

Eliminación catalítica de contaminantes en motores Diésel

Germán Garrigós Pastor, Ión Such Basañez, Sonia Parres Esclapez, Agustín Bueno López,*
M.^a José Illán Gómez, Concepción Salinas Martínez de Lecea

Resumen: El estudio de la eliminación de contaminantes emitidos por Diésel, combinando ensayos a nivel laboratorio y planta piloto, ha permitido concluir que dicha eliminación puede llevarse a cabo mediante un sistema de tres lechos catalíticos: 1º) un filtro para la eliminación de carbonilla regenerado en torno a 500°C con un catalizador Pt/CeO₂ (su función es la oxidación de NO a NO₂ y la actividad depende del área BET del óxido de cerio); 2º) un sistema de reducción catalítica selectiva con C₃H₆ empleando un catalizador de Pt, que actúa entre 225–325°C y 3º) un catalizador de Rh/CeO₂ para la descomposición de N₂O.

Palabras clave: Catalizador Diésel, Carbonilla, NO_x, RCS, CeO₂, N₂O.

Abstract: The catalytic removal of soot and NO_x from Diesel-engine exhausts has been studied by combining laboratory and power-bench experiments. It is concluded that the elimination of both pollutants could be carried out with a three-step catalytic system: 1st) a soot trap loaded with a Pt/CeO₂ catalyst, which allows trap regeneration around 500°C (the role of this catalyst is to oxidise NO to NO₂, and the catalytic activity depends on the BET surface area of the cerium oxide); 2nd) a Pt catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO_x by C₃H₆ operating at 225–325°C and 3rd) a Rh/CeO₂ catalyst for N₂O decomposition.

Keywords: Diesel catalyst, soot, NO_x, SCR, CeO₂, N₂O.

Introducción

Los catalizadores de tres vías (Three Way Catalysts, TWC) son eficaces para eliminar simultáneamente CO, hidrocarburos (HC) y NO_x en motores de gasolina. Los motores de gasolina operan en condiciones aire/combustible próximas a la estequiométrica, lo que permite el correcto funcionamiento de los TWC ya que las especies oxidantes (NO_x y O₂) y reductoras (HC y CO) se encuentran en condiciones estequiométricas en el escape. Los TWC combinan metales nobles de elevada actividad catalítica, como Pt, Rh o Pd, con materiales basados en CeO₂.^[1] El papel del CeO₂ es amortiguar las ligeras fluctuaciones en la composición del escape, oscilando entre condiciones ligeramente oxidantes a ligeramente reductoras. El CeO₂ tiene la capacidad de almacenar oxígeno en su estructura, y al dopar el CeO₂ con otros elementos como Zr, La o Y se modifican sus propiedades físicas y químicas, se crean vacantes en el óxido,^[2] y se mejora considerablemente esta capacidad de almacenamiento de oxígeno.

Desafortunadamente, en estos momentos no existe un catalizador comercial para la eliminación de contaminantes en vehículos Diésel, siendo este uno de los retos actuales tanto a nivel tecnológico como científico en el campo del control de la contaminación atmosférica. Los contaminantes emitidos

por los motores Diésel son carbonilla (también denominada en ocasiones hollín o humos negros), NO_x, CO e HC.^[3] La concentración de CO e HC es sensiblemente menor a la emitida por un motor de gasolina, siendo la eliminación de NO_x y carbonilla los principales retos.

Una de las características de los motores Diésel que dificulta la eliminación de contaminantes es que operan en exceso de O₂, lo que origina unos niveles de O₂ en el escape de 10–20%. Por este motivo, la reducción de NO_x no se puede realizar utilizando las especies reductoras presentes en el escape y es necesario añadir un reductor externo adicional como NH₃, urea o HC^[4] para llevar a cabo la Reducción Catalítica Selectiva (RCS). Se han propuesto numerosos catalizadores para estas reacciones, entre los que destaca el Pt para la reducción con HC,^[5] siendo necesario el escalado de este proceso a nivel piloto para evaluar su viabilidad en condiciones reales.

El segundo problema que encontramos en la eliminación de contaminantes en vehículos Diésel es la elevada temperatura necesaria para la combustión espontánea de la carbonilla (600°C aproximadamente), lo que dificulta la regeneración continua de los filtros empleados para su retención.^[3,4] Esta regeneración se puede llevar a cabo aumentando la temperatura del filtro por encima de 600°C (regeneración no catalítica) o emplear un catalizador para disminuir la temperatura de combustión (regeneración catalítica). Para la regeneración catalítica se han propuesto diferentes catalizadores, siendo el CeO₂ uno de los más efectivos al generar especies de oxígeno altamente reactivas.^[6,7] Una de las dificultades de la combustión catalítica de carbonilla en condiciones reales es el débil contacto entre la carbonilla y las fases activas del catalizador,^[8] por lo que la investigación desarrollada en estos momentos se centra en la obtención de fases activas capaces de operar en condiciones de contacto débil con la carbonilla.

El objetivo de este estudio es abordar desde un punto de vista global la eliminación catalítica de contaminantes en corrientes de escape de motores Diésel, incluyendo tanto la combustión catalizada de carbonilla como la RCS de NO_x con hidrocarburos. El estudio se ha enfocado a investigar los aspectos que están por resolver en cada uno de los casos. En



G. Garrigós, I. Such, S. Parres, A. Bueno,* M. J. Illán, C. Salinas. (de izq. a dcha.)

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante.
Ap. 99 E-03080, Alicante (España)

C-e: agus@ua.es

Recibido: 28/02/2007. Aceptado: 11/06/2007.

el caso la combustión catalítica de carbonilla el estudio se ha centrado en el desarrollo de fases activas capaces de operar en condiciones de contacto débil carbonilla-catalizador, y en el caso de RCS, el aspecto abordado es el escalado del proceso a condiciones reales. Para llevar a cabo el estudio se han seleccionado catalizadores basados en Pt y/o CeO₂. Finalmente, considerando que en las condiciones estudiadas se genera N₂O como subproducto no deseado de la RCS, también se ha abordado el estudio de la descomposición catalítica de este gas empleando catalizadores de Rh/CeO₂. Aunque cada uno de los procesos (combustión de carbonilla, RCS de NO_x y descomposición de N₂O) se ha estudiado de forma separada, este trabajo permite obtener conclusiones generales sobre el modo en el que se deberían ubicar cada una de las etapas en un sistema catalítico efectivo para la eliminación de todos los contaminantes.

Experimental

Se han llevado a cabo ensayos catalíticos tanto a nivel laboratorio como a escala piloto. La combustión catalítica de carbonilla y la descomposición de N₂O se han estudiado a nivel laboratorio empleando catalizadores en polvo, mientras que la RCS de NO_x se ha desarrollado en un banco de pruebas empleando catalizadores soportados en pellets de Al₂O₃.

Los catalizadores en polvo consisten en CeO₂ y CeO₂La (CeO₂ dopada con La, con relación molar Ce:La 9:1), preparados mediante calcinación en aire durante dos horas a 600, 800 o 1000°C de los nitratos correspondientes Ce(NO₃)₃·6H₂O (Aldrich, 99%) y La(NO₃)₃·6H₂O (Merck, 99%) en la proporción adecuada. La nomenclatura de estos catalizadores es CeO₂T y CeO₂LaT, siendo T la temperatura de calcinación. Algunos de estos catalizadores han sido posteriormente impregnados con una disolución de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (Aldrich, 99,995%) o Rh(NO₃)₃ (Alfa, 99,9%) de concentración adecuada para conseguir una cantidad de metal noble del 0,5% en peso tras ser calcinados a 500°C en aire durante dos horas. En este caso se incluye Pt o Rh al comienzo de la nomenclatura de la muestra (por ej. Pt/CeO₂600).

Para la RCS de NO_x, se ha preparado un catalizador de platino, denominado Pt/Al₂O₃, empleando como soporte pellets de Al₂O₃ (Across, 95 m²/g) y Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ como precursor de Pt. Se ha utilizado el método de impregnación incipiente, empleando una disolución acuosa del precursor de concentración adecuada para conseguir una concentración final de Pt en el catalizador del 0,1% en peso. Tras la impregnación, el precursor se descompone mediante tratamiento térmico en aire a 500°C.

Las muestras CeO₂T y CeO₂LaT se han caracterizado utilizando diferentes técnicas experimentales. Las isothermas de adsorción de N₂ a -196°C se han obtenido en un equipo volumétrico Quantachrome, modelo Autosorb-6. Antes de realizar las isothermas las muestras fueron desgasificadas a vacío a 250°C durante cuatro horas. A partir de ellas se ha determinado su área superficial aplicando la ecuación de BET. Los difractogramas de DRX se han realizado en un difractor de polvo 2002 Seifert con una fuente de Cu con monocromador de grafito y detector de centelleo de NaI. El

cátodo de cobre trabaja a 35 mA y 42kV. La velocidad de barrido empleada ha sido de 2°/min y el intervalo de 2θ de 10° a 80°. Los tamaños de cristal se han determinado a partir de los difractogramas empleando la representación de Williamson-Hall (método WH).^[9] Los espectros Raman se han obtenido en un equipo Broker RFS 100/S que opera mediante transformada de Fourier y emplea una fuente Láser de Nd:YAG (1064 nm) de intensidad variable. Las muestras se analizaron de modo que el haz incidente y la dirección de medida de la radiación dispersada formaban un ángulo de 180°, realizándose 64 escaneados para cada espectro y empleando una potencia de Laser de 85 mW. En estas condiciones no se ha observado calentamiento significativo de las muestras. Los experimentos de Reducción a Temperatura Programada con H₂ (RTP-H₂) se han realizado en un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2705, que consiste en un reactor tubular de cuarzo (5 mm de diámetro interno) acoplado a un detector de conductividad térmica. Los experimentos se realizaron empleando 20 mg de muestra (+ 300 mg de SiC) y una corriente de gas de 5% vol. de H₂ en Ar. Se empleó una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Adicionalmente, algunas de las muestras preparadas con Rh se han caracterizado mediante XPS antes y después de llevar a cabo un tratamiento térmico *in situ* en N₂O a 225°C. Los espectros de XPS se han obtenido con un espectrómetro VG-Microtech Multilab, empleando la radiación de Mg Kα (1253,6 eV) y trabajando con el detector en el modo de energía constante con una energía de paso de 50 eV. La presión en la cámara de análisis se mantuvo en 5·10⁻¹⁰ mBares durante las medidas. La escala de energías de ligadura (BE) fue establecida tomando como referencia la transición C1s a 284,6 eV. La precisión en la determinación de los valores de BE es de ±0,2, eV.

Los experimentos de combustión de carbonilla se han llevado a cabo en un reactor tubular de cuarzo de 6 mm de diámetro colocado en posición vertical dentro del cual se ubica la muestra, consistente en 40 mg de catalizador + 20 mg de carbonilla + 400 mg de SiC; la mezcla carbonilla-catalizador se prepara en condiciones de contacto débil, tal y como se describe en la literatura.^[8] Como carbonilla modelo se ha utilizado un negro de carbón de la casa comercial Degussa (Printex-U) cuyo análisis CHNS es 92,2% C, 0,6 % H, 0,2 % N y 0,4 % S. Este carbón tiene un 5,2% de hidrocarburos adsorbidos, un porcentaje de cenizas inferior al 0,1% y un área BET de 95 m²/g. La mezcla de gases reactiva, con 600 ppm NO_x y 5% O₂ en N₂ como gas portador y un caudal total 200 ml/min (velocidad espacial 70000 h⁻¹) se introduce por la parte superior del reactor, el cual está conectado a una serie de analizadores específicos de gases de la casa comercial Fisher-Rosemount para la determinación de CO, CO₂, SO₂, O₂, NO y NO₂. Se han realizado experimentos en condiciones de reacción a temperatura programada (RTP), con la mezcla catalizador-carbonilla a una velocidad de calentamiento de 2°C/min. También se han llevado a cabo experimentos similares a los descritos pero empleando únicamente el catalizador, es decir, sin incorporar carbonilla, lo que permite determinar la capacidad del catalizador de oxidar NO a NO₂ en las condiciones de reacción.

Los ensayos de RCS se han llevado a cabo en un banco de pruebas que consta de un motor Diésel de 2000 cc funcionan-

do con combustible comercial y girando a 880 rpm. En estas condiciones, el motor genera una corriente de gases con la siguiente composición media: 17 % O₂, 10 % H₂O, 2,5 % CO₂, 100 ppm NO, 35 ppm NO₂, 120 ppm CO y 9 ppm HCT (hidrocarburos totales) con N₂ como gas mayoritario. De la corriente principal (800 L/min aproximadamente) se extrae una corriente lateral de 10 L/min que se utiliza para realizar los ensayos. En dicha corriente se introducen cantidades variables de C₃H₆ entre 0 y 10000 ppm empleando una bala de 10% de C₃H₆ en N₂ y la mezcla se introduce a un reactor cilíndrico horizontal de 2,3 cm de diámetro interno en el que se colocan 35 g de catalizador (velocidad espacial 26000 h⁻¹). La salida del reactor está conectada a una serie de analizadores específicos de gases para CO, CO₂, NO, NO₂, N₂O, O₂ y HCT (casa comercial Signal) que permiten controlar la composición del gas. Se han llevado a cabo experimentos de RTP aumentando la temperatura del reactor a razón de 2°C/min y reacciones isoterma a varias temperaturas, que consisten en calentar el reactor hasta la temperatura seleccionada manteniendo el catalizador en flujo de N₂. Una vez estabilizada la temperatura, se permuta el N₂ por el gas reactivo prolongándose la reacción isoterma durante 3 horas.

Se han realizado ensayos de descomposición de N₂O en un reactor cilíndrico de 10 mm de diámetro interno empleando 50 mg de catalizador y 350 mg de SiC, utilizando un caudal total de gas de 100 ml/min compuesto por 1000 ppm N₂O en He (velocidad espacial 12000 h⁻¹). Se han llevado a cabo reacciones isoterma a diferentes temperaturas entre 100 y 500°C, las cuales se han prolongado hasta alcanzar el estado estacionario. La composición de los productos de reacción se ha analizado mediante un cromatógrafo HP6890 equipado con un detector de conductividad térmica y un sistema de dos columnas (Porapak Q para N₂O, y Tamiz Molecular 13X para N₂ y O₂).

Resultados y discusión

Caracterización de los soportes de CeO₂

En la Figura 1 se muestran los espectros Raman de las distintas muestras de CeO₂ preparadas. Este tipo de materiales basados en CeO₂ muestran una banda característica a 465 cm⁻¹ aproximadamente asignada al modo F_{2g} típica de las estructuras de tipo fluorita.^[10] Los espectros Raman de CeO₂ están originados por la vibración de los oxígenos de la red y son sensibles a la cristalinidad de la muestra.^[11] El aumento de la temperatura de calcinación produce un incremento significativo de la banda F_{2g}, lo que indica un aumento de la cristalinidad del material. En el caso de las muestras con La no se observan evidencias de la presencia de La₂O₃ u otras especies de La, sugiriendo que el dopante se encuentra en la red cristalina de CeO₂ formando una disolución sólida.^[7] La presencia de La en la red cristalina causa una deformación en la estructura y por lo tanto disminuye considerablemente la intensidad de la banda.

Los difractogramas de Rayos X de estas mismas muestras (Figura 2) sólo presentan las reflexiones típicas de materiales con estructura tipo fluorita con celda cúbica centrada en las

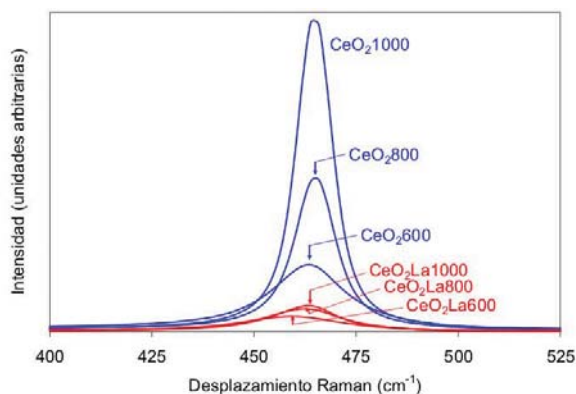


Figura 1. Caracterización mediante espectroscopia Raman.

caras, correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311), (222) y (400).^[12] Al aumentar la temperatura de calcinación los picos se estrechan, lo que está relacionado con el aumento del tamaño de los cristales. La técnica de difracción de Rayos X confirma que las muestras que contienen La forman un óxido mixto con la estructura cúbica de tipo fluorita característica del CeO₂. Esta técnica tampoco muestra picos asignables a La₂O₃, confirmando que no se produce segregación de fases. Es interesante resaltar que el La desplaza los picos característicos de CeO₂ a ángulos ligeramente inferiores,^[13-15] lo que sugiere una expansión de la celda unidad debido al mayor radio iónico de los cationes La³⁺ (1,16 Å) en comparación con Ce⁴⁺ (0,97 Å).

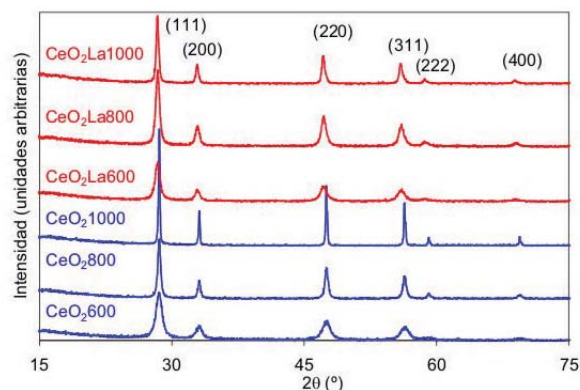


Figura 2. Caracterización mediante DRX.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de tamaño medio de cristal obtenidos a partir de los difractogramas de Rayos X por el método WH. Los resultados indican que al aumentar la temperatura de calcinación aumenta el tamaño de cristal. Sin embargo, en las muestras dopadas con La este aumento es mucho menos acusado. También se han recogido en la Tabla 1 los resultados de área BET de las muestras. Los valores del área varían de forma inversa a como lo hacen los tamaños de cristal como era de esperar.

Tabla 1. Tamaño de cristal determinado a partir de DRX y área BET.

	Tamaño de cristal* (nm)	BET (m ² /g)
CeO ₂ 600	13	76
CeO ₂ 800	25	26
CeO ₂ 1000	66	6
CeO ₂ La600	20	49
CeO ₂ La800	26	37
CeO ₂ La1000	33	17

*Determinado mediante el método WH.

Las propiedades redox de las diferentes muestras de CeO_2 (sin metal noble) se han analizado con experimentos de reducción a temperatura programada en H_2 (RTP- H_2). En la Figura 3 se muestran los perfiles de consumo de H_2 .

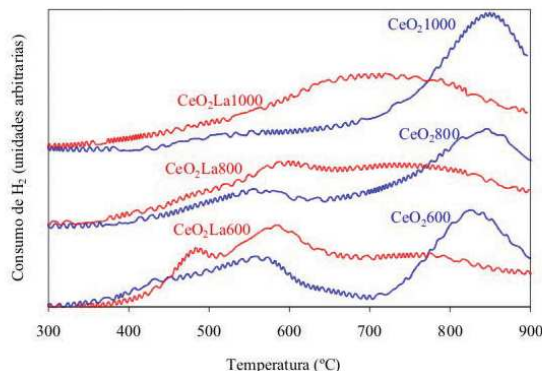


Figura 3. Perfiles de consumo de H_2 en experimentos de Reducción a Temperatura Programada.

Los perfiles de reducción de CeO_2 se caracterizan por presentar dos picos.^[16] El primero, a temperaturas en torno a 500°C , se atribuye a la reducción del Ce^{4+} superficial, y el segundo pico, a temperaturas del orden de 850°C se asigna a la reducción del Ce^{4+} másico. Este tipo de perfil se observa claramente en la muestra $\text{CeO}_2,600$, pero al ir aumentando la temperatura de calcinación ($\text{CeO}_2,800$) observamos una disminución en el primero de los picos debido a la disminución del área superficial de las muestras. Al calcinar a 1000°C ($\text{CeO}_2,1000$) el pico correspondiente a la reducción superficial es inapreciable. Sin embargo, las muestras que contienen La no presentan los dos picos descritos sino una banda ancha que no permite distinguir entre reducción superficial y másica, ocurriendo ambos procesos de forma solapada. Esto sugiere una mayor movilidad del oxígeno en las redes cristalinas dopadas con La.^[16] En las muestras con La, el efecto de la temperatura de calcinación también se observa pero no es tan acusado como para el CeO_2 puro.

Los resultados de caracterización permiten concluir que la introducción de La en la red de CeO_2 estabiliza la estructura, siendo menos sensible a la sinterización a elevada temperatura y mejorando las propiedades redox. La caracterización de los catalizadores de Pt o Rh soportados en estos óxidos (gráficas no mostradas) indicaron que la incorporación de los metales nobles no afecta de modo apreciable a las características estructurales de los óxidos, tal y como se observó mediante espectroscopía Raman y DRX, mientras que sí alteraron sus propiedades redox disminuyendo la temperatura de reducción del óxido con H_2 , tal y como está descrito en la literatura.^[9,10]

Combustión catalizada de carbonilla

En la Figura 4 se muestran los perfiles de conversión de carbonilla en experimentos de oxidación en una corriente de NO_x/O_2 empleando diferentes catalizadores de CeO_2 pura y dopada con La, incluyendo también Pt en algún caso. Se ha incluido como referencia la curva correspondiente a la combustión no catalizada.

Todos los catalizadores aceleran la combustión de carbonilla desplazando las curvas de conversión a menores tempera-

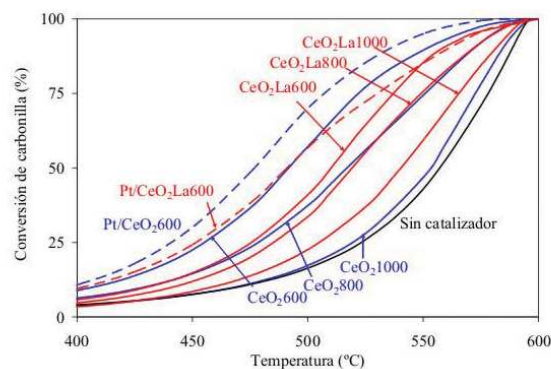


Figura 4. Conversión de carbonilla en experimentos de combustión en NO_x/O_2 .

turas. Este desplazamiento llega a ser superior a 100°C con el catalizador $\text{Pt}/\text{CeO}_2,600$. Esto indica que, en presencia de NO_x , los catalizadores empleados son activos incluso en condiciones de contacto débil con la carbonilla. La temperatura de calcinación del óxido afecta a su actividad catalítica, observándose una disminución de la actividad al aumentar la temperatura de calcinación. Si nos centramos en los catalizadores sin Pt observamos que mientras que la actividad del catalizador $\text{CeO}_2,600$ es superior a la de $\text{CeO}_2,La600$, la actividad del $\text{CeO}_2,1000$ es inferior a la del $\text{CeO}_2,La1000$. Esto indica que la pérdida de actividad catalítica al aumentar la temperatura de calcinación afecta más al CeO_2 puro que al dopado, lo que está de acuerdo con los resultados de caracterización. Según estos resultados, en relación con la combustión de carbonilla, el dopado de CeO_2 con La sólo es necesario si los catalizadores van a ser sometidos a elevada temperatura, ya que este dopante estabiliza el óxido frente a la desactivación térmica.

Para entender el papel de estos catalizadores en el proceso de combustión de carbonilla se llevaron a cabo nuevos experimentos equivalentes a los ya descritos pero en ausencia de carbonilla. Estos ensayos permitieron determinar los cambios en la proporción de NO y NO_2 presente en la mezcla de reacción en presencia del catalizador. La conversión de NO en NO_2 es decisiva en la combustión de carbonilla ya que el NO_2 es un gas mucho más oxidante que el O_2 o el NO . Al igual que ocurre en el escape de un motor Diésel real, en las condiciones experimentales empleadas en estos ensayos, la corriente de gases contiene NO como componente principal de los NO_x . Por efecto de la temperatura y de los catalizadores se acelera la transformación del NO a NO_2 , siendo la producción de NO_2 mayor cuanto más activo es el catalizador.

En la Figura 5a se representa la temperatura a la cual se consume el 50% de la carbonilla en los experimentos de combustión ($T_{50\%}$ en $^\circ\text{C}$) frente al porcentaje de NO_2 producido por cada catalizador a 425°C . La correlación observada en la Figura 5a indica la relevancia del porcentaje de NO_2 en la actividad del catalizador, y explica que los catalizadores sean altamente activos incluso en condiciones de contacto débil con la carbonilla, puesto que la actividad catalítica parece depender de la capacidad de catalizar la reacción de oxidación de NO a NO_2 .

Como se observa en la Figura 5b, la actividad también se correlaciona con el área BET de las muestras, por tanto se puede deducir que la oxidación de NO a NO_2 es un proceso catalizado por la superficie del CeO_2 . Esto resulta razonable

teniendo en cuenta que se trata de una reacción entre dos gases (NO y O₂) catalizada por un sólido. Es interesante señalar que esto se cumple tanto para los catalizadores de CeO₂ puro como para los dopados con La. En el caso de emplear catalizadores con Pt se obtiene un beneficio adicional asociado a la capacidad de este metal noble de contribuir a la producción de NO₂ (Figura 5b).

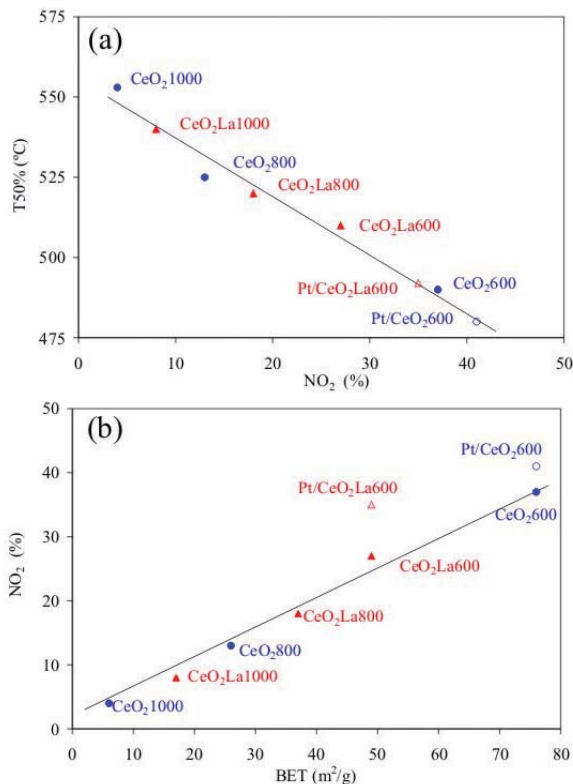


Figura 5. Relación entre actividad catalítica en la combustión de carbonilla y (a) conversión de NO a NO₂ a 425°C y (b) área BET.

Es muy importante señalar que en todos los experimentos de combustión catalizada de carbonilla no se observa consumo neto significativo de NO_x y que sólo hay transformación de NO₂ en NO. Este hecho evidencia la eficacia de los catalizadores basados en CeO₂ para la eliminación de carbonilla, pero no solventa el problema de la eliminación de NO_x, por lo que es necesario recurrir a la RCS.

RCS de NO_x

En estudios a nivel laboratorio se ha comprobado que el Pt es el metal que cataliza la reducción de NO_x con hidrocarburos a menor temperatura. Se han realizado numerosos trabajos estudiando el efecto del tipo de hidrocarburo,^[5,17] el soporte^[18] y el tamaño de partícula del metal^[19] entre otras variables. A partir de todos ellos se ha llegado a un alto nivel de conocimiento del sistema. Es el momento de pasar a los estudios a nivel piloto. En la Figura 6 se muestran, a modo de ejemplo, los perfiles de eliminación de NO_x en experimentos de RCS realizados en el banco de pruebas con el catalizador Pt/Al₂O₃. Estos experimentos se han realizado en condiciones de reacción a temperatura programada (RTP) añadiendo 1500 ppm de C₃H₆ y sin añadir C₃H₆.

Los perfiles de las curvas de reducción de NO_x obtenidos a nivel piloto son similares a los habitualmente obtenidos a

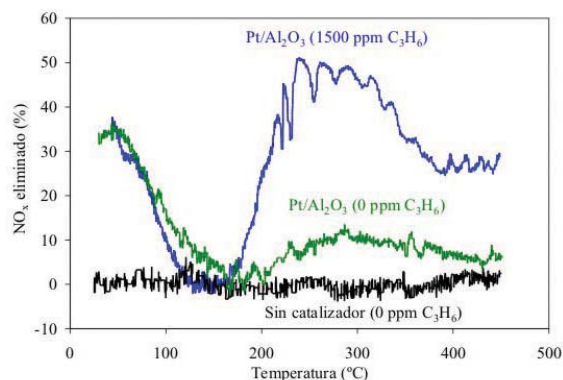


Figura 6. RCS de NO_x con C₃H₆.

nivel laboratorio,^[5] observándose dos intervalos de temperatura en los que los NO_x son eliminados de la corriente de gases. El primer intervalo se observa a temperaturas de 125°C o inferiores, donde la eliminación de NO_x se debe a la adsorción en el catalizador, y, por lo tanto, no es de interés según los objetivos del estudio. La reducción propiamente dicha de NO_x comienza a 175°C coincidiendo con la oxidación de C₃H₆ y CO (no mostrado). La reducción de NO_x aumenta hasta alcanzar un máximo del 50 % de conversión a 225°C, manteniéndose dicha reducción máxima hasta 325°C. La oxidación completa de C₃H₆ y CO también se alcanza a 325°C aproximadamente, y superada esta temperatura, la reducción de NO_x disminuye debido a la pérdida de selectividad en el proceso, ya que aumenta el consumo de los reductores con O₂. Hay que mencionar que la reducción no catalizada de NO_x es nula, tal y como cabía esperar, y que la reducción catalizada sin añadir reductor externo alcanza valores máximos de tan sólo el 10%.

Adicionalmente al catalizador Pt/Al₂O₃, también se prepararon y ensayaron catalizadores Pt/CeO₂/Al₂O₃ concluyéndose que, a diferencia de lo observado en la combustión de carbonilla, el empleo de CeO₂ resulta perjudicial. Los catalizadores Pt/CeO₂/Al₂O₃ presentan una actividad significativamente menor que la del catalizador Pt/Al₂O₃.

Se ha analizado el efecto de la concentración de C₃H₆ en la actividad del catalizador Pt/Al₂O₃ introduciendo diferentes cantidades del hidrocarburo en el escape. Los resultados obtenidos a 300, 350 y 400°C, en condiciones de RTP, se incluyen en la Figura 7. De acuerdo con el perfil presentado en la Figura 6, las reducciones más elevadas de NO_x se alcanzan a 300°C. En la Figura 7 también se incluyen los niveles de reducción de NO_x alcanzados en reacciones realizadas en condiciones isotermas prolongadas durante tres horas. Los resultados demuestran la equivalencia entre experimentos RTP e isoterma y prueban la estabilidad del catalizador.

En la Figura 7 se observa que la mayor conversión de NO_x se consigue al introducir 1500 ppm de C₃H₆ en el escape, llegando a ser perjudicial el empleo de cantidades mayores. Esto se debe a que el uso de cantidades de hidrocarburo superiores a 1500 ppm origina aumentos incontrolados de la temperatura debido a la elevada exotermicidad de su combustión, lo que induce la disminución de la selectividad del proceso y, por lo tanto, una menor reducción de NO_x.

Es importante señalar que los resultados de RCS obtenidos resultan muy prometedores al demostrar la viabilidad de este

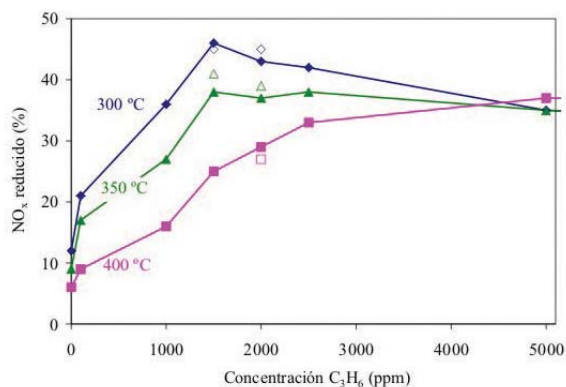


Figura 7. Reducción de NO_x en función de la cantidad de C₃H₆ introducida en la corriente de escape. Símbolos con relleno: Resultados obtenidos en experimentos de RTP. Símbolos sin relleno: Resultados obtenidos en reacciones isotermas.

proceso en condiciones reales y, según los resultados de estudios llevados a cabo a nivel de laboratorio, estos resultados podrían ser incluso mejores empleando zeolitas como soporte del Pt.^[18] Esto pone en evidencia el gran potencial de la tecnología RCS de cara a una aplicación en condiciones reales. Sin embargo, el uso de un catalizador basado en Pt presenta el inconveniente de la producción de N₂O como subproducto de la reducción de NO_x. En el caso del catalizador Pt/Al₂O₃ y en las condiciones experimentales usadas en este estudio, el 75% de los NO_x se reducen a N₂O mientras que tan solo el 25 % origina N₂, independientemente de la temperatura considerada (entre 200 y 450°C).

Descomposición de N₂O catalizada

Con el fin de evitar la emisión no deseada de N₂O como producto de la reducción de NO_x con C₃H₆ se han empleado catalizadores de Rh soportado en CeO₂ puro y dopado con La. La actividad para la descomposición de N₂O de estos catalizadores ha sido comparada con la de catalizadores homólogos de Pt. En la Figura 8 se muestra, a modo de ejemplo, la actividad a distintas temperaturas (en condiciones estacionarias) de catalizadores preparados con óxidos calcinados a 600°C. La descomposición de N₂O con los catalizadores de Rh (Figura 8) se inicia a 225°C y se alcanza la descomposición completa a 350°C. Es de resaltar que esta temperatura es similar a la de máxima actividad en los ensayos de RCS de NO_x con C₃H₆, por lo que el N₂O generado por el Pt podría ser descompuesto con Rh. La posible utilización de catalizadores de Rh para la RCS de NO_x también evitaría la emisión de N₂O. Sin embargo, esta alternativa presenta el inconveniente de la menor actividad del Rh respecto al Pt en este proceso.^[5] Por lo tanto, la opción de combinar un catalizador de Pt de elevada actividad en RCS con un segundo catalizador de Rh para evitar el problema de su baja selectividad parece ser más acertada.

Se han realizado experimentos (no mostrados) de descomposición de N₂O empleando catalizadores de Rh soportado sobre todas las muestras preparadas de CeO₂ puro y dopado y se ha comprobado que la actividad del Rh está muy condicionada por las propiedades redox superficiales del óxido. Los tres catalizadores con soporte de CeO₂ dopado con La

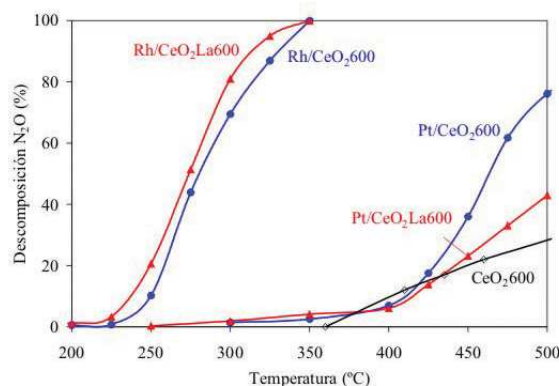


Figura 8. Actividad catalítica para la descomposición de N₂O.

calcinado a 600, 800 y 1000°C muestran pocas diferencias de actividad en la descomposición de N₂O, lo que es coherente con las pequeñas diferencias en los perfiles de RTP-H₂ (Figura 3). Sin embargo, los catalizadores de Rh preparados con CeO₂ pura presentan una considerable disminución de la actividad al aumentar la temperatura de calcinación del óxido.

Para analizar el importante efecto que tiene el soporte en la actividad catalítica de Rh se ha utilizado la técnica de XPS para la caracterización de dos catalizadores (Rh/CeO₂1000 y Rh/CeO₂La1000) antes y después de llevar a cabo un tratamiento térmico *in situ* en N₂O a 275°C. Los espectros de Rh 3d obtenidos se incluyen en la Figura 9.

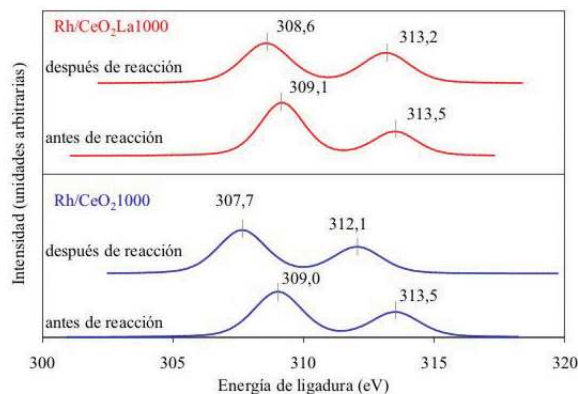


Figura 9. Espectro de XPS Rh 3d antes y después de la reacción de descomposición de N₂O a 275°C realizada *in situ*.

El catalizador Rh/CeO₂1000 presenta los dos picos característicos del Rh³⁺ centrados a 309,0 y 313,5 eV.^[20-22] Tras el tratamiento con N₂O, los picos se desplazan a menores energías típicas de Rh⁰, centrándose en 307,7 y 312,1 eV,^[20-22] lo cual evidencia la reducción del Rh por efecto del N₂O. Por el contrario, en el caso del catalizador Pt/CeO₂La600 los picos no se desplazan de forma tan considerable hacia menores energías, mostrando tanto antes como después del tratamiento energías características de Rh³⁺.

Los resultados obtenidos confirman que las especies de Rh catalíticamente activas para la descomposición de N₂O son de naturaleza catiónica, como ha sido descrito por otros autores para la reacción de CO-NO en presencia de O₂ catalizada por Rh/CeO₂-ZrO₂.^[23] Los resultados del presente estudio permiten concluir, además, que un soporte con unas buenas propiedades redox superficiales, como es CeO₂La1000, es

capaz de mantener al Rh en estado de oxidación +3 en condiciones de reacción. Sin embargo, un soporte como CeO_2 1000, con escasas propiedades redox, no tiene este efecto estabilizador, reduciéndose el Rh^{3+} a Rh^0 con la consecuente pérdida de actividad.

Conclusiones

Los resultados de este estudio permiten concluir que la eliminación de contaminantes procedentes de motores Diésel puede llevarse a cabo mediante un filtro de partículas para la eliminación de carbonilla seguido de un sistema de RCS con C_3H_6 y un último catalizador de descomposición de N_2O . Considerando que la eliminación de carbonilla requiere el elevado poder oxidante del NO_2 , es necesario que la RCS de NO_x se realice después de la eliminación de carbonilla y no antes. La Figura 10 muestra un esquema del dispositivo propuesto junto con las condiciones de operación más adecuadas en cada etapa del proceso según los resultados de este estudio.

La regeneración del filtro de partículas puede llevarse a cabo mediante combustión catalítica a temperaturas en torno a 500°C . La actividad de los catalizadores estudiados depende de su capacidad de oxidar NO a NO_2 , siendo el más efectivo el catalizador Pt/CeO_2 600.

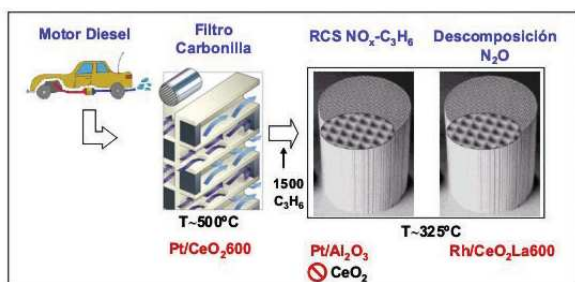


Figura 10. Esquema del sistema de eliminación de contaminantes en vehículos Diésel según las conclusiones de este estudio.

Para llevar a cabo la RCS con C_3H_6 es fundamental el control riguroso de la temperatura. La conversión más alta de NO_x (50%) se ha alcanzado, utilizando un catalizador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, entre 225 y 325°C introduciendo 1500 ppm de C_3H_6 en el escape, resultando perjudicial emplear cantidades mayores ya que dificultan el control de la temperatura. El empleo del catalizador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ tiene el inconveniente de generar N_2O como producto no deseado de la reacción. La descomposición del N_2O puede llevarse a cabo utilizando un catalizador de Rh que presenta elevada actividad a temperaturas del orden de 325°C . Las propiedades redox del soporte condicionan la estabilidad de las especies activas de Rh en condiciones de reacción. Las especies activas de Rh, de naturaleza catiónica, son estables al emplear soportes con buenas propiedades redox superficiales, como por ejemplo CeO_2 dopado con La.

Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado por los proyectos MAT2006-12635 y CTQ2005-01358. Los autores agradecen al Dr. Jorge M. García Cortés (TRAMAR, info@tramar.net) la inestimable participación en el diseño y puesta a punto del banco de pruebas.

Referencias

- [1] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, *J. Catal.* **2003**, 216, 433–442.
- [2] P. Vidmar, P. Fornasiero, J. Kašpar, G. Gubitosa, M. Graziani, *J. Catal.* **1997**, 171, 160–168.
- [3] J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Fuel Process. Technol.* **1996**, 47, 1–69.
- [4] B. A. A. L. van Setten, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **2001**, 43, 489–564.
- [5] R. Burch, J. P. Breen, F. C. Meunier, *Appl. Catal. B* **2002**, 39, 283–303.
- [6] A. Bueno López, K. Krishna, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Catal. Letters* **2005**, 99, 203–205.
- [7] A. Bueno López, K. Krishna, M. Makkee, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **2005**, 230, 237–248.
- [8] J. P. A. Neeft, O. P. van Pruissen, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **1997**, 12, 21–31.
- [9] A. Bueno López, I. Such Basañez, C. Salinas Martínez de Lecea, *J. Catal.* **2006**, 244, 102–112.
- [10] J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today* **1999**, 50, 285–298.
- [11] M. Fernández García, A. Martínez Arias, A. Iglesias Juez, C. Belver, A. B. Hungria, J. C. Conesa, J. Soria, *J. Catal.* **2000**, 194, 385–392.
- [12] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Catal. Today* **1998**, 43, 79–88.
- [13] J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zheng, S. W. Chan, I. P. Herman, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 245407–1,8.
- [14] F. Zhang, S. W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, I. P. Herman, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 127–129.
- [15] S. Rossignol, C. Descorme, C. Kappenstein, D. Duprez, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2587–2592.
- [16] G. L. Markaryan, L. N. Ikryannikova, G. P. Muravieva, A. O. Turakulova, B. G. Kostyuk, E. V. Lunina, V. V. Lunin, E. Zhilinskaya, A. Aboukais, *Colloids Surfaces A* **1999**, 151, 435–47.
- [17] R. Burch, P. J. Millington, *Catal. Today* **1995**, 26, 185–206.
- [18] J. M. García Cortés, J. Pérez Ramírez, M. J. Illán Gómez, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, C. Salinas Martínez de Lecea, *Appl. Catal. B* **2001**, 30, 399–408.
- [19] J. M. García Cortés, J. Pérez Ramírez, J. N. Rouzaud, A. R. Vaccaro, M. J. Illán Gómez, C. Salinas Martínez de Lecea, *J. Catal.* **2003**, 218, 111–122.
- [20] <http://www.lasurface.com/>
- [21] X. D. Wu, L. H. Xu, D. Weng, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 221, 375–383.
- [22] J. Soria, A. Martínez Arias, J. L. G. Fierro, J. C. Conesa, *Vacuum* **1995**, 46, 1201–1204.
- [23] F. Fajardie, J. F. Tempere, J. M. Manoli, O. Touret, G. Blanchard, G. Djega-Mariadassou, *J. Catal.* **1998**, 179, 469–476.