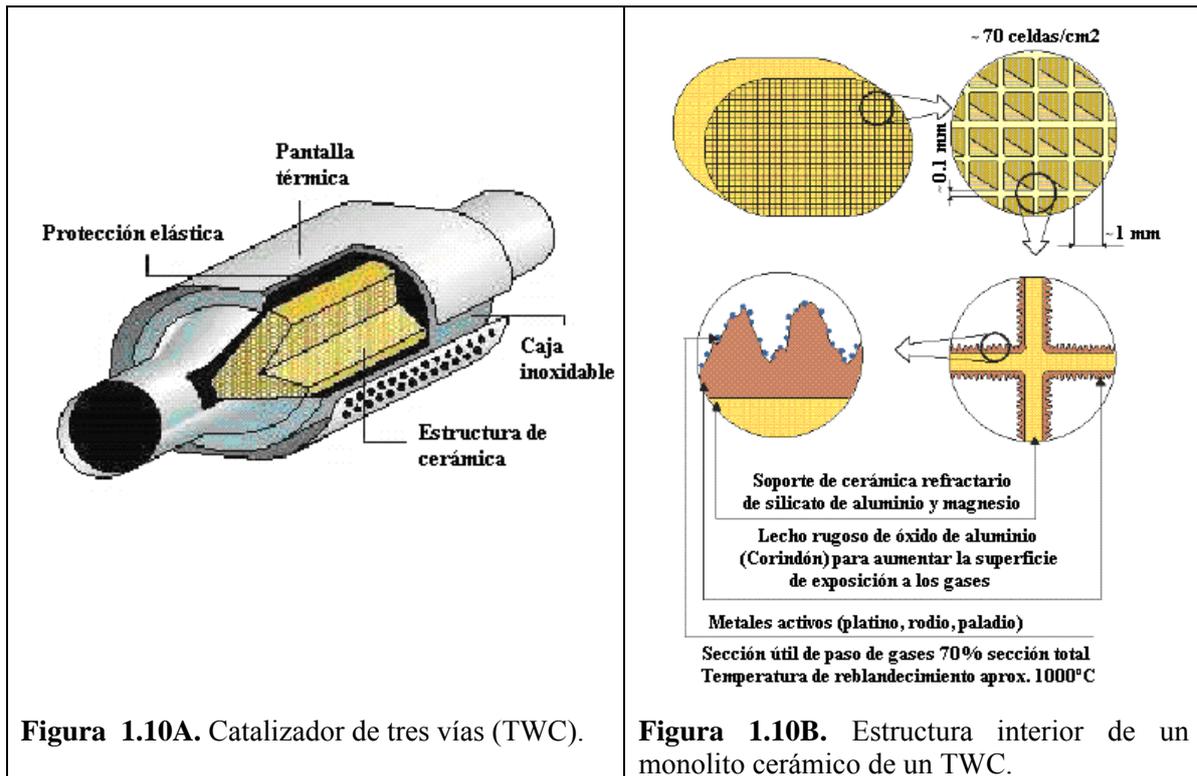
Este catalizador da buenos resultados en la eliminación de NO_x cuando el motor trabaja a relaciones aire/combustible cercanas a la estequiométrica pero por el contrario, cuando el motor trabaja con una alta relación aire/combustible, la reducción de NO_x no es muy efectiva. Este es un problema muy importante para los motores que trabajan en estas condiciones: los *diesel* y los *lean burn*, los cuales presentan la ventaja de tener una mayor eficiencia y un menor consumo de combustible.

En general, los problemas que presentan los catalizadores de tres vías son el envenenamiento por los compuestos de azufre ^[103,104] y la baja actividad del catalizador durante el arranque en frío del motor, en consecuencia la mayor parte de contaminantes se producen en los primeros minutos de operación.

De esta manera, surge la necesidad de estudiar alternativas para la eliminación de éstos contaminantes. Dentro de ellas están:

- ✚ Sistemas de catalizadores dual localizados muy cerca del motor. Las investigaciones en este sentido van dirigidas a materiales que sean capaces de mantener su actividad a 1100°C, sin pérdida de área superficial y combinando metales que sean resistentes a la desactivación por sinterisis.
- ✚ Un monolito metálico con sistema de calentamiento.
- ✚ Otra tecnología que actualmente está en investigación, consiste en diseñar motores que trabajen siempre en condiciones *lean*; de esta manera se aumenta la economía del combustible, se aumenta la eficiencia de la combustión y la potencia del motor. Esta estrategia también disminuye las emisiones de CO₂. Sin embargo, en estas condiciones se inhibe la reducción de los NO_x en el catalizador de tres vías, así que tendrán que desarrollarse nuevos catalizadores. Una de las tecnologías más

eficientes en la actualidad para reducir los óxidos de nitrógeno provenientes de motores *diesel* o a gasolina que trabajan en condiciones *lean* son las *Trampas de almacenamiento/reducción de NOx* (NSR): Se basa en retener los NOx en forma de nitratos durante la fase *lean* y su desorción y reducción en la fase *rich*. El desarrollo catalítico de un catalizador de este tipo forma parte de esta tesis y será abordado nuevamente en el capítulo 5 (Sección 5.1).



1.6. CONTROL DE LOS NOx PARA LOS MOTORES *LEAN-BURN*

Hoy en día, hay un creciente interés en los motores *diesel* y *lean-burn*, principalmente debido a su mayor rendimiento de combustible comparada con los motores a gasolina convencionales. Estos motores funcionan con exceso de oxígeno y por lo tanto el gas de escape es rico en oxígeno. Sin embargo, el reducir efectivamente los NOx en una corriente rica en oxígeno, es un esfuerzo desafiante, ya que la tecnología convencional del catalizador de tres vías (*Three-way Catalyst, TWC*) no puede reducir los NOx eficientemente bajo estas circunstancias.

Para cumplir con las normativas Euro 4 y Euro 5 que entraron en vigor en Europa en el año 2006 y 2009 respectivamente, se hizo necesario establecer nuevas soluciones para

los motores *diesel*, los procesos de combustión y las técnicas de post-tratamiento de los gases de escape.

Las normas EURO 3 eran posibles de cumplir técnicamente con medidas puramente internas en el motor ^[106,107], sin embargo para cumplir con las normativas siguientes se hizo necesario el uso de tecnología de post-tratamiento de los gases de escape. En la Figura 1.11 se muestra la proyección tecnológica de los sistemas reductores de partículas y NOx en Estados Unidos y Europa para vehículos a *diesel* ^[108].

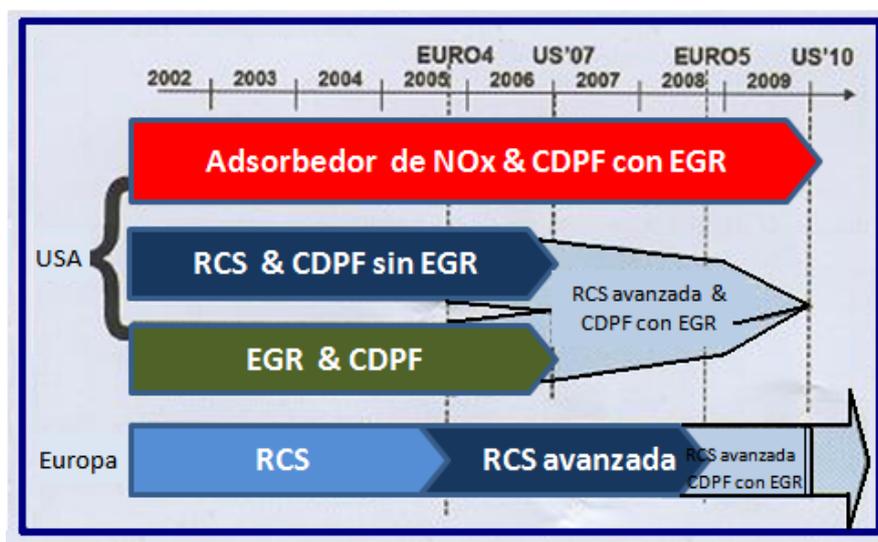


Figura 1.11. Tendencias tecnológicas de 2007 a 2010 en sistemas reductores de NOx y partículas (EPA y EURO) ^[121].

CDPF: *catalytic diesel particulate filter technology* (Tecnología Filtro de Partículas Diesel Catalítico); EGR: *exhaust gas recirculation* (Sistema de Recirculación de Gases de Escape); RCS: Reducción Catalítica Selectiva.

Últimamente para cumplir con los estándares de Euro 5, en Europa se utiliza la Reducción Catalítica Selectiva combinada con la tecnología de filtro de partículas *diesel* catalítico (CDPF: *catalytic diesel particulate filter technology*) y la recirculación de los gases de escape (EGR: *exhaust gas recirculation*), mientras que en Estados Unidos además de los sistemas mencionados anteriormente, emplean los adsorbedores de NOx en lugar de RCS.

El número de motores *diesel* alcanza el 55- 60% del mercado total europeo, debido a que en los motores *diesel* la combustión es de quemado limpio (*lean-burn*) lo que da lugar a un mayor rendimiento del combustible comparado con los motores a gasolina convencional. En consecuencia, las cantidades del gas CO₂ de efecto invernadero

disminuyen significativamente ^[109 - 111]. Además, los motores *diesel* generan menor cantidad de CO e HCs, siendo además este combustible más económico que la gasolina. Por otra parte, la última tecnología *diesel* da lugar a motores silenciosos, eliminando el ruido de los primeros autos a *diesel*. Esto hace que las ventas de *diesel* hayan aumentado en los últimos años.

El motor *diesel* es llamado motor de quemado limpio (*lean burn*), pues hay un exceso de aire y la combustión es completa en una atmósfera oxidante. Otro tipo de motor de quemado limpio moderno es el motor a gasolina *lean burn*. Contrario a un motor de gasolina convencional, la combustión toma lugar con exceso de aire dando lugar a combustión más eficiente, aumento en la potencia y mayor rendimiento del combustible del 20 al 35% ^[112]. Se espera que estos motores a gasolina *lean burn* compitan cada vez más con los *diesel* en términos de eficiencia total.

Hoy día el creciente interés en la combustión *lean burn* ha estimulado la investigación en el desarrollo de un nuevo catalizador que sea capaz de reducir los NOx en exceso de O₂ para cumplir con una futura legislación. La reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx usando amoníaco o urea es un proceso muy conocido en la industria, así como también en aplicaciones de motor *diesel* estacionarios ^[113]. La urea es más segura que el empleo del NH₃ por lo que ya existen sistemas basados en urea para camiones ^[114]. Sin embargo, el uso de este proceso en automóviles tiene desventajas, como la necesidad de espacio adicional para un tanque de urea y el desarrollo de una red de distribución de urea ^[115].

Otra técnica es la RCS con hidrocarburos, como por ejemplo catalizadores de metal noble o Cu-ZSM5. Sin embargo, estos catalizadores también tienen serias desventajas tales como bajas actividades catalíticas, estrechas ventanas de temperatura e insuficiente estabilidad hidrotérmica ^[116].

La industria Mazda Motors patentó un sistema para la eliminación de NOx en motores *lean burn* ^[117]. La técnica consiste en un soporte de zeolita ZSM-5 cargada con metales activos como Pt, Ir, Rh, los cuales disminuyen los efectos de sinterización del catalizador debido al envejecimiento térmico, obteniéndose reducciones del 50% en las emisiones de NO. Este sistema sólo es aplicable al mercado japonés donde los niveles de azufre en la gasolina son extremadamente bajos. En los mercados europeo y americano presentaría serios problemas, por la presencia de compuestos de azufre en la gasolina.

Una propuesta innovadora es el empleo de catalizadores de reducción-almacenaje de NOx (*NOx storage-reduction*, NSR) basados en Pt/Ba sobre alúmina, junto con una combustión donde la relación aire/combustible es alterna entre condiciones *lean* (exceso de oxígeno) y *rich* (exceso de combustible) ^[118-159]. Durante los períodos *lean* relativamente largos, los NOx son almacenados sobre un componente de almacenaje como el bario. En presencia de O₂, los HCs y el CO son fácilmente oxidados a H₂O y CO₂. Como el componente de almacenaje de NOx se satura, el catalizador necesita ser regenerado. Esto se realiza durante la operación corta *rich* del motor con la mezcla estequiométrica aire/combustible. Los gases de combustión resultantes se hacen relativamente deficientes de oxígeno y los HCs, H₂ y CO no se oxidan. Los NOx almacenados son liberados y reaccionan con los HCs, H₂ y CO sobre los metales nobles, como el Pt, en N₂, H₂O, y CO₂ inofensivos.

El principio de esta técnica ^[119 - 121] consiste en atrapar los NOx durante la etapa oxidante (*fuel-lean*), en forma de nitratos (NO₃⁻) o nitritos (NO₂⁻) y cuando el motor cambia a condiciones rica en combustible (*fuel-rich*, los gases con deficiencia en oxígeno), los hidrocarburos, el H₂, y el CO sin oxidar reaccionan con el NO₃⁻ para dar nitrógeno, agua y dióxido de carbono. Los pasos del proceso se resumen así:

- ✚ El NO₂ ácido o el NO se traslada y reacciona con los componentes básicos alcalinos térreos para formar nitratos y/o nitritos estables superficiales.
- ✚ Durante condiciones *rich*, los nitratos almacenados son descompuestos a NOx por interacción con moléculas del reductor, este proceso es catalizado por el metal noble (Pt).
- ✚ Los NOx "liberados" son reducidos a N₂ sobre los sitios del metal noble que consume el reductor disponible.

La figura 1.12 esquematiza las etapas elementales del proceso.

Tales operaciones del catalizador requieren de una combinación de propiedades básicas fuertes para el almacenaje de los NO y NO₂ y de propiedades redox que facilitarían la reducción de los nitratos formados ^[122]. Algunas formulaciones de catalizadores NSR que incluyen otros metales nobles como el Pd o Rh han sido menos activas para la oxidación de NO, pero mucho más activas para la reducción de NOx ^[123].

Otra alterativa probada para aumentar la capacidad de almacenamiento se logró variando la cantidad de Ba en el soporte ^[139]. De esta manera, desde 0% hasta 10% aumenta la capacidad de almacenamiento, sin embargo no se observa ningún cambio cuando la cantidad de Ba excede el 10%. Se encontraron resultados favorables al utilizar

un recubrimiento con CeO_2 y ZrO_2 ya que se lograba aumentar la dispersión del Ba. Se han llevado a cabo distintos estudios catalíticos en muestras de $\text{Pt,Ba}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ expuestas a adsorción de NO_2 [124,125], incluyendo modelos y estudios de mecanismos [126], pruebas de desactivación [127-129] y caracterización [130] de las especies de NO_x almacenadas. También se ha estudiado el grado óptimo de almacenaje de NO_x sobre materiales basados en BaO en el rango de 350-400°C. Trabajos posteriores usando temperatura programada de desorción (TPD) en muestras $\text{BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [131,132] con diferente porcentaje de Ba, arrojaron contradicciones en los máximos de temperatura de desorción atribuibles a distintas especies de Ba en el soporte.

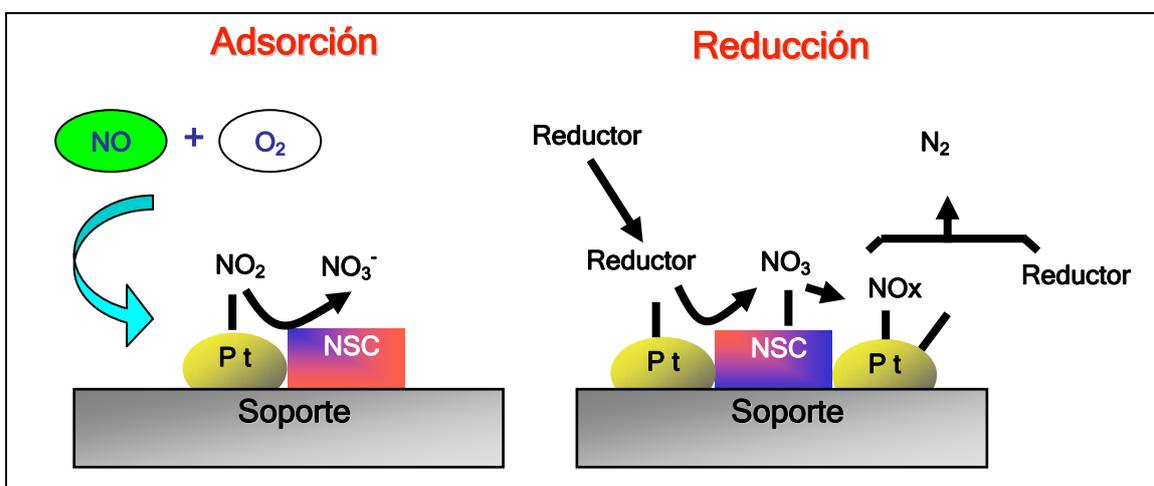


Figura 1.12. Adsorción y reducción de NO_x por el concepto de Almacenaje y Reducción de NO_x . (NSR: *NO_x Storage and Reduction*) (NSC: *NO_x Storage Compound*: compuesto de almacenamiento de NO_x).

La adición de Pt desplaza la descomposición a temperaturas más bajas [139]. Resultados similares son obtenidos para la adsorción de NO_2 en catalizadores de Ba soportados sobre Ti [137,156]. Sin embargo, la naturaleza exacta de estos dos sitios y su comportamiento con las distintas cantidades de bario todavía es confusa [156].

Trabajos posteriores añadiendo Mn, Fe y Co a catalizadores de $\text{Ba}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostraron que la adición de Fe y Mn sólo aumenta ligeramente la capacidad de almacenaje de NO_x y, algo más interesante, en el caso del Mn se obtuvo una mejor eficiencia para la eliminación del azufre, debido a que no se forma sulfato de bario, mientras que para el Co la actividad del catalizador se duplicaba [133,134].

Con frecuencia se seleccionan H_2 o CO como reductores ya que son las especies dominantes que reducen y que son producidas durante la operación *lean* de los motores.

Un desafío técnico importante es maximizar la eficiencia de la regeneración para reducir al mínimo el consumo de combustible. En este contexto, es crítico adquirir un conocimiento fundamental sobre la química involucrada en la regeneración del catalizador NSR.

Fornasari *et al.* ^[135] mostraron que catalizadores NSR a base de Pt y Cu impregnados en soportes de Mg-Al obtenidos de hidrotalcitas presentaban mayor actividad en el almacenamiento de NOx que los catalizadores convencionales Pt,Ba/alúmina a temperaturas menores a 200°C. Al mismo tiempo, observaron una mejora sustancial en la resistencia a la desactivación por SO₂. El efecto fue atribuido a la formación de partículas Mg(Al)O bien dispersas con buenas propiedades de almacenaje de NOx. En la tabla 1.5 se citan algunas formulaciones que han sido probadas como catalizadores NSR ^[139].

Tabla 1.5. Formulaciones para catalizadores NSR.

Formulación	Notas
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	
Pt/Ba/SiO ₂	
Pt/Rh/Ba/Al ₂ O ₃	
Pt/Ba/X/Al ₂ O ₃	X = Fe, Co, Ni, Cu
Pt/Rh/Ba/X/Al ₂ O ₃	X = Na, K o Cs
Pt/Ce-ZrO ₂ /Ba/Al ₂ O ₃	
Pt/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	
Pt/X/Al ₂ O ₃	X = Sr, Ca, Li, Na, K, Mg, Ce o Cu
Pt/X/zeolita Y	X = Ba, Na, Cs, Li
Pd/Ba/Al ₂ O ₃	
Ba/Al ₂ O ₄ , Ba/SnO ₃ o Ba/TiO ₂	

Choi *et al.* ^[136 - 138] lograron regenerar el catalizador Pt/K/γ-Al₂O₃ con H₂, CO o mezclas de ambos a 300°C. Al mismo tiempo, observaron que independientemente del reductor que se utilice, la regeneración a 200°C era menor, siendo el CO menos efectivo que el H₂, deduciendo que esto se debe a la fuerte adsorción del CO sobre el Pt a esas condiciones. Estudios anteriores realizados con este catalizador y en el mismo rango de temperatura mostraron un funcionamiento muy diferente ^[139]. Este rango de temperaturas tiene particular importancia para los motores que trabajan en condiciones

lean y para la mayor parte de los motores durante las condiciones de encendido. Otros estudios han mostrado que catalizadores NSR que contienen K disminuyen su actividad a bajas temperaturas comparado con los catalizadores basados en Ba ^[140 - 143].

Hidrotalcitas

Las hidrotalcitas son hidróxidos dobles laminares (LDHs) y presentan una estructura compuesta por láminas individuales de polihidroxidaciones bidimensionales con exceso de carga positiva, que es compensada por aniones hidratados que se sitúan en el espacio interlaminar ^[144]. Las hidrotalcitas se pueden representar mediante la siguiente fórmula química ^[160 - 147]:



donde A es un anión de carga negativa n, M^{2+} es el metal de carga bivalente y M^{3+} es el metal trivalente. Las láminas de estos materiales están compuestas por unidades estructurales constituidas por cationes bivalentes (normalmente Mg^{2+} , proveniente de la brucita), que están coordinados octaédricamente por grupos OH^- (Figura 1.13).

Cada unidad octaédrica comparte sus vértices con tres octaedros contiguos que forman a lo largo una lámina bidimensional infinita ^[160]. La sustitución de un catión bivalente por un catión trivalente (normalmente Al^{3+}) en la lámina crea un exceso de carga que ha de ser compensado por un anión intercambiable situado en espacio interlaminar, que contiene además moléculas de agua. El anión con mayor afinidad hacia las láminas debido a su densidad de carga y su tamaño es el ión carbonato, CO_3^{2-} ^[160,148]. Es posible preparar diferentes hidrotalcitas con sustitución parcial o total del Mg^{2+} y Al^{3+} por otros metales divalentes o trivalentes. De esta manera es posible sustituir Mg^{2+} por cationes divalentes con un radio iónico entre 0,5-0,8 Å como Cu^{2+} y Co^{2+} . Los iones de aluminio pueden ser sustituidos por otros cationes trivalentes con un radio iónico entre 0,65 y 0,98 Å como Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , La^{3+} . La carga positiva de las capas del hidróxido metálico puede ser compensada por aniones diferentes como NO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} y estos pueden ser intercambiados usando soluciones concentradas de diferentes aniones. Se pueden preparar hidrotalcitas con una relación $M^{3+}/[M^{2+} + M^{3+}]$ entre 0.2 y 0.35, con varios metales en su estructura ^[149,150], lo que les da distintas características de basicidad y de actividad redox.

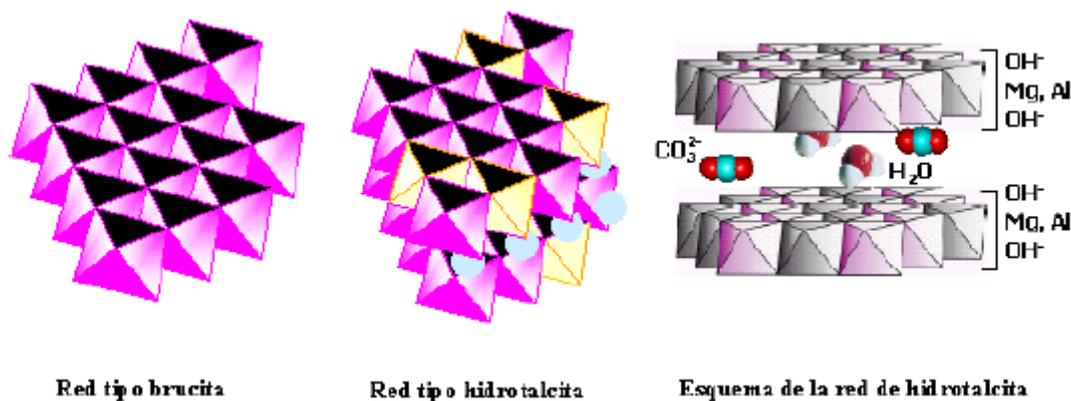


Figura 1.13. Estructura de una hidrotalcita.

1.7. CONTROL DE NO_x EN EL REGENERADOR DE UNA UNIDAD DE CRAQUEO CATALITICO FLUIDIZADO

Originalmente el craqueo se realizaba térmicamente, pero los procesos catalíticos han reemplazado casi completamente al craqueo térmico, debido a que se produce más gasolina con mayor octanaje y menos aceites pesados y gases no saturados. El craqueo catalítico en lecho fluido o fluidizado, comúnmente designado por sus siglas en inglés, FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), es uno de los procesos de conversión más importantes de la industria del refino de petróleo. Tanto la tecnología del proceso como la del catalizador son objeto de constante evolución. Este proceso, responsable del refino de 14 millones de barriles/día en el mercado mundial (cerca del 17,3% del total) ^[151,152] está pasando por una revolución.

La unidad de FCC fue incorporada al proceso en las refinerías de crudo desde 1942, cuando fue introducida en los Estados Unidos por la Corporación Exxon como respuesta a una necesidad creciente durante la 2ª Guerra Mundial en desarrollar una nueva tecnología para convertir el petróleo en combustible ^[167]. De una forma simple y resumida, el proceso de FCC rompe moléculas de hidrocarburo de alto peso molecular (punto de destilación superior a los 360°C, del orden de los 45 átomos de carbono), mediante la acción de un catalizador y las transforma en productos más valiosos tales como etileno, propileno, gasolina y gasóleo (*diesel*) ^[168].

La unidad de FCC básicamente consiste en dos partes fundamentales: el *riser-reactor*, donde ocurren casi todas las reacciones endotérmicas y la deposición de carbon (coque) sobre el catalizador, y el regenerador, donde se utiliza aire para quemar el coque (Fig. 1.14). El coque depositado sobre las partículas de catalizador disminuye su actividad,

para mantenerla a un nivel útil, es necesario regenerar el catalizador eliminando por combustión con aire este coque. Como resultado, el catalizador se traslada continuamente del reactor al regenerador y de nuevo al reactor. La reacción de craqueo es endotérmica y la de regeneración es exotérmica. Algunas unidades se diseñan para utilizar el calor de la regeneración para suministrar el necesario para la reacción y para calentar la alimentación hasta la temperatura de reacción. Se conocen como unidades de “recuperación de calor”. El proceso permite a las refinerías utilizar sus fuentes de petróleo crudo de una manera más eficiente, haciendo más productos como la gasolina o *diesel* para los cuales existe una alta demanda.

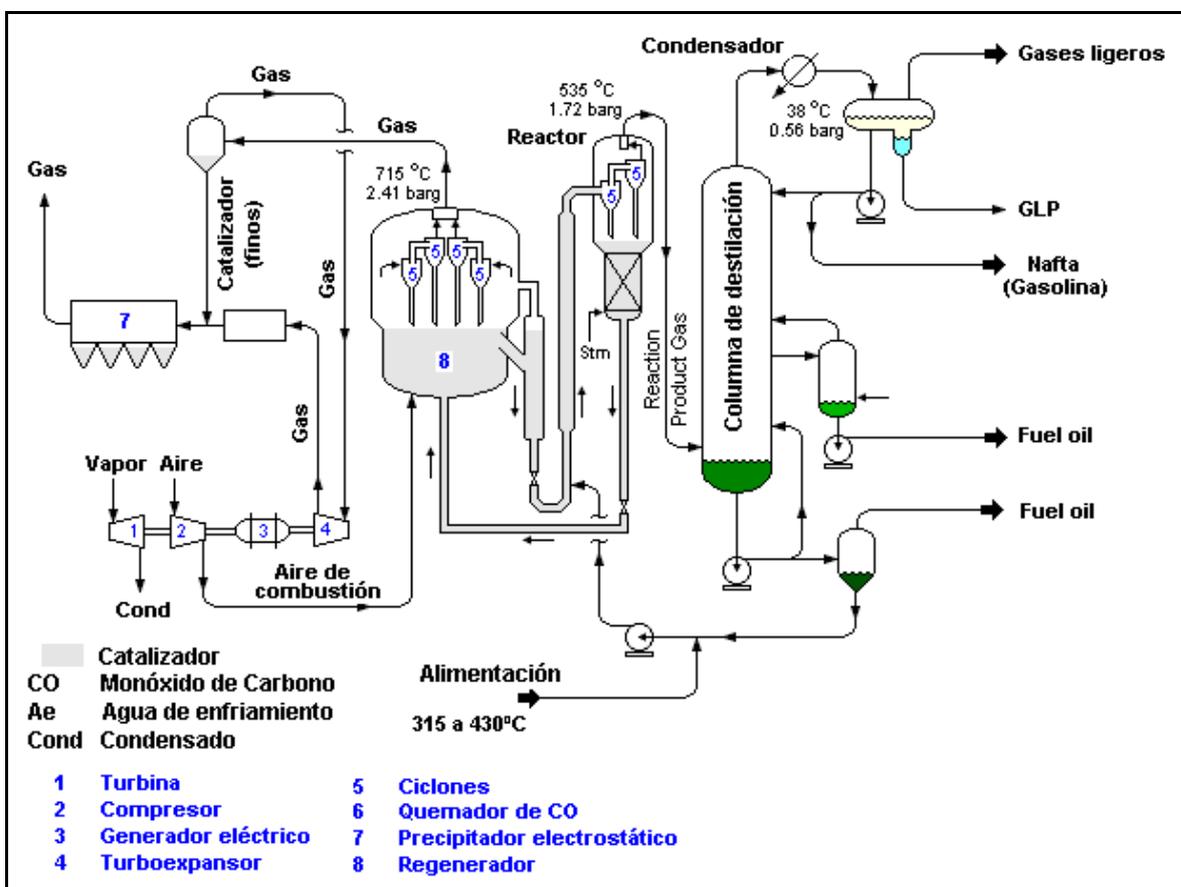


Figura 1.14. Diagrama esquemático de una Unidad de FCC.

La alimentación caliente, junto con algo de vapor, es introducida por el fondo del *riser* a través de inyectores de distribución. Aquí se encuentra con una corriente de catalizador caliente proveniente del regenerador. El vapor, inicialmente formado por vaporización y sucesivamente por craqueo, lleva el catalizador hasta el *riser* a 10-20 m/s en una fase diluida. Muchas reacciones ocurren en la fase vapor dentro del *riser*. En las unidades de

FCC más modernas, todo el craqueo ocurre en el *riser*. El “reactor” sirve simplemente como un equipo que contiene a los ciclones. Este craqueo continúa hasta que los productos son separados del catalizador en los ciclones del reactor. El catalizador cae en un despojador o *stripper*, donde se utiliza vapor para eliminar los hidrocarburos arrastrados entre sus partículas. Posteriormente, el catalizador es transferido al regenerador, donde su actividad es restaurada al quemar con aire el coque depositado en su superficie.

Los productos del craqueo se cargan a una columna de fraccionamiento donde se separa en fracciones (gas y varios líquidos como componentes de la gasolina y destilados medianos) y un poco del crudo pesado es reciclado al *riser*.

Un producto no deseado del craqueo es el coque, un hidrocarburo condensable algo deficiente en hidrógeno. El coque tiene un color negro y contiene carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y metales, estos últimos originalmente presentes en el crudo. Los metales incluyen el níquel, que aumenta la formación de coque y vanadio, el cual cataliza la oxidación del dióxido de azufre (SO₂) a trióxido de azufre (SO₃) durante la combustión de los compuestos de azufre.

El azufre y el nitrógeno en el coque están en forma de moléculas orgánicas grandes, pesadas. El aumento del coque y los metales que acompañan al catalizador interfiere con las reacciones de craqueo deseadas y debe ser continuamente eliminado a niveles más bajos. Esto se realiza en el regenerador.

Los principales productos del proceso de FCC son ^[153]:

- Gases ligeros: principalmente H₂, C₁ y C₂, normalmente un subproducto no deseado del craqueo térmico.
- LPG gas licuado de petróleo (C₃ y C₄), incluye olefinas ligeras valiosas para la alquilación.
- Gasolina C₅ (punto de ebullición 221°C) además de componente de alto octano para mezcla de gasolina o combustible ligero.
- LCO (*Light cycle oil*) mezcla de aceite ligero componente para la mezcla *diesel* o el combustible ligero.
- HCO (*heavy cycle oil*) aceite de ciclo pesado, opcional.
- CLO (*Clarified oil*) aceite clarificado o lodo para el *fuel oil* (alimentación potencial de carbón negro).
- Coque, subproducto consumido en el regenerador para suministrar al reactor la demanda de calor.

La alimentación a la unidad de FCC típicamente es el gasóleo de vacío (VGO, *vacuum gas oil*), pero puede incluir muchas otras corrientes pesadas, como gasóleo del coquizador, gasóleo del hidrocrqueo y residuo de la destilación atmosférica y de la destilación a vacío. Esta alimentación comúnmente se caracteriza por los altos niveles de nitrógeno, azufre, contaminantes metálicos (como níquel y vanadio) y residuo de carbón ^[154].

El craqueo de estas moléculas produce gas ácido o combustibles que contienen azufre; el gas ácido puede recuperarse y ser tratado corriente abajo para producir el azufre sólido o el ácido sulfúrico, mientras que el azufre contenido en los combustibles produce emisiones de óxidos de azufre cuando se quema en los motores de combustión interna.

Las condiciones típicas del proceso de FCC están resumidas en la Tabla 1.6.

Los catalizadores usados en las unidades de craqueo en una refinería son materiales típicamente sólidos (zeolita, hidrosilicato de aluminio, arcilla bentonita tratada, bauxita y sílica-alúmina) que vienen en forma de polvos, gránulos o materiales con determinadas formas llamados extrudados. Otro material utilizado con este fin ha sido la sepiolita, que tiene características ácidas (Lewis de acidez moderada) y puede ser utilizado como componente activo de un catalizador de FCC ^[155]. El efecto perjudicial de los compuestos de nitrógeno básicos (venenos), se puede disminuir utilizando matrices activas de Al_2O_3 o $SiO_2-Al_2O_3$, que además de proporcionar una actividad adicional a la zeolita son capaces de capturar los compuestos de nitrógeno ^[156-158].

Tabla 1.6. Resumen de las condiciones típicas de la unidad de FCC.

Condición	Temperatura, (°C)	Presión, psig
Reactor	Lecho o <i>Riser</i> : 450-565. Alimentación: 260-425°C	10-35
Regenerador	750. Gases (% V/V): O ₂ : 1.5; CO: -; CO ₂ : 16; H ₂ O: -; SO ₂ : 1500-2500 ppm; NO _x : 50-500 ppm; H ₂ S: < 5 ppm; Partículas: 94- 120 ppm	8-40

El catalizador de FCC es un material complejo conformado por zeolita-Y dispersa en una matriz constituida por diversos aditivos que hacen difícil los procesos de

caracterización, de evaluación, de selección, de escalamiento y de predicción de su comportamiento catalítico en las condiciones reales del proceso. La selección de un catalizador depende de una combinación de la mayor reactividad posible con la máxima resistencia al desgaste.

Otro aditivo usado en la operación de FCC está basado en la zeolita ZSM-5. Con el uso de estos aditivos se ha obtenido un aumento de la calidad de la gasolina incrementando el número de octanos de la misma ^[170,171].

Hoy día, las refinerías también quieren mejorar la producción de olefinas ligeras, ya que estas son alimentaciones para las unidades de alquilación, de isomerización y en la producción de oxigenados que son utilizados como aditivos que aumentan el octano en la gasolina ^[171,173].

1.7.1. Química del nitrógeno en un regenerador de una unidad de FCC

La unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCCU) es un punto clave en la refinería, considerado como el corazón de ésta. Sin embargo, es la unidad de la cual provienen la mayor parte de las emisiones, convirtiéndose de esta manera en un tema de investigación para las refinerías en el futuro ^[159,160].

Los contaminantes atmosféricos se forman en el regenerador, bien químicamente durante el proceso de combustión o físicamente a través del transporte de ellos junto con las partículas del catalizador en el gas de salida del regenerador. Estos incluyen monóxido de carbono (CO), partículas de catalizador, MP (microfinos generados del rozamiento o desgaste), óxidos de azufre (SO_x), y óxidos de nitrógeno ^[175-177].

Los niveles de NO_x en el gas que sale de un regenerador de FCC típicamente están en el rango de 100-500 ppm ^[174,175]. El NO es el principal componente de los NO_x del regenerador de FCC. El NO₂ sólo se forma después de ser liberado al aire, mientras que el N₂O existe típicamente a muy bajos niveles. Además del nivel de nitrógeno en la alimentación, también es conocido que las condiciones de operación y el diseño del regenerador pueden significativamente afectar la emisión de NO_x. Por ejemplo, se conoce que un alto exceso de oxígeno en el gas se correlaciona con más altas emisiones de NO_x, lo que lleva a pensar que el NO_x se forma de la oxidación del nitrógeno molecular del aire, o los llamados NO_x térmicos ^[175].

Wojtowicz *et al.* ^[175] mostraron que el nitrógeno en el coque pasa a través de algunos intermediarios antes de ser convertido a NO o nitrógeno molecular (Figura 1.15). Para el nitrógeno enlazado al carbón, el HCN y el NH₃ se consideran los intermediarios para la formación de NO_x. La regeneración de los catalizadores indica que la selectividad a HCN/NH₃/N₂ del nitrógeno enlazado al combustible está fuertemente afectada por el tipo de nitrógeno en el coque u originalmente en las alimentaciones.

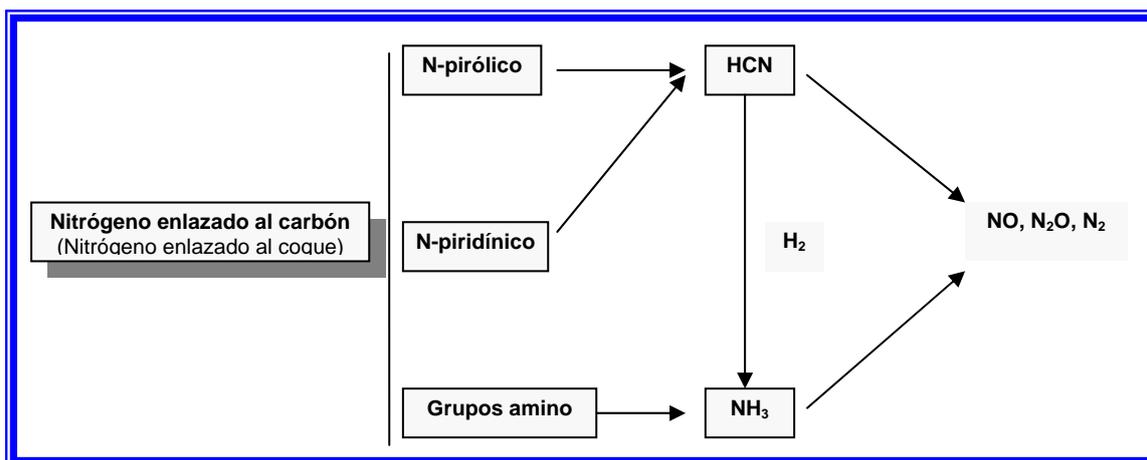


Figura 1.15. Mecanismo de formación de NO_x.

El carbón está compuesto de una mezcla de minerales y una porción orgánica. Ambas son heterógenas y difieren ampliamente entre ellas. La porción orgánica está compuesta de átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno además de azufre y nitrógeno enlazados en una red macromolecular, comúnmente en la forma de aglomerados de anillos aromáticos con pequeños grupos periféricos unidos a alifáticos de cadena larga. El nitrógeno en el carbón existe como parte de las estructuras de seis anillos (piridínico), como estructuras de cinco anillos (pirólico), cuaternario o como cadenas laterales tipo amino. La distinción entre cuaternario y cadenas laterales tipo amino no está totalmente clara en la literatura ^[176].

La mayor parte del HCN y del NH₃ producidos durante la combustión puede oxidarse a NO/N₂O mientras que exista suficiente oxígeno disponible. Parte del N₂O y del NO pueden entonces pasar a nitrógeno por reducción o descomposición. En el proceso de combustión de carbón existe evidencia que el N₂O se forma principalmente de las especies ciano, mientras que los compuestos basados en NH₃ tienden a reaccionar hacia

NO^[175,176]. Barth *et al.*^[161] soportaron la existencia de los intermediarios HCN y NH₃ para el nitrógeno en el coque.

Se ha encontrado que bajo condiciones típicas del regenerador con 1% exceso de O₂ y temperaturas entre 730-780°C, se produce cerca de 10 ppm de NO de la oxidación térmica del nitrógeno presente en el aire^[162]. Aún a 870°C se espera para esta reacción menos de 30 ppm de NO. Varias investigaciones realizadas sobre la química del nitrógeno, encontraron que se originan emisiones más altas de NO en el regenerador de FCC cuando se tiene una alimentación con alto contenido de nitrógeno, cuando se utiliza exceso de promotor de combustión de CO y cuando se tiene alto exceso de oxígeno en el aire del regenerador.

1.7.2. Tecnologías de control de NOx en un regenerador de una unidad de FCC

Existe la necesidad de buscar tecnologías de control sin afectar negativamente la actividad y selectividad del catalizador de FCC (generación de productos valiosos como gasolinas y olefinas ligera) y/o sin aumentar las emisiones de otros contaminantes.

En la actualidad hay dos esquemas que pueden usarse para reducir las emisiones de NOx: (1) controlar la formación de NOx y (2) eliminar los NOx después de su formación. Ambas pueden acompañarse por propuestas catalíticas o por propuestas realizadas sobre el proceso mismo. A continuación se mencionan algunas estrategias que se han evaluado para reducir estas emisiones^[178-196]:

- Control de NOx realizando hidrotratamiento de la alimentación. Con esta técnica se minimizan los precursores de NOx (hidrocarburos aromáticos policíclicos tipo carbazol o piridina) en la unidad de FCC^[178]. Esta propuesta está directamente relacionada con el contenido de nitrógeno básico en la alimentación, sin embargo es un método costoso.
- Control de los óxidos de nitrógeno con tratamiento del gas en una unidad posterior a su salida con inyección de NH₃ o de un hidrocarburo^[179,180]. En el caso del amoníaco, existe interés en reemplazarlo por gas natural u otros hidrocarburos, debido a que es más costoso y presenta problemas de almacenamiento y manejo. Esta propuesta requiere de alto capital y altos costos de operación. Uno de los catalizadores más prometedores en este sentido es Ce,Ag/alúmina el cual tiene un funcionamiento óptimo en la RCS de los NOx^[163]. Otro aditivo utilizado para este fin es Cu/ZSM-5. Se encontró que las cantidades de NO y CO emitidas durante la

regeneración del catalizador de FCC usado a 700°C eran comparables a las obtenidas cuando se utilizaba un promotor comercial de CO. Así mismo, la actividad en la reducción de NO_x aumentaba (hasta el 78% de reducción de NO) cuando el aditivo contenía CeO₂; sin embargo, presentaban insuficiente actividad para la oxidación de CO. La reducción simultánea de NO y CO sólo se lograba cuando el aditivo CeO₂-Cu/ZSM-5 se promocionaba con Rh o con un promotor comercial de CO [164].

- Control de NO_x con promotor de combustión de CO. Los promotores de combustión de CO típicos aumentan las emisiones de NO a través de la oxidación de los intermediarios que contienen nitrógeno tales como HCN y NH₃ [165]. En vista de esto, los fabricantes de catalizadores de FCC recientemente han comenzado a comercializar aditivos para la reducción de las emisiones de NO_x de las unidades de FCC en presencia del promotor de CO. Patentes concedidas a W.R. Grace [166,167] revelaron dos aditivos comerciales DENOX y XNOX a base de Ce,Cu,Ag y Ce,Pd soportados sobre sílica-alúmina, respectivamente; con ellos se alcanzaron reducciones de NO cercanas al 50-75%. Albemarle ofrece dos alternativas, ELIMINO_x, y KDNO_x-2001 [168,169]. Una nueva generación de promotores de combustión ha sido desarrollado por la Grace Davison que cataliza selectivamente la reacción entre el CO y el NO mientras mantiene buena actividad de oxidación del CO [170,171]. Este aditivo tiene el nombre comercial CP-5.
- Aditivos de control de los NO_x. Estos métodos ofrecen la vía más conveniente ya que es un método simple, de bajo costo y además puede ser aplicable en unidades existentes de FCC sin modificaciones significativas en el diseño del regenerador o de las condiciones de operación de la unidad. Estos aditivos podrían trabajar a altas temperaturas y en presencia de otros gases tales como CO, CO₂, O₂ y H₂O. Previamente se han reportado distintos materiales que reducen las emisiones de NO_x bajo las condiciones del regenerador de una unidad de FCC [188-197]. En este sentido, se ha sugerido que algunos óxidos mixtos Mg-Al derivados de las hidrotalcitas, promovidos con Cu, Co o Ce son activos para la eliminación de NO_x bajo las condiciones de los regeneradores de FCC [172,173]. Otros aditivos basados en Rh, Ru, Ir o Ag han sido propuestos con este fin (Tabla 1.7 y 1.8) [174 - 178]. Recientemente, se han estudiado algunos derivados de MCM-36 [179] y óxidos complejos Cu-Ce-Al [180,181] soportados sobre γ -Al₂O₃ u otros óxidos (mixtos),

mostrando resultados interesantes, sin embargo es necesario el desarrollo de nuevos materiales que sean más activos.

Tabla 1.7. Soportes catalíticos evaluados en la eliminación de NOx en el regenerador de una unidad de FCC.

Soportes catalíticos	
Al ₃₉₉₂	γ-Al ₂ O ₃ comercial (Engellhard)
CP _{Base}	γ-Al ₂ O ₃ comercial (Grace)
Caolín	Caolín comercial (Grace)
Ce ₁ CP _{Base}	CP _{Base} Al ₂ O ₃ promovida con 10% de Ce
Ce ₂ CP _{Base}	CP _{Base} Al ₂ O ₃ promovida con 20% de Ce
Espinela 1	MgO, Al ₂ O ₃ , método de co-precipitación, condiciones de calcinación: 750°C/6 h
Espinela 2	MgO, Al ₂ O ₃ , método de co-precipitación, condiciones de calcinación: 1000°C/5 h

Tabla 1.8. Aditivos catalíticos evaluados en la eliminación de NOx en el regenerador de una unidad de FCC.

Aditivos catalíticos	
Catalizadores basados en Ag	1-10% Ag; 0-20% Ce
Catalizadores basados en Rh	0.01-1.5% Rh; 0-10% Ce
Catalizadores basados en Ir	0.1-1% Ir; 0-20% Ce (Aditivos para escala laboratorio) 0.05-0.5% Ir (Escalado para la Grace)
Catalizadores basados en Ru	0.1-1% Ru; 0-20% Ce; 0.1% Pd

La alúmina generalmente se utiliza como soporte para aumentar el área de la superficie del sustrato y con ello mejorar la distribución de la fase activa del catalizador, además de su estabilidad térmica ya que su transformación ocurre a 800°C ^[182]. Para mejorar esta última propiedad, a veces se adicionan aditivos apropiados como tierras raras ^[183]. En ocasiones la adición de cerio a metales preciosos (Pd, Pt, Rh) aumenta fuertemente la actividad del catalizador ^[184,185]. Otras formulaciones han propuesto el uso de mezclas binarias de metal de transición y cerio ^[186-188]. Últimamente ha aumentado el empleo de

catalizadores con cobre para la reducción de NOx en un regenerador de FCC, los cuales han mostrado ser activos bajo esas condiciones de reacción [189-208].

Un método de preparación de catalizadores para obtener morfologías de superficies uniformes de gran importancia para su rendimiento catalítico es el método de impregnación del citrato [193]. La técnica es aplicada a la preparación de catalizadores tales como óxidos compuestos tipo perovskita [194,195] y tipo espinela [196,197], así como óxido de magnesio poroso [198], en los cuales se ha confirmado que mejora la homogeneidad de los componentes.

1.8. JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS

En la actualidad el control de NOx es una preocupación a nivel mundial por los motivos antes explicados y es también el objetivo de esta tesis. Las emisiones de NOx provienen básicamente de los tubos de escape de los coches y de la industria. Las emisiones de los coches se deben sobre todo a los coches *diesel* y a los motores *lean-burn*.

Los vehículos a gasolina están bajo una constante presión para que aumente su economía de combustible, y por lo tanto declinan sus emisiones de CO₂. Los diseños de motores a gasolina de mezcla pobre (*lean burn*) ofrecen un enorme aumento en el rendimiento, con el potencial para reducir el consumo de combustible en cerca de 15% a 20%.

El motor de mezcla pobre y los motores a *diesel* aumentan la proporción de aire-combustible, por lo tanto reducen el uso de combustible. Estos proveen un beneficio automático para el control de CO y HC, los cuales se forman en pequeñas cantidades y pueden ser más fácilmente oxidados en el escape rico en oxígeno, pero proporcionan mayor emisión de NOx. Una manera de controlar estas emisiones es con las *trampas de almacenamiento de NOx*.

Las trampas de almacenamiento incorporan óxidos básicos como el BaO dentro del catalizador, el cual reaccionará con el NO₂ oxidado (en presencia del exceso de O₂ – condiciones *lean*) para formar nitratos bastante estables, que serán reducidos a N₂ por un metal noble que también incorpora el catalizador (normalmente Pt) en el ciclo *rich*. Uno de los objetivos de esta tesis es el desarrollo de un nuevo catalizador tipo trampa de almacenamiento basado en hidrotalcitas, sin incorporar metales nobles.

Tal como se mencionó anteriormente, otra fuente importante de emisiones de óxidos de nitrógeno a la atmósfera son las industrias (*fuentes estacionarias*). Entre ellas las

refinerías de petróleo son las más importantes. Los equipos de refinería que han sido identificados como fuentes principales de desprendimiento de óxidos de nitrógeno son los calentadores/calderas, regeneradores de las unidades de craqueo catalítico fluidizado (con casi un 50%) y las calderas a carbón.

Ya que una de las estrategias que se ha evaluado para reducir las emisiones de los óxidos de nitrógeno es el uso de aditivos catalíticos, la propuesta de este trabajo se centra en el uso de catalizadores a base de óxidos Ce-Al-O/ γ -Al₂O₃ promovidos con otros óxidos para la reducción de NO_x en los regeneradores de las unidades de FCC.

1.9. REFERENCIAS

- [1]. Shriver D.F., Atkins P.W., *Inorganic chemistry*. 4th ed. Oxford ; New York : Oxford University Press ; New York : W.H. Freeman and Co., 2006.
- [2]. Hadjiivanov K.I., "Identification of Neutral and Charged Surface NO_x Species by IR spectroscopy". *Catal Rev. -Sci. Eng.* **42** (2000) 71–144.
- [3]. Derwent R.G., "The long range transport of ozone within Europe and its control". *Environ. Poll.*, **63**: 4 (1990) 299-318.
- [4]. Krupa S.V., Kickert R.N., "The Greenhouse effect: Impacts of ultraviolet (UV) radiation, carbon dioxide (CO₂), and ozone (O₃) on vegetation". *Environ. Poll.*, **61**: 4 (1989) 263-393.
- [5]. Pârvulescu V.I., Grange P., Delmon B., "Catalytic removal of NO". *Catal. Today*, **46**: 4 (1998) 233-316.
- [6]. Bosch H, Janssen F., "Formation and control of nitrogen oxides". *Catal Today* **2** (1988) 369–379.
- [7]. Fritz A, Pitchon V., "The current state of research on automotive lean NO_x catalysis". *Appl. Catal, B Environ.* **13**: 1 (1997) 1– 25.
- [8]. Janssen F., "Emission control from stationary sources". In: Jansen FJJ, van Santen RA, editors. Environmental catalysis. Imperial College Press; 234– 293.
- [9]. Li Y., Armor J.N., "Simultaneous, catalytic removal of nitric oxide and nitrous oxide". *Appl Catal, B Environ* **3**: 1 (1993) 55– 60.
- [10]. Li Y., Armor J.N., "Selective catalytic reduction of NO_x with methane over metal exchange zeolites". *Appl Catal, B Environ* **2** : 2 (1993) 239– 256.
- [11]. "Annual European community greenhouse gas inventory 1990 - 2002 and inventory report 2004", EEA Technical report 2/2004, European Environment Agency, Julio 2004, URL: http://reports.eea.eu.int/technical_report_2004_2/en. Revisada el 13 de abril de 2007.

-
- [12]. "National air quality and emissions trend report, 2003 Special Studies Edition", EPA-454/R-03-005, USEPA, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, Septiembre de 2003, URL: <http://www.epa.gov/oar/aqtrnd03/>. Revisada el 13 de abril de 2007.
- [13]. Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A., "Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide". *Appl Catal, B Environ.* **9**: 1 (1996) 25– 64.
- [14]. Perry R.H, Green DW, Maloney JO. *Perry's Chemical Engineering Handbook*, Seventh edition. McGraw Hill; (1997).
- [15]. Schnelle K.B., Brown C.A., *Air pollution control technology handbook*. CRC Press; (2002).
- [16]. Fenimore C.P., *Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. 13th Symposium (International) on Combustion*, 13: 1 (1971) 373-380.
- [17]. Erisman J.W., Grennfelt P., Sutton M., *The European perspective on nitrogen emission and deposition. Environ Int*; **29** (2003) 311 –325.
- [18]. Council Directive 70/220/EEC, *EU Official Journal L 076*, 06/04/1970, p. 0001-0022.
- [19]. Council Directive 93/59/EEC, *EU Official Journal L 186*, 28/07/1993, p. 0021-0027.
- [20]. Directive 98/69/EC, *Official Journal L 350*, 28/12/1998, p. 0001-0057.
- [21]. Directive 2001/1/EC, *Official Journal L 035*, 06/02/2001, p. 0034-0035.
- [22]. <http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>. Revisada el 13 de abril de 2007.
- [23]. "Óxidos de nitrógeno (NOX): ¿Por qué y cómo se controlan", EPA 456/F-00-002, *Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC*. Noviembre de 1999.
- [24]. Busca G., Lietti L., Ramis G., Berti F., "Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NOx by ammonia over oxide catalysts: A review". *Appl. Catal. B*, **18**: 1 (1998) 1-36.
- [25]. Folsom B.A., Sommer T., Engelhardt D., Freedman S., "Gas Reburning for High Efficiency NOx Control Boiler Durability Assessment" *Air & Waste Management Assn.* 96-RP139.04, (1996).
- [26]. Harrison C., "Regulatory Developments in NOx Controls for Utility Boilers". *Air & Waste Management Assn.* 96-RP139.03 (1996).
- [27]. Staudt J.E., "Overview of NOx Emission Control for Utility Boilers". *Proceedings of the American Power Conference*, (1993).
- [28]. Wood S., "Select the Right NOx Control Technology". *Chemical Engineering Progress*, January 1994.
- [29]. Corma A., Palomares A.E., "Contaminación atmosférica y su control". *Polución y Salud*. Ed. Rosa Campos de la Rosa. México (1999).
-

-
- [30]. Vatcha S., "Low-emission gas turbines using catalytic combustion". *Energy conversion and management*, **38**: 10-13 (1997) 1327-1334.
- [31]. "Reduction and control technologies", Energy Solutions Center Inc., 2002, <http://www.cleanboiler.org/Workshop/RCTOverview.htm>. Revisada el 13 de abril de 2007.
- [32]. Nutcher P., Lewandowski D., Maximum Achievable Control Technology for NOx Emissions from Thermal Oxidation, 94-WA74A.03, *Air and Waste Management Association, Annual Meeting*. Cincinnati, OH, June 19-24, (1994).
- [33]. "NOx emissions abatement and control by primary measures – Clean Coal Technologies", IEA Clean Coal Centre Report 2002, URL: <http://www.ieacoal.co.uk/site/database/cct%20databases/noxprim.htm>. Revisada el 13 de abril de 2007.
- [34]. Bartok W., Sarofim A., *Fossil Fuel Combustion*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons. Inc. (1991).
- [35]. "Control of NOx Emissions by reburning", EPA 625/R-96/001, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, Febrero de 1996.
- [36]. "Reburning Technologies for the Control of Nitrogen Oxides Emissions from Coal-Fired Boilers", *Topical Report 14*, U.S. Department of Energy, Mayo 1999.
- [37]. Lyon R.K., Cole J.A., Kramlich J.C., Chen S.L., "The selective reduction of SO₃ to SO₂ and the oxidation of NO to NO₂ by methanol". *Combust Flame*; **81**: 1 (1990) 30-39.
- [38]. Nakatsuji T., Miyamoto A., "Removal technology for nitrogen oxides and sulfur oxides from exhaust gases". *Catal. Today*, **10**: 1 (1991) 21-31.
- [39]. Thermal Energy International, Inc., (<http://www.thermalenergy.com>), September, 2000. Revisada el 13 de abril de 2007.
- [40]. Buisman C.J.N., Dijkman H., Verbraak P.L., Den Hartog A.J., (1999). *Process for purifying flue gas containing nitrogen oxides*. United States Patent US5891408, assigned to Paques Bio Systems BV.
- [41]. EPA, 2002. "U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards". *EPA Air Pollution Control Cost Manual, Section 4 Chapter 1*. EPA 452/B-02-001. 2002. <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/cs4-2ch1.pdf>. Revisada el 18 de enero de 2008.
- [42]. ICAC, 2000. Institute of Clean Air Companies, Inc. White Paper: "Selective Non-Catalytic Reduction (SNCR) for Controlling NOx Emissions". Washington, D.C. (2000).
- [43]. www.estrucplan.com.ar/Producciones/Entrega.asp. Revisada el 18 de enero de 2008.
- [44]. *Selective Noncatalytic Reduction for NOx Control on Coal-fired Boilers*, Draft Report, prepared for the U.S. Environmental Protection Agency by The Cadmus Group, Inc.,
-

- Bechtel Power Corporation, and Science Applications International Corporation. May 1998.
- [45]. Rini M.J., Nicholson J.A., Cohen M.B., *Evaluating the SNCR Process for Tangentially-Fired Boilers*. Presented at the 1993 Joint Symposium on Stationary Combustion NOx Control, Bal Harbor, Florida. May 24 - 27, (1993).
- [46]. "Controles de NOx: Controles de NOx en la combustión", EPA 452/B-02-002, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, Octubre de 2000.
- [47]. Lyon R.K., "Thermal DeNOx Controlling nitrogen oxides emissions by a noncatalytic process". *Environ. Sci. Technol.*, **21**: 3 (1987) 231–236.
- [48]. Kasuya F., Glarborg P., "The thermal DeNOx process: influence of partial pressures and temperature". *Chemical Engineering Science.*; **50**: 9 (1995) 1455–1466.
- [49]. Garin F., "Mechanism of NOx decomposition". *Appl Catal, A Gen*; **222**: 1 (2001) 183–219.
- [50]. Amirnazmi A., Benson J.E., Boudart M., "Oxygen inhibition in the decomposition of NO on metal oxides and platinum". *J. Catal.*, **30**: 1 (1973) 55-65.
- [51]. Pancharatnum S., Lim K.J., Mason D.M., "The decomposition of nitric oxide on a heated platinum wire". *Chemical Engineering Science*, **30**: 8 (1975) 781-787.
- [52]. Iwamoto M., Yahiro H., "Novel catalytic decomposition and reduction of NO". *Catal. Today*, **22**: 1 (1994) 5-18.
- [53]. Winter E.R.S., "The catalytic decomposition of nitric oxide by metallic oxides". *Journal of Catalysis*, **22**: 2 (1971) 158-170.
- [54]. Tabata K., "Decomposition of NO by Ba₂YCu₃O_{7-x}". *J. Mat. Sci. Lett.*, **7**: 2 (1988) 147.
- [55]. Iwamoto M., *Future opportunities in catalytic and separation technology*, Ed. By M. Misono et al., Elsevier, Amsterdam, (1990).
- [56]. Iwamoto M., Furukawa H., Mine Y., Uemura F., Mikuriya S., Kagawa S., "Copper(II) ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide". *J. Chem. Soc. Commun.*, (1986) 1272-1273
- [57]. Armor J.N., "Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen: a review". *Catal. Today*, **26**; **2** (1995) 147-158.
- [58]. Rahkamaa K., Salmi T., Keiski R., Wärma J., Zhou Y., "Transient reduction kinetics of NO over Pd-based metallic monoliths". *Chem. Eng. Sci.*, **56** (2001) 1395-1401.
- [59]. Macleod N., Lambert R. M., "Lean NOx reduction with CO + H₂ mixtures over Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts. " *Applied Catalysis B: Environmental*, **35**: 4 (2002) 269-279.

-
- [60]. Wögerbauer C., Maciejewski M., Baiker A., "Reduction of nitrogen oxides over unsupported iridium: effect of reducing agent". *Applied Catalysis B: Environmental*, **34**: 1 (2001) 11-27.
- [61]. Satterfield C.H., *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. Second edition. Hill7 McGraw; (1991).
- [62]. Svachula J., Ferlazzo N., Forzatti P., Tronconi E., "Selective reduction of nitrogen oxides (NO_x) by ammonia over honeycomb selective catalytic reduction catalysts". *Ind Eng Chem Res.*, **32**: 6 (1993) 1053–1060.
- [63]. Heck R.M., "Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications". *Catal Today*; **53**: 4 (1999) 519–523.
- [64]. Vogt E.C., Boot M., Dillen V.A., Geus J.W., Jansen F.J., Kerkhof F.M., "Preparation and performance of a silica-supported V₂O₅ on TiO₂ catalyst for the selective reduction of NO with NH₃". *J Catal.*; **114**: 2 (1988) 313-320.
- [65]. Gutberlet H., Schallert B., "Selective catalytic reduction of NO_x from coal fired power plants". *Catal Today*; **16** : 2 (1993) 207– 235.
- [66]. Machej T., Remy M., Ruiz P., Delmon P., "Studies on the V₂O₅–TiO₂ system. Part 1.—TiO₂(rutile)–V₂O₅". *Chem Soc, Faraday Trans*; **86**: (1990) 715– 723.
- [67]. Machej T., Remy M., Ruiz P., Delmon P., "Studies on the V₂O₅–TiO₂ system. Part 2.—TiO₂(anatase)–V₂O₅". *J. Chem Soc, Faraday Trans*; **86**: (1990) 723– 730.
- [68]. Cheng R.T., Yang J.P., "Role of WO₃ in mixed V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia". *Appl Catal, A Gen.*; **80** : 1 (1992) 135–148.
- [69]. Machej T., Ruiz P., Delmon P., "Studies on the V₂O₅–TiO₂ system. Part 3.—Monolayers of V₂O₅". *J. Chem Soc, Faraday Trans*; **86**: (1990) 731–738.
- [70]. Bahamonde A., "Eliminación de NO_x en gases de combustión, reducción catalítica selectiva", Instituto de catálisis y Petroquímica, CSIC, Madrid (2000).
- [71]. Topsøe N.Y., "Catalysis for NO abatement. Selective catalytic reduction of NO_x by ammonia: fundamentals and industrial aspects". *Cattech*, **1** (1997) 125.
- [72]. Forzatti P., "Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis". *Appl. Catal. A*, **222**: 1 (2001) 221-236.
- [73]. Herlander B., "Desnitruración eficaz de humos por reducción catalítica selectiva. Los más recientes desarrollos en la tecnología denox". *Dyna (Bilbao)*, **66**: 2 (1991) 23-28.
- [74]. Amiridis M.D., Zhang T., Farrauto R.J., *Appl Catal, B Environ.* **10**: (1996); 203–227.
- [75]. Iwamoto M., Hamada H., "Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes". *Catal. Today* **10**: 1 (1991); 57–71.
-

-
- [76]. Iwamoto M., Yokoo S., Saaki K., Kagawa S., "Catalytic decomposition of nitric oxide over copper(II)-exchanged, Y-type zeolites". *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77** (1981) 1629-1638.
- [77]. Kikuchi E., Ogura M., Terasaki I., Goto Y., "Selective Reduction of Nitric Oxide with Methane on Gallium and Indium Containing H-ZSM-5 Catalysts: Formation of Active Sites by Solid-State Ion Exchange". *J. Catal.* **16**: 1 (1996); 465-470.
- [78]. Armor J.N., "NO_x technology for power plant emissions". *Applied Catalysis B: Environmental*, **2**: 4 (1993) N39-N40.
- [79]. Heck R.M., Farrauto R.J., "Automobile exhaust catalysts". *Applied Catalysis A: General*, **221**: 1 (2001) 443-457.
- [80]. Iwamoto M., Yahiro H., Shundo S., Yu-u Y., Mizuno N., "Influence of sulfur dioxide on catalytic removal of nitric oxide over copper ion-exchanged ZSM-5 zeolite". *Appl. Catal.*, **69**: 1 (1991) L15-L19.
- [81]. Heck R.M., Farrauto R.J., "The automobile catalyst: Its present and future family tree". *Cattech*, **2** (1997) 117-124.
- [82]. Ríos L.A., Bustamante F., Córdoba L.F., Castro L., Montes-Correa C., "Reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con metano sobre catalizadores zeolíticos", Universidad de Antioquia, Colombia (1999).
- [83]. Iwamoto M., "Zeolites and related microporous materials: state of the art", Ed. By J. Weitkamp et al., Elsevier, Amsterdam, (1994).
- [84]. Traa Y., Burger B., Weikamp J., "Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons". *Microporous and Mesoporous Materials*, **30**: 1 (1999) 3-41.
- [85]. Kikuchi E., Yogo K., Tanaka S., Abe M., "Selective Reduction of NO with Propylene on Fe-silicate Catalysts". *Chem. Lett.*, (1992) 1063-1068.
- [86]. Sato S., Hirabayashi H., Yahiro H., Mizuno N., Iwamoto M., "Iron ion-exchanged zeolite: the most active catalyst at 473 K for selective reduction of nitrogen monoxide by ethene in oxidizing atmosphere". *Catal. Lett.*, **12**: 1-3 (1992) 193-199.
- [87]. Yogo K., Umeno M., Watanabe H., Kikuchi E., "Selective reduction of nitric oxide by methane on H-form zeolite catalysts in oxygen-rich atmosphere". *Catal. Lett.*, **19**: 2-3 (1993) 131-135.
- [88]. Hirabayashi H., Yahiro H., Mizuno N., Iwamoto M., "High Catalytic Activity of Platinum-ZSM-5 Zeolite below 500 K in Water Vapor for Reduction of Nitrogen Monoxide". *Chem. Lett. Jpn.*, (1992) 2235-2236.
-

-
- [89]. Misono M., Kondo K., "Catalytic removal of nitrogen monoxide over rare earth ion-exchanged zeolites in the presence of propene and oxygen". *Chem. Lett.*, (1991) 1001-1002.
- [90]. Ribotta A., Leezano M., Kurgansky M., Miró E., Lombardo E., Petunchi J., Moreaux C., Dereppe J.M., "Kinetics, acid sites and deactivation of H-mordenite during the SCR of NO_x with CH₄". *Catal. Lett.*, **49**: 1-2 (1997) 77-85.
- [91]. Jacobs P.A., Lievens I., Martens J.A., *European Patent application 697240*, assigned to Regie Nationale des Usines Renault, (1996).
- [92]. Gopalakrishnan R., Stafford P.R., Davison J.E., "Selective catalytic reduction of nitric oxide by propane in oxidizing atmosphere over copper-exchanged zeolites". *Appl. Catal. B*, **2**: 2 (1993) 165-182.
- [93]. Berndt H., Schütze F.W., Richter M., Sowade T., Grünert W., "Selective catalytic reduction of NO under lean conditions by methane and propane over indium/cerium-promoted zeolites". *Appl. Catal. B*, **40**: 1 (2003) 51-67.
- [94]. Chen H.Y., Voskoboinikov T., Sachtler W.M.H., "Reduction of NO_x over Fe/ZSM-5 catalysts: mechanistic causes of activity differences between alkanes". *Catal. Today*, **54**: 4 (1999) 483-494.
- [95]. Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., "Effect of NO on the SCR of N₂O with propane over Fe-zeolites". *Appl. Catal. B*, **47**: 3 (2004) 177-187.
- [96]. Li Y., Armor J.N., "Selective Catalytic Reduction of NO with Methane on Gallium Catalysts". *J. Catal.*, **145**: 1 (1994) 1-9.
- [97]. Halasz I., Brenner A., Simon Ng K.Y., "Active sites of H-ZSM5 catalysts for the oxidation of nitric oxide by oxygen". *Catal Lett.*, **34**: 1-2 (1995) 151-161.
- [98]. Corma A., Palomares A.E., Fornes V., "A Comparative Study On the Activity of Metal Exchanged Mcm22 Zeolite in the Selective Catalytic Reduction of NO_x". *Research on Chemical Intermediates*, **24**: 5 (1998) 613-623.
- [99]. Burch R., Scire S., "Selective catalytic reduction of nitric oxide with ethane and methane on some metal exchanged ZSM-5 zeolites". *Appl. Catal. B*, **3**: 4 (1994) 295-318.
- [100]. Corma A., Fornés V., Palomares A.E., "Selective catalytic reduction of NO_x on Cu-beta zeolites". *Appl. Catal. B*, **11**: 2 (1997) 233-242.
- [101]. Li Y., Armor J.N., *US Patent 5149512*, assigned to Air Products and Chemicals Inc. (1993).
- [102]. Corma A., "Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions". *Chem. Rev.* **95**: 3 (1995) 559-614.
-

-
- [103]. Hamada H., Kintaichi Y., Sasaki M., Ito T., Tabata M., "Highly selective reduction of nitrogen oxides with hydrocarbons over H-form zeolite catalysts in oxygen-rich atmosphere". *Appl. Catal.*, **64** (1990) L1-L4.
- [104]. Li Y., Armor J.N., "Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen". *Appl. Catal. B*, **1**: 4 (1992) L31-L40.
- [105]. Ohtsuka H., Tabata T., Okada O., Sabatino L.M.F., Bellussi G., *Cat. Letters* **44** (1997) 265.
- [106]. Yogo K., Ihara M., Terasaki I., Kikuchi E., Selective catalytic reduction of nitric oxide by ethene on gallium ion-exchanged ZSM-5 under oxygen-rich conditions. *Appl. Catal. B*, **2**: 1 (1993) L1-L5.
- [107]. Tabata T., Kokitsu M., Ohtsuka H., Okada O., Sabatino L.M.F., Bellussi G., "Study on catalysts of selective reduction of NO_x using hydrocarbons for natural gas engines". *Catal. Today*, **27**: 1 (1996) 91-98.
- [108]. Iwamoto M., Yahiro H., Tanda K., Mizuno N., Mine Y., Kagawa S., "Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. Decomposition on excessively copper-ion-exchanged ZSM-5 zeolites". *J. Phys. Chem.* **95**: 9 (1991) 3727-3730.
- [109]. Burch R., Breen J.P., Meunier F.C., "A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts". *Appl. Catal. B Environ.*, **39**: 4 (2002) 283-303.
- [110]. Hamada H., "Selective reduction of NO by hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons over metal oxide catalysts". *Catal. Today*, **22**: 1 (1994) 21-40.
- [111]. Burch R., Watling T.C., "The effect of sulphur on the reduction of NO by C₃H₆ and C₃H₈ over Pt/Al₂O₃ under lean-burn conditions". *Applied Catalysis B: Environmental*, **17** : 1 (1998) 131-139.
- [112]. Jayat F., Lembacher C., Schubert U., Martens J.A., "Catalytic NO_x reduction in lean burn exhaust over Pt/silica catalysts with controlled Pt particle size". *Appl. Catal. B*, **21**: 3 (1999) 221-226.
- [113]. www.epa.gov/air/espanol/transporte/sinopsis.html. Revisada el 20 de junio de 2008.
- [114]. Alkemade U.G., Schumann B., "Engines and exhaust after treatment systems for future automotive applications". *Solid State Ionics*, **177**: 26 (2006) 2291-2296.
- [115]. Heck R.M., Farrauto R.J., "Catalytic air pollution control: commercial technology", Ed. Van Nostrand Reinhold, (1995).
- [116]. Misono M., Inui T., "New catalytic technologies in Japan". *Catal. Today*, **51**: 3-4 (1999) (1999) 369-375.
- [117]. Muraki H., Zhang G., "Design of advanced automotive exhaust catalyst". *Catal. Today*, **63**: 2 (2000) 337-345.
-

- [118]. Taylor K.C., "Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems". *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **35**: 4 (1993) 457-481.
- [119]. Tamaru K., Mills G.A., "Chapter 8 catalysts for control of exhaust emissions". *Catal. Today*, **22**: 2 (1994) 349-360.
- [120]. <http://www.ref.pemex.com/octanaje/>. Revisada el 20 de junio de 2008.
- [121]. <http://eurocarprice.com>. Revisada el 20 de junio de 2008.
- [122]. <http://www.pwc.com>. Revisada el 20 de junio de 2008.
- [123]. Itoh K., Tanaka T., Hirota S., Asanuma T., Kimura K., and Nakatani K., "Exhaust purifying method and apparatus of an internal combustion engine", US patent, US 6,594,911, assigned to Toyota Motors Ltd (2003).
- [124]. http://www.autozine.org/technical_school/engine/petrol1.htm. Revisada el 20 de junio de 2008.
- [125]. Radojevic M., "Reduction of nitrogen oxides in flue gases". *Environmental Pollution*, **102**: 1 (1998) 685-689.
- [126]. Koebel M., Elsener M., Kleemann M., "Urea-SCR: a promising technique to reduce NOx emissions from automotive diesel engines". *Catal. Today*, **59**: 3 (2000) 335-345.
- [127]. König A., Herding G., Hupfeld B., Richter Th., Weidmann K., "Current tasks and challenges for exhaust aftertreatment research. A viewpoint from the automotive industry". *Topics in Catal.*, **16/17**: 1-4 (2001) 23-31.
- [128]. Kummer J.T. "Catalyst for automobile emission control". *Progress in energy and combustion science* **6**: 177-199.
- [129]. Takami A., Takemoto T., Iwakuni H., Saito F., Komatsu K., "Development of lean burn catalysts" *SAE Paper No. 950746* (1995).
- [130]. Bögner W., Kramer M., Krutzsch B., Pischinger S., Voigtlander D., Wenninger G., Wirbeleit F., Brogan M.S., Brisley R.J., Webster D.E., "Removal of nitrogen oxides from the exhaust of a lean-tune gasoline engine". *Appl. Catal. B: Environ.*, **7**: 1 (1995) 153-171.
- [131]. Matsumoto S., "DeNOx catalyst for automotive lean-burn engine". *Catal Today* **29**: 1 (1996) 43-45.
- [132]. Lassi U., Hietikko M., Rahkamaa-Tolonen K., Kallinen K., Savimäki A., Härkönen M., Laitinen R., Keiski R.L., "Deactivation correlations over Pd/Rh monoliths: the role of gas phase composition". *Topics in Catalysis* **30/31** (2004) 457-462.
- [133]. Takahashi N., Shinjoh H., Ijima T., Suzuki T., Yamakazi K., Yokota K., Suzuki H., Miyoshi N., Matsumoto S., Tanizawa T., Tanaka T., Tateishi S., Kasahara K., "The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NOx storage and reduction catalyst". *Catalysis Today*, **27**: 1 (1996) 63-69.

-
- [134]. Fornasari G., Glockler R., Livi M., Vaccari A., "Role of the Mg/Al atomic ratio in hydrotalcite-based catalysts for NO_x storage/reduction". *Applied Clay Science* **29**: 3 (2005) 258–266.
- [135]. Fridell E., Persson H., Olsson L., Westerberg B., Ambertsson A., Skoglundh M., "Model studies of NO_x storage and sulphur deactivation of NO_x storage catalysts". *Top. Catal.* **16/17**: 1-4 (2001) 133–137.
- [136]. Matsumoto S., Ikeda Y., Suzuki H., Ogai M., Miyoshi N., "NO_x storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning". *Appl. Catal., B Environ.* **25**, (2000) 115–124.
- [137]. Nakanishi K., Iguchi S., Inoue T., Kato K., Kihara T., Muraki H., Nohira H., "Exhaust emission control device in internal combustion engine". Eur. Patent Appl. 0,573,672 (1993), assigned to Toyota Corp.
- [138]. Epling W., Campbell L., Yezerets A., Currier N., Parks J., "Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO_x Storage/Reduction Catalysts". *Catalysis Reviews* **46**: 2 (2004) 163-245.
- [139]. Mahzoul H., Brillhac J.F., Gilot P., "Experimental and mechanistic study of NO_x adsorption over NO_x trap catalysts". *Appl. Catal. B: Environ.* **20**: 1 (1999) 47-55.
- [140]. Despres J., Koebel M., Kröcher O., Elsener M., Wokaun A., "Storage of NO₂ on BaO/TiO₂ and the influence of NO". *Appl. Catal. B: Environ.* **43**: 4 (2003) 389-395.
- [141]. Sedlmair Ch., Seshan K., Jentys A., Lercher A., "Elementary steps of NO_x adsorption and surface reaction on a commercial storage-reduction catalyst". *J. Catal.* **214**: 2 (2003) 308-316.
- [142]. Rodrigues F., Juste L., Potvin C., Tempère J.F., Blanchard G., Djéga-Mariadassou G., "NO_x storage on barium-containing three-way catalyst in the presence of CO₂". *Catal. Lett.* **72**: 1-2 (2001) 59-64.
- [143]. Yamazaki K., Suzuki T., Takahashi N., Yokota K., Sugiura M., "Effect of the addition of transition metals to Pt/Ba/Al₂O₃ catalyst on the NO_x storage-reduction catalysis under oxidizing conditions in the presence of SO₂". *Appl. Catal. B: Environ.* **30**: 3-4 (2001) 459-468.
- [144]. Courson C., Khalfi A., Mahzoul H., Hodjati S., Moral N., Kiennemann A., Gilot P., "Experimental study of the SO₂ removal over a NO_x trap catalyst". *Catal. Commun.* **3**: 10 (2002) 471-477.
- [145]. Hess C., Lunsford J.H., "NO₂ storage and reduction in barium oxide supported on magnesium oxide studied by in situ Raman spectroscopy". *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1982-1987.
-

-
- [146]. Prinetto F., Ghiotti G., Nova I., Lietti L., Tronconi E., Forzatti P., "FT-IR and TPD investigation of the NO_x storage properties of BaO/Al₂O₃ and Pt-BaO/Al₂O₃ catalysts". *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 12732-12745.
- [147]. Nova I., Castoldi L., Lietti L., Tronconi E., Forzatti P., Prinetto F., Ghiotti G., "NO_x adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments". *J. Catal.* **222**: 2 (2004) 377-388.
- [148]. Rohit V., Reed J.H., Feist B.J., Snively C.M., Lauterbach J., "Multivariate and univariate analysis of infrared imaging data for high-throughput studies of NH₃ decomposition and NO_x storage and reduction catalysts". *Measurement Science and Technology* **16**: 1 (2005) 302-308.
- [149]. Lauterbach J., Snively C.M., Vijay R., Hendershot R., Feist B., Rivera-Jimenez S.M., "Nitrogen Oxides Storage Catalysts Containing Cobalt". *Patente No: US20070053818*. Assigned to University of Delaware, (2007).
- [150]. Basile F. Fornasari G., Grimandi A., Livi M., Vaccari A., "Effect of Mg, Ca and Ba on the Pt-catalyst for NO_x storage reduction". *Applied Catalysis B, Environmental*, **69**: 1 (2006) 58-64.
- [151]. Choi J.S., Partridge W.P., Stuart D.C., "Spatially resolved in situ measurements of transient species breakthrough during cyclic, low-temperature regeneration of a monolithic Pt/K/Al₂O₃ NO_x storage-reduction catalyst". *Appl. Catal. A: General*, **293** (2005) 24-40.
- [152]. Choi J.S., Partridge W.P., Epling W.S., Currier N.W., Yonushonis T.M., "Intra-channel evolution of carbon monoxide and its implication on the regeneration of a monolithic Pt/K/Al₂O₃ NO_x storage-reduction catalyst". *Catalysis Today*, **114**: 1 (2006) 102-111.
- [153]. Partridge W.P., Choi J.S., "NH₃ formation and utilization in regeneration of Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage-reduction catalyst with H₂". *Applied Catalysis B, Environmental*, **91**: 1, (2009) 144-151.
- [154]. Daw C.S., Lenox K.E., Chakravarthy K., Epling W.S., Campbell G., "Phenomenology of NO_x Adsorber Catalysts". *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. **1** (2003) A24.
- [155]. Takeuchi M., Matsumoto S., "NO_x Storage-Reduction Catalysts for Gasoline Engines". *Top. Catal.* **28** (2004) 151-156.
- [156]. Gill L.J., Blakeman P.G., Twigg M.V., Walker A.P., "The Use of NO_x Adsorber Catalysts on Diesel Engines: Scientific and Technical Developments in Automotive Emissions Control Since the 1970s". *Top. Catal.* **28**: 1-4 (2004) 157-164.
- [157]. Zou Z.Q., Meng M., Tsubaki N. He J.J., Wang G., Li X.G., Zhou X.Y., "Influence of Co or Ce addition on the NO_x storage and sulfur-resistance performance of the lean-
-

- burn NOx trap catalyst Pt/K/TiO₂-ZrO₂". *Journal of hazardous materials*, **170**: 1 (2009) 118-126.
- [158]. Li Q., Meng M., Tsubaki, N., Li X., Li Z., Xie Y., Hu T., Zhang, J., "Performance of K-promoted hydrotalcite-derived CoMgAlO catalysts used for soot combustion, NOx storage and simultaneous soot-NOx removal". *Applied Catalysis B, Environmental*, **91**: 1-2 (2009) 406-415.
- [159]. Cavani F., Trifiro, F., Vaccari, A., "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications". *Catal. Today*, **11**: 2 (1991) 173-301.
- [160]. Rey F., Fornés V., Rojo J.M., "Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (1992) 2233-2238.
- [161]. Vaccari A., "Clays and catalysis: a promising future". *Applied Clay Science.*, **14**: 4 (1999) 161-198.
- [162]. De Roy A., Forano C., Besse J.P., "Layered double hydroxides: Synthesis and post-synthesis modification", Ed. by M. Rives, V., Nova Science Publishers, Inc., New York, (2000).
- [163]. Vaccari A., "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays". *Catal. Today*, **41**: 1 (1998) 53-71.
- [164]. Trifiró F., Vaccari A., in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle, (Editors.), Pergamon: Oxford, **7**, (1995).
- [165]. Rives V., Ulibarri M.A., "Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates". *Coord. Chem. Rev.* **181**: 1 (1999) 61-120.
- [166]. Moulijn J.A., Makkee M., van Diepen A., *Chemical Process Technology*, Wiley, New York, John Wiley and Sons, Ltd., (2001).
- [167]. Wilson J.W., *Fluid Catalytic Cracking Technology and Operation*, PennWell Publishing Co.: Tulsa, Oklahoma, U.S.A., (1997).
- [168]. Salazar-Sotelo D., Maya-Yescas R., Mariaca-Domínguez E., Rodríguez-Salomón S., Aguilera-López M., "Effect of hydrotreating FCC feedstock on product distribution". *Catalysis Today* **98**: 1 (2004) 273-280.
- [169]. Kent G., "Practical Design of Flare Stacks". *Hydrocarbon Processing* **43**: 8 (1964) 121-125.
- [170]. Corma A., Fornés V., Mifsud A., Pérez-Pariente J., "Surface acidity and catalytic activity of a modified sepiolite". *Clay Minerals* **19** (1984) 673-676.
- [171]. Corma A., Fornés V., Montón J.B., Orchillés A.V., "Catalytic activity of large-pore high Si/Al zeolites: Cracking of heptane on H-Beta and dealuminated HY zeolites". *Journal of Catalysis*, **107**: 2 (1987) 288-295.

-
- [172]. Otterstedt J.E., Zhu Y.M. Sterte J., "Catalytic cracking of heavy oil over catalysts containing different types of zeolite Y in active and inactive matrices". *Appl. Catal.* **38**: 1 (1988) 143-155.
- [173]. Scherzer J., McArthur O.P., "Catalytic cracking of high-nitrogen petroleum feedstocks: effect of catalyst composition and properties". *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**: 9 (1988) 1571-1576.
- [174]. Wojtowicz M.A., Pels J.R., Moulijn J.A., "Combustion of Coal as a Source of N₂O Emission". *Fuel Process Technology.* **34** (1993) 1-71.
- [175]. Babich I.V., Seshan K., Lefferts L., "Nature of nitrogen species in coke and their role in NO_x formation during FCC catalyst regeneration". *Applied Catalysis B: Environmental* **59**: 3 (2005) 205-211.
- [176]. Barth J.O., Jentys A., Lercher J.A., "Elementary Reactions and Intermediate Species Formed during the Oxidative Regeneration of Spent Fluid Catalytic Cracking Catalysts". *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 3097-3104.
- [177]. Bavaro V., "Produce low sulfur gasoline via FCC feed pretreatment". *World Refining*, **10**: 2 (2000) 30-37.
- [178]. Iliopoulou E.F., Efthimiadis E.A., Vasalos I.A., "Ag-based catalytic additives for the simultaneous reduction of NO and CO emissions from the regenerator of a FCC unit". *Industrial & engineering chemistry research.* **43**: 6 (2004) 1388-1394.
- [179]. Komvokis V.G., Iliopoulou E.F., Vasalo I.A., Triantafyllidi K.S., Marshall Ch.L., "Development of optimized Cu-ZSM-5 deNO_x catalytic materials both for HC-SCR applications and as FCC catalytic additives". *Applied Catalysis A: General*, **325**: 2 (2007) 345-352.
- [180]. Penick J.E., "Fluid catalytic cracking". *US Patent 4,064,039* (1977), assigned to Mobil Oil Corporation.
- [181]. Peters A.W., Rudesill J.A., Weatherbee G.D., Rakiewicz E.F. Barbato-Grauso M.J.A., "NO_x reduction compositions for use in FCC processes". *US Patent 6,143,167* (2000), assigned to W.R. Grace & Co.-Conn.
- [182]. Peters A.W., Rakiewicz E.F., Weatherbee G.D., Zhao X., "Reduced NO_x combustion promoter for use in FCC processes". *US Patent 6,165,933* (2000), assigned to W.R. Grace & Co.-Conn.
- [183]. Kuehler C.W., O'connor P., Stamires D., "Composition for Reducing Ox Emissions in FCC Regeneration Process". *Patent EP1682633 (A1)*, (2006), assigned to Albemarle.
- [184]. Wen B., He M., Schrum E., Li C., "NO reduction and CO oxidation over Cu/Ce/Mg/Al mixed oxide catalyst in FCC operation". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **180**: 1-2 (2002) 187-192.
-

-
- [185]. Peters A.W., Koranne M., Pereira C., Weatherbee G.D., Zhao X., Haley J., Avey S.D., Lakhanpal B., "Control and Origin of NO_x in the FCCU Regenerator". *ACS Annual Meeting*, Orlando, FL, (1996).
- [186]. Davey S.W., Haley J.T. "FCC Additive Technology Update". *Presented at the Oil & Gas Journal International Catalyst Conference & Exhibition*, Houston, Texas, (1996).
- [187]. Palomares A.E., López-Nieto J.M., Lázaro F.J., López A., Corma A., "Reactivity in the removal of SO₂ and NO_x on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites". *Appl. Catal. B* **20**: 4 (1999) 257-266.
- [188]. Corma A., Palomares A.E., Rey F., Márquez F., "Simultaneous Catalytic Removal of SO_x and NO_x with Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides Containing Copper, and their Possibilities to be used in FCC Units". *J. Catal.* **170**: 1 (1997) 140-149.
- [189]. Iliopoulou E.F., Efthimiadis E.A., Vasalos I.A., Barth J-O., Lercher J.A., "Effect of Rh-based additives on NO and CO formed during regeneration of spent FCC catalyst". *Appl Catal B: Environ* **47**: 3 (2004) 165-175.
- [190]. Iliopoulou E.F., Efthimiadis E.A., Nalbandian L., Vasalos I.A., Barth J-O, Lercher J.A., "Ir-based additives for NO reduction and CO oxidation in the FCC regenerator: Evaluation, characterization and mechanistic studies". *Appl Catal B: Environ* **60**: 3 (2005) 277-288.
- [191]. Iliopoulou E.F., Efthimiadis E.A., Lappas A.A., Iatridis D.K., Vasalos I.A., "Development and Evaluation of Ir-Based Catalytic Additives for the Reduction of NO Emissions from the Regenerator of a Fluid Catalytic Cracking Unit". *Ind Eng Chem Res* **43** (2004) 7476-7483.
- [192]. Yoo J.S., Bhattacharyya A.A., Radlowski C.A., Karch J.A. "Mixed Spinel with Cerium-SO_x Emission Control From Fluid Catalytic Cracking (FCC) Regenerator". In *New Frontiers in Catálisis*; Guzzi J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, (1993); 1391-1403.
- [193]. Iliopoulou E.F., Efthimiadis E.A., Lappas A.A., Vasalos I.A., "Effect of Ru-Based Catalytic Additives on NO and CO Formed during Regeneration of Spent FCC Catalyst". *Industrial & engineering chemistry research*, **44** : 14 (2005) 4922-4930.
- [194]. Barth J.O., Jentys A., Iliopoulou E.F., Vasalos I.A., Lercher J.A., "Novel derivatives of MCM-36 as catalysts for the reduction of nitrogen oxides from FCC regenerator flue gas streams". *J Catal* **227**: 1 (2004) 117-129.
- [195]. Lin B., Zhang W., Liu Y., Li S., Li N., "Cu-Al/Ce-Al complex oxide combustion catalysts, their preparation and use". *US Patent 6,596,249* (2001), assigned to Peking University.
-

-
- [196]. Wen B., He M., "Study of the Cu-Ce synergism for NO reduction with CO in the presence of O₂, H₂O and SO₂ in FCC operation". *Appl Catal B: Environ* **37**: 1 (2002) 75-82.
- [197]. Cheng W.C., Sutovich K.J., Hu R., Kumar R., Zhao X., "Catalytic cracking catalyst compositions having improved bottoms conversion". *Patent WO 2008073221(A1)*, assigned to W.R. Grace & Co.-Conn.
- [198]. Ding H., Weng D., Wu X., "Effect of rare earth on the thermostability and the surface area of auto-catalyst washcoats". *J. Alloys Compd.* **311**: 1 (2000) 26–29.
- [199]. Yao H.C., Yao Y.F.Y., "Ceria in automotive exhaust catalysts - I. Oxygen storage". *J. Catal.* **86**: 2 (1984) 254-265.
- [200]. Crucq A., *Catalysis and Automotive Pollution Control II. Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 71, Elsevier Publishing Company, (1991).
- [201]. Martínez-Arias A., Fernández-García M., Salamanca L.N., Valenzuela R.X., Conesa J.C., Soria J., "Structural and Redox Properties of Ceria in Alumina-Supported Ceria Catalyst Supports". *J. Phys. Chem.* **104**: 17 (2000) 4038-4046.
- [202]. Harrison P.G., Ball I.K., Azelee W., Daniell W., Goldfarb D., "Evolution of Microstructure during the Thermal Activation of Copper(II) and Chromium(III) Doubly Promoted Tin(IV) Oxide Catalysts: An FT-IR, XRD, TEM, XANES/EXAFS, and XPS Study". *Chem. Mater.* **12**: 10 (2000) 3113-3122.
- [203]. Liu W., Flytzani-Stephanopoulos M., "Total Oxidation of Carbon-Monoxide and Methane over Transition Metal-Fluorite Oxide Composite Catalysts .2. Catalyst Characterization and Reaction-Kinetics". *J. Catal.* **153**: 2 (1995) 317-332.
- [204]. Wen B., He M., "NO reduction and CO oxidation over Cu/Ce/Mg/Al mixed oxide catalyst in FCC operation". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **180** : 1 (2002) 187-192.
- [205]. Spassova I., Khristova M., Panayotov D., Mehandjiev D., "Coprecipitated CuO-MnOx Catalysts for Low-Temperature CO-NO and CO-NO-O₂ Reactions". *J. Catal.* **185**: 1 (1999) 43-57.
- [206]. Márquez-Alvarez C., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A., Haller G.L., Fernández-García M., "Selective Reduction of NO_x with Propene under Oxidative Conditions: Nature of the Active Sites on Copper-Based Catalysts". *J. Am. Chem. Soc.* **119**:12 (1997) 2905-2914.
- [207]. Wen B., He M., "Study of the Cu-Ce synergism for NO reduction with CO in the presence of O₂, H₂O and SO₂ in FCC operation". *Applied Catalysis B: Environmental* **37**: 1 (2002) 75–82.
- [208]. Zayat M., Levy D., Courty P., Delmon B., "Blue CoAl₂O₄ Particles Prepared by the Sol-Gel and Citrate-Gel Methods". *Chem. Mater.*, **12**: 9 (2000) 2763–2769.
-

-
- [209]. Forni L., Oliva C., Barzetti T., Selli E., Ezerets A.M., Vishniakov A.V., “FT-IR and EPR spectroscopic analysis of $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ perovskite-like catalysts for NO reduction by CO”. *Applied Catalysis B: Environ.* **13** (1997) 35-43.
- [210]. Slagtern A., Olsbye U., “Partial oxidation of methane to synthesis gas using La-M-O catalysts”. *Appl. Catal. A* **110**: 1 (1994) 99-108.
- [211]. Kim K.M., Woo H.C., Cheong M., Kim J.C., Lee K.H., Lee J.S., Kim Y.G., “Use of Citric Acid in Synthesizing a Highly Dispersed Copper Catalyst for Selective Hydrogenolysis”. *Chinese Journal of Catalysis* **29**: 6 (2008) 566-570.
- [212]. Sato S., Iijima M., Nakayama T., Sodesawa T., Nozaki F., “Vapor-Phase Dehydrocoupling of Methanol to Methyl Formate over CuAl_2O_4 ”. *J. Catal.* **169**: 2 (1997) 447-454.
-

Capítulo II

Hipótesis

2. HIPÓTESIS

En el presente trabajo se plantean las siguientes hipótesis:

- ✚ Será posible llevar a cabo la reducción de los óxidos de nitrógeno (NO_x) en los escapes de los automóviles con el uso de catalizadores almacenamiento/reducción de NO_x (NSR) a base de hidrotalcitas Co-Mg-Al, dopadas con metales de transición.

- ✚ La segunda hipótesis se basa en: Los óxidos de metales de transición sobre Ce-Al-O/ γ -Al₂O₃, preparados por el método del citrato, son catalizadores activos para la reducción catalítica de los NO_x de los gases de escape de un regenerador en una Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado.

Capítulo III

Objetivos

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GENERALES

Se han establecido los siguientes objetivos generales:

- ✚ Optimizar un sistema catalítico basado en óxidos mixtos provenientes de hidrotalcitas para el almacenaje/reducción de los óxidos de nitrógeno en condiciones que simulen las encontradas en los gases de escape de los automóviles.
- ✚ Preparar sistemas a base de Ce-Al-O/ γ -Al₂O₃ como catalizadores para la reducción de los NO_x en los gases de escape de un regenerador en una Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Los objetivos específicos que se plantean para la reducción de NO_x en los escapes de los automóviles con el uso de la tecnología de trampas NSR son los siguientes:

- ✚ Sintetizar la hidrotalcita a base de Mg/Al/Me, Me: Cu y Co.
- ✚ Modificar la hidrotalcita con metales como Pt, Pd, (Pd+Pt), Rh, Ce, W, Sn, V o Ru mediante la técnica de impregnación a volumen de poro.
- ✚ Caracterizar los sólidos sintetizados mediante las siguientes técnicas:
 - ✓ Análisis químico, Difracción de rayos X y Adsorción volumétrica de nitrógeno (todos los catalizadores).
 - ✓ Espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-Visible y Análisis termogravimétrico (ATG) (soportes).
 - ✓ Microscopía electrónica de barrido (MEB), termodesorción programada de amoníaco (TDP-NH₃), termodesorción programada de óxido nítrico (TDP-NO), termodesorción programada de dióxido de carbono (TDP-CO₂) y termoreducción programada (TRP-H₂) (soporte y materiales con mejor rendimiento catalítico).
- ✚ Diseñar y montar una estación experimental, provista de un reactor, con todos los dispositivos necesarios para la toma de medidas y el control de las variables de operación.
- ✚ Estudiar el efecto de las variables de operación (tiempo de reacción y temperatura de reacción).

-
- ✚ Estudiar la influencia de la composición de la hidrotalcita.
 - ✚ Analizar el proceso de activación del catalizador en la reacción de reducción de los NO_x.
 - ✚ Probar el efecto de la modificación de la alimentación y de la regeneración del sólido.
 - ✚ Estudiar el efecto de metales nobles o de transición sobre la actividad del catalizador base.
 - ✚ Estudiar el efecto de la presencia del agua y SO₂ en los catalizadores que han mostrado mayor actividad.
 - ✚ Probar el comportamiento de los catalizadores en la reacción de oxidación de otros contaminantes emitidos por los automóviles: hidrocarburos y hollín.

Los objetivos específicos que se mencionan a continuación se plantean para la reducción de NO_x en los gases de escapes de regeneradores en el craqueo catalítico fluidizado:

- ✚ Sintetizar el soporte CeAlO/γ-Al₂O₃ por impregnación a volumen de poro empleando el método del citrato.
- ✚ Sintetizar por el método del citrato y por impregnación sucesiva (dos pasos) los catalizadores en base a óxidos de los metales: Cu-, Zr-, Pr-, In-, Fe-, o Sn-Al sobre Ce-Al-O/γ-Al₂O₃.
- ✚ Sintetizar por el método del citrato y por impregnación sucesiva (tres pasos) los catalizadores en base a óxidos de metales In-, V-, Fe-, Co-, Au-, Mn-, Ga-, Zn-, o Sn-Al sobre CuAlO/Ce-Al-O/γ-Al₂O₃.
- ✚ Sintetizar por el método del citrato y por impregnación sucesiva (dos pasos) los catalizadores en base a óxidos de metales Fe-(CuAl), o V-(CuAl) sobre Ce-Al-O/γ-Al₂O₃.
- ✚ Sintetizar por el método del citrato y por co-precipitación los catalizadores en base a óxidos de metales Zr-, Pr-, In-, V-, o Sn-(CuCeAl) sobre γ-Al₂O₃.
- ✚ Caracterizar los sólidos sintetizados mediante las siguientes técnicas:
 - ✓ Análisis químico, Difracción de rayos X y Adsorción volumétrica de nitrógeno (todos los catalizadores).

-
- ✓ Termodesorción programada de amoníaco (TDP-NH₃), termodesorción programada de óxido nítrico (TDP-NO) y termoreducción programada (TRP-H₂) (soportes y materiales con mejor rendimiento catalítico).
 - ✚ Estudiar la influencia de las condiciones de activación y de reacción en la actividad del soporte, Ce-Al-O/ γ -Al₂O₃.
 - ✚ Probar el efecto de la adición de un metal al soporte, Ce-Al-O/ γ -Al₂O₃.
 - ✚ Determinar el efecto de las condiciones de reacción y del contenido de cobre en el catalizador Cu-Al-O/ γ -Al₂O₃.
 - ✚ Determinar el efecto de la adición de un tercer metal al catalizador Cu-Al-O/Ce-Al-O/ γ -Al₂O₃.
 - ✚ Estudiar la influencia del método de preparación en la actividad catalítica de los catalizadores estudiados.

Capítulo IV

Experimental

4. EXPERIMENTAL

4.1. MATERIALES

4.1.1. Gases

- Aire sintético 5.0, 99,995%, Abelló Linde S.A. Gases técnicos
- Hidrógeno 5.0, 99,999%, Abelló Linde S.A. Gases técnicos
- Monóxido de nitrógeno, 3000 ppm en N₂, Abelló Linde S.A. Gases técnicos
- Nitrógeno 5.0, 99,99%, Abelló Linde S.A. Gases técnicos
- Propano, 5000 ppm en N₂, Abelló Linde S.A. Gases técnicos
- Propano, 2%; oxígeno; 8% en N₂; Abelló Linde S.A. Gases técnicos

Gases de Calibración:

- Dióxido de carbono 5.0, 99.999%, Abelló Linde S.A. Gases técnicos
- Monóxido de nitrógeno, 800 ppm en N₂, Abelló Linde S.A. Gases técnicos

4.1.2. Líquidos

- Agua miliQ, H₂O, Millipore
- Amoníaco, NH₃, 25%, Probus

4.1.3. Sólidos

- Acetil acetato de rutenio, C₁₅H₂₁O₆Ru, 99%, Merck
- Ácido cítrico, C₆H₈O₇, 99,5%, Fluka
- Ácido hexacloroplatínico, H₂PtCl₆.4H₂O, 40% Pt, Sigma-Aldrich
- Alúmina, γ -Al₂O₃, 99,5%, Merck
- Carbonato de sodio, Na₂CO₃, 99%, Fluka
- Cloruro de estaño, SnCl₄, 98%, Aldrich
- Hexamin cloruro de rutenio, [Ru(NH₃)₆]Cl₃, 98%, Aldrich
- Cloruro de rodio, RhCl₃, Aldrich
- Hidróxido de sodio, NaOH, grado de síntesis, Scharla
- (Meta) volframato de amonio, (85% WO₃) H₁₂N₆O₄₁W₁₂.18H₂O, Fluka
- Nitrato de aluminio, Al(NO₃)₃.9H₂O, 98,5% min., Riedel-de Haën

- Nitrato de bario, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 99%, Riedel-de Haën
- Nitrato de cerio (III), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Aldrich
- Nitrato de cinc, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 98%, Aldrich
- Nitrato de circonio, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Aldrich
- Nitrato de cobalto (II), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Fluka
- Nitrato de cobre (II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, 98%, Aldrich
- Nitrato de galio, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Aldrich
- Nitrato de hierro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%, Riedel-de Haën
- Nitrato de indio (III), $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ aq. Fluka
- Nitrato de magnesio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Fluka
- Nitrato de manganeso (II), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, > 97%, Fluka
- Nitrato de paladio (II), $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 40% Pd, Fluka
- Nitrato de praseodimio, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99%, Fluka
- Nitrato de sodio, NaNO_3 , 99%, Fluka
- Óxido de vanadio, V_2O_5 , 99.6% Aldrich

4.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se prepararon diversos tipos de catalizadores basados en hidrotalcitas y óxidos metálicos soportados sobre $\text{Ce-Al-O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para estudiar su actividad en la reducción catalítica de NO_x en automóviles utilizando la tecnología de almacenaje/reducción de NO_x (NSR, NO_x -Storage-Reduction) y en los gases de escape de un regenerador en una Unidad de Craqueo Catalítico, respectivamente.

4.2.1. Síntesis de catalizadores NSR para la reducción de NO_x en fuentes móviles

Para este estudio se prepararon catalizadores a base de hidrotalcitas y se compararon con la actividad de un catalizador de referencia, con la misma composición que un catalizador comercial NSR, $\text{Pt,Ba}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.2.1.1. Síntesis de hidrotalcitas

Se prepararon hidrotalcitas con cobalto y cobre en su estructura y posteriormente sobre algunas se impregnaron varios metales a volumen de poro. Estos sólidos se utilizaron en

la Reducción Catalítica de NOx como catalizadores de almacenamiento/reducción de NOx en automóviles. A continuación se describe el método de preparación de las hidrotalcitas.

a) Hidrotalcitas HT-Co/Mg/Al:

Se prepararon hidrotalcitas con diferentes cantidades de cobalto en su estructura y con una relación $R \{[Al^{3+}]/([Co^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Al^{3+}])\} = 0.33$. Para la síntesis de estos materiales se prepararon dos disoluciones acuosas; una ácida y otra básica. La disolución ácida contenía nitratos de magnesio, cobalto y aluminio con una concentración total (Co^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+}) igual a 1,5 M y la relación R deseada. La disolución básica se obtuvo mezclando las cantidades adecuadas de NaOH y Na_2CO_3 que permiten mantener una relación $[CO_3^{2-}]/([Co^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Al^{3+}]) = 0.66$ y el pH del gel de síntesis en 13. Las disoluciones se adicionaron simultáneamente a una velocidad de 20 ml/h, a temperatura ambiente, a presión atmosférica y con agitación mecánica vigorosa durante 4 horas. El gel obtenido se envejeció a 60°C durante 12 horas. Tras esto el sólido se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el pH en las aguas de lavado fuera 7 y no se detectaran carbonatos. Por último, la hidrotalcita se secó a 60°C por 18 horas y se calcinó en aire a 650°C durante 6 horas siguiendo el programa descrito en la figura 4.1. De esta manera se obtuvo un óxido mixto de Co/Mg/Al.

Utilizando un procedimiento similar se sintetizó una hidrotalcita con 5% Cu en su estructura, pero empleando una sal de cobre en vez de la sal de cobalto.

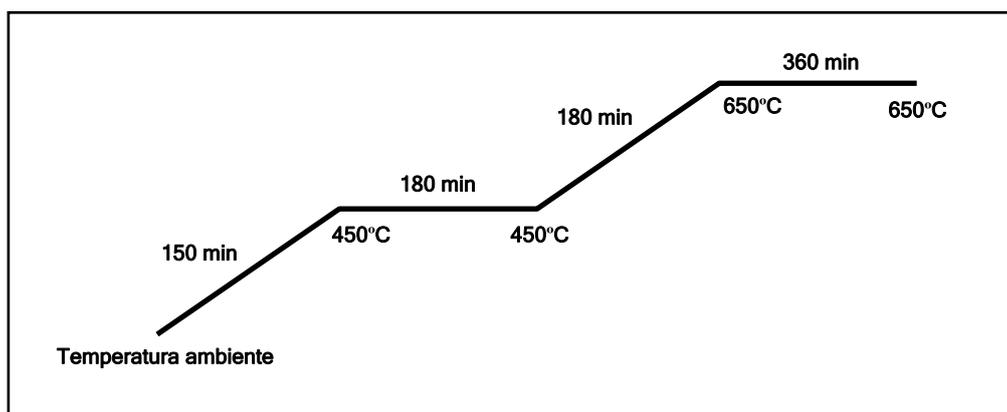


Figura 4.1. Esquema del programa de calcinación de las hidrotalcitas.

b) Catalizadores preparados por impregnación a volumen de poro

Se emplearon los óxidos mixtos mencionados anteriormente como soportes sobre los cuales se incorporó la fase metálica usando el método de impregnación a volumen de poro. Este procedimiento se realizó a partir de disoluciones acuosas de los precursores de los metales que se deseaba impregnar, con una concentración correspondiente a la cantidad de metal que se deseaba incorporar al soporte (como Pt, Pd, Ce, V, W, Sn, Ru o Rh).

En el caso de las muestras con V, Rh y Ru, la sal precursora se incorporó disuelta en una solución de NaOH 1 M. Estas sales fueron añadidas al soporte por impregnación a humedad incipiente. Una vez impregnado el sólido, se secó a 100°C toda la noche y entonces se calcinó a 550°C por 12 horas, (figura 4.2). En el caso de los sólidos con un tercer metal impregnado, el procedimiento a seguir fue similar al descrito anteriormente.

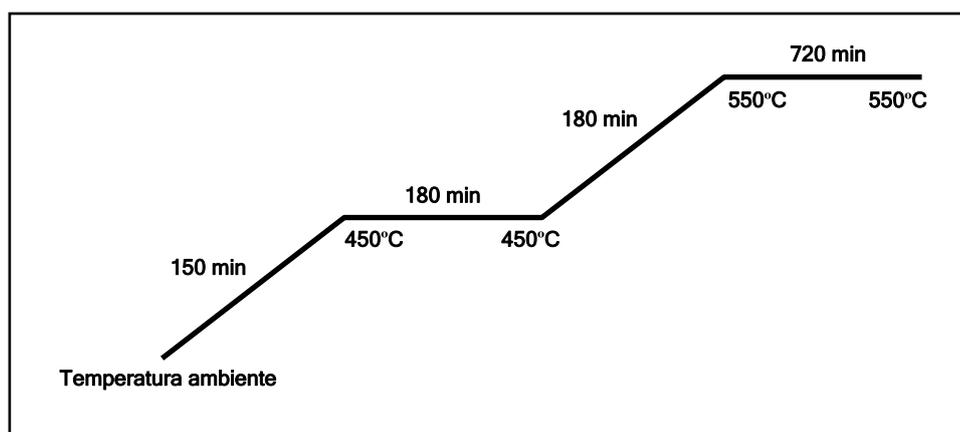


Figura 4.2. Esquema del programa de calcinación de los catalizadores preparados por impregnación a volumen de poro.

4.2.1.2. Catalizador Pt-Ba/ γ -Al₂O₃

El procedimiento de preparación del catalizador Pt-Ba/ γ -Al₂O₃ involucró dos pasos secuenciales de impregnación. El soporte γ -Al₂O₃ en polvo, se impregnó primero con una solución de H₂PtCl₆·4H₂O con una concentración apropiada para que el porcentaje de metal en el soporte fuera del 1% (p/p). Posteriormente, se secó en aire por 12 h a 100°C y se calcinó a 500°C por 5 h. A continuación, el sólido fue nuevamente impregnado con una solución de Ba(NO₃)₂. La concentración de la solución se seleccionó de manera tal, que el sólido finalmente contuviera el 19% (p/p) de Ba. Las

muestras impregnadas fueron inicialmente secadas por 12 h a 100°C y luego se calcinaron a 500°C por 5 h. Este catalizador se probó como catalizador de almacenaje/reducción de NOx de referencia.

4.2.2 Síntesis de catalizadores para estudiar su actividad en la reducción catalítica de NOx en los gases de un regenerador de una Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking Unit, FCCU*)

Para este estudio se preparó un CeO₂ por el método de precipitación, además una serie de catalizadores a base de óxidos metálicos soportados en Ce-Al-O/ γ -Al₂O₃ por el método de impregnación (simple o consecutiva) a partir de una mezcla de los correspondientes nitratos con ácido cítrico.

4.2.2.1. Óxido de Cerio (CeO₂)

El catalizador CeO₂ se preparó por un método estándar de precipitación. Partiendo de una solución acuosa de Ce(NO₃)₃·6H₂O, se adicionó lentamente amoníaco manteniendo la agitación para controlar el pH entre 8 y 9. Una vez alcanzadas estas condiciones, se mantuvieron durante 1 h y luego se filtró. El sólido obtenido se secó a 100°C por 12 h y luego se calcinó a 550°C por 3 h. Este sólido se utilizó en la Reducción Catalítica de NOx en condiciones simuladas a las de un regenerador en una Unidad de Craqueo Catalítico, en el rango de temperatura entre 650-750°C.

4.2.2.2. Catalizadores preparados por impregnaciones sucesivas

El catalizador Ce-Al/ γ -Al₂O₃ se preparó por impregnación utilizando una mezcla de los correspondientes nitratos con ácido cítrico ^[1]. Para preparar la solución se utilizó una relación molar Al/Ce igual a 0.13 y una relación molar ácido cítrico/total iones metal de 0.6. La γ -Al₂O₃ impregnada se secó a 120°C por 2 h, luego se calcinó en flujo de N₂ a 280°C por 2h y se activó a 680°C por 3 h en flujo de aire, (figura 4.3). De esta manera se obtuvo un soporte de óxido de aluminio recubierto con monocristales de óxido complejo Ce-Al-O.

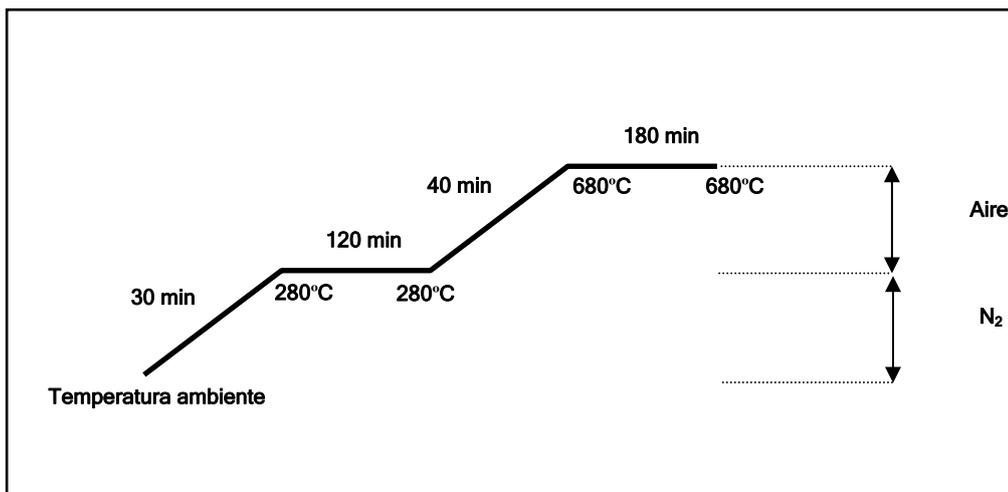


Figura 4.3. Esquema del programa térmico para la obtención del Ce-Al/ γ -Al₂O₃.

El catalizador Me-Al/Ce-Al/ γ -Al₂O₃, donde Me es un metal tal como Cu, Zr, Pr, In, V, Fe o Sn, se obtuvo impregnando nuevamente el sólido Ce-Al/ γ -Al₂O₃, con una solución compuesta por sales de los metales Me y Al junto con ácido cítrico, en una relación molar Al/Me igual a 0.16 y ácido cítrico/total iones metal de 0.6. El sólido se secó a 110°C por 3 h, se calcinó en N₂ a 250°C por 2 1/2 h y por último en aire a 580°C por 2 h, (figura 4.4). Los catalizadores 1.75%Cu y 11.75%Cu en Cu-Al/Ce-Al/ γ -Al₂O₃, se prepararon a partir de este último con las cantidades de cobre requeridas. El sólido se secó a 110°C por 3 h, se calcinó en N₂ a 250°C por 2 1/2 h y por último en aire a 580°C por 2 h, (figura 4.4).

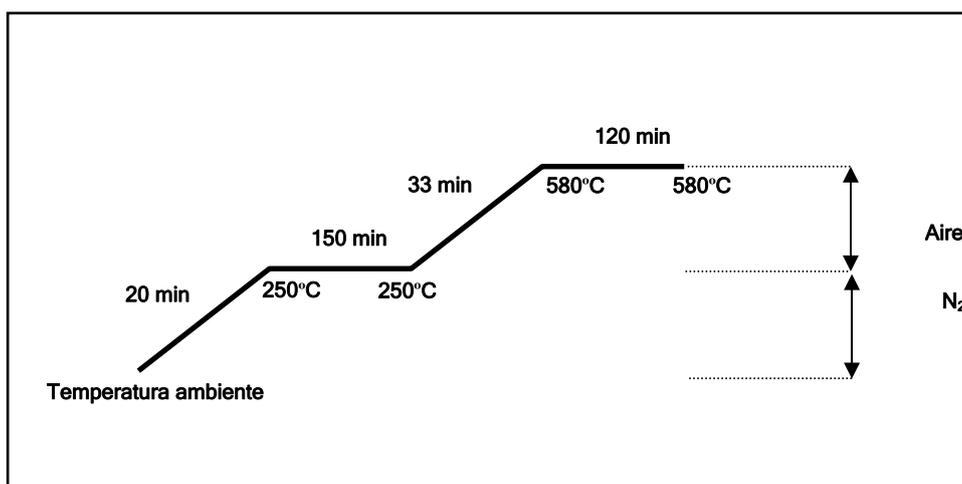


Figura 4.4. Esquema del programa térmico para la obtención del catalizador.

El catalizador Me-Cu-Ce-Al/ γ -Al₂O₃ donde Me es un metal tal como Zr, Pr, In, V o Sn se preparó impregnando la γ -Al₂O₃ con una solución de las correspondientes sales de los metales con ácido cítrico. Para preparar la solución se utilizaron relaciones molares Al/Ce ~ 0.1, Me/Ce= 4; Me/Cu ~ 1 y ácido cítrico/total iones metal= 0.6. La γ -Al₂O₃ impregnada se secó a 120°C por 2 h, luego se calcinó en flujo de N₂ a 280°C por 2 h y se activó a 680°C por 3 h en flujo de aire, (figura 4.3).

El catalizador Me-Cu-Al/ Ce-Al/ γ -Al₂O₃ donde Me es un metal tal como Fe o V se preparó impregnando el sólido Ce-Al/ γ -Al₂O₃, con una solución compuesta por sales de los metales y de cobre junto con ácido cítrico, con una relación molar Al/Me próximo a 0.1, Me/Ce= 4; Me/Cu ~ 1 y una relación molar ácido cítrico/total iones metal de 0.6. El sólido se secó a 110°C por 3 h, luego se calcinó en N₂ a 250°C por 2 1/2 h y por último en aire a 580°C por 2 h, (figura 4.4).

El catalizador Me-Al/Cu-Al/Ce-Al/ γ -Al₂O₃ donde Me es un metal tal como Fe, V, In, Co, Au, Mn, Ga, Zn o Sn se preparó impregnando el sólido Cu-Al/Ce-Al/ γ -Al₂O₃ con una solución compuesta por sales de los metales junto con ácido cítrico, con una relación molar Al/Me cercana a 0.1 y una relación molar ácido cítrico/total iones metal de 0.6. El sólido se secó a 110°C por 3 h, se calcinó en N₂ a 250°C por 2 1/2 h y por último en aire a 580°C por 2 h (figura 4.4).

Estos catalizadores se probaron en la Reducción Catalítica de NO_x en condiciones simuladas a las de un regenerador en una Unidad de Craqueo Catalítico, en el rango de temperatura entre 650-750°C.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores preparados fueron caracterizados por diversas técnicas para conocer su composición, las fases presentes, sus características texturales, estado de oxidación y entorno químico de algunos átomos presentes en los sólidos. Las técnicas empleadas fueron: espectroscopía de absorción atómica, difracción de rayos X, adsorción volumétrica de nitrógeno, espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-Visible, microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico (ATG), desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃) y temperatura programada de reducción (TPR).

4.3.1. Espectroscopía de Absorción Atómica (*Atomic Absorption Spectroscopy, AAS*)

La espectroscopía de absorción atómica es un método instrumental de la Química Analítica que se basa en la absorción, emisión y fluorescencia de radiación electromagnética por partículas atómicas. Se emplean principalmente radiaciones del espectro ultravioleta (UV) visible y rayos X ^[2].

La espectroscopía de absorción atómica consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. Para obtener un espectro de radiaciones de longitudes de ondas específicas, o rangos pequeños en lugar de bandas, es necesario que las partículas de la muestra se descompongan en partículas elementales gaseosas (especies atómicas), proceso conocido como *atomización* ^[2]. La técnica de atomización más usada es la absorción atómica con flama o llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire de acetileno u óxido nitroso-acetileno.

Entre las ventajas de este método se cuentan: gran especificidad, amplio campo de aplicación en la química analítica, excelente sensibilidad a pequeñas concentraciones del orden de las ppm, rapidez en la determinación y gran selectividad. Es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos químicos, por lo que sus campos de aplicación son variados. Este método se puede aplicar para la determinación de ciertos elementos metálicos como Al, Ca, Cd, Cr, Li, Fe, Mg, K, Na, Au, Pb, Ni, entre otros, en un orden de detección entre las 3×10^{-4} ppm a los 20 ppm. Se emplea en análisis de agua, de suelos, bioquímica, toxicología, medicina, industria farmacéutica, alimenticia, petroquímica, etc.

Dentro de este método instrumental pueden emplearse tipos de espectroscopía como emisión atómica (la muestra es atomizada en la llama y actúa como fuente de radiación) y absorción atómica (donde la muestra se atomiza en la llama pero existe una radiación externa que lleva a los electrones al estado excitado).

El instrumental empleado en estos análisis es un Espectrómetro de Absorción Atómica. Este equipo generalmente está compuesto por una lámpara del tipo cátodo hueco, que hace las veces de fuente de radiación externa, un quemador o mechero, compuesto a su vez por un nebulizador de la muestra y posteriormente dispositivos de selección de longitudes de onda (monocromador tipo rejilla de difracción), transducción y amplificación (tubo fotomultiplicador) y lectura de la señal ^[2].

Durante el ensayo, la muestra es aspirada por el quemador, donde es atomizada. Luego la muestra atomizada es conducida a través de las diferentes zonas de la llama, para ser excitada por radiación proveniente de la lámpara. La radiación absorbida por estos átomos ahora excitados será registrada por el tubo fotomultiplicador para ser traducida y amplificada. La lectura de la absorbancia, de acuerdo a la Ley Beer-Lambert, sirve para la calibración del aparato:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad [\text{Ec. 4.1}]$$

siendo A: Absorbancia medida en el aparato; ε : coeficiente de absortividad molar de la muestra, L/cm mg; l: camino óptico recorrido por la radiación a través de la muestra, cm; c: concentración de la especie absorbente, mg/L. Antes de cada ensayo deberá establecerse mediante patrones el cumplimiento de la mencionada ley.

Equipo utilizado:

Las mediciones se realizaron en un equipo Varian EspectrAA-10 plus.

Condiciones experimentales:

Dado que es indispensable tener los elementos a analizar en disolución, fue necesaria la digestión previa de los solutos. El tratamiento se realizó por disgregación ácida de los catalizadores, de diferente manera dependiendo de la naturaleza de los mismos. La digestión de los óxidos se realizó tomando 50 mg de muestra sólida que inicialmente se calcinó a 950°C. Luego se disgregó con 1 ml de HF (48%) y 1 ml de HNO₃ a 40°C en botes de propileno herméticamente cerrados durante 24 horas, hasta obtener una disolución completa. Para el análisis de las hidrotalcitas, las muestras fueron disgregadas sin previa calcinación con 1 ml de HNO₃ a 40°C durante 24 horas.

4.3.2. Difracción de rayos X (X Ray Diffraction, XRD)

La técnica de difracción de rayos X es de importancia primordial en la elucidación de estructuras, así como en la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos.

Cuando un haz estrecho de radiación de rayos X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo de incidencia θ , una porción de los rayos es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, donde otra fracción de radiación vuelve a dispersarse y la que queda vuelve a penetrar en una tercera capa, y así sucesivamente. La radiación difractada sale con un ángulo

igual al de entrada, por lo que respecto al ángulo de incidencia la radiación difractada sale con un ángulo 2θ (Figura 4.5).

La intensidad de la radiación difractada es función de la distancia entre los planos del cristal de la estructura del material y del mismo ángulo θ . Para realizar el análisis de difracción de rayos X se realiza un barrido desde ángulos θ pequeños hacia ángulos altos. La radiación difractada se recoge por un detector móvil que va siguiendo la dirección de los rayos difractados. Finalmente se obtiene un difractograma que representa la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo θ o 2θ .

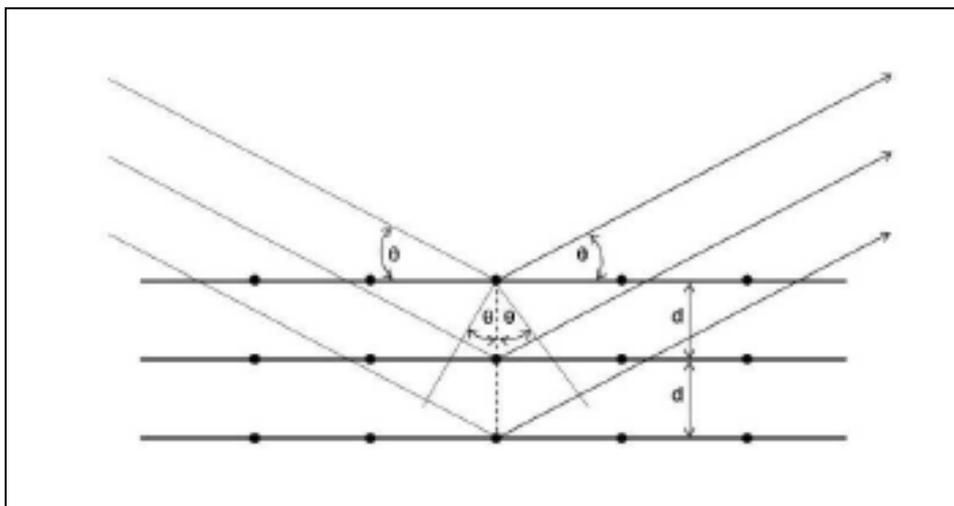


Figura 4.5. Difracción de rayos X por un cristal.

La ley de Bragg indica la relación entre el ángulo de la radiación difractada θ , el espaciado reticular d_{hkl} y la longitud de onda λ de la radiación de rayos X, según la ecuación 4.2:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad [\text{Ec. 4.2}]$$

siendo n un número entero.

Según el tipo de muestra, la técnica puede usarse con dos configuraciones: difracción de polvo cristalino y difracción de monocristal.

Las muestras se analizaron mediante la configuración de polvo cristalino. La información que se puede obtener a partir del difractograma es la siguiente:

- a) espaciado interplanar
- b) índices de Miller hkl
- c) dimensiones de la celda unidad y tipo de red

- d) intensidad de las reflexiones
- e) identificación relativa de los compuestos cristalinos
- f) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas
- g) determinación de tamaños de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

Generalmente, para identificar las fases presentes en cada muestra se utiliza la base de datos del *Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS)* del *International Centre for Diffraction Data*, que contiene las fichas de una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Estas fichas recogen información relativa a los espaciados d y las intensidades de línea relativas, así como otros datos relacionados.

El tamaño de partícula en varias de las muestras utilizadas para la reducción de NO_x en los regeneradores de FCC, se determinó mediante la ecuación de Debye–Scherer ^[3] (ecuación 4.3), que relaciona el diámetro de la partícula cristalina (tamaño del cristal) con la anchura de pico del difractograma de rayos X.

$$B = k\lambda/D\cos\theta \quad [\text{Ec. 4.3}]$$

donde D es el diámetro de la partícula, λ es la longitud de onda utilizada, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherer (que toma un valor medio de 0.9) y B es la anchura de pico a media altura (FWHM) expresada en radianes.

Equipo utilizado:

Las medidas se efectuaron según el método de polvo cristalino en un difractómetro Philips PW 1830, equipado con una rendija de divergencia automática y un monocromador de grafito.

Condiciones experimentales:

Los difractogramas se realizaron empleando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1,54184$), con energía de excitación de 1,6 kW. La velocidad angular del goniómetro fue de $0,02^\circ$ ($2\theta/s$) y el intervalo usual de barrido fue de $2\theta = 2$ a 70° .

4.3.3. Adsorción volumétrica de nitrógeno

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos. Esta técnica se basa en la adsorción de nitrógeno a 77 K. Las isothermas obtenidas (representación del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno)

corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción. Para la determinación de áreas superficiales, el método BET es ampliamente utilizado, aunque presenta importantes limitaciones principalmente en los sólidos microporosos. Esta teoría permite estimar el área de la superficie de la muestra a partir del volumen de la monocapa. Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N_2 en una mezcla N_2/He) comprendidas entre 5 y 20 %.

La ecuación 4.4 es la ecuación BET en su forma lineal. Esta ecuación debe generar una línea que intercepta en $1/V_m C$ con pendiente $(C - 1)/V_m C$.

Representando P/P_s frente a $P/[V(P/P_s)]$ a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación 4.4 se obtienen la pendiente $(C-1)/V_m C$ y la ordenada en el origen, $1/V_m C$. De esta manera quedan determinados los valores de C y V_m .

$$P/[V(P_s-P)] = 1/(V_m C) + (C-1)/(V_m C) \cdot P/P_s \quad [\text{Ec. 4.4}]$$

donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales) a una presión parcial P de adsorbato, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa (en condiciones normales), P_s es la presión de saturación de nitrógeno a 77 K y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

Con este método se determina el V_m (volumen o capacidad de la monocapa), con el que se podrá calcular el área superficial (A_s) de la muestra (área BET) ($m^2 \cdot g^{-1}$) a partir de la ecuación 4.5.

$$A_s (\text{BET}) = (V_m N_A a_m)/M \quad [\text{Ec. 4.5}]$$

donde N_A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y a_m es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (0.162 nm^2).

La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño: macroporos (poros con diámetro $> 50 \text{ nm}$), mesoporos (poros con diámetro entre $2 - 50 \text{ nm}$) y microporos (poros con diámetro $< 2 \text{ nm}$).

Generalmente, las isotermas pueden seguir una de las seis formas existentes, según se muestra en la Figura 4.6. Las cinco primeras fueron asignadas por Brunauer (Brunauer, Emmett y Teller, 1938) ^[4] y la sexta es la más reciente ^[5]. Todas ellas informan del volumen adsorbido a una determinada presión, y permiten calcular el área superficial, el tamaño de poro, etc. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción.

- ✚ La isoterma del tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas, característica ésta de los sólidos microporosos con una superficie externa muy pequeña. El volumen de gas adsorbido está limitado a la accesibilidad de los microporos.
- ✚ La isoterma del tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como carbón negro. Se define un punto B en la isoterma, que señala el momento en que la monocapa está completa y empieza la adsorción en multicapa.

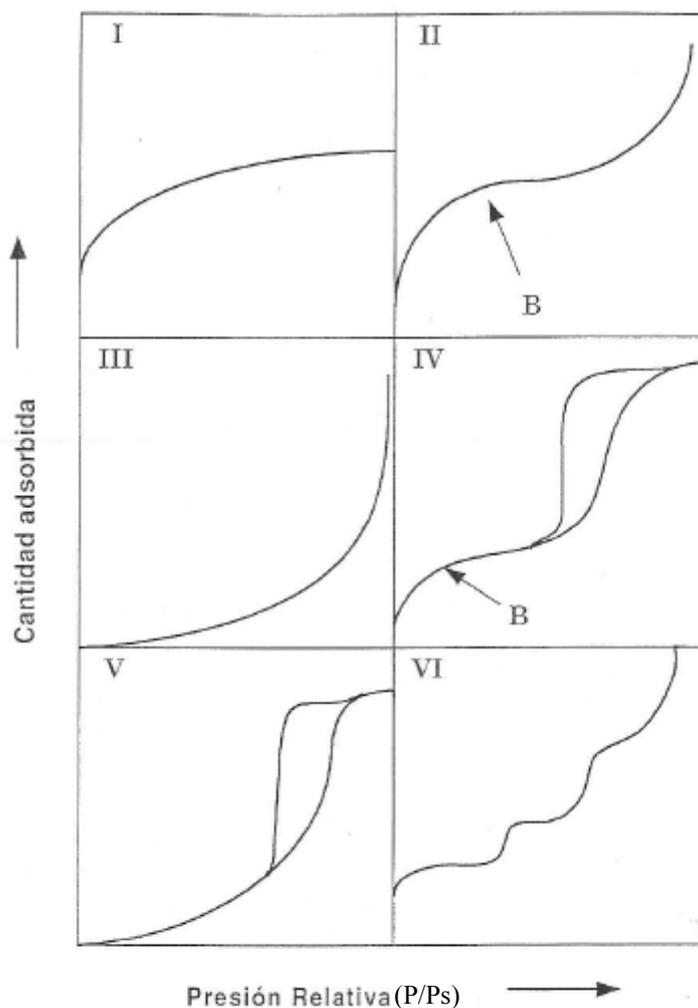


Figura 4.6. Tipos de isothermas de adsorción.

- ✚ La isoterma del tipo III nos indica que en el sistema existe una interacción de adsorbato-adsorbato más fuerte que de adsorbato-adsorbente, por lo que no se refleja una porción lineal de la formación de la monocapa. Ejemplo: adsorción de agua en carbón negro.

- La isoterma del tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- La isoterma del tipo V al igual que la tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado [5].

La presencia de histéresis entre adsorción y desorción es característico de las isotermas del tipo IV y V. Existen cuatro tipos de histéresis según De Boer [6]. Cada tipo de histéresis se relaciona con una forma particular de poro. En la figura 4.7 se muestran dos tipos extremos de ciclos de histéresis H1 y H4, donde en el primer caso, la isoterma de adsorción es vertical y paralela a la de desorción, mientras que en el segundo caso, las dos isotermas son paralelas y horizontales.

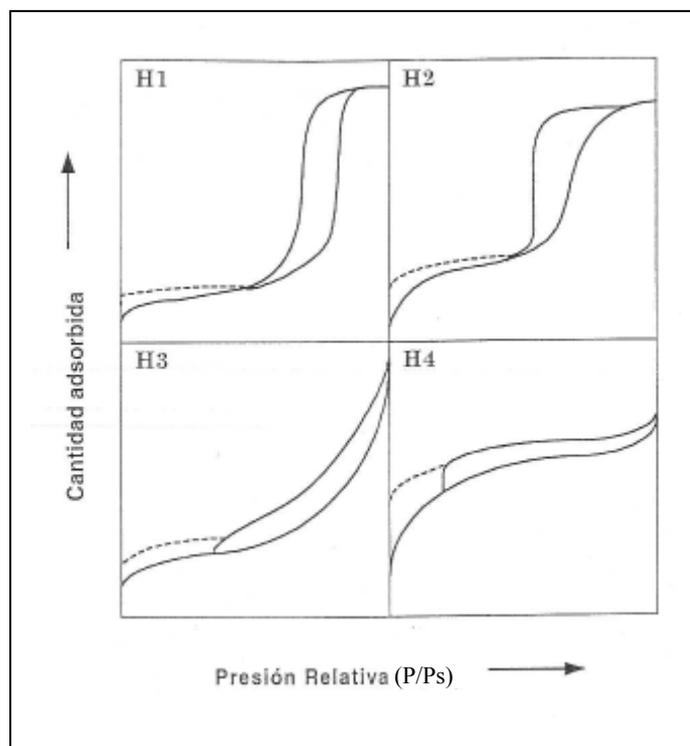


Figura 4.7. Ciclos de histéresis.

El ciclo de tipo H1 corresponde a materiales con poros tubulares o empaquetamientos de esferas uniformes, dispuestos de forma regular y que por tanto, muestran una distribución de tamaño de mesoporos estrecha. El de tipo H4 se asocia a poros estrechos

en forma de rendija, con presencia de microporosidad. Los ciclos tipo H2 y H3 pueden considerarse como situaciones intermedias entre las anteriores. En el H2, la distribución de tamaños y formas de poro no está del todo bien definida, aunque puede asociarse a poros con un diámetro grande pero con una pequeña apertura. Los de tipo H3 se asocian a materiales con forma de placas, dando lugar a poros en forma de rendija. Las líneas de trazos de la figura 4.7 representan la histéresis a bajas presiones en materiales microporosos, debido a la retención irreversible de moléculas en la entrada de los poros o por hinchamiento de la estructura.

El **método *t-plot*** ^[7,8] para el cálculo de las áreas superficiales de los sólidos ha sido ampliado por Mikhail *et al.* ^[9] para la determinación tanto de las áreas superficiales internas como de las áreas externas de los sólidos microporosos, por ejemplo, sólidos con poros de radios entre 1.0-1.5 nm o menos. De acuerdo a los autores una isoterma de adsorción de gas puede suministrar información concerniente al grado de porosidad del sistema microporoso y al área superficial externa de los sólidos que no está disponible por métodos como el método BET ^[5]. Mikhail *et al* realizaron un análisis de la estructura completa de poro usando la propuesta *t-plot* ^[9].

En el método *t-plot*, los datos de la isoterma de adsorción (volúmenes, V (STP) o pesos, Xa, de gas adsorbido/g de adsorbente en una serie de presiones de equilibrio) son convertidos en una gráfica de V, (o x,) contra t, el espesor estadístico de la capa adsorbida, mediante una curva t para adsorbentes no porosos. Tales curvas han sido derivadas para un gran número de sólidos no porosos calculando el grosor estadístico, t, a partir de valores de V/S (donde S, es el área superficial específica), asumiendo empaquetamiento cerrado de moléculas de adsorbato, y graficando éstas contra las presiones relativas correspondientes en el equilibrio.

Gráficas *t-plot* tanto para muestras microporosas como no microporosas se muestran en la figura 4.8. A: isoterma tipo II (material macroporoso o no poroso); B: *t-plot* de la isoterma tipo II; C: isoterma tipo II + muestra microporosa; D: *t-plot* de la isoterma C.

Los sólidos no porosos producen gráficas t lineales (Va contra t) que pasan por el origen sin que ocurra ninguna condensación capilar (figura 4.8). La isoterma A es idéntica en forma a la isoterma estándar de una muestra no porosa (tipo II). La *t-plot* B es una línea recta que pasa por el origen, su pendiente es el área superficial. En ausencia de microporos hay una buena concordancia entre el área por *t-plot*, y el área superficial determinada por el método BET.

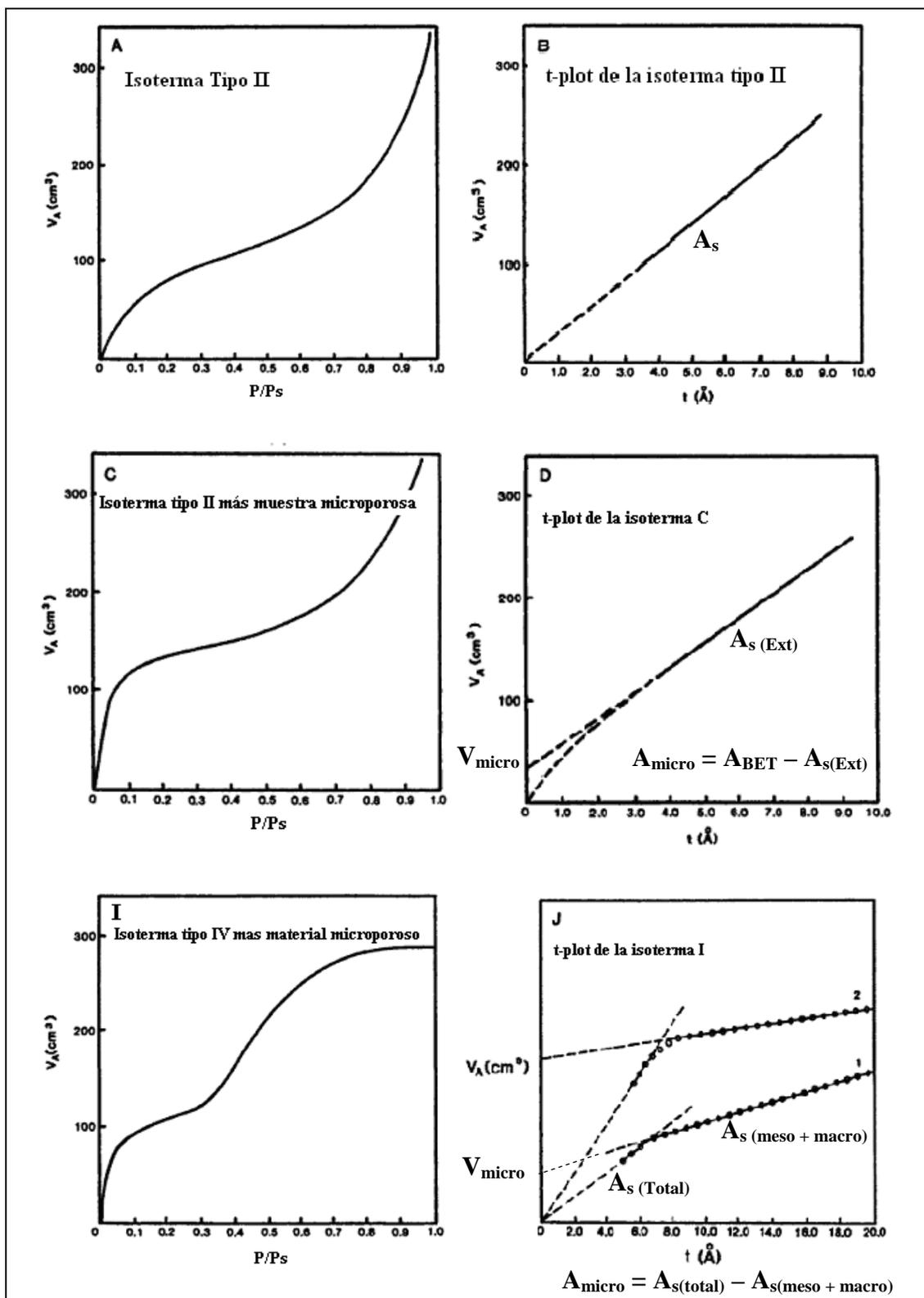


Figura 4.8. Isotermas de absorción con sus respectivas gráficas *t*-plot.

Cuando está presente una pequeña fracción de microporos, la isoterma de adsorción C muestra un incremento en la toma de gas a bajas presiones relativas. La *t*-plot D es lineal y cuando se extrapola al eje de adsorción muestra un intercepto positivo, i,

equivalente al volumen de microporo, V_{micro} . El área superficial externa S_{ext} de la muestra microporosa se deriva de la pendiente del t-plot D, de aquí que el área superficial de microporos (S_{micro}) puede ser calculada de la relación $S_{\text{micro}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}}$. La pendiente de la línea recta en D es proporcional al área superficial externa ya que todos los microporos se han llenado.

Si adicionalmente, junto con los mesoporos están presentes los microporos, la isoterma resultante tiene la forma que se muestra en I. La correspondiente *t-plot* se muestra en la figura 4.8, donde además de los microporos están presentes los mesoporos. J2 representa un material con mayor volumen de microporo que J1 ^[10]. La pendiente inicial de la curva Vs-t corresponde a valores pequeños de t, que representan una película en los poros grandes y el completo llenado de los poros más pequeños. Estos microporos son más pequeños en diámetro que la molécula adsorbtiva que no contribuye con esta toma de gas.

Por lo tanto, de la pendiente inicial de la curva se puede obtener el área superficial total de la muestra. El área superficial de los poros anchos es obtenida de la pendiente de la porción lineal superior de la *t-plot*. Esta área representa la construcción de una película en todos los poros excepto los microporos, que son presumiblemente llenados a valores de t más altos.

De aquí, que la diferencia entre estas dos áreas superficiales es el área superficial de los microporos. La región lineal BET para los materiales microporos generalmente ocurre a presiones relativas inferiores a 0.1. El rango lineal *t-plot* se encontrará a presiones relativas más altas y depende de la distribución de tamaño de los microporos. El corte abrupto de las dos partes lineales de la *t-plot* J1 indica la presencia de un grupo de microporos en un rango de tamaño de poro angosto, mientras que la curvatura entre las dos porciones lineales de J2 es indicativa de una distribución más amplia de microporos. Uno de los métodos aplicados para el análisis de mesoporosidad es el método BJH (Barret, Joyner and Halenda). El mismo fue originalmente propuesto para absorbentes porosos relativamente ásperos teniendo un amplio rango de tamaños de poros ^[11]. Sin embargo, el procedimiento suministrado puede ser aplicable a casi todos los tipos de materiales porosos.

Para los análisis se asume que los poros tienen forma cilíndrica y que el radio del capilar es igual a la suma del radio Kelvin y el espesor de la película adsorbida en las paredes de los poros. Para determinar el espesor de la capa adsorbida, t, como función de P/Ps, se asume que el espesor de la capa adsorbida dentro de los poros es el mismo que el

espesor de la capa adsorbida en una superficie plana y que todos los poros son llenados a una presión relativa de 1.0. Se utiliza la rama de desorción de la isoterma obtenida experimentalmente. Los cálculos computacionales comienzan para una presión relativa de 0.967 hasta una presión relativa de 0.4; de esta manera, los poros con radios más grandes que 30 nm se ignoran. Los poros grandes podrían contener hasta un 10% del volumen total de condensado, pero generalmente su número es pequeño comparado con el número de poros más pequeños; por lo tanto ellos no contribuyen apreciablemente con la distribución del tamaño de poro. Cuando la presión relativa disminuye, los poros más grandes se vacían de su condensado capilar y ocurre una reducción en el espesor de la capa adsorbida.

Equipo utilizado:

El equipo utilizado para la determinación de áreas BET, distribución de poro y área de microporo es un analizador de superficies Micromeritics ASAP 2000.

Condiciones experimentales:

Para llevar a cabo el análisis, las muestras fueron previamente pretratadas a 350°C con vacío. La cantidad de muestra utilizada para los análisis fue de 150 mg aproximadamente. En este trabajo se utilizó el método BET para determinar las áreas superficiales de los materiales preparados, el método *t-plot* para determinar el área superficial externa y de microporo y el método BJH para determinar el tamaño de poro en la región de mesoporosidad.

4.3.4. Espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-Visible

La **espectroscopía ultravioleta-visible** (UV/Vis) suministra información de las transiciones electrónicas entre orbitales atómicos o moleculares, y puede indicar la valencia y coordinación. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados ^[12].

El principio de la espectroscopía ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación de luz en la región ultravioleta-visible de una frecuencia correcta por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor ^[12]. Al absorber radiación

electromagnética, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales.

Las medidas del espectro UV visible pueden realizarse en el modo de transmisión y en el modo de reflexión. En el caso de muestras líquidas, el método más utilizado es el modo de transmisión. En este caso, la transmitancia de la muestra es determinada por la diferencia entre la intensidad del haz incidente y la intensidad del haz transmitido.

El equipo utilizado es el espectrofotómetro. Éste es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia. La absorción de las radiaciones UV, visibles e IR, depende de la estructura de las moléculas y es característica para cada sustancia química. Esta espectrofotometría utiliza radiaciones del campo UV de 80 a 400 nm, principalmente de 200 a 400 nm (UV cercano) y de luz visible de 400 a 800 nm.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución que contiene un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta I . Esta fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) ($T = I/I_0$). Por aspectos prácticos, se utiliza la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia ($A = -\log T$), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert (Ec. 4.1).

Cuando se van a realizar medidas sobre muestras sólidas, el modo de transmisión no es el más apropiado, ya que la muestra no transmite muy bien la luz. En este caso, se utiliza la espectroscopía de reflectancia difusa o modo de reflexión, basada en la teoría de que la luz podría difundir y reflejar sobre las partículas que forman la muestra sólida y la luz reflejada resultante podría ser detectada por ejemplo con una esfera integrada.

Equipo utilizado:

Las medidas de espectroscopía UV-Visible se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Cary 5-G de Varian equipado con una célula “*Praying Mantis*” de Harrick. Los espectros se tomaron en la región de 200-800 nm.

Condiciones experimentales:

Las medidas se llevaron a cabo sobre catalizadores a base de hidrotalcitas calcinados a 650°C por 6 h. Después del pretratamiento las muestras fueron introducidas en celdas de

cuarzo equipadas con una ventana UV-vis transparente. En estos experimentos se empleó como material de referencia MgO.

4.3.5. Microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*)

Esta técnica utiliza un haz de electrones para formar una imagen con gran profundidad de campo. Esto permite que se explore la superficie de la imagen punto por punto examinando una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión ^[13].

Los electrones del haz pueden disiparse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil, ya que produce imágenes reales tridimensionales de la superficie del objeto.

El microanalizador de sonda de electrones es un microscopio electrónico que cuenta con un analizador de espectro de rayos X; puede analizar los rayos X de alta energía que produce la muestra al ser bombardeada con electrones ^[13]. Debido a que la identidad de los diferentes átomos y moléculas de un material se puede conocer utilizando sus emisiones de rayos X, los analizadores de sonda de electrones no sólo proporcionan una imagen ampliada de la muestra, como lo hace un microscopio electrónico, sino que suministran también información sobre la composición química del material.

La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los microscopios electrónicos de barrido sólo requieren que éstas sean conductoras ^[13].

Equipo utilizado:

Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido PHILIPS modelo XL30 ESEM.FEI, provisto de un detector de electrones secundarios del tipo Evehart-Hornley.

Condiciones experimentales:

Para las micrografías, las muestras fueron preparadas colocando pequeñas gotas de una suspensión de la muestra en butanol, sobre un polímero de carbón Quantifoil soportado en una rejilla de cobre. Tras un breve período de secado (aproximadamente 10 minutos), se procedió a su metalización con oro para permitir la absorción electrónica, dado el carácter aislante del material, para lo cual se utilizó un metalizador BALZERS SCD004 Sputter Coater, durante 3 minutos con una corriente de 30 mA a una presión de entre 0,05 y 0,08 mbar., dejando secar a temperatura ambiente.

Las condiciones de análisis fueron: una corriente de 250 μ A producida por un filamento de wolframio y un potencial acelerador de 20 kV.

4.3.6. Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto cuando se somete a un determinado tratamiento térmico en una atmósfera en particular (O_2 , N_2 , H_2). Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico ^[14]. A partir de la representación de variación de peso en función de la temperatura (termograma) se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante el tratamiento ^[14].

El análisis termogravimétrico ha resultado ser una ayuda valiosísima para el análisis cuantitativo. A partir de las diferentes regiones de la curva de pérdida de peso en función de la temperatura, se puede determinar la estabilidad térmica de la muestra original, de los compuestos intermedios y de los productos finales.

Otras aplicaciones del ATG se refieren a la determinación de la composición de mezclas complejas, la determinación de la pureza y la estabilidad térmica de los reactivos analíticos y el estudio del comportamiento de los materiales en el vacío o en atmósferas de diversos gases.

Equipo utilizado:

Los experimentos fueron realizados en una termobalanza TA INSTRUMENTS 2960 con una precisión de $\pm 1 \mu\text{g}$, para determinar la estabilidad térmica de los diferentes catalizadores sintetizados.

Condiciones experimentales:

Aproximadamente 15 mg de muestra fueron calentados con una corriente de aire (100 mL/min) desde 50°C hasta 700°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

4.3.7. Termodesorción Programada de Amoníaco (TDP-NH₃)

La técnica de Termodesorción Programada (TDP) es de gran utilidad en catálisis, ya que dependiendo de la molécula sonda empleada, permite caracterizar la naturaleza química de las superficies sólidas que dan lugar a la actividad catalítica. La idea básica de este método consiste en preadsorber una molécula sonda y luego analizar la fase gaseosa que se desorbe de un sólido catalítico, en función de la temperatura, durante un proceso de calentamiento continuo del mismo. En los estudios de TDP se registra de manera continua la cantidad de gas que se desorbe de un sólido, previamente equilibrado con el gas adsorbido en condiciones bien definidas, y sujeto a un calentamiento programado [15-17].

La adsorción de aminas volátiles tales como el NH₃, la piridina, la n-butilamina, etc., son utilizadas para determinar el número de sitios ácidos en los catalizadores sólidos.

Equipo utilizado:

Las medidas de termodesorción programada de amoníaco (TDP) se realizaron en un aparato MICROMERITICS 2900 (TPD/TPR) con el objeto de determinar la acidez y distribución de fuerza ácida de los diferentes catalizadores sintetizados.

Condiciones experimentales:

Los catalizadores utilizados para la reacción almacenamiento/reducción de NO_x en fuentes móviles fueron tratados de la siguiente manera. Inicialmente, el catalizador proveniente de la hidrotalcita calcinada en atmósfera de aire a 650°C (con cobalto en la estructura) o 550°C (impregnadas con V y Ru), se sometió a un tratamiento de desgasificación con aire a una rampa de calefacción de 10°C/min hasta alcanzar 550°C,

manteniéndose en ella durante 60 minutos. Esto con el fin de eliminar las sustancias adsorbidas física y químicamente en sus centros ácidos. Posteriormente se llevó a 450°C y se hizo pasar una corriente de H₂ por 30 min para simular las condiciones en las que se llevó a cabo la reacción. Tras la activación, la muestra se enfrió a 25°C y se adicionó una corriente de NH₃ durante 15 minutos (30 ml/min). A continuación, se sometió a un tratamiento estándar de fisidesorción en flujo de He durante 60 minutos para eliminar el NH₃ fisisorbido en su superficie y dejar únicamente el quimisorbido en los centros ácidos. Finalmente, se llevó a cabo la termodesorción programada (TDP) propiamente dicha, sometiendo a la muestra a una rampa de calefacción controlada (10°C/min) bajo flujo de He (30 mL/min) hasta alcanzar 700°C y manteniendo dicha temperatura durante 60 minutos. El amoníaco desorbido a diferentes temperaturas fue arrastrado por la corriente de He y se registró con un detector de conductividad térmica. Para el caso de los catalizadores utilizados en las reacciones de eliminación de NO_x en un regenerador de FCC, los catalizadores calcinados a 680°C (preparados por co-impregnación) o 580°C (preparados por impregnación sucesiva) fueron sometidos al siguiente procedimiento. La muestra se pretrató con aire a 550°C por 1 h y posteriormente a esta temperatura se hizo pasar una corriente de H₂ por 30 min para simular las condiciones de reacción. Luego se llevó a temperatura ambiente y se realizó la adsorción de NH₃ a temperatura ambiente; posteriormente se llevó a cabo la desorción programada hasta 750°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Las moléculas de NH₃ desorbidas entraron en la corriente del gas portador (Helio) y fueron conducidas al detector en donde se midió la concentración del gas. Posteriormente el amoníaco desorbido se atrapó en una trampa con solución de ácido bórico 0,04 M, para luego titular 10 ml de esta solución con HCl diluido utilizando como indicador una mezcla de verde de bromocresol y rojo de metilo 1:1 para cuantificar el amoníaco desorbido.

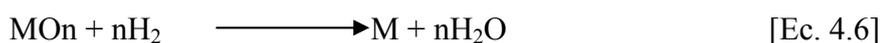
La temperatura correspondiente al máximo de la curva de desorción se encuentra estrechamente relacionada con la fuerza ácida de los centros y se considera habitualmente como una medida directa de la misma con fines comparativos. La técnica, no obstante, presenta la limitación de no permitir distinguir entre centros ácidos de tipo Brønsted o Lewis, ya que el amoníaco se adsorbe en ambos.

4.3.8 Termoreducción Programada (TRP-H₂)

La termoreducción programada nos permite estudiar fases reducibles cuya concentración puede estar por debajo del límite de detección de difracción de rayos X (DRX) [15,18,19]. Esta técnica se basa en el hecho de que los procesos de reducción de una especie en una atmósfera reductora dependen de su estado de oxidación, del tamaño de la partícula y de su naturaleza química, es decir, del compuesto que ésta está formando. Esta técnica permite observar cambios de estado de oxidación de las especies, es decir de la reducibilidad de las mismas a medida que aumenta linealmente la temperatura [15]. Por otro lado, brinda la posibilidad de esclarecer fenómenos importantes, tales como:

- ✚ Interacción metal-soporte.
- ✚ Efecto de la condición del pretratamiento sobre la reducibilidad de catalizadores.
- ✚ Efectos de aditivos metálicos como promotores de reducción.
- ✚ Influencia de una fase sobre la reducibilidad de un componente específico en sistemas multicomponentes.

La reducción es un proceso indispensable en la preparación de catalizadores metálicos, por lo que frecuentemente es un paso crítico y debe realizarse cuidadosamente, debido a que el catalizador pudiera no alcanzar su estado óptimo de reducción o sinterizar durante el proceso. La ecuación general de reducción de un óxido metálico con H₂ se describe mediante la expresión:



Donde M es la especie metálica que es reducida por el hidrógeno. Estado de oxidación de M es igual a 2xn.

Equipo utilizado:

Estos experimentos se desarrollaron en un aparato Micromeritics 2900 (TPD/TPR).

Condiciones experimentales:

Para la realización de este experimento se utilizaron 150 mg del catalizador a ser estudiado, colocados en un reactor de cuarzo (en forma de U). Uno de los extremos del mismo se cerró con lana de cuarzo de modo de formar un lecho para el sólido. El análisis de TRP-H₂ consta básicamente de dos etapas:

- ✚ Pretratamiento: las muestras calcinadas a 650°C (con cobalto en la estructura) o 550°C (impregnadas con V y Ru) utilizadas como adsorbedores de NO_x, se sometieron a un tratamiento de desgasificación con aire a una rampa de calefacción de 10°C/min hasta alcanzar 550°C, manteniéndose en ella durante 60 minutos. De esta manera se asegura que la superficie se encuentre completamente limpia y oxidada. Posteriormente la muestra se enfrió hasta alcanzar temperatura ambiente.
- ✚ Análisis: A 25°C se le hizo pasar un flujo de una mezcla 10% H₂/Ar (30 ml/min) y se incrementó la temperatura linealmente con el tiempo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 1000°, obteniéndose de esta manera un gráfico de consumo de hidrógeno en función de la temperatura.

Los catalizadores calcinados a 680°C (preparados por co-impregnación) o 580°C (preparados por impregnación sucesiva) empleados en las reacciones de eliminación de NO_x en un regenerador de FCC, se pretrataron y analizaron de manera similar a las muestras usadas como adsorbedores de NO_x.

4.4. ENSAYOS CATALÍTICOS

a) Sistema de reacción

Los estudios de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor continuo de cuarzo, de lecho fijo y a presión próxima a la atmosférica (figuras 4.9 – 4.11). Los gases fueron alimentados al sistema de reacción a través de llaves todo-nada regulándose sus flujos a través de controladores de flujo másico.

El reactor es tubular de cuarzo con las siguientes dimensiones: 53 cm de longitud y 2,2 cm de diámetro externo, llevando soldado en su interior una placa de cuarzo poroso (porosidad cero) que soporta el catalizador. El reactor tiene en su interior un pequeño tubo de cuarzo, que se extiende hasta la placa porosa, en el que se aloja un termopar tipo K de cromel-alumel de 25 mm de longitud y 0,5 mm de diámetro, el cual permite medir la temperatura del lecho catalítico mediante un milivoltímetro digital, controlando con este termopar la temperatura del horno.

El reactor se encuentra alojado en el interior de un horno de calefacción de tipo eléctrico convencional con una zona de calentamiento y es controlado por un regulador proporcional-diferencial-integral (fig. 4.12).

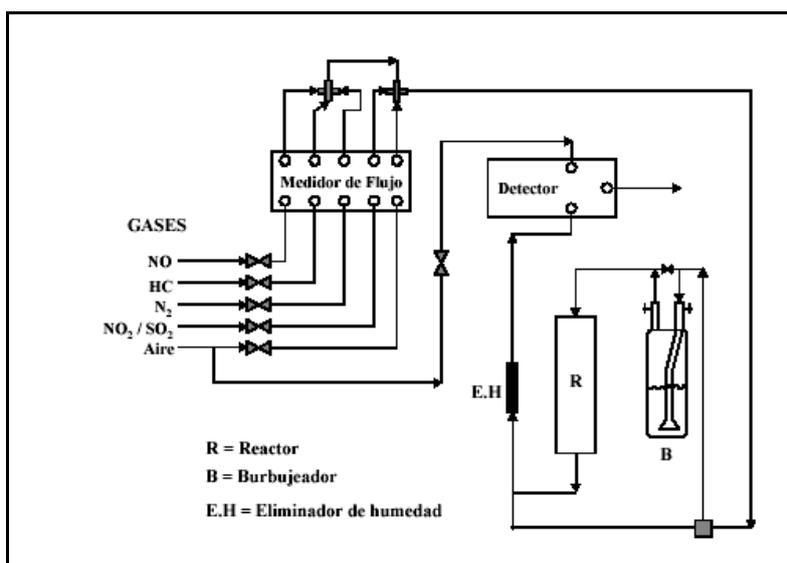


Figura 4.9. Líneas de flujo de los gases en el sistema de reacción.

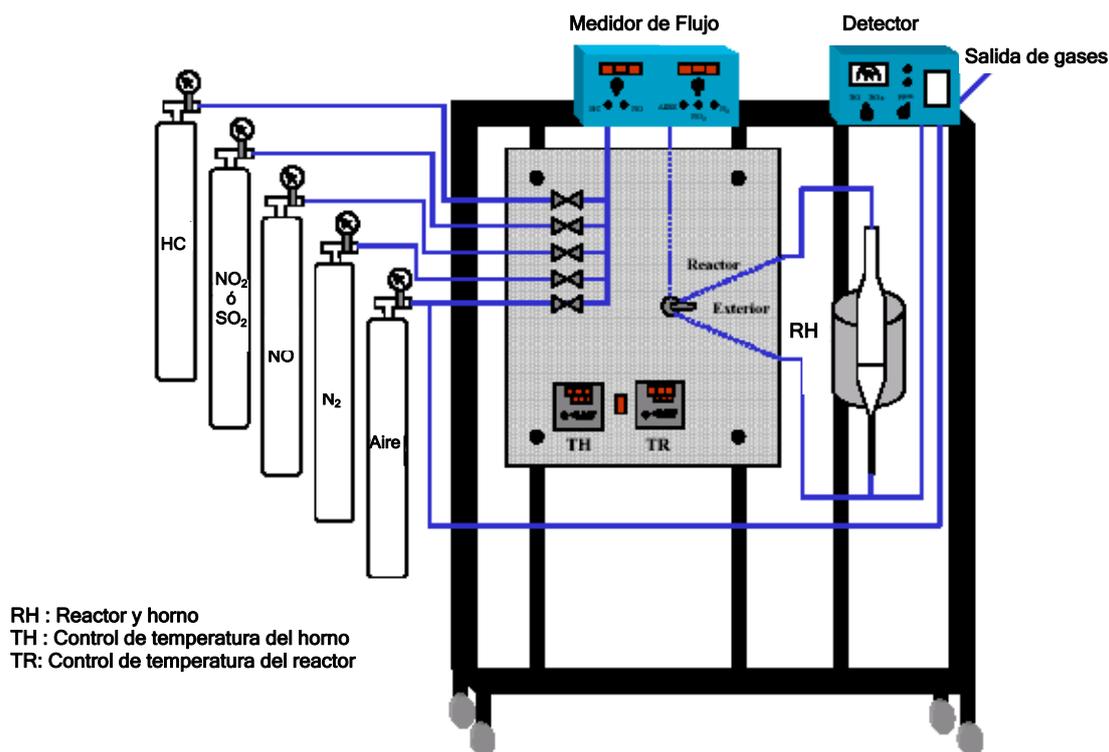


Figura 4.10. Diagrama del sistema de reacción.

La corriente de gas de salida del reactor se hizo pasar a través de un desecador de cloruro cálcico para eliminar el agua formada en la reacción, finalmente, se dirigió al equipo de análisis.



Figura 4.11. Equipo de análisis para reducción de Óxidos de Nitrógeno (NO_x).



Figura 4.12. Foto del reactor y del horno de calefacción.

b) Sistema de análisis**Dióxido de carbono (CO_2)**

Para analizar el CO_2 se utilizó un analizador BINOS 100, modelo Rosemount Analytical, el cual utiliza absorción infrarroja para su operación. Está compuesto por fotómetros infrarrojos no dispersivos (NDIR) que miden la radiación absorbida en una columna de gas.

Un radiador térmico genera radiación infrarroja alcanzando con igual intensidad las celdas de referencia y de muestra de análisis.

Después de pasar por un filtro, la radiación alcanza el detector. El detector compara y evalúa la radiación de las celdas de medida y de la muestra y la convierte en señales de voltaje proporcional a su intensidad que luego son preamplificadas. En principio, la celda esta llena con el gas a medir que es activo al infrarrojo (Figura 4.13).

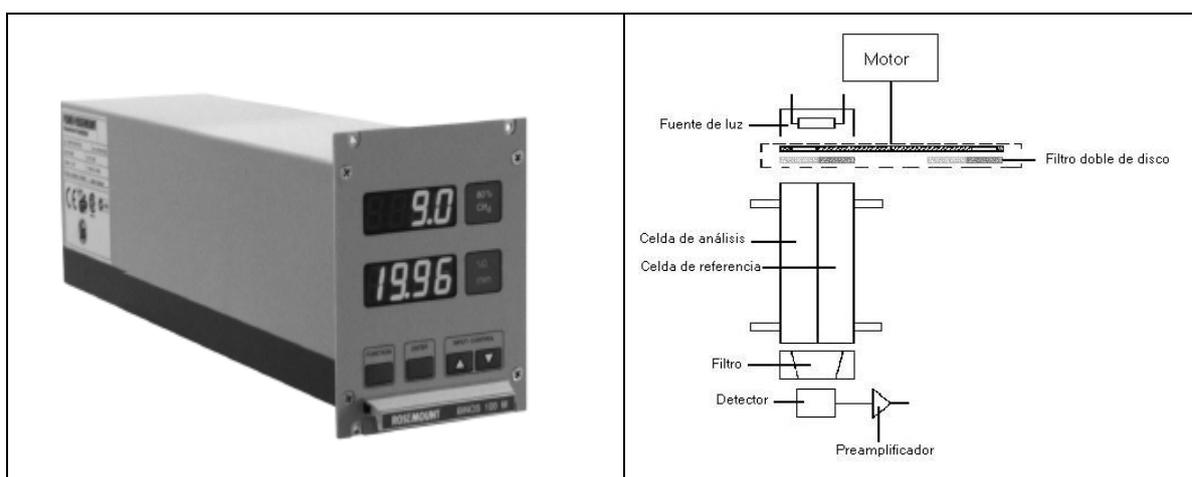


Figura 4.13. Analizador BINOS 100, modelo Rosemount Analytical.

Óxidos de nitrógeno (NO_x)

Para el análisis de los óxidos de nitrógeno (NO_x) se utilizó un detector de quimiluminiscencia, modelo Rosemount 951A (figura 4.14). Los métodos quimiluminiscentes tienen generalmente una elevada sensibilidad y se emplean ampliamente en la determinación de contaminantes atmosféricos como el ozono y los óxidos de nitrógeno.

Este método para la determinación directa del NO (Figura 4.15), se basa en la reacción del monóxido de nitrógeno con el ozono para producir NO_2 y O_2 , de tal manera que

algunas de las moléculas formadas están inicialmente en estado excitado (NO_2^*) volviendo inmediatamente a su estado fundamental con la emisión de un fotón:



Esta reacción produce una emisión de luz, la cual puede ser medida por un tubo fotomultiplicador, siendo el valor obtenido directamente proporcional a la concentración de monóxido de nitrógeno [20].



Figura 4.14. Analizador Rosemount NO/NOx 951A.

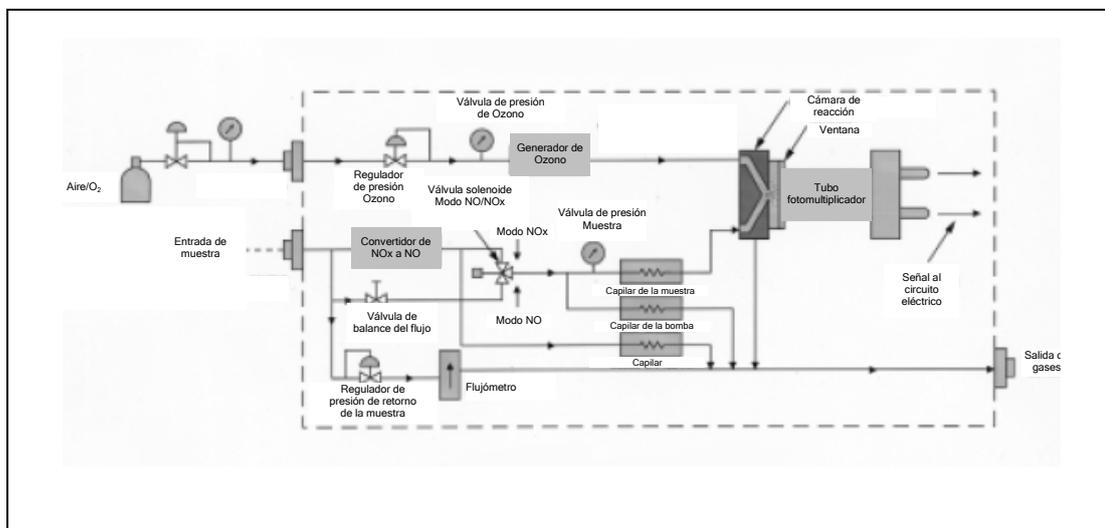


Figura 4.15. Esquema del analizador Rosemount NO/NOx 951 A.

Este equipo permite, además de determinar el NO, determinar la cantidad total de NO_x (NO y NO₂). Para ello, antes de hacer reaccionar el gas con el ozono, se le hace pasar por un convertidor catalítico que reduce el NO₂ a NO según:



siendo la respuesta del sistema proporcional a la suma del NO y del NO₂ reducido.

El ozono necesario para la reacción, es generado en una cámara donde una corriente de aire u oxígeno es expuesta a radiación ultravioleta:



Así se puede determinar en continuo la cantidad de NO/NO_x en un rango de 0 a 10.000 ppm, lográndose fijar rangos intermedios tales como de 0 a 1.000 ppm valor apropiado para llevar a cabo el estudio planteado.

c) Descripción de los experimentos

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo a presión atmosférica, a distintas temperaturas de reacción y con diferentes concentraciones en los gases de acuerdo al estudio a llevar a cabo. En los experimentos el reactor se cargó con 1g de catalizador previamente pastillado, molturado y tamizado con un tamaño de partícula entre 0,42 y 0,59 μm. El flujo total fue de 650 ml/min.

Reducción de NO_x en un proceso catalítico tipo almacenamiento-reducción de NO_x, (NSR, NO_x-Storage-Reducción)

Para llevar a cabo estos experimentos catalíticos a escala de laboratorio se utilizaron condiciones de reacción que simulan las de los gases de escape de un automóvil. Previo a esto, el catalizador fue sometido a un tratamiento de activación por ½ h a 450°C con N₂ para las pruebas iniciales o con H₂ para pruebas adicionales, ya que bajo estas condiciones los catalizadores mostraron mayor actividad. Una vez activado el catalizador, se efectuaron tres tipos de experimentos.

El primer experimento simuló un ciclo de adsorción-regeneración de los catalizadores y consistió en una secuencia cíclica de cambios en la concentración de los reactivos en la alimentación. Este experimento asemeja la composición de los gases de escape de los automóviles en condiciones *lean* y *rich*, por varios minutos. La composición típica del gas que simula los gases de escape se muestra en la tabla 4.1 ^[21,22]. Después de evaluar la actividad durante una secuencia de siete ciclos a 100°C, la temperatura del reactor se aumentó a 450°C para activar nuevamente la muestra. Luego la temperatura se llevó a

200°C donde nuevamente se evaluó la actividad para esa serie de ciclos. Las temperaturas estudiadas en la mayoría de catalizadores fueron: 100, 200 y 300°C. El segundo tipo de experimento pretende determinar la capacidad del catalizador para almacenar el NO_x y su actividad en la reducción del NO_x atrapado, utilizando para ello ciclos transitorios largos de reacción en condiciones *lean/rich* a 300°C. Para cada muestra se llevaron a cabo cuatro ciclos. Las pruebas catalíticas se realizaron en las condiciones mostradas en la tabla 4.2 ^[23]. Se utilizaron estos tiempos en los ciclos *lean/rich* a fin de valorar cual(es) catalizador(es) presentaba(n) mayor actividad de adsorción. Tanto los gases NO_x como el CO₂ presentes en la línea de salida del reactor se analizaron continuamente.

Tabla 4.1. Composición típica del gas para la reacción de almacenaje/reducción de NO_x ^[20,21].

	NO (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	O ₂ (%)	N ₂	Tiempo (min)
<i>Lean</i>	300	900	8	Balance	2
<i>Rich</i>	300	900	---	Balance	1

Tabla 4.2. Composición típica del gas para la reacción de almacenamiento y reducción de NO_x.

	NO (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	O ₂ (%)	N ₂	Tiempo (min)
<i>Lean</i>	300	900	8	Balance	40 (I ciclo) 16 (II-IV ciclo)
<i>Rich</i>	300	900	---	Balance	4 (I-IV ciclo)

El tercer tipo de experimento consistió en hacer pasar una mezcla de alimentación (650 ml/min), compuesta por 300 ppm de NO, 900 ppm de C₃H₈, 8% de O₂ y nitrógeno como gas de balance, entre 120°C y 650°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. El propósito de este experimento es estudiar la actividad oxidante de los catalizadores. Para evaluar la capacidad de oxidación de los catalizadores se determinó la temperatura a la cual se produjo la mitad del CO₂ ^[24], así como la actividad del catalizador base en la oxidación del hollín utilizando el carbón negro como material más representativo ^[25]. En los experimentos las muestras fueron mezcladas con el carbón negro y la temperatura de las muestras se aumentó en 5°C por minuto desde temperatura ambiente

hasta 800°C en presencia de aire, determinando la temperatura a la cual el hollín comienza a quemarse.

Reducción de NO_x en condiciones de un regenerador de una unidad de craqueo catalítico

En este caso las pruebas catalíticas se llevaron a cabo a presión atmosférica y condiciones similares a las de un regenerador de una unidad de FCC. El catalizador fue sometido a un tratamiento estándar que consistió en llevarlo a 550°C por ½ h (temperatura de activación) con N₂ para las pruebas iniciales o con H₂ para pruebas adicionales, ya que bajo estas condiciones los catalizadores mostraron mayor actividad. Después de esto, se llevó a 750°C en N₂; se pasó el flujo por el “by-pass” para fijar el caudal de la mezcla de alimentación (650 ml/min) compuesta por 900 ppm de NO, 846 ppm de C₃H₈ y nitrógeno como gas de balance. Una vez que se obtuvo la composición de la mezcla de gas de alimentación se pasó ésta nuevamente por el reactor durante 10 min. En los experimentos donde se evaluó la influencia de oxígeno se añadieron cantidades variables de oxígeno durante 10 min. Tanto los NO_x como el CO₂ presentes en la línea de salida del reactor se analizaron continuamente con el detector de quimiluminiscencia (Rosemount Inc.) y con el analizador de infrarrojo no dispersivo, respectivamente.

d) Parámetro de reacción calculado

El parámetro de reacción calculado en el ensayo catalítico ha sido la conversión de óxido nítrico (NO), el cual se define para un tiempo t dado como:

$$[NO]_{conversión} = \frac{[NO]_{entrada} - [NO]_{salida}}{[NO]_{entrada}} \quad [Ec. 4.11]$$

4.5. REFERENCIAS

- [1]. Li S., Zhang W., Li N., Lin B., Liu Y., “Cu-Al/Ce-Al complex oxide combustion catalysts, their preparation and use”. Patent US 6596249 (B2) (2003), assigned to Peking University.

-
- [2]. Barshick C., Duckworth D., Smith D., *Inorganic Mass Spectrometry: Fundamentals and Applications* (Practical Spectroscopy Series Vol. 23). CRC Press; 1 edition (2000).
- [3]. Guiner A., “*X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*”, Dover Publications Inc., New York (1994).
- [4]. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., “Adsorption of gases in multimolecular layers”. *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309-319.
- [5]. Robens E., Krebs K.F., Meyer K., Unger K.K., Dabrowski A., “Review on Standardisation of Methods Characterising the Geometric Structure of Dispersed or Porous Solids”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **68**: 2 (2002)-718.
- [6]. De Boer J.H., *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Academic Press, New York, 1970.
- [7]. De Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.C., Broekhoff J.C.P., van den Heuvel A., Osinga Th.J. ”The t-curve of multimolecular N₂-adsorption”. *Journal Colloid Interface Sci.*, **21** (1966) 405-414.
- [8]. Lippens B.C., De Boer J.H., “Studies on pore systems in catalysts--V. The t method”. *J. Catalysis*, **4**, (1965) 319-323.
- [9]. Mikhail R.Sh., Brunauer S., Bodor E. E., “Investigations of a complete pore structure analysis--I: Analysis of micropores”. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, (1968) 45-53.
- [10]. Broekhoff J.C.P.; Tesis doctoral. Universidad Tecnológica de Delft, Holanda (1969).
- [11]. Barret E.P., Joyner L.J. and Halenda P.P.J., “The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms”. *Am. Chem. Soc.* **73**, (1951) 373-380.
- [12]. Rao C.N., “*Espectroscopía ultravioleta y visible*”, Ed. Alhambra S.A., España, (1970).
- [13]. Urbina C., Machado F., “*1er Curso Iberoamericano de Tópicos moleculares CYTED*”. Ediciones técnicas INTEVEP, Caracas Venezuela (1993).
- [14]. Pickering W.F., *Química Analítica Moderna*. Editorial Reverte, S.A. (1980) Pag. 68-71.
- [15]. Imbert F.E., González Cortes, S.L., Hernández J.C. y Uzcátegui Á., “*Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes CYTED*”. Reproducido por: Artes Gráficas, PDVSA-Intevep. Mérida-Venezuela (2000) Pag. 104-115.
- [16]. Ward J.W., in: J.A. Rabo (Ed.), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, **171**, ACS Monograph, (1979) 226.
- [17]. Romero M.D., Ovejero G., Uguina M.A., Rodríguez A., Gómez J.M., “Fast tailoring of the acid–base properties in the NaX zeolite by cesium-exchange under microwave heating”. *Micropor. Mesopor. Mater.* **98**: 1-3 (2007) 317-322.
- [18]. Yan J.Y., Lei G.-D., Sachtler W.M.H., Kung H.H., “Deactivation of Cu/ZSM-5 Catalysts for Lean NO_x Reduction: Characterization of Changes of Cu State and Zeolite Support”. *J. Catal.* **161**: 1 (1996) 43-54.
-

-
- [19]. Torre-Abreu C., Henriques C., Ribeiro F.R., Delahay G.M., Ribeiro F., “Selective catalytic reduction of NO on copper-exchanged zeolites: the role of the structure of the zeolite in the nature of copper-active sites”. *Catal. Today* **54**: 4 (1999) 407-418.
- [20]. Skoog D.A., Leary J.J., “*Análisis instrumental*”, Ed. McGraw-Hill, México, (1999).
- [21]. Shinjoh H., Takahashi N., Yokota K., Sugiura M., “Effect of periodic operation over Pt catalysts in simulated oxidizing exhaust gas”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **15**: 3 (1998) 189-201.
- [22]. Dawody J., Skoglundh M., Wall S., Fridell E., “Role of Pt-precursor on the performance of Pt/BaCO₃/Al₂O₃-NO_x storage catalysts”. *J. of Molecular Catal. A: Chemical* **225**: 2 (2005) 259-269.
- [23]. Nova I., Castoldi L., Lietti L., Tronconi E., Forzatti P., Prinetto F., Ghiotti G., “NO_x adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments”. *J. Catal.* **222**: 2 (2004) 377-388.
- [24]. González-Velasco J. R., Gutiérrez-Ortiz M. A., Marc J.L, Botas J. A., González-Marcos M. P., Blanchard G., “Effects of redox thermal treatments and feedstream composition on the activity of Ce/Zr mixed oxides for TWC applications”. *Appl. Catal. B.* **25**: 1 (2000) 19-29.
- [25]. Badini C., Saracco G. Specchia V., “Combustion of carbon particulate catalysed by mixed potassium vanadates and KI”. *Catalysis Letters* **55**: 3-4 (1998) 201–206.
-

Capítulo V

Discusión y Resultados

5. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

5.1. RESULTADOS - CONTROL DE EMISIONES EN FUENTES MÓVILES

En este trabajo se han seleccionado las hidrotalcitas Mg:Al con cobre y cobalto sustituyendo parcialmente al Mg como la base para la preparación de catalizadores activos para la eliminación de NO_x en condiciones *lean burn*. Se llevaron a cabo experimentos bajo distintas condiciones de reacción, lo que permitió optimizar la composición del catalizador. Posteriormente, sobre la muestra optimizada se examinó la influencia de la adición de metales nobles y de transición entre 100 y 300°C. Finalmente, se estudió la resistencia de estos materiales al envenenamiento con agua y con SO₂, así como también la actividad oxidante de estos materiales.

5.1.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

5.1.1.1. Análisis Textural

Antes de la calcinación, los materiales tipo hidrotalcita presentan una isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno tipo II según la clasificación IUPAC ^[1] (Figura 5.1). Después de la calcinación, la porosidad aumenta de forma importante, generando un ciclo de histéresis más pronunciado en la isoterma, tomando la forma de una isoterma tipo IV. Esto indica la formación de alguna mesoporosidad adicional. Las isotermas para la muestra tipo hidrotalcita presenta una histéresis tipo H3 ^[2] a altas presiones relativas, que es típica para los agregados de partículas en forma de láminas dando lugar a poros que tienen la forma de rendijas. Esta clase de histéresis es típica de la presencia de poros grandes abiertos, que permiten una fácil difusión de los reactantes por los materiales. Con la descomposición térmica de la hidrotalcita, se genera un ciclo de histéresis más pronunciado en la isoterma de la muestra calcinada, indicando la formación de una mesoporosidad adicional. El tratamiento térmico genera un aumento del área superficial BET en la hidrotalcita calcinada (168.34 m²/g) comparada con la hidrotalcita sin calcinar (62.35 m²/g), así como en el volumen de micro y mesoporo, y una disminución del diámetro de poro medio, de forma similar a otros resultados observados para este tipo de materiales (Tabla 5.1 y Anexo A) ^[3-12,24]. La microporosidad estimada por la ecuación de Horvath-Kawazoe, reveló que su

contribución es limitada, siendo el volumen de microporo de 0.01-0.12 cm³/g. El volumen de poro total es relativamente alto en el rango de 0.49 hasta 0.84 cm³/g.

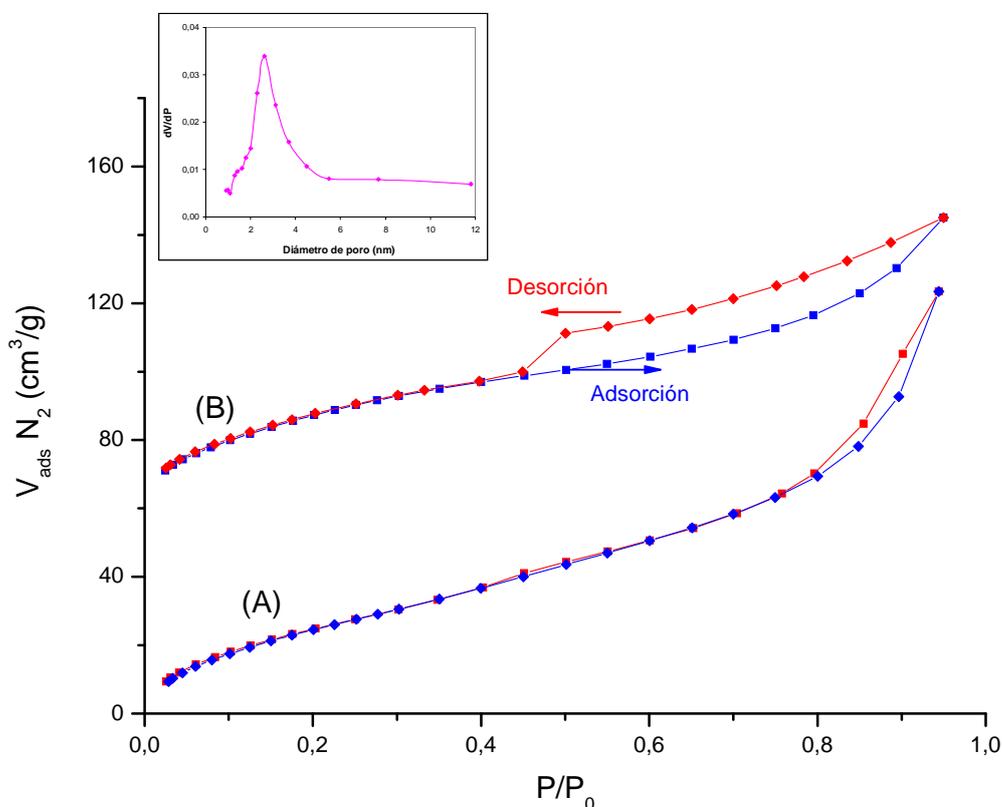


Figura 5.1. Isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K para el catalizador 15%Co-(Mg/Al) sin calcinar (A) y calcinado (B).

Como fue sugerido por Reichle *et al.* [9], durante el tratamiento térmico el dióxido de carbono formado de los carbonatos (introducidos como aniones de compensación de carga en la hidrotalcita), escapa del material por agujeros en la superficie del cristal, los cuales después aparecen como cráteres pequeños y regularmente espaciados. Tal mecanismo de descomposición explica la presencia de poros interláminas en las muestras deslaminadas calcinadas. La distribución de tamaños de poros fue obtenida por el método BJH. La mayoría de los óxidos mixtos poseen una distribución de poros en el rango de 2-18 nm (Anexo A). En la figura 5.1 se muestran los resultados para la muestra 15%Co-(Mg/Al), con un máximo centrado en 2.6 nm (Figura 5.1). Estos poros probablemente se formaron durante la etapa de calcinación. Las áreas superficiales BET de los distintos catalizadores preparados, junto con su composición química, se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores estudiados.

Muestra	Composición (relación molar)	Área superficial (m ² /g)		Fases presentes
		a	b	
5 Cu-(Mg/Al)	Mg/Al/Cu = 65/29/6		197.71	MgO ^c
Pt, 5 Cu-(Mg/Al)	Mg/Al/Cu/Pt = 62/38/0		166.01	MgO ^c
5 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co = 62/30/8	175.37	171.98	MgO ^c
10 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co = 69/20/11	191.36	179.66	MgO ^c
Pt, 5 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co/Pt		154.26	MgO ^c , PtO
Pd, 5 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co/Pd		135.33	MgO ^c
Pt, Pd, 5 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co/Pd/Pt		162.70	MgO ^c
15 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co = 69/15/16	168.34	165.40	MgO ^c
Pd, 15 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co/Pd = 67/20/13/0		175.16	MgO ^c , Co ₃ O ₄
Pt, 15 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co/Pt = 67/20/13/0		156.99	MgO ^c , PtO
Pt, Pd, 15 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co/Pt/Pd 66/20/13/0/0		126.46	MgO ^c
Ce, 15 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co/Ce 60/25/15/0		141.91	MgO ^c , MgAlO
V, 15 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co/Na/V 55/16/13/15/1	55.29	51.60	MgO ^c , NaO-CoO ₂ , Co ₃ O ₄
W, 15 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co/W		159.32	MgO ^c
Sn, 15 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co/Sn		136.91	MgO ^c
Rh, 15 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co/Rh		131.95	MgO ^c , NaO-CoO ₂ , Na ₄ CoO ₄ , MgAlO, CoRh ₂ O ₄ , Co-Rh
Ru ^d , 15 Co-(Mg/Al)	Mg/Al/Co/Na/Ru	86.62	44.56	MgO ^c , NaO-CoO ₂ , Na ₄ CoO ₄ , MgAlO,

^a Antes de reacción, ^b Después de reacción, ^c Periclusa, ^d Precursor: Hexamin cloruro de rutenio.

Nota: Donde no aparecen valores es porque son iguales a los obtenidos post-reacción.

Los valores de las áreas superficiales concuerdan con los reportados en la literatura ^[10]. Puede observarse que tras calcinar, la mayoría de los catalizadores estudiados tienen áreas superficiales superiores a 120 m²/g, salvo las muestras de V y Ru cuyas áreas son del orden de los 50-90 m²/g, probablemente debido a que se utilizó NaOH como solvente del precursor en el material sintetizado.

Las áreas superficiales más altas corresponden a los catalizadores con 5% de cobre y 10% de cobalto. No se han observado variaciones importantes en las medidas de las áreas superficiales antes y después de la reacción, lo cual sugiere que la estructura en los

sólidos se mantiene durante la reacción (composición del gas durante la condición *lean* fue: NO: 300 ppm, C₃H₈: 900 ppm, O₂: 8% (v/v), balance: N₂, tiempo: 2 min y para la condición *rich* el flujo de oxígeno fue interrumpido y el tiempo fue de 1 min. Flujo total = 650 ml/min, se llevaron a cabo siete ciclos consecutivos *lean/rich* a una temperatura de 300°C).

5.1.1.2. Análisis Estructural

Antes de la calcinación, todas las muestras presentan un difractograma típico de una hidrotalcita, apareciendo los picos de difracción a $2\theta = 11.3, 22.8, 34.6, 38.7, 45.7, 60.2, 61.9$ y 64.9 . Sin embargo después de la calcinación a 650°C, puede observarse la formación de óxido de magnesio poco cristalino con picos en $2\theta = 36.9, 42.9$ y 62.3 grados (Figura 5.2). Estos picos se desplazan a ángulos más altos si se comparan con un óxido de magnesio puro. Esto es debido a la incorporación de aluminio y cobalto en la red del MgO, originando la formación de un óxido mixto ^[11]. No se observan picos asignados al óxido del metal de transición, aún en aquellos con un alto contenido de cobalto, indicando una buena dispersión del metal de transición en la matriz.

La adición de metal noble a la muestra con bajo contenido de metal de transición (5% Cu ó 5% Co) no modifica el patrón de difracción de rayos X de las muestras (salvo para el caso del Pt). Un caso similar ocurrió en la adición de (Pd+Pt), W, Ru y Sn sobre el catalizador 15%Co-(Mg/Al) (Tabla 5.1). Esto posiblemente se deba a que los metales añadidos se encuentran bien dispersos en el soporte.

Cuando el metal añadido es el Pt, se observa la presencia del PtO lo cual indica que no está disperso en el soporte y probablemente esté en forma de aglomerado del óxido. La muestra Pd,15%Co-(Mg/Al) presenta una fase adicional asignada a la estructura espinela Co₃O₄. La presencia de esta fase probablemente se deba a una segregación del Co en presencia del contenido de Pd. Esta fase también ha sido observada por otros autores en este tipo de materiales ^[12,13]. En el caso de la muestra de 1%Ce-15%Co-(Mg/Al), aparece una fase correspondiente al aluminato de magnesio MgAlO, la cual también se ha observado en otros trabajos con hidrotalcitas ^[14].

Finalmente, en el caso de las muestras con V, Rh y Ru, los patrones de DRX se hacen más complejos, con segregación de fases. Esto probablemente se deba a que en su preparación se utilizó una solución de NaOH como solvente del precursor del metal a impregnar. De esta manera, estas muestras presentan una fase común, correspondiente a

una mezcla de óxidos de sodio con cobalto, NaO-Co₂. Además, en las muestras con Rh y Ru aparecen otras fases correspondientes a Na₄CoO₄ y MgAlO y en el catalizador con Rh, se encuentran dos fases adicionales correspondientes al óxido CoRh₂O₄ y a la aleación Co-Rh.

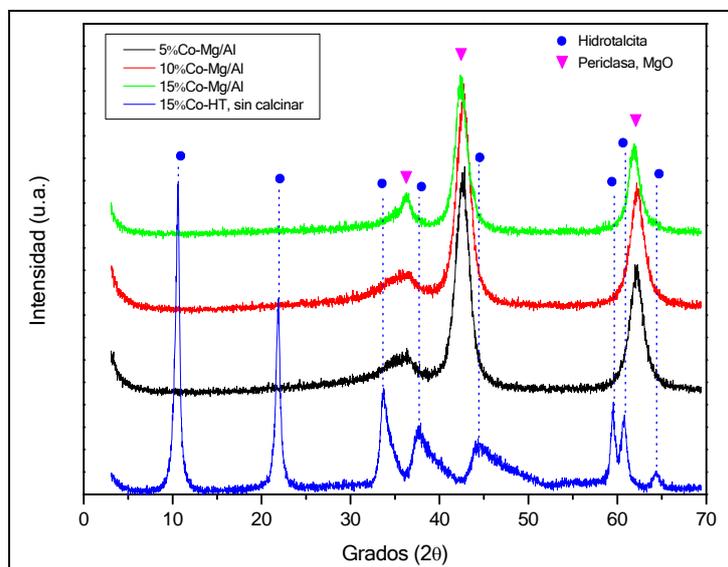


Figura 5.2. Difractogramas de la hidrotalcita antes de calcinar y de los catalizadores calcinados con diferente contenido de cobalto.

No se han observado variaciones importantes en los patrones de difracción antes y después de reacción, lo cual sugiere que la estructura al igual que las fases presentes en los sólidos se mantienen durante la reacción (composición del gas durante la condición *lean* fue: NO: 300 ppm, C₃H₈: 900 ppm, O₂: 8% (v/v), balance: N₂, tiempo: 2 min y para la condición *rich* el flujo de oxígeno fue interrumpido y el tiempo fue de 1 min. Flujo total = 650 ml/min, se llevaron a cabo siete ciclos consecutivos *lean/rich* a una temperatura de 100, 200 y 300°C).

5.1.1.3. Análisis por UV-Visible

Las medidas se llevaron a cabo sobre muestras calcinadas a 650°C por 6 h., empleando como material de referencia MgO. Para caracterizar las especies de cobalto presentes, se realizaron medidas por espectroscopía de reflectancia difusa de las hidrotalcitas con cobalto (Figura 5.3). El espectro de reflectancia difusa en la región UV-vis de la hidrotalcita que contiene 5% de Co, muestra cuatro bandas de absorción, dos de ellas a

650 y 259 nm, indicando la presencia de Co^{2+} tetraédrico [15]. La banda ancha contiene un doble hombro de absorción a 347 nm y 383 nm, que ha sido asignado a una transición electrónica de Co^{3+} en ambiente tetraédrico desordenado [16-18]. Las muestras con 10 y 15% de Co presentan espectros similares.

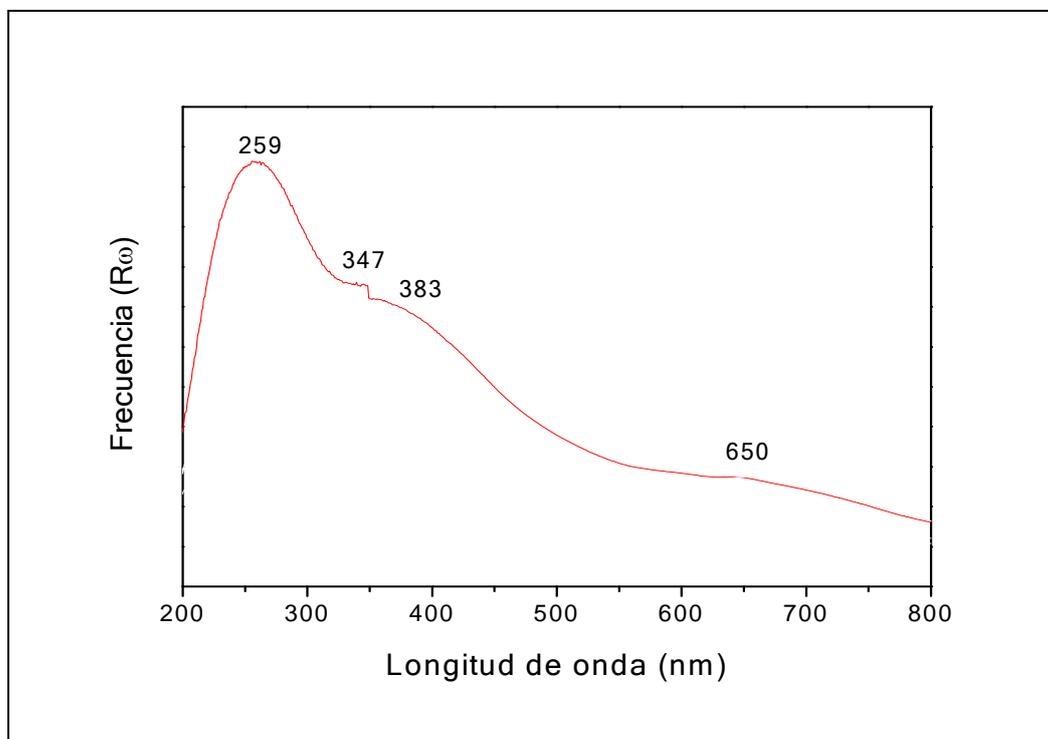


Figura 5.3. Espectros de Reflectancia Difusa UV-vis de la hidrotalcita con 5% cobalto sin calcinar.

5.1.1.4. Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial (ATG-ATD)

Los perfiles del Análisis Termogravimétrico y Diferencial (ATG/ATD) de la hidrotalcita 15%Co-HT sin calcinar se muestran en la Fig. 5.4. Los perfiles de descomposición están de acuerdo con los encontrados en la literatura para compuestos de tipo hidrotalcita, con una pérdida de peso total en el rango entre 34 y 40 % [19,20].

Las tres muestras (5, 10 y 15% Co) presentan un comportamiento similar con dos pérdidas de peso. La primera etapa es endotérmica y ocurre a bajas temperaturas entre 100 y 250°C. La pérdida de peso (12.6–15.8%) está asociada con la pérdida de moléculas de agua fisisorbidas o agua interlamilar, sin colapso de la estructura. La segunda pérdida de peso también es un proceso endotérmico y toma lugar en el rango de temperatura de 250-500°C.

La pérdida de peso (~25%) es atribuida a la deshidroxilación de las láminas de brucita y descomposición de aniones de compensación (generalmente carbonatos y/o nitratos) que se encuentran en el espacio interlaminar.

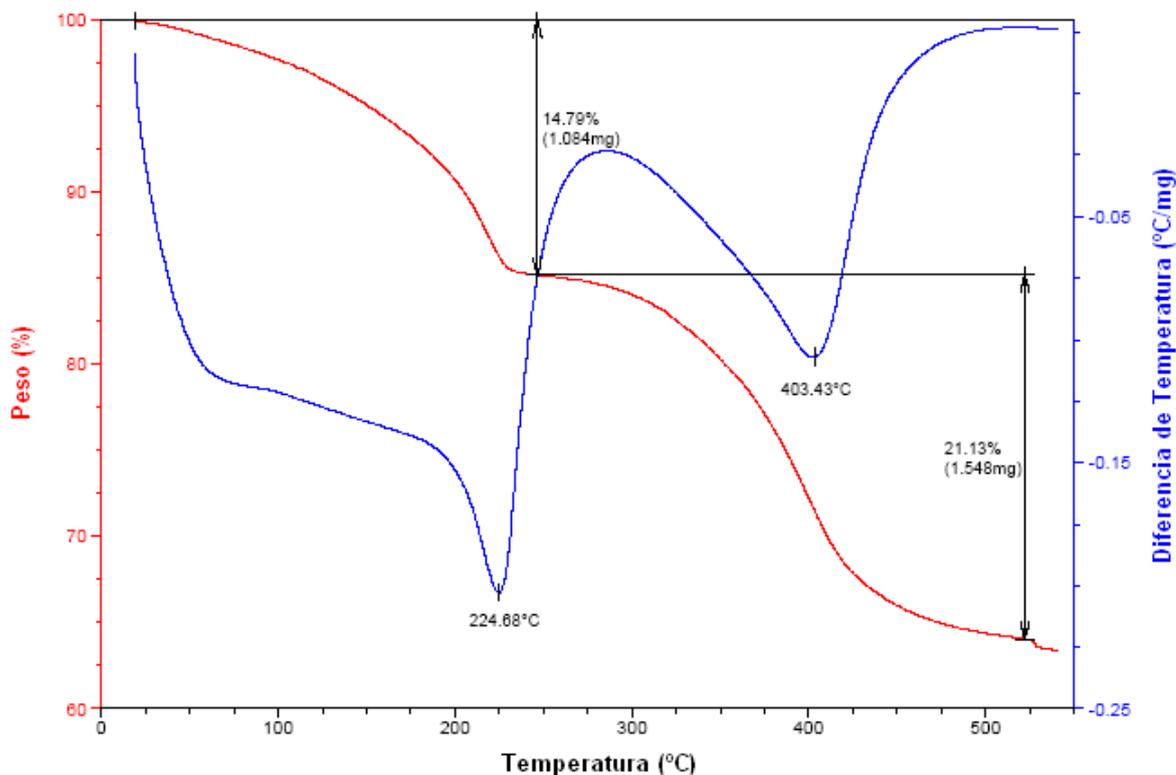


Figura 5.4. Perfiles de ATG-ATD del catalizador 15%Co-HT sin calcinar.

5.1.1.5. Termodesorción Programada de Amoníaco (TDP-NH₃)

La acidez superficial de los catalizadores obtenidos a partir de hidrotalcita (Co/Mg/Al) y de los catalizadores que contienen V y Ru calcinados en aire a 550°C fue medida por el método de termodesorción programada de amoníaco (TDP-NH₃). Previamente las muestras fueron pretratadas en aire (30 ml/min) hasta 550°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, manteniendo el catalizador a esta temperatura por 1 h. Posteriormente se llevó a 450°C y se hizo pasar H₂ (30 ml/min) por 30 min para finalmente llevarla a temperatura ambiente para la adsorción de NH₃ (30 ml/min) por 15 min. Una vez eliminado el NH₃ en exceso se procedió a elevar la temperatura desde temperatura ambiente hasta 800°C a 10°C/min. La deconvolución de los picos se llevó a cabo utilizando el programa de computación ORIGIN 7.0 (Anexo B).

La figura 5.5 muestra los perfiles de termodesorción de amoníaco, mientras que las concentraciones superficiales del amoníaco quimisorbido se indican en la Tabla 5.2. El perfil de TDP-NH₃ de la hidrotalcita (Mg/Al) calcinada a 550°C presenta un primer pico de desorción ancho y asimétrico con un máximo centrado en 122°C junto con un hombro cerca de los 240°C, que corresponden a amoníaco físicamente adsorbido y/o amoníaco adsorbido sobre los sitios ácidos Brönsted. Además presenta dos picos a temperaturas mayores a 635 y 720°C, que son asignados a sitios ácidos Lewis. Estos resultados concuerdan con los reportados previamente por Shen ^[21] y Lercher ^[22] en óxidos mixtos MgO–Al₂O₃; ellos encontraron que estos materiales contienen sitios ácidos Brönsted y Lewis. Los sitios Brönsted, que son más débiles que los Lewis, se atribuyen a protones en la superficie, mientras que los Lewis son asignados a especies Al–O–Mg localizadas en una estructura MgO, que contienen cationes Al³⁺ predominantemente en sitios octaédricos.

Al añadir cobalto en su estructura se observa que los catalizadores presentan una acidez total similar independientemente del contenido de Co. También se aprecia que aumenta la acidez correspondiente a los sitios ácidos Brönsted con un pico centrado alrededor de 260°C y la aparición de un segundo pico con un máximo en el rango de 477-498°C, desplazándose a temperaturas más altas a medida que aumenta el contenido de cobalto en el catalizador. Este pico se relaciona a una distribución de sitios ácidos Lewis con acidez intermedia, mientras que la acidez Lewis fuerte con un máximo centrado en 650°C pareciera tener una distribución más uniforme.

En el caso del catalizador 1%Ru-15%Co-(Mg/Al), pareciera que los picos de mayor acidez se fusionan desplazándose el máximo del mismo a 612°C. En este caso la distribución de los sitios ácidos Lewis con fuerza intermedia centrada a 533°C es más amplia y la acidez Brönsted disminuye desplazándose su máximo a temperaturas más bajas.

La muestra 1%V-15%Co-(Mg/Al) presenta una distribución de acidez similar al observado para la muestra (Mg/Al)Ox. Adicionalmente se observa que al impregnar el soporte 15%Co-(Mg/Al) con V y Ru, disminuye la acidez total viéndose más afectada la muestra que contiene vanadio (ver Tabla 5.2).

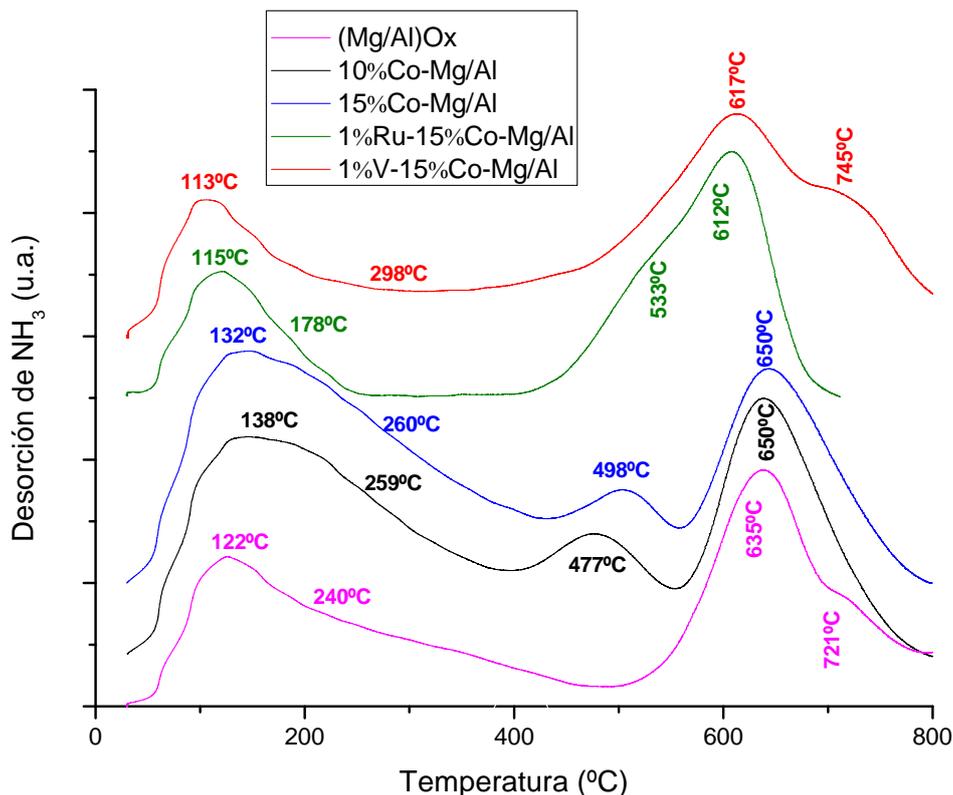


Figura 5.5. Perfiles de TDP-NH₃ de varios catalizadores seleccionados.

Pretratamiento: aire (30 ml/min) hasta 550°C por 60 min, luego H₂ a 450°C por 30 min. Adsorción NH₃: a 25°C; flujo = 30 ml/min; Desorción: He = 30 ml/min, $\Delta T = 25-800^\circ\text{C}$; $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabla 5.2. Concentración total y distribución de fuerzas de los sitios ácidos en los óxidos mixtos seleccionados.

Muestra	meq/g	Concentración relativa de los sitios ácidos, meq/g (%)		
		25-300°C	300-550°C	550-800°C
(Mg/Al)Ox	0,1969	0,1083 (55.0%) T _{des.} = 122 y 240°C	---	0,0886 (45.0%) T _{des.} = 635 y 720 °C
10%Co-(Mg/Al)	0,3970	0,2128 (53.6%) T _{des.} = 138 y 259°C	0,0663 (16.7%) T _{des.} = 477°C	0,1179 (29.7%) T _{des.} = 650°C
15%Co-(Mg/Al)	0,4195	0,2651 (63.2%) T _{des.} = 132 y 260°C	0,0340 (8.1%) T _{des.} = 498°C	0,1204 (28.7%) T _{des.} = 650°C
Ru-15%Co-(Mg/Al)	0,3183	0,0939 (29.5%) T _{des.} = 115 y 178°C	0,0958 (30.1%) T _{des.} = 533°C	0,1286 (40.4%) T _{des.} = 612°C
V-15%Co-(Mg/Al)	0,1121	0,0417 (37.2%) T _{des.} = 113 y 298°C	---	0,0704 (62.8%) T _{des.} = 617 y 745°C

* Entre paréntesis aparece la contribución de cada tipo de sitio ácido. Acidez débil (25-300°C), acidez intermedia (300-550°C) y acidez fuerte (550-800°C). T_{des.}: Temperatura máxima de desorción.

5.1.1.6. Termodesorción Programada de Óxido Nítrico (TDP-NO)

El perfil de TDP de NO se llevó a cabo en un equipo TPD/TPR 2900 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) en el rango desde 25 hasta 700°C, utilizando un reactor de cuarzo de lecho fijo en continuo. La temperatura en el lecho del catalizador se midió con un termopar tipo K localizado en un horno controlado electrónicamente. Antes de los experimentos de TDP la hidrocalcita calcinada (150 mg) fue pretratada en aire desde temperatura ambiente hasta 550°C ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$), permaneciendo en esta temperatura 60 min. Posteriormente se llevó a 450°C y se hizo pasar un flujo de H₂ (30 ml/min) por 30 min. Finalmente, se enfrió la muestra en He hasta temperatura ambiente y se saturó por 15 min en una corriente de NO (30 ml/min). A continuación se pasó nuevamente la corriente de He a la muestra para eliminar el exceso de NO. La desorción se llevó a cabo con una velocidad de calentamiento lineal ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) en un flujo de He (30 ml/min). La deconvolución de los picos se llevó a cabo utilizando el programa de computación ORIGIN 7.0 (Anexo B), los resultados están registrados en la Tabla 5.3. Los espectros de desorción de NO se muestran en la Figura 5.6. La composición del catalizador influye en la forma del perfil de desorción, así como en la cantidad de NO adsorbido. En el caso de la hidrotalcita calcinada 15%Co-(Mg/Al), el espectro de desorción de NO se extiende en el rango de temperaturas desde 200 hasta 550°C y consiste en al menos dos máximos centrados en 284 y 412°C. Esto indica que existen diferentes sitios de adsorción para la quimisorción del NO. Resultados similares fueron reportados por L. Chmielarz *et al.* [23], quienes indicaron que existe la formación de centros de adsorción de NO intermedios y fuertes, lo que parece jugar un papel importante en los procesos catalíticos.

La incorporación de V ó Ru al sistema catalítico genera un perfil de desorción compuesto fundamentalmente por tres máximos centrados a 301, 383 y 507°C para el catalizador con vanadio y 314, 412 y 520°C para el catalizador con Ru, respectivamente. Se evidencia la generación de sitios de adsorción de NO muy fuertes, en consecuencia los NO adsorbidos son más estables, siendo necesarias temperaturas cercanas a los 700°C para desorberlos. Estos centros probablemente están asociados a la presencia de nuevos sitios activos generados con la incorporación de los metales Ru y V en la formulación del catalizador.

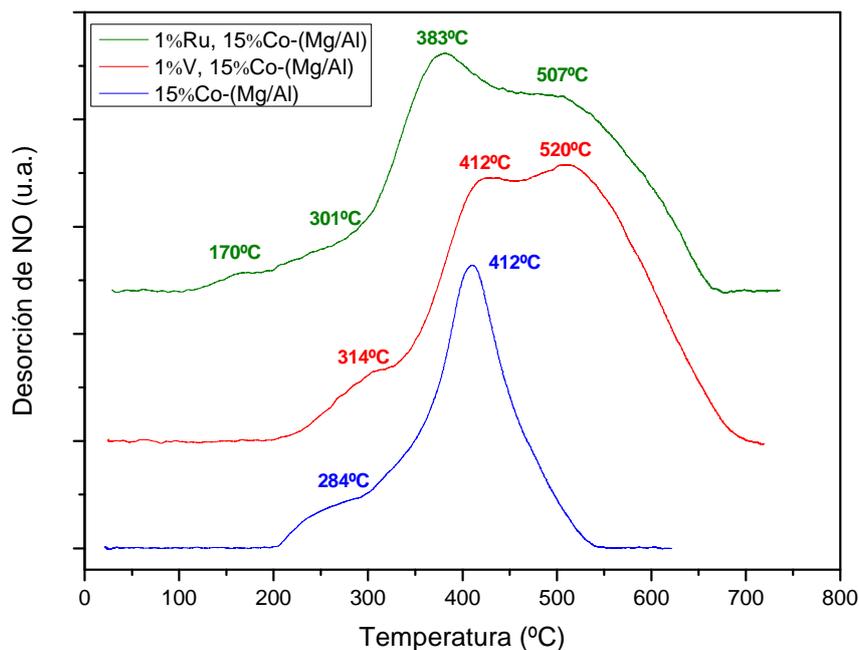


Figura 5.6. Perfiles de TDP-NO de los catalizadores 15%Co-(Mg/Al); 1%V, 15%Co-(Mg/Al) y 1%Ru, 15%Co-(Mg/Al).

Pretratamiento: aire (30 ml/min) hasta 550°C por 60 min, luego H₂ a 450°C por 30 min. Adsorción NO: a 25°C; flujo = 30 ml/min; Desorción: He = 30 ml/min, ΔT = 25–700°C; β = 10°C/min.

Tabla 5.3. Temperaturas máximas de desorción de NO para los catalizadores seleccionados como almacenadores/reductores de NO_x.

Muestra	Picos de desorción de NO, T _{máx.} (°C)			
15%Co-(Mg/Al)	---	284.2 (13.9%)	411.6 (86.1%)	---
1%Ru-15%Co-(Mg/Al)	--	314.2 (11.0%)	412.2 (21.8%)	520.0 (67.2%)
1%V-15%Co-(Mg/Al)	170.4 (1.3%)	300.5 (13.0%)	383.2 (32.1%)	506.6 (53.6%)

5.1.1.7. Termodesorción Programada de Dióxido de Carbono (TDP-CO₂)

La naturaleza, la fuerza y la densidad de los sitios ácido-básicos dependen de la naturaleza de los cationes presentes en la estructura [24- 26], de la composición [27] y de las condiciones de la activación del precursor [28]. Además el método de preparación de la hidrotalcita también influye sobre la fuerza y la densidad de los sitios básicos [80]. El

óxido mixto Mg(Al)O presenta pares ácido-base; los sitios ácidos principalmente de tipo Lewis debido a los cationes Al^{3+} y básicos del tipo O^{2-} unidos a Mg^{2+} y Al^{3+} [80].

La técnica de termodesorción programada usando como molécula sonda CO_2 se ha aplicado en muchos casos para determinar la densidad y fuerza de los centros básicos en óxidos mixtos derivados de hidrotalcita [29,30]. Este experimento se llevó a cabo colocando 150 mg de muestra calcinada sobre lana de cuarzo dentro de un reactor de cuarzo. La muestra se pretrató con aire a 550 °C durante 1 h, posteriormente se llevó a 450°C y se hizo pasar H_2 por 30 min. Posteriormente se llevó a temperatura ambiente en flujo de He, temperatura a la cual se llevó a cabo la adsorción de CO_2 (30 ml/min) durante 15 min. Finalmente, se hizo pasar nuevamente He (30 ml/min) para eliminar el CO_2 en exceso y a continuación se realizó la desorción de CO_2 tratando la muestra desde 25 °C hasta 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El CO_2 desorbido por el sólido fue atrapado en una solución de NaOH 0.4 M y luego titulado con una solución de HCl 0.4 M. Simultáneamente el CO_2 desorbido se detectó por un TCD. La deconvolución de los picos se llevó a cabo utilizando el programa de computación ORIGIN 7.0 (Anexo B).

Los perfiles de desorción de CO_2 para las muestras seleccionadas se muestran en la Figura 5.7. El catalizador 15%Co-(Mg/Al) es altamente básico (313.2 meq CO_2/g) y contiene al menos tres tipos de centros básicos de fuerza diferente. El primer pico asimétrico tiene un máximo en 107°C y un hombro cerca de los 200°C, correspondientes a CO_2 fisisorbido y centros básicos débiles, respectivamente. Además presenta otros dos picos a 450 y 634°C asociados con una basicidad intermedia y fuerte, respectivamente.

El catalizador con 1% de Ru presenta mayor basicidad que el catalizador 15%Co-(Mg/Al). El dióxido de carbono en el catalizador 1% Ru,15%Co-(Mg/Al) es desorbido de la superficie a temperaturas ligeramente superiores a las encontradas para el catalizador 15%Co-(Mg/Al). Además las contribuciones de los sitios básicos de fuerza intermedia y fuerte son más altas (37.5 y 47.3%, respectivamente) que las obtenidas para el catalizador 15%Co-(Mg/Al) (basicidad intermedia: 13.1 y basicidad fuerte: 18.9%).

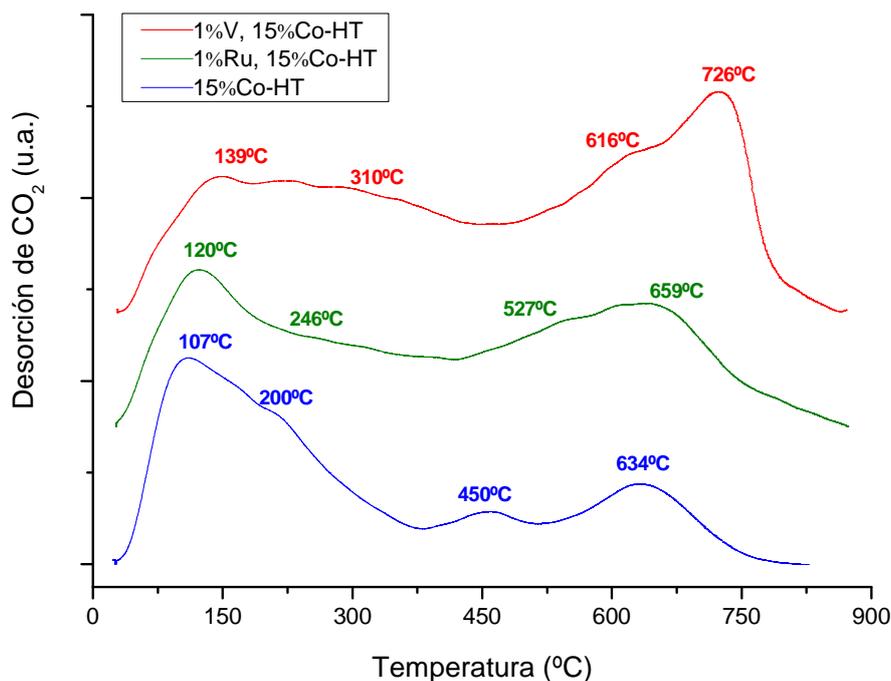


Figura 5.7. TDP-CO₂ de los catalizadores 15%Co-(Mg/Al); 1%V, 15%Co-(Mg/Al) y 1%Ru, 15%Co-(Mg/Al) calcinados en aire a 550°C.

Pretratamiento: aire (30 ml/min) hasta 550°C por 60 min, luego H₂ a 450°C por 30 min. Adsorción CO₂: a 25°C; flujo = 30 ml/min; Desorción: He = 30 ml/min, $\Delta T = 25\text{--}800^\circ\text{C}$; $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La muestra 1%V, 15%Co-(Mg/Al) presenta la mayor basicidad y una distribución de sitios básicos similar a la obtenida con la muestra que contiene Ru con máximos de desorción de CO₂ ligeramente superiores. Adicionalmente presenta un pico con un máximo a 726°C. Densidades similares de sitios básicos fueron reportadas en la bibliografía para los óxidos mixtos derivados de hidrotalcita Mg/Al ^[31].

La Tabla 5.4 muestra la contribución relativa de cada pico originado de la deconvolución del perfil de desorción y las densidades de sitios básicos calculadas de la cantidad de CO₂ adsorbido. Se asume que la adición de iones de Na, V y Ru modifica las propiedades de los sitios básicos existentes en el soporte 15%Co-(Mg/Al) dando lugar a la creación de nuevos sitios básicos fuertes.

Tabla 5.4. Resultados de los perfiles de termodesorción programada de CO₂ para las muestras escogidas.

Muestra	Totales	Densidad de sitios básicos, meq de CO ₂ /g (%)		
		25-220°C	220-530°C	530-800°C
15%Co-(Mg/Al)	313.2	213.0 (68.0%) T _{des.} = 107 y 200°C	41.0 (13.1) T _{des.} = 450°C	59.2 (18.9) T _{des.} = 634°C
1%Ru-15%Co-(Mg/Al)	682.1	103.7 (15.2%) T _{des.} = 120°C	255.8 (37.5%) T _{des.} = 246°C	322.6 (47.3%) T _{des.} = 527 y 659°C
1%V-15%Co-(Mg/Al)	820.6	123.9 (15.1%) T _{des.} = 139°C	275.7 (33.6%) T _{des.} = 310°C	421.0 (51.3%) T _{des.} = 616 y 726°C

* Entre paréntesis aparece la contribución de cada tipo de sitio básico. Basicidad: débil (25-220°C), intermedia (220-530°C) y fuerte (530-800°C).

5.1.1.8. Termoreducción Programada (TRP-H₂)

La termoreducción programada es un método de análisis térmico utilizado para el estudio cualitativo y cuantitativo de los óxidos metálicos y provee información sobre la reducibilidad de las especies presentes, estados de oxidación, procesos de reducción y cantidad total de especies reducibles. Este experimento se llevó a cabo colocando 150 mg de muestra calcinada sobre lana de cuarzo dentro de un reactor de cuarzo. La muestra se pretrató con aire a 550 °C durante 1 h, posteriormente se llevó a temperatura ambiente y se hizo pasar una mezcla de H₂/Ar (30 ml/min). Una vez estabilizado el sistema, se llevó a cabo la reducción desde 25 hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El consumo de H₂ se detectó por un TCD. La deconvolución de los picos se llevó a cabo utilizando el programa de computación ORIGIN 7.0 (Anexo B).

La reducibilidad de los óxidos mixtos formados por la descomposición térmica de las hidrotalcitas fue estudiada por TRP-H₂; los espectros se muestran en la Figura 5.8. Los análisis revelaron varios picos que son atribuidos a distintas especies de cobalto, reducidas a diferentes temperaturas. La tabla 5.5 muestra las temperaturas de reducción para los sólidos seleccionados. El consumo de H₂ observado en el perfil de la muestra 15%Co-(Mg/Al) previamente calcinada presenta dos picos diferentes.

El primero es un pico asimétrico con máximos en 190, 285 y 381°C. En varios trabajos se asigna el primer máximo a la descomposición de nitratos de cobalto residuales en el

catalizador ^[32]. Sin embargo en nuestro caso, debido a que la muestra fue calcinada a 550°C, esta asignación podría ser incierta. Es por ello que este máximo se asocia a especies de Co superficiales que pueden ser fácilmente reducidas por el H₂ ^[33,34], mientras que los dos últimos máximos son atribuidos a la reducción de Co₃O₄ a Co⁰, a través de dos pasos de reducción, como sigue: $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$; $3\text{CoO} + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Co} + 3\text{H}_2\text{O}$. Trabajos previos desarrollados por Arnoldy *et al.* ^[36] demostraron que el pico de reducción del Co₃O₄ es más ancho que para el CoO indicando la existencia de los dos pasos de reducción (Figura 5.9A). El segundo pico amplio a alta temperatura centrado a 893°C se asocia a la reducción de especies de cobalto de tipo espinela o a una fuerte interacción de estas especies con el soporte. Trabajos previos reportan ^[35,36] que este pico aumenta a medida que el tamaño del aglomerado disminuye. Otras investigaciones realizadas con catalizadores a base de cobalto concuerdan con lo reportado en este trabajo ^[37 - 40].

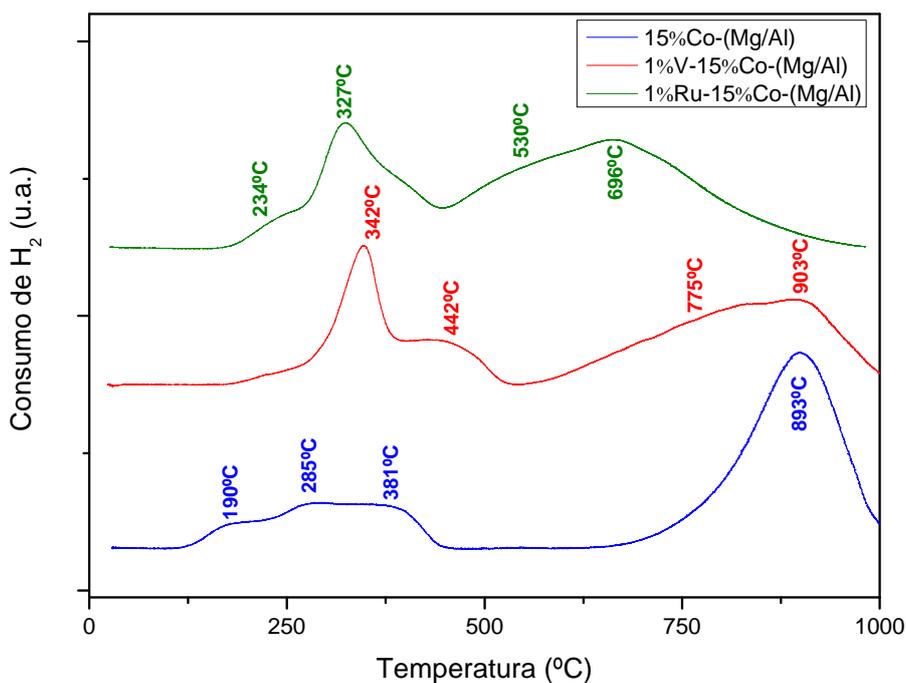


Figura 5.8. Perfiles de termoreducción programada (TRP-H₂) de los catalizadores seleccionados.

Al incorporar V en el catalizador se observan dos zonas de reducción, un primer pico con un máximo a 342°C y un hombro alrededor de 442°C y un segundo pico bastante asimétrico con un máximo a 903°C y un hombro a 775°C. Se ha encontrado en la literatura que el perfil de TRP-H₂ para el V₂O₅ muestra dos picos principales a 663°C y

696°C y un pico de reducción menor a 836°C (Figura 5.9B). Estos picos corresponden a la reducción de $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$. Resultados similares fueron obtenidos por Koranne *et al.* utilizando V_2O_5 [41]. Tomando en consideración estos hechos, se asume que los picos de reducción en el primer intervalo (200-520°C) vienen de la reducción del Co_3O_4 a Co metálico, mientras que los picos de reducción en el segundo intervalo (520-1000°C) es posible relacionarlos con la reducción simultánea de especies de vanadio y cobalto interactuando con el soporte. Además se observa que para esta muestra las temperaturas requeridas para la reducción del cobalto son ligeramente mayores que las necesarias para el catalizador 15%Co-(Mg/Al).

Tabla 5.5. Datos de las temperaturas de reducción obtenidos por deconvolución para los catalizadores escogidos.

Muestra	Picos de reducción, $T_{m\acute{a}x.}$ (°C)					
15%Co-(Mg/Al)	189.9 (5.3%)	285.2 (12.2%)	381.2 (10.6%)	---	---	893.3 (71.9%)
1%Ru-15%Co-(Mg/Al)	---	233.8 (3.0%)	326.8 (26.2%)	530.2 (33.0%)	695.9 (37.4%)	---
1%V-15%Co-(Mg/Al)	---	---	342.0 (25.4%)	441.9 (11.9%)	774.9 (40.0%)	902.5 (22.7%)

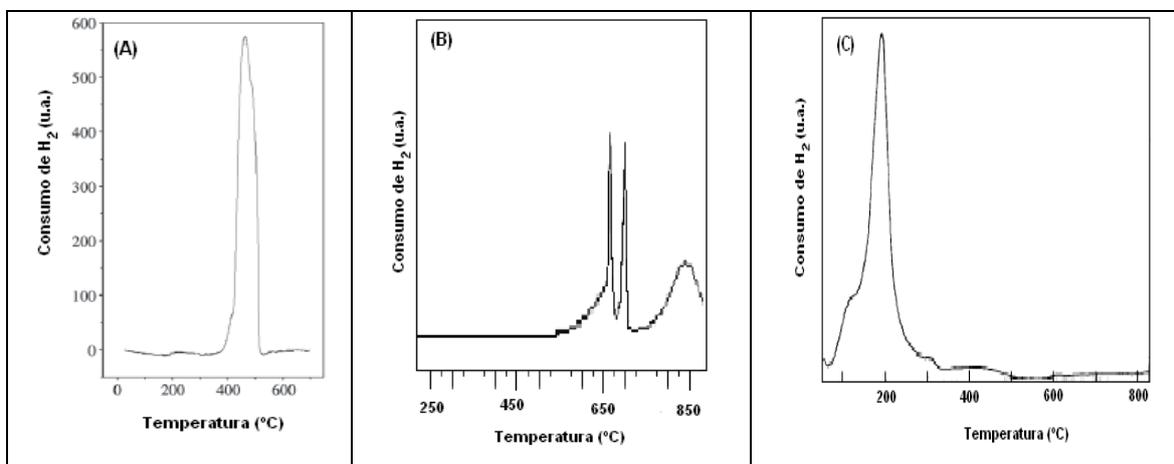


Figura 5.9. Perfiles de TRP- H_2 de los catalizadores: (A) Co_3O_4 [90]; (B) V_2O_5 [42] y 10% (p/p) Ru/ Al_2O_3 [43].

Para la muestra que contiene rutenio, se observan dos zonas de reducción, la primera compuesta por un pico con un máximo a 327°C junto con un hombro alrededor de los 234°C y la segunda que contiene dos picos anchos a 530 y 696°C. Un perfil TRP- H_2 para un catalizador monometálico Ru/ Al_2O_3 presenta dos picos, uno pequeño a 120°C y

uno alto a 210°C, debido a la reducción del RuO_3 a RuO_2 y del RuO_2 al Ru^0 , respectivamente (figura 5.9C) ^[44,43]. De aquí que el primer pico se asigna tanto a la reducción del Co_3O_4 a Co^0 como a la reducción del RuO_2 a Ru^0 . El pico ancho entre 440-1000°C está asociado a diferentes especies de cobalto que interactúan con el soporte. La presencia del Ru en el catalizador conduce a una disminución en las temperaturas de reducción de las especies de cobalto.

5.1.1.9. Microscopía Electrónica de Barrido

El desarrollo de la microscopía electrónica ha permitido la determinación precisa de las partículas de las hidrotalcitas. Además, esta técnica permite determinar el rango de tamaños de las partículas. Esencialmente las imágenes por MEB suministran una información morfológica de las muestras de interés. La Figura 5.10 muestra las micrografías de la hidrotalcita 15%Co-HT antes y después de la calcinación (15%Co-(Mg/Al)). En la muestra sin calcinar, es posible observar láminas de gran tamaño, aproximadamente de 50 x100 μm . Además se aprecia un apilamiento de láminas de menor tamaño (25 μm de ancho aproximadamente), bastante regulares, así como también aglomerados relativamente grandes compuestos por la acumulación de partículas muy pequeñas, algunas de estas con morfología laminar característica de las HT y otras que presentan cierta amorficidad.

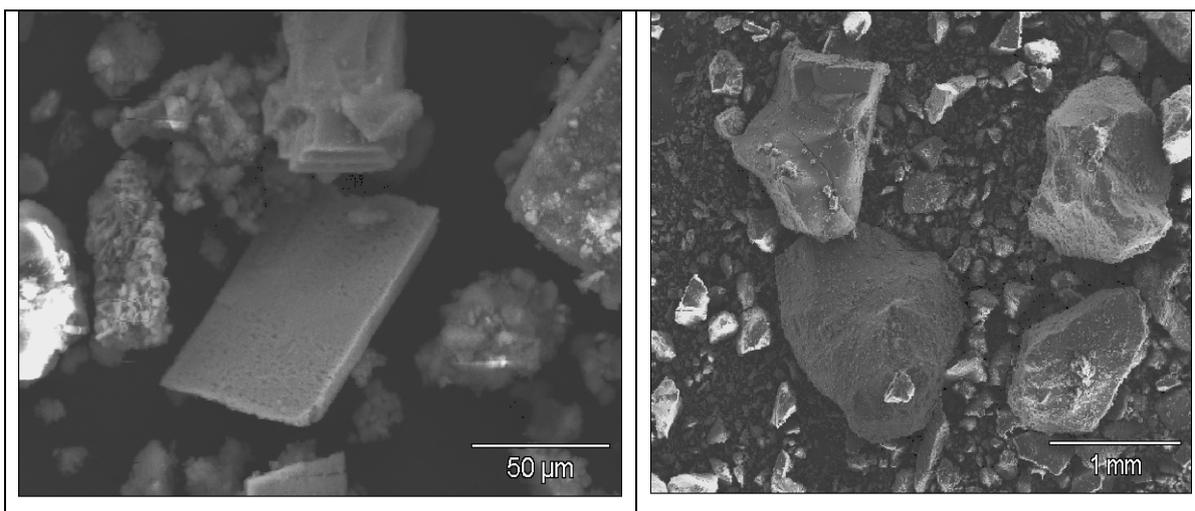


Figura 5.10. Micrografías de la hidrotalcita laminar: (izquierda) antes de la calcinación; (derecha) posterior a la calcinación: formación del óxido Co-Mg-Al.

El tratamiento térmico destruye el arreglo laminar original de la hidrotalcita. También se observa la presencia de cúmulos o agregados de gran tamaño mezclados con partículas más pequeñas.

Durante los procesos de impregnación con V y Ru, la morfología de estos materiales cambia considerablemente como lo muestran las micrografías de la Figura 5.11. Se observan grandes agregados de formas heterogéneas, que alcanzan tamaños cercanos a los 400 μm ., algunos de ellos recubiertos posiblemente por óxidos que fueron detectados por DRX. Esto ocasionó la disminución del área superficial de las muestras.

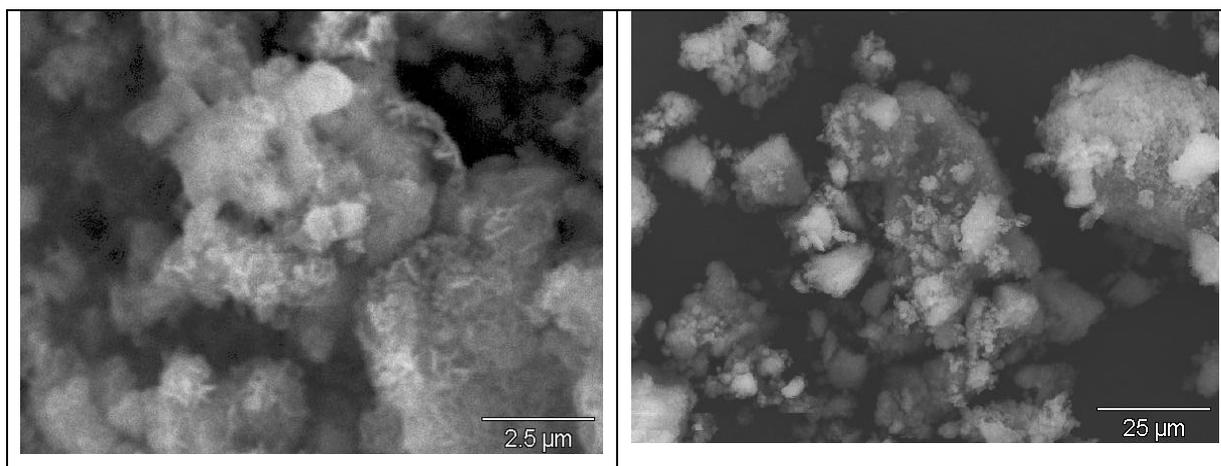


Figura 5.11. Micrografías de las hidrotalcitas: (izq) 1%V-15%Co-HT y (der) 1%Ru-15%Co-HT.

De los resultados de caracterización se puede concluir que los catalizadores basados en hidrotalcitas con cobalto son óxidos mixtos Al, Mg, Co, presentan alta área superficial y no tienen segregación de fases excepto en los catalizadores con Rh, V y Ru donde se usó NaOH como solvente. En estas muestras, el cobalto parece estar presente mayoritariamente como Co^{2+} tetraédrico, aunque también se observa por UV la presencia de Co^{3+} . Resultados obtenidos por TRP corroboran la presencia de estas especies junto con otras entidades de cobalto que interactúan fuertemente con el soporte. Además con la presencia de vanadio en la muestra se requieren temperaturas más altas de reducción para las especies de cobalto, mientras que con el rutenio esas temperaturas son ligeramente más bajas.

La TDP-NO reveló la generación de nuevos sitios de adsorción de NO más fuertes una vez que se añade vanadio o rutenio a la formulación del catalizador 15%Co-(Mg/Al).

Técnicas de caracterización como TDP-NH₃ y TDP-CO₂ muestran las distintas distribuciones de sitios ácidos y básicos de estos materiales. En los catalizadores con cobalto en la estructura se tienen sitios ácidos Brønsted débiles y una distribución de sitios ácidos Lewis con acidez intermedia y fuerte. Con la incorporación de V y Ru, disminuye la acidez total viéndose más afectada la muestra que contiene vanadio, mientras que la basicidad se hace más fuerte siendo ésta mayor en la muestra que contiene vanadio.

Tanto las propiedades redox como las texturales de los catalizadores son características muy importantes para llevar a cabo la eliminación de NO_x con el uso de la tecnología de almacenamiento/reducción de NO_x.

5.1.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE NO_x

La composición de los gases de escape de un vehículo varía con el tipo de motor, velocidad del automóvil, carga del motor y temperatura de los alrededores ^[45] (Tabla 5.6). También hay variaciones debido a la clase de combustible y aditivos utilizados en el mismo. En este trabajo, para optimizar la composición del catalizador para la reducción de NO, se probaron diferentes catalizadores en un rango de temperaturas desde 100 hasta 300° C, con distintos ciclos de reacción. Cada ciclo comprende períodos alternos *lean/rich*. La composición de las mezclas de alimentación utilizadas en cada período se indican en la tabla 5.7 ^[46 - 51]. La muestra activada con nitrógeno a 450°C inicialmente y con H₂ para pruebas posteriores ya que con este gas los catalizadores muestran mayor actividad, fue llevada a temperatura de reacción y sometida a varios ciclos de reacción consistentes en 120 s. en condiciones más oxidativas (*lean*) y 60 s. en condiciones menos oxidativas (*rich*) (Figura 5.12).

Estos ciclos intentan simular los ciclos de reacción que ocurren en el motor de un automóvil, donde se alternan condiciones más oxidantes (tiempos más largos, especialmente en motores diesel y *lean-burn*) con otras menos oxidantes (son ciclos más cortos en estos motores). Se pretende que el catalizador sea capaz de adsorber los NO_x en la fase *lean* (probablemente como NO₃⁻) y que cuando pase a la fase *rich* estos NO₃⁻ se desorban y el catalizador reduzca o descomponga los NO_x formados, regenerando al mismo tiempo, los centros que adsorberán los NO_x al llegar de nuevo una fase *lean*.

Tabla 5.6. Propiedades del gas de escape para motores diesel y a gasolina *lean burn*.

Condiciones y componentes del escape	Motor diesel	Motor <i>lean burn</i>
NOx (ppm)	350 - 1000	~ 1200
HC (ppm)	50 - 330	~ 1300
CO (ppm)	300 - 1200	~ 1300
O ₂ (%v/v)	10 - 15	4 - 12
H ₂ O (%v/v)	1.4 - 7	12
CO ₂ (%v/v)	7	11
SOx (ppm)	10 - 100	20
MP (mg/m ³)	65	---
Relación aire/combustible (A/F)	26	17

Tabla 5.7. Composición de la mezcla de alimentación en condición *lean/rich*.

Pretratamiento	N ₂ (100 ml/min) hasta 450°C por 30 min	
Temperatura de reacción (°C)	100, 200 y 300°C	
Flujo total (ml/min)	650	
	<i>Lean</i>	<i>Rich</i>
Tiempo (s)	120	60
<u>Composición del gas:</u>		
NO (ppm)	692	692
C ₃ H ₈ (ppm)	---	2294
O ₂ (%)	5	5
Balance	N ₂	N ₂

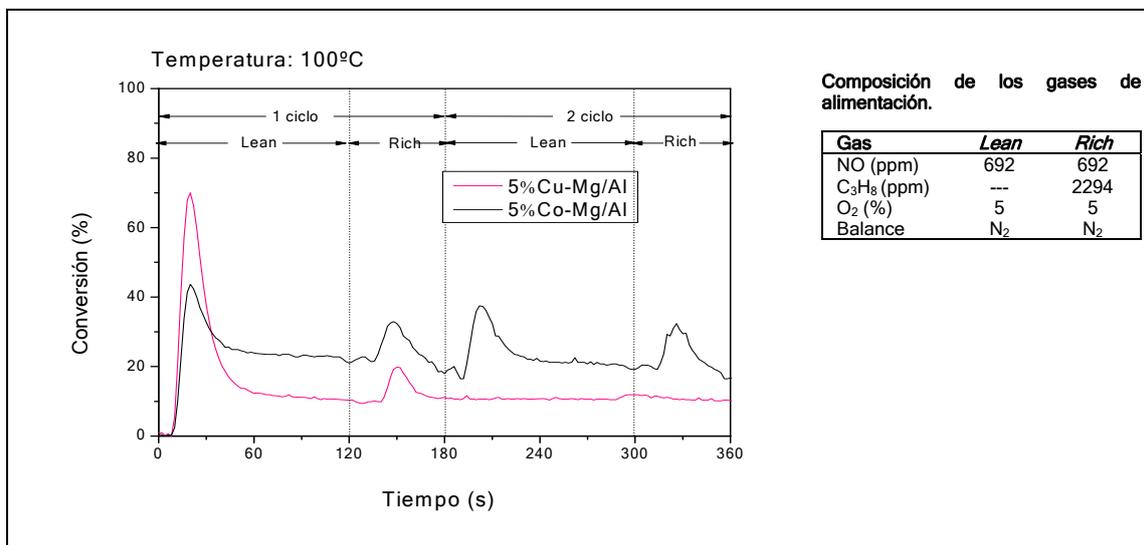
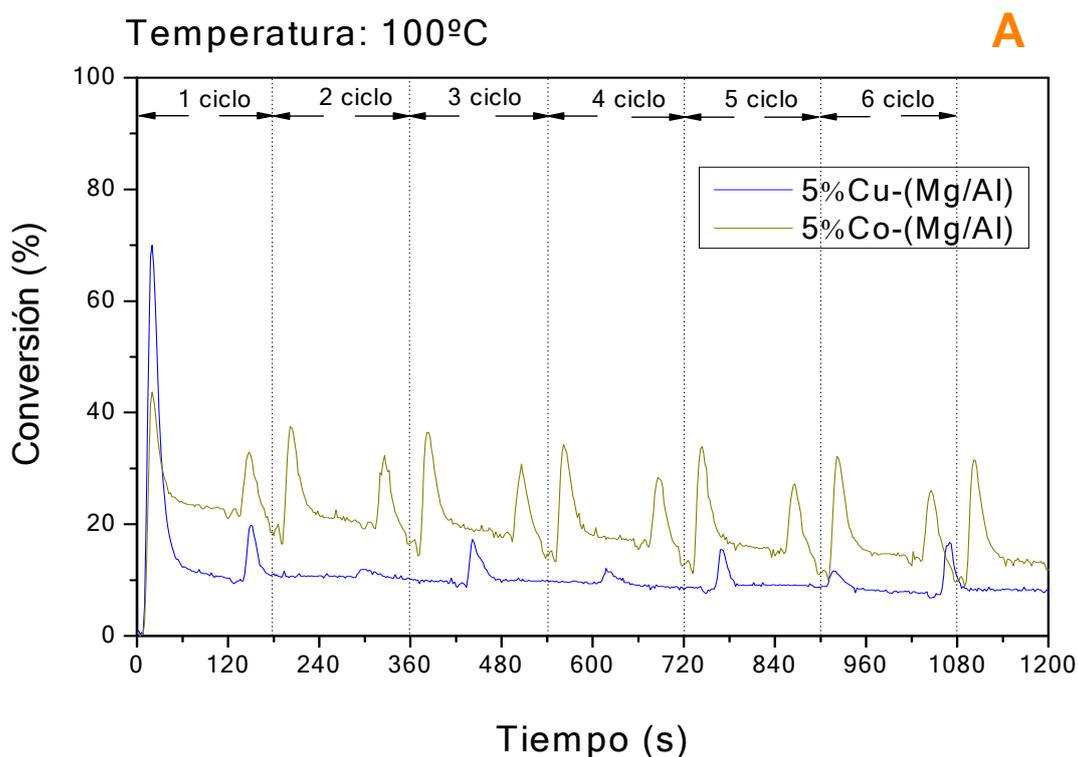


Figura 5.12. Reducción de NO a 100° C para los catalizadores basados en hidrotalcitas.

5.1.2.1. Influencia del tipo de hidrotalcita

Inicialmente se compararon las actividades para la reducción de NO del catalizador basado en hidrotalcita con cobre (Cu--(Mg/Al)) y el catalizador basado en hidrotalcita con Co (Co-(Mg/Al)). Las pruebas de actividad para estos catalizadores se llevaron a cabo durante 26 minutos con siete ciclos consecutivos adsorción/desorción; cada ciclo consiste en 2 min en fase *lean* y 1 min en fase *rich* (fig. 5.13).

Los catalizadores fueron probados a varias temperaturas, presentando un comportamiento similar. A 100°C durante el primer ciclo y para los primeros dos minutos del período *lean*, se observó que la conversión de NOx aumentaba hasta alcanzar un máximo a 30 seg., indicando que los NOx están siendo almacenados, posiblemente como nitratos (fig. 5.13A). Pasado este máximo la conversión disminuyó hasta alcanzar un nivel de conversión que se mantuvo constante a partir de los 60 seg., cercana al 10%, revelando que el catalizador estaba saturado de NOx.



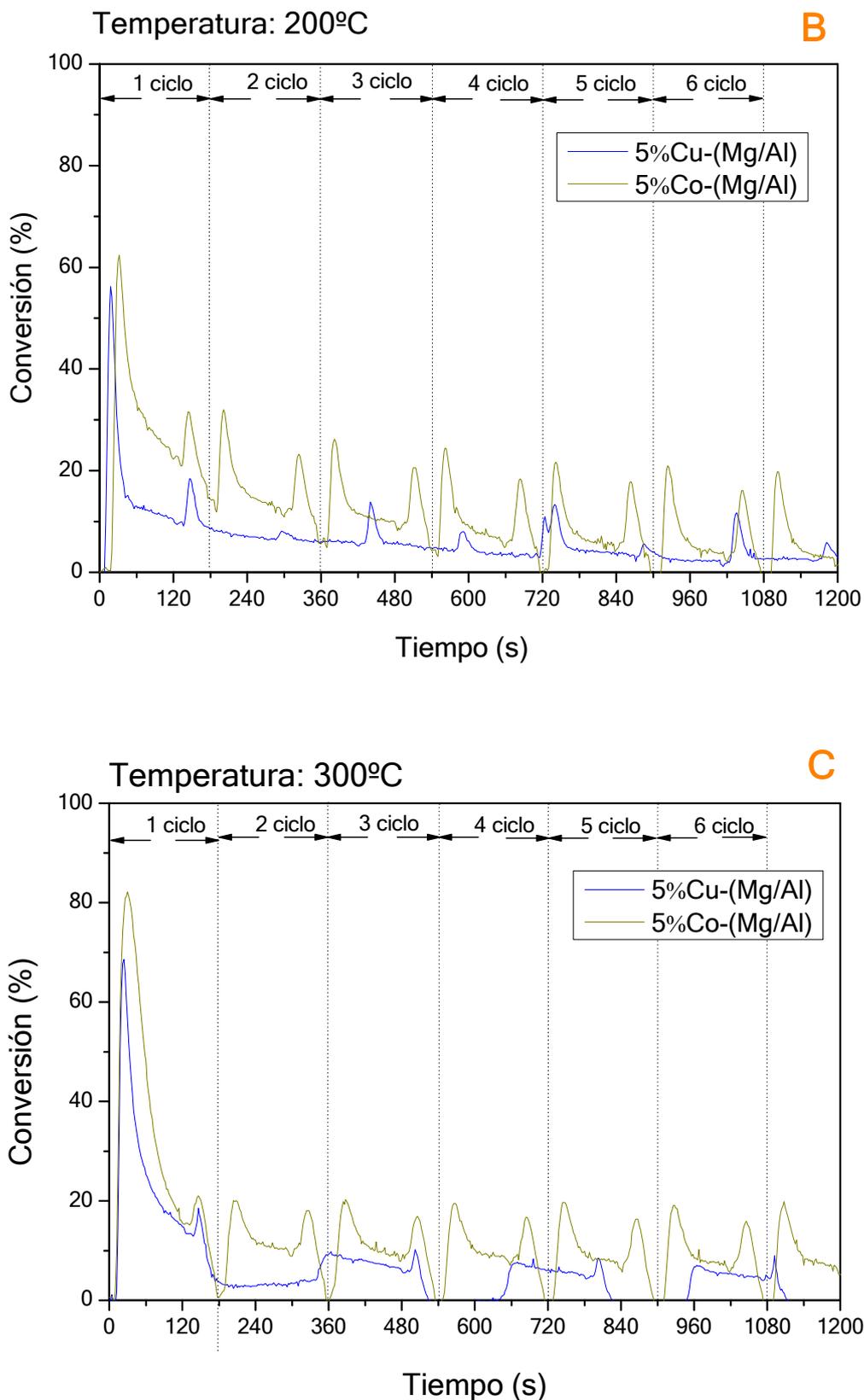


Figura 5.13 Actividad de óxidos mixtos Cu/Mg/Al y Co/Mg/Al provenientes de hidrotalcita calcinados a 650°C para la reducción de NO. (A): 100°C; (B): 200°C; (C): 300°C.

En la siguiente fase, condiciones *rich*, parte de los NOx almacenados en el catalizador fueron desorbidos y reducidos por el propano. A pesar de esto no se logró recuperar la actividad del catalizador, indicando bien que las especies de NO que se almacenan en el periodo *lean* están fuertemente adsorbidas o bien que el tiempo *rich* limita la desorción/reducción de los NOx. Durante ciclos *lean-rich* posteriores, no se observaron cambios importantes en la conversión de los NOx. Comparando la actividad de la muestra Co-(Mg/Al) y de la Cu-(Mg/Al) durante los ciclos *lean-rich*, no se apreciaron diferencias importantes entre el comportamiento de ambos catalizadores. Sin embargo, la actividad de la muestra con Co fue mayor a largo plazo.

Al aumentar la temperatura a 200°C se observó que en ambas muestras aumenta ligeramente la actividad en la etapa inicial de almacenamiento de los NOx (Figura 5.13B), presentando nuevamente un máximo y una caída de la conversión, para luego estabilizarse.

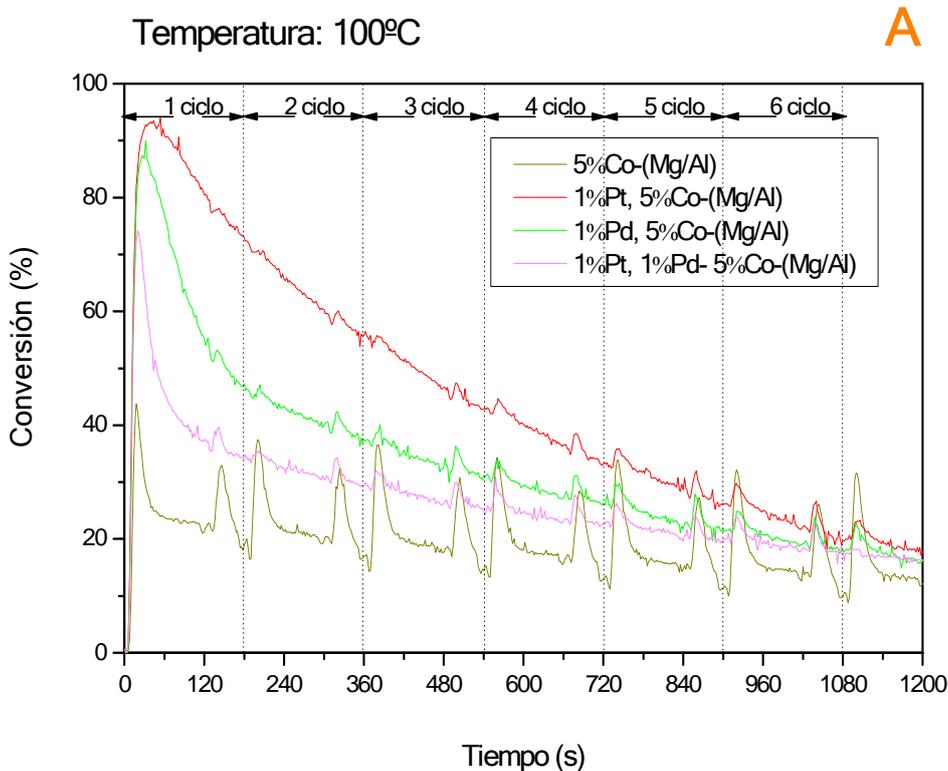
Sin embargo a medida que avanza la reacción, se produce una fuerte desactivación alcanzando valores de conversión más bajos de los encontrados a 100°C. Esto indica que el aumento de la temperatura no es suficiente en estos catalizadores para lograr desorber los NOx que se han almacenado en la etapa *lean*.

A 300°C (Figura 5.13C), se obtuvo la máxima conversión del catalizador en el primer ciclo (condiciones *lean*), alcanzando una conversión del 80% (Co-(Mg/Al)). Sin embargo esta conversión cae rápidamente y no es recuperada en el ciclo *rich*, donde se observa una desorción parcial de los NOx retenidos, tal como lo indica la ausencia de conversión. Además no hay una reducción de los mismos, ni una regeneración importante de la capacidad de adsorción del catalizador. La situación fue más crítica a 300°C para la muestra Cu-(Mg/Al) ya que durante el primer ciclo prácticamente está desactivada. A esta temperatura, la muestra Co-(Mg/Al) recuperó la actividad respecto a la encontrada a 200°C, indicando que algunos de los centros activos fueron recuperados con el aumento de la temperatura.

Comparando ambos catalizadores, se puede afirmar que en todo el rango de temperaturas estudiado la actividad de los catalizadores basados en Co-(Mg/Al) es mayor que la encontrada para los basados en Cu-(Mg/Al), por esta razón se escoge la muestra Co-(Mg/Al) como el catalizador base más adecuado.

De los experimentos anteriores se deduce que el catalizador Co-(Mg/Al) podría ser activo en esta reacción, pero para ello sería necesario aumentar la actividad del material.

Se ha descrito que la actividad de algunos catalizadores para esta reacción se ve favorecida con la adición de Pt o Pd [7,8]; por esta razón, se prepararon algunas muestras con Pt, Pd y combinación de ellos, tal como se muestra en la figura 5.14. Las muestras fueron pretratadas con N₂ a 450°C por 30 min y posteriormente llevadas a temperatura de reacción. El comportamiento catalítico de estos materiales a 100°C (figura 5.14A) muestra que la capacidad de almacenamiento de los NO_x aumenta considerablemente al añadir un metal noble y ésta varía de acuerdo con el tipo de metal noble añadido, siguiendo el orden: Pt > Pd > (Pt+Pd). Se observa que el catalizador de Pt en el primer ciclo *lean* tiene tres veces la actividad del catalizador base 5%Co-(Mg/Al). A diferencia de éste, no se observan variaciones de la conversión al cambiar fase *lean/rich*, presentando una desactivación continua desde el primer ciclo hasta estabilizarse en los últimos ciclos. Esto indica que las especies de NO_x almacenadas durante el primer ciclo están fuertemente adsorbidas en el catalizador y que el paso a condiciones *rich* no resulta en una eliminación de las especies atrapadas en el catalizador. En el caso de las muestras con Pd y Pt+Pd, el comportamiento catalítico es similar. A pesar de que las conversiones obtenidas son menores durante los primeros ciclos, al final de la reacción se encuentran valores de conversión similar a los encontrados para el catalizador Pt, 5%Co-(Mg/Al).



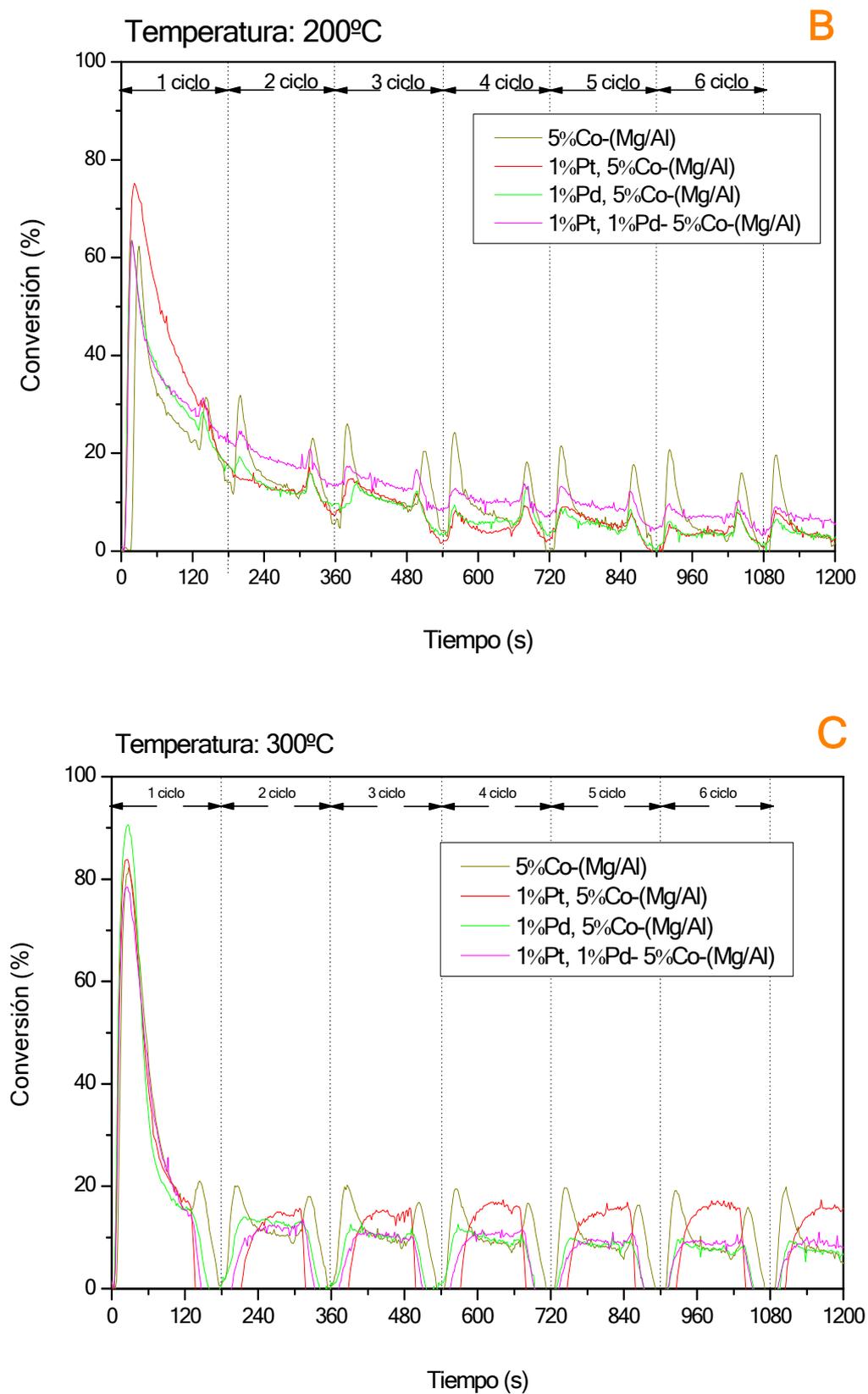


Figura 5.14. Actividad del catalizador 5% Co-Mg/Al con 1% Pt y/o Pd, en la reducción de NO. (A): 100°C; (B): 200°C; (C): 300°C.

A 200°C (Figura 5.14B) la actividad para todos los catalizadores disminuye respecto a la correspondiente a 100°C. Inicialmente, el catalizador con Pt pareciera tener mayor actividad, sin embargo durante el primer ciclo *rich* disminuye rápidamente y el catalizador con Pt+Pd es el que presenta mayor actividad a largo plazo. A 300°C el comportamiento catalítico de todas las muestras es similar, alcanzando la saturación en menor tiempo que a 100 y 200°C; únicamente la muestra con Pt presenta al final una ligera mejor actividad (Figura 5.14C).

Estos resultados indican que la presencia de un metal noble puede ser beneficiosa a 100°C y durante los primeros momentos de reacción, probablemente porque a estas temperaturas el NO no puede ser oxidado por el catalizador Co-(Mg/Al) y no puede formar el NO_3^- que es la forma con que estará adsorbido el NO. La adición de un metal noble que se sabe tiene una capacidad oxidante a baja temperatura, favorece este proceso y permite aumentar la actividad a bajas temperaturas. Sin embargo el NO_3^- adsorbido no se desorbe en los sucesivos ciclos y el catalizador acaba saturándose y obteniendo resultados similares a los conseguidos en ausencia del metal noble.

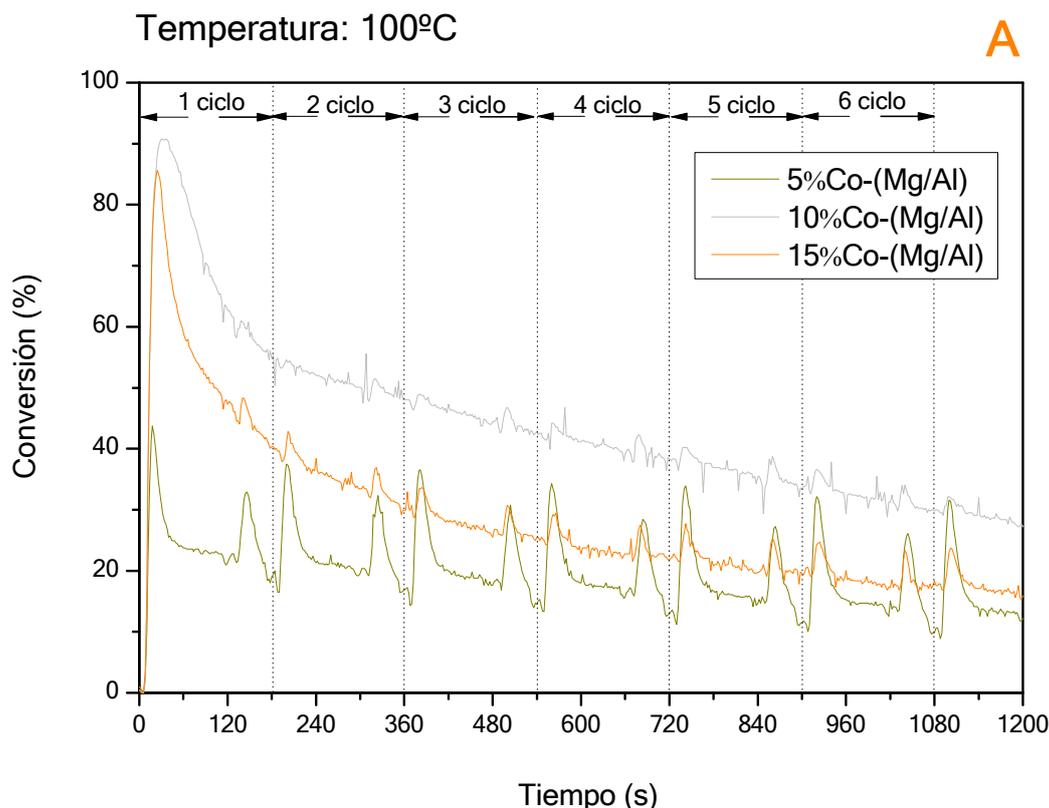
A 100°C, el catalizador con Pt es el que presenta mayor actividad inicial, pero a temperaturas más altas la diferencia no es tan importante. En la mayoría de los casos se obtienen conversiones similares a largo plazo.

5.1.2.2. Influencia de la composición de la hidrotalcita

Se ha comprobado que la adición de un metal noble mejora la actividad del catalizador Co-(Mg/Al) a baja temperatura y durante los primeros momentos de reacción. Sin embargo sería interesante mejorar la actividad catalítica del material sin la adición del metal noble. Una manera de lograr esto podría ser modificando la composición de la hidrotalcita. Para valorar este parámetro se prepararon hidrotalcitas con diferente contenido de cobalto. Las muestras antes de reacción fueron tratadas con N_2 a 450°C por 30 min y posteriormente fueron llevadas a temperatura de reacción. En la figura 5.15A se observa la reacción de los óxidos mixtos provenientes de hidrotalcitas con 5, 10 y 15% de Co en la reacción de reducción de NO a 100°C. La muestra con 10% de Co presentó la mayor actividad a esta temperatura, con un comportamiento similar al del catalizador con metales nobles. Así, al inicio de la reacción se observó un máximo de conversión y una caída paulatina de la actividad a partir del mismo, sin observar

grandes diferencias al cambiar de fase *lean* a *rich*, lo que indica que el ciclo *rich* no logra desorber/reducir los NO_x atrapados durante el ciclo *lean*.

Como consecuencia, el catalizador continuó almacenando NO_x sin lograr eliminarlos, lo que conllevó a una disminución progresiva de la actividad a medida que la reacción avanzaba. En el caso de la muestra con 15%-Co, la actividad fue inferior a la de la muestra con 10% de Co pero superior a la encontrada para el catalizador con 5% Co, observándose un comportamiento catalítico muy similar al de la muestra con 10%-Co. Al aumentar la temperatura, tal como ocurría al añadir un metal noble, se observó un efecto desfavorable en la actividad de los catalizadores, siendo más pronunciado para la muestras con 10% de Co. Así, a 200°C, hubo mayor capacidad de almacenamiento durante el primer ciclo de reacción para la muestra con 15% de Co. Sin embargo, los ciclos posteriores hicieron disminuir su actividad y a partir del segundo ciclo de reacción (figura 5.15B) no se observaron diferencias entre el catalizador de 10 y el de 15% de Co.



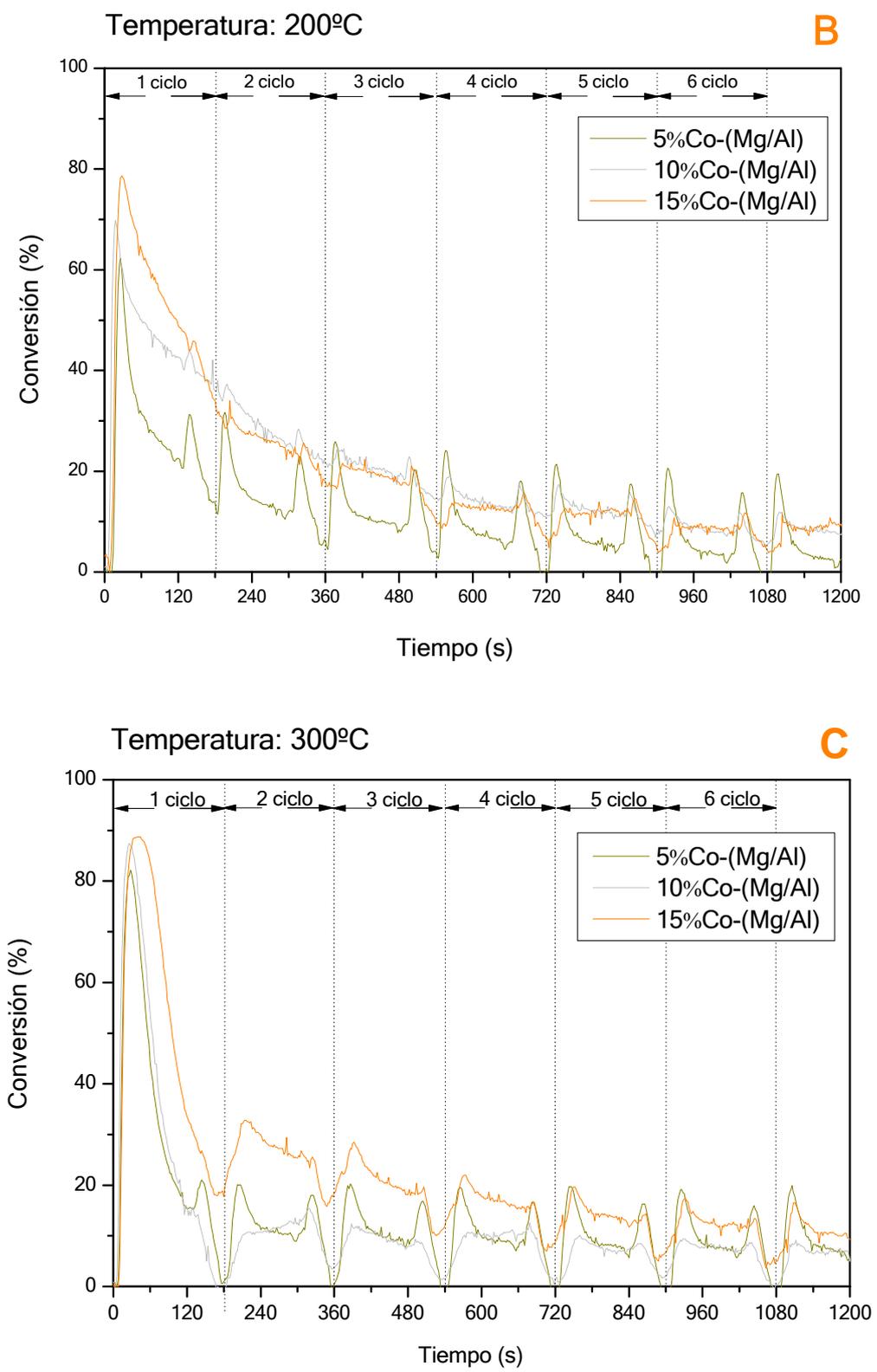


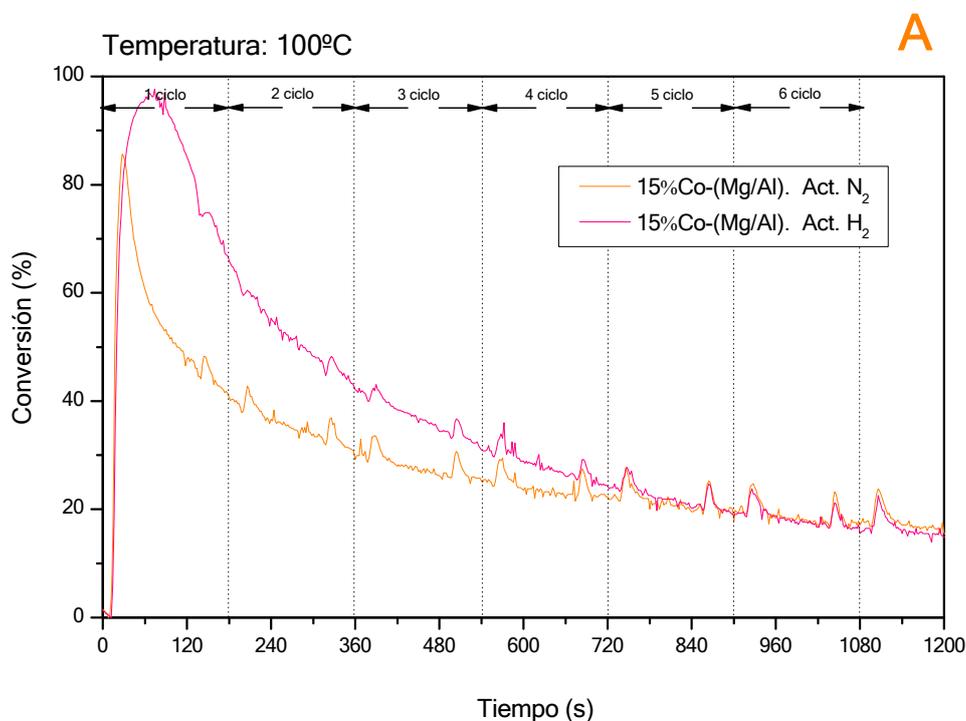
Figura 5.15. Influencia del contenido de cobalto en la actividad del catalizador en la reducción de NO. (A): 100°C; (B): 200°C; (C): 300°C.

A 300°C, el catalizador con 15% de Co mejoró la actividad tanto de almacenamiento como de desorción/reducción de los NO_x, presentando los mejores resultados a esta temperatura y observando una estabilización de la conversión alrededor del 20%, indicando que algunas de las especies retenidas en el período *lean* fueron eliminadas del catalizador en las condiciones *rich*, regenerando ciertos centros activos (figura 5.15C).

El aumento de actividad del catalizador al aumentar el contenido en cobalto indica que este metal será la especie activa en la oxidación del NO, permitiendo su adsorción como NO₃⁻ y su posterior reducción durante la fase *rich*. Sin embargo esta última característica debe ser mejorada para conseguir estabilizar el nivel de conversión del catalizador a valores mayores.

5.1.2.3. Estudio del proceso de activación

Se estudió la influencia del proceso de activación del catalizador 15%Co-(Mg/Al), que fue el que mostró mejores resultados. Para ello se comparó la actividad catalítica de la hidrotalcita al activarla con hidrógeno a 450°C, con la activada con nitrógeno. Los resultados se muestran en la figura 5.16.



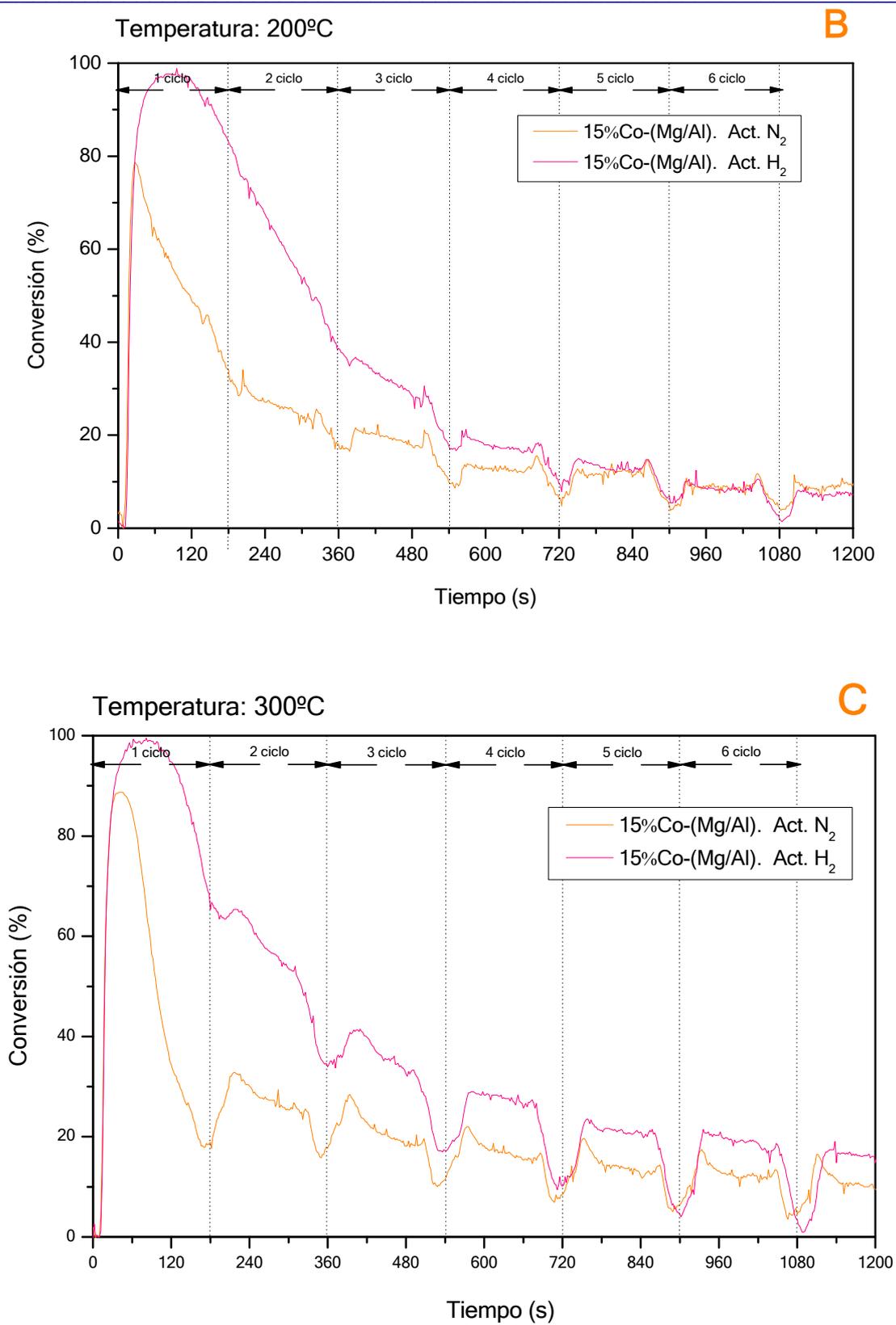


Figura 5.16. Influencia de la activación del catalizador en la actividad catalítica para la reducción de NO.

La mejora de la actividad fue muy significativa en la etapa inicial de la reacción a todas las temperaturas, sin embargo el catalizador no fue capaz de mantener esta actividad en ciclos posteriores. Como en los casos anteriores, el catalizador en los períodos *rich* no logró desorber/reducir los NOx atrapados durante las condiciones *lean*. Como consecuencia, disminuyó la actividad del catalizador hasta alcanzar valores semejantes a los obtenidos cuando la muestra se activó con N₂.

La diferencia más importante en cuanto a la activación del catalizador se observó con la reacción a 300°C (Figura 5.16C). En este caso la actividad del catalizador activado con H₂ se mantuvo a un nivel más alto que en el catalizador activado con N₂, durante todos los períodos *lean/rich*. Estos resultados sugieren que la presencia de especies reducidas de Co tiene un efecto importante en la actividad del catalizador y que estas especies se pueden regenerar parcialmente a 300°C dando una mayor actividad al catalizador.

A partir de aquí en todos los experimentos se activó el catalizador en H₂ a 450°C, 30 min.

5.1.2.4. Efecto de la modificación de la alimentación y de la regeneración del sólido

A continuación se probó la influencia de la variación en la composición del gas de reacción y de la regeneración de la muestra 15%Co-(Mg/Al) sobre la actividad catalítica del catalizador (Figura 5.17). Considerando que las condiciones escogidas en la condición *rich* no eran plenamente reductoras (condiciones 1 en la figura 5.17: O₂: 5%, HC: 2294 ppm) se estudió el comportamiento del catalizador a 300°C empleando una mezcla en que la etapa *rich* tuviese una atmósfera plenamente reductora (condiciones 2 en la figura 5.17: O₂: 0%, HC: 900 ppm) ^[52,53].

Como puede verse en la figura 5.17, los resultados obtenidos con las nuevas condiciones no son muy diferentes de los obtenidos anteriormente a esta temperatura, indicando que a pesar de tener una fase *rich* más reductora, las especies atrapadas en el catalizador están tan fuertemente adsorbidas que no son reducidas ni descompuestas.

Sin embargo al regenerar el catalizador a 450° con hidrógeno la actividad inicial se recuperó e incluso se mejoró, probablemente debido a una redispersión y regeneración de los centros activos de Co ^[12].

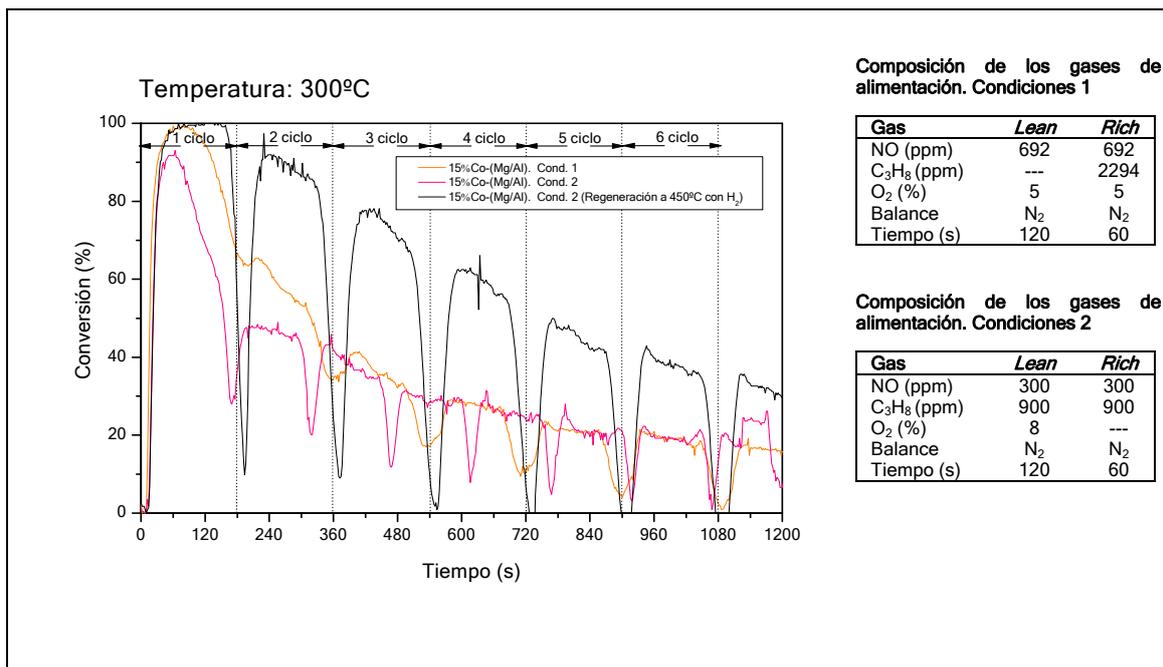


Figura 5.17. Influencia de las condiciones de reacción y de la regeneración del catalizador en la actividad catalítica para la reducción de NO a 300°C.

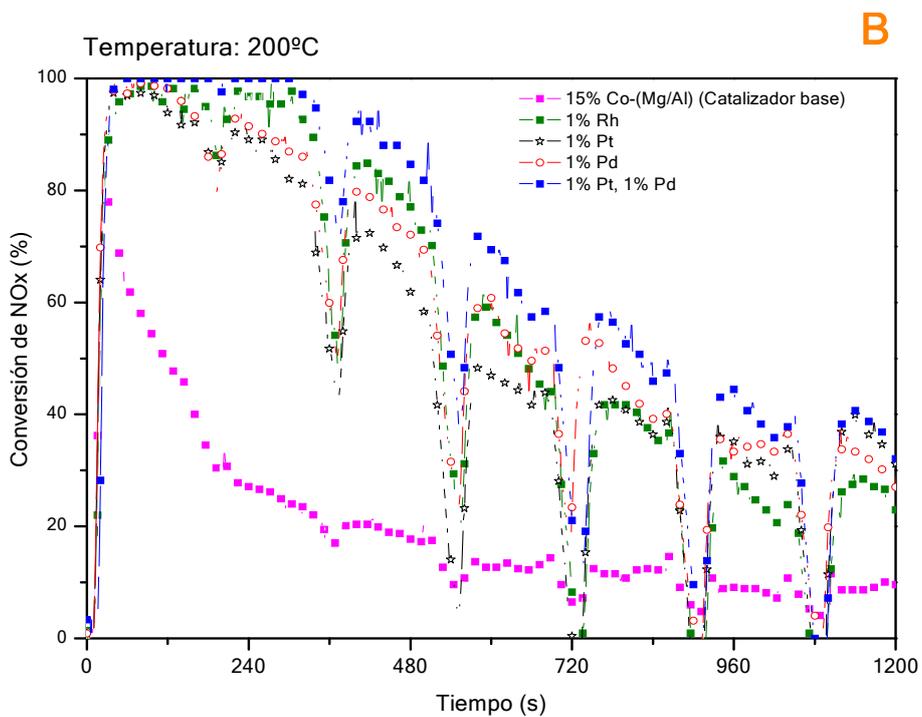
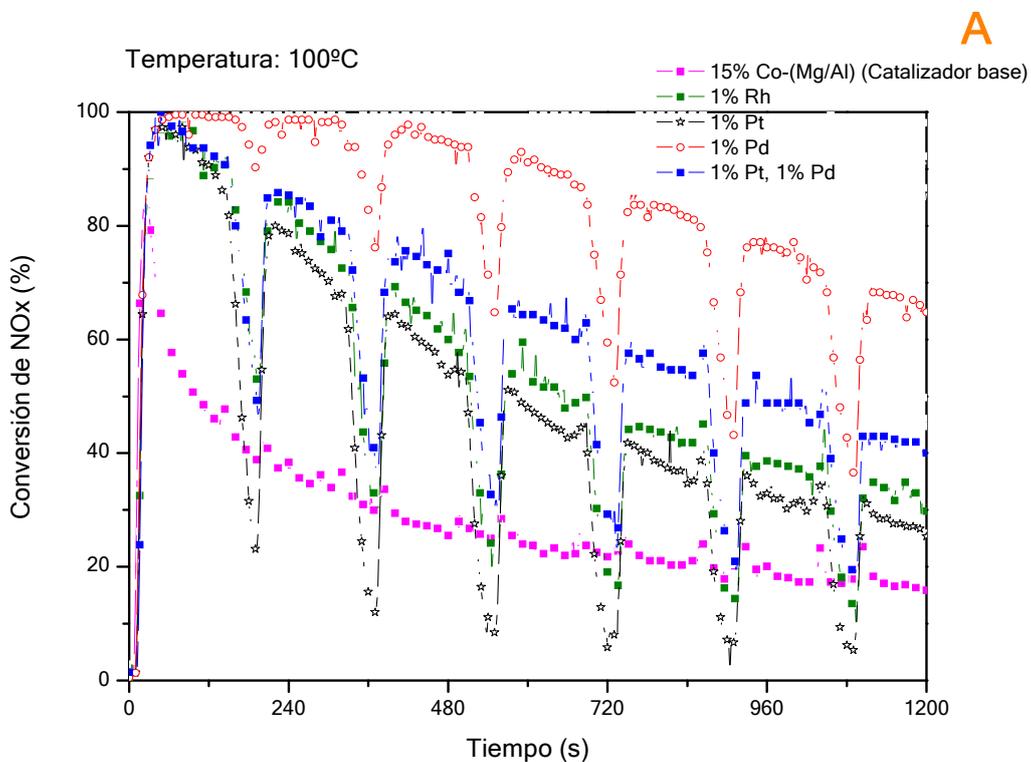
5.1.2.5. Estudio sobre la modificación de la actividad al añadir metales nobles

En experimentos anteriores (5.1.2.1), se ha comprobado que la adición de metales nobles mejora la actividad del catalizador a baja temperatura. Con el fin de mejorar la actividad del catalizador 15%Co-(Mg/Al) se estudió la influencia de añadir metales nobles a este material.

Tal como ocurrió con el catalizador con 5% Co-(Mg/Al), se observó el efecto favorable de la adición de metales nobles al catalizador base. En este caso, el incremento de actividad fue en todo el rango de temperatura estudiado. En el caso del Pd a 100°C, se encontraron conversiones cercanas al 65% al final de la reacción, observándose únicamente la desactivación a partir del tercer ciclo de reacción (Figura 5.18A).

En el caso de los catalizadores con Pt, Pt+Pd y Rh, la desactivación apareció desde el inicio de la reacción, mostrando la actividad catalítica el siguiente orden: Pt+Pd > Rh > Pt. Las conversiones al final de la reacción para este grupo de catalizadores está entre el 35-45%. A 200°C los catalizadores de (Pt+Pd) y Rh presentaron una alta actividad catalítica durante los dos primeros ciclos de reacción y sólo en los ciclos subsiguientes

comenzó la desactivación de los mismos. En el caso de los catalizadores con Pt y Pd, a pesar de que la desactivación apareció desde el inicio de la reacción, al final de la reacción los valores alcanzados eran similares a los de los catalizadores más activos (Figura 5.18B). A esta temperatura se lograron conversiones cercanas al 40% para todos los catalizadores.



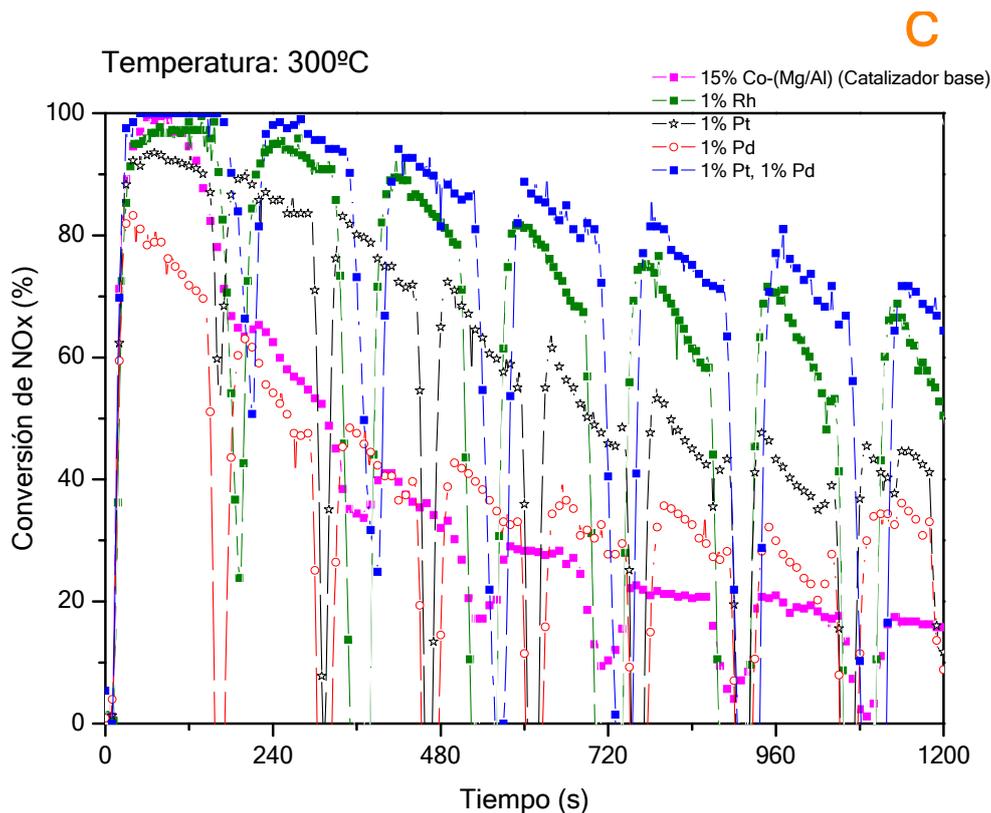


Figura 5.18. Influencia de la adición de metales nobles al catalizador 15%Co-(Mg/Al) en la actividad catalítica para la reducción de NO a distintas temperaturas.

En la Figura 5.18C se presenta el comportamiento catalítico de los catalizadores a 300°C. Las muestras que contienen (Pt+Pd) y Rh durante los dos primeros ciclos tuvieron un comportamiento muy similar al presentado a 200°C pero a diferencia de lo encontrado anteriormente, la pérdida de actividad en los ciclos sucesivos fue mucho menor.

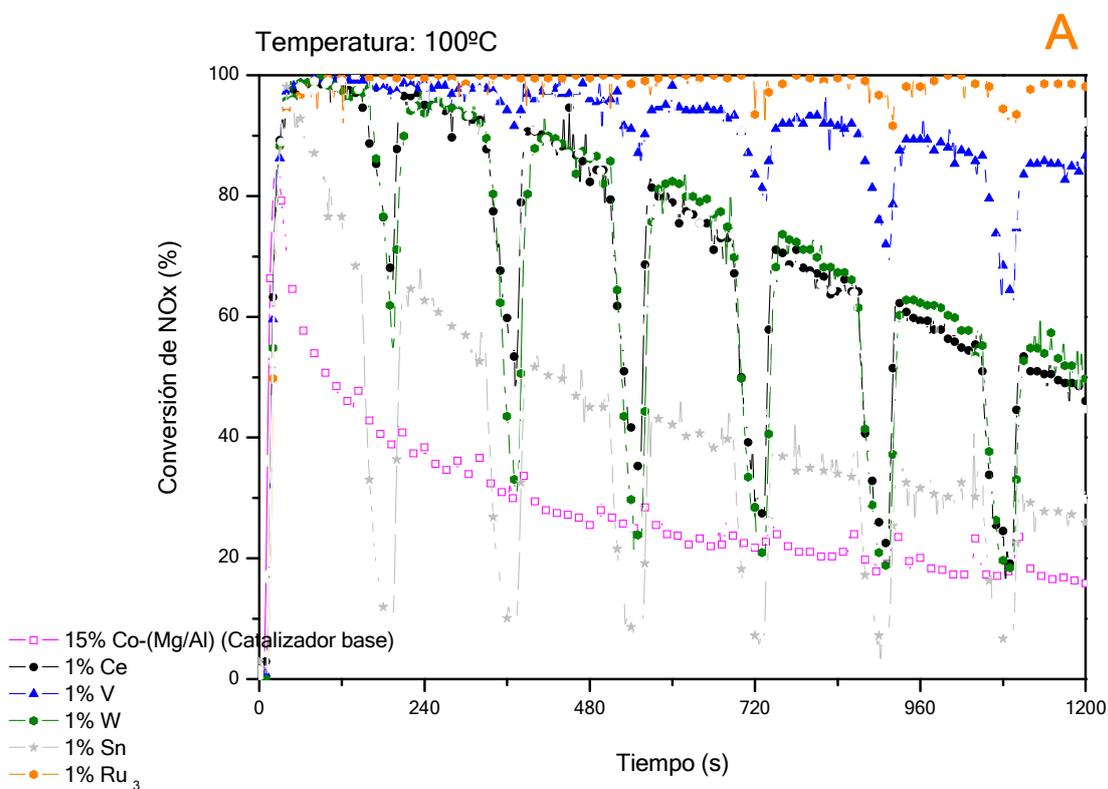
En la muestra con Pt no se observaron cambios significativos con los presentados a 200°C, sin embargo, el aumento de la temperatura de reacción afectó especialmente al Pd que presentó una actividad incluso más baja que la del catalizador base.

De estos experimentos se deduce que la adición de metales nobles favorece la actividad del catalizador. Cada metal muestra una temperatura óptima de reacción, siendo probablemente lo más adecuado utilizar una mezcla de Pt y Pd. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Huang *et al.* ^[54] quienes sugirieron que el aumento en la actividad se debía a un efecto sinérgico entre el Pt y Pd, aumentando de esta manera la oxidación del NO.

5.1.2.6. Estudio de la actividad del catalizador 15%Co-(Mg/Al) con otros metales

A la vista de los resultados obtenidos al añadir un metal noble al catalizador 15%Co-(Mg/Al), se llevaron a cabo varios experimentos incorporando otros metales al catalizador tales como: Ce, V, W, Sn y Ru. La figura 5.19, presenta la actividad catalítica de los catalizadores en estudio a 100, 200 y 300°C, tal como se observa en todos los casos hay un aumento en la actividad del material 15%Co-(Mg/Al). Los catalizadores probados se pueden agrupar en tres grupos, los de menor actividad (Sn), los de actividad intermedia (W y Ce) y los de alta actividad (V y Ru).

Comparando con los resultados obtenidos hasta el momento, se observa que la actividad a 100°C de los catalizadores con Ru, V, W y Ce es mucho mayor que la de los catalizadores probados hasta ahora y sólo es comparable con el catalizador de Pd. A diferencia de éste la actividad se mantiene e incluso mejora a 300°C. Especialmente importante es la actividad de los catalizadores con V y Ru en los que prácticamente no se observa desactivación del catalizador en todo el rango de temperaturas probadas y en los sucesivos períodos *lean/rich*.



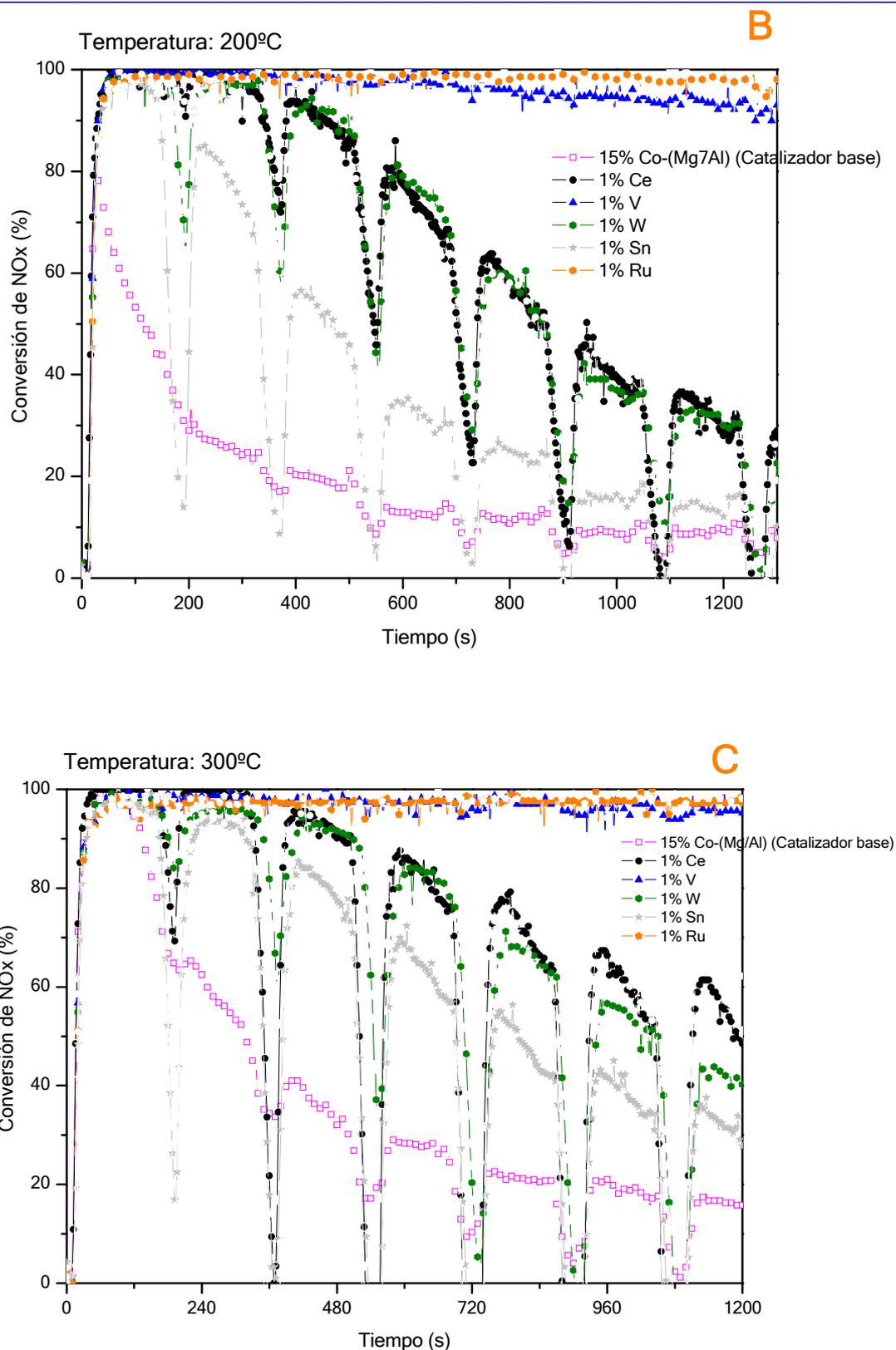


Figura 5.19. Influencia de la adición de distintos metales al catalizador 15%Co-(Mg/Al) en la actividad catalítica para la reducción de NO a distintas temperaturas.

Se puede observar que de los catalizadores estudiados los que contienen V y Ru son óptimos para la eliminación de los NOx en las condiciones estudiadas. En el caso de las muestras con Ce, W y Sn, a pesar de aumentar la actividad del catalizador base, terminan desactivándose parcialmente con los sucesivos períodos *lean/rich*, probablemente debido a la menor basicidad de las muestras, ya que hay que recordar que en la preparación de los catalizadores con V y Ru se ha añadido NaOH aportando un componente adicional de basicidad al catalizador.

5.1.2.7. Estudio de la capacidad de almacenamiento de los catalizadores

A continuación, con los catalizadores anteriores se estudió la capacidad de almacenamiento de los NOx así como su regeneración durante la fase *rich* posterior (desorción/reducción de los NOx atrapados) en ciclos largos de reacción. Las pruebas realizadas fueron de cuatro períodos *lean* y cuatro períodos *rich*; el primer período *lean* fue de 40 min mientras que los otros tuvieron una duración de 16 min ^[55]. Todas las fases *rich* fueron de 4 min.

La evolución de la actividad al transcurrir los distintos ciclos de reacción es representada en la figura 5.20. Estos resultados son típicos en los catalizadores de almacenamiento de NOx. Durante el período *lean* existe una eliminación inicial de los NOx, pero después la concentración de NOx aumenta con el tiempo hasta alcanzar el nivel de estado estacionario. Se observa que para la mayoría de los catalizadores se alcanza un grado de saturación durante cada período *lean*, a excepción de las muestras que tienen V y Ru. En la serie de catalizadores estudiados la capacidad de almacenamiento sigue el orden: $Ru \geq V > Rh > Ce > Sn > 15\%Co-(Mg/Al) \geq W$. Al pasar de las condiciones *lean* a *rich*, se observa una desorción de los NOx que sigue este orden: $Ru > V > Rh > Ce > Sn > W > 15\%Co-(Mg/Al)$. Se pudo observar que el comportamiento anterior se repitió en las diferentes muestras durante cada fase *lean/rich* aunque en los catalizadores con W y Sn se observó pérdida de actividad, tal como ocurrió con el catalizador 15%Co-(Mg/Al).

Los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador con Ru, ya que presentó alta actividad durante todo el desarrollo de la reacción sin observarse una desactivación importante del catalizador. Para la muestra con vanadio los resultados obtenidos

también fueron buenos, pero a partir del segundo ciclo en condiciones *lean* comenzó una ligera desactivación, que no se recuperó con períodos *rich* posteriores.

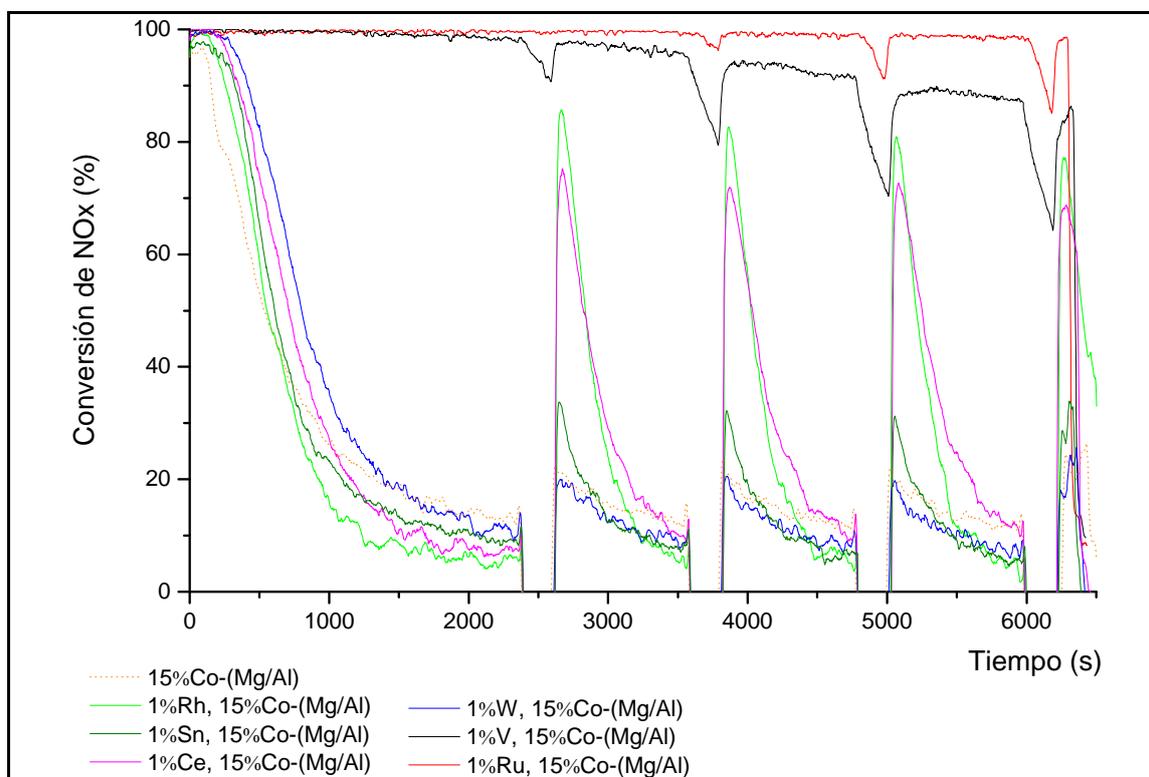


Figura 5.20. Concentración de NO_x en función del tiempo a 300°C para los catalizadores estudiados durante cuatro ciclos *lean/rich*. La composición del gas durante las condiciones *lean* es: NO: 300 ppm, C₃H₈: 900 ppm O₂: 8% (v/v), balance: N₂ y para la condición *rich* el flujo de oxígeno fue interrumpido. Flujo total = 650 ml/min.

5.1.2.8. Efecto del agua y el SO₂ en la actividad del catalizador

Los experimentos se realizaron sobre el catalizador 15%Co-(Mg/Al) y las muestras impregnadas con V y Ru que habían dado los mejores resultados.

En el catalizador 15%Co-(Mg/Al) se observó una ligera disminución de la actividad al inicio del segundo período *lean* con la adición de agua, sin embargo al final del segundo ciclo de reacción logró estabilizarse y alcanzar los valores de actividad previos al tratamiento (figura 5.21).

En el experimento donde además de agua se añade SO₂ en la mezcla de alimentación se observó un comportamiento similar al inicio de la reacción (figura 5.21), pero en este

caso la pérdida de actividad no fue tan brusca, estabilizándose al final del primer ciclo, consiguiéndose al final una mayor conversión que en los experimentos sin agua ni SO_2 . Se sabe que el SO_2 puede ser retenido por la hidrotalcita ^[12] y es posible que la formación de estos compuestos proteja o redisperse los centros metálicos activos del catalizador, estabilizando e incrementando ligeramente la actividad del catalizador. Cuando el catalizador se regeneró en una corriente de H_2 a 450°C por 30 min, se observó un comportamiento catalítico muy similar al observado para la muestra tratada con agua.

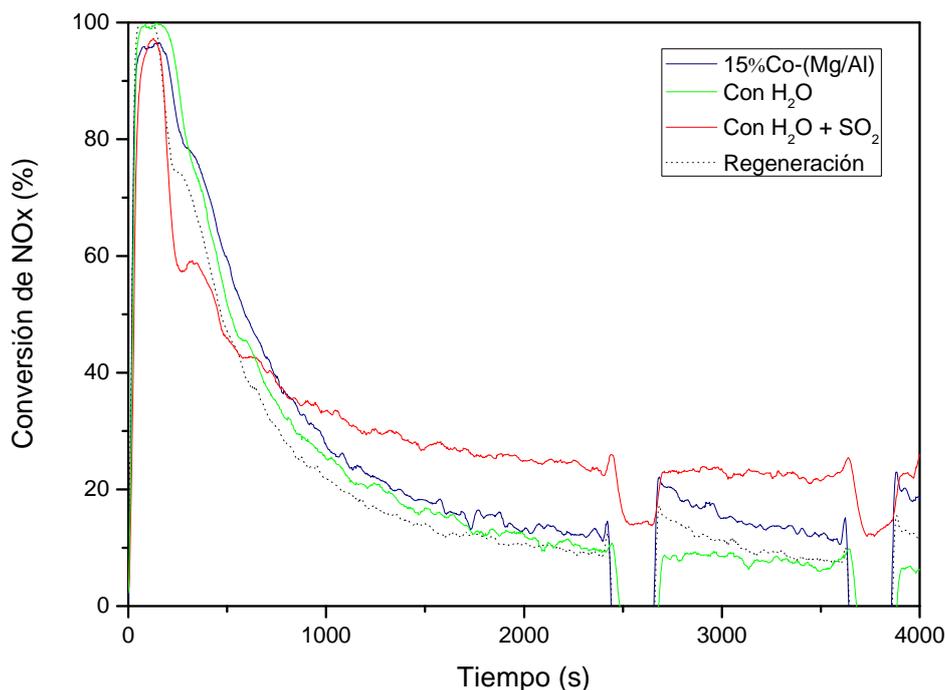


Figura 5.21. Resistencia al agua y al SO_2 del catalizador base 15%Co-(Mg/Al). Conversión de NO_x en función del tiempo a 300°C durante los dos primeros ciclos *lean/rich*. La composición del gas durante las condiciones *lean* es: NO : 300 ppm, C_3H_8 : 900 ppm O_2 : 8% (v/v), balance: N_2 y para la condición *rich* el flujo de oxígeno fue interrumpido. Flujo total = 650 ml/min, Presión parcial de H_2O : 26,8 torr; $[\text{SO}_2]$: 60 ppm.

En el caso de la muestra 1%V,15%Co-(Mg/Al) cuando se introdujo agua, la actividad del catalizador fue alta (100% de conversión) durante el primer período *lean* de reacción, pero una vez que el catalizador entró en contacto con la corriente reductora (fase *rich*) el catalizador comenzó a desactivarse, alcanzando una conversión final cercana al 50% (Figura 5.22).

Cuando se introdujo agua y SO_2 el catalizador estuvo activo durante los primeros 15 min de reacción, pero a partir de ese momento comenzó la desactivación, disminuyendo la conversión progresivamente hasta alcanzar el 45% de conversión. Con la regeneración a 450°C con H_2 , se logró recuperar la actividad del catalizador durante los primeros 500 s de reacción. Posteriormente la muestra se desactivó, sin embargo, al final de los ciclos la conversión fue superior a la encontrada tanto para la muestra tratada con agua como para la tratada con H_2O y SO_2 .

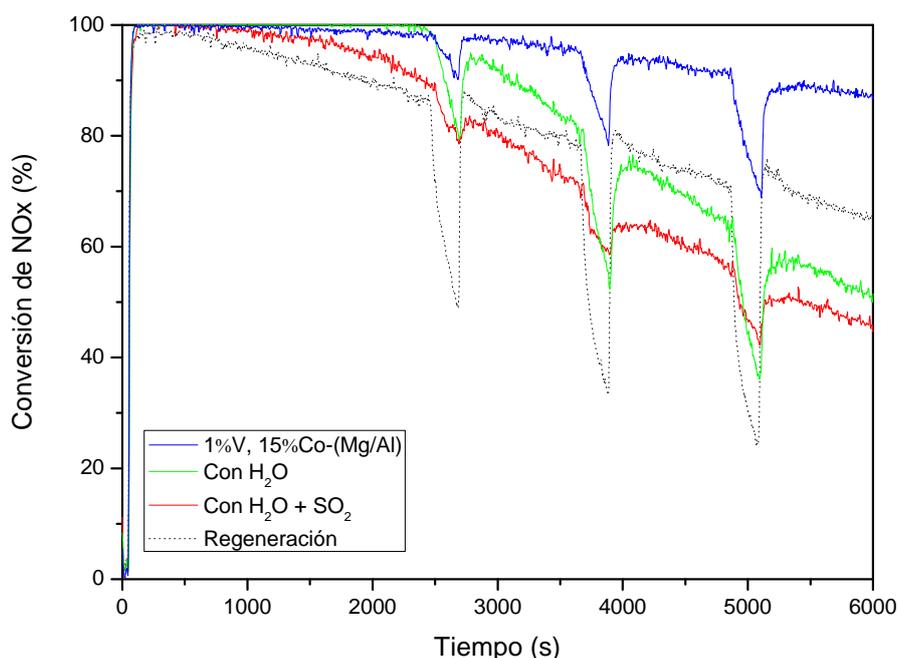


Figura 5.22. Resistencia a venenos como agua y SO_2 del catalizador 1%V-15%Co-(Mg/Al). Conversión de NO_x en función del tiempo a 300°C , durante cuatro períodos *lean* y 3 períodos *rich*. La composición del gas durante las condiciones *lean* es: NO : 300 ppm, C_3H_8 : 900 ppm O_2 : 8% (v/v), balance: N_2 y para la condición *rich* el flujo de oxígeno fue interrumpido. Flujo total = 650 ml/min, Presión parcial de H_2O : 26,8 torr; $[\text{SO}_2]$: 60 ppm.

Para la muestra con Ru, los resultados indican que esta muestra se desactivó en presencia de agua en los primeros minutos de reacción, disminuyendo lentamente la actividad en los sucesivos ciclos *lean/rich* (Figura 5.23). Al adicionar SO_2 y agua simultáneamente a la muestra, se observó inicialmente una mayor resistencia que la presentada con la adición de agua. Sin embargo, después de los 25 min de reacción comenzó a desactivarse, aumentando esta desactivación con el paso del tiempo hasta

alcanzar un valor final de conversión del 35%. La regeneración de la muestra a 450°C con H₂ logró recuperar la actividad del catalizador durante los primeros tiempos de reacción; posteriormente tendió a desactivarse. En este caso la conversión final superó la obtenida cuando se introdujo H₂O y SO₂ en la corriente de alimentación, pero fue menor a la encontrada cuando el sólido se trató con agua.

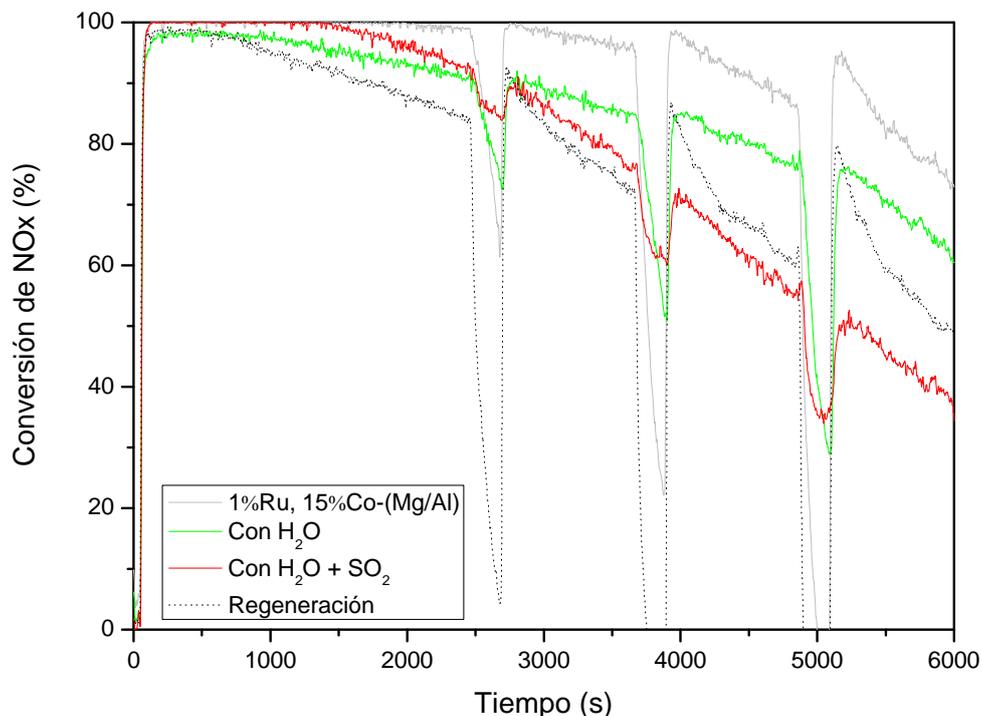


Figura 5.23. Resistencia al agua y al SO₂ del catalizador 1%Ru-15%Co-HT. Conversión de NOx en función del tiempo a 300°C, durante 4 ciclos *lean* y 3 ciclos *rich*. La composición del gas durante las condiciones *lean* es: NO: 300 ppm, C₃H₈: 900 ppm O₂: 8% (v/v), balance: N₂ y para la condición *rich* el flujo de oxígeno fue interrumpido. Flujo total = 650 ml/min, Presión parcial de H₂O: 26,8 torr; [SO₂]: 60 ppm.

5.1.3. ACTIVIDAD OXIDANTE DEL CATALIZADOR

En los motores *lean* conjuntamente con los NOx también se producen emisiones de hidrocarburos no quemados y de partículas (hollín), por eso es deseable que el catalizador que se emplee para disminuir las emisiones de NOx tenga también características oxidantes que permitan eliminar los VOCs y el hollín producido. Por este motivo se estudió la actividad oxidante de los catalizadores con Ce, V, Sn, W, Ru, y Rh

impregnados en la muestra 15%Co-(Mg/Al). Así se evaluó la capacidad de oxidación de los catalizadores determinando la temperatura a la cual se produce la mitad del CO₂ (T₅₀)^[56].

Como puede observarse en la tabla 5.8 (Anexo C), los catalizadores 10%Co-(Mg/Al) y 15%Co-(Mg/Al) catalizaron la oxidación del propano, obteniéndose una T₅₀ aproximadamente 100°C más baja que la muestra de referencia (SiC), siendo el catalizador con mayor contenido de cobalto un poco más activo que el otro. Sin embargo la presencia de 1% de Pd, Pt, Pt+Pd, V, Ce, o Rh aumentó la capacidad de oxidación del catalizador, siendo la T₅₀ más baja que el catalizador 15Co-Ht. Esta actividad es especialmente importante en los catalizadores con metales nobles.

Tabla 5.8. Actividad de oxidación para distintos catalizadores probados.

Muestra	T ₅₀ (°C)
Referencia (SiC)	610
10-Co-(Mg/Al)	508
15-Co-(Mg/Al)	495
Pt, 15-Co-(Mg/Al)	448
Pd, 15-Co-(Mg/Al)	398
Pt, Pd, 15-Co-(Mg/Al)	445
Ce, 15-Co-(Mg/Al)	408
V 15-Co-(Mg/Al)	445
W, 15-Co-(Mg/Al)	503
Sn, 15-Co-(Mg/Al)	503
Ru, 15-Co-(Mg/Al)	470
Rh, 15-Co-(Mg/Al)	440

Se estudió también la actividad de los sólidos 10%Co-(Mg/Al) y 15%Co-(Mg/Al) en la oxidación del hollín. Para realizar los experimentos con hollín, hay que considerar que el hollín no es un material comercial y no tiene una composición química establecida, se produce en un motor y su composición depende del combustible, del motor, de las condiciones de la combustión y de muchos otros factores. Se ha descrito en la bibliografía^[57] como un compuesto formado por un carbón grafitico como los fullerenos. Por esta razón y en base a los trabajos previos^[58], el carbón negro fue seleccionado como el material más representativo para el hollín.

El estudio fue hecho con los óxidos mixtos basados en hidrotalcitas con 10 y 15% de cobalto. En los experimentos las muestras fueron mezcladas con el carbón negro y la temperatura de las muestras se aumentó en 5°C por minuto desde temperatura ambiente hasta 800°C en presencia de aire, determinando la temperatura en la cual el hollín comenzó a quemarse.

Las muestras con 10 Co-(Mg/Al) y 15 Co-(Mg/Al) catalizaron la oxidación del hollín. La ignición del hollín para la muestra con 10%Co comenzó 100°C por debajo de la temperatura del blanco (tabla 5.9), mientras que el catalizador con contenido más alto de cobalto fue más activo. Estos resultados concuerdan con los obtenidos previamente en la oxidación del propano (tabla 5.8), ya que en ambos casos se trató de una reacción de oxidación, pero esta reacción requirió una mayor temperatura de activación.

Tabla 5.9. Actividad de oxidación del hollín de los catalizadores con Co.

Muestra	Temperatura de ignición (°C)
Referencia (Carbon negro)	600
10-Co-Ht	510
15-Co-Ht	485

5.1.4. COMPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES 15%Co-(Mg/Al), 1%V-15%Co-(Mg/Al) y 1%Ru-15%Co-(Mg/Al) CON UN CATALIZADOR DE REFERENCIA (1%Pt-19%Ba/ γ -Al₂O₃)

Comparando los catalizadores 15%Co-(Mg/Al), 1%V-15%Co-(Mg/Al) y 1%Ru-15%Co-(Mg/Al) con un catalizador de referencia (1%Pt, 19%Ba/ γ -Al₂O₃), se observó que la conversión catalítica a 300°C para los catalizadores promovidos con V, Ru y el catalizador de referencia es cercana al 100% durante los siete ciclos sucesivos *lean/rich*. No se observó desactivación de los catalizadores (Figura 5.24). Pareciera que las muestras con V y Ru en su formulación son más eficientes reduciendo los NO_x en condiciones *rich* que el catalizador de referencia 1%Pt, 19%Ba/ γ -Al₂O₃ ya que en ellos no se observa la desorción/reducción de los NO_x.

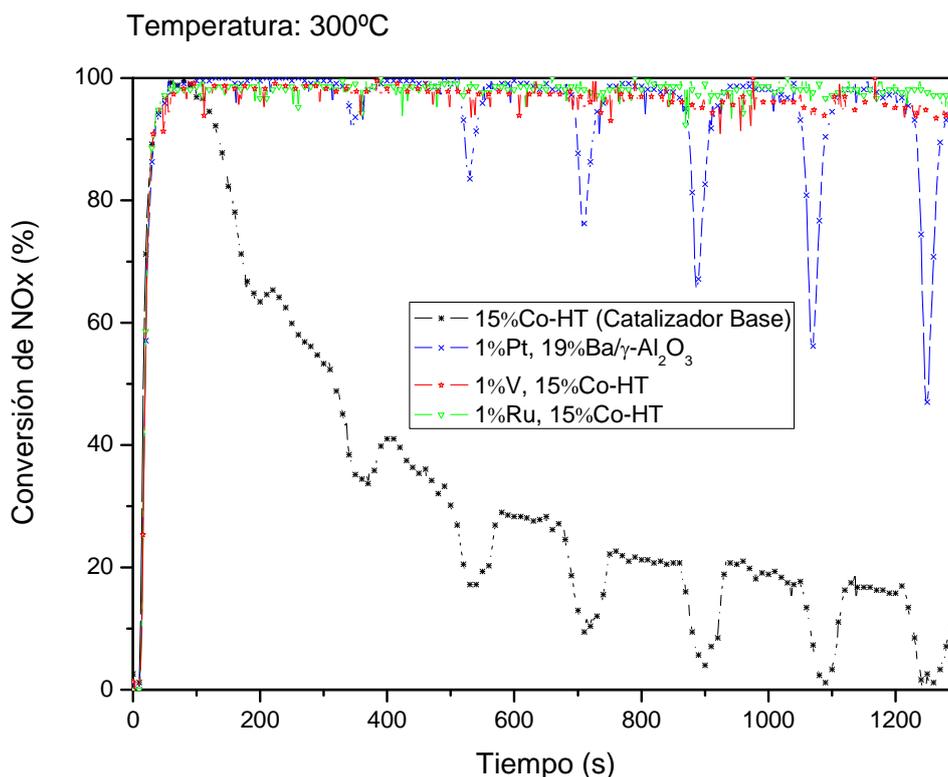


Figura 5.24. Comparación de los catalizadores base y aquellos con mayor rendimiento catalítico contra el catalizador de referencia 1%Pt, 19%Ba/ γ -Al₂O₃ en la reducción de NO a 300°C, durante siete ciclos consecutivos *lean/rich*. La composición del gas durante las condiciones *lean* es: NO: 300 ppm, C₃H₈: 900 ppm O₂: 8% (v/v), balance: N₂, tiempo: 120 s; y para la condición *rich* el flujo de oxígeno fue interrumpido con duración de 60s. Flujo total = 650 ml/min.

Mientras que en los ciclos transitorios largos (Figura 5.25), el catalizador 1%Pt,19%Ba/ γ -Al₂O₃ presentó alta actividad al inicio de cada periodo *lean* y posteriormente los NOx adsorbidos saturaron el catalizador, el período *rich* fue suficiente para que se regenerara el catalizador. Para los catalizadores con V y Ru durante todo el desarrollo de la reacción no se observó desactivación importante de los catalizadores. Tal como se mencionó en el apartado 5.4.6., para la muestra con vanadio comenzó una ligera desactivación a partir del segundo ciclo en condiciones *lean*, que no se recupera con períodos *rich* posteriores.

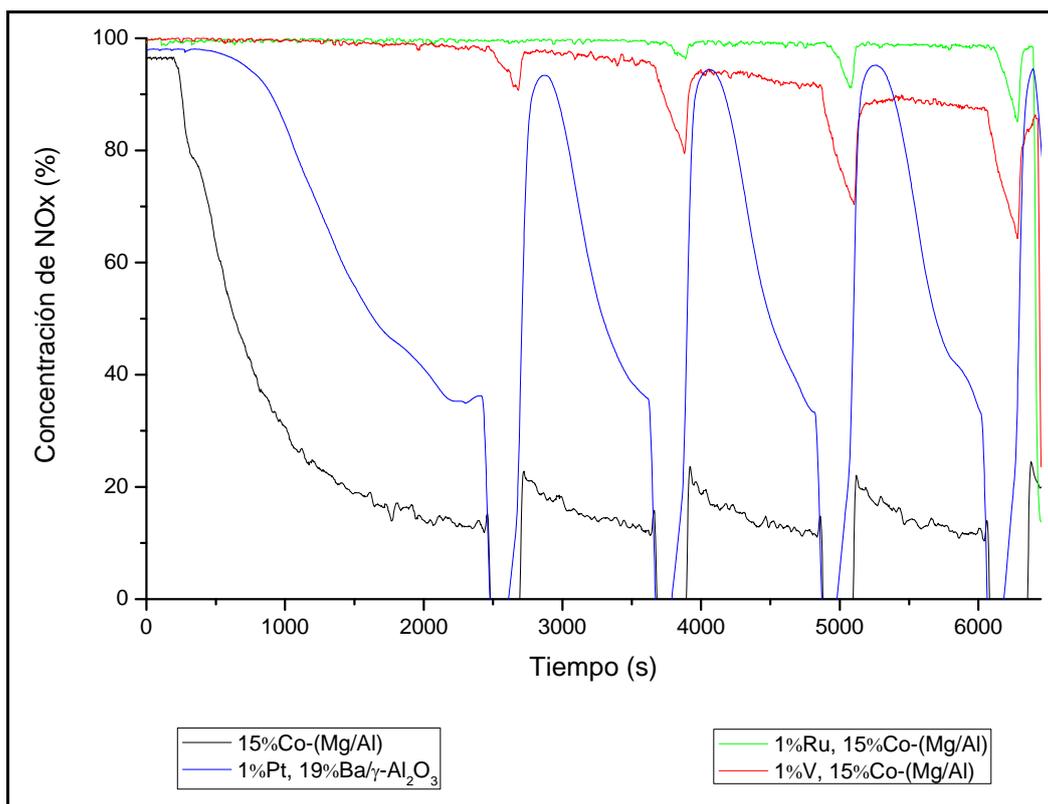


Figura 5.25. Comparación de los catalizadores base y aquellos con mayor rendimiento catalítico contra el catalizador de referencia 1%Pt, 19%Ba/ γ -Al₂O₃ en la reducción de NO a 300°C, durante cuatro ciclos transitorios largos *lean/rich*. La composición del gas durante las condiciones *lean* es: NO: 300 ppm, C₃H₈: 900 ppm O₂: 8% (v/v), balance: N₂, tiempo: 40 min (1° período *lean*), 16 min (2°-4° períodos *lean*) y para la condición *rich* el flujo de oxígeno fue interrumpido, tiempo: 4 min. Flujo total = 650 ml/min.

5.1.5. CONCLUSIONES

1. Los catalizadores estudiados presentaron áreas superficiales superiores a 120 m²/g, excepto las muestras de V y Ru cuyas áreas estaban en el orden de los 50 - 90 m²/g, probablemente debido al método de síntesis utilizado en su preparación.
2. En los patrones de DRX de los catalizadores sintetizados con cobalto en su estructura no se observan picos asignados al óxido del metal de transición, aún en aquellos con un alto contenido de cobalto, indicando una buena dispersión del metal de transición en la matriz del sólido. En estas muestras, el cobalto parece estar presente mayoritariamente como Co²⁺ tetraédrico, aunque también se observa por UV la presencia de Co³⁺.

3. Los análisis ATG mostraron un proceso de pérdida de peso gradual desde aproximadamente 20°C hasta 600°C, con dos efectos endotérmicos, uno por debajo de 250°C y otro por debajo de 450°C, respectivamente. Para todas las muestras de hidrotalcita, el primer efecto endotérmico, entre 200°C y 250°C (14.49-20.04% p/p), involucra pérdida de agua interlaminar; el segundo efecto endotérmico, entre 400°C y 425°C (27.80-33.41% p/p), corresponde a la deshidroxilación y la descomposición de CO_3^{2-} en las láminas tipo brucita.
4. La adición de ciertos metales como Pd, (Pd+Pt), W, Ru y Sn, no modificó los patrones de DRX de las muestras, indicando una buena dispersión del metal a impregnar. Cuando se adicionaron otros metales como V, Rh, Ce y Ru aumentaron las fases presentes en los patrones de difracción. Esto es debido a que en la preparación del catalizador, en algunos casos como cuando se añadió V, Rh o Ru, se usó NaOH como solvente del precursor del metal a impregnar o a que éste no se encontraba disperso en el soporte y probablemente su presencia estaba en la forma de aglomerados.
5. Antes de la calcinación, todas las muestras presentaban un difractograma típico de una hidrotalcita. Con la calcinación a 650°C, se observó formación de óxido de magnesio poco cristalino con picos desplazados a ángulos más altos respecto a un óxido de magnesio puro. Esto fue debido a la incorporación de aluminio y cobalto en la red del MgO, originando la formación de un óxido mixto.
6. Al modificar la formulación del catalizador 15%Co-(Mg/Al) con V y Ru, disminuyó la acidez total del catalizador siendo más afectada la acidez del catalizador que contiene vanadio.
7. Los resultados de TPD-NO en las muestras con V y Ru indican la generación de sitios de adsorción de NO muy fuertes, en consecuencia se necesitan temperaturas muy altas (~ 700°C) para desorber los NOx adsorbidos.
8. La adición de iones Na, V y Ru modificó las propiedades de los sitios básicos existentes en el soporte 15%Co-HT dando lugar a la creación de nuevos sitios básicos fuertes.
9. En los análisis de TPR-H₂ de la muestra con Ru se observó desplazamiento de los picos de reducción a temperaturas más bajas, lo que indica una mayor actividad redox de este material. Sin embargo para el catalizador con vanadio este comportamiento no fue tan evidente.

10. Con la impregnación del catalizador 15%Co-(Mg/Al) con V y Ru, la morfología de estos materiales se modificó notablemente, observándose grandes agregados de formas heterogéneas con tamaños cercanos a los 400 μm ., algunos de ellos recubiertos posiblemente por óxidos lo que condujo a una disminución en sus áreas superficiales.
 11. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que los catalizadores derivados de las hidrotalcitas con sólo cobalto son materiales activos en la eliminación de los NO_x a baja temperatura en los motores a diesel o a gasolina *lean-burn*, obteniéndose los mejores resultados con los catalizadores con un 10 y 15%Co.
 12. La adición de metales nobles y/u otros metales tales como Sn, W, Ce, V y Rh al catalizador 15%Co-(Mg/Al) aumentó su actividad, siendo especialmente destacable los resultados obtenidos con los catalizadores con Ru y V que dieron próximas al 100% de conversión a distintas temperaturas y en sucesivos ciclos *lean/rich*.
 13. Los catalizadores 1%V-15%Co-(Mg/Al) y 1%Ru-15%Co-(Mg/Al) mostraron alta estabilidad al envenenamiento con azufre y agua en los primeros tiempos de reacción. Sin embargo, se observó ligera desactivación con ciclos posteriores *lean/rich* que fue restablecida con la regeneración en H₂ a 450°C. En cualquier caso, se obtuvieron conversiones próximas al 40% en presencia de agua y SO₂, lo que indicaría una posible utilización comercial de los mismos.
 14. La adición de metales a la hidrotalcita con 15%Co, tales como V, Ru, Pd, Pt, V, Ce, o Rh favoreció la actividad oxidativa del catalizador, lo que permitiría la eliminación simultánea de NO_x, COVs y hollín.
-

5.2. RESULTADOS - REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NO_x EN EL REGENERADOR DE UNA UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (*Fluid Catalytic Cracking Unit, FCCU*)

En este trabajo se plantea la optimización de un catalizador de eliminación de NO_x en un regenerador de una unidad de FCC. La idea fundamental se basa en el diseño de un sistema catalítico que permita trabajar en las condiciones del regenerador de FCC, en presencia de otros gases presentes (O₂, N₂, CO, CO₂, H₂O y SO_x) y que no afecte la actividad y selectividad de los catalizadores de craqueo. Los catalizadores fueron probados a 650 y 750°C con una mezcla de gases que contiene 900 ppm de NO, 846 ppm de C₃H₈, cantidades variables de oxígeno y nitrógeno como gas de balance. La activación fue en nitrógeno a 550°C para las pruebas iniciales, posteriormente se utilizó H₂ como gas activante ya que se encontraba mayor actividad en los catalizadores.

En este estudio se analizó el comportamiento catalítico de la γ -Al₂O₃ impregnada con una solución acuosa de sales de cerio y aluminio usando el método de citrato ^[59]. También se determinó qué parámetros afectan la actividad catalítica en la reacción de reducción de NO con propano al añadir al soporte preparado otros metales tales como Sn, Zr, Pr, In, V, Fe o Cu. Finalmente, se evaluó la incorporación y el método empleado de la adición de un tercer metal tal como Co, Au, Mn, Zn, Fe, In, V, Sn o Ga al sistema.

5.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

5.2.1.1. Análisis Textural

Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores estudiados aparecen en las Tablas 5.10. y 5.11 (Anexo D). La alta área superficial (~350 m²/g) de la alúmina no dopada calcinada a 700°C concuerda con las reportadas en varios trabajos ^[60,61]. La adición de metales en la alúmina progresivamente aumenta el diámetro de poro promedio con la correspondiente disminución de las áreas superficiales.

Tabla 5.10. Composición química de los catalizadores probados.

Catalizador	B ₁		A ₁		A ₂	
	Ce (%)	Al (%)*	Me ₁ (%)	Al (%)*	Me ₂ (%)	Al (%)*
CeAlO/γ-Al ₂ O ₃ (B ₁)	3.61	0.09	---	---	---	---
Adición de un segundo metal al soporte CeAlO/γ-Al₂O₃ (Base1) Me₁/Ce ~ 4						
CuAlO/CeAlO/γ-Al ₂ O ₃ (B ₂)	3.61	0.09	6.78	0.46	---	---
ZrAlO/B ₁	“	“	9.00	“	“	“
PrAlO/ B ₁	“	“	14.50	“	“	“
InAlO/ B ₁	“	“	12.00	“	“	“
VAlO/ B ₁	“	“	5.00	“	“	“
FeAlO/ B ₁	“	“	6.00	“	“	“
SnAlO/ B ₁	“	“	11.00	“	“	“
Catalizadores con diferente contenido de cobre; Me₁ (%)						
1.75%Cu- B ₂	3.61	0.09	1.75	0.46	---	---
11.75%Cu- B ₂	“	“	11.80	“	“	“
Adición de un tercer metal al soporte CuAlO/CeAlO/γ-Al₂O₃ (Base2)(impregnación en tres pasos), Me₂/Cu ~ 1						
FeAlO/ B ₂	3.61	0.09	6.78	0.46	6.00	0.46
InAlO/ B ₂	“	“	“	“	12.00	“
VAlO/ B ₂	“	“	“	“	5.00	“
CoAlO/ B ₂	“	“	“	“	5.50	“
AuAlO/ B ₂	“	“	“	“	20.00	“
MnAlO/ B ₂	“	“	“	“	5.75	“
GaAlO/ B ₂	“	“	“	“	7.50	“
ZnAlO/ B ₂	“	“	“	“	6.80	“
SnAlO/ B ₂	“	“	“	“	11.00	“
Variando el método de preparación:						
Catalizadores preparados por impregnación en un sólo paso: Me₂-Cu-Ce-Al/γ-Al₂O₃						
ZrCuCeAlO/γ-Al ₂ O ₃	3.61	---	6.78	---	9.00	0.46
PrCuCeAlO/γ-Al ₂ O ₃	“	“	“	“	14.50	“
InCuCeAlO/γ-Al ₂ O ₃	“	“	“	“	12.00	“
VCuCeAlO/γ-Al ₂ O ₃	“	“	“	“	5.00	“
SnCuCeAlO/γ-Al ₂ O ₃	“	“	“	“	11.00	“
Catalizadores preparados por impregnación en dos pasos: Me(2)-Cu-Al/Base1						
FeCuAlO/ B ₂	3.61	0.09	6.78	0.46	6.00	---
VCuAlO/ B ₂	“	“	“	“	5.00	“

% Ce, Al, Me₁, Me₂: porcentajes teóricos, %p/p. * Este aluminio se refiere al utilizado para la impregnación.

Relaciones molares: Al/Ce ~ 0.13; C₆H₈O₇/total iones metálicos ~ 0.6; Me₁/Ce ~ 4; Me₂/Cu ~ 1

Tabla 5.11. Área superficial y fases obtenidas por DRX de las muestras estudiadas.

Catalizador	BET (m ² /g)	Fases Presentes	
		A.R	D.R.
CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃ (B ₁)	120.11 ^{AR} 113.11 ^{DR}	Al ₂ O ₃ , CeO ₂	Al ₂ O ₃ , CeO ₂
Adición de un segundo metal al soporte Ce-Al/γ-Al₂O₃ (Base I)			
CuAlO/CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃ (B ₂)	120.80 ^{AR} 91.44 ^{DR}	Al ₂ O ₃ , CeO ₂	Al ₂ O ₃ , CeO ₂
ZrAlO/ B ₁	113.68	Al ₂ O ₃ , CeO ₂	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CeO ₂
PrAlO/ B ₁	90.60	Al ₂ O ₃ , CeO ₂	Al ₂ O ₃ , CeO ₂
InAlO/ B ₁	91.79	Al ₂ O ₃ , CeO ₂	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , In ₂ O ₃
VAIO/ B ₁	70.62	Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , CeO ₂ , CeVO ₄	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , CeVO ₄
FeAlO/ B ₁	108.32	Al ₂ O ₃ , CeO ₂	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , Fe ₂ O ₃
SnAlO/ B ₁	99.04	Al ₂ O ₃ , CeO ₂	Al ₂ O ₃ , CeO ₂
Catalizadores con diferente contenido de cobre			
1.75%Cu- B ₂	113.94	Al ₂ O ₃ , CeO ₂	Al ₂ O ₃ , CeO ₂
11.75%Cu- B ₂	88.07	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , CuO	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , CuO
Adición de un tercer metal al soporte Ce-Al/γ-Al₂O₃ (Base I) (impregnación en tres pasos)			
FeAlO/ B ₂	73.53	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CeO ₂	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CeO ₂
InAlO/ B ₂	85.05	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , In ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , In ₂ O ₃
VAIO/ B ₂	41.43	Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , CeO ₂ , CeVO ₄	Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , CeO ₂ , CuVO ₃ , CeVO ₄
CoAlO/ B ₂	95.38	Al ₂ O ₃ , espinela Co-Cu	Al ₂ O ₃ , espinela Co-Cu
AuAlO/ B ₂	62.45	Al ₂ O ₃ , CeO ₂	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , Au
MnAlO/ B ₂	96.27	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , CeO ₂
GaAlO/ B ₂	100.56	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , CeO ₂
ZnAlO/ B ₂	94.08	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , CeO ₂
SnAlO/ B ₂	97.10 ^{AR} 76.16 ^{DR}	Al ₂ O ₃ , SnO ₂	Al ₂ O ₃ , SnO ₂ , CeO ₂
Variando el método de preparación:			
Catalizadores preparados por impregnación en un sólo paso: Me(3)-Cu-Ce-Al/γ-Al₂O₃			
ZrCuCeAlO/ γ -Al ₂ O ₃	85.24	CeO ₂ , CuO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	CeO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
PrCuCeAlO/ γ -Al ₂ O ₃	69.17	Al ₂ O ₃ , CeO ₂	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , PrAlO ₃
InCuCeAlO/ γ -Al ₂ O ₃	71.26	Al ₂ O ₃ , CeO ₂	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , In ₂ O ₃
VCuCeAlO/ γ -Al ₂ O ₃	5.00	Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , CeO ₂	Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , CeO ₂ , CeVO ₄
SnCuCeAlO/ γ -Al ₂ O ₃	72.3	Al ₂ O ₃ , SnO ₂ , CeO ₂ , Ce ₅ Sn ₃	Al ₂ O ₃ , SnO ₂ , CeO ₂ , Ce ₅ Sn ₃
Catalizadores preparados por impregnación en dos pasos: Me(3)-Cu-Al/Base I			
FeCuAlO/ B ₁	95.21	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , Fe ₂ O ₃
VCuAlO/ B ₁	86.62	Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , CeO ₂ , CuVO ₃
Catalizador de referencia			
CeO ₂ precipitado	14.07	---	---

A.R.: Antes de reacción; D.R.: Después de reacción.

Como puede observarse, las áreas superficiales de los catalizadores empleados, (excepto para algunos casos en los cuales se impregna vanadio), están entre 60 y 120 m²/g, observándose que al aumentar el número de impregnaciones del catalizador base, CeAlO/ γ -Al₂O₃ (de ahora en adelante *Base I*), hay una disminución en sus áreas, lo que posiblemente se deba a que se esté llevando a cabo un proceso de sinterización de los óxidos metálicos por el proceso de calcinación al cual son sometidos antes de la reacción o bien a la formación de aglomerados en los catalizadores. No obstante, la

muestra VCuCeAlO/ γ -Al₂O₃ tiene el área superficial más baja, 5 m²/g, esto posiblemente sea debido al taponamiento de los poros de la alúmina por formación de aglomerados de los metales impregnados.

En cuanto a las áreas superficiales del soporte *Basel* antes y después de reacción, se observó una pérdida de área superficial cercana al 10%, mientras que para algunos catalizadores con mayor número de impregnaciones o más metales impregnados la disminución fue más crítica (entre 20-30%).

La figura 5.26 presenta las isotermas de fisisorción para las muestras CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ y CeAlO/ γ -Al₂O₃. Las isotermas de fisisorción de N₂ son casi similares en todas las muestras, correspondientes al tipo IV ^[1] y con lazos de histéresis adsorción/desorción del tipo H1 para la muestra CeAlO/ γ -Al₂O₃ y del tipo H3 para el catalizador CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ ^[2]. Ambas isotermas corresponden a sólidos mesoporosos de acuerdo a la clasificación IUPAC. Además el lazo de histéresis angosto H1 está relacionado con poros en forma de empaquetamiento de esferas mientras que en el H3 junto con los poros antes mencionados existen otros en forma de rendijas ^[1]. Se ha observado que la mayoría de las muestras tienen volúmenes de poro cercanos a 1 cm³/g, con distribuciones unimodales de tamaño de poro (derivada de la rama de desorción de la isoterma utilizando el método BJH) con un pico máximo entre 4 y 6 nm.

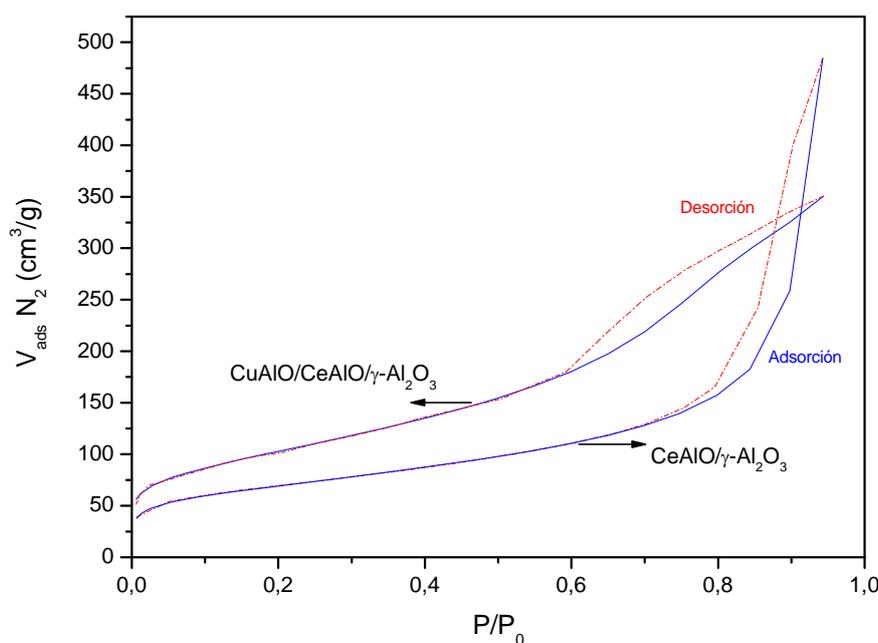


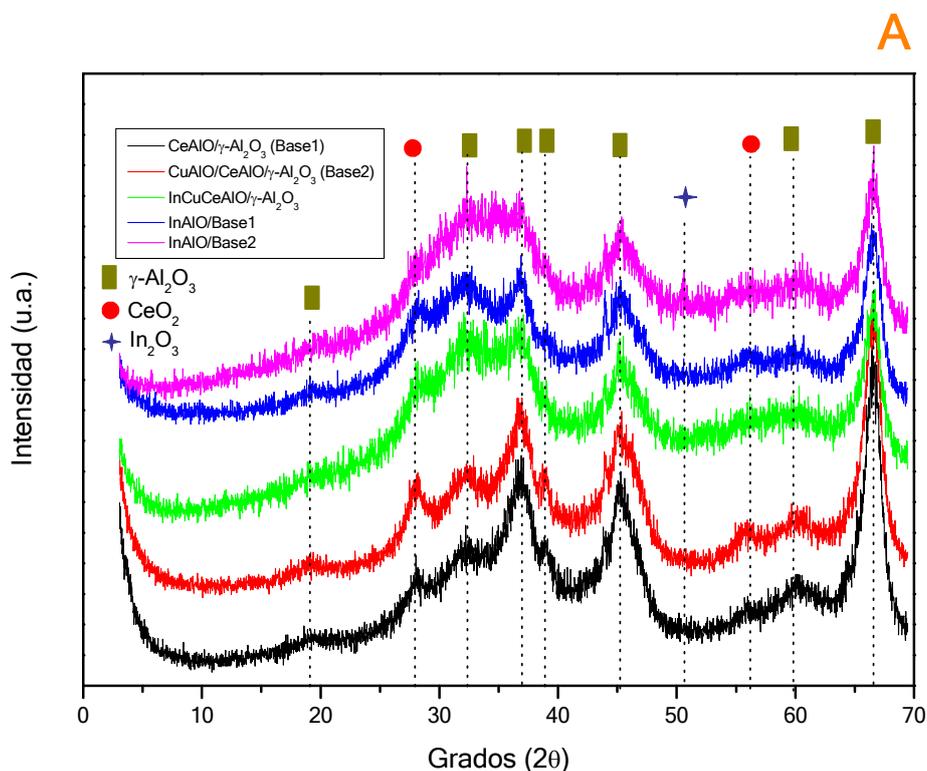
Figura 5.26. Isotermas de fisisorción de N₂ para las muestras CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ y CeAlO/ γ -Al₂O₃ calcinadas.

5.2.1.2. Análisis Estructural

Los patrones de DRX de los catalizadores CeAlO/ γ -Al₂O₃ calcinados a 680 °C y CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ calcinados a 580°C (figura 5.27) presentan picos de difracción característicos correspondientes a las fases CeO₂ y γ -Al₂O₃ [62,63]. Los picos de difracción a $2\theta = 28.5, 33.3, 47.5$ y 56.4 corresponden al CeO₂ con estructura fluorita y el resto a Al₂O₃. Los picos de CeO₂ de los distintos catalizadores son picos poco definidos con baja intensidad y una anchura media elevada. Esto indica que el cerio se encuentra bien disperso sobre la superficie de los soportes.

Se encontraron patrones de difracción similares para las muestras restantes, sin embargo en algunos casos, dependiendo del método de preparación del catalizador, se observa un aumento en el tamaño de los cristales del CeO₂ así como también picos característicos de los óxidos de los distintos metales impregnados. Por ejemplo, se observa en la figura 5.27 la formación de una nueva fase de In₂O₃, lo que sugiere que estos metales efectivamente se están sinterizando y formando aglomerados.

De aquí, que estas nuevas fases favorecen la disminución del área superficial de los catalizadores sintetizados: InAlO/Base1 (91.79 m²/g) > InAlO/Base2 (85.05 m²/g) > InCuCeAlO/ γ -Al₂O₃ (71.26 m²/g).



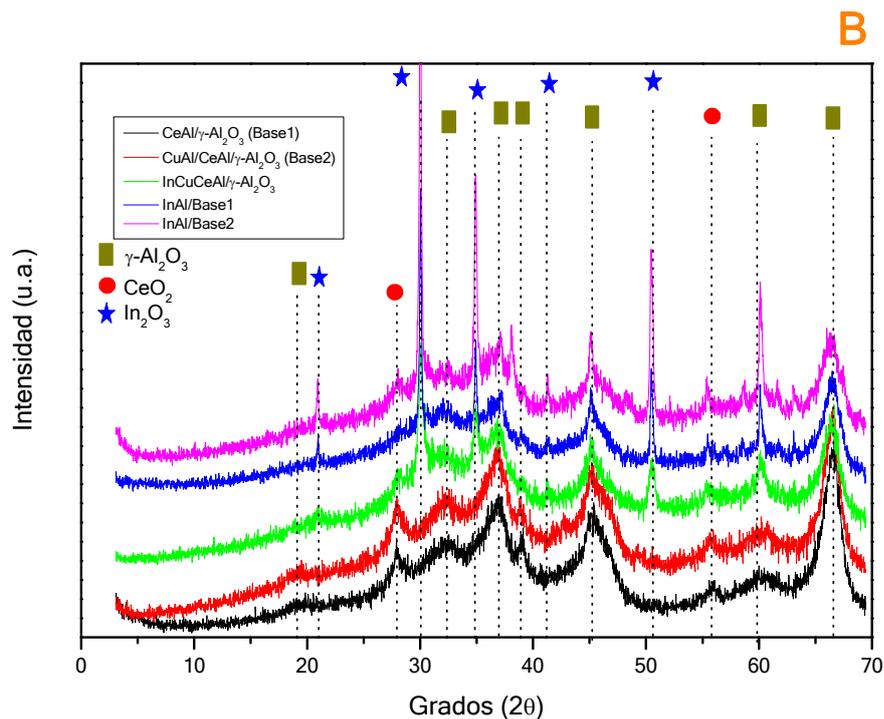


Figura 5.27. Patrones de difracción de varios catalizadores estudiados. (A) antes de reacción y, (B) después de reacción.

Tras la reacción a 750°C, se observan picos de difracción más definidos, con la aparición de las fases correspondientes a los óxidos de los metales que han sido previamente impregnados. Es posible que estas nuevas fases contribuyan con la disminución del área superficial encontrada en las muestras después de reacción.

5.2.1.3. Termodesorción Programada de Amoníaco

La termodesorción programada de amoníaco se utiliza para determinar la acidez total de los sólidos así como también la fuerza ácida. De esta manera los catalizadores calcinados en aire a 580 (sólidos impregnados en un paso) y 680°C (para el resto de las muestras) fueron pretratadas en aire (30 ml/min) hasta 550°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, manteniendo el catalizador a esta temperatura por 1 h. Posteriormente a esta misma temperatura se hace pasar H₂ (30 ml/min) por 30 min, finalmente se lleva a temperatura ambiente para la adsorción de NH₃ (30 ml/min) por 15 min. Una vez que se elimina el NH₃ en exceso se procede a elevar la temperatura desde

temperatura ambiente hasta 750°C a 10°C/min. La deconvolución de los picos se llevó a cabo utilizando el programa de computación ORIGIN 7.0 (Anexo E).

La figura 5.28 muestra los perfiles de TDP-NH₃ para las muestras seleccionadas.

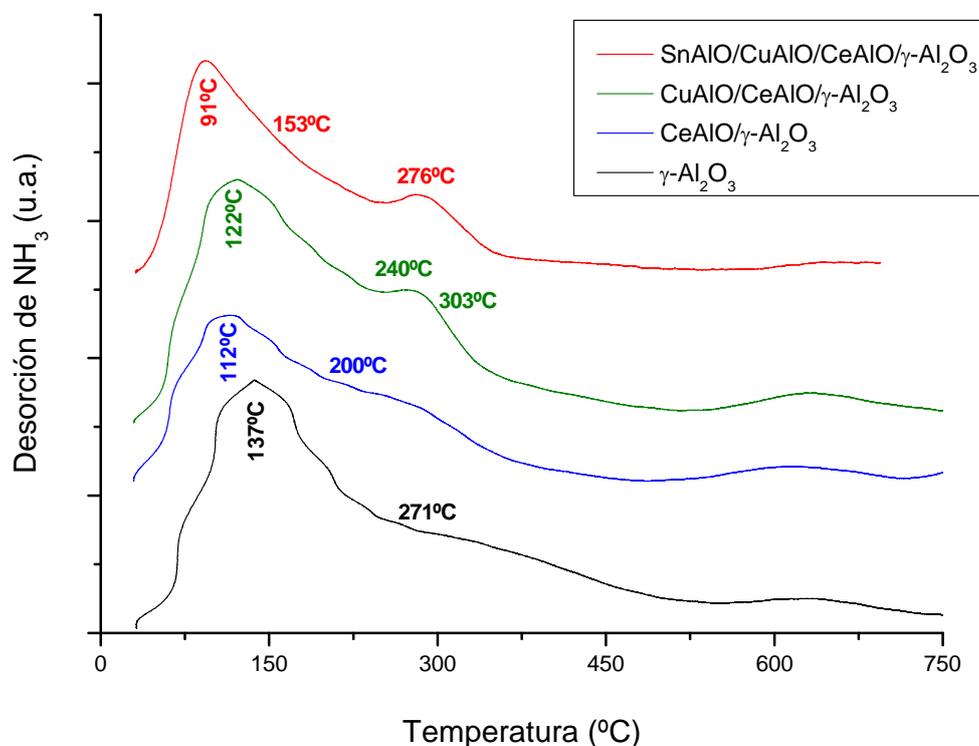


Figure 5.28. Perfiles de termodesorción programada de amoníaco (TDP-NH₃) para las muestras estudiadas.

La γ -Al₂O₃ presenta los sitios ácidos distribuidos en dos regiones de temperatura con los máximos de cada pico centrados a aproximadamente 136.5°C y 270.5°C, correspondientes a sitios ácidos moderados o con acidez intermedia y con acidez fuerte, respectivamente. La muestra CeAlO/ γ -Al₂O₃ presenta dos máximos centrados a 111.6 y 199.8°C asociados a sitios ácidos débiles y con acidez moderada, respectivamente. Para las demás muestras escogidas el perfil de desorción es muy similar, salvo que existen diferencias en la cantidad relativa de cada tipo de sitio ácido. Djinojic *et al.*^[64,65] obtuvieron resultados similares. Se observa que la acidez total aumenta en el siguiente orden: SnAlO/CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ > CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ > CeAlO/ γ -Al₂O₃ > γ -Al₂O₃.

La Tabla 5.12 presenta los resultados de la acidez total así como también la cantidad de cada sitio ácido, calculada por deconvolución gaussiana de picos utilizando el programa de computación Origin.

Tabla 5.12. Acidez determinada por TDP-NH₃ para las muestras probadas en la eliminación de NO_x en el regenerador de FCC.

Muestra	Densidad de sitios ácidos (meq/g)			
	Total	S _d	S _m	S _f
γ-Al ₂ O ₃	1.0393	---	0.5571 (53.6%) T _{des.} = 136.5°C	0.4822 (46.4%) T _{des.} = 270.5°C
CeAlO/γ-Al ₂ O ₃	1.3245	0.3656 (27.6%) T _{des.} = 111.6°C	0.9589 (72.4%) T _{des.} = 199.8°C	---
CuAlO/CeAlO/γ-Al ₂ O ₃	1.3326	0.6996 (52.5%) T _{des.} = 121.7°C	0.4584 (34.4%) T _{des.} = 240.2°C	0.1746 (13.1%) T _{des.} = 303.0°C
SnAlO/CuAlO/CeAlO/γ-Al ₂ O ₃	1.3480	0.3977 (29.5%) T _{des.} = 91.3°C	0.6349 (47.1%) T _{des.} = 152.7°C	0.3154 (23.4%) T _{des.} = 276.1°C

S_d: sitios débiles T_{máx.}: (25-130°C); S_m: sitios moderados T_{máx.}: (130-250°C); S_f: sitios fuertes T_{máx.}: (250-500°C); T_{des.}: Temperatura máxima de desorción de NH₃.

5.2.1.4. Termoreducción Programada (TRP-H₂)

Para realizar estos experimentos los catalizadores se pretrataron con aire a 550 °C durante 1 h, posteriormente se llevó a temperatura ambiente y se hizo pasar una mezcla H₂/Ar (30 ml/min). Una vez estabilizado el sistema se lleva a cabo la reducción desde 25 hasta 800°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El consumo de H₂ es detectado por un TCD.

Los perfiles de termoreducción programada (TRP-H₂) de los catalizadores seleccionados se indican en la figura 5.29. La Tabla 5.13 presenta los resultados de la temperatura máxima de reducción para cada pico calculada por deconvolución gaussiana de picos, utilizando el programa de computación Origin (Anexo E). Un perfil de TRP de un óxido complejo puede suministrar información de las propiedades redox, estados de valencia e iones metálicos en el seno del catalizador y en la superficie y la naturaleza de las interacciones metal-soporte.

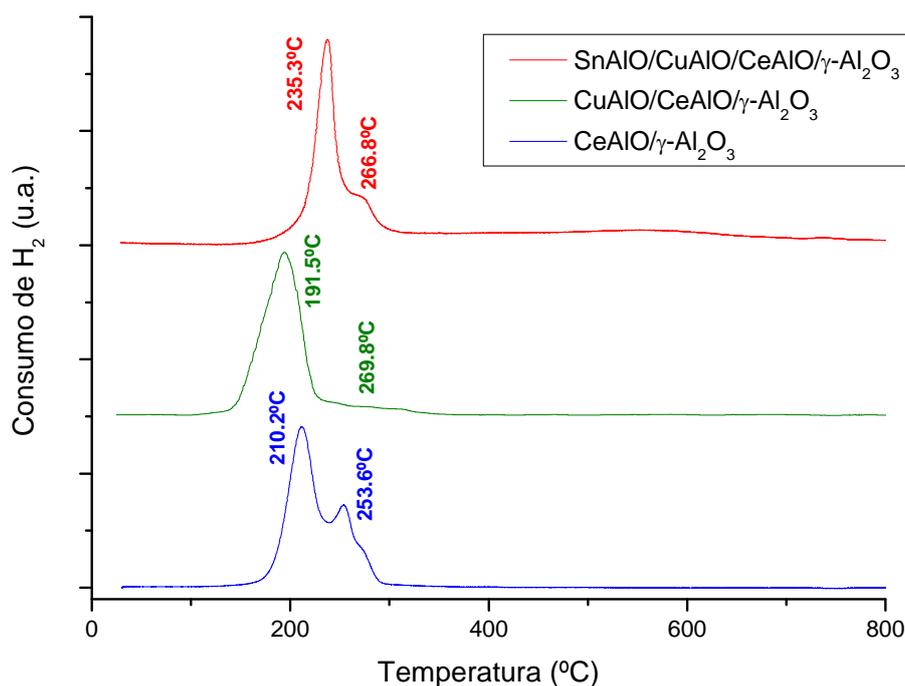


Figura 5.29. Perfiles de termoreducción programada de hidrógeno (TRP-H₂) para las muestras estudiadas.

El TRP de la γ -Al₂O₃ no presentó ningún pico de reducción (no se muestra en la figura). De acuerdo a la bibliografía el perfil de TRP para el CeO₂ comúnmente muestra una reducción a baja temperatura con pico amplio con un máximo a 500°C y un pico de consumo de hidrógeno importante a alta temperatura con un máximo a 800°C [62-69], correspondiente a la reducción de los iones Ce⁴⁺ superficiales seguida por la reducción de los iones de Ce⁴⁺ en el seno del catalizador. Para la muestra CeAlO/γ-Al₂O₃ donde el cerio está altamente disperso, el perfil de reducción presenta dos picos a 210.2 y 253.6°C (Tabla 5.13). La adición de Al con CeO₂ conduce a un aumento en el consumo de H₂ a baja temperatura, sugiriendo que el número de CeO₂ reducibles en la superficie aumenta [70]. Estos resultados sugieren que la deposición del cerio junto con aluminio podría debilitar la interacción del Ce con el soporte, favoreciendo su reducción a temperaturas más bajas.

La reducción del CuO se encuentra bien documentada, encontrándose un máximo a 250°C. Trabajos previos realizados con catalizadores CuO/CeO₂ reportaron una reducción del cobre en dos pasos, observándose un primer pico asociado a CuO finamente disperso, que interactuaba fuertemente con el cerio (130-175°C) y un segundo

pico entre 180-200°C correspondiente a partículas más grandes de CuO que se encontraban débilmente asociadas con cerio [72-74]. En el caso del catalizador CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃, se encuentra un pico de reducción a 191.5 y un hombro a 269.8°C. Estos resultados sugieren que existe un solapamiento de picos, donde el primer pico estaría asignado a la reducción de Ce⁴⁺ superficial y/o eliminación de oxígenos superficiales junto con la reducción del Cu²⁺ a Cu⁺ mientras que el segundo pico correspondería a la reducción del Ce⁴⁺ en el seno del catalizador junto con la del Cu⁺ a Cu⁰.

Tabla 5.13. Temperaturas máximas (T_{máx.}) calculadas a partir de los perfiles de termoreducción para las muestras seleccionadas en la eliminación de NO_x en el regenerador de FCC.

Muestra	Picos de reducción, T _{máx.} (°C)	
CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃	210.2 (63.0%)	253.6 (37.0%)
CuAlO/CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃	191.5 (85.7%)	269.8 (14.3%)
SnAlO/CuAlO/CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃	235.3 (68.9%)	266.8 (31.1%)

Perfiles de reducción para el SnO₂ presentan un pico intenso centrado a 700°C asociado a la reducción del SnO₂ a Sn⁰ [19,20]. Para la muestra SnAlO/CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ el perfil de reducción presenta un pico principal a 235.3°C acompañado con un hombro a 266.8°C. Basado en los reportes anteriores, el primer pico estaría asignado a la reducción de CuO y CeO₂ superficiales mientras que el segundo pico correspondería a la reducción del cobre, cerio y estaño en el seno del catalizador [77]. La disminución de la temperatura de reducción en estos casos podría estar asociada a la existencia de un efecto sinérgico entre los óxidos, tal como lo sugiere Sasikala *et al.* [78]. También puede deberse al debilitamiento de la interacción metal-soporte con la adición del aluminio.

5.2.1.5. Termodesorción Programada de NO (TDP-NO)

Previo a los experimentos de TDP-NO los sólidos calcinados a 580 y 680°C preparados por co-impregnación y con impregnación sucesiva, respectivamente, son tratados en una corriente de aire desde temperatura ambiente hasta 550°C ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$),

permaneciendo en esta temperatura 60 min. Posteriormente se hace pasar un flujo de H_2 (30 ml/min) por 30 min. Finalmente, se enfría la muestra en He hasta temperatura ambiente y se satura por 15 min en una corriente de NO (30 ml/min). Luego, se hace pasar una corriente de He a la muestra para eliminar el exceso de NO. La desorción se llevó a cabo con una velocidad de calentamiento lineal ($\beta = 10^\circ C/min$) en un flujo de He (30 ml/min) desde temperatura ambiente hasta $550^\circ C$. La deconvolución de los picos se llevó a cabo utilizando el programa de computación ORIGIN 7.0 (Anexo E).

Los perfiles de desorción de NO para las muestras seleccionadas se muestran en la figura 5.30. Sobre la $\gamma-Al_2O_3$ se observan tres picos de desorción de NO, uno pequeño a $81^\circ C$ corresponde a NO débilmente adsorbido y uno fuerte a $455.8^\circ C$ con un hombro a $301^\circ C$, que podría ser NO adsorbido sobre los sitios Brønsted de la alúmina [79].

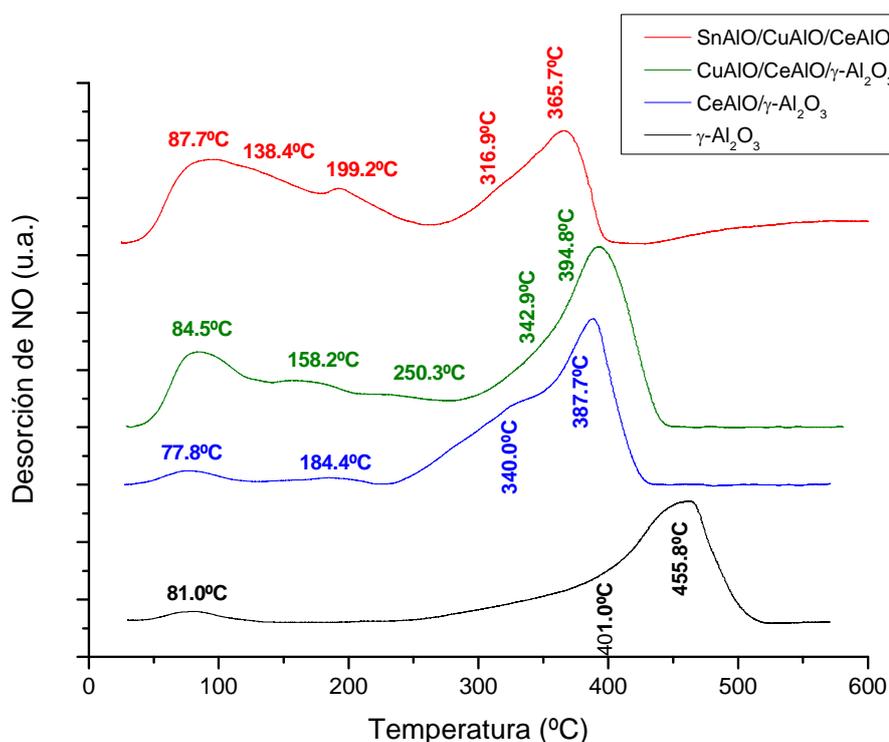


Figure 5.30. Perfiles de termodesorción programada de NO (TDP-NO) para las muestras estudiadas.

La adición de CeAlO a la $\gamma-Al_2O_3$ produce un desplazamiento de los máximos de desorción de NO sobre la $\gamma-Al_2O_3$, desplazándose los máximos a temperaturas más bajas (77.8 y $387.7^\circ C$) mientras se crean nuevos centros de adsorción a temperaturas intermedias, presentando máximos a 184.4 y $340^\circ C$, indicando con esto que el NO se

adsorbe más fuertemente en la alúmina que en el catalizador CeAlO/ γ -Al₂O₃. El primer pico a 77.8°C estaría asociado a NO físisorbido sobre el catalizador, los picos a 184.4 y 340°C probablemente se deban a la adsorción de NO sobre el óxido CeAlO, mientras que el pico ubicado a 387.7°C se atribuye a la adsorción del NO sobre la alúmina, debilitada esta adsorción por la interacción existente entre el CeAlO y el soporte.

Se obtuvieron perfiles de desorción de NO similares para los catalizadores CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ y SnAlO/CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ tal como puede observarse en la Figura 5.30 y en la Tabla 5.14. Se observa que el catalizador CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ presenta temperaturas de desorción de NO ligeramente superiores a la del catalizador CeAlO/ γ -Al₂O₃ mientras que el catalizador SnAlO/CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ los máximos de desorción son inferiores.

De esta manera se puede concluir que la actividad de descomposición de NO aumenta cuando se adiciona SnAlO al soporte. Además la presencia del pico de desorción de NO en la γ -Al₂O₃ indica que el soporte probablemente participa también en la formación de los sitios activos sobre la superficie, que son responsables de la adsorción del NO. Sin embargo en este estudio, bajo las condiciones de reacción probadas, la actividad de la alúmina fue despreciable. En general, los sitios catalíticamente activos en este tipo de sistemas están conformados por los iones metálicos de la fase activa depositada, la superficie del soporte así como también por las distintas interacciones entre ellos. Estos factores dependen de varios parámetros como son: la forma de preparar el catalizador, la temperatura de reacción, tiempo de reacción y concentración de oxígeno.

Tabla 5.14. Temperaturas máximas de desorción de NO para las muestras probadas en la eliminación de NO_x en el regenerador de FCC.

Muestra	Picos de desorción de NO, T _{máx.} (°C)				
γ -Al ₂ O ₃	81.0 (5.0%)	---	---	401.0 (50.1%)	455.8 (44.9%)
CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃	77.8 (4.0%)	---	184.4 (1.8%)	340.0 (58.9%)	387.7 (35.3%)
CuAlO/CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃	84.5 (12.7%)	158.2 (22.7%)	250.3 (7.0%)	342.9 (21.9%)	394.8 (35.7%)
SnAlO/CuAlO/CeAlO/ γ -Al ₂ O ₃	87.7 (26.3%)	138.4 (12.5%)	199.2 (20.9%)	316.9 (16.5%)	365.7 (23.8%)

5.2.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x EN UN REGENERADOR DE UNA UNIDAD DE FCC

5.2.2.1. Influencia de las condiciones de activación y de reacción en la actividad del soporte

Se llevaron a cabo una serie de ensayos previos sobre el soporte Ce-Al-O/ γ -Al₂O₃ con el fin de determinar las condiciones de reacción a las cuales sería activo el catalizador (Figura 5.31). En primer lugar, se estudió la actividad de este material. Para esto se cargó en el reactor 1 g de soporte, sobre el que se hizo pasar una corriente con 900 ppm de NO, 846 ppm de propano, cantidades variables de oxígeno y un flujo total de 650 cc/min. Los ensayos se hicieron a dos temperaturas 650 y 750°C y con dos métodos de activación de la muestra a 550°C por ½ h., con N₂ como gas de activación o con H₂ como gas activante.

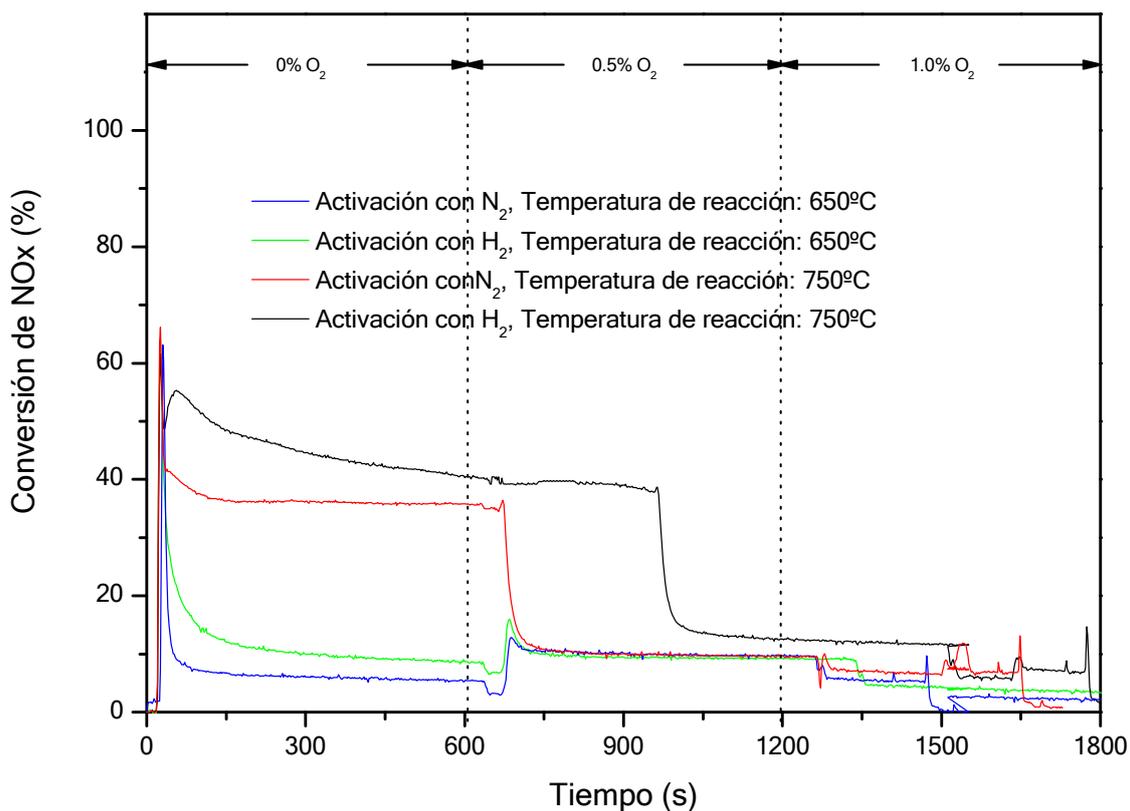


Figura 5.31. Reducción de NO con propano sobre el soporte CeAlO/ γ -Al₂O₃.

Condiciones de reacción: 900 ppm de NO, 846 ppm de C₃H₈, cantidades variables de oxígeno y balance nitrógeno. Flujo total: 650 cc/min.

Se observa que a 650°C en ausencia de oxígeno, hay muy baja actividad, independientemente del gas que se utilice para activar la muestra y sólo aumenta ligeramente la actividad al utilizar 0.5% de oxígeno en la alimentación, obteniendo un valor cercano al 10% de conversión. Al aumentar la temperatura de reacción a 750°C, mejora sustancialmente la actividad del catalizador, siendo mayor cuando la activación se realiza con hidrógeno. Esta conversión se mantiene durante 5 minutos en la muestra activada con H₂, hasta añadir un 0.5% de oxígeno en la alimentación, momento a partir del cual se desactiva hasta llegar a un valor cercano al encontrado para la reacción a 650°C. Estos resultados sugieren fuertemente que el oxígeno y NO compiten por la oxidación de propano. También indican que el óxido complejo Ce-Al soportado sobre γ -Al₂O₃ no es un material muy selectivo para la reducción de NO, siendo necesaria la adición de más sitios selectivos para mejorar la actividad del catalizador en presencia de oxígeno. Los sitios selectivos podrían ser óxidos complejos metal-Al con propiedades redox.

En cualquier caso el resultado indica que la activación más adecuada del catalizador es con H₂, lo cual es importante porque el catalizador vendrá del reactor de FCC donde tiene una atmósfera rica en hidrógeno.

5.2.2.2. Efecto de la adición de un metal al soporte

Con el propósito de mejorar la actividad catalítica del soporte en estudio, se investigó el efecto sobre la actividad/selectividad catalítica, a distintas concentraciones de oxígeno, de la adición de metales al catalizador *Base I* (CeAlO/ γ -Al₂O₃) (figura 5.32). Pevio a los experimentos, la muestra calcinada a 680°C se trata con una corriente de N₂ (50 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 550°C. Una vez alcanzada esta temperatura se le hace pasar H₂ (50 ml/min) por 30 min. Posteriormente se lleva la muestra a 750°C y se pasa una corriente compuesta por 900 ppm de NO, 846 ppm de C₃H₈, cantidades variables de oxígeno y balance nitrógeno, en un flujo total de 650 ml/min.

La adición del óxido mixto metal-Al al óxido complejo Ce-Al-O soportado sobre γ -Al₂O₃ no modifica de manera importante el área superficial BET del catalizador, pero sí modifica la actividad del catalizador. Como puede observarse en la Figura 5.31, en ausencia de oxígeno, la adición de Pr-Al-O, V-Al-O, Fe-Al-O, In-Al-O o Cu-Al-O aumenta la conversión al 100%. Para la muestra impregnada con Zr-Al-O, sólo se

observa un ligero incremento en la actividad del catalizador (conversión cercana al 60%). El caso menos favorable se notó cuando el soporte se impregnó con Sn-Al-O, obteniendo una conversión menor que con el catalizador *Base1*.

Por otro lado, al añadir un 0.5% de oxígeno en la alimentación, los catalizadores que contienen Sn, Zr y Pr se desactivan completamente en los primeros 2 minutos de reacción, mientras que para el soporte catalítico que contiene V, Fe e In se evidencia la pérdida progresiva de actividad a partir de los 5 min., aunque esta pérdida es menos brusca e incluso presenta actividad al añadir 1% de oxígeno. El resultado más interesante es el obtenido al añadir cobre en el soporte, ya que se obtienen conversiones del 100% en ausencia o a bajas (0.5%) concentraciones de O₂. En presencia de un 1% de O₂ en la alimentación, el catalizador es activo durante los primeros 5 minutos de reacción, momento en el cual se desactiva violentamente; esto sugiere que el catalizador se desactiva debido a la oxidación de los sitios activos reducidos.

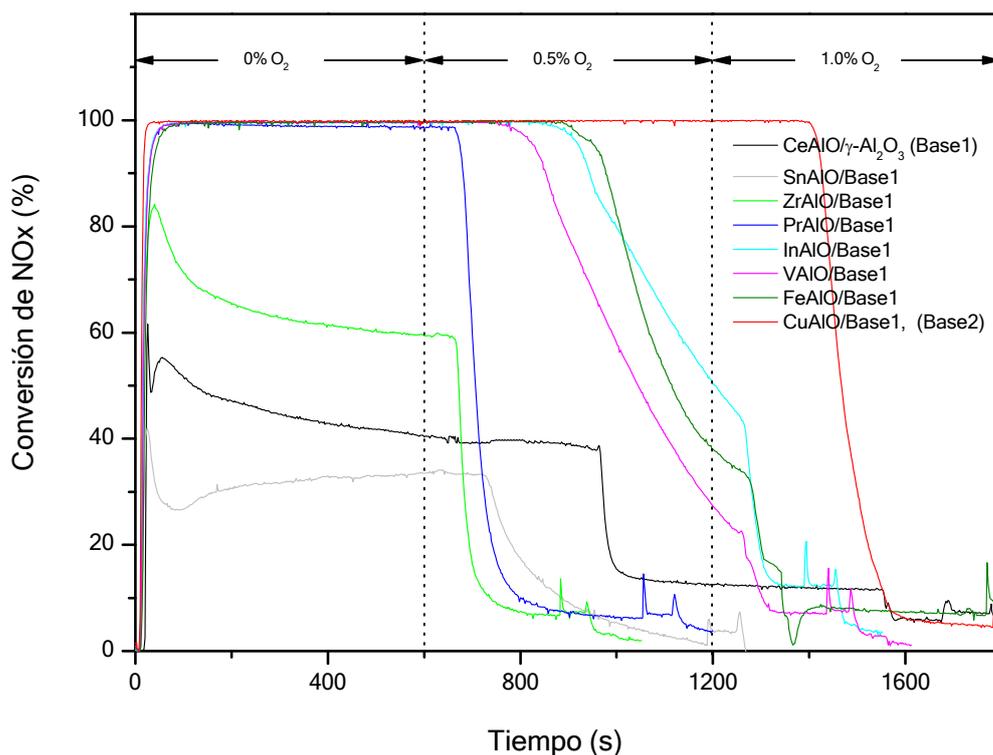


Figura 5.32. Reducción de NO con propano sobre distintos catalizadores estudiados.

Pretratamiento: N₂ (50 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 550°C, una vez alcanzada esta temperatura se pasa un flujo de H₂ (50 ml/min) por 30 min. Posteriormente se lleva la muestra a 750°C en una corriente de N₂. Luego se pasa una corriente compuesta por 900 ppm de NO, 846 ppm de C₃H₈, cantidades variables de oxígeno y balance nitrógeno. Flujo total: 650 cc/min.

Al comparar los catalizadores se observa que la interacción metal-soporte es un factor crítico que determina la actividad del catalizador y que probablemente puede ser atribuido a las interacciones metal-Ce. Se ha descrito^[80,81] que durante la calcinación a altas temperaturas, algunos iones Ce^{4+} de la red puedan ser reemplazados por iones Cu , resultando la producción de un gran número de iones Cu^+ y vacantes de oxígeno, las cuales son sitios activos para la adsorción de NO. El NO adsorbido por estos centros es reducido por el hidrocarburo, generando un intermediario que se descompone a nitrógeno molecular. Otros parámetros a considerar con la alta actividad observada en el catalizador, de acuerdo a datos de la literatura^[82,83], es la existencia de especies de óxido de cobre bien dispersas, las cuales interactúan fuertemente con el cerio dando lugar a un sinergismo entre ellos, o al efecto favorable de un tercer componente, en este caso Al_2O_3 , la cual produce una mayor estabilidad térmica del catalizador a altas temperaturas^[84].

5.2.2.3. Efecto de las condiciones de activación y del contenido de cobre en el catalizador CuAlO/soporte

A la vista de los resultados obtenidos con el catalizador $\text{CuAlO/CeAlO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*Base2*), se llevaron a cabo trabajos complementarios con el fin de conocer el efecto que tendrían las condiciones de activación y temperatura de reacción en este catalizador (Figura 5.33), así como la influencia del contenido de cobre en el mismo.

Se encontró que el catalizador muestra muy baja actividad después de la calcinación bajo oxígeno. Los resultados obtenidos al estudiar la activación del catalizador, utilizando N_2 ó H_2 como gas activante, revelan conversiones del 100% del material estudiado en ausencia de oxígeno e independientemente de la temperatura de reacción y del gas utilizado para tratar la muestra (Figura 5.33A). Sin embargo, a bajas concentraciones de oxígeno (0.5% O_2) la actividad de las muestras cae drásticamente en el siguiente orden: $\text{N}_2/650^\circ\text{C} < \text{N}_2/750^\circ\text{C} < \text{H}_2/650^\circ\text{C}$, mientras que en la muestra activada con H_2 y reacción a 750°C la conversión fue máxima, aún manteniéndose en presencia de 1% de oxígeno en la alimentación durante los primeros minutos de reacción, momento en el cual se desactiva fuertemente.

Por consiguiente, podemos concluir que la actividad para la eliminación de NO aumenta con el poder reductor de la atmósfera durante el proceso de activación, indicando que

los sitios activos para la reducción de NO deberían ser especies de cobre reducidas o vacantes de oxígeno.

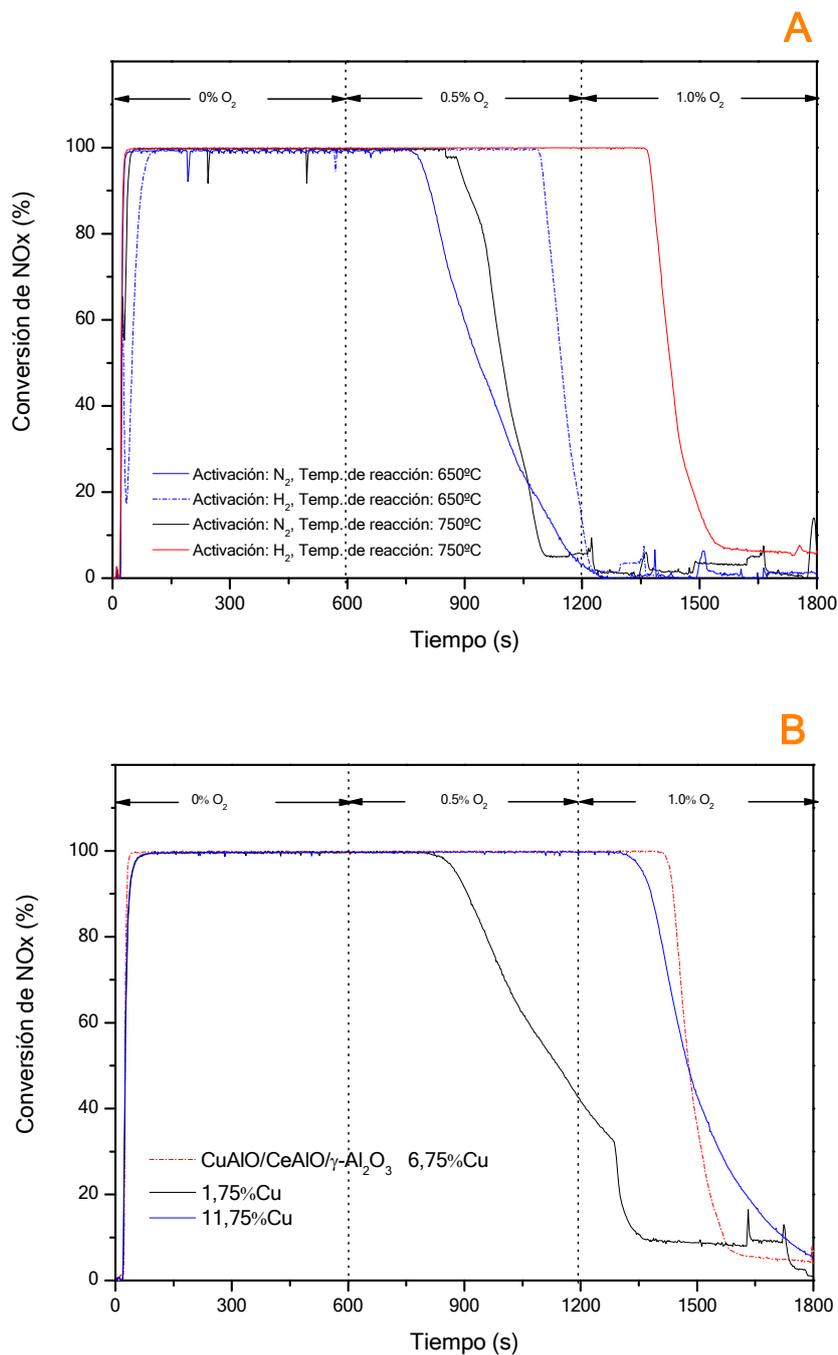


Figura 5.33. Reducción de NO con propano sobre el catalizador CuAlO/CeAlO/γ-Al₂O₃. (A): Efecto del gas activante y temperatura de reacción: H₂ y N₂ a 650 y 750°C; (B) Efecto del contenido de cobre en el catalizador *Base2*.

Pretratamiento: N₂ (50 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 550°C, una vez alcanzada esta temperatura se pasa un flujo de H₂ (50 ml/min) ó N₂ (50 ml/min) por 30 min. Posteriormente se lleva la muestra hasta 650 ó 750°C en una corriente de N₂. Luego se pasa una corriente compuesta por 900 ppm de NO, 846 ppm de C₃H₈, cantidades variables de oxígeno y balance nitrógeno. Flujo total: 650 cc/min.

Por otro lado, al estudiar el efecto del contenido de cobre en el catalizador *Base2* (CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃), se observa que a partir de un 6.78% de cobre la conversión del catalizador se mantiene, pero cantidades menores hacen que disminuya su actividad. Por esto se va a trabajar con esta concentración de cobre en el catalizador (Figura 5.33B).

5.2.2.4. Efecto de la adición de un tercer metal al catalizador Cu-Al-O/sopORTE (*Base2*)

Para conseguir un catalizador comercial es necesario obtener más actividad a mayor concentración de oxígeno (1.5% de O₂ en el regenerador). Por esta razón, el catalizador basado en Cu-Al-O disperso sobre un óxido complejo Ce-Al soportado fue escogido como base para la adición de otro metal con propiedades redox y activo en los procesos DeNO_x. De esta manera, se preparó una nueva serie de catalizadores. Para esto, junto con las sales de aluminio y de cobre, otras sales que contienen varios metales como: Au, Ga, Zn, Mn, Co, In, Fe, V y Sn en una relación molar metal:cobre cercana a 1, fueron añadidas para obtener óxidos mixtos Au-Cu-Al, Ga-Cu-Al, Zn-Cu-Al, Mn-Cu-Al, Co-Cu-Al, In-Cu-Al, Fe-Cu-Al, V-Cu-Al o Sn-Cu-Al dispersos sobre el óxido complejo Ce-Al soportado. Como se observa en la figura 5.34, en ausencia de oxígeno en la alimentación, la adición del tercer metal mantiene una máxima actividad del catalizador a excepción del Au donde se alcanza una conversión del 95%. Para concentraciones bajas de oxígeno (0.5% O₂), el catalizador que contiene oro comienza a disminuir progresivamente su actividad mientras que los catalizadores con Ga, Zn y Mn lo hacen al pasar los primeros minutos de reacción. Para concentraciones mayores (1.0% O₂), la adición de hierro, indio o vanadio presenta un comportamiento catalítico similar al encontrado para el catalizador CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ (*Base2*), mientras que con la adición de estaño la actividad del material mejora claramente aún con un contenido de oxígeno más alto. De este modo los resultados obtenidos con el catalizador basado en óxidos mixtos Sn-Cu-Al son muy interesantes, mostrando alta actividad en los primeros minutos de reacción en presencia de 1.5% de oxígeno, pero siendo desactivado a medida que avanza la reacción. La importancia del Sn como metal activo para este tipo de reacción es conocida^[85-90].

De esta manera se cree que la mejora del comportamiento catalítico del sistema podría explicarse por un doble efecto de los metales incorporados: en primer lugar, el efecto sinérgico entre los iones de cerio y cobre y en segundo lugar, la existencia de una fuerte interacción $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$, tal como lo propusieron Liu *et al.*^[91] en catalizadores $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ellos encontraron que el Sn se mantiene activo en la reducción de NO en condiciones similares a las estudiadas en este trabajo.

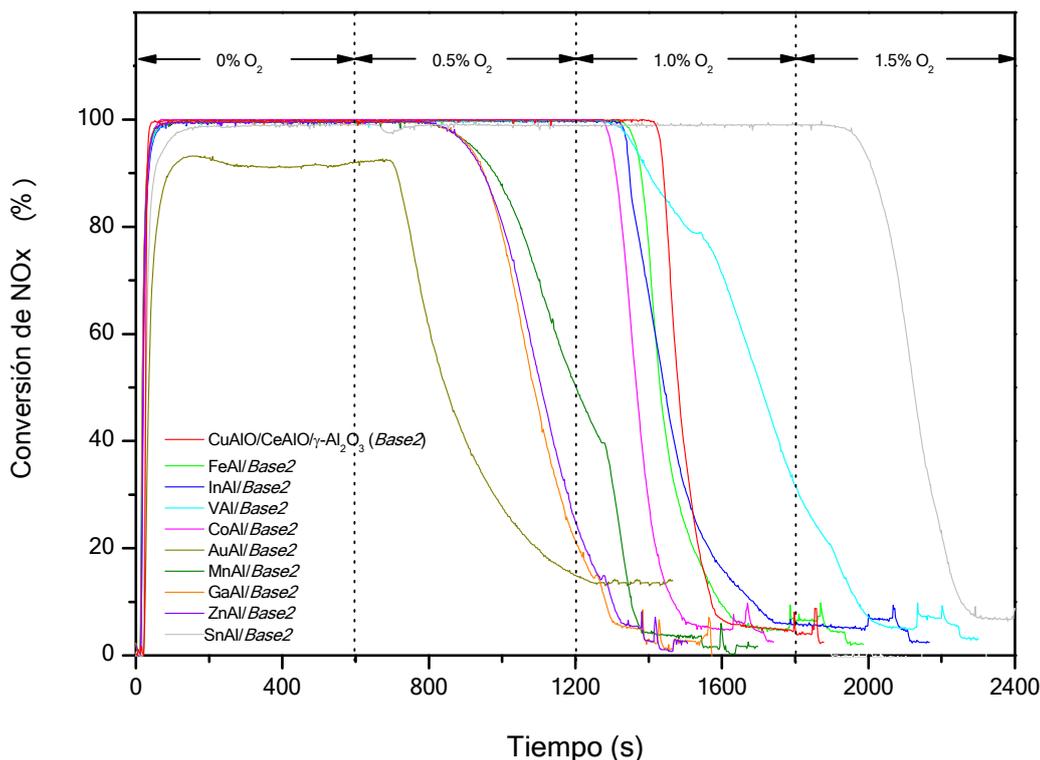


Figura 5.34. Efecto de un tercer metal en el catalizador $\text{CuAlO/CeAlO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*Base2*) en la reducción de NO con propano.

Pretratamiento: N_2 (50 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 550°C , una vez alcanzada esta temperatura se pasa un flujo de H_2 (50 ml/min) por 30 min. Posteriormente se lleva la muestra a 750°C en una corriente de N_2 . Luego se pasa una corriente compuesta por 900 ppm de NO, 846 ppm de C_3H_8 , cantidades variables de oxígeno y balance nitrógeno. Flujo total: 650 cc/min.

Otra posibilidad es la sustitución de iones Ce por Sn en la red, originando iones Sn^{4+} que son sitios activos para la reducción de NO. Estas especies de Sn^{4+} han sido identificadas por otros autores^[92] como las especies activas en la reducción de NO cuando se utilizan catalizadores $\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.2.2.5. Influencia del método de preparación en la actividad catalítica

Los resultados catalíticos más importantes se han obtenido con los catalizadores SnAlO, VAlO, FeAlO e InAlO sobre CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃. A continuación se estudia la influencia del método de preparación en la actividad de los tres primeros. En primer lugar se estudió el catalizador con Sn y para comprobar la importancia de la interacción metal-Ce, metal-Cu, metal-soporte, se preparó una serie de catalizadores con las sales de SnAl, Ce-Al, Cu-Al sobre γ -Al₂O₃, con cantidades relativas similares, usando el método de impregnación sucesiva (en tres pasos) y por co-impregnación. Con el catalizador Sn-Cu-Ce-Al-O soportados sobre γ -Al₂O₃ se observa una alta conversión (100%) en ausencia de oxígeno, sin embargo presenta una menor resistencia al oxígeno que el catalizador preparado por impregnaciones sucesivas (Figura 5.35). Estos resultados sugieren que para obtener un catalizador activo y resistente, los sitios activos tienen que originarse de una fuerte interacción entre los óxidos CeAlO, CuAlO y no de una interacción de los metales con el soporte γ -Al₂O₃. Se considera que la fuerte interacción entre los dos óxidos complejos que tienen una estructura imperfecta (SnAlO-CeAlO y CuAlO-CeAlO), estabiliza los sitios activos y provee un catalizador activo para la eliminación del NO en presencia de oxígeno a altas temperaturas.

Además, tal como puede observarse en la Figura 5.35, el catalizador sin cobre en su formulación presenta una baja actividad cercana al 25% de conversión. Esto indica claramente que la presencia de cobre en el sólido es fundamental para obtener un catalizador activo. Analizando los patrones de DRX de la muestra SnCuCeAlO/ γ -Al₂O₃ se observa la presencia de fases de SnO₂ junto con las fases de γ -Al₂O₃ y CeO₂ en el catalizador (Figura 5.36). Esto sugiere que el Sn se encuentra menos disperso en el soporte que en los catalizadores preparados por impregnación sucesiva.

Los resultados logrados indican que para obtener una mayor actividad catalítica del catalizador se requiere que el Sn se encuentre altamente disperso y que la formulación del catalizador contenga cobre.

Para el caso de las muestras con Fe en la formulación del catalizador (Figura 5.37, superior), los sólidos se prepararon utilizando el método de impregnación sucesiva con cobre y en ausencia de éste. Los resultados obtenidos mostraron que los catalizadores alcanzaban 100% de conversión en ausencia de oxígeno, sin embargo la muestra que no contiene cobre se desactivó al tener en la alimentación 0.5% de O₂. Para las muestras

con cobre el comportamiento catalítico fue similar independientemente de si la impregnación se realizaba en dos o tres pasos.

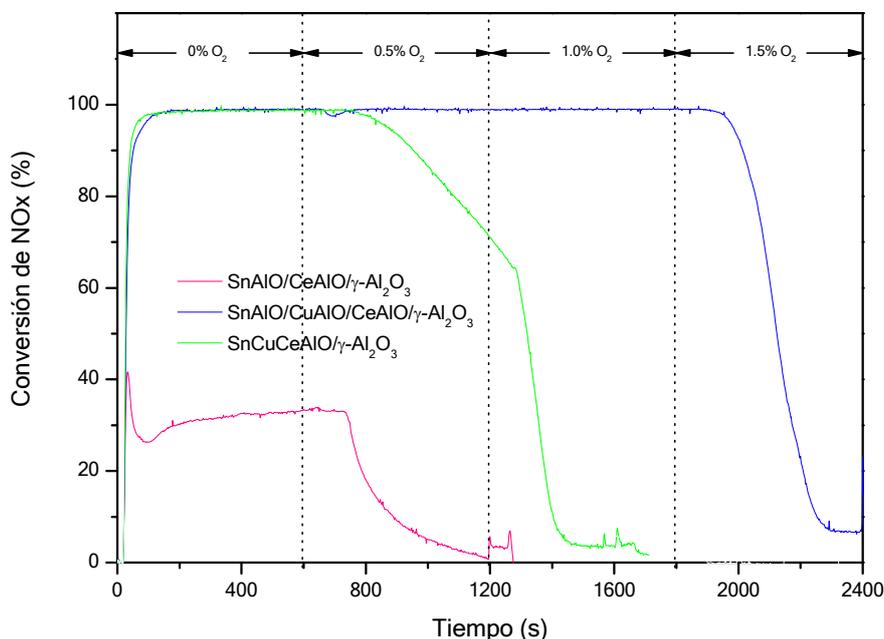


Figura 5.35. Efecto del método de preparación (impregnación sucesiva y por co-impregnación) del catalizador con Sn en la reducción de NO con propano.

Pretratamiento: N₂ (50 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 550°C, una vez alcanzada esta temperatura se pasa un flujo de H₂ (50 ml/min) por 30 min. Posteriormente se lleva la muestra a 750°C en una corriente de N₂. Luego se pasa una corriente compuesta por 900 ppm de NO, 846 ppm de C₃H₈, cantidades variables de oxígeno y balance nitrógeno. Flujo total: 650 cc/min.

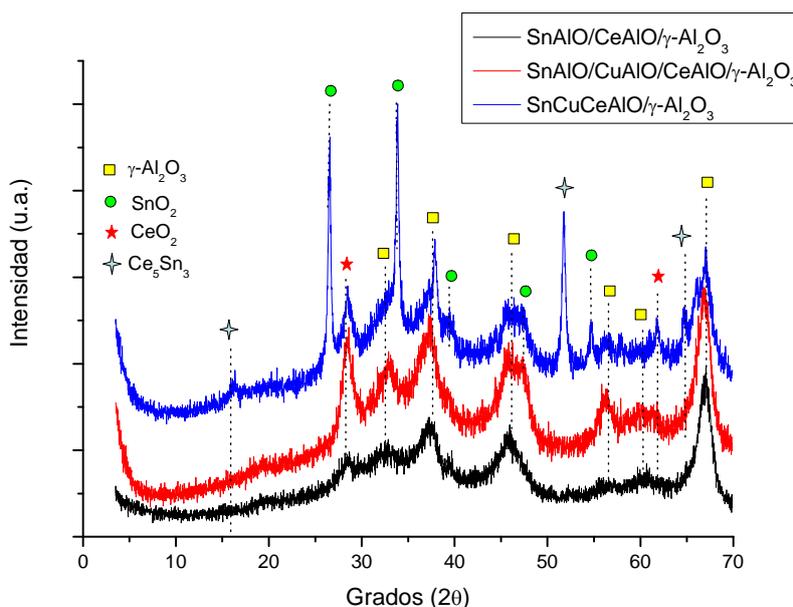
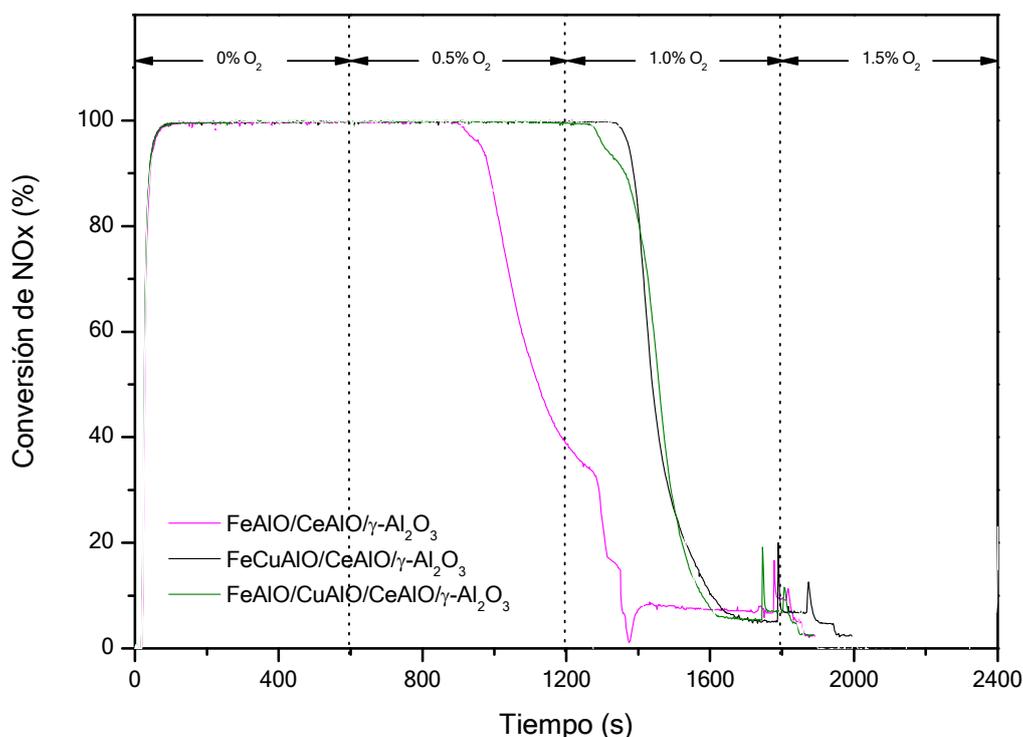


Figura 5.36. Patrones de difracción de los catalizadores que contienen Sn en su formulación.

Las muestras con vanadio se prepararon por método de impregnación sucesiva y por co-impregnación (Figura 5.37, inferior). El sólido que no tiene cobre en su formulación presentó una actividad catalítica análoga a la encontrada para el catalizador FeAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃, mientras que las muestras que contienen cobre presentaron un desempeño catalítico similar independientemente del método de preparación utilizado, alcanzando conversiones del 100% en ausencia de oxígeno o con poca cantidad de éste en la alimentación. La desactivación se observa con 1% de oxígeno alimentado, con sólo pequeñas diferencias en la forma como se desactiva cada uno de los sólidos.

En cualquier caso se logran conversiones inferiores a la encontrada con el catalizador SnAlO/CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ y muy similares a la encontrada con el catalizador CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ (*Base2*). Sin embargo, estos materiales podrían ser una propuesta viable para la obtención de un nuevo catalizador que con variaciones en su formulación pueda ser activo a la reducción de NO en presencia de oxígeno. En el caso particular del catalizador con vanadio la ventaja que existe es que el mismo pueda ser obtenido por co-impregnación. Por otro lado, queda nuevamente en evidencia la importancia de incluir en el sistema catalítico el cobre, ya que su ausencia en la formulación final del catalizador produce una disminución en su actividad.



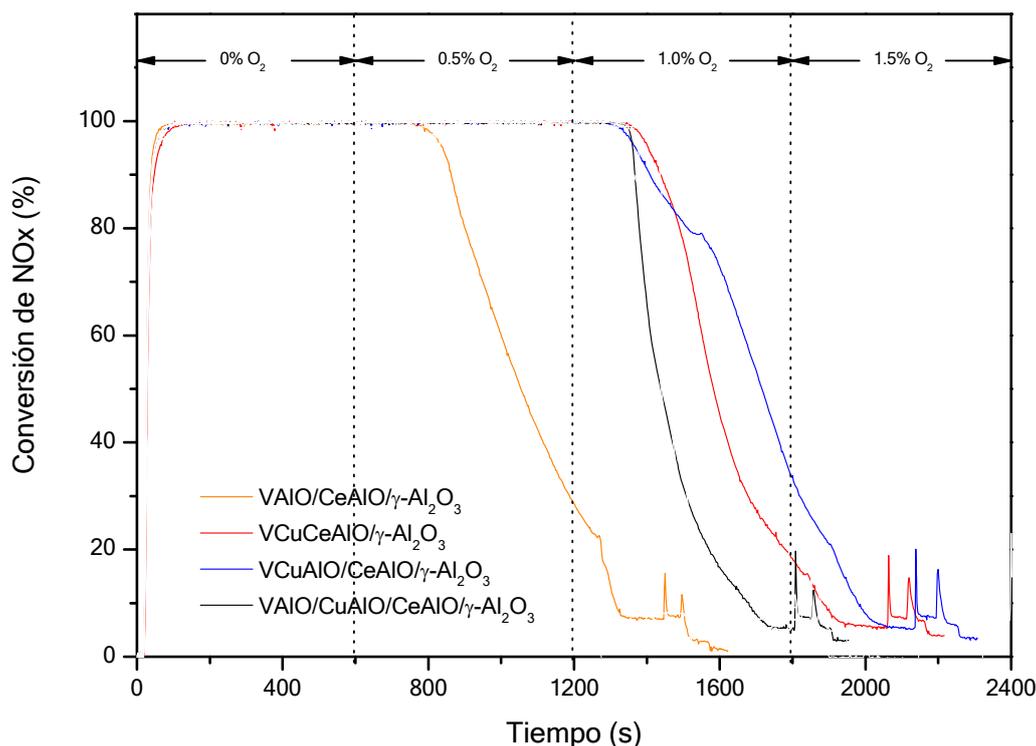


Figura 5.37. Efecto del método de preparación (impregnación consecutiva y en sólo paso) del catalizador con V e Fe en la reducción de NO con propano.

Pretratamiento: N₂ (50 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 550°C, una vez alcanzada esta temperatura se pasa un flujo de H₂ (50 ml/min) por 30 min. Posteriormente se lleva la muestra a 750°C en una corriente de N₂. Luego se pasa una corriente compuesta por 900 ppm de NO, 846 ppm de C₃H₈, cantidades variables de oxígeno y balance nitrógeno. Flujo total: 650 cc/min.

5.2.2.6. Comparación del catalizador SnAlO/CuAlO/CeAlO/γ-Al₂O₃ con otros catalizadores activos en la reducción de NO en condiciones similares a las de un regenerador de FCC

Finalmente, se llevaron a cabo pruebas catalíticas de reducción de NO sobre los catalizadores SnAlO/CuAlO/CeAlO/γ-Al₂O₃ y otros de referencia como CeO₂ precipitado y un catalizador a base de hidrotalcitas (Figura 5.38). Estos últimos han mostrado ser un aditivo catalítico para la reducción y descomposición de NO en condiciones similares a las encontradas en el regenerador de una unidad de craqueo catalítico [12,78,79,93-95].

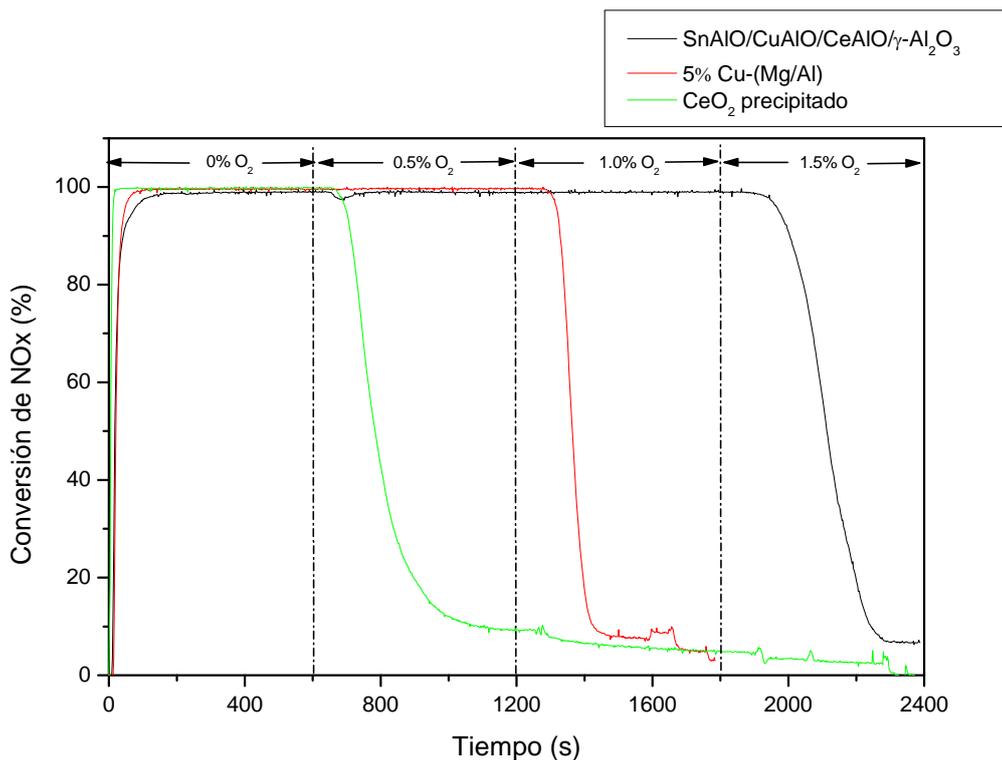


Figura 5.38. Comparación del catalizador SnAlO/CuAlO/CeAlO/γ-Al₂O₃ con catalizadores de referencia utilizados en la reducción de NO en condiciones similares a las encontradas en un regenerador de una unidad de FCC.

Pretratamiento: N₂ (50 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 550°C, una vez alcanzada esta temperatura se pasa un flujo de H₂ (50 ml/min) por 30 min. Posteriormente se lleva la muestra a 750°C en una corriente de N₂. Luego se pasa una corriente compuesta por 900 ppm de NO, 846 ppm de C₃H₈, cantidades variables de oxígeno y balance nitrógeno. Flujo total: 650 cc/min.

El CeO₂ precipitado presenta actividad catalítica en ausencia de oxígeno en la alimentación y se desactiva completamente en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno. Mientras que el catalizador 5% Cu-(Mg/Al) mantiene 100% de conversión en ausencia y sólo necesita de 1% de oxígeno en la alimentación para desactivarse. Sin embargo la actividad del catalizador SnAlO/CuAlO/CeAlO/γ-Al₂O₃ es claramente superior necesitando de 1.5% O₂ en la alimentación para desactivarse. Por esta razón el desarrollo del catalizador propuesto en esta tesis podría tener un alcance comercial. Además su método de preparación es sencillo y los costos son relativamente bajos.

5.2.3. CONCLUSIONES

1. Los catalizadores basados en CeAlO/ γ -Al₂O₃ son activos en la eliminación de los NO_x en condiciones de trabajo del regenerador de una unidad de FCC.
2. Se obtiene mayor actividad en el catalizador Ce-Al/ γ -Al₂O₃ (*BaseI*) cuando se activa con hidrógeno que cuando el pretratamiento se realiza con nitrógeno.
3. La incorporación de un metal como Zr, Pr, V, In o Fe al sistema catalítico produce un aumento en la actividad del soporte CeAlO/ γ -Al₂O₃ (*BaseI*), en ausencia de oxígeno y para bajas concentraciones de oxígeno, obteniendo los mejores resultados al añadir cobre. Este efecto es más desfavorable cuando se incorpora Sn al sistema. Los catalizadores basados en Ce-Al/ γ -Al₂O₃ con cobre presentan una elevada actividad para la eliminación de los NO con propano en presencia de oxígeno. Esto se debe al efecto sinérgico del cobre y el cerio, el cual pareciera estar ausente o menos acentuado en los demás catalizadores.
4. La adición de un tercer metal (Au, Ga, Zn, Mn, Co, In, Fe o V) junto con el CuAlO al sistema CeAlO/ γ -Al₂O₃, da distintos resultados, según el metal añadido. Se observa un aumento de actividad al añadir Fe, In, V o Sn, mientras que los otros metales hacen que el catalizador sea menos activo. Los mejores resultados se obtienen con Sn, que es activo hasta con un 1.5% de oxígeno en la alimentación. Estas ventajas pueden ser atribuidas a un doble efecto sinérgico entre los iones de Sn y Cu con Ce, que producen iones de Cu⁺ y Sn⁴⁺ por sustitución de cerio en la red, los cuales generan sitios activos para la adsorción y reducción de NO, respectivamente.
5. La forma de preparar el catalizador SnAlO/CuAlO/Ce-AlO/ γ -Al₂O₃ es fundamental para obtener buenos resultados en la reacción, obteniéndose mejores resultados al preparar el catalizador por impregnación sucesiva que por co-impregnación. Esto indica que la interacción entre los diversos metales es clave para conseguir un catalizador activo en presencia de oxígeno. Para el caso de los catalizadores que contienen Fe y V, junto con Cu, Ce y γ -Al₂O₃ se logran resultados similares independientemente del método de preparación utilizado.
6. La presencia de un mínimo de 6.78% de cobre es fundamental en estos catalizadores y si este metal no está presente, el catalizador es menos activo y se envenena rápidamente por el oxígeno.

7. Con el catalizador SnAlO/CuAlO/Ce-AlO/ γ -Al₂O₃ propuesto en esta tesis se encuentran mejores resultados que con algunos catalizadores de referencia como CeO₂ precipitado y 5%Cu-HT.
8. Mediante diferentes técnicas de caracterización térmicas se comprobó que el añadir diferentes óxidos al soporte CeAlO/ γ -Al₂O₃ no modifica la acidez total del catalizador medida por TDP-NH₃. Sin embargo la adición de SnAlO al catalizador base CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃ aumenta ligeramente la contribución de los sitios ácidos fuertes en el catalizador. Además se observó que en los catalizadores sintetizados existe una disminución de la temperatura de reducción a medida que aumenta el número de impregnaciones. Esto podría estar asociado a la existencia de un sinergismo entre los óxidos soportados y/o al debilitamiento de la interacción metal-soporte con la adición del aluminio. Estudios de TPD-NO reportan que la actividad de descomposición de NO aumenta a medida que se adicionan óxidos sobre el soporte CeAlO/ γ -Al₂O₃.

5.3 REFERENCIAS

- [1]. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., “Adsorption of gases in multimolecular layers“. *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309-319.
- [2]. De Boer J.H., *Physical and Chemical aspects of adsorbents and catalysts*, Academic Press, New York, 1970.
- [3]. Vaccari A., “Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays“. *Catal. Today*, **41**: 1 (1998) 53-71.
- [4]. De Roy A., Forano C., Besse J.P., “*Layered double hydroxides: Synthesis and post-synthesis modification*”, Ed. by M. Rives, V., Nova Science Publishers, Inc., New York, (2000).
- [5]. Trifiró F., Vaccari A., in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle, (Editors.), Pergamon: Oxford, 7, (1995).
- [6]. Yu J.J., Cheng J., Ma C.Y., Wang H.L., Li L.D., Hao Z.P., Xu Z.P., “NO_x decomposition, storage and reduction over novel mixed oxide catalysts derived from hydrotalcite-like compounds“. *J. Colloid Interf. Sci.* **333**: 2 (2009) 423–430.
- [7]. Fornasari G., Trifiró F., Vaccari A., Prinetto F., Ghiotti G., Centi G., “Novel low temperature NO_x storage-reduction catalysts for diesel light-duty engine emissions based on hydrotalcite compounds“. *Catal. Today* **75**: 1-4 (2002) 421-429.

-
- [8]. Basile F., Fornasari G., Livi M., Trifiro F., Vaccari A., "Performance of New Pt and Pt-Cu on Hydrotalcite-Derived Materials for NO_x Storage/Reduction". *Topics in Catalysis*, **30-31**: 1 (2004) 223-227.
- [9]. Reichle W.T., Kang S.Y., Everhardt D.S., "The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral". *J. Catal.* **101**(1986) 352-359.
- [10]. Casenave S., Martinez H., Guimon C., Auroux A., Hulea V., Cordoneanu A., Dumitriu E., "Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH as precursors". *Thermochim. Acta* **379**: 1 (2001) 85-93.
- [11]. Sato T., Fujito H., Endo T., Shimada M., Tsunashima A., "Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties". *Reactivity of Solids*, **5**: 2-3 (1988) 219-228.
- [12]. Palomares A.E., López-Nieto J.M., Lázaro F.J., López A. Corma A., "Reactivity in the removal of SO₂ and NO_x on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites". *Appl. Catal. B*. **20**: 4 (1999) 257-266.
- [13]. Xu Z.P., Zeng H.C., "Thermal evolution of cobalt hydroxides: a comparative study of their various structural phases". *J. Mater. Chem.* **8**: 11 (1998) 2499-2506.
- [14]. Prinetto F., Ghiotti G., Nova I., Lietti L., Tronconi E., Forzatti P., "FT-IR and TPD investigation of the NO_x storage properties of BaO/Al₂O₃ and Pt-BaO/Al₂O₃ catalysts". *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 12732-12745.
- [15]. Pérez-Ramírez J., Mula G., Kapteijn F., Moulijn J.A., "On the stability of the thermally decomposed Co-Al hydrotalcite against retrotopotactic transformation". *Materials Research Bulletin*. **36**: 10 (2001) 1767-1775.
- [16]. Vetrivel S., Pandurangan A., "Co and Mn impregnated MCM-41: their applications to vapour phase oxidation of isopropylbenzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **227**: 1-2 (2005) 269-278.
- [17]. Kukovecz Á., Kónya Z., Mönster D., Reschetilowski W., Kiricsi I., "UV-VIS investigations on Co, Fe and Ni incorporated into sol-gel SiO₂-TiO₂ matrices". *Journal of Molecular Structure* **563-564**, (2001) 403-407.
- [18]. Ballhausen J., *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York (1962).
- [19]. Rives V., "Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products". *Materials Chemistry and Physics*, **75**: 1 (2002) 19-25.
- [20]. Chmielarz L. Kùstrowski P., Rafalska-Lasocha A., Majda D., Dziembaj R., "Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SCR of NO with ammonia". *Applied Catalysis B: Environmental* **35**: 3 (2002) 195-210.
-

- [21]. Shen J., Tu M., Hu C., “Structural and Surface Acid/Base Properties of Hydrotalcite-Derived MgAlO Oxides Calcined at Varying Temperatures”. *J. Solid, State Chem.* **137**: 2 (1998) 295-301.
- [22]. Lercher J.A., “Acid-base properties of Al₂O₃/MgO oxides, II. Infrared study of adsorption of pyridine”. *React. Kinet. Catal. Lett.* **20**: 3-4 (1982) 409-413.
- [23]. Chmielarz L., Kustrowski P., Rafalska-Lasocha A., Dziembaj R., “Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems”. *Thermochim. Acta* **395**: 1–3 (2002) 225–236.
- [24]. Prinetto F., Chiotti G., Durand R., Tichit D., “Investigation of Acid–Base Properties of Catalysts Obtained from Layered Double Hydroxides”. *J. Phys. Chem. B* **104**: 47 (2000) 11117-11126.
- [25]. Tichit D., Lhouty M. H., Guida A., Chiche B. H., Figueras F., Auroux A., Bartalini D. and Garrone E., “Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites”. *J. Catal.* **151**: 1 (1995) 50-59.
- [26]. Constantino V. R. L., Pinnavaia T. J., “Basic Properties of Mg_{1-x}⁽²⁺⁾Al_x⁽³⁺⁾ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide Chloride and Sulfate Anions” *Inorg. Chem.* **34**: 4 (1995) 883-892.
- [27]. Cosimo J.I. D., Diez V.K., Xu M., Iglesia E., Apesteguía C.R., “Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides” *J. Catal.* **178**: 2 (1998) 499-510.
- [28]. Cavani F., Trifiro, F., Vaccari, A., “Hydrotalcite-tipe anionic clays: preparation, properties and applications” *Catal. Today*, **11** (1991) 173-301.
- [29]. Diez V.K., Apesteguía, C.R., Di Cosimo, J.I., “Effect of the chemical composition on the catalytic performance of Mg_yAlO_x catalysts for alcohol elimination reactions” *Journal of Catalysis* **215**: 2 (2003) 220–233.
- [30]. Fishel C.T., Davis, R.J., “Characterization of Mg-Al Mixed Oxides by Temperature-Programmed Reaction of 2-Propanol” *Langmuir* **10**, (1994) 159–165.
- [31]. Kirm I., Tesis doctoral: “Nuevas rutas más respetuosas con el medio ambiente para la síntesis de 2-feniletanol y óxido de estireno”. Tarragona, España (2005).
- [32]. Kannan S., Swamy C.S., “Catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined cobalt aluminum hydrotalcites” *Catal. Today* **53**: 4 (1999) 725–737.
- [33]. Jiang Z., Yu J., Cheng J., Xiao T., Jones M.O., Hao Z., Edwards P.P., “Catalytic combustion of methane over mixed oxides derived from CoMg/Al ternary hydrotalcites” *Fuel Processing Technology* **91** :1 (2010) 97–102.
- [34]. Arnoldy P., Moulijn J.A., “Temperature-programmed reduction of CoO/Al₂O₃ catalysts”. *Journal Catal.* **93**: 1 (1985) 38–54.

-
- [35]. Gennequin C., Siffert S., Cousin R., Aboukaïs A. "Co–Mg–Al Hydrotalcite Precursors for Catalytic Total Oxidation of Volatile Organic Compounds". *Topics in Catalysis* **52**: 5 (2009) 482-491.
- [36]. Wang Z., Jiang Z., Shangguan W., "Simultaneous catalytic removal of NO_x and soot particulate over Co-Al mixed oxide catalysts derived from hydrotalcites" *Catalysis Communications* **8**: 11 (2007) 1659–1664.
- [37]. Dinka P., Prandová K., Hronec.M., "Reaction of methanol and n-propanol over hydrotalcite-like catalysts containing vanadium oxide" *Applied Clay Science* **13**: 5-6 (1998) 467-477.
- [38]. Sexton B.A., Huges A.E., Turney T.W., "An XPS and TPR study of the reduction of promoted cobalt-kieselguhr Fischer-Tropsch catalysts" *J. Catal.* **97**: 2 (1986) 390-406.
- [39]. Yu J.J., Tao Y.X., Liu C.C., Hao Z.P., Xu Z.P., "Novel NO Trapping Catalysts Derived from Co–Mg/X–Al (X = Fe, Mn, Zr, La) Hydrotalcite-like Compounds" *Environ. Sci. Technol.* **41** 4 (2007) 1399-1404.
- [40]. Fonseca L.A., Assaf Moreira E., "Cobalt catalysts prepared from hydrotalcite precursors and tested in methane steam reforming". *Journal of Power Sources* **159**: 1 (2006) 667-672.
- [41]. Koranne M.M., Goodwin Jr. J.G., Marcelin G., "Characterization of Silica- and Alumina- Supported Vanadia Catalysts Using Temperature Programmed Reduction". *J Catal* **148** (1994) 369-377.
- [42]. Bianchi C.L., Ragaini V., Cattania M.G., "An XPS study on ruthenium compounds and catalysts" *Mater. Chem. Phys.* **29**: 1-4 (1991) 297-306.
- [43]. Meira D.M., Cortez G.G., Monteiro W.R., Rodrigues J.A.J., "Vanadium Oxides Supported on Hydrotalcite-Type Precursors: The Effect of Acid-Base Properties on the Oxidation of Isopropanol" *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **23**: 3 (2006) 351-358.
- [44]. Bianchi C.L., "TPR and XPS Investigations of Co/Al₂O₃ Catalysts Promoted with Ru, Ir and Pt" *Catalysis Letters* **76**: 3-4 (2001) 155-159.
- [45]. Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N., "Automotive catalytic converters: current status and some perspectives" *Catalysis Today* **77**: 4 (2003) 419-449.
- [46]. Shinichi T., Kohei Y., Yasuaki N., "Storage-reduction type NO_x purifying catalyst", *Patent 20030216254* (2003). Assigned to Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha.
- [47]. Olsson L., Fridell E., Skoglundh M., Andersson B., "Mean field modelling of NO_x storage on Pt/BaO/Al₂O₃" *Catalysis Today* **73**: 3 (2002) 263-270.
-

-
- [48]. Amberntsson A., Skoglundh M., Jonsson M., Fridell E., “Investigations of sulphur deactivation of NO_x storage catalysts: influence of sulphur carrier and exposure conditions”. *Catalysis Today* **73**: 3 (2002) 279-286.
- [49]. Lauren F., Pope C.J., Mahzoul L., Delfosse L., Gilot P., “Modelling of NO_x absorption over NO_x adsorbers”. *Chem. Engng Sci.* **58** (2003): 1793-1803.
- [50]. Li Y., Roth S., Yassine M., Beutel T., Dettling J., Sammer C., “Study of factors influencing the performance of an NO_x trap in a light-duty diesel vehicle”. SAE paper 2000-01-2911.
- [51]. Fridell E., Skoglundh M., Westerberg B., Johansson S., and Smedler G., “NO_x Storage in Barium-Containing Catalysts”. *Journal Catal.*, 183 (1999) 196-209.
- [52]. Narula C-K., Nakouzi S.R., Wu R., Goralski Jr. C.T., Allard Jr. L.F., “Evaluation of sol-gel processed BaO·nAl₂O₃ materials as NO_x traps” *Environmental and Energy Engineering* **47**: 3 (2004) 744-753.
- [53]. Liu Z., Anderson J.A., “Influence of reductant on the thermal stability of stored NO_x in Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction traps”. *J. Catalysis* **224**: 1 (2004) 18-27.
- [54]. Huang H.Y., Long R.Q., Yang R.T., “The Promoting Role of Noble Metals on NO_x Storage Catalyst and Mechanistic Study of NO_x Storage under Lean-Burn Conditions”. *Energy Fuels* **15**: 1 (2001) 205-213.
- [55]. Nova I., Castoldi L., Lietti L., Tronconi E., Forzatti P., Prinetto F., Ghiotti G., “NO_x adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and TRM experiments” *J. Catal.* **222**: 2 (2004) 377-388.
- [56]. González-Velasco J.R., Gutiérrez-Ortiz M.A., Marc J.I., Botas J.A., González-Marcos M.P., Blanchard G., “Effects of redox thermal treatments and feedstream composition on the activity of Ce/Zr mixed oxides for TWC applications” *Appl. Catal. B.* **25**: 1 (2000) 19-29.
- [57]. Vaccaro S., “Study of Properties of a Catalyst for Soot Post-Combustion by Thermogravimetry–Mass Spectroscopy (TG–MS) Analysis” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**: 15 (2005) 5542–5549.
- [58]. Badini C., Saracco G., Specchia V., “Combustion of carbon particulate catalysed by mixed potassium vanadates and KI” *Catalysis Letters* **55**: 3-4 (1998) 201–206.
- [59]. Li S., Zhang W., Li N., Lin B., Liu Y., “Cu-Al/Ce-Al complex oxide combustion catalysts, their preparation and use”. Patent US 6596249 (B2) (2003). Assigned to Peking University.
- [60]. Montoya J.A., Dominguez J.M., Navarrete J., Shifter I., Viveros T., Chadwick D., Zheng K., “Alumina-titania oxides: Synthesis and characterization” *Journal of Sol–Gel Science and Technology*, **2**: 1-3 (1994) 431-435.
-

- [61]. Escobar J., De los Reyes J.A., Viveros T., "Influence of the synthesis additive on the textural and structural characteristics of sol-gel TiO₂-Al₂O₃" *Industrial and Engineering Chemistry Research* **39**: 3 (2000) 666-672.
- [62]. Sun S., Chu W., Yang W., "Ce-Al Mixed Oxide with High Thermal Stability for Diesel Soot Combustion" *Chinese Journal of Catalysis* **30**: 7 (2009) 685-689.
- [63]. Wan H., Li D., Dai Y., Hu Y., Zhang Y., Liu L., Zhao B., Liu B., Sun K., Dong L., Chen Y., "Effect of CO pretreatment on the performance of CuO/CeO₂/γ-Al₂O₃ catalysts in CO+O₂ reactions". *Applied Catalysis A: General* **360**: 1 (2009) 26-32.
- [64]. Djinovic P., Kocjan U., Batista J., Pintar A., "Synthesis and Characterization of Ordered CuO-CeO₂ Mixed Oxides Using KIT-6 Silica as a Hard Template" *Acta Chim. Slov.* **56** (2009) 868-877.
- [65]. Djinovic P., Levec J., Pintar A., "Effect of structural and acidity/basicity changes of CuO-CeO₂ catalysts on their activity for water-gas shift reaction" *Catalysis Today* **138**: 3 (2008) 222-227.
- [66]. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., "Surface area and pore texture of catalysts" *Catalysis Today* **41**: 1 (1998) 207-219.
- [67]. Appel L.G., Eon J.G., Schmal M., Influence of the Precursor on Cerium Distribution over Alumina" *Phys. Stat. Sol.* **163**: 1 (1997) 107-119.
- [68]. Shyu J.Z., Otto K., "Characterization of Pt/γ-alumina catalysts containing ceria" *J. Catal.* **115**: 1 (1989) 16-23.
- [69]. Rao G.R., Sahu H.R., Mishra B.G., "Surface and catalytic properties of Cu-Ce-O composite oxides prepared by combustion method" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **220**: 1 (2003) 261-269.
- [70]. Liu Y., Sun D., Cheng L., Li Y., "Preparation and characterization of Fe₂O₃-CeO₂-TiO₂/γ-Al₂O₃ catalyst for degradation dye wastewater". *Journal of environmental sciences (China)* **18**: 6 (2006) 1189-1192.
- [71]. Kundakovic L.J., Flytzani-Stephanopoulos M., "Cu- and Ag-Modified Cerium Oxide Catalysts for Methane Oxidation" *Appl. Catal. A: Gen.* **179**: 1 (1998) 203-221.
- [72]. Lin R., Luo M.F., Zhong Y.J., Yan Z.L., "Comparative study of CuO/Ce_{0.7}Sn_{0.3}O₂, CuO/CeO₂ and CuO/SnO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation" *Appl. Catal. A* **255** : 2 (2003) 331-336.
- [73]. Martínez-Arias A., Fernández-García M., Soria J., Conesa J.C., "Spectroscopic Study of a Cu/CeO₂Catalyst Subjected to Redox Treatments in Carbon Monoxide and Oxygen" *Journal Catal.* **182**: 2 (1999) 367-377.
- [74]. Park J.W., Jeong J.H., Yoon W.L., Jung H., Lee H.T., Lee D.K., Park Y.K., Rhee Y.W., "Activity and characterization of the Co-promoted CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ catalyst for the

- selective oxidation of CO in excess hydrogen” *Applied Catalysis A: General* **274**: 1-2 (2004) 25–32
- [75]. Sasikala R., Kulshreshtha S.K., “Temperature programmed reduction studies of spillover effect in Pd impregnated metal oxide catalysts” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **78**: 3 (2004) 723–729.
- [76]. Chen Y.Z., Liaw B.J., Wang J.M., Huang C.T., “Selective removal of CO from hydrogen-rich stream over CuO/CexSn_{1-x}O₂-Al₂O₃ catalysts” *International Journal Of Hydrogen Energy* **33**: 9 (2008) 2389 – 2399.
- [77]. Xiaoyuan J., Liping L., Yingxu C., Xiaoming Z., “Effects of CuO/CeO₂ and CuO/ γ -Al₂O₃ catalysts on NO + CO reaction” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **197**: 1 (2003) 193–205.
- [78]. Sasikala R., Gupta N.M., Kulshreshtha S.K., “Temperature-programmed reduction and CO oxidation studies over Ce–Sn mixed oxides” *Catal. Lett.*, **71**: 1-2 (2001) 69-73.
- [79]. Li Y., Zhang X., Long E., Li H., Wu D., Cai L., Gong M., Chen Y., “Influence of CeO₂ and La₂O₃ on properties of palladium catalysts used for emission control of natural gas vehicles” *Journal of Natural Gas Chemistry* **18**: 4 (2009) 415-420.
- [80]. Wen B., He M., Schrum E., Li C., “NO reduction and CO oxidation over Cu/Ce/Mg/Al mixed oxide catalyst in FCC operation” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **180**, 1 (2002) 187-192.
- [81]. Wen B., He M., Costello C., “Simultaneous Catalytic Removal of NO_x, SO_x, and CO from FCC Regenerator” *Energ. Fuel*. **16**: 5 (2002) 1048-1053.
- [82]. Wu X.D., Liang Q., Weng D., Lu Z.X., “The catalytic activity of CuO–CeO₂ mixed oxides for diesel soot oxidation with a NO/O₂ mixture” *Catal Commun* **8**: 12 (2007) 2110-2114.
- [83]. Liang Q., Wu X.D., Weng D., Lu Z.X., “Selective oxidation of soot over Cu doped ceria/ceria–zirconia catalysts” *Catal Commun* **9**: 2 (2008) 202-206.
- [84]. Wu X.D., Lin F., Weng D., Li J., “Simultaneous removal of soot and NO over thermal stable Cu–Ce–Al mixed oxides” *Catal Commun* **9**: 14 (2008) 2428-2432.
- [85]. Traa Y., Burger B., Weitkamp J., “Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons” *Microp. Mesop. Mater.*, **30**: 1 (1999) 3-41.
- [86]. Park P.W., Kung H.H., Kim D.W., Kung M.C., “Characterization of SnO₂/Al₂O₃ Lean NO_x Catalysts” *J. Catal.*, **184**: 2 (1999) 440-454.
- [87]. Cui X.Y., Li J.H., Hao J.M., Fu L.X., “Enhancement of Activity of SnO₂-doped In₂O₃/Al₂O₃ Catalyst for NO Reduction with Propene in the Presence of H₂O and SO₂” *Chinese Chemical Letters* **16**: 11 (2005) 1535-1538.

-
- [88]. Kung M.C., Park P.W., Kim D.W., Kung H.H., "Lean NO_x Catalysis over Sn/ γ -Al₂O₃ Catalysts" *J. Catal.*, **181**: 1 (1999) 1-5.
- [89]. Auroux A., Sprinceana D., Gervasini A., "Support Effects on de-NO_x Catalytic Properties of Supported Tin Oxides" *J. Catal.*, **195**: 1 (2000) 140-150.
- [90]. Palomares A.E., Prato J.G., Imbert F.E., Corma A., "Catalysts based on tin and beta zeolite for the reduction of NO_x under lean conditions in the presence of water" *Applied Catalysis B: Environmental* **75**: 1-2 (2007) 88-94.
- [91]. Liu Z., Seok O.K., Ihl Woo S., "Promoting Effect of CeO₂ on NO_x Reduction with Propene over SnO₂/Al₂O₃ Catalyst Studied with in situ FT-IR Spectroscopy" *Catal Lett.* **120**: 1-2 (2008) 143-147.
- [92]. Park P.W., Kung H.H., Kim D.-W., Kung M.C., "Characterization of SnO₂/Al₂O₃ Lean NO_x Catalysts " *J. Catal.* **184**: 2 (1999) 440-454.
- [93]. Corma A., Palomares A.E., Rey F., Márquez F., "Simultaneous Catalytic Removal of SO_x and NO_x with Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides Containing Copper, and their Possibilities to be used in FCC Units" *Journal Catal.* **170**: 1 (1997) 140-149.
- [94]. Kelkar C. P., Stockwell D.M., Tauster S.J., "NO_x reduction composition for use in FCC processes". Patente US 20050163691 (2005). Assigned to Engelhard Corporation.
- [95]. Rosynek M.P., "Catalytic Properties of Rare Earth Oxides" *Catal. Rev. Sc. Eng.* **16** (1) (1977) 111-154.
-

Capítulo VI

Conclusiones Finales

6. CONCLUSIONES FINALES

- ✚ En esta tesis se han desarrollado dos nuevos tipos de catalizadores activos para la eliminación de los NOx producidos a partir de distintas fuentes, sin emplear metales nobles.
- ✚ Las hidrotalcitas Mg/Al/Co dopadas con Na y V se ha visto que son activas para la eliminación de los NOx producidos en condiciones *lean-burn*, actuando como catalizadores de adsorción-reducción de NOx (trampas de NOx). Las características básicas de la hidrotalcita, acrecentadas por la presencia de sodio, crean un material capaz de adsorber los NOx como nitratos en una atmósfera oxidante (*lean*). Estos nitratos serán reducidos gracias a los metales de transición: Co y V durante el ciclo reductor (*rich*), permitiendo un control de las emisiones de NOx en los motores diesel y *lean-burn*.
- ✚ Los catalizadores basados en Ce-Al-O/ γ -Al₂O₃ preparados por impregnaciones sucesivas, mediante el método de los citratos, son catalizadores activos para la eliminación de los NOx producidos en la fase densa del regenerador del FCC. Los mejores resultados se obtienen con los catalizadores que contienen Sn o V/CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃, que son activos a 750°C, y con concentraciones de O₂ de hasta un 1.5%. La actividad de estos catalizadores está probablemente relacionada con el efecto sinérgico de los iones Sn (o V) y Cu con el cerio que producen iones Cu⁺ y Sn⁺⁴ (o V⁺⁴) por la sustitución del cerio en la red, los cuales generan centros activos para la adsorción y reducción de los NOx formados.

Glosario

GLOSARIO

Contaminación atmosférica: es la emisión de residuos o productos secundarios tanto en forma gaseosa, líquida o sólida que ponen en peligro la salud del hombre y el bienestar de los animales y plantas. Producen baja visibilidad y olores desagradables.

Coque: el coque de catálisis se genera en muchas operaciones catalíticas (p. ej., craqueo catalítico), en las cuales el carbono se deposita sobre el catalizador, lo cual lo desactiva. El catalizador se reactiva por quemado y extracción del carbono, que se utiliza como combustible en el proceso de refinación.

Emisión: descarga directa o indirecta a la atmósfera de cualquier sustancia en cualquiera de sus estados físicos, o descarga de energía en cualquiera de sus formas.

Exceso de aire: es la cantidad de aire en exceso con respecto al teórico o requerido para una combustión completa. Para su cálculo puede emplearse la siguiente expresión:

$$\% \text{ de exceso de aire} = (\text{O}_2 \text{ que entra al proceso} - \text{O}_2 \text{ requerido}) / \text{O}_2 \text{ requerido} \times 100$$

El aire teórico requerido para quemar una cierta cantidad de combustible no depende de la cantidad que realmente se quema. El combustible puede reaccionar parcialmente y puede quemarse parcialmente para formar CO y CO₂ pero el aire teórico es aquel que se requeriría para reaccionar con todo el combustible para formar solo CO₂.

Inmisión: concentración de contaminantes en la atmósfera a ser medidos fuera de la fuente.

Nitrógeno en el carbón: proviene del nitrógeno presente en el petróleo, se puede dividir en dos grupos: los heterocíclicos y los no-heterocíclicos. Los compuestos de nitrógeno no cíclicos como las aminas alifáticas y nitrilos están presentes en pequeñas cantidades y se desnitrogenan fácilmente. Entre los compuestos de nitrógeno no-heterocíclicos, los derivados de la anilina son los más importantes. Los compuestos nitrogenados heterocíclicos están presentes en mayor cantidad y son también difíciles de remover. Pueden dividirse en básicos y no-básicos. Los compuestos no básicos consisten en cadenas heterocíclicas de cinco miembros como el pirrol, indol,

carbazol, etc. Los compuestos básicos incluyen cadenas heterocíclicas de seis miembros como la piridina, quinolina, acridina, etc.

Oxígeno teórico: son los moles de oxígeno que se necesitan para efectuar la combustión completa del combustible en el reactor, suponiendo que todo el carbono del combustible se oxida para formar CO_2 y todo el H_2 se oxida para formar H_2O .

Recirculación de gases de escape (*EGR, exhaust gas recirculation*): se utiliza principalmente para reducir las emisiones de NO_x . Debido a que la formación de NO_x depende mucho de la temperatura, la EGR funciona recirculando entre un 5% y un 10% de los gases de escape que vuelven a la entrada de aire del motor a fin de bajar la temperatura de combustión y reducir de tal forma esas emisiones. Los sistemas de EGR pueden ser de alta presión o de baja presión. Los sistemas de baja presión pueden retroadaptarse dado que no requieren modificaciones del motor. Los filtros de partículas diésel son parte integrante de todo sistema de baja presión, y aseguran que la materia particulada no vuelva a circular en el motor. La EGR puede reducir los NO_x en alrededor de un 40 a un 50%.

Reducción Catalítica Selectiva Avanzada (*Selective Catalytic Reduction, SRC*): esta tecnología involucra la inyección de una solución-aditivo de urea y agua destilada denominada AdBlue en un convertidor catalítico. Esta tecnología SCR adoptada por Mercedes Benz y otros fabricantes como MAN, DAF, Iveco, Renault Trucks, Scania y Volvo-Mack, entre los cuales puede variar el término para referirse al sistema SCR, es la contraposición a otras tecnologías de reducción de emisiones como la EGR (Recirculación de los Gases de Escape) adoptada por Cummins, Isuzu, Navistar-International, Paccar (Peterbilt y Kenworth) y Detroit Diesel y también compite con la tecnología Acert (definida más adelante).

Tecnología Filtro de Partículas Diesel Catalítico, (*CDPF: catalytic diesel particulate filter technology*): funcionan capturando materia particulada en un filtro y oxidando (es decir, quemando) esas partículas. Existen dos tipos de DPF, que varían según la forma en que oxidan la materia particulada. En un filtro pasivo, se utiliza un catalizador que reduce la temperatura necesaria para que los gases de escape oxiden la materia particulada. En un sistema activo, la materia particulada se oxida debido al calor tan

pronto como el filtro se llena. El calor se suministra de fuentes externas, como un calentador eléctrico. Actualmente, un modelo común consiste en combinar un DOC (*diesel oxidation catalyst*) y un DPF(*diesel particulate filter*) en un paquete único.

Tecnología de Reducción de Emisiones de Combustion Avanzada (*Advanced Combustion Emissions Reduction Technology*): es una técnica de eliminación de NOx de la casa fabricante Caterpillar. Se basa en la distribución electrónica variable, en una muy alta presión de inyección y en la sobrealimentación en dos fases, todo ello con el lógico e imprescindible apoyo de la electrónica. Solamente la norteamericana Caterpillar con su sistema Acert, es capaz de conseguir en sus mecánicas niveles Euro 4 sin necesidad de un tratamiento de los gases de escape. Los cambios que este sistema incorpora al camión serían: tanque para el almacenamiento de la urea (Adblue), módulo de bombeo del Adblue, incluye filtros, inyector de Adblue en el escape antes del catalizador, módulo de control electrónico del Adblue y sensores, de nivel de Adblue, de calidad del Adblue, de temperatura, de oxígeno en los gases de escape, etc.

Publicaciones y Asistencia a Congresos

PUBLICACIONES Y ASISTENCIAS A CONGRESOS

Autor: A. E. Palomares, A. Uzcátegui, A. Corma.

Título del Trabajo: Estudio de catalizadores para la reducción de NOx en una unidad FCC.

Volumen: IX Congreso de Ingeniería Ambiental.

Año: 09 al 11 de noviembre de 2004. Bilbao-España.

Autor: A. Uzcátegui, A. E. Palomares, A. Corma.

Título del Trabajo: Estudio de catalizadores activos basados en Ce/ γ -Al₂O₃ para la eliminación de NOx en una unidad de FCC.

Volumen: Actas de la Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. SECAT' 05.

Año: 27 al 29 de junio de 2005. Móstoles (Madrid)-España.

Autor: A. E. Palomares, A. Uzcátegui, A. Corma.

Título del Trabajo: Análisis de las condiciones que debe presentar un material microporoso con cobalto para ser activo en la reducción catalítica selectiva de los NOx.

Volumen: Actas de la Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. SECAT' 05.

Año: 27 al 29 de junio de 2005. Móstoles (Madrid)-España.

Autor: A. Uzcátegui, A. E. Palomares, A. Corma

Título del Trabajo: Catalizadores a base de hidrotalcitas para la reducción de NOx en condiciones de FCC.

Volumen: VII Congreso Venezolano de Química.

Año: 06 al 10 de noviembre de 2005. Mérida-Venezuela.

Autor: A. Uzcátegui, A. E. Palomares, A. Corma.

Título del Trabajo: Eliminación de NOx utilizando hidrotalcitas como catalizadores NSR: NOx Storage/Reduction.

Volumen: XX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Gramado, Río Grande do Sul. Brasil.

Año: Del 17 al 22 de septiembre de 2006.

Autor: A. Uzcátegui, A. E. Palomares, A. Corma.

Título del Trabajo: Estudio de catalizadores para la reducción NOx en condiciones de un regenerador de una unidad de FCC.

Volumen: XX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Gramado, Río Grande do Sul. Brasil

Año: Del 17 al 22 de septiembre de 2006.

Autor: Antonio E. Palomares, Álvaro Uzcátegui, Avelino Corma.

Título del Trabajo: Catalysts based on Ce-Al for the NO_x reduction in a FCC unit.

Volumen: Europacat VIII. Turku / Åbo, Finland.

Año: 26-31 August 2007.

Autor: A. E. Palomares, A. Uzcátegui, A. Corma.

Título del Trabajo: NO_x Storage/Reduction catalysts based in cobalt/copper hydrotalcites.

Volumen: International symposium on air and water pollution abatement, Zapokane. Poland.

Año: 21-23 June 2007.

Autor: A.E. Palomares, A. Uzcátegui, A. Corma.

Título del Trabajo: Catalizadores basados en hidrotalcitas con cobalto para la eliminación de NO_x.

Volumen: SECAT'07. Bilbao. España.

Año: 26 al 29 de junio de 2007.

Autor: A.E. Palomares, A. Uzcátegui, A. Corma.

Título del Trabajo: NO_x storage/reduction catalysts based in cobalt/copper hydrotalcites.

Volumen: Catalysis Today 137 261–266

Año: 2008.

Autor: A.E. Palomares, A. Uzcátegui, A. Corma.

Título del Trabajo: Active catalysts for the NO_x reduction in a FCC unit.

Volumen: XL Annual Polish Conference on Catalysis. Actas ISBN 978-83-60514-06-1. Cracovia. Polonia.

Año: May 11-15, 2008.

Autor: A.E. Palomares, A. Uzcátegui, A. Corma.

Título del Trabajo: Catalysts based in hydrotalcites containing different transition metals as active NO_x storage/reduction catalysts.

Volumen: 14th International Congress on Catalysis (ICC 2008). Actas ISBN 89-955266-5-1 93510. Seoul. Corea del Sur.

Año: July 13-18, 2008.

Autor: A.E. Palomares, A. Uzcátegui, A. Corma.

Título del Trabajo: The possibilities of hydrotalcites as NO_x storage/reduction catalysts.

Volumen: 5th International Conference on Environmental Catalysis. Actas. Belfast. Irlanda del Norte.

Año: September, 2008.

Autor: Antonio E. Palomares, Álvaro Uzcátegui, Avelino Corma.

Título del Trabajo: Catalysts based in hydrotalcites containing transition and alkaline metals as active NO_x storage/reduction catalysts.

Volumen: 8th International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control Brussels. Belgium.

Año: April 15 - 17, 2009.

Autor: A.E. Palomares, C. Franch, A. Uzcátegui, A. Corma.

Título del Trabajo: Doped cobalt hydrotalcites as NO_x storage/Reduction Catalysts.

Volumen: 21st North American Catalysis Society Meeting. Actas. San Francisco. Estados Unidos.

Año: June 7 - 12, 2009.

Autor: Palomares, Antonio Eduardo; Franch, Cristina; Uzcátegui, Álvaro; Corma, Avelino

Título del Trabajo: Characterizing NO_x storage/reduction catalysts based on hydrotalcites containing transition and alkaline metals.

Volumen: Congress CATALYSIS FOR A SUSTAINABLE WORLD, EUROPACAT IX. Salamanca, España.

Año: 30th of August to 4th of September, 2009.

Autor: A. E. Palomares, A. Uzcátegui, A. Corma

Título del Trabajo: Active Catalysts for the NO_x Reduction in a FCC unit.

Volumen: Topics in Catalysis 52:1060–1064

Año: 2009.

Anexos

ANEXO A**Tabla A.1.** Caracterización fisicoquímica de los catalizadores estudiados en la reacción de almacenaje/reducción de NOx.

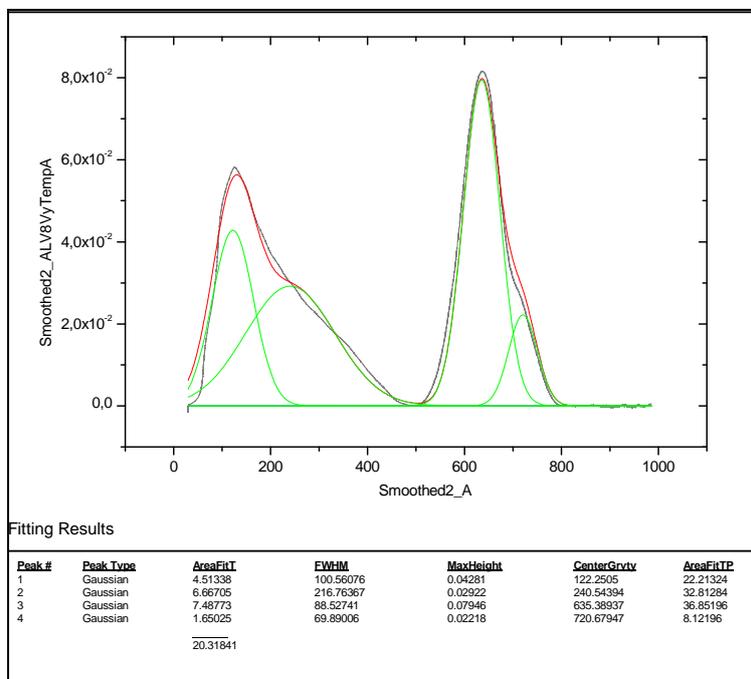
Muestra	Área superficial (m ² /g)		Volumen de poro (V _p), (cm ³ /g) ^c	Volumen de microporo (V _{micro}), cm ³ /g ^d	Distribución de poro (D _p), nm ^e
	a	b			
15 Cu-(Mg/Al) sin calcinar	62.35	---	0.42	0.01	37.0
5 Cu-(Mg/Al)	199.37	197.71	0.84	0.12	2.0
Pt, 5 Cu-(Mg/Al)	166.53	166.01	0.78	0.10	2.9
5 Co-(Mg/Al)	175.37	171.98	0.80	0.10	3.1
10 Co-(Mg/Al)	191.36	179.66	0.82	0.11	2.0
Pt, 5 Co-(Mg/Al)	156.11	154.26	0.75	0.08	5.2
Pd, 5 Co-(Mg/Al)	137.52	135.33	0.60	0.05	9.2
Pt, Pd, 5 Co-(Mg/Al)	165.65	162.70	0.78	0.08	4.3
15 Co-(Mg/Al)	168.34	165.40	0.78	0.08	2.6
Pd, 15 Co-(Mg/Al)	175.75	175.16	0.80	0.10	7.7
Pt, 15 Co-(Mg/Al)	159.12	156.99	0.76	0.07	9.3
Pt, Pd, 15 Co-(Mg/Al)	128.03	126.46	0.59	0.04	8.6
Ce, 15 Co-(Mg/Al)	144.23	141.91	0.68	0.07	7.3
V, 15 Co-(Mg/Al)	55.29	51.60	0.49	0.02	18.0
W, 15 Co-(Mg/Al)	161.04	159.32	0.76	0.07	9.5
Sn, 15 Co-(Mg/Al)	136.76	136.91	0.60	0.06	14.1
Rh, 15 Co-(Mg/Al)	133.12	131.95	0.57	0.04	12.0
Ru ^d , 15 Co-(Mg/Al)	86.62	44.56	0.50	0.03	15.3

^a Antes de reacción (Método BET), ^b Después de reacción (Método BET); ^c Volumen a P/P₀ = 0.99; ^d Método t-plot,

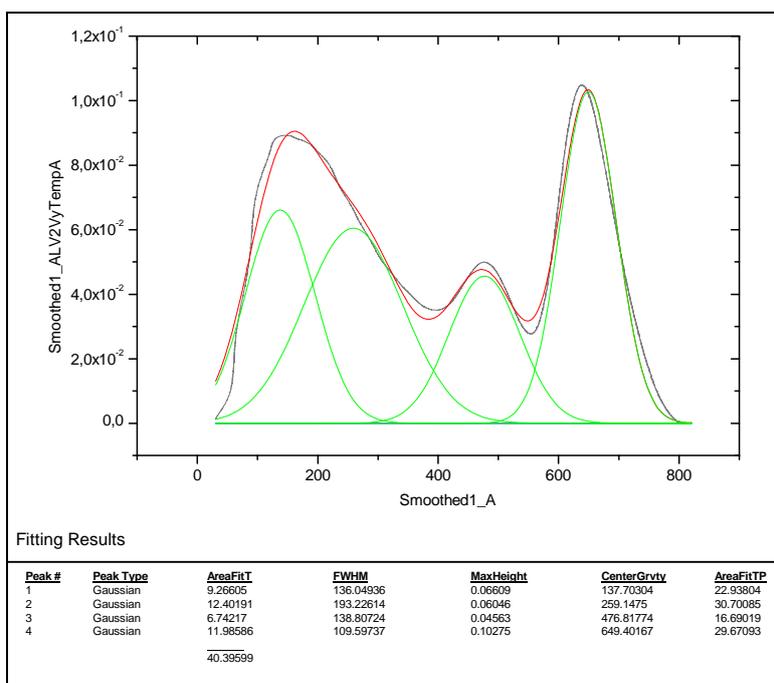
^e Aplicando el modelo BJH a la isoterma de adsorción.

ANEXO B

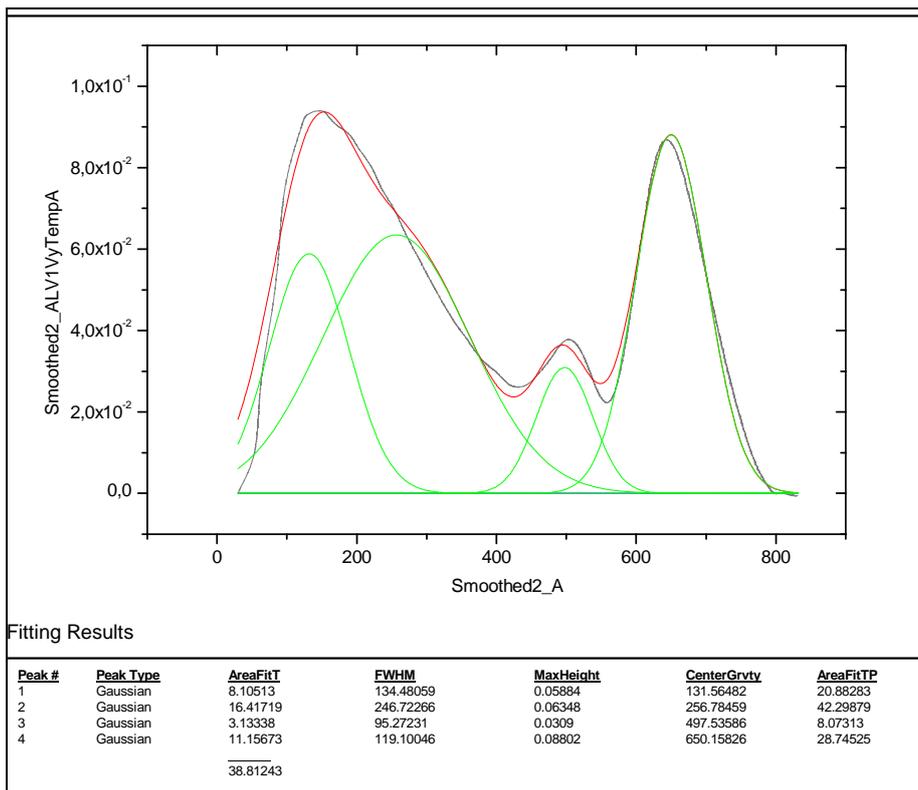
B.1. Deconvolución de los perfiles de TDP-NH₃ de las muestras utilizadas como catalizadores adsorbedores de NOx.



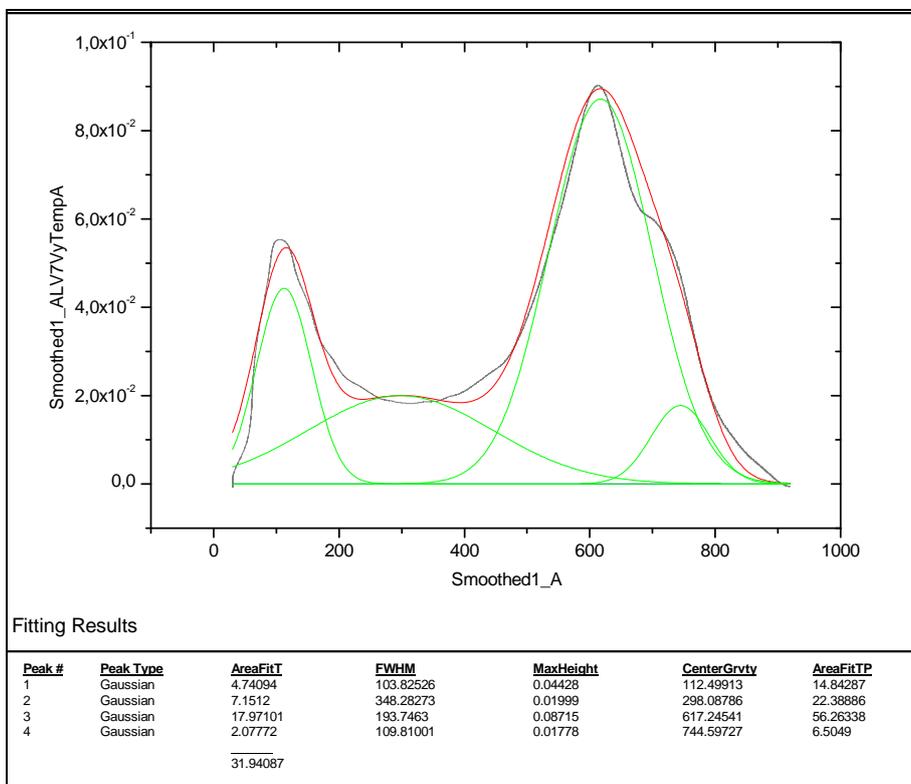
TDP-NH₃ del catalizador (Mg/Al)Ox.



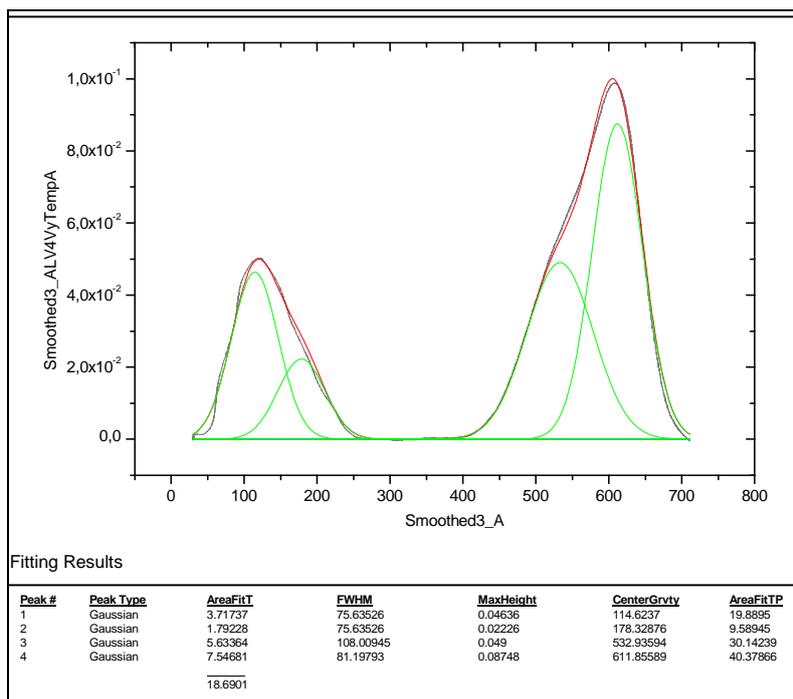
TDP-NH₃ del catalizador 10%Co-(Mg/Al)



TDP-NH₃ del catalizador 15%Co-(Mg/Al).

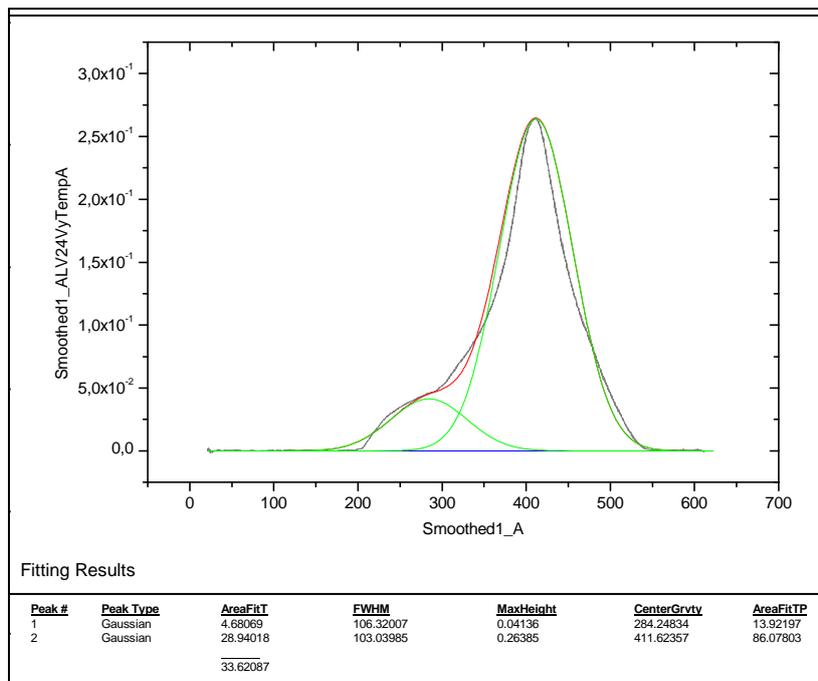


TDP-NH₃ del catalizador 1%V-15%Co-(Mg/Al).

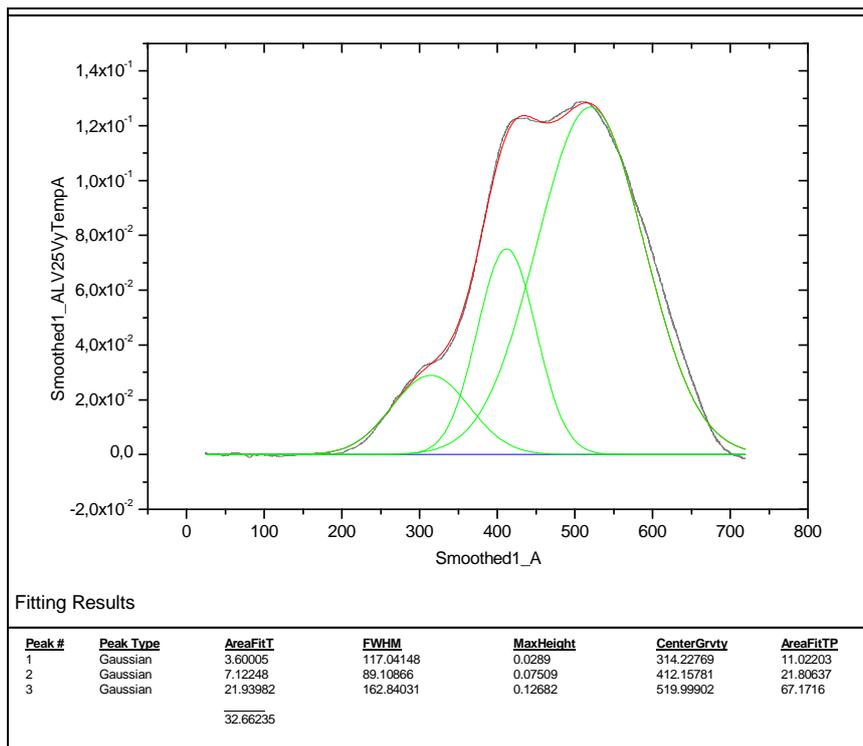


TDP-NH₃ del catalizador 1%Ru-15%Co-(Mg/Al).

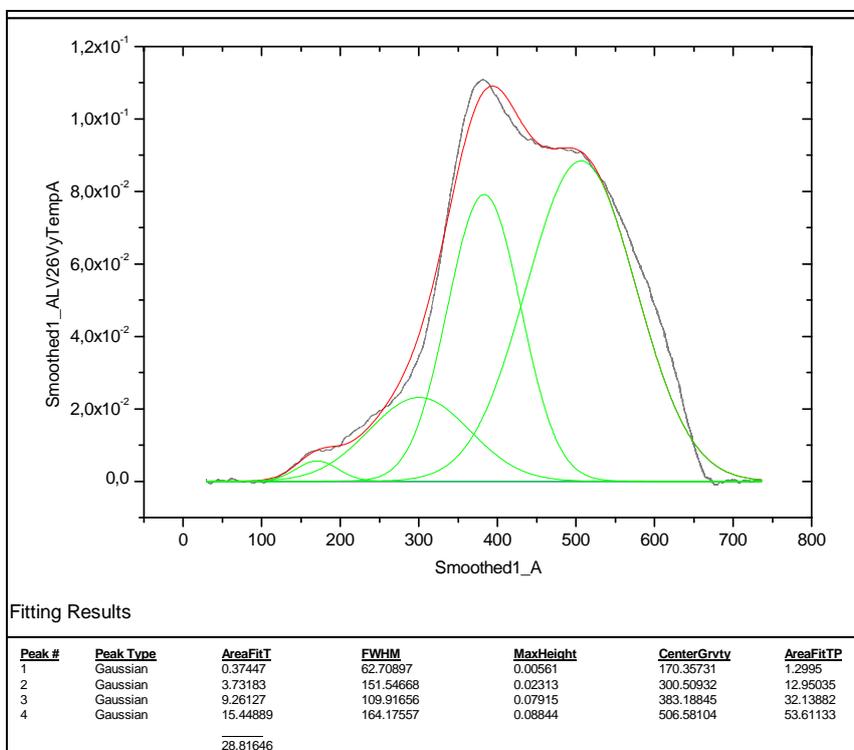
B.2. Deconvolución de los perfiles de TDP-NO de las muestras utilizadas como catalizadores adsorbedores de NOx.



TDP-NO del catalizador 15%Co-(Mg/Al).

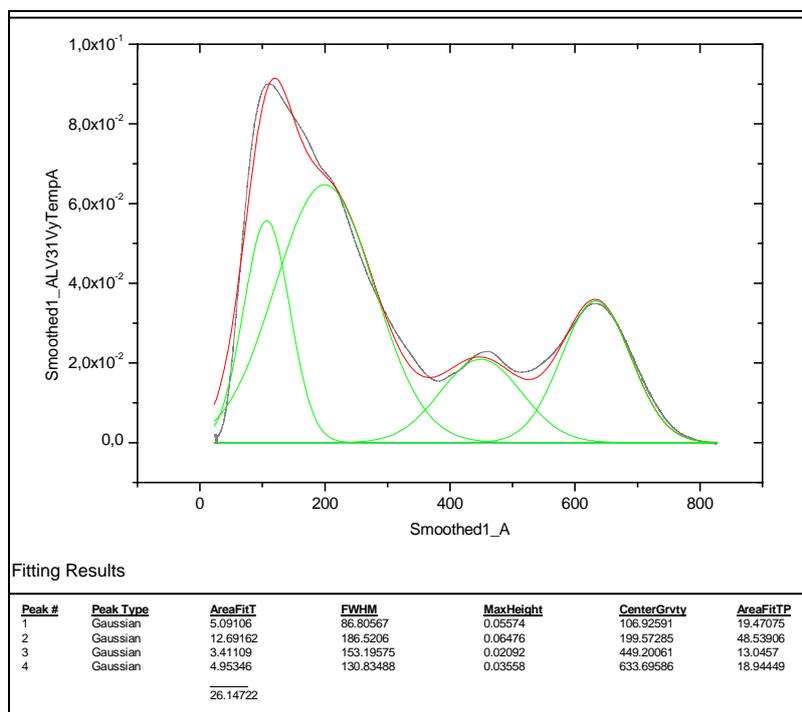


TDP-NO del catalizador 1%V-15%Co-(Mg/Al).

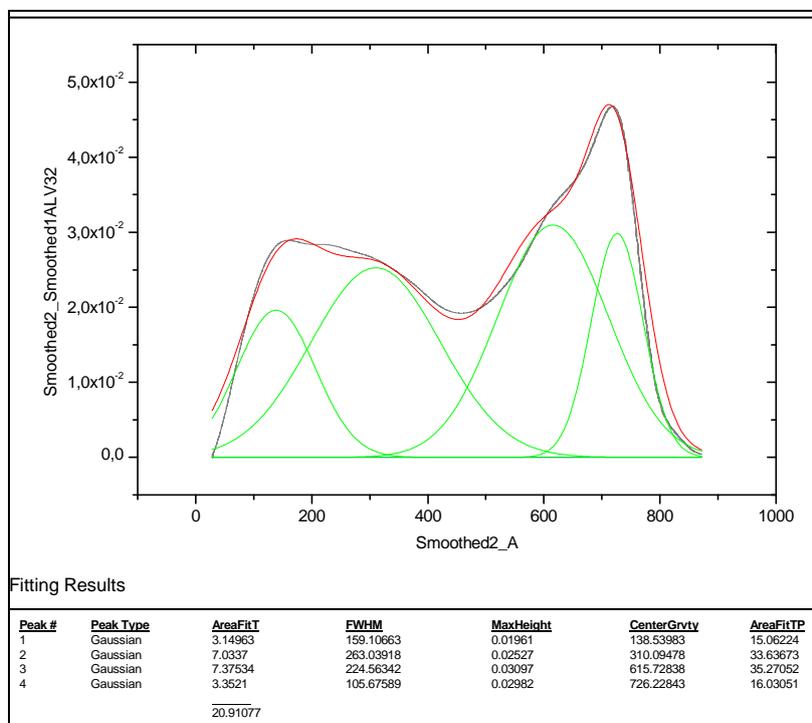


TDP-NO del catalizador 1%Ru-15%Co-(Mg/Al).

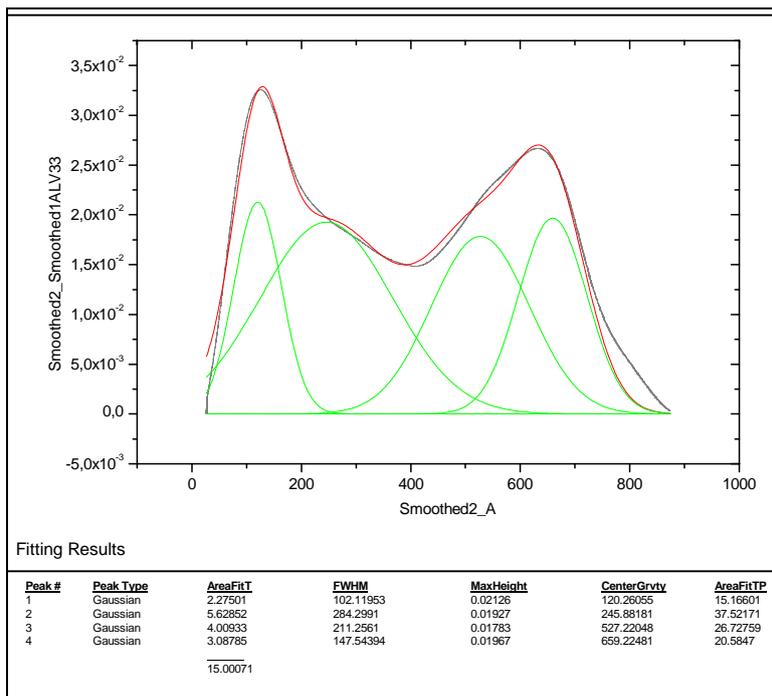
B.3. Deconvolución de los perfiles de TDP-CO₂ de las muestras utilizadas como catalizadores adsorbedores de NOx.



TDP-CO₂ del catalizador 15%Co-(Mg/Al).

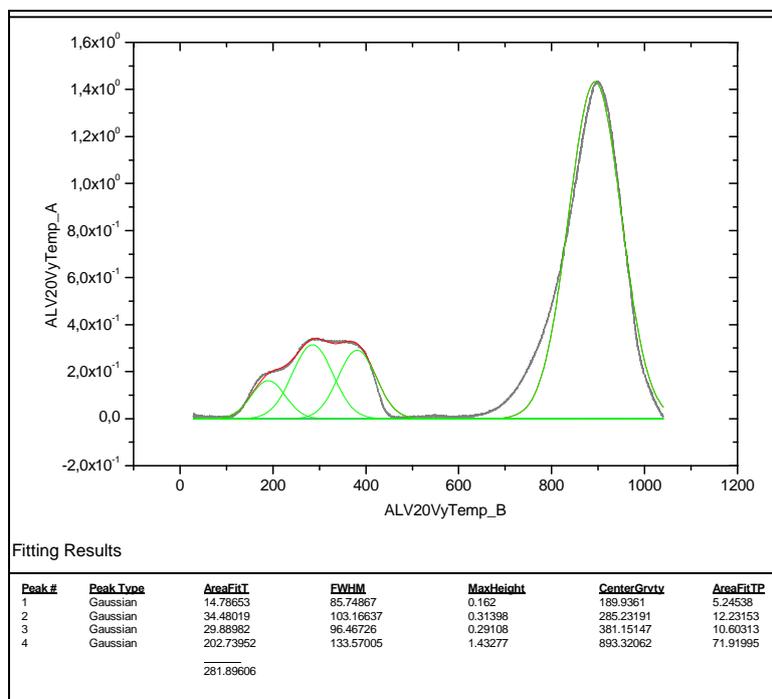


TDP-CO₂ del catalizador 1%V-15%Co-(Mg/Al).

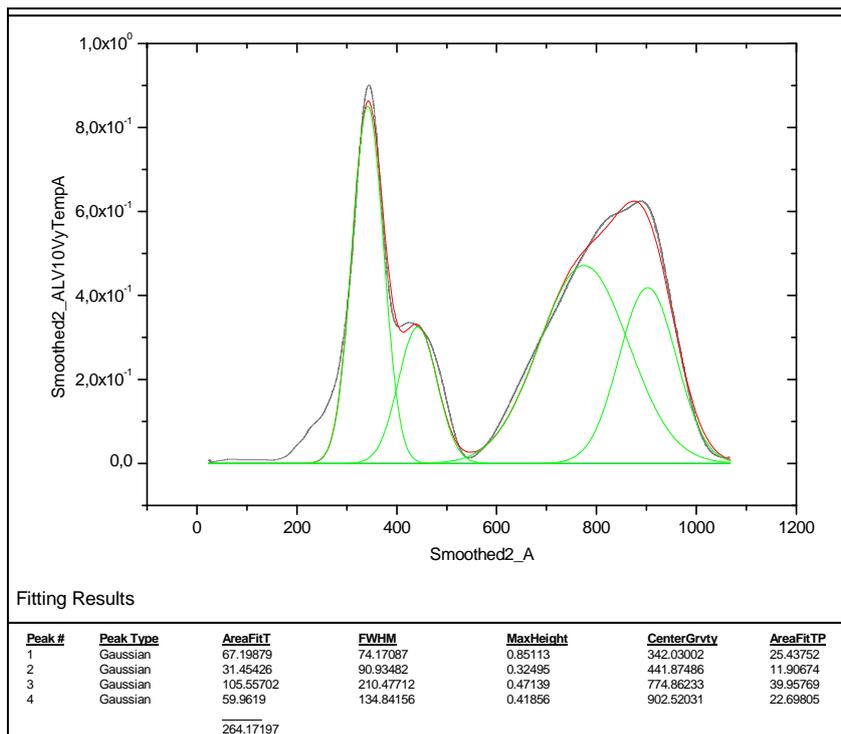


TDP-CO₂ del catalizador 1%Ru-15%Co-(Mg/Al).

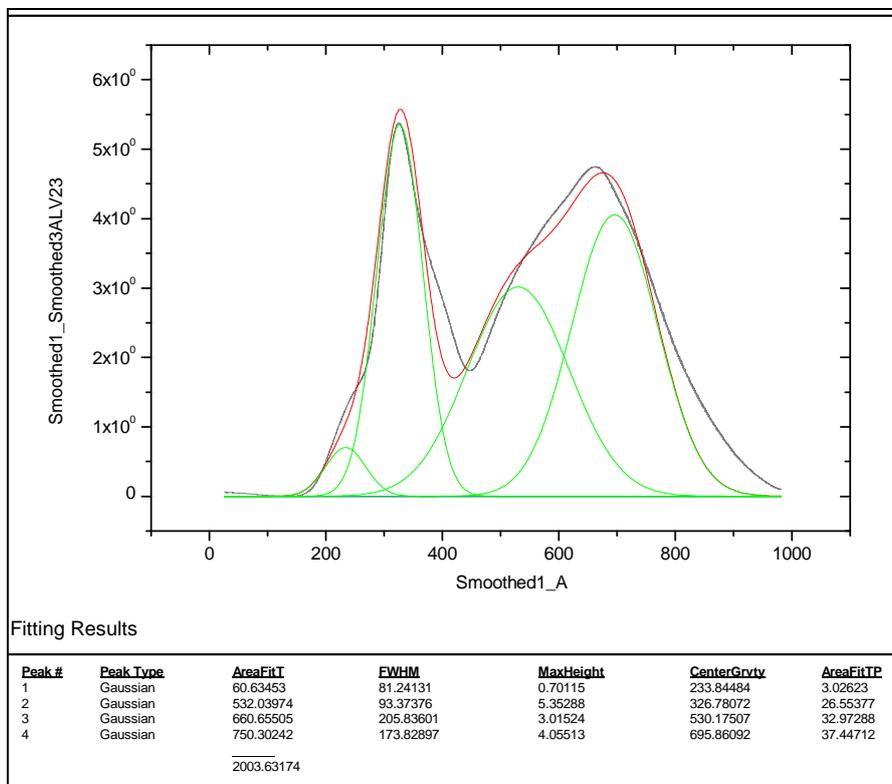
B.4. Deconvolución de los perfiles de TRP-H₂ de las muestras utilizadas como catalizadores adsorbedores de NO_x.



TRP-H₂ del catalizador 15%Co-(Mg/Al).



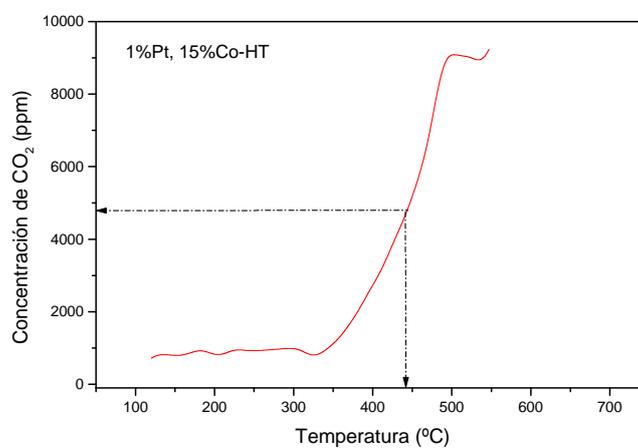
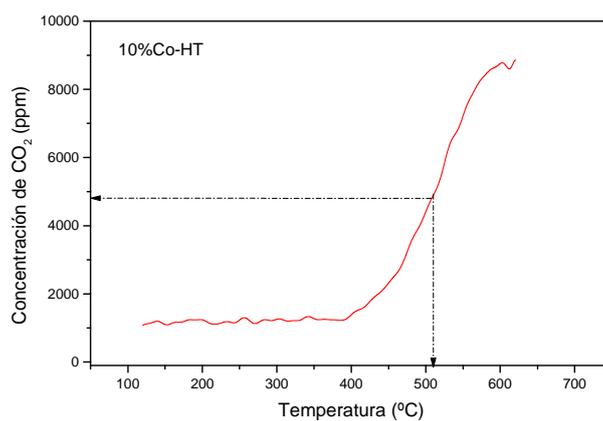
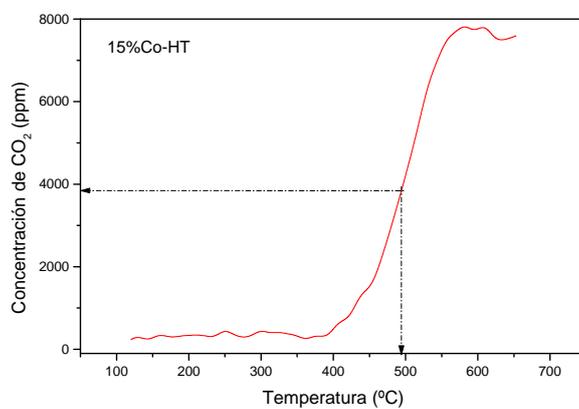
TRP-H₂ del catalizador 1%V-15%Co-(Mg/Al).

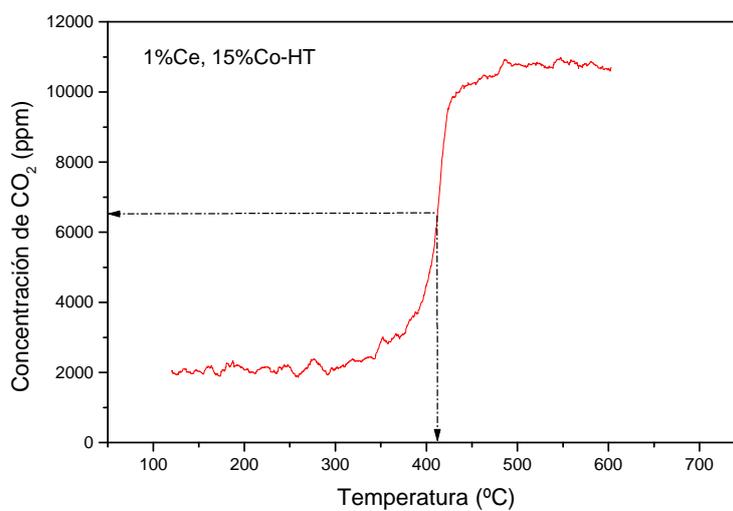
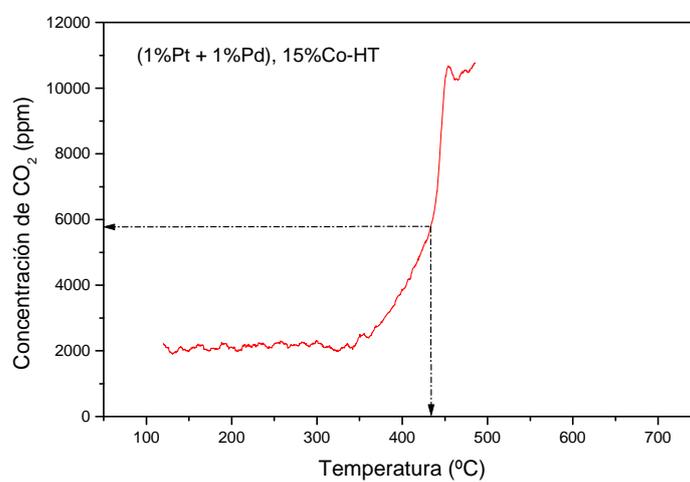
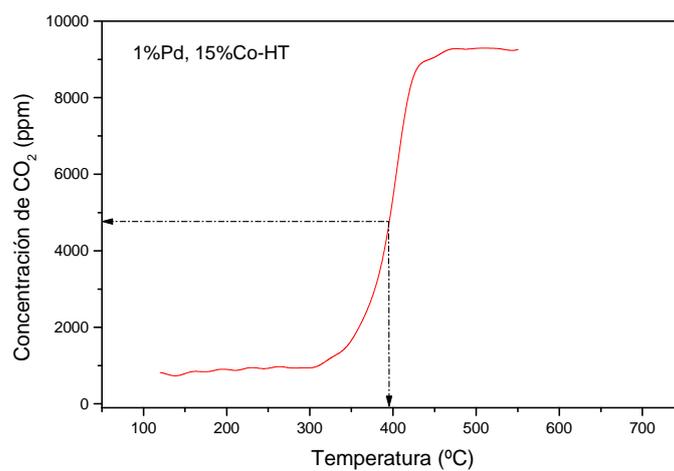


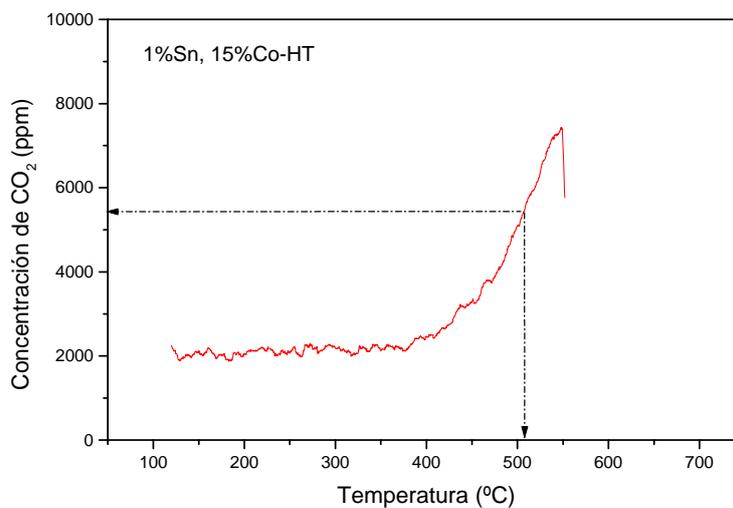
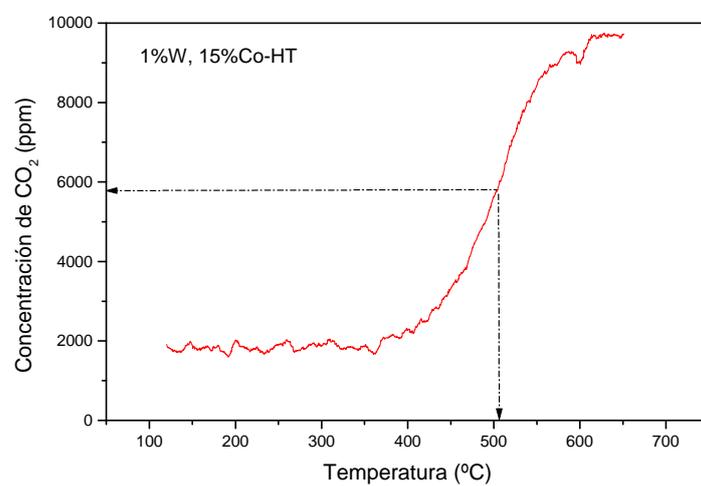
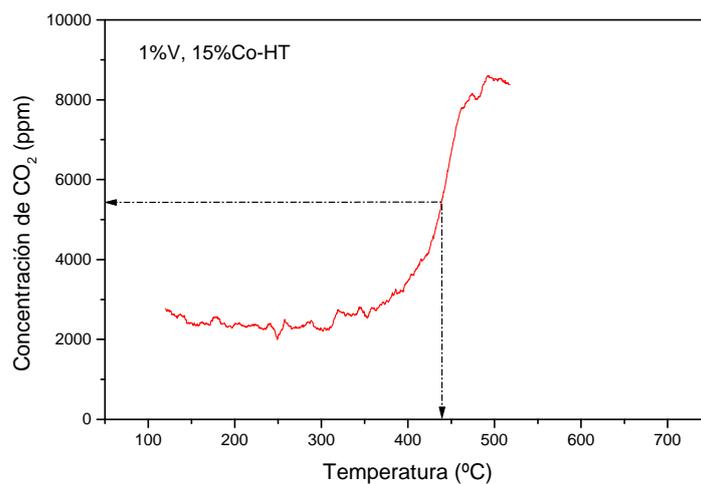
TRP-H₂ del catalizador 1%Ru-15%Co-(Mg/Al).

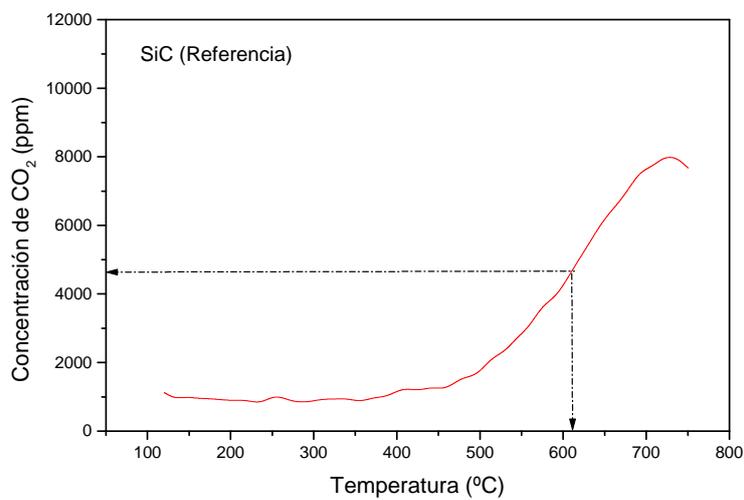
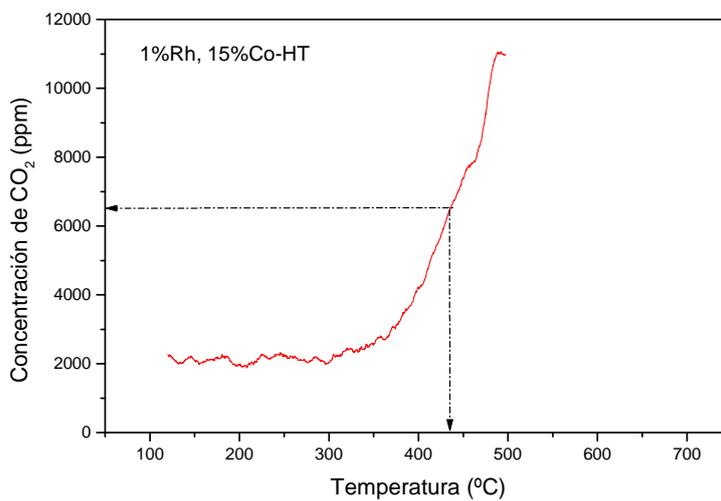
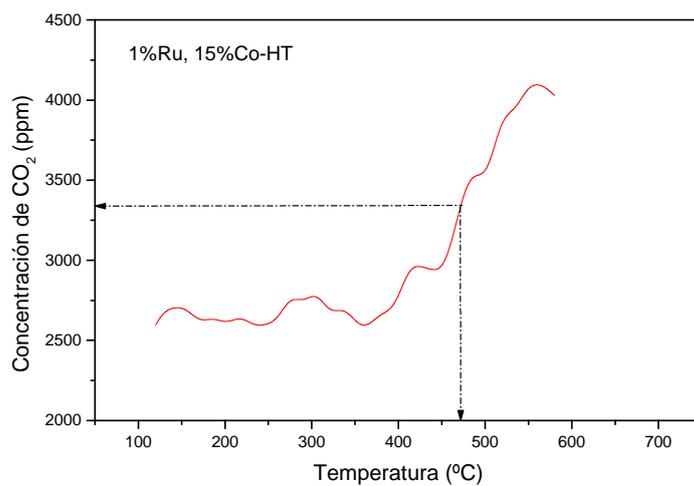
ANEXO C

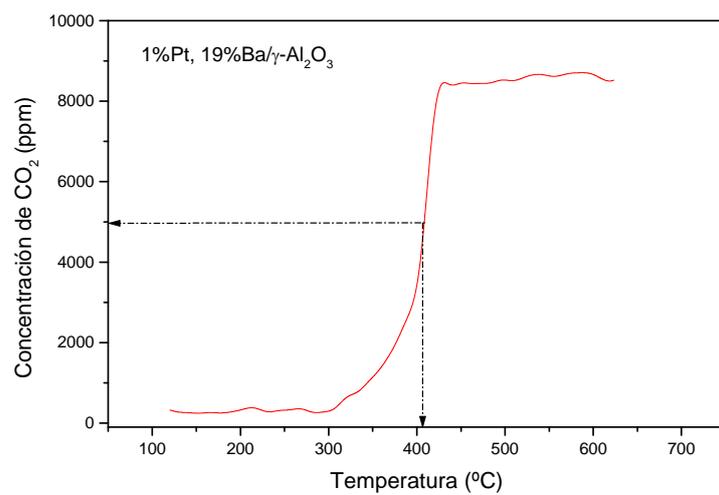
Actividad de oxidación para distintos catalizadores.











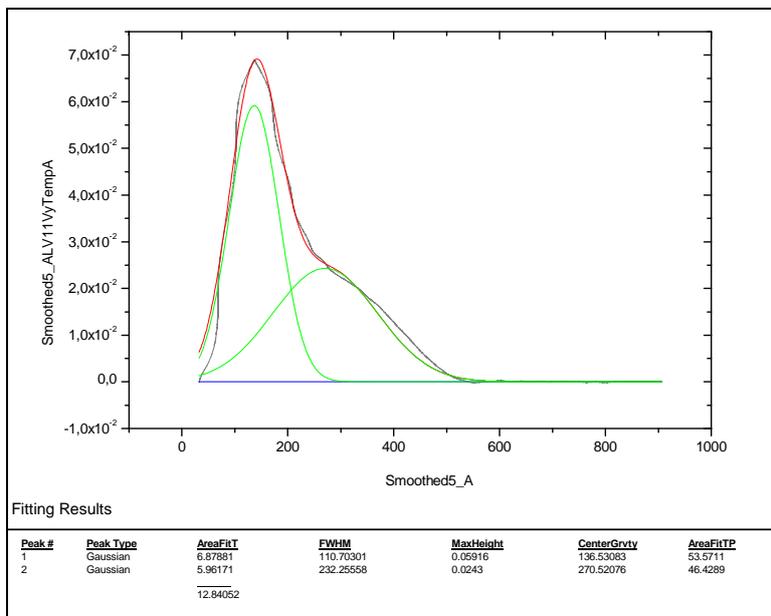
ANEXO D

Volumen de poro y diámetro de poro promedio (obtenidos de la rama de desorción de la isoterma utilizando el método BJH) de las muestras estudiadas en la reacción de eliminación de NO_x en un regenerador de una unidad de FCC.

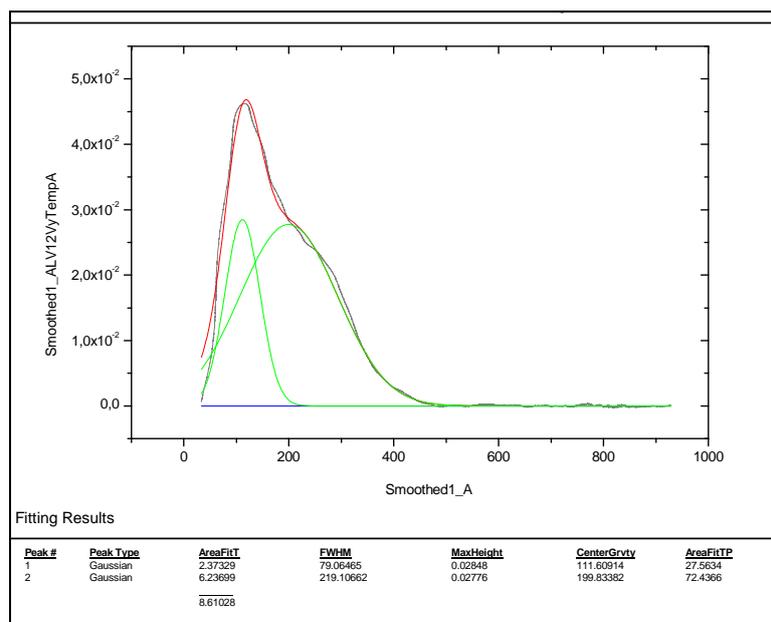
Catalizador	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro promedio (Å)
CeAlO/γ-Al ₂ O ₃ (B ₁)	0.91	59.2
Adición de un segundo metal al soporte CeAlO/γ-Al₂O₃		
CuAlO/CeAlO/γ-Al ₂ O ₃ (B ₂)	0.82	57.3
ZrAlO/ B ₁	0.93	56.5
PrAlO/ B ₁	0.92	52.1
InAlO/ B ₁	0.87	54.3
VAIO/ B ₁	0.86	52.1
FeAlO/ B ₁	0.91	55.2
SnAlO/ B ₁	0.93	54.3
Catalizadores con diferente contenido de cobre		
1.75%Cu- B ₂	0.94	55.8
11.75%Cu- B ₂	0.89	48.1
Adición de un tercer metal al soporte CeAlO/γ-Al₂O₃		
FeAlO/ B ₂	0.94	45.4
InAlO/ B ₂	0.85	48.2
VAIO/ B ₂	0.96	45.1
CoAlO/ B ₂	0.86	55.3
AuAlO/ B ₂	0.96	42.3
MnAlO/ B ₂	0.94	54.6
GaAlO/ B ₂	0.93	57.2
ZnAlO/ B ₂	0.93	51.2
SnAlO/ B ₂	0.89	50.2
Variando el método de preparación: (co-impregnación)		
ZrCuCeAlO/γ-Al ₂ O ₃	0.93	47.3
PrCuCeAlO/γ-Al ₂ O ₃	0.92	46.2
InCuCeAlO/γ-Al ₂ O ₃	0.89	49.2
VCuCeAlO/γ-Al ₂ O ₃	0.76	42.2
SnCuCeAlO/γ-Al ₂ O ₃	0.86	45.6
Catalizadores preparados por impregnación en dos pasos		
FeCuAlO/ B ₁	0.96	51.3
VCuAlO/ B ₁	0.85	47.2

ANEXO E

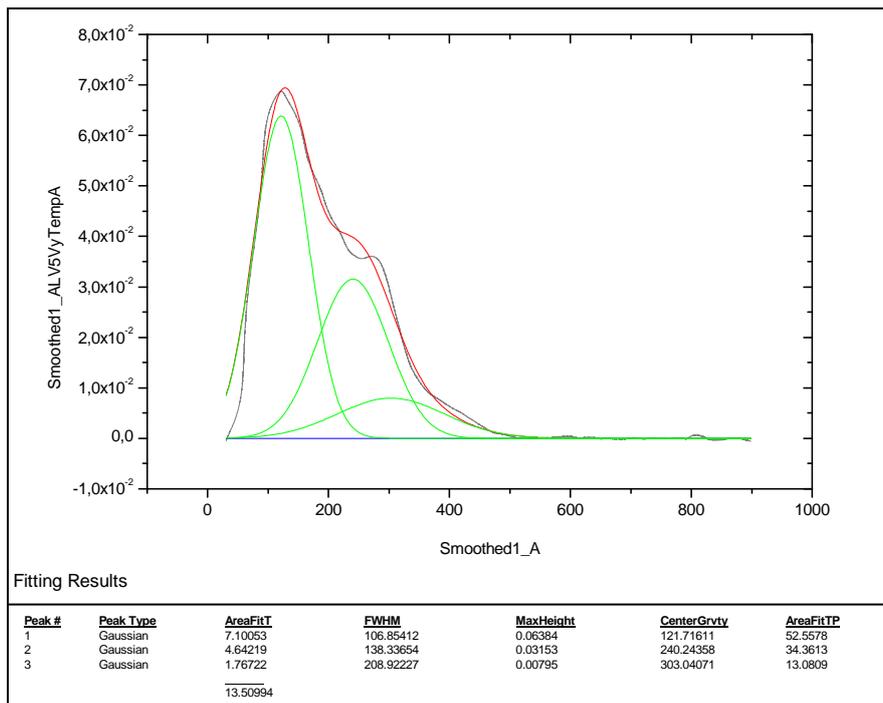
E.1: Deconvolución de los perfiles de TDP-NH₃ de las muestras utilizadas como catalizadores para la reducción de NOx de un regenerador de una unidad de FCC.



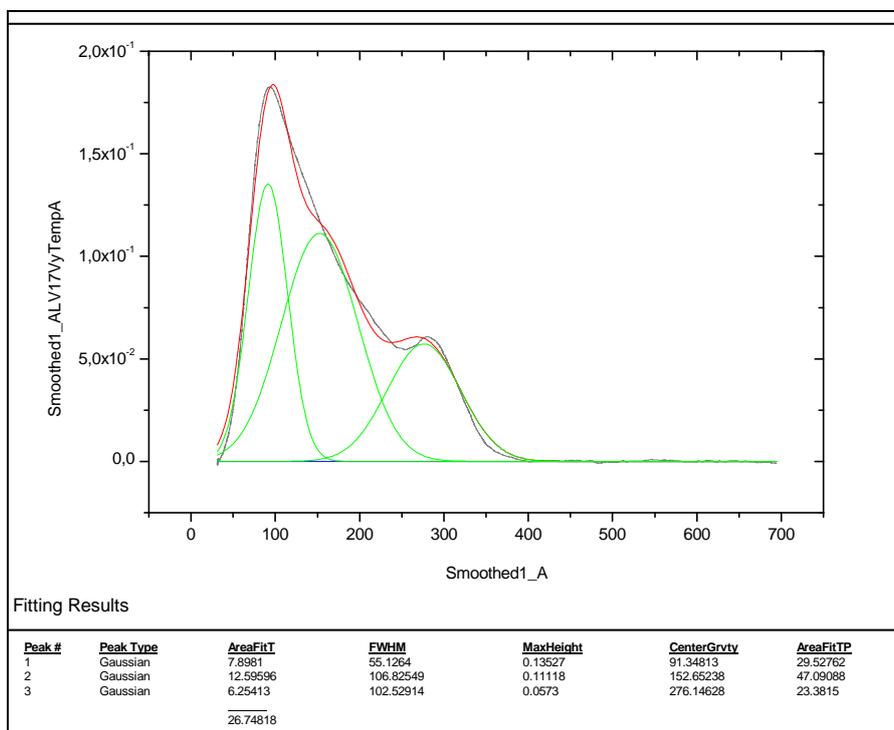
TDP-NH₃ de la γ -Al₂O₃.



TDP-NH₃ del catalizador CeAlO/ γ -Al₂O₃.

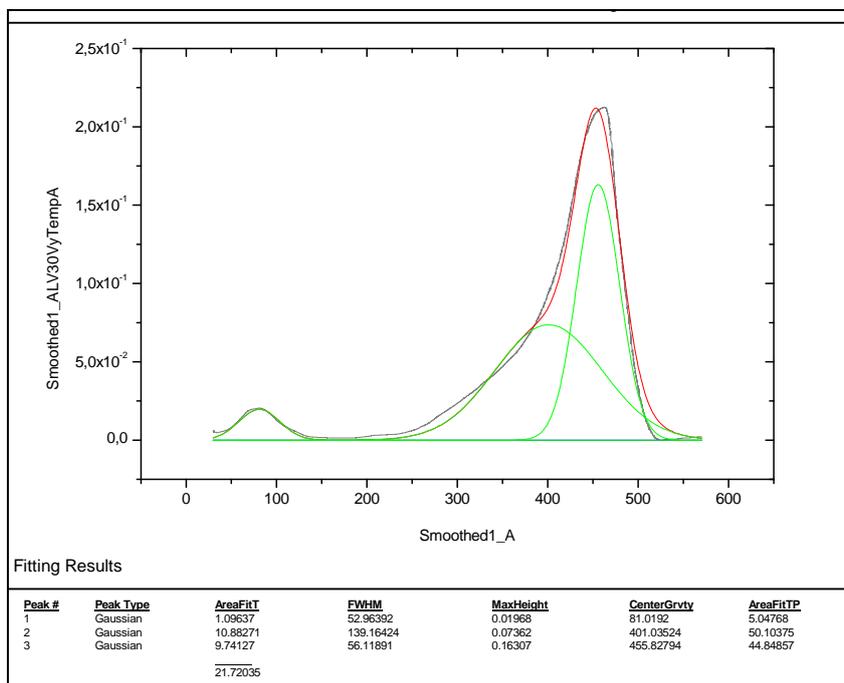


TDP-NH₃ del catalizador CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃.

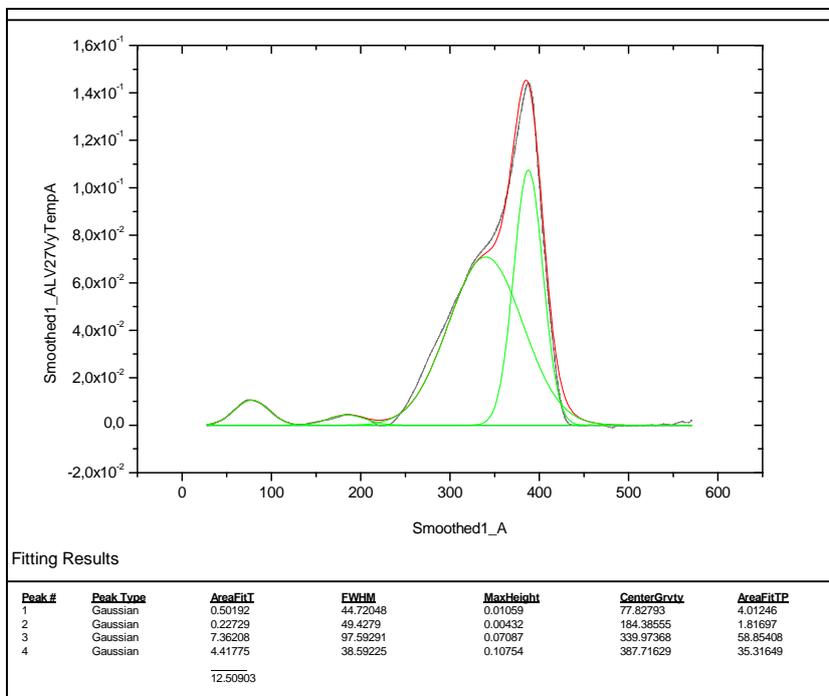


TDP-NH₃ del catalizador SnAlO/CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃.

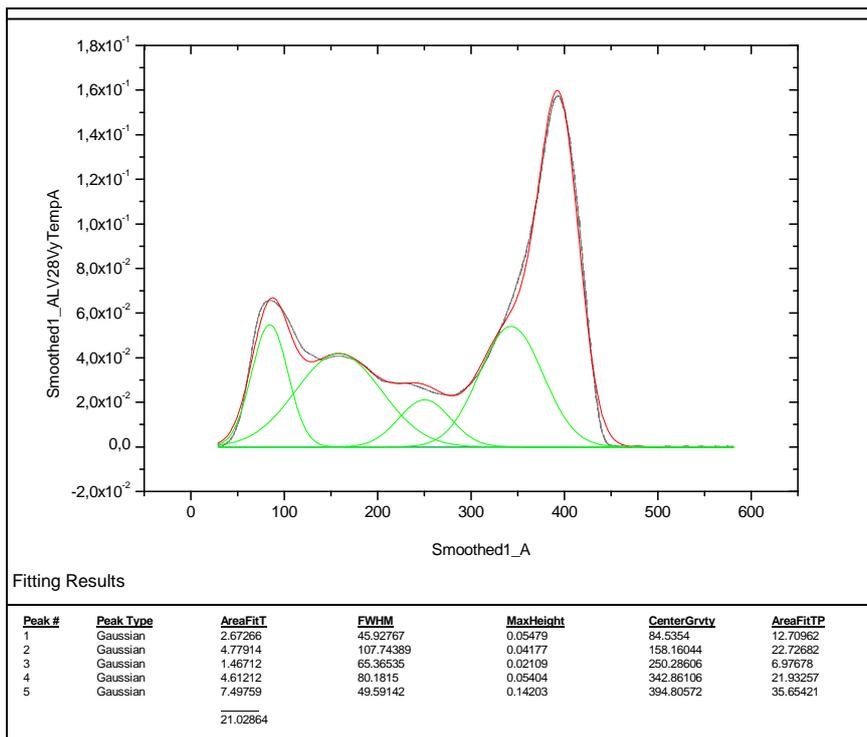
E.2: Deconvolución de los perfiles de TDP-NO de las muestras utilizadas como catalizadores para la reducción de NOx de un regenerador de una unidad de FCC.



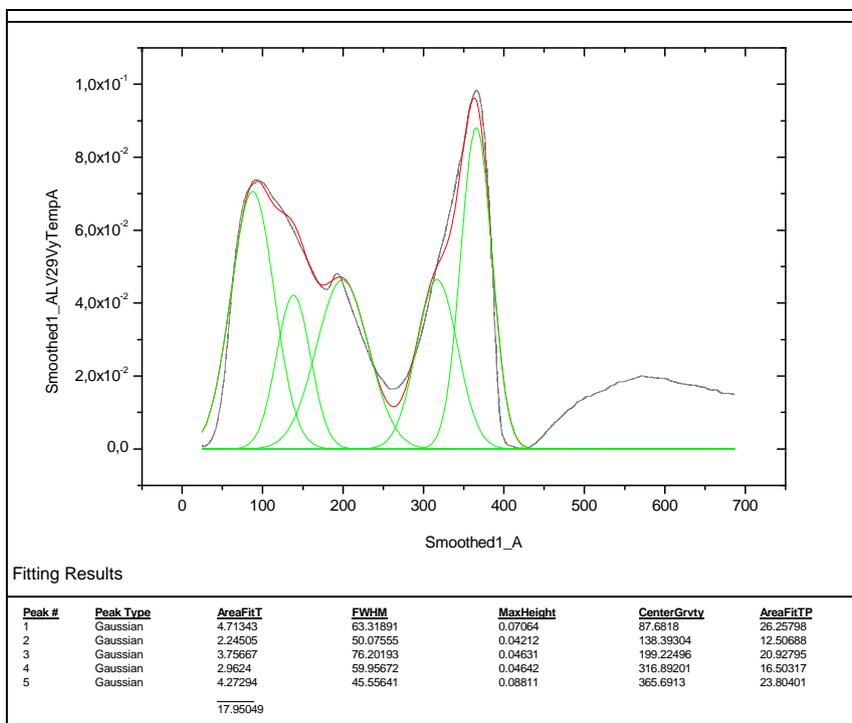
TDP-NO de la γ -Al₂O₃.



TDP-NO del catalizador CeAlO/ γ -Al₂O₃.

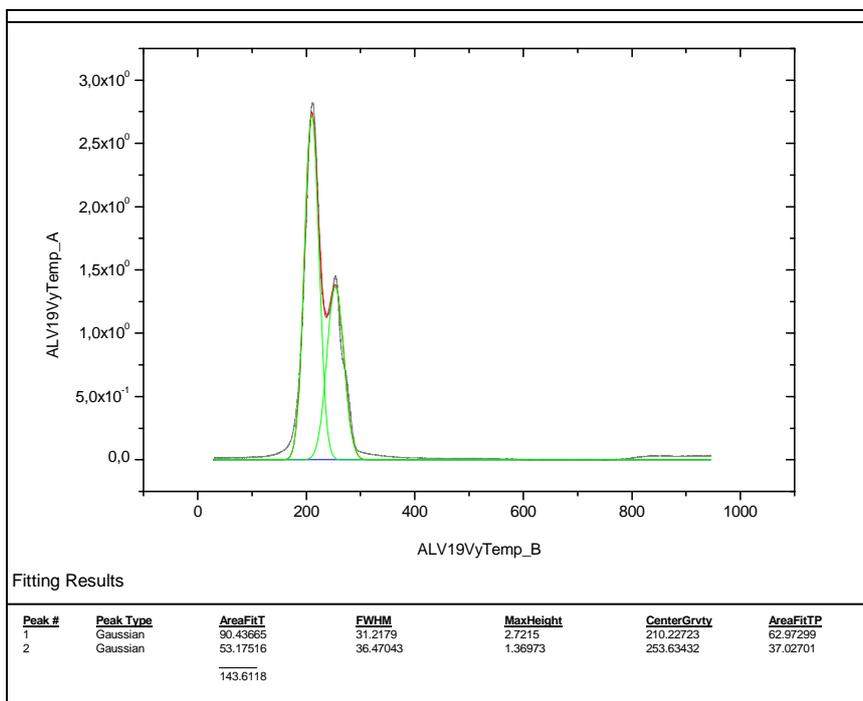


TDP-NO del catalizador CuAlO/CeAlO/γ-Al₂O₃.

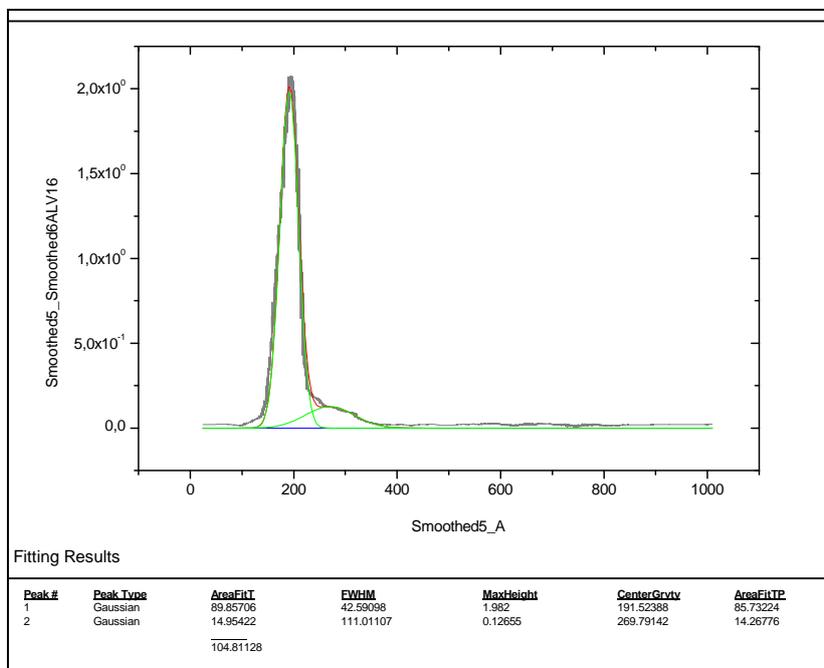


TDP-NO del catalizador SnAlO/CuAlO/CeAlO/γ-Al₂O₃.

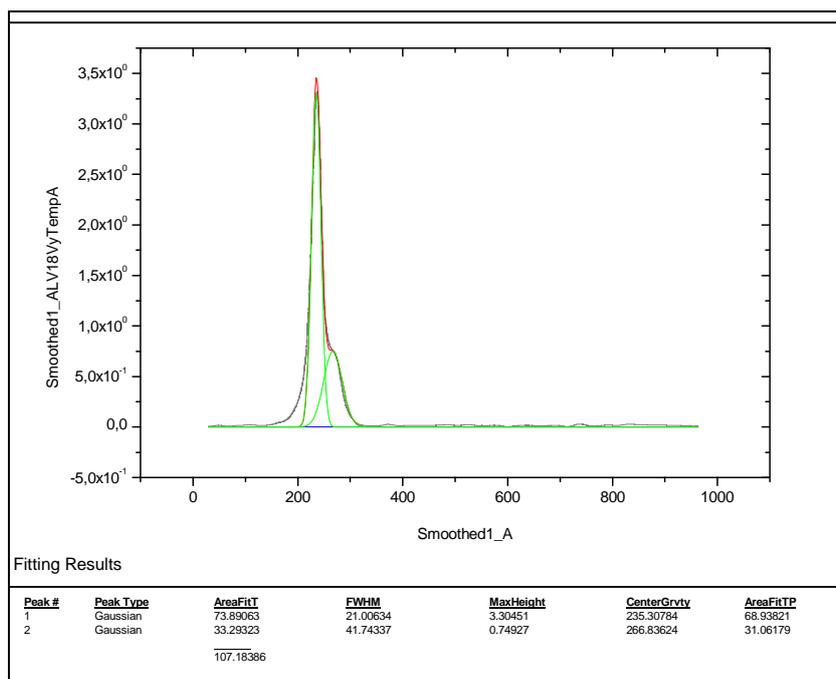
E.3: Deconvolución de los perfiles de TRP-H₂ de las muestras utilizadas como catalizadores para la reducción de NO_x de un regenerador de una unidad de FCC.



TRP- H₂ del catalizador CeAlO/ γ -Al₂O₃.



TRP- H₂ del catalizador CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃.



TRP- H₂ del catalizador SnAlO/CuAlO/CeAlO/ γ -Al₂O₃.