

"Preparación de filtros catalíticos Me/K- Al₂O₃ (Me=Cu, Co, V) para la eliminación conjunta de hollín y NO_x generados en motores diesel"

RESUMEN

En el presente proyecto se han se han sintetizado, caracterizado y ensayado filtros catalíticos para la eliminación conjunta de hollín y NO_x, con el objetivo de reducir las emisiones de los gases de escape generados en motores de ciclo diesel adecuándolas a los límites exigidos por la normativa vigente (EURO V) y de futura implantación (EURO VI)

En primer lugar, se prepararon diferentes suspensiones Me/K (Me= Cu, Co, V) - Al₂O₃ con las que posteriormente se impregnaron monolitos de cordierita. Las suspensiones se prepararon mediante al método sol-gel, considerandose las siguientes variables: proporción de HNO₃ (agente peptizante), carga de alúmina, naturaleza del metal, relación K: Me. Para conseguir disminuir la formación de grietas y mejorar la adherencia de la capa depositada se estudio la variación del tipo de alúmina utilizado en la preparación de las suspensiones y se adicionaron diferentes surfactantes. Por lo que respecta al proceso de impregnación de los monolitos de cordierita se optimizó el método de secado, mediante rotación de los monolitos a velocidad constante, de esta manera se consiguió una capa más uniforme, con menor tendencia al agrietamiento.

Se midió el pH y la viscosidad de las suspensiones preparadas previamente a su deposición sobre la cordierita. Los filtros catalíticos fueron física y químicamente caracterizados mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, reducción a temperatura programada en H₂ y adsorción de N₂. Se realizaron pruebas de adherencia de la capa depositada y medidas de actividad.

Mediante los ensayos dinámicos realizados en un reactor de lecho fijo en una instalación existente en el Instituto de Carboquímica se observó que a temperaturas en el rango 250-400°C la reducción de NO tiene lugar por reacción directa de este compuesto con el material carbonoso (hollín), mientras que a temperaturas superiores a 425°C la reducción de NO y la oxidación de hollín implican una etapa intermedia de formación de NO₂. Por otro lado, en los ensayos de actividad en condiciones isoterma, se observó como los catalizadores preparados con los geles de Co resultaron más activos que los preparados con los geles de Cu y estos a su vez mucho más activos que los catalizadores preparados con los geles de V.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todas las personas que han hecho posible este proyecto:

A los Dr. M. J. Lázaro y R. Moliner, por darme la oportunidad de entrar a formar parte en el Grupo de Conversión de Combustibles Fósiles y Valorización de Residuos del Instituto de Carboquímica.

A la Dr. M. J. Lázaro, Directora de este proyecto en el Instituto de Carboquímica (CSIC), por su interés, dedicación y ayuda.

Al Dr. Juan Adánez, Director del Instituto de Carboquímica, por permitirme realizar este proyecto en las instalaciones del centro.

Al Dr. Rafael Bilbao por actuar como ponente en este proyecto.

A la Dr. M. E. Gálvez por su inestimable ayuda y esfuerzo en todo momento.

A todas las personas del grupo que me han ayudado desde el comienzo y siempre han estado ahí cuando las he necesitado. Gracias también por todos los buenos momentos pasados.

A mi familia y a Igor por apoyarme siempre.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	7
2. ANTECEDENTES.....	11
3. OBJETIVOS.....	15
4. SUSPENSIONES.....	17
4.1 Suspensiones preparadas con Disperal	17
4.1.1 Método experimental.....	17
4.1.2 Caracterización.....	19
4.2 Suspensiones preparadas empleando diferentes tipos de alúmina.....	21
4.3. Suspensiones preparadas empleando surfactantes.....	23
5. FILTROS.....	25
5.1 Impregnación.....	25
5.2 Secado.....	25
5.3 Calcinación.....	26
5.4 Caracterización físico-química del soporte.....	27
5.4.1 Adsorción de N ₂	27
5.4.2. Difracción de rayos X (XRD).....	28
5.4.3 SEM-EDX.....	29
6. PRUEBAS DE ADHERENCIA.....	37
7. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD.....	41
8. CONCLUSIONES.....	49
9. BIBLIOGRAFIA.....	51

<i>ANEXOS.....</i>	<i>55</i>
<i>Anexo A. Acrónimos y abreviaturas.....</i>	<i>57</i>
<i>Anexo B. Normas EURO.....</i>	<i>59</i>
<i>Anexo A. Viscosímetro.....</i>	<i>61</i>
<i>Anexo D. Espectros de difracción de rayos X.....</i>	<i>63</i>
<i>Anexo E. Gráficos SEM-EDX.....</i>	<i>65</i>
<i>Anexo F. Ensayos de actividad</i>	<i>77</i>

1 INTRODUCCIÓN

La más alta eficiencia y la mayor durabilidad de los motores de ciclo diesel de nueva generación, ha llevado a que aproximadamente el 50% del mercado automovilístico actual este compuesto por vehículos equipados con motores de este tipo.

Estos motores operan usando mezclas oxidantes, con relaciones aire/combustible mayores de 20, lo que resulta en una combustión de relativamente baja temperatura que, en principio, ocasiona menores emisiones de CO, hidrocarburos y NO_x. Dada la economía del combustible, la producción de CO₂ es también menor que la correspondiente a los motores de gasolina. Sin embargo, el diseño del proceso de combustión en motores de ciclo diesel resulta en altos niveles de emisión de material particulado. Por otra parte, mientras que en el caso de las nuevas motorizaciones de gasolina los catalizadores de tres vías son capaces de reducir de forma efectiva las emisiones de CO, hidrocarburos inquemados y NO_x, en el caso del tratamiento de los gases de escape de motores de ciclo diesel, estos convertidores catalíticos no son del todo eficientes, puesto que la eliminación de NO_x resulta realmente difícil bajo condiciones oxidantes [1].

En las áreas urbanas las emisiones procedentes de vehículos accionados por motores diesel se convierten en la fuente antropogénica más importante de material particulado. El material particulado provoca efectos directos sobre la salud. Según los últimos informes de la OMS el abanico de estos efectos en la salud es amplio, afectando en particular a los sistemas respiratorio y cardiovascular, además se ve afectada toda la población aunque la susceptibilidad a la contaminación puede variar con la salud o la edad. Se ha demostrado que el riesgo de diversos efectos aumenta con la exposición, y hay pocas pruebas que indiquen un umbral por debajo del cual no quepa prever efectos adversos en la salud. La OMS estima que más de 250.000 personas murieron prematuramente en el año 2000 por causas relacionadas con inhalación de aerosol atmosférico [2].

El otro parámetro crítico de emisión de los motores diesel son los óxidos de nitrógeno, los cuales tienen un impacto directo en la calidad de aire urbano y en el entorno de la ciudad dando lugar a problemas ambientales y de salud. La exposición prolongada incrementa los problemas respiratorios sobre todo en las personas asmáticas, desarrollando enfermedades respiratorias como bronquitis y neumonía. Los NO_x tienen una especial relevancia en la formación del smog fotoquímico, este se produce en algunas ciudades por la mezcla de de NO_x y hidrocarburos volátiles con contaminantes secundarios (ozono, peroxiacilo, radicales hidroxilo, etc.). Las reacciones fotoquímicas que originan este fenómeno suceden cuando la mezcla de NO_x e hidrocarburos volátiles emitida por los automóviles y el oxígeno atmosférico reaccionan, inducidos por la luz solar, en un complejo sistema de reacciones que acaba formando ozono. El ozono es una molécula muy reactiva que sigue reaccionando con otros contaminantes presentes en el aire formando un conjunto de varias decenas de sustancias distintas que en conjunto pueden producir importantes daños en las plantas, irritación ocular y problemas respiratorios.

De este modo, dado su impacto ambiental, el aumento de estos contaminantes en la atmosfera y los efectos derivados de ellos han llevado a la aplicación de normas cada vez más estrictas.

Las nuevas normas EURO V y VI, vigentes a partir de 2009 y 2014 respectivamente, reducen los límites de emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x) de 0,25 a 0,08-0,06 g/km y de material particulado de 0,025 a 0,005 g/km, para la homologación y matriculación de nuevos vehículos. (Anexo A)

La reducción de las emisiones de estos contaminantes puede lograrse, bien mediante la mejora tecnológica de las motorizaciones (*Common-rail*, unidades *EGR-Exhaust Gas Recirculation*), o bien mediante la incorporación de sistemas para el tratamiento de los gases a final de línea [3,4]. Pese a los esfuerzos realizados en los últimos años, fundamentalmente de cara a mejorar el diseño de la inyección del combustible, estas modificaciones no han resultado suficientes para reducir la emisión de particulado por debajo de los valores exigidos por la legislación, por lo que resulta necesario recurrir a tratamientos de post-combustión [5].

Los principales tratamientos de post-combustión que han sido desarrollados para el control de las emisiones de NO_x han sido el NSR(NO_x -Storage-Reduction) y el SCR (Selective Catalytic Reduction).

El sistema NSR, NO_x -almacenamiento-reducción, también conocido como LNT, Lean- NO_x -Traps consiste en un sistema catalítico a base de metales nobles y alcalinos soportados en alúmina, con un funcionamiento cíclico que consta de una primera etapa de retención y almacenamiento de los óxidos de nitrógeno en forma de nitratos (NO_3^-), seguida de una etapa posterior de reducción, una vez que el motor se encuentra trabajando en condiciones ricas de combustible [3,6,7]. Las principales desventajas del sistema son las temperaturas relativamente altas que requiere la trampa de NO_x para su regeneración y la sensibilidad al azufre.

La tecnología SCR, Reducción Selectiva Catalítica, permite la reducción de los óxidos de nitrógeno en condiciones oxidantes, mediante el uso de un agente de reducción externo, como amoníaco o urea [8]. Esta tecnología es comúnmente empleada para el control de emisiones de NO_x en fuentes fijas y recientemente se ha planteado la su aplicación en automoción, incorporando el catalizador y un sistema de almacenaje y suministro del agente reductor (urea) a bordo de los vehículos. El catalizador más habitual empleado en SCR consta de V_2O_5 y WO_3 como fase activa soportados sobre TiO_2 , generalmente conformado en forma de monolito (honeycomb) con el fin de disminuir la pérdida de carga introducida en el sistema [9,10]. El rango óptimo de temperaturas de operación de estos catalizadores es, sin embargo, ligeramente superior al habitual de los gases de escape de un vehículo [11] pero estos sistemas han sido aplicados a camiones de carga pesada y autobuses. Los inconvenientes son que se requiere un sistema capaz de suministrar NH_3 y urea continuamente. Además, la potencia variable requerida por los vehículos dificulta la dosificación precisa del reductor y se requiere el uso de un catalizador de oxidación en el escape para evitar que la urea no reaccionada sea emitida como amoníaco, además el catalizador es sensible al envenenamiento por azufre presente en el escape [12-13].

Para la eliminación del particulado presente en este tipo de efluentes gaseosos se han desarrollado diferentes tecnologías en los últimos años. Los filtros cerámicos o metálicos permiten retener entre el 70 y el 95% de la emisión total de partículas. Sin embargo, la rápida acumulación del hollín en la superficie de estos filtros (tamaño de partícula $< 10 \mu\text{m}$), con el consiguiente aumento de la pérdida de carga, precisa de la aplicación secuencial de un proceso de regeneración que permita mantener la eficiencia del motor dentro de unos límites aceptables. La forma más efectiva de llevar a cabo esta regeneración es la oxidación del material depositado. Un hollín típico procedente de un motor diesel se compone aproximadamente de un 70-80% de carbono elemental, un 2% de hidrógeno y pequeñas cantidades de nitrógeno y azufre (0.1 y 0.6% respectivamente). La baja relación hidrógeno a carbono es la causa de la escasa reactividad del hollín, por lo que su oxidación selectiva a CO_2 requiere de la presencia de un catalizador para que el proceso tenga lugar a una temperatura razonable, preferiblemente dentro del rango 250-400°C, el habitual en estos gases de escape. De este modo, se han estudiado tanto la adición de metales directamente al combustible, como la utilización de diferentes sistemas catalíticos incorporados en el filtro.

Se ha estudiado la adición de metales, Fe, Cu [14] o Ce [15], directamente al combustible obteniéndose buenos resultados en la regeneración del filtro. La principal desventaja en este caso es el peligro potencial que supone la presencia de la fracción volátil de estos metales en los gases de escape [16]. La incorporación del sistema catalítico al filtro es la opción preferida. La incorporación de V, Cu, Co, Ce, Fe, Zn junto con K o Cl ha sido considerada [17-19]. La presencia del compuesto alcalino potencia el contacto entre el hollín y el catalizador, lo que supone un efecto beneficioso en la oxidación de hollín [20-22].

En este tipo de filtros catalíticos para la eliminación de material particulado, los óxidos de nitrógeno pueden participar como un oxidante aún más activo que el oxígeno en la combustión de las partículas de hollín. De hecho, NO_2 es un potente oxidante, y su formación y posterior reacción con el hollín se estudió y desarrolló dando lugar a la tecnología comercializada bajo el nombre CRT (*Continuously Regenerating Trap*) [23], que se encuentra en funcionamiento en numerosos vehículos pesados, como autobuses y camiones de gran tonelaje, en los que la temperatura de los gases de escape es relativamente más alta que en un vehículo convencional. Este tipo de filtros constan de un catalizador soportado de Pt acoplado al filtro de partículas, así consiguen oxidar NO a NO_2 , que posteriormente reacciona con el hollín retenido en el filtro [24]. Sin embargo, la conversión de NO_x en uno de estos filtros no suele superar el 10%, por lo que no resultan adecuados para la eliminación simultánea de ambos contaminantes. En los últimos años se han hecho intentos para conseguir unificar las dos etapas de este sistema. Setiabudi et Al. Estudiaron la oxidación del hollín en presencia de NO_x con un catalizador de Pt sobre espuma de SiC [25], consiguiendo una producción de CO casi nula. Liu et al. [26] demostraron la actividad catalítica de óxidos metálicos, como Re_2O_7 , MoO_3 , V_2O_5 , Fe_3O_4 y Co_3O_4 , soportados sobre SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , HZSM-5, MCM-41, Nb_2O_5 , SnO_2 y cordierita. Se encontró que la velocidad de oxidación del hollín era mayor para aquellos óxidos metálicos con puntos de fusión más bajos. Sin embargo ninguno de estos estudios incluía datos de la reducción de NO_2 a N_2 , ya que se suponía que solo tenía lugar la reducción parcial de NO [27-28]. Sin embargo en los últimos años se han estudiado catalizadores que permitan una reducción total de NO_2 a N_2 , como BaAl_2O_4 [29], CuFe_2O_4 [30], K-Fe [31], K-Cu y K-Co [32].

1. INTRODUCCIÓN

En general, las temperaturas a las que se consigue la máxima conversión del hollín observadas hasta el momento se encuentran en un rango ligeramente superior al de los gases de escape de los vehicules diesel, entre los 400 y los 500°C frente a los 250-300 °C, por lo que resulta necesario seguir investigando y profundizar en el conocimiento del mecanismo de reacción, de cara a la preparación de catalizadores más activos, capaces de mantener un contacto adecuado y continuo entre las partículas de catalizador y hollín, resistentes a la desactivación en presencia de otros contaminantes como SO₂.

2 ANTECEDENTES

En trabajos previos llevados a cabo en el grupo de investigación dentro del cual se realizó el presente proyecto [33], se estudiaron diferentes sistemas catalíticos K/Me sobre Al_2O_3 (Me= Cu, Co y V), metales que en principio podrían presentar una adecuada actividad en reacciones de oxidación y reducción.

Para ello, se prepararon catalizadores mediante el método de impregnación en exceso de solución, poniendo en contacto una γ -alúmina (Panreac, $d_p < 100 \mu\text{m}$, pureza 99%) con las disoluciones correspondientes de cada uno de los metales ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NH_4VO_3) y del promotor (KNO_3). Se emplearon diferentes proporciones de promotor (K) con respecto a cada metal (Me), 5:10, 10:10 y 10:5, en % en peso. Los diferentes catalizadores preparados se caracterizaron mediante SEM-EDX, XRD, ICP-OES, adsorción de N_2 a 77 K y reducción a temperatura programada (TPR).

La actividad de los catalizadores preparados en la oxidación de hollín se determinó mediante termogravimetría, mientras que para la determinación de la actividad en la eliminación conjunta de hollín y NO_x se llevaron a cabo ensayos en reactor de lecho fijo en una instalación a escala de laboratorio disponible en el Instituto de Carboquímica.

Los resultados obtenidos en los ensayos de TPR correspondientes a los catalizadores K/Me preparados utilizando Me=Cu, Co y V en proporción 5:10 se muestran en la Figura 2. 1. Se observó que el catalizador preparado con Cu era el más fácilmente reducible, con un pico de consumo de H_2 a 300°C , seguido del catalizador preparado con Co y finalmente, del preparado con V, que presentó la menor reducibilidad en esta serie, mostrando un pico de consumo de H_2 centrado a una temperatura de 500°C . Este mismo orden de reactividad en presencia de H_2 se repetía para las diferentes proporciones K:Me ensayadas, apreciándose las mayores diferencias en el caso de los catalizadores 10:5. La mayor reducibilidad del catalizador K/Cu hacía predecir en principio una mayor actividad para este catalizador en la oxidación de hollín.

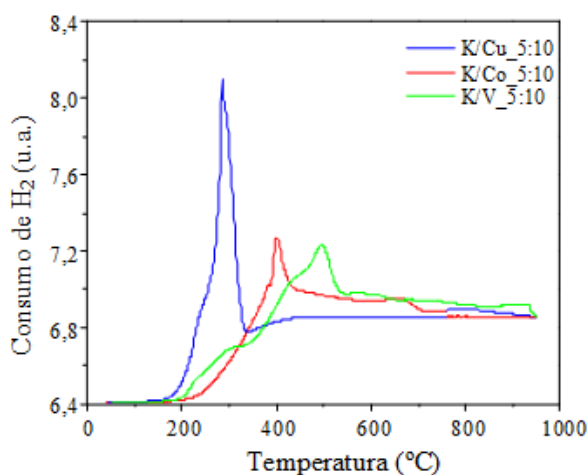


Figura 2. 1: Consumo de H₂ determinado durante los ensayos de TPR para los catalizadores K/Co 5:10, K/Cu 5:10 y K/V 5:10.

El análisis termogravimétrico de la oxidación de hollín (negro de humo, Cabot, Elftex 430), Figura 2. 2, mostró que el catalizador que permitía oxidar el hollín a menores temperaturas era el catalizador preparado con Cu, seguido del de Co y finalmente del preparado con V. El catalizador K/Cu 5:10 presentaba un pico de máxima velocidad de reacción centrado a una temperatura de 420°C. En el caso del catalizador K/Co 5:10, este pico aparecía a temperaturas ligeramente superiores, con máximo a 450°C, mientras que para K/V 5:10 la velocidad máxima de reacción ocurría a 500°C. El orden de actividad observado se correspondía directamente con el orden de reducibilidad previsto en los ensayos de TPR, para esta serie de catalizadores. El catalizador preparado únicamente con K mostraba una actividad muy similar a la del catalizador K/V 5:10, por lo que se concluyó que en este caso el metal contribuía en menor medida que el K en la reacción de oxidación del hollín.

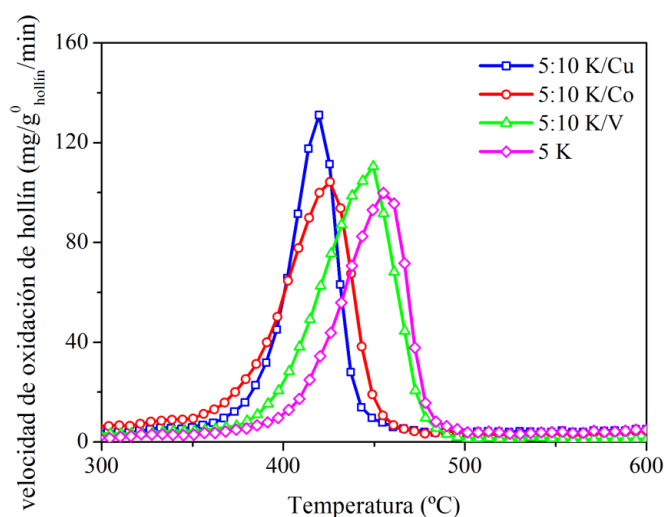


Figura 2. 2: Velocidad de pérdida de peso en función de la temperatura obtenida en el análisis termogravimétrico para los catalizadores K/Cu, K/Co y K/V 5:10 y 5% K sobre Al₂O₃.

La Figura 2. 3a que representa la concentración de CO₂ con la temperatura para diferentes proporciones de promotor/ metal en el caso del cobre, muestra como un aumento en la proporción de promotor (K) con respecto al metal (Cu) se traducía en un aumento en la actividad del catalizador en la oxidación de hollín.

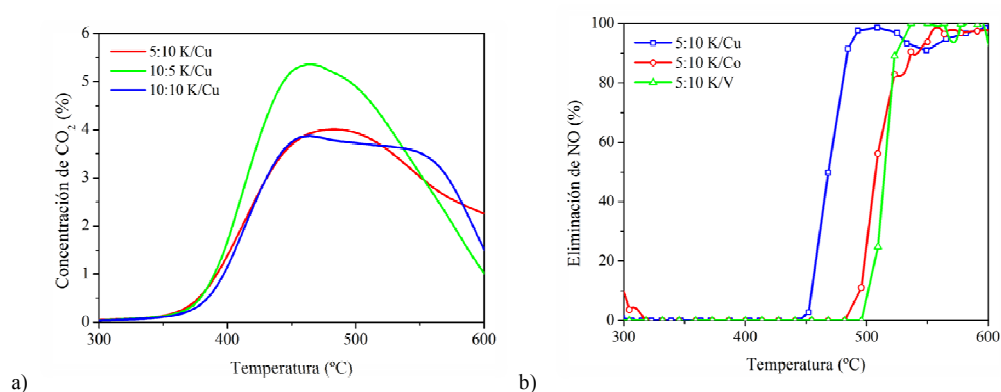


Figura 2. 3: Concentración de CO₂ en % para diferentes proporciones de metal promotor (a) y Eliminación de NO en % (b) para la mezcla K/Me 5:10 (Me= Cu, Co, V)

La Figura 2. 3b muestra el porcentaje de reducción de NO para Cu, Co y V cuando la proporción K/Me es 5:10. Se observó que en todos los casos se alcanza una reducción de NO del 100% pero la diferencia entre el tipo de metal empleado radicaba en la temperatura a la que daba comienzo la reducción del NO, a 450°C si el metal empleado era cobre, a 480°C si era cobalto y a 500°C en el caso del vanadio.

En conclusión, se observó que los catalizadores preparados con cobre presentaban mejor comportamiento que los preparados con cobalto y vanadio, siendo capaces de mantener su actividad incluso una vez completada la oxidación del hollín presente en la mezcla. Un aumento en la carga del promotor, K, resultó ser positivo en todos los casos, [34, 35].

Los resultados obtenidos en este estudio preliminar resultaron bastante prometedores. La continuación de este trabajo de investigación, cuyo objetivo era la preparación de catalizadores eficaces en la eliminación conjunta de hollín y NO_x generados en motores de ciclo diesel, pasaba por la elección de diferentes materiales filtrantes y la impregnación de estos materiales con una fase catalíticamente activa.

La elección de los diferentes materiales filtrantes se realizó en base a las especificaciones de capacidad filtrante suministradas por cada fabricante. Uno de los materiales elegidos fueron estructuras monolíticas de cordierita (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂). La eficacia filtrante de este material puede superar el 90%.

De este modo, era necesario encontrar un método para la impregnación de este material, para su utilización en el tratamiento de los gases de escape. El material filtrante recubierto tiene como función el acumular el hollín que ha de ser oxidado de forma continua en presencia de los gases, consiguiendo a su vez la reducción eficaz de los NO_x presentes a N₂ molecular.

2. ANTECEDENTES

3. OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Master es la preparación efectiva de filtros catalíticos para la eliminación conjunta de hollín y NO_x para el tratamiento de gases de escape de motores de ciclo diesel

Para ello se consideraron los siguientes objetivos parciales:

- Preparación de mezclas Me-K (Me= Cu, Co y V) mediante el método sol-gel para la impregnación de monolitos cerámicos de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$).
- Optimización del proceso de preparación de los filtros catalíticos con el fin de conseguir capas catalíticas más uniformes y mejor adheridas, lo que representa una mejora fundamental de cara a su aplicación práctica.
- Evaluación de la actividad catalítica de los diferentes filtros preparados en la eliminación simultánea de hollín y NO_x, por oxidación del primero mediante la reducción efectiva del segundo.
- Análisis de los resultados obtenidos en base a los distintos parámetros modificados, determinando el procedimiento óptimo de preparación de este tipo de catalizadores que permita conseguir un comportamiento adecuado en la eliminación simultánea de hollín y NO_x.

4. SUSPENSIONES

4.1 Suspensiones preparadas con Disperal

4. SUSPENSIONES

4.1 Suspensiones preparadas con disperal

4.1.1 Método experimental

Se han sintetizado diferentes suspensiones de Al_2O_3 , que contienen Cu, Co y V como metales catalíticos y K como promotor, mediante el método sol-gel.

Como precursor de la alúmina se ha utilizado Disperal® (Sasol GmbH), una alúmina hidratada (boehmita), fácilmente dispersable en ácidos monovalentes diluidos (ácido nítrico, ácido acético, etc.), este material genera dispersiones estables cuyas propiedades reológicas se mantienen constantes durante varios meses. [36].

Como agente peptizante se ha empleado ácido nítrico (HNO_3) con una pureza del 65%, suministrado por Panreac.

En la preparación de los geles se emplearon como precursores de los diferentes metales nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pureza del 99%, Panreac), nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureza del 98%, Panreac) y vanadato amónico (NH_4VO_3 , pureza del 99%, Panreac), junto con nitrato de potasio (KNO_3 , pureza del 99%, Panreac), como precursor del promotor alcalino.

En primer lugar, se preparó la disolución ácida. A continuación se añadió la cantidad correspondiente de los compuestos sólidos: carga de alúmina, promotor (KNO_3) y el precursor del metal correspondiente. En el caso del vanadio, se añadió una punta de espátula de ácido oxálico dihidratado ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para mejorar su solubilidad por formación del oxalato.

Una vez preparada la mezcla, se mantuvo en agitación moderada durante 24 horas. Después se midió el pH y la viscosidad usando un pHmetro Crison GLP 21+ y un viscosímetro Brookfield DV-E (anexo B)°, respectivamente. Las medidas de pH fueron repetidas a los cuatro días para determinar el valor de la suspensión una vez estabilizada. En la tabla 1 se muestran las diferentes suspensiones preparadas y sus valores de viscosidad y PH.

4. SUSPENSIONES

4.1 Suspensiones preparadas con Disperal

Metal	Me:K	Al ₂ O ₃	HNO ₃ /Al ₂ O ₃	Viscosidad	pH ₁	pH ₂
Sin metal		5	0,04	28,8	0,95	3,48
			0,1	65,4	1,25	3,19
			0,2	580	0,69	1,2
		6	0,1	46,8	1,29	1,91
		7	0,1	48	1,29	1,83
		10	0,1	3770	0,96	3,24
Cu	5:10	1	0,04	12,6	1,15	1,74
			0,1	13,8	1,98	1,85
		2	0,04	21	2,57	1,35
			0,1	24	1,57	2,02
		3	0,04	213	2,54	3,63
			0,1	138,6	1,44	1,72
		4	0,04	700	2,49	3,66
			0,1	2640	1,16	3,08
			0,2	2900	1,05	3,36
		5	0,04	3740	2,27	3,48
			0,1	4770	1,52	3,27
			0,2	7320	0,71	3,22
		6	0,04	7180	2,28	3,38
			0,1	8780	1,35	3,47
		7	0,04	13800	2,35	3,36
			0,1	13186	1,2	3,48
	10:10	4	0,04	7180	2,8	3,44
			0,2	4820	1,06	1,95
		5	0,1	5930	1,23	4,59
Co	5:10	5	0,04	3700	2,44	3,21
			0,1	5300	1,1	3,22
		6	0,04	9650	2,56	3,84
	10:10	5	0,1	9340	1,28	3,31
V	5:10	4	0,2	2570	1,21	1,42
			0,1	3650	1,44	1,69
		5	0,2	4280	1,17	1,32
	10:10	3	0,1	1540	1,62	1,73
			0,2	2350	1,44	1,41
			0,04	1150	1,88	2,13
		4	0,1	1370	1,23	1,53
			0,2	1780	1,07	1,53
			0,04	1750	1,57	1,89
		5	0,2	8380	1,16	1,59

Tabla 4. 1 :Suspensiones elementales, resultados de viscosidad y pH

4.1.2 Caracterización

Como se muestra en la tabla 4.1 se midió la viscosidad y el pH de cada una de las suspensiones preparadas.

La viscosidad se midió con un viscosímetro DV-E Modelo A de Brookfield Engineering Laboratories. La representación de la viscosidad en función del logaritmo neperiano del Shear rate permite linealizar las gráficas. En el caso de la tabla 1 el valor de viscosidad que se está dando es el valor obtenido al interpolar para Shear rate igual a 1.

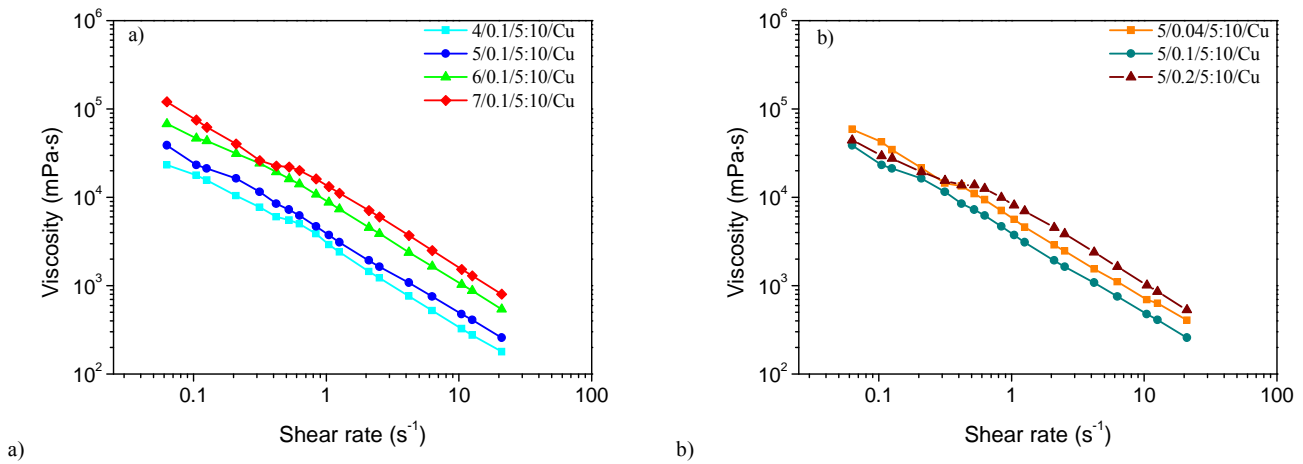


Figura 4. 1: Viscosidad frente a Shear rate aplicado en función de a) contenido de alúmina; y b)proporción de agente peptizante/alúmina empleado.

Como se puede observar en la figura 4.1, todas las suspensiones preparadas muestran un comportamiento no-newtoniano, con una viscosidad que depende del Shear rate aplicado, como ha sido descrito previamente en la literatura esto es lo que sucede en dispersiones totalmente gelificadas [37]. La viscosidad de los geles depende fuertemente de su composición. Un mayor contenido en alúmina da lugar a viscosidades más elevadas, Figura 4.1a, mientras que si el contenido en alúmina es constante, una mayor proporción HNO_3 /alúmina da lugar a un gel más viscoso, Figura 4.1b, como resultado del aumento de la velocidad de gelificación y del tamaño de las partículas agregadas en el interior del gel [38-39]. La adición de los compuesto metálicos de Cu, Co o V, junto con K, dan lugar a un incremento notable de la viscosidad, debido al aumento de interacciones en el interior del gel. Colic et al. [40] demostraron que en un sol tanto el tamaño como la afinidad por el agua de los iones dan lugar a una marcada influencia de las interacciones entre las particular agregadas y modifican las propiedades finales de la sílica y la alúmina. El tamaño del catión podría, de este modo, ser el responsable de las diferencias de viscosidad observadas entre las dispersiones preparadas utilizando cada metal. Los iones de tamaño más pequeño resultan en geles de mayor viscosidad, por lo tanto las dispersiones que contienen Co (1.24 \AA) muestran una mayor viscosidad que las que contienen V (1.34 \AA). Sin embargo, al mismo tiempo, los radios parecidos de V y Cu (1.35 \AA) dan lugar a valores de viscosidad más pequeños para el caso del V, esto puede estar relacionado con que para el caso del V el proceso de gelación es más complejo y lento.

4. SUSPENSIONES

4.1 Suspensiones preparadas con Disperal

En la Tabla 4.1 se muestran los valores de pH medidos para los diferentes geles preparados. Los valores de pH_1 corresponden a los determinados en el momento de sintetizar el gel (tras 24 horas de agitación), mientras que los valores de pH_2 corresponden a los determinados pasado un cierto tiempo (en torno a 4 días), para poder analizar la variación de pH una vez que el gel se considera “envejecido”.

El método sol-gel da lugar a dispersiones gelificadas con propiedades estables en el tiempo. En general, los valores de pH después de cuatro días de envejecimiento tienden a estabilizarse entorno a 3-4, lo que se corresponde con el punto isoeléctrico de la alúmina, en el que se ha producido el consumo de prácticamente todos los H^+ , a excepción de los casos en los que el contenido de alúmina es muy bajo o hay un exceso de ácido, para los cuales encontramos valores finales de pH más bajos. En el caso de los geles de V, el pH se estabiliza en valores menores, debido al consumo de H^+ más lento y a la dificultad del proceso de gelación en presencia de iones de vanadio.

4.2 Suspensiones preparadas empleando diferentes tipos de alúmina

Con el objetivo de mejorar el recubrimiento se estudio la variación del tipo de alúmina utilizado en la preparación de las suspensiones. Se han probado, además de la alúmina tipo Disperal, alúmina tipo Pural y Disperal 60, todas suministradas por Sasol [41].

Disperal y Disperal 60 son alúminas altamente dispersables, su superficie ha sido tratada con ácidos, difieren entre si en el tamaño de partícula siendo el de Disperal 60 mucho mayor que el de disperal y en un rango similar al de Pural. Pural es una alúmina más difícilmente dispersable, cabe destacar que posee mayor área superficial que el resto (tabla 4.2)

	Disperal	Disperal 60	Pural
d ₅₀	25 µm	50 µm	45 µm
Surface area BET (m ² /g)	180	95	250
Tamaño de particular en la dispersion	80 nm	350 nm	--

Tabla 4. 2: Diferentes alúminas empleadas

El tamaño de las partículas de alúmina puede afectar tanto a la adhesión de la capa como a las grietas que se forman en estas.

Las suspensiones fueron preparadas siguiendo el procedimiento anteriormente detallado y determinándose igualmente su viscosidad y pH, tras 24 horas de agitación y 3 días de envejecimiento.

TIPO DE ALUMINA	VISCOSIDAD	pH1	pH2
Disperal	4770	1.52	3.27
Pural	12644	2.08	3.46
Disperal 60	1080	0.77	0.96

Tabla 4. 3: pH y viscosidad según el tipo de alúmina

4. SUSPENSIONES

4.1 Suspensiones preparadas empleando diferentes tipos de alúmina

En la tabla 4.3 se muestra la viscosidad y el pH inicial y después de tres días de envejecimiento para suspensiones 5/0.1/5:10/Cu. Con Pural se obtienen suspensiones bien gelificadas y de mayor viscosidad. Los valores de pH son altos dado el alto consumo de protones del medio de la suspensión, esto puede ser debido a la mayor área superficial de las partículas de Pural y a que este tipo de alúmina, el contrario que Disperal y Disperal 60, no ha sido previamente tratada con ácidos en su proceso de fabricación. Éste consumo de protones resulta en la carga de las partículas de alúmina que interactúan entre si, dando lugar a los aglomerados que componen el gel.

Con Disperal 60 el consumo de protones es más lento, se obtienen suspensiones no gelificadas con valores de pH menores, incluso tras tres días de envejecimiento, y menores viscosidades. El mayor tamaño de partícula y menor área superficial pueden ser responsables de una lenta carga de las partículas de Disperal 60, dando como resultado una lenta y difícil gelificación.

4.3. Suspensiones preparadas en presencia de agentes surfactantes

Los surfactantes son moléculas que modifican las propiedades físico-químicas de las interfases del sistema en el que son contenidos. La adición de un surfactante modifica las propiedades reológicas de las suspensiones preparadas, pudiéndose mejorar el proceso de impregnación y recubrimiento de los monolitos de cordierita.

Con el objetivo de mejorar el recubrimiento de los soportes, se usaron diferentes surfactantes, Brij 30, Triton X-100, Twin 20 y Twin 60. Se adicionaron 0.2 ml y 0.5 ml de cada uno de estos surfactantes a una suspensión de referencia que contenía 5 g de alúmina, 5:10 proporción metal potasio y 0.01 proporción HNO_3 . Estas suspensiones fueron preparadas por el mismo procedimiento descrito anteriormente. Igualmente se determinó su pH y su viscosidad (tabla 4.4)

La adición de un surfactante tiene diferente efecto en la viscosidad y pH de los geles, dependiendo del tipo de precursor de alúmina y naturaleza del surfactante utilizados. Empleando Disperal, la viscosidad o bien no se ve afectada tras la adición del surfactante o bien disminuye, como en el caso de los geles preparados empleando Twin 60. Los valores de pH tras tres días de envejecimiento son en todos los casos menores que en ausencia de surfactante indicando un consumo de protones más lento. Empleando Pural como precursor, los valores de viscosidad disminuyen en general ligeramente con respecto al valor determinado para la suspensión preparada en ausencia de surfactante. Twin 20 y Triton X-100 son los surfactantes que más afectan a la viscosidad de estos geles. Sin embargo, al adicionar los surfactantes a los geles preparados con Pural y cobalto, en lugar de cobre, se observa lo contrario, un aumento de la viscosidad del gel considerable en todos los casos. La química del proceso de gelificación se complica en presencia de los surfactantes empleados, dando lugar a interacciones entre las diferentes especies iónicas, difíciles de describir sin una caracterización más precisa de las suspensiones preparadas. De cualquier modo, una mayor viscosidad indica una mayor interacción entre los agregados en el gel, que en ocasiones es favorecida por la presencia del agente surfactante, mientras que en otras ocasiones ocurre todo lo contrario.

4. SUSPENSIONES

4.1 Suspensiones preparadas en presencia de agentes surfactantes

Metal	Me:K	Al ₂ O ₃		HNO ₃ /Al ₂ O ₃	Surfactante		Viscosidad (mPa.s)	pH ₁	pH ₂
Cu	5:10	DISPERAL	5	0.1			4770	1.52	3.27
					BRIJ 30	0,2 ml	4521	1.15	2.9
						0,5 ml	4522	1.12	2.8
					TWIN 60	0,2 g	2053	1.18	1.6
						0,5 g	2618	1.08	1.78
					TRITON X-100	0,25 ml	4342	1.11	2.07
						0,5 ml	4784	1.12	2.19
					TWIN 20	0,25 ml	4684	1.28	2.37
						0,5 ml	4788	1.3	2.36
	5:10	PURAL	5	0.1			12644	2.08	3.46
					BRIJ 30	0,2 ml	7590	2.96	3.55
						0,5 ml	10731	3.02	3.54
					TWIN 20	0,5 ml	7279	2.38	3.56
						0,25 ml	6932	2.42	3.54
					TRITON X-100	0,5 ml	8203	2.58	3.54
						0,25 ml	6612	2.56	3.52
					TWIN 60	0,5 g	10184	2.75	3.57
						0,2 g	12195	2.85	3.58
Co	5:10	PURAL	5	0.1			7058	2.13	3.27
					TWIN 20	0,25 ml	11537	2.58	3.28
						0,5 ml	9046	2.63	3.28
					TRITON X-100	0,25 ml	10928	2.31	3.28
						0,5 ml	22852	2.52	3.28
					BRIJ 30	0,25 ml	12629	2.3	3.29
						0,5 ml	21307	2.21	3.28
					TWIN 60	0,2 g	32553	2.69	3.22
						0,5 g	28857	2.68	3.26

Tabla 4.4: pH y viscosidad según para diferentes surfactantes y tipos de alúmina

5. FILTROS

Una vez obtenida la suspensión se utilizó para impregnar el material filtrante seleccionado, posteriormente se procedió a su secado y calcinación.

5.1 Impregnación

Como soporte del catalizador y material filtrante se seleccionaron monolitos de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) dadas sus adecuadas propiedades mecánicas y resistencia térmica, además de su alta capacidad filtrante, cerca del 90%, según especificaciones del fabricante. Fueron suministrados por Corning y su densidad de celda es 6,8 celdas/cm². Sus características geométricas son las siguientes: anchura de canal de 0,1 cm aproximadamente, y un espesor de pared entre canal y canal de alrededor de 0,03 cm; en total un conjunto de 7 canales, dando lugar a un diámetro exterior de 1 cm aproximadamente y con una longitud de entre 2,7 a 3 cm. Las piezas se cortaron y se trabajaron con el fin de obtener una estructura cilíndrica con vistas a su ensayo en planta.

En primer lugar, el monolito de cordierita se pretrató con HNO_3 concentrado durante 5 minutos aproximadamente. Este tratamiento conduce a la formación de una capa de óxido de alúmina que mejora en gran medida la adherencia de la capa depositada de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [42].

La impregnación se realizó con ayuda de una pequeña bomba peristáltica (de la casa MasterFlex, modelo Cole Parmer). Se forzó la circulación de la suspensión a través del monolito en circuito cerrado. El gel se mantuvo en circulación durante 30 minutos.

5.2 Secado

En una primera fase los monolitos se secaron con ayuda de una pistola de aire caliente durante 5 minutos a una temperatura aproximada de 100°C para la fijación del gel sobre las paredes del monolito, y, posteriormente en estufa durante 24 horas a 108°C. Posteriormente con el fin de mejorar el recubrimiento y minimizar la formación de grietas por shock térmico se desarrolló un método más uniforme de secado. Este método consiste en una unidad que permitía el secado del monolito mientras giraba a velocidad constante. Para ello se adquirió un agitador MRH-04 con un adaptador especial para los monolitos de cordierita (figura 2). Los monolitos se secaban girando a 15 rpm durante 24 horas a temperatura ambiente.

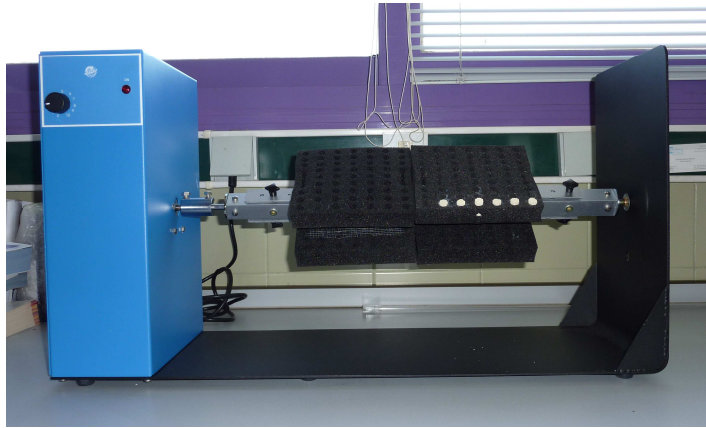


Figura 2. Agitador MRH-04

5.3 Calcinación

Por último, con el fin de transformar la boehmita que compone los diferentes precursores de Al_2O_3 empleados, los monolitos una vez impregnados y secados, se calcinaron en una mufla a 450°C durante 4 horas. La temperatura y tiempo de calcinación se eligieron en función de las temperaturas de fusión de los óxidos metálicos presentes en la mezcla [43], con el fin de evitar la pérdida de K_2O por volatilización. Aunque la temperatura de calcinación elegida resulta relativamente baja para conseguir una rápida transición de boehmita a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, según las especificaciones proporcionadas por Sasol [36,41], se observó que dicha transformación puede tener lugar igualmente si se mantiene la temperatura de 450°C durante un cierto periodo de tiempo (4 horas)

5.4 Caracterización físico-química del soporte

Los filtros catalíticos fueron física y químicamente caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD, Bruker D8 Advance Series 2), microscopia electrónica de barrido (SEM, Hitachi C-3400N acoplado con analizador EDX, Röntec XFlash), reducción a temperatura programada en H₂ (0.1 g catalizador, 50 ml/min 10% H₂/ Ar, 25-950 °C, 5 K/min velocidad de calentamiento, detector TCD) y adsorción de N₂ a -196°C (micromeritics ASAP 2020), aplicando el método BET para calcular el área superficial de la muestra, y los métodos BJH y t-plot para calcular el volumen de mesoporos y microporos respectivamente.

5.4.1 Adsorción de N₂

En la tabla 5.1 se muestran los valores de área superficial (S_{BET}), volumen de mesoporo (V_{BJH}) y volumen de microporo (V_{micro}) obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C para algunos de los catalizadores monolíticos preparados, todos ellos secado utilizando pistola de aire y estufa. Asimismo se muestran los valores determinados para la cordierita original sin recubrir.

Catalizador: Metal / Promotor	Metal: K (% peso)	Al2O3 (g)	HNO3/ Al2O3	Tratamiento	SBET (m2/g)	VBJH (cm3/g)	Vmicro (cm3/g)	Tamaño medio de poro(Å)
Cu / K	5:10	5	0,1	Sin calcinar	10,83	0,0224	0	77,6
				Calcinada	6,34	0,0141	0	85,7
		4	0,2	Sin calcinar	6,82	0,0137	0	73,9
				Calcinada	6,13	0,0132	0	84,9
		6	0,04	Sin calcinar	5,72	0,0144	0	91,6
				Calcinada	7,42	0,0168	0,00012	86,5
Co / K	5:10	5	0,1	Sin calcinar	9,07	0,0198	0	80,4
				Calcinada	6,32	0,0147	0,0004	87,03
V / K	5:10	5	0,1	Sin calcinar	10,05	0,0212	0	79,41
				Calcinada	5,18	0,0124	0,00015	92,9
Cordierita					0,0518	0	0,00049	109,6

Tabla 5.1 . Propiedades texturales de monolitos recubiertos con diferentes geles y secados mediante pistola de aire y estufa.

Se observa claramente un aumento considerable del área superficial (S_{BET}) al depositar la capa de Al₂O₃ sobre los monolitos de cordierita. Los monolitos de cordierita, carentes totalmente de área superficial, pasan tras el recubrimiento a poseer áreas superficiales entre 5 y 11 m²/g aproximadamente.

El volumen de BJH, indicativo de la presencia de poros entre 1,7 y 300 nm, es decir, mesoporos, aumenta igualmente como consecuencia del recubrimiento. Los monolitos recubiertos se pueden considerar mayormente mesoporosos puesto que los volúmenes de microporo obtenidos en casi todos los casos fueron nulos o extremadamente pequeños. El tamaño medio de poro determinado en todos los casos, entorno a 80 Å confirma la naturaleza mesoporosa de la capa catalítica de Al_2O_3 depositada.

5.4.2. Difracción de rayos X (XRD)

A continuación, figura 5.1, se muestran los espectros de difracción de Rayos X obtenidos para la cordierita y un catalizador monolítico de cobre 5/0.1/5:10/Cu antes y después de su calcinación. El pico que aparece a $2\sigma = 15^\circ$ aproximadamente corresponde, según el espectro de difracción proporcionado por Sasol, a la bohemita presente en el recubrimiento. Este pico solo se encuentra en el catalizador antes de su calcinación con lo cual podemos aceptar que toda la bohemita ha sido transformada en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

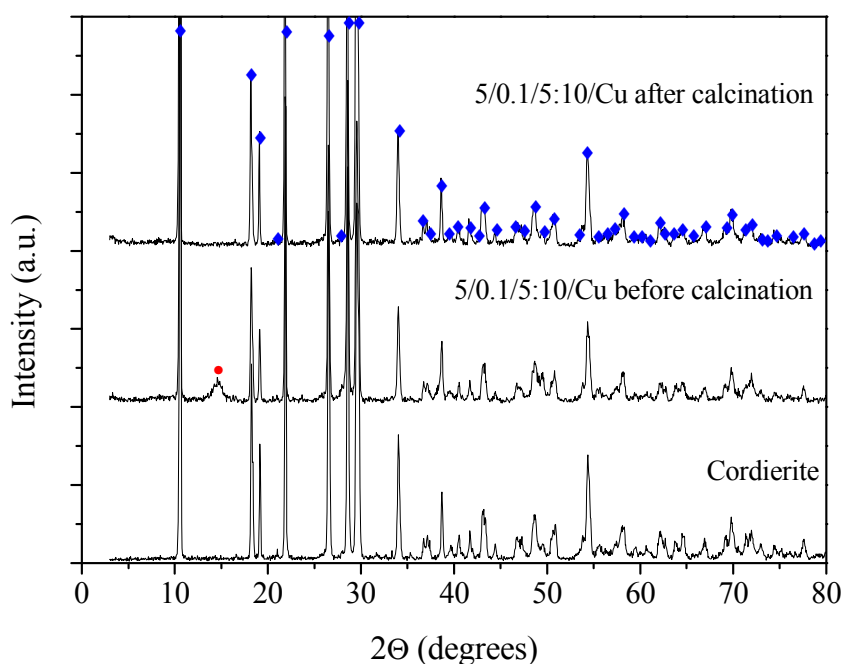


Figura 5.1. Espectros de XRD registrados para la cordierita y la cordierita impregnada con 5/0.1/5:10/Cu, antes y después de la calcinación a 450°C

En el Anexo D se muestran los espectros de la muestra con la misma carga de Al_2O_3 , proporción $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, y relación metal-portador pero de cobalto y vanadio, sin calcinar y calcinada en ambos casos. Para todos los casos observamos la transformación efectiva de bohemita en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

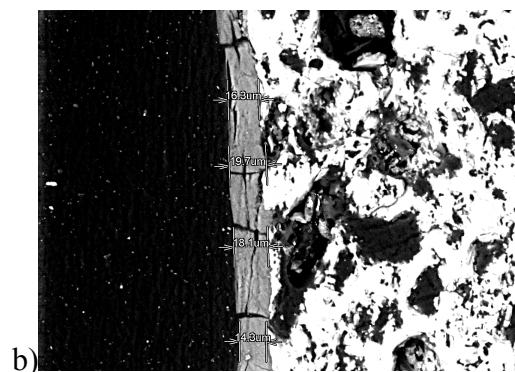
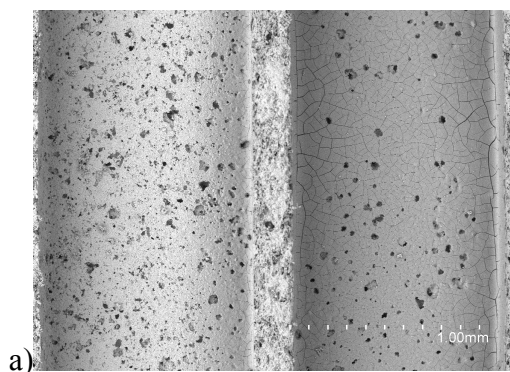
5.4.3 SEM-EDX

A continuación se muestran fotografías obtenidas mediante SEM-EDX para poder así comparar el espesor y la homogeneidad de las capas depositadas de los diferentes geles preparados. En el análisis efectuado se dispone de dos tipos de fotografías:

1. Las imágenes con un *corte horizontal*, donde se observan los canales a lo largo de su recorrido. En este tipo de fotografías se observa bien la uniformidad o no de la capa depositada por el monolito.
2. Las imágenes de *corte transversal*, donde se observa el monolito perpendicularmente. En estas fotografías se pueden medir más fácilmente los diferentes espesores de la capa depositada en cada monolito y, por tanto, la homogeneidad de dicha capa en cuanto a espesor se refiere.

Las figuras 5.2 y 5.3 muestran imágenes SEM de monolitos de cordierita impregnados con diferentes geles que contienen Cu y K. La figura 5.2 a y b corresponde a un monolito impregnado usando un gel 4/0,1/5:10/Cu, con una viscosidad de 2900 mPa.s a shear rate de 1 s^{-1} . En la figura 5.2 a se observa como algunas zonas de la parte interna de los canales del monolito no han sido recubiertas por la capa catalítica, sin embargo en otras zonas el recubrimiento de alúmina cubre parcial o totalmente los poros de la cordierita. La capa parece ser más delgada en el centro de los canales que en las zonas cercanas a las paredes. Se midieron espesores de capa depositada en torno a 20 μm en algunas zonas del monolito, pero en general la capa no superaba los 10 μm . Se observó además que la capa presentaba grietas, probablemente como consecuencia de los tratamientos térmicos, secado y calcinación, aplicados durante la preparación del filtro catalítico.

La figura 5.2 c y d corresponde a un monolito recubierto con un gel 5/0.1/5:10/Cu, la viscosidad de este gel a shear rate 1 s^{-1} era 4770 mPa.s. Como se pueden observar en la figura c, mayor viscosidad da lugar a un recubrimiento mas extendido del soporte, la mayoría de los canales están recubiertos con la capa catalítica. La figura 5.2 d muestra que el espesor de la capa es mayor que en el caso anterior, en torno a 45 μm cerca de las paredes y 20 μm en el centro de los canales. Sin embargo este mayor espesor resultó en la formación de un mayor número de grietas.



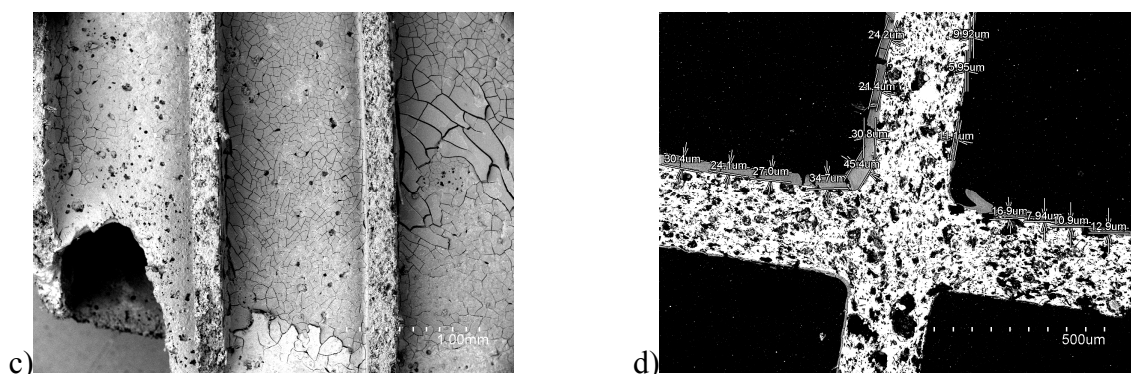


Figura 5.2. Imágenes SEM obtenidas para monolitos de cordierita recubiertos con 4/0.1/5:10/Cu gel (2900 mPa·s a shear rate 1 s^{-1}), a) y b); 5/0.1/5:10/Cu (4770 mPa·s a shear rate 1 s^{-1} , c) y d); secciones longitudinales y transversales, respectivamente.

La figura 5.3 a y b muestra el corte longitudinal y tangencial de un monolito impregnado con un gel 6/0.04/5:10/Cu. Su viscosidad a shear rate 1 s^{-1} fue 7180 mPa·s. Se consiguió un recubrimiento mejor con el gel 5/0.1/5:10/Cu, pero el espesor de las capas obtenidas fue similar en ambos casos. En este caso también se observó la presencia de grietas, especialmente en aquellas zonas donde se acumula un mayor espesor de la capa. Existe un límite de viscosidad del gel que permite un recubrimiento adecuado. Esto se puede observar en la figura 5.3 c, d y e, en la que se muestran imágenes SEM obtenidas para un monolito recubierto usando un gel 7/0.1/5:10 de Cu con una viscosidad de 13186 mPa·s a shear rate 1 s^{-1} . En la figura 5.3 c se observa como se formaron grandes grietas, además la capa no aparece uniformemente distribuida, en algunas áreas se ve la estructura porosa del soporte de cordierita debido al desprendimiento de la capa depositada. En el análisis de la sección tangencial de este monolito, figura 5.3 d, se ve como porciones de la capa se han desprendido de las paredes y permanecen en la resina en la que esta embutida la muestra. La capa depositada tiene un espesor mucho mayor que en los casos anteriores, como consecuencia del aumento de la viscosidad del gel. La figura 5.3 e muestra medidas del espesor llevadas a cabo en zonas donde todavía se encontró algo de la capa sin desprender, el espesor de la capa varía de 50 a 90 μm .

El rango de viscosidad óptima que da lugar a un recubrimiento adecuado de los monolitos de cordierita depende del metal utilizado en el gel. En la figura 5.4 se muestran imágenes de SEM obtenidas para monolitos recubiertos con un gel de Co (5/0.1/5:10/Co), Figura 5.4 a, y con un gel de V (5/0.1/5:10/V), Figura 6 b.

5. FILTROS

5.4 Caracterización físico-química del soporte

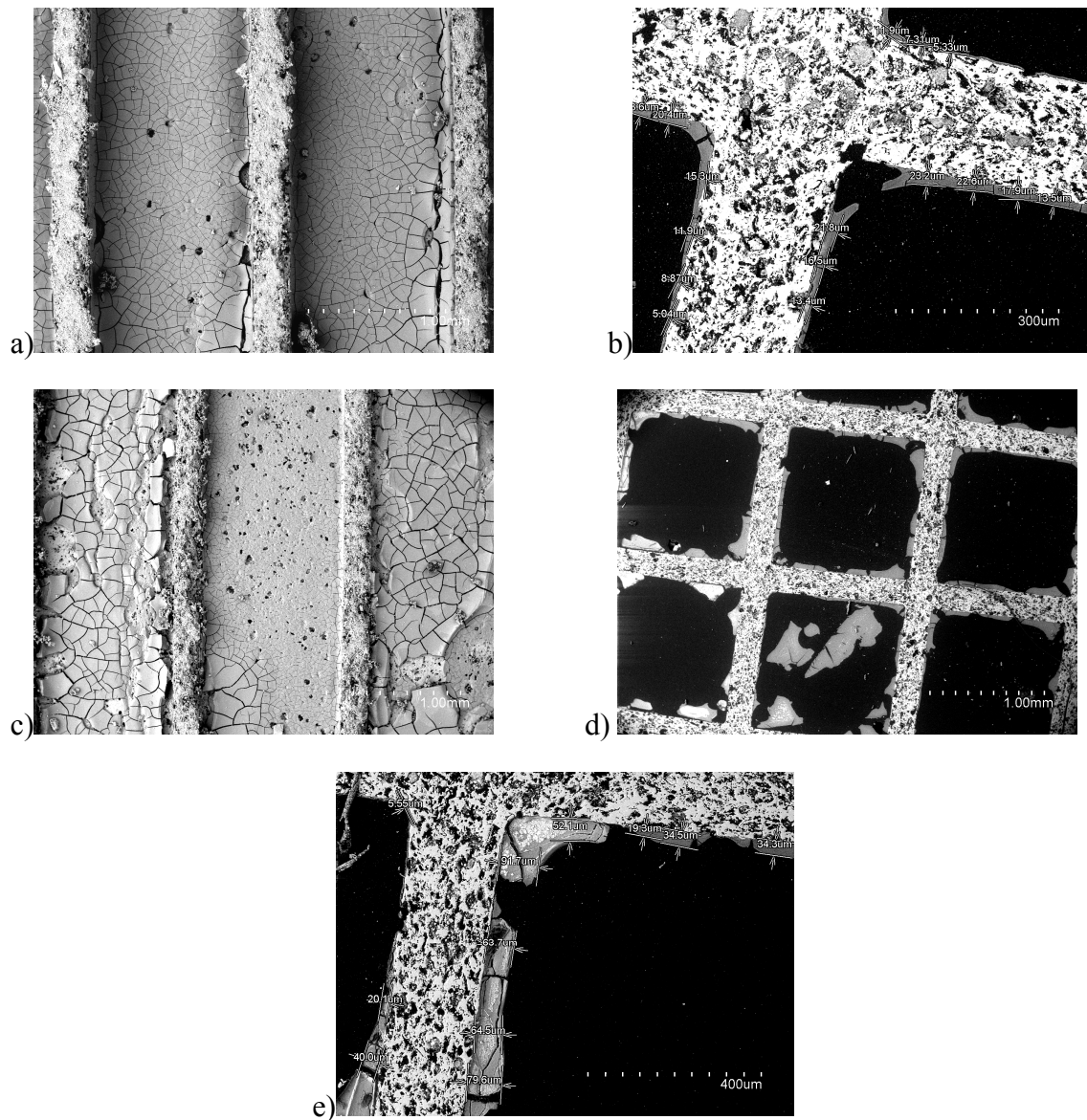
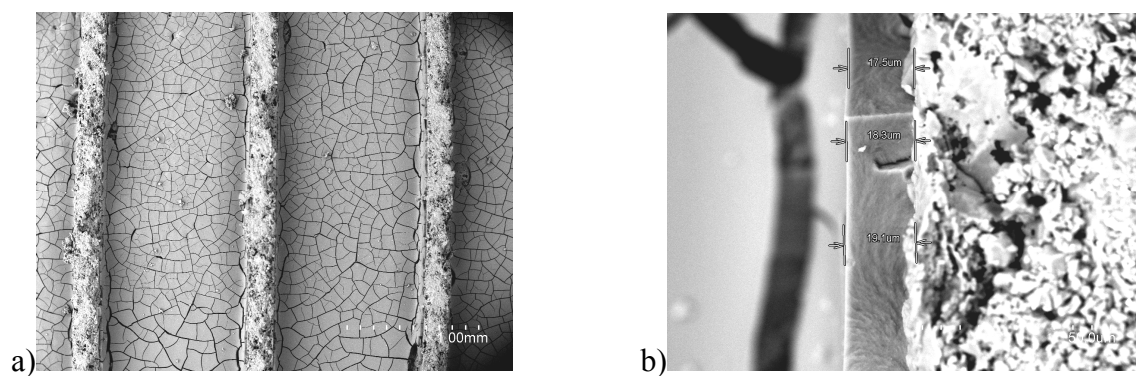


Figura 5.3. Imágenes SEM obtenidas para monolitos de cordierita recubiertos con 6/0.04/5:10/Cu gel (7180 mPa·s a shear rate 1 s^{-1}), a) and b); 7/0.1/5:10/Cu (13186 mPa·s a shear rate 1 s^{-1}), c), d) y e); secciones longitudinales y transversales, respectivamente.



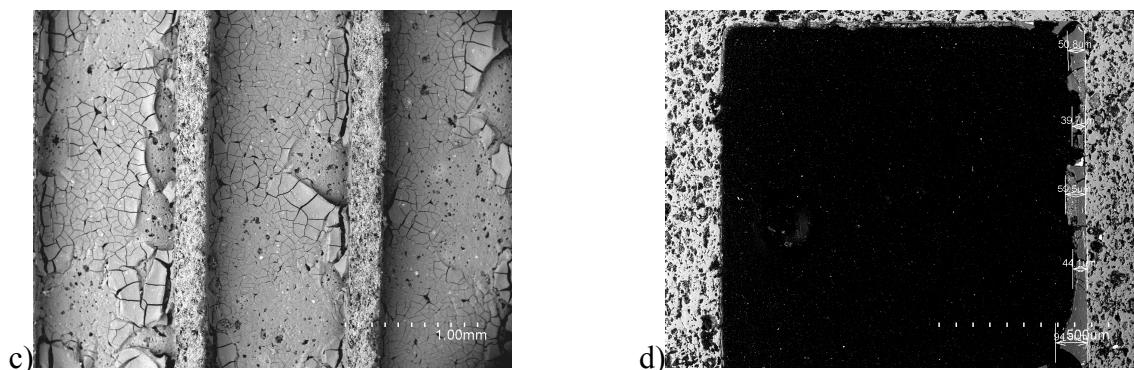


Figura 5.4. Imágenes SEM obtenidas para monolitos de cordierita recubiertos con 5/0.1/5:10/Co (5300 mPa·s a shear rate 1 s^{-1}), a) y b) y 5/0.1/5:10/V (3650 mPa·s a shear rate 1 s^{-1} , c) y d).

En general los geles preparados usando Co dan lugar a una capa homogénea a viscosidades menores que las necesarias para los geles de Cu. Como se muestra en la figura 5.4 a, la capa catalítica aparece uniformemente distribuida en los canales del monolito. El espesor de la capa depositada se encuentra en torno a las $20 \mu\text{m}$. Usando geles preparados con V, viscosidades en torno a 3500 mPa·s son suficientes para generar capas gruesas de material catalítico, como se puede observar en la figura 5.4 c y d. En este caso la capa es demasiado gruesa en algunas áreas y se desprende de las paredes dejando la estructura porosa inicial de la cordierita expuesta.

Por lo que respecta a la influencia de la adición de un agente surfactante en la composición de las suspensiones empleadas para el recubrimiento de los monolitos, en la figura 5.5 se observa como al añadir surfactante si se consiguió disminuir la cantidad de grietas aunque los recubrimientos obtenidos siguen sin ser uniformes.

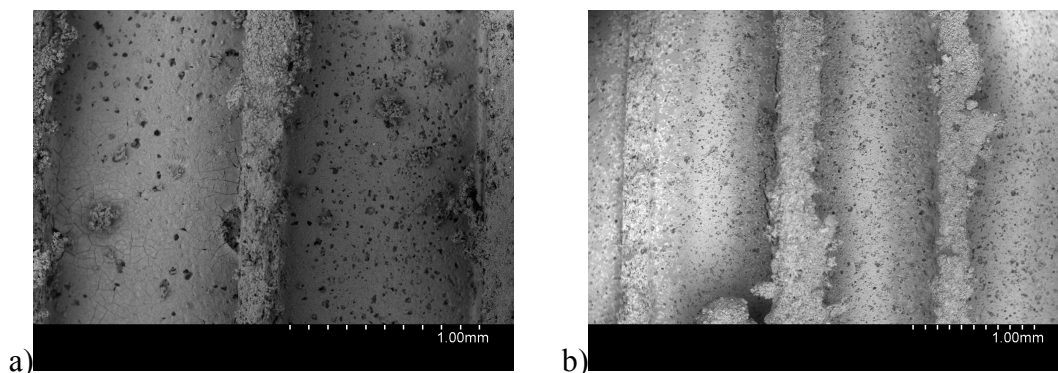


Figura 5.5. 5/0.1/5:10/Cu con a) 0.25 ml tween 20, b) 0.25 ml triton x-100.

El método de secado si que resulto clave para conseguir tanto una menor formación de grietas en la capa depositada como un recubrimiento más uniforme de los canales del monolito. La figura 5.6 muestra imágenes del monolito recubierto con 5/0,1/5:10/Cu secado por el método tradicional de secado con aire caliente y posteriormente en estufa, figura 5.6 a, o secado por el nuevo método en el que se mantiene el monolito en rotación constante a T^a ambiente, figura 5.6b.

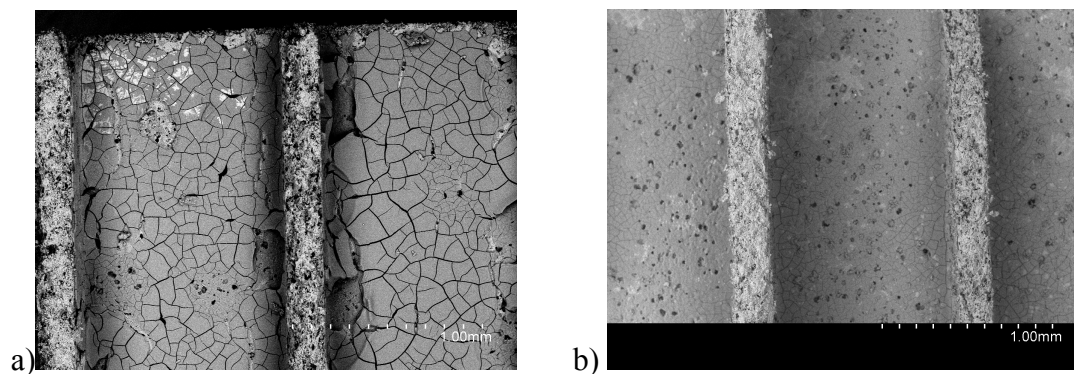


Figura 5.6. 5/0,1/5:10/Cu a) secado tradicional b) nuevo método de secado

Como puede observarse, el monolito secado siguiendo el método rotatorio presenta un recubrimiento uniforme y menor presencia de grietas en la capa catalítica depositada.

En la figura 5.7 observamos distintos monolitos impregnados con suspensiones 5/0,1/5:10/Cu que contiene diferentes surfactantes en dos proporciones y que han sido secado mediante rotación a velocidad constante.

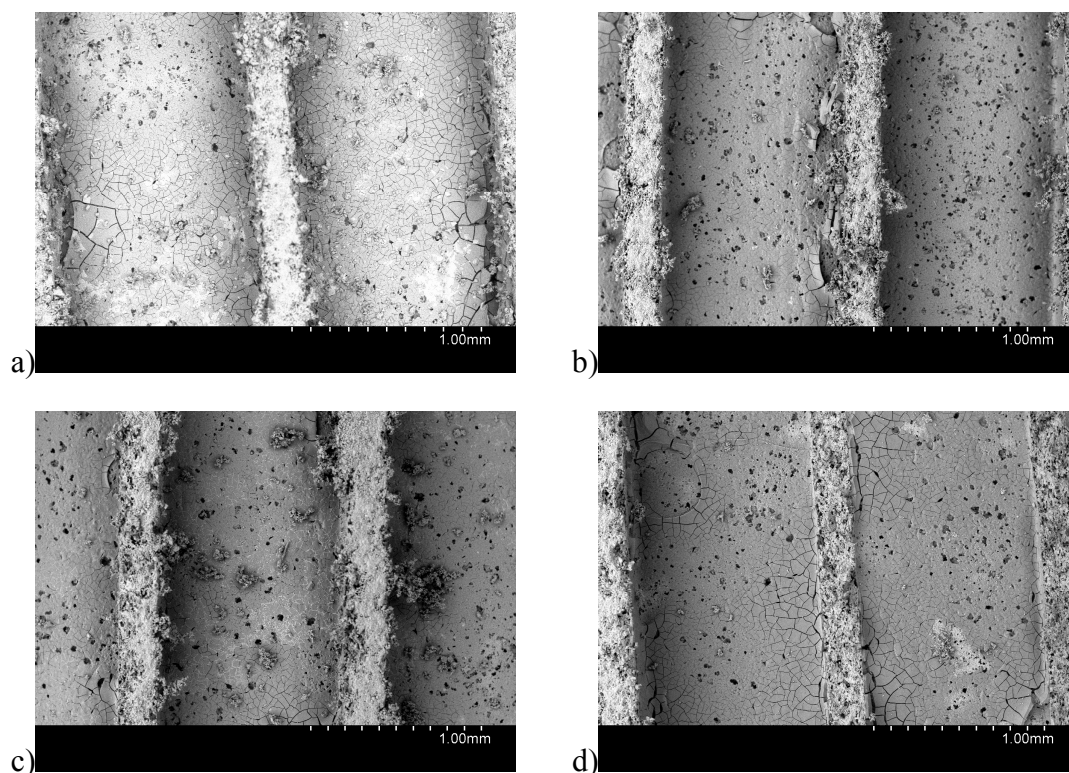


Figura 5.7. 5/0,1/5:10/Cu a) 0.25 ml tween 20 b) 0.5 ml tween 20 c) 0.25 ml triton X-100 d) 0.5 ml triton X_100

La mejora que se aprecia al añadir surfactantes en los monolitos secados por el método tradicional, queda relegada a un segundo plano al secar los monolitos en rotación constante. En este caso es difícil observar mejoras puesto que la capa depositada se agrieta en mucha menor medida.

En la figura 5.8 vemos dos monolitos recubiertos con geles 5/0,1/5:10/Co preparados en un caso con alúmina tipo Disperal y en el otro con Pural y secados en ambos casos mediante rotación a velocidad constante.

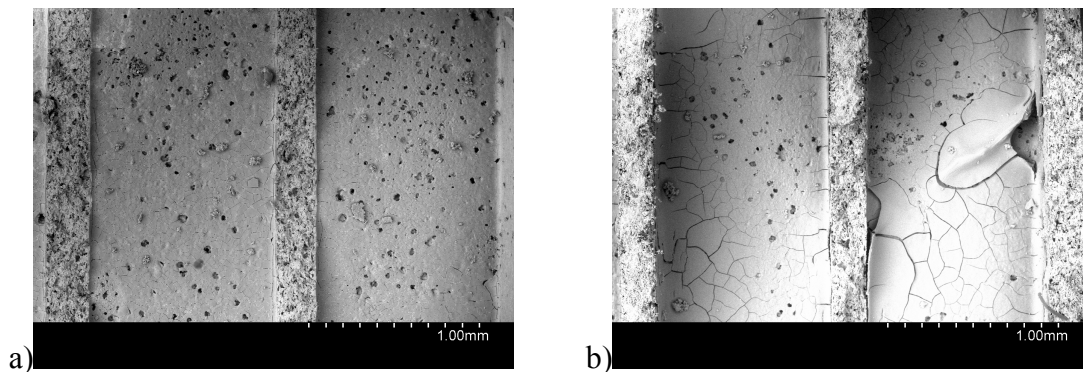


Figura 5.8. 5/0,1/5:10/Co con a) Diperal , b)Pural

Empleando el gel preparado con Pural, debido a su mayor viscosidad, se deposita una capa más gruesa que presenta una mayor tendencia a la formación de grietas.

En la figura 5.9 se muestra un monolito impregnado con un gel 5/0,1/5:10/Cu preparado usando disperal60.

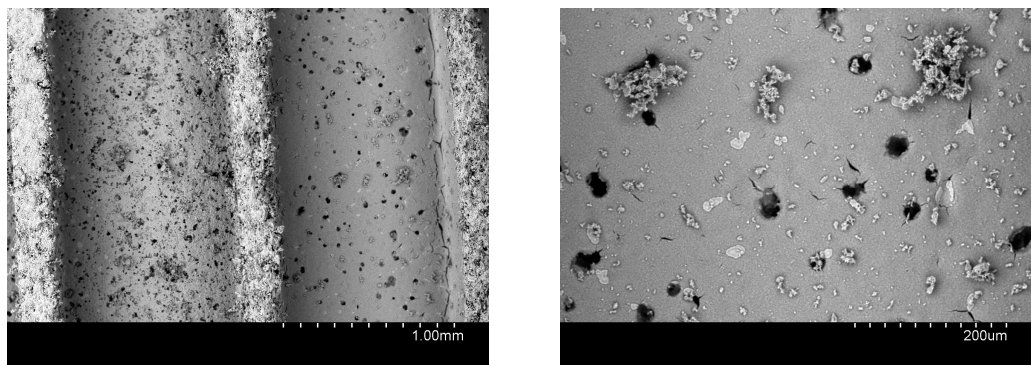


Figura 5.9. 5/0,1/5:10/Cu Alúmina tipo Disperal 60

Vemos como aunque el recubrimiento no es totalmente uniforme, puesto que algunos de los canales del monolito no aparecen impregnados, en aquellos que sí lo están la capa depositada no presenta grietas. La incompleta gelificación de las suspensiones preparadas con Disperal 60, puede ser responsable de la menor uniformidad del recubrimiento, mientras que por otra parte, el mayor tamaño de las partículas de éste precursor de alúmina, libera de tensiones mecánicas la capa depositada dado el menor grado de empaquetamiento de las partículas.

En el anexo E se muestran más imágenes obtenidas mediante SEM-EDX.

La dispersión de los metales en la capa catalítica ha sido analizada mediante EDX. El análisis mediante EDX permite analizar de modo cualitativo la existencia de cada uno de los componentes de la fase activa del catalizador y su distribución sobre el soporte en un área de determinada del mismo.

La figura 5.10 muestra los mapas obtenidos para los elementos Si, Al, Mg, Cu y K en el análisis de una sección de un monolito recubierto con 5/0.1/5:10/Cu. Si, Al y Mg son parte de la composición de la cordierita. Así pues, la señal del Si y Mg aparece en las áreas del monolito que no han sido cubiertas por la capa catalítica. Por el contrario la presencia de Al indica que el área esta cubierta. En la figura 17 se ve como Cu y K aparecen adecuadamente distribuidos en la capa catalítica, sin embargo la señal es más débil en el caso del Cu, no solo debido a su baja concentración en la mezcla catalítica, si no también a que esta localizado en el interior de la capa, mientras que el potasio es capaz de difundir a través de la capa hacia las grietas alcanzando finalmente la superficie.

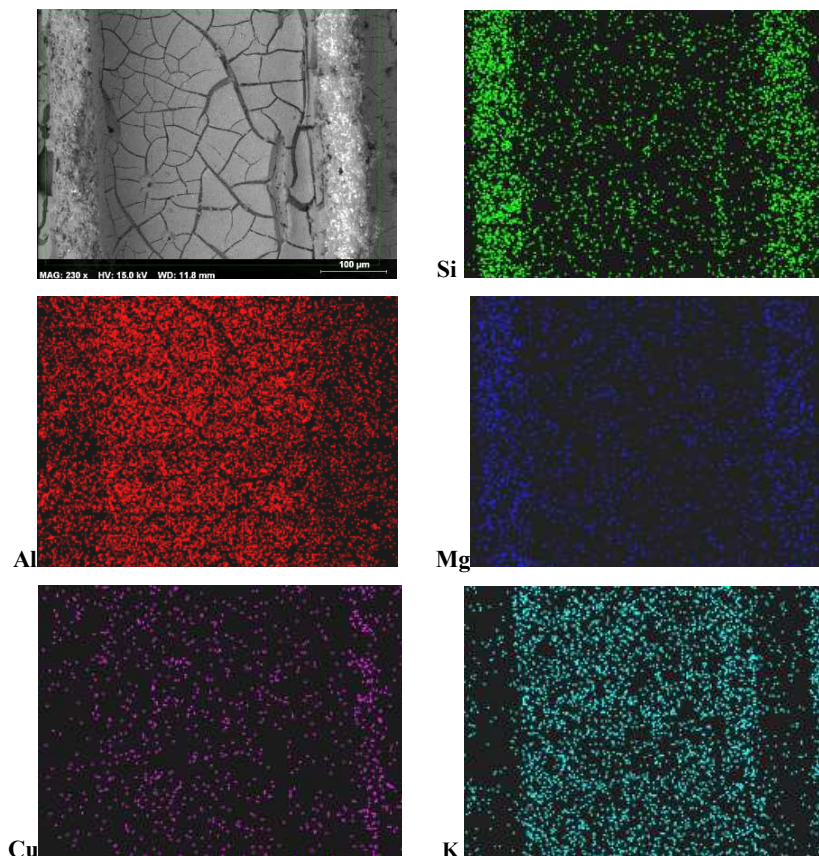


Figura 5.10. Imagen SEM y mapas de análisis por EDX para Si, Al, Mg, Cu y K sobre una sección del monolito recubierto con 5/0.1/5:10/Cu.

Esta difusión del K se puede observar en la figura 5.11, en la que se muestra imágenes SEM y señal EDX superpuestas en una sección de los monolitos recubiertos con 5/0.1/5:10/Cu a) y b) 7/0.1/5:10/Cu. Podemos observar como el potasio aparece en las

grietas y aglomerado dentro de la capa. El punto de fusión de K, alrededor de 490 °C, es el responsable de la habilidad de este compuesto para difundir en la capa mediante la formación de algún tipo de fase vapor-liquido metaestable, durante la calcinación de la cordierita a 450 °C. Sin embargo, cabe citar que muchos estudios muestran que la formación de una fase líquida de potasio es crucial en el mecanismo de oxidación del hollín ya que favorece el contacto entre el catalizador y las partículas de hollín. (21,22,44-46)

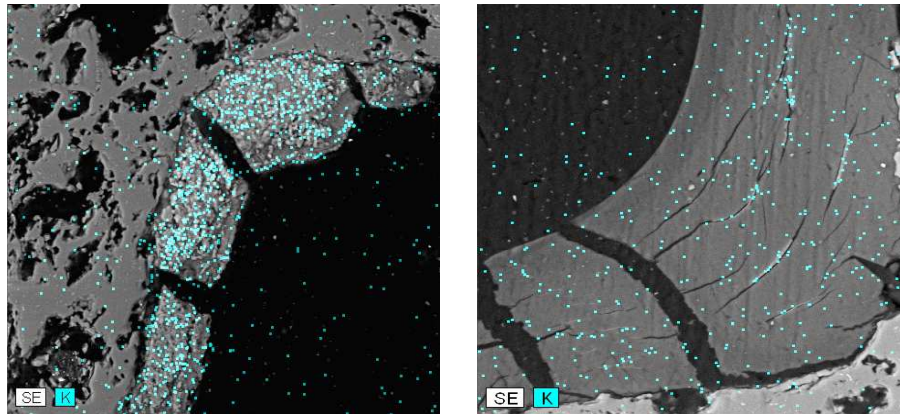


Figura 5.11. Imágenes SEM-EDX de la sección transversal de monolitos recubiertos con
a) 5/0.1/5:10 Cu b) 7/0.1/5:10/Cu

SEM-EDX también muestra buena dispersión para los filtros recubiertos con suspensiones de Co y V. también se observa para estos filtros la difusión del K en las grietas y su cristalización en la superficie de la alúmina.

6. PRUEBAS DE ADHERENCIA

Para comprobar la adherencia de la capa depositada se introdujeron los monolitos, una vez recubiertos y calcinados, en n-heptano y se sometieron a ultrasonidos (modelo Medi II de Pselecta) durante tres periodos de 30 minutos cada uno. Después de cada periodo, los monolitos se secaron en estufa a 70°C y se pesaron.

En la tabla 6.1 se presentan la proporción de pérdida de peso respecto a la ganancia que tuvo cada monolito después de cada periodo de 30 minutos sometido a ultrasonidos.

METODO DE SECADO	DISPERAL 5/0,1/5:10/Cu	DISPERAL 5/0,1/5:10/Co	PURAL 5/0,1/5:10/Co	DISPERAL 60 5/0,1/5:10/Cu	
aire caliente + estufa	11.4	7.0	3.8		% perdida 30 min
	15.0	6.4	15.2		% perdida 60 min
	17.8	7.5	25.4		% perdida 90 min
Rotación continua	6.4	4.1	9.4	3.6	% perdida 30 min
	9.1	5.1	13.3	3.6	% perdida 60 min
	10.0	6.0	16.2	3.6	% perdida 90 min

Tabla 6.1. % pérdida de peso al introducir los monolitos en n-heptano y someterlos a ultrasonidos

En la tabla 6.1 podemos comparar los monolitos preparados mediante el método de secado tradicional y los preparados mediante el nuevo método de secado. Se observa claramente que en todos los casos la adherencia es mejor en los monolitos en los que el secado se llevo a cabo mediante rotación continua, lo que indica la extrema importancia de este procedimiento en la preparación de los monolitos recubiertos.

En la tabla 6.1 se presentan además los resultados de las pruebas de adherencia llevados a cabo empleando un monolito impregnado con un gel 5/0,1/5:10/Co en comparación con el homologo preparado con Cu. La capa depositada sobre el monolito recubierto con el gel de Co presenta una adherencia mejor que el recubierto con Cu, sin embargo esta diferencia no es tan notable en el secado por rotación continua como lo es en el secado convencional. Lo mismo ocurre cuando comparamos la adherencia de los monolitos recubiertos con geles preparados con diferente tipo de alúmina. Podemos observar una mejor adherencia cuando utilizamos alúmina tipo Disperal que utilizando alúmina tipo Pural, aunque la mejor adherencia se consigue utilizando Disperal 60. Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante SEM-EDX.

La tabla 6.2 muestra los resultados de las pruebas de adherencia llevados a cabo con los monólitos secados mediante rotación continua y recubiertos empleando geles a los que se adicionó Twin 20 o Triton X100 como agentes surfactantes.

6. PRUEBAS DE ADHERENCIA

	% perdida 30 min	% perdida 60 min	% perdida 90 min
DISPERAL 5/0,1/5:10/Cu	6.4	9.1	10.0
DISPERAL 5/0,1/5:10/Co	4.1	5.1	6.0
DISPERAL 5/0,1/5:10/Co Tween 20 0,5ml	10.7	10.8	10.8
DISPERAL 5/0,1/5:10/Cu Tween 20 0,25ml	2.2	5.8	7.2
DISPERAL 5/0,1/5:10/Cu Tween 20 0,5ml	9.1	8.2	8.2
DISPERAL 5/0,1/5:10/Cu Triton X100 0,25ml	11.5	11.6	11.6
DISPERAL 5/0,1/5:10/Cu Triton X100 0,5ml	14.3	14.3	14.3
PURAL 5/0,1/5:10/Co	9.4	13.3	16.2
PURAL 5/0,1/5:10/Co Tween 20 0,25ml	9.1	12.3	12.3
PURAL 5/0,1/5:10/Cu Tween 20 0,25ml	7.0	12.8	13.5

Tabla 6.2. % perdida de peso al introducir los monolitos en n-heptano y someterlos a ultrasonidos. Comparación diferentes surfactantes

En los monolitos recubiertos con geles preparados con Disperal y cobalto no se obtuvo mejora en la adherencia de la capa depositada al añadir surfactante. En el caso de los geles preparados con Disperal y cobre hay una ligera mejora en la adherencia de la capa depositada al añadir Tween 20 pero no se observa mejora al añadir como surfactante Triton X-100. En los monolitos recubiertos con Pural, también se consigue una mejora en la adherencia de la capa depositada al añadir el surfactante pero a pesar de esta mejora siguen sin alcanzar la adherencia de monolitos recubiertos con geles preparados con Disperal.

En la figura 6.1 podemos comparar la imágenes SEM obtenida en el corte longitudinal de dos monolitos impregnados con un gel de 5/0.1/5:10 Cu, después de haber sido sometidos a las pruebas de adherencia. En la figura a, que corresponde al monolito que había sido secado por el método convencional, se observa como se ha desprendido una mayor parte de la capa que había sido depositada. Estas imágenes concuerdan con los resultados presentados anteriormente.

6. PRUEBAS DE ADHERENCIA

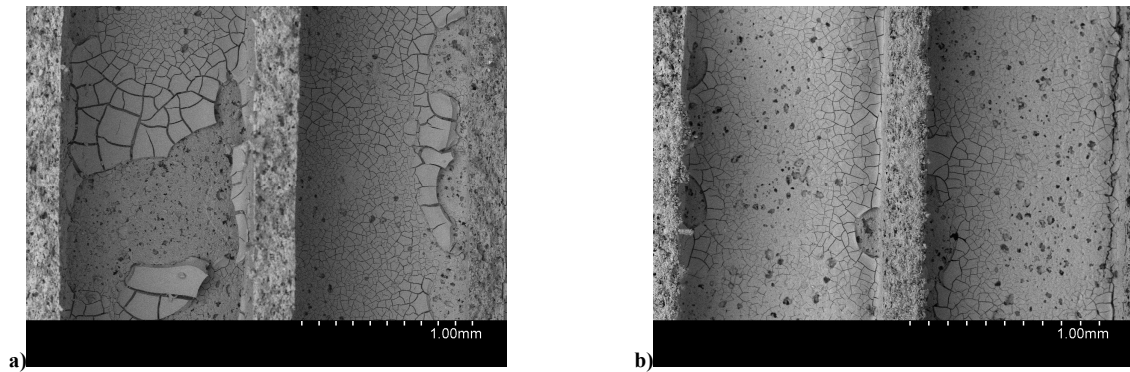


Figura 6.1 . Monolitos impregnados con un gel 5/0.1/5:10 Cu tras someterles 90 minutos a ultrasonidos en un baño de n-heptano. a) Secado con sesador y estufa a 110 °C. b) Secado en rotación continua a T° ambiente.

Se ha medido el área superficial para el monolito recubierto con el gel 5/0.1/5:10 Cu, secado mediante rotación constante a temperatura ambiente después de haberle realizado las pruebas de adherencia. Esta área superficial $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ es ligeramente inferior a la obtenida sobre un monolito homologado antes de someterlo a las pruebas de adherencia, $6.34 \text{ m}^2/\text{g}$, esto se atribuye a la disminución de la capa puesto que parte de esta se ha desprendido como consecuencia de las pruebas realizadas.

7. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD

Los ensayos de actividad se llevaron a cabo en una instalación existente en el Instituto de Carboquímica que se muestra en la Figura 7.1. Consta de un reactor de cuarzo tubular de 1,15 cm de diámetro interno y 35 cm de largo. El reactor se encuentra insertado en un horno tubular Watlow. El control de temperatura se lleva a cabo mediante la inserción de un termopar (tipo K) en el lecho catalítico conectado a un controlador de temperatura programable de tipo TCI (REX-P48/96 de RKC).

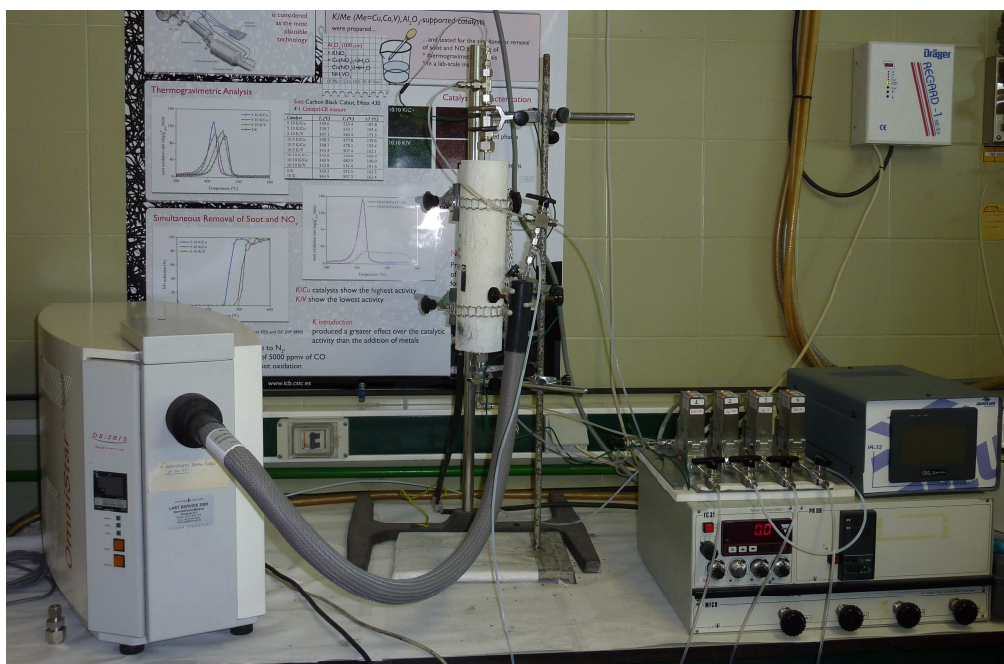


Figura 7.1: Fotografía de la Instalación utilizada

El monolito se recubre con óxido de zirconio (ZrO_2) material resistente a la temperatura y que permite ajustar el monolito al diámetro interno del reactor.

El principal parámetro de diseño de un reactor de este tipo es el tiempo de residencia, o tiempo de contacto de los gases con el material catalítico del lecho. El tiempo de residencia (t_r) se calcula a partir del volumen de lecho (V_{lecho}) y caudal de gas empleado (Q_{gas}):

$$t_r = \frac{V_{lecho}}{Q_{gas}} = \frac{\pi/4 \cdot D_{lecho}^2 \cdot h_{lecho}}{Q_{gas}}$$

Donde D_{lecho} y h_{lecho} corresponden al diámetro y la altura del lecho respectivamente.

El caudal de gas empleado en todos los ensayos fue de 50 mL/min. Teniendo en cuenta las dimensiones de los diferentes monolitos empleados, los tiempos de residencia se sitúan entre 2,5 y 2,8 segundos.

7. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD

El gas reactante es guiado por líneas independientes, mezclándose por medio de varias válvulas consecutivas, que permitirán el paso del gas al reactor o bien lo dirigirán hacia el sistema de análisis (espectrómetro de masas). Para la adecuada alimentación de los gases se utilizan controladores de flujo másico (Bronkhorst Hi-Tec) calibrados para cada gas de la mezcla reactante (NO , Ar y O_2) y con salida por líneas independientes para cada gas.

Los análisis de los diferentes componentes alimentados y generados en los ensayos se llevan a cabo a tiempo real gracias a un espectrómetro de masas Balzers Omnistar 422, conectado a la línea de salida de los gases de la instalación y también conectado en by-pass para conocer, previamente a la realización del ensayo, la composición de la mezcla de gases que se va a introducir. En todos los ensayos se alimentaron al reactor una mezcla reactante conteniendo 500 ppm de NO y 5% en Ar .

El análisis en el espectrómetro de masas se realiza asignando un único valor de m/z a cada compuesto: 28 para CO y N_2 , 30 para NO , 32 para O_2 , 40 para Ar , 44 para CO_2 y N_2O y 46 para NO_2 . Para el calibrado del espectrómetro de masas previo al análisis se utilizaron mezclas gaseosas con concentraciones conocidas de los diferentes compuestos.

De forma complementaria en algunos experimentos, los gases se analizaron mediante cromatografía de gases para la determinación de las concentraciones de CO y CO_2 (Cromatógrafo HP 5890).

Se llevaron a cabo dos tipos de ensayos de actividad:

- ◆ Estudios dinámicos: calentamiento a $12,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 20 minutos, hasta alcanzar la temperatura de 250°C . Aumento en rampa a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 250°C a 650°C .
- ◆ Estudios isoterms: incremento de temperatura mediante una rampa constante de $12,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Mantenimiento de la temperatura 400, 450, 500 ó 550.

La mayoría de los parámetros determinados mediante los ensayos dinámicos de actividad están resumidos en la tabla 7.1. La mayoría de los catalizadores muestran dos máximos de reducción de NO , el primero a temperaturas alrededor de $400\text{ }^\circ\text{C}$ y el segundo a temperaturas alrededor de 550°C . La reducción del NO es completamente selectiva a N_2 , formándose solo pequeñas trazas de N_2O . La oxidación de hollín es mucho mayor en presencia de los filtros catalíticos que en el blanco que se ha realizado utilizando un filtro sin impregnar. La oxidación de hollín alcanza prácticamente el 100 % en algunos casos, por ejemplo en los filtros impregnados con $5/0.1/5:10/\text{Cu}$ y $5/0.04/5:10/\text{Co}$. La selectividad a CO_2 es mayor en presencia de los filtros catalíticos, alcanzándose valores del 70-80 % en la mayoría de los casos, en comparación con el 19 % de selectividad alcanzado con el blanco. La máxima velocidad de oxidación del hollín ocurre a temperaturas entre $450\text{--}475\text{ }^\circ\text{C}$, 100°C por debajo que en ausencia del catalizador. Para la mayoría de los catalizadores probados, se produce un máximo de NO_2 que se corresponde con la temperatura a la que tiene lugar la mayor conversión de hollín y que precede al segundo máximo de reducción de NO (alrededor de 550°C), esto señala la formación del NO_2 como un paso clave en el mecanismo de reducción simultanea.

7. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD

<i>Catalizador</i>	[1-X_{NO}]_{MAX}(-)		T_{MAX} (°C)		[X_{SOOT}]_{MAX} (-)	T^a_{MAX SOOT OX RATE} (°C)	Y_{CO2}(-)	[NO₂]_{MAX} (ppm)	T_{[NO2]MAX} (°C)
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>2</i>					
Blanco	-	0.22	-	650	0.24	650	0.19	77	650
4/0.1/5:10/Cu	0.2	0.31	360	510	0.31	475	0.78	146	485
4/0.2/10:10/Cu	0.22	0.45	365	510	0.54	460	0.68	130	480
5/0.04/5:10/Cu	-	0.23	-	550	0.41	485	0.85	340	485
5/0.1/5:10/Cu	-	0.43	-	600	0.98	575	0.78	88	400
5/0.04/10:10/Cu	0.31	0.47	360	520	0.44	465	0.88	159	470
5/0.1/10:10/Cu	-	0.48	-	650	0.41	600	0.71	67	425
6/0.04/5:10/Cu	0.2	0.39	350	556	0.3	500	0.94	160	488
6/0.1/5:10/Cu	0.39	0.1	340	565	0.61	475	0.72	248	489
7/0.1/5:10/Cu	0.15	0.32	320	520	0.6	470	0.62	200	445
5/0.04/5:10/Co	0.46	0.53	400	570	0.99	450	0.9	360	450
5/0.1/5:10/Co	0.42	0.43	400	550	0.77	465	0.74	449	480
5/0.1/10:10/Co	0.55	0.34	377	557	0.43	475	0.86	180	480
6/0.04/5:10/Co	0.23	0.29	400	535	0.55	470	0.66	233	457
4/0.2/10:10/V	-	0.23	-	625	0.61	525	0.56	138	485
5/0.1/5:10/V	-	-	-	-	0.43	475	0.59	93	477
5/0.04/10:10/V	-	0.25	-	630	0.55	485	0.64	103	475

Tabla 7.1. Máxima reducción de NO, $[1 - X_{NO}]_{max}$, y temperatura correspondiente, T_{max} , máxima oxidación de negro de humo $[X_{soot}]_{max}$, temperatura para la máxima velocidad de oxidación de negro de humo, $T_{max \text{ soot ox. rate}}$, temperatura para la máxima evolución de NO₂, $T_{[NO_2]_{max}}$, determinada durante los experimentos de eliminación simultanea dinámica en presencia de los diferentes filtros catalíticos preparados.

Los filtros catalíticos preparados con Cu y Co muestran, en general, mayor actividad que los preparados usando V, tanto para la reducción del NO como para la oxidación del hollín. En la figura 7.2 se muestra la oxidación de hollín y la reducción de NO, junto con la concentración de NO₂, medidos en presencia de un filtro catalítico de 5/0.1/5:10/Cu, a temperaturas entre 250°C-650°C. La reducción del NO empieza a una temperatura de 410°C, alcanzando un máximo de conversión de aproximadamente un

7. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD

43% a 600 °C. Los ensayos realizados sin catalizador no muestran reducción del NO antes de los 550 °C, alcanzando el 22% de conversión a los 650°C. Con respecto al Carbon Blank, se consigue prácticamente su total oxidación, frente al 23 % de oxidación medida en ausencia del catalizador. Los máximos de oxidación del hollín se consiguen a temperaturas mayores de 550°C. En casi toda la evolución de NO₂ no se observan concentraciones mayores de 100 ppm a ninguna temperatura. La oxidaciones del carbon Black da mayoritariamente CO₂, sin embargo un 22% es parcialmente oxidado a CO.

Como ya he dicho anteriormente, otros catalizadores muestran dos máximos de reducción de NO, y en general un comportamiento diferente con respecto a la formación de NO₂ y la oxidación del negro de humo. Estos comportamientos diferentes pueden deberse a la efectividad en la deposición del metal en la capa del filtro catalítico, dependiendo de la uniformidad de la capa y el grosor de esta. En la figura 7.2 se muestra la conversión alcanzada, así como la concentración de NO₂, durante el experimento dinámico en presencia del filtro catalítico 4/0.2/10:10/Cu. La reducción del NO tiene lugar a temperaturas menores de 450 °C, alcanzando un 22% de la conversión a 365°C. Un aumento en la concentración de NO₂ es seguido de un primer paso de reducción de NO. Después de este máximo la velocidad de oxidación del negro de humo aumenta la el pico de reducción de NO alcanza un 45 % a 510°C. A mayores temperaturas, sin embargo, el catalizador no es capaz de reducir mas NO_x, la concentración de NO₂ vuelve a aumentar, mientras que la oxidación del negro de humo continua alcanzando un 57% de conversión a los 650°C. En presencia de este catalizador 68% del hollín fue convertido a CO₂.

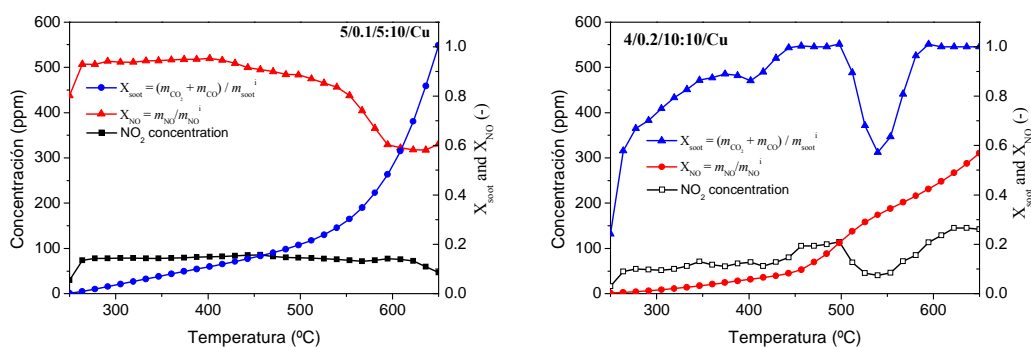


Figura 7.2 .Concentración de NO₂, oxidación de hollín, X_{soot} , y reducción de NO, X_{NO} , en función de la temperatura, determinados en un experimento de eliminación simultanea en presencia de un filtro catalítico de a) 5/0.1/5:10/Cu y b) 4/0.2/10:10/Cu

Los filtros catalíticos preparados con Co, muestran en general actividades mayores que los preparados con Cu. La figura 7.3 presenta los resultados obtenidos durante el ensayo dinámico en presencia de un filtro catalítico 5/0.04/5:10/Co. El resto de los catalizadores que contienen Co muestran un comportamiento similar presentando dos picos de reducción de NO y un pico de formación de NO₂ que se corresponde con la máxima velocidad de formación del negro de humo. En el caso del filtro catalítico con 5/0.04/5:10/Co, la reducción de NO se observa desde bajas temperaturas, alcanzando un 46 % de conversión a los 400 °C. La evolución del NO₂ empieza a los 400 °C con un máximo de concentración en el gas de salida de 360 ppm, a los 450 °C. El máximo de

7. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD

oxidación del negro de humo corresponde a la máxima evolución del NO_2 , esto indica que la formación de NO_2 es un paso clave en la oxidación de negro de humo a estas temperaturas. Alrededor de los 550°C se observa un segundo máximo en la reducción de NO , se alcanza un 53% de conversión. Después de este máximo, la oxidación del negro de humo continua pero la reducción de NO disminuye debido a que cada vez hay menos material carbonoso disponible para la reacción estequiométrica entre el NO_2 y C . A 650°C había tenido lugar aproximadamente el 100% de la oxidación de negro de humo, con una selectividad del 90% a CO_2 .

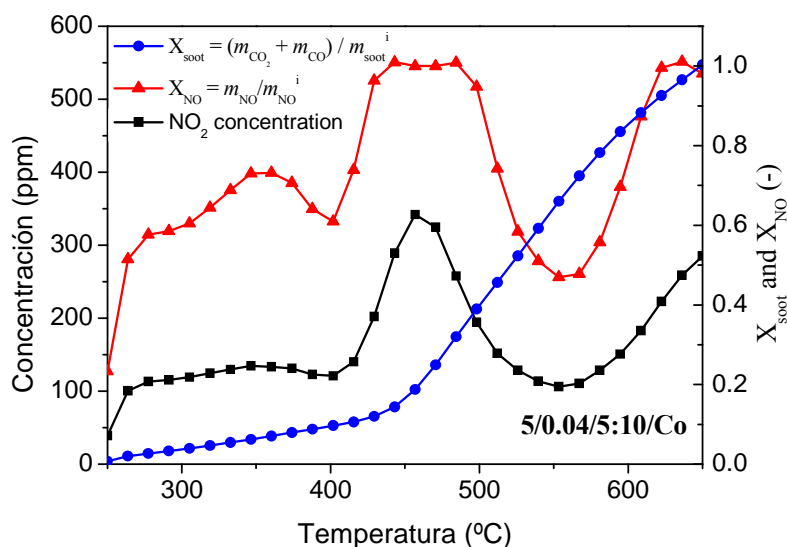


Figura 7.3. Concentración de NO_2 , oxidación de hollín, X_{soot} , y reducción de NO , X_{NO} , en función de la temperatura, determinados en un experimento de eliminación simultánea en presencia de un filtro catalítico de 5/0.04/5:10/Co

Los filtros menos activos y menos selectivos son los preparados con vanadio, aun así el filtro catalítico 5/0.1/5:10/V fue capaz de oxidar el negro de humo, alcanzando un 43% de conversión, casi el doble que con el filtro sin catalizador. Sin embargo este catalizador no mostró actividad en la reducción de NO . La figura 7.4 muestra los resultados obtenidos en el ensayo dinámico con el filtro catalítico de 5/0.04/10:10/V. La máxima reducción de NO , 25% conversión, fue obtenida a 650°C . De forma similar que con el catalizador 5/0.1/5:10/Cu, una concentración casi constante de NO_2 se detectó durante el experimento. La oxidación del negro de humo se aceleró a los 550°C , alcanzando un 55% de conversión a los 650°C , con un 64% de selectividad a la formación de CO_2 .

7. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD

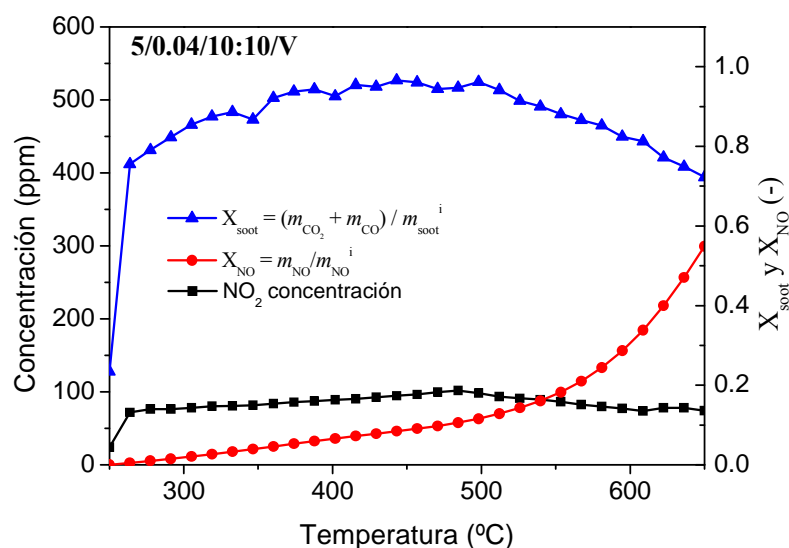


Figura 7.4. Concentración de NO_2 , oxidación de hollín, X_{soot} , y reducción de NO, X_{NO} , en función de la temperatura, determinados en un experimento de eliminación simultánea en presencia de un filtro catalítico de 5/0.04/10:10/V

En la figura 7.5 se muestran los resultados de los experimentos isoterms en presencia de un filtro catalítico con 5/0.1/10:10/Co. La reducción de NO empieza a los 10 minutos de reacción, alcanzando valores máximos del 80 % para cualquier temperatura. Temperaturas de reacción más altas dan lugar a mantener la reducción del NO durante un periodo de tiempo mas largo. La oxidación de negro de humo aumenta al aumentar la temperatura de reacción. Por ejemplo a 550 °C, se alcanza un 58 % de conversión de negro de humo al final del experimento. La forma de esta curva muestra una fase inicial de reacción rápida seguida de una fase de conversión ligeramente mas lenta. Como se puede ver en la figura 7.5 c, el NO_2 se forma a lo largo de todo el experimento, y se reduce inmediatamente a través de la reacción con el negro de humo. Sin embargo la concentración de NO_2 aumenta después de un determinado periodo de tiempo, dependiendo de la temperatura de reacción. A 400 y 450 °C, la evolución del NO_2 empieza después de 10 minutos de reacción, indicando que el catalizador no es capaz de seguir promoviendo su reducción. A 500 y 550 °C, NO_2 fue encontrado después de 40 minutos, lo que indica la mayor capacidad del catalizador a estas temperaturas. Ambos, temperatura y concentración de negro de humo en la superficie del filtro determinan la efectividad de operación. A bajas temperaturas, se pueden conseguir altas eficiencias de reducción de NOx, pero la oxidación del negro de humo es lenta, alcanzando muy bajas conversiones que tal vez no sean suficientes para regenerar el filtro en condiciones continuas de operación. A temperaturas mayores de 500 °C, ambas reacciones tienen lugar simultáneamente, la velocidad de oxidación de negro de humo aumenta y la concentración de este en la superficie del filtro es lo que pasa a ser determinante para la reducción efectiva de los NOx.

Más graficas obtenidas en los ensayos de actividad se muestran en el anexo F.

7. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD

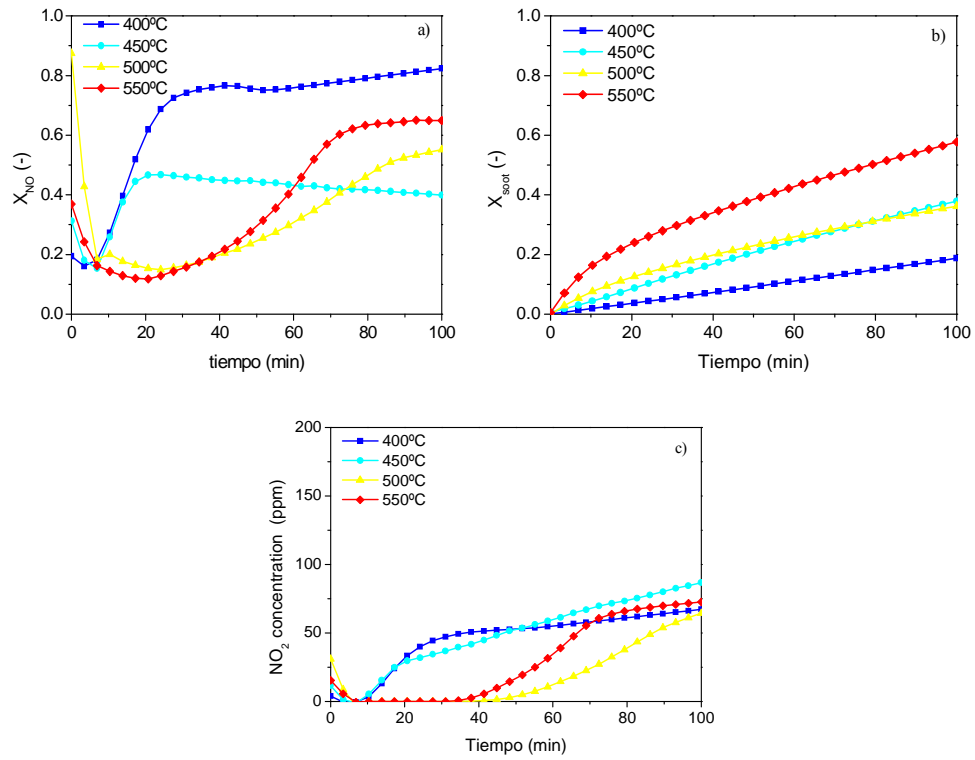


Figura 7.5. a) reducción de NO b) oxidación de hollín, y c) concentración de NO_2 medidos durante experimentos de eliminación simultánea isoterma, en presencia de un filtro catalítico de 5/0.1/10:10/Co.

8. CONCLUSIONES

1.- Se prepararon diferentes suspensiones Me/K (Me = Cu, Co, V) –Al₂O₃, variando las proporciones de HNO₃, carga y naturaleza de Al₂O₃, naturaleza del metal y relación Me:K. En algunos casos se introdujo en su composición surfactantes. Se determinaron viscosidad y pH de las diferentes suspensiones preparadas y se utilizaron para la impregnación de monolitos cerámicos de cordierita, con el fin de obtener filtros catalíticos activos en la eliminación simultánea de hollín y NO_x para el tratamiento de los gases de escape generados en motores de ciclo diesel. Los filtros catalíticos preparados se caracterizaron mediante fisisorción de N₂, difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), para la determinación de sus propiedades texturales y estructurales.

2.- La preparación de las diferentes suspensiones se llevó a cabo mediante el método sol-gel. La viscosidad de los geles preparados dependía directamente de su composición. Un aumento en la proporción HNO₃/Al₂O₃ resultaba en general en un aumento en la viscosidad del gel. Mayores cargas de alúmina resultaban igualmente en geles más viscosos. La adición de un metal a la mezcla resultaba en un aumento en la viscosidad, siendo los preparados con Co ligeramente más viscosos que los preparados con Cu, y estos a su vez más viscosos que los preparados con V. Un aumento en la carga metálica producía un aumento en la viscosidad de los geles. Mediante SEM-EDX se existe un rango de viscosidades, que varía dependiendo del metal empleado, en el que se consigue un mejor recubrimiento.

3.- Las propiedades reológicas de los geles preparados se vieron modificadas igualmente al utilizar diferentes tipo de precursor de alúmina, así como tras la adición de diferentes agentes surfactantes. Con Pural se obtienen suspensiones bien gelificadas y de mayor viscosidad. Con Disperal 60 el consumo de protones es más lento, se obtienen suspensiones no gelificadas con valores de pH menores, incluso tras tres días de envejecimiento, y menores viscosidades. La adición de un surfactante tiene diferente efecto en la viscosidad y pH de los geles, dependiendo del tipo de precursor de alúmina y naturaleza del surfactante utilizados. La química del proceso de gelificación se complica en presencia de los surfactantes empleados, dando lugar a interacciones entre las diferentes especies iónicas, difíciles de describir sin una caracterización más precisa de las suspensiones preparadas. De cualquier modo, una mayor viscosidad indica una mayor interacción entre los agregados en el gel, que en ocasiones es favorecida por la presencia del agente surfactante, mientras que en otras ocasiones ocurre todo lo contrario.

4.- La impregnación de los monolitos de cordierita con los diferentes geles se llevó a cabo mediante circulación forzada del gel a través de los canales del monolito. Posteriormente estos eran secados primero con aire caliente proveniente de un secador y después en estufa. Con el fin de evitar las grietas provenientes del shock térmico se diseñó otro procedimiento de secado en el cual el monolito gira a velocidad constante y temperatura ambiente durante 24 horas, con este procedimiento se consiguieron excelentes resultados que se aprecian tanto en las imágenes SEM como en las pruebas de adherencia. No se observaron variaciones importantes en la morfología de la capa

depositada tras el tratamiento de calcinación a 450°C al que se sometieron los monolitos. El análisis mediante EDX mostró la tendencia del promotor alcalino, K, a difundir entre grietas y poros y a la superficie de la capa, posiblemente como consecuencia de dicho tratamiento térmico. Los diferentes metales mostraron una adecuada dispersión en la capa de alúmina depositada sobre el filtro. XRD mostró la eficacia del tratamiento de calcinación en la transformación de la bohemita utilizada en la preparación de los geles a γ -Al₂O₃. La caracterización textural mediante fisisorción de N₂, mostró un aumento en el área superficial tras la deposición de la capa catalítica, así como un aumento en el volumen de mesoporos, con respecto a los valores determinados para el soporte original.

5.- La actividad de los catalizadores en la eliminación simultánea de hollín y NO_x se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo en una instalación existente en el Instituto de Carboquímica. El reactor catalítico constaba de un único filtro catalítico (monolito) situado en el centro de un reactor tubular de cuarzo, a través del cual se hacía pasar la mezcla de reacción, conteniendo 500 ppm de NO y 5% O₂ en Ar. Para simular la retención de hollín en las paredes del filtro catalítico, se depositaron alrededor de 10 mg de un negro de humo en cada uno de los monolitos ensayados. Se realizaron dos tipos de ensayos: ensayos dinámicos, desde 250 hasta 650°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y ensayos en condiciones isoterma, a temperaturas entre 350 y 550°C. Los ensayos dinámicos indicaron que a temperaturas en el rango 250-400°C la reducción de NO tiene lugar de forma directa en presencia del material carbonoso (hollín), mientras que a temperaturas superiores a 425°C la reducción de NO₂ y la oxidación de hollín implica una etapa intermedia de formación de NO₂. Algunos de los catalizadores preparados lograron catalizar simultáneamente la reacción de formación de NO₂ a la par que la reacción de oxidación del hollín en presencia de este compuesto. En los ensayos de actividad en condiciones isoterma, se observó como los catalizadores preparados con los geles de Co resultaron más activos que los preparados con los geles de Cu y estos a su vez mucho más activos que los catalizadores preparados con los geles de V. El catalizador preparado con un gel de Co de composición 5/0.1/10:10/Co fue capaz de alcanzar un porcentaje de eliminación de NO de hasta el 90% y una conversión de hollín de hasta 58% a 550°C y durante 100 minutos de reacción. La máxima velocidad de oxidación de hollín correspondía igualmente con la máxima producción de NO₂, confirmando lo observado en los ensayos dinámicos en los que la formación de NO₂ se identificó como etapa clave previa a la eliminación conjunta de ambos contaminantes.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] M.V. Twigg, *App Cat B: Environ* 70 (2007) 2
- [2] http://www.who.int/phe/health_topics/AQG_spanish.pdf
- [3] S. Matsumoto, *Catal. Today* 90 (2004) 183
- [4] Directiva Europea 99/102/CE
- [5] R.J. Farrauto, R.H. Heck, B. Speronello, *Chem Eng News* 70 (1992) 36
- [6] L. Li, J. Chen, S. Zhang, N. Guan, T. Wang, S. Liu, *Catal. Today* 90 (2004) 207
- [7] W. S. Epling, J.E. Parks, G.C.Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, L.E. Campbell, *Catal. Today* 96(2004) 21
- [8] H. Bosch, F. Janssen, *Catal Today* 2 (1988) 369
- [9] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B: Environmental* 18 (1998) 1
- [10] L.J.Alemaný, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, G. Giamello, F. Bregani; *J. Catal.* 155 (1995) 117
- [11] A.K. Hjaalmarsson, IEACR/24 Junio 1990. IEA Coal Research, Londres, Reino Unido
- [12] S. Svachula, L.J. Alemany, N. Ferlazzo, P. Forzatti, E. Tronconi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 826
- [13] E. Garcia-Bordeje, J.L. Pinilla, M.J. Lazaro, R. Moliner, J.L.G. Fierro, *J. of Catal* 233 (2005) 166
- [14] F. Bonnefoy, P. Gilot, B.R. Stanmore, G.A. Prado, *Carbon* 32 (1994) 1333
- [15] O. Solvat, P. Marez, G. Belot, SAE Technical Paper 2000-01-0473
- [16] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, *Carbon* 39 (2001) 2247
- [17] R.J. Farrauto, R.H. Heck, B. Speronello, *Chem Eng News* 70 (1992) 36
- [18] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B: Environmental* 18 (1998) 1
- [19] O. Solvat, P. Marez, G. Belot, SAE Technical Paper 2000-01-0473
- [20] G. Neri, G. Rizzo, S. Galvagno, M.G. Musolino, A. Donato, R. Pietropaolo, Thermal analysis characterization of promoted vanadium oxide-based catalysts, *Thermochim. Acta* 381 (2002) 165-172.

9. BIBLIOGRAFIA

- [21] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, Soot combustion with K/MgO as catalyst II. Effect of K-precursor, *Appl. Cat. A: Gen.* 314 (2006) 81-88.
- [22] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, Intrinsic reactivity of alkaline and alkaline-earth metal oxide catalysts for soot oxidation, *Appl. Cat. B: Environ.* 90 (2009) 278-285.
- [23] B.J. Cooper, J. Thoss, SAE Technical Paper 890404
- [24] R. Allanson, C. Görsman, M. Lavenius, P.R. Phillips, A.J. Uusimäki, A.P. Walker, SAE Technical Paper 2004-01-0072
- [25] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, An optimal NO_x assisted abatement of diesel soot in advanced catalytic filter design, *Appl. Cat. B: Environ.* 42 (2003) 35-45.
- [26] S. Liu, A. Obuchi, J. Uchisawa, T. Nanba, S. Kushiya, *Appl. Cat. B: Environ.* 37 (2002) 309-319.
- [27] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, *Carbon* 39 (2001) 2247-2268.
- [28] F. Jacquot, V. Logie, J.F. Brilhac, P. Gilot, Kinetics of the oxidation of carbon black by NO₂. Influence of the presence of water and oxygen, *Carbon* 40 (2002) 335-343.
- [29] H. Lin, Y. Li, W. Shanguan, Z. Huang, Soot oxidation and NO_x reduction over BaAl₂O₄ catalyst, *Comb. Flame* 156 (2009) 2063-2070.
- [30] W.F. Shanguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, Promotion effect of potassium on the catalytic property of CuFe₂O₄ for the simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulate, *Appl. Cat. B: Environ.* 16 (1998) 149-154.
- [31] K. Hizbullah, S. Kureti, W. Weisweiler, Potassium promoted iron oxide catalysts for simultaneous catalytic removal of nitrogen oxides and soot from diesel exhaust gas, *Cat. Today* 93-95 (2004) 839-843.
- [32] N. Nejar, M.J. Illán-Gómez, Potassium-copper and potassium-cobalt catalysts supported on alumina for simultaneous NO_x and soot removal from simulated diesel engine exhaust, *Appl. Cat. B: Environ.* 70 (2007) 261-268.
- [33] Proyecto Fin de Carrera Isabel Tobías: Catalizadores bimetálicos para la eliminación simultánea de hollín y NO_x.

- [34]. "Bi-metallic catalysts for the simultaneous removal of soot and nitrogen oxides" M.E. Gálvez, C. Alegre, Y. Echegoyen, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, R. Jiménez, A.L. Gordon, X.García. Carbon 2009, The Annual World Conference on Carbon, Biarritz, Francia, 14-19 Junio, 2009.
- [35] "Simultaneous removal of soot and nitrogen oxides over K/Me (Me=Cu, Co, V) supported catalysts" M.E. Gálvez, C. Alegre, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, R. Jiménez, A.L. Gordon, X. García. Europacat IX, Catalysis for a Sustainable World, Salamanca, España, 30 Agosto – 4 Septiembre, 2009.
- [36]http://www.sasolgermany.de/fileadmin/doc/alumina/DISPERAL-DISPAL.GB_04.pdf
- [37] C. Brinker, G.W. Scherrer, Sol–Gel Science, Academic Press, New York, 1990.
- [38] R.M. Heck, S. Gulati, R.J. Farrauto, The application of monoliths for gas phase catalytic reactions, Chem. Eng. J. 82 (2001) 149-156.
- [39] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, The effect of processing parameters on the properties of γ -alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs, J. Mater. Sci 35 (2000) 951-960.
- [40] M. Colic, M.L. Fisher, G.V. Franks, Influence of ion size on short-range repulsive forces between silica surfaces, Langmuir 14 (1998) 6107-6112.
- [41]http://www.sasolgermany.de/fileadmin/doc/alumina/PURAL-CATAPAL.GB_02.pdf
- [42] Valentini M., Groppi G., Cristiani C., Levi M., Tronconi E., Forzatti P. "The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts". Catalysis today 69 (2001), 307-314.
- [43] Manual del Ingeniero Químico sexta Edición, editorial Mc Graw Hill Perry (tomo 1), 1992.
- [44] G. Neri, G. Rizzo, S. Galvagno, A. Donato, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, K- and Cs-FeV/Al₂O₃ soot combustion catalysts for diesel exhaust treatment, Appl. Cat. B: Environ. 42 (2003) 381-391.
- [45] K. Krishna, M. Makkee, Soot oxidation over NO_x storage catalysts: Activity and deactivation, Cat. Today 114 (2006) 48-56.
- [46] A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, Catalytic combustion of soot on KNO₃/ZrO₂ catalysts. Effect of potassium nitrate loading on activity, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 692-697.