



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**Facultad de Ingeniería Química
Colegio de Ingeniería Química**

**Estudio de catalizadores de Ag soportados en
silice para la eliminación del material particulado
generado por vehículos que funcionan con diesel**

TESIS

**Para obtener el título de:
Licenciado en Ingeniería Química**

Presenta:

GENARO SANTIAGO RANGEL

**Director de tesis:
Dr. Edgar Ayala Herrera**

Noviembre 2016

***A mis padres y hermana,
que siempre estuvieron a
mi lado en este camino.***

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I. ANTECEDENTES	3
1.1 Estudio de los recursos energéticos y los efectos al medio ambiente generado por las emisiones de gases contaminantes	3
1.1.1 Perspectivas de los recursos de los combustibles fósiles	3
1.1.2 Estudios del combustible diesel	6
1.1.3 Efectos a la salud por emisiones de gases de combustión	8
1.1.4 Deterioro del medio ambiente	10
1.1.5 Normatividad ambiental	11
1.1.6 Alternativas para disminuir las emisiones generadas por vehículos automotores	12
1.1.7 Tecnología para disminuir las emisiones	13
1.2 Motor diesel	13
1.2.1 Ciclo diesel.....	13
1.2.2 Catalizadores y sistemas catalíticos	16
1.2.3 Adsorción en sólidos.....	18
1.2.4 Material particulado.....	19
1.2.4.1 Origen del MP diesel	22
1.2.4.2 Características del material particulado diesel y del gas de escape	24
1.2.4.3 Distribución del tamaño del material particulado (MP) diesel	25
1.2.5 Catalizadores de plata para la oxidación de material particulado.....	27
1.2.6 Tipos de filtros de MP	28
1.2.6.1 Desactivación térmica	29
1.2.6.2 Desactivación química	30

CAPITULO II. METODOLOGÍA	32
2.1 Objetivos.....	32
2.1.1 Objetivo general	32
2.1.2 Objetivos específicos	32
2.2 Metodología y experimentación	32
2.2.1 Seguimiento de la actividad del catalizador	34
2.2.2 Preparación de catalizadores	35
2.2.2.1 Condicionamiento de soporte.....	36
2.2.2.2 Deposición de la fase activa sobre el soporte	37
2.2.3 Caracterización de catalizadores	38
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
3.1 Oxidación de MP E0 en fibra de cuarzo	39
3.2 Oxidación del MP E0 en SiO ₂	40
3.3 Oxidación del MP E0 sobre 1%Ag/SiO ₂	41
3.4 Oxidación del MP E0 en 1%Ag/SiO ₂ reducido.....	43
3.5 Oxidación del MP E0 en 1%Ag/SiO ₂ + SiO ₂	45
3.6 Oxidación del MP E0 utilizando 1%Pt2%Sn/ γ Al ₂ O ₃ sulfatado + Ag/SiO ₂	46
CONCLUSIONES	49
BIBLIOGRAFÍA	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura porcentual de la producción de petróleo por tipo de crudo (1980-2006)	4
Figura 1.2. Proyección de la producción de Cantarell de 2000-2012, estimado a partir de Marzo de 2007.	5
Figura 1.3. Años de vida de la reserva total de hidrocarburos con base en la plataforma promedio de explotación en México	6
Figura 1.4. Motor diesel Volvo D5	10
Figura 1.5. Ciclo teórico de los motores de encendido por compresión.....	14
Figura 1.6. Diferencias de los motores de gasolina y motores diesel.....	15
Figura 1.7. Esquema de composición del material particulado diesel	21
Figura 1.8. Representación esquemática del material particulado diesel (MP) formado durante la combustión de las gotas de combustible atomizadas, los resultados de carbón aglomerado y especies adsorbidas en la fase gas.....	23
Figura 1.9. Cromatograma de las diferentes especies que se adsorben sobre el material particulado para automotores	23
Figura 1.10. Micrografía del material particulado diesel, muestras aglomeraciones de partículas y esferas.....	24
Figura 1.11. Mecanismo de la formación del material particulado	25
Figura 1.12. Distribución típica del tamaño de partículas en el escape del motor	26
Figura 1.13. Estructura esquemática de la partícula diesel	27
Figura 1.14. Esquema del filtro wall-flow. Las flechas indican el flujo a través de las paredes, el MP es capturado en las paredes del filtro, y periódicamente es removido para evitar caídas de presión.....	28

Figura 2.1. Se muestra como el MP generado por la combustión de E0 pasa a través del catalizador, donde el MP retenido es oxidado por el catalizador para formar CO ₂ conforme se aumenta la temperatura de 25-100°C	34
Figura 2.2 Sistema para estudiar la actividad de los catalizadores utilizando un motor diesel marca Cummings. 1: N ₂ ; 2: O ₂ ; 3: Válvula de control; 4: Mezclador; 5: Motor; 6: Reactor; 7: Horno; 8: Controlador de temperatura; 9: Cromatógrafo de gases	35
Figura 3.1. Efecto de la temperatura sobre la oxidación del MP E0 en fibra de cuarzo. Alimentación 20% O ₂ y 80%N ₂	40
Figura 3.2. Evolución de las moléculas de CO ₂ /g cat. en función de la temperatura de oxidación del MP E0 sobre SiO ₂	41
Figura 3.3. Evolución de las moléculas de CO ₂ /g cat. en función de la temperatura de oxidación del MP E0 en 1%Ag/SiO ₂ calcinada	42
Figura 3.4. Evolución de las moléculas de CO ₂ /g cat. en función de la temperatura de oxidación del MP E0 en 1%Ag/SiO ₂ reducido	43
Figura 3.5. Evolución de las moléculas de CO ₂ /g cat. en función de la temperatura de oxidación del MP E0 en la mezcla 1%Ag/SiO ₂ calcinada + SiO ₂	46
Figura 3.6. Evolución de las moléculas de CO ₂ /g cat. en la oxidación del MP E0 utilizando los catalizadores 1%Pt2%Sn/ γ Al ₂ O ₃ sulfatado + Ag/SiO ₂	47
Figura 3.7. Efecto de la temperatura en la oxidación del MP E0 en el catalizador 1%Pt-2% Sn/ γ -Al ₂ O ₃ sulfatado. Alimentación 20% vol. O ₂ y balance N ₂	48

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Composición de emisiones generadas por motores de diesel y gasolina.	7
Tablas 1.2. Proyecciones en la demanda de gasolina, diesel y etanol para la producción de mezcla de combustibles	8
Tabla 1.3. Reducción de emisiones contaminantes con diferentes tipos de emulsiones diesel-etanol	11
Tabla 1.4. Regulación de emisiones europeas para carros de pasajeros	11
Tabla 1.5. Características en el diseño de motores para disminuir emisiones de contaminantes	12
Tabla 1.6. Adsorbentes más comunes	20
Tabla 2.1. Principales normas oficiales en cuestión de la calidad del diesel	32
Tabla 2.2. Propiedades del diesel.....	33
Tabla 2.3. Catalizadores utilizados en la investigación	35
Tabla 2.4. Especificaciones del SiO ₂	36
Tabla 2.5. Preparación de catalizadores 1%Ag/SiO ₂	37
Tabla 2.6. Preparación de catalizadores 1%Ag/SiO ₂ reducido.....	37
Tabla 3.1. Valores del área total y T _{max} obtenida de los datos experimentales de la OTP (25°C a 600°C) para 1 ^{er} , 2 ^{do} y 3 ^{er} ciclos de oxidación	40
Tabla 3.2. Valores de la eficiencia de los catalizadores durante los 1 ^{er} , 2 ^{do} y 3 ^{er} ciclos de oxidación	41
Tabla 3.3. Número de sitios ácidos y básicos específicos determinados en los catalizadores.....	44

INTRODUCCIÓN

La alta demanda de combustibles fósiles en el ámbito de la movilidad ha aumentado en los últimos años, así como el crecimiento del parque vehicular.

El uso de vehículos con motor diesel en el mundo se ha incrementado considerablemente en los últimos años debido a su menor consumo de combustible y una mayor durabilidad en comparación con los vehículos de gasolina. Se espera que los motores diesel desempeñen un papel positivo en la prevención del calentamiento global a través de su mayor eficiencia de combustible y menores emisiones de CO₂ que los motores de gasolina [1].

Las emisiones de diesel son bajas en el nivel de CO₂, NO_x, SO₂ e hidrocarburos, sin embargo presenta un mayor efluente de material particulado (hollín) el cual genera problemas a la salud y es un agente cancerígeno.

En la búsqueda de controlar las emisiones se han desarrollado tecnologías para la disminución de los efluentes, el caso más conocido se basa en el filtro de partículas diesel (DPF); en este dispositivo se realiza la filtración de gases de escape mediante la eliminación de una fracción significativa del material particulado (MP), que se adhiere a las paredes del filtro; no obstante es necesaria una regeneración periódica del DPF para remover el hollín atrapado y así evitar caídas de presión en los gases de escape, este proceso puede llevarse a cabo mediante la inyección adicional de combustible durante la combustión del MP, lo cual implica un gasto extra y la reducción de la eficiencia del motor; por otra parte el calentamiento excesivo puede llegar a dañar el filtro y otros dispositivos de tratamiento posteriores[2].

Otra de las tecnologías aplicadas especialmente al tratamiento del material particulado es el uso de catalizadores de oxidación; en los cuales las transformaciones de las emisiones se llevan a cabo en superficies catalíticas que regularmente son metales, tales como Platino (Pt), Paladio (Pd), Rodio (Rh), Potasio (K), Cobalto (Co) y Plata (Ag).

La función del catalizador es acelerar la oxidación del material particulado de diesel puro de origen mexicano (MP E0) a las temperaturas del gas de escape ($300^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$) durante el funcionamiento normal del motor; en ausencia del catalizador, el MP E0 puede ser oxidado a tasas apreciables solo en el rango de 550°C a 650°C en condiciones de plena carga, sin embargo la regeneración del filtro catalítico es compleja debido a las reacciones que se llevan a cabo; otro problema operativo es la amplia variación de la temperatura de los gases de escape (200°C a 600°C) [2].

Por lo tanto, la selección del catalizador es trivial, ya que debe tener una alta estabilidad térmica y operar de manera eficiente a temperaturas más bajas; otro punto importante es el área de contacto catalizador-hollín y el potencial oxidante de la superficie catalítica.

En diversos estudios se ha demostrado que el uso de la Plata (Ag) depositada en soportes tales como Al_2O_3 , CeO_2 y ZrO_2 , que la combustión de hollín es promovida por la Ag, especialmente en estado de valencia cero; en esta investigación buscaremos la potencialidad de la Plata (Ag) en un soporte de Silice (SiO_2) para la oxidación de las partículas de hollín.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 Estudio de los recursos energéticos y los efectos al medio ambiente generado por las emisiones de gases contaminantes.

Existen actualmente diferentes problemas a nivel mundial: i) La contaminación ambiental, la cual ha provocado efectos como el cambio climático, el efecto invernadero así como daños a la salud producidos por las emisiones de gases contaminantes y la lluvia ácida; ii) La dependencia a nivel mundial de la energía derivada de los combustibles fósiles y la disminución en su producción en los últimos años y próximos años de acuerdo a estudios realizados [3].

La contaminación ambiental ha crecido y es principalmente provocada por los vehículos automotores funcionando con gasolina y con diesel cuya producción ha aumentado. En Europa occidental el 50% de los vehículos funcionan con motores diesel.

Los vehículos con motores diesel presentan un problema con respecto a los de gasolina, es la generación de material particulado (MP) el cual es peligroso por sus efectos a la salud y en la actualidad no existe un sistema eficiente para su control.

Es por ello que una alternativa para mitigar los problemas antes mencionados es la utilización de energías renovables para disminuir las emisiones de contaminantes así como no depender totalmente de los combustibles fósiles. Otra alternativa es encontrar un sistema más eficiente para el control de emisión de MP generado por vehículos que funcionan con diesel.

1.1.1 Perspectivas de los recursos de los combustibles fósiles.

La preocupación por el cambio del clima, agotamiento de los recursos de combustibles fósiles y el aumento de los precios del petróleo crudo han enfocado la atención a utilización de fuentes de energías renovables como parte central. La

Administración Internacional de la Energía estima que el consumo de energía en el mundo aumentará a partir de 447 cuatrillones de Unidades Térmicas Británicas (BTU) en 2004 a 702 BTU en 2030 y que producirán la mayoría de esta energía los combustibles fósiles, especialmente el carbón y el petróleo [3-5]. Por lo tanto, se espera que el consumo de petróleo por año en el mundo crezca de 80 millones de barriles (mbd) por día en 2003 a 98 mbd en 2015 y a 118 mbd en 2030. Sin embargo, el petróleo se concentra solamente en pocas regiones del planeta y la reserva de petróleo está decreciendo, esto ha llevado a la investigación para el desarrollo de nuevas tecnologías de producción de combustibles sintéticos, usando como alternativa las fuentes de energía tales como la biomasa cuya importancia ha crecido constantemente en los últimos años [6,7].

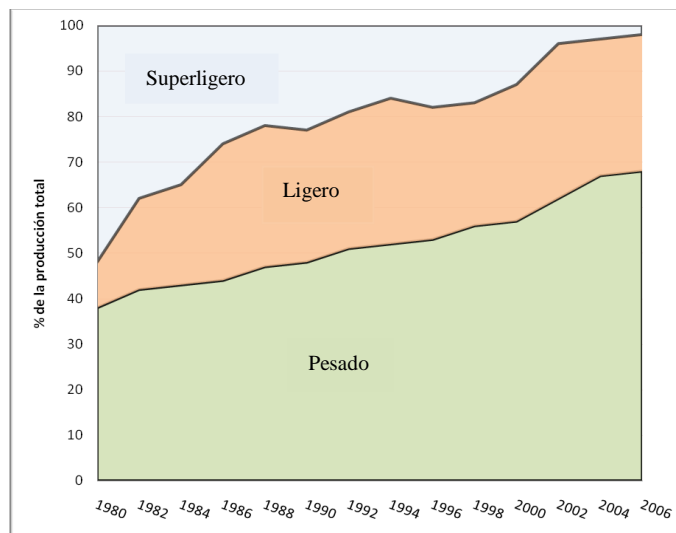


Figura 1.1 Estructura porcentual de la producción de petróleo por tipo de crudo 1980-2006.

Según declaraciones de la empresa paraestatal PEMEX, la disminución en la producción total de crudo de los yacimientos actuales durante el sexenio 2006-2012 disminuirá en 14% en promedio anual, lo que representa una verdadera señal de alarma. Esta disminución se explica en buena medida por el agotamiento del mayor yacimiento con que se cuenta actualmente: Cantarell. En marzo de 2007, Cantarell contribuyó con 50% de la producción total del crudo en México. Y aunque sigue siendo la fuente más importante, su rendimiento ha caído en más de 26% en

sólo dos años. En febrero de 2005, este yacimiento aportaba más del 64% de la producción nacional de crudo (2.15 millones de barriles diarios). Para marzo de 2007, su plataforma disminuyó en 568 mil barriles diarios y se espera que la producción para este año, promedie alrededor de 1.53 mdbd. Para el 2008, se estima que el promedio siga bajando hasta 1.37 millones, lo que representaría una disminución mayor al 10% en tan sólo un año [8].

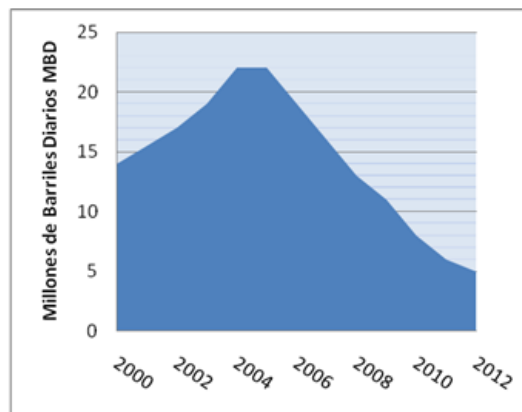


Figura 1.2 Proyección de la producción de Cantarell de 2000-2012, estimada a partir de Marzo del 2007.

Por lo que respecta a las Reservas, existen diferentes fuentes de información, tanto en PEMEX como en la Secretaría de Energía (SENER). La coincidencia en ambos casos es que las reservas están bajando en forma sostenida. La información estadística que proporciona la SENER señala que las reservas totales de hidrocarburos (en donde se incluyen yacimientos probados, probables y posibles de petróleo crudo, condensados y gas) tienen una vida de 29 años. De acuerdo con los datos de PEMEX, las reservas probadas o petróleo crudo económicamente explotable se mantendrán alrededor de los 11.8 mil millones de barriles diarios, en el 2007.

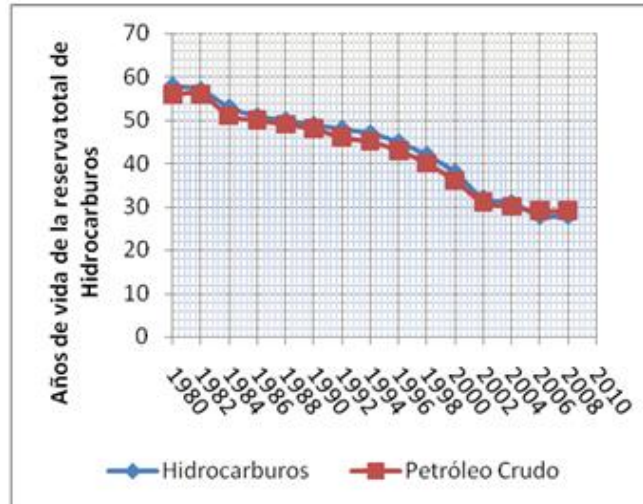


Figura 1.3 Años de vida de la reserva total de hidrocarburos con base en la plataforma promedio de explotación en México.

Mientras tanto, la SENER afirma que las reservas probadas de hidrocarburos estarán alrededor de los 15.5 mil millones de barriles diarios. Sea cual fuere el caso, a los actuales ritmos de explotación y suponiendo que no surja otra gran veta del tipo de Cantarell, México tiene petróleo para sostener la explotación actual entre 9 y 13 años [8].

1.1.2 Estudios del combustible diesel.

Según la Organización del Comercio Mundial, en 2004, el mercado del combustible era responsable del 11.1% del comercio total en la comercialización de productos primarios, correspondiendo a 48.1 mil millones de dólares. La mayoría es debido al combustible diesel, que es esencial para el transporte y los motores de carga. El diesel contribuye al desarrollo de la economía mundial puesto que es ampliamente utilizado debido a la alta eficacia, confiabilidad, adaptabilidad y rentabilidad de la combustión. Las emisiones de los motores diesel amenazan seriamente al medio ambiente y se consideran una de las fuentes principales de la contaminación atmosférica [9].

En México a partir de 1986 comienza la disminución de emisiones de SO₂ mediante el proceso de sustitución del diesel nacional (diesel) por el diesel especial

(diesel desulfurado). El diesel es una mezcla compleja de cientos de compuestos individuales, generalmente conformados por números de carbono que van desde 10 hasta 22. La mayoría de estos compuestos son hidrocarburos de tipo parafinas, naftas o aromáticos. Estas tres clases de hidrocarburos poseen diferentes propiedades físicas y químicas. El diesel se obtiene mediante la destilación atmosférica del petróleo crudo y se consume principalmente en máquinas de combustión interna (industria automotriz) de alto aprovechamiento de energía, con elevado rendimiento y eficiencia mecánica. En la Tabla 1.1, se presenta una comparación de contaminantes generada por vehículos que funcionan con diesel y gasolina.

En los últimos años, los motores tipo Diesel han evolucionado tecnológicamente en forma acelerada y al parejo de la reformulación del combustible diesel. En la actualidad, los motores Diesel de última generación poseen componentes electrónicos de control de combustión y diseños de ingeniería que eliminan virtualmente la posibilidad de emitir humo negro [10,11].

Tabla 1.1. Composición de emisiones generadas por motores de diesel y gasolina.

Componentes tóxicos	Motores Diesel	Motores de carburador
Monóxido de carbono, %	0.2	6
Óxidos de nitrógeno. %	0.35	0.45
Hidrocarburos, %	0.04	0.4
Dióxido de azufre, %	0.04	0.007
Hollín/ mg/l	0.3	0.05

Recientemente, los motores diesel han adquirido un incremento en el mercado de vehículos. Sin embargo, por la naturaleza del proceso de combustión

del diesel, estos producen más MP que los motores de gasolina (Tabla 1.1), y esto ha aumentado los problemas de salud [10].

Tabla 1.2. Proyecciones en la demanda de gasolina, diesel y etanol para la producción de mezcla de combustibles.

		Requerimientos de etanol para mezcla etanol-gasolina (Mt)			Requerimientos de etanol para producir mezclas diesel – etanol (Mt)			
Año	Demanda de gasolina (Mt)	5%	10%	20%	Demanda de diesel (Mt)	5%	10%	20%
2006-07	10.07	0.50	1.00	2.00	52.33	0.34	0.67	1.33
2011-2012	12.85	0.64	1.29	2.57	66.91	0.42	0.85	1.69
2016-2017	16.40	0.82	1.64	3.28	83.58	0.53	1.06	2.13

1.1.3 Efectos a la salud por emisiones de gases de combustión.

El concepto original de sustentabilidad enfatiza las necesidades de combinar necesidades sociales (salud, calidad de vida y empleo) con la escasez de recursos (energía y materias renovables) y la preservación de las bases naturales por la vida, por ejemplo, hace la necesidad de adoptar todas las acciones tales como procesos limpios, reciclado de desechos y reducción de emisiones contaminantes para preservar la bio-diversificación [12].

Fue probado que los agentes contaminantes generados por vehículos automotores causan impactos en los sistemas ecológicos, conducen a los problemas ambientales, y llevan los componentes carcinógenos que ponen en peligro perceptiblemente la salud de seres humanos. Pueden causar problemas de salud serios, problemas especialmente respiratorios y cardiovasculares.

Cada vez queda más claro el riesgo de cáncer que existe por inhalación del material particulado procedente de las emisiones de los motores diesel. Se considera que el agente que produce el efecto carcinógeno es el hollín o los átomos de carbono. Unos recientes estudios epidemiológicos demuestran el vínculo directo entre la exposición a las emisiones de diesel en el lugar de trabajo y una mayor

afección de cáncer de pulmón. *Grosso modo*, dos tercios del riesgo de cáncer que se produce por los contaminantes en la atmósfera se atribuyen al tráfico rodado, siendo las emisiones de diesel las que suponen el mayor peligro en potencia. Mientras que en Alemania los gases de escape de diesel provienen fundamentalmente de los camiones, no es éste el caso en el centro de las ciudades, en donde el 50% proviene de los automóviles.

Las partículas de hollín más pequeñas de los gases de escape de diesel provocan también un aumento de las enfermedades respiratorias como la bronquitis, el enfisema y el asma y en algunos casos se han vinculado incluso a muertes prematuras por insuficiencia cardiaca. Recientes estudios apuntan a la conexión existente entre las partículas de hollín de diesel y las enfermedades respiratorias alérgicas. Estudios realizados en Japón indican que los gases de escape de diesel en combinación con las alergias pueden aumentar la sensibilidad de las vías respiratorias. Los óxidos de nitrógeno reaccionan con los compuestos volátiles orgánicos en presencia de la luz para formar ozono. Este es un gas corrosivo y un fuerte irritante de la mucosa respiratoria contribuyendo a generar problemas de infección y respiración.

El cuerpo humano tiene medidas protectoras contra las partículas mayores ($>10\mu\text{m}$), pero no puede auto protegerse contra las partículas menores de $10\mu\text{m}$, conocidas también como PM-10. En la última década, los gobiernos de todo el mundo han comenzado a evaluar los efectos en la salud humana de estas partículas especialmente en el material particulado diesel. Ahora bien, la EPA (Agencia Protectora del Medio Ambiente) ha declarado al MP diesel como carcinógeno y por esta razón, los gobiernos de todo el mundo demandan una muy fuerte reducción del MP diesel de inmediato.

Para lograr cumplir con las demandas internacionales de la Legislación de Euro V y de la US´7 y US´10, se necesita del mejoramiento de:

- El combustible diesel (reducción del contenido de compuestos azufrados).
- El funcionamiento de los motores.

- El sistema de eliminación de MP y de los óxidos de nitrógeno (NOx) a la salida del motor.

Ahora bien, los problemas que presenta la eliminación del MP diesel y de los óxidos de nitrógeno a la salida del motor son múltiples y de solución difícil. Para lograr la eliminación de dichos contaminantes, la pieza clave es un catalizador de oxidación. Y es aquí donde la catálisis heterogénea se vuelve a aplicar en el desarrollo de la tecnología, pero ahora para resolver uno de los problemas actuales más importantes de nuestra sociedad: la contaminación atmosférica [13].

1.1.4 Deterioro del medio ambiente.

La preocupación mundial por el aumento de los agentes contaminantes relacionados con la combustión, tales como material particulado (MP), los óxidos de nitrógeno (NOx), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (THC), lluvia ácida, niebla de humo fotoquímica y el agotamiento de la capa de ozono ha conducido a varios países para regular emisiones y para dar la normatividad para poner en práctica y conformidad. Se acepta comúnmente que la combustión limpia de motores Diesel puede ser alcanzada solamente, si el desarrollo del motor se aúna con la reformulación del combustible o con la introducción de un aditivo al diesel [14].

Los óxidos de azufre y de nitrógeno son altamente corrosivos y responsables de las llamadas lluvias acidas que perjudican a la vegetación.

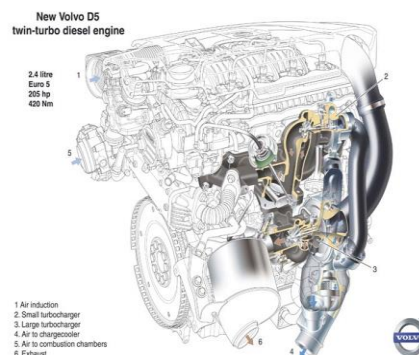


Figura 1.4 Motor diesel Volvo D5.

1.1.5 Normatividad ambiental.

Un caso específico de contaminación ambiental es la quema de combustibles fósiles como el diesel, el cual ha provocado que las emisiones de azufre sean cada vez más altas. Por ello se han establecido normas ambientales para el control de dichas emisiones, en las cuales se especifica la reducción del contenido de azufre en los combustibles de 500 ppm a 10 ppm para el año 2009 [10]. Las regulaciones en Europa: la EURO 5 (0.20g/km NOx, 0.25g/km HC + NOx, 0.005g/km PM) toma en cuenta al motor y las emisiones de gases después del tratamiento realizado por el vehículo.

Tabla 1.3. Reducción de emisiones contaminantes con diferentes tipos de emulsiones diesel-etanol.

Contaminantes	% de emisión		Emisión (g/Km)	
	Mezclas 10% etanol	Mezclas 15% etanol	Mezclas 22% etanol	Mezclas 100% etanol
Material Particulado	27	41	0.8	0.02
NOx	4	5	0.45	0.34
Monóxido de Carbono	20	27	0.76	0.65
Hidrocarburos no quemados			0.13	0.15
Aldehídos			0.004	0.02
Dióxido de Azufre			0.064	0

Tabla 1.4. Regulación de emisiones Europeas para carros de pasajeros

Norma	Año de aplicación	Combustible	Valores máximos permisibles				
			CO	HC	NOx	HC+NOx	PM
EURO I	Julio 1992	Gasolina	2.72	-	-	0.97	-
		Diesel	2.72	-	-	0.97	0.14
EURO II	Enero 1996	Gasolina	2.2	-	-	0.5	-
		Diesel inyección indirecta	1.0	-	-	0.7	0.08
		Diesel inyección directa	1.0	-	-	0.9	0.10
EURO III	Enero del 2000	Gasolina	2.3	0.2	0.15	-	-
		Diesel	0.64	-	0.5	0.56	0.05
EURO IV	Enero del 2005	Gasolina	0.1	0.1	0.08	-	-
		Diesel	0.50	-	0.25	0.3	0.025

1.1.6 Alternativas para disminuir las emisiones generadas por vehículos automotores.

Para la reducción de PM y de los NOx, la EURO 5 maneja límites de emisiones y modificaciones del motor [15] o los tratamientos que pueden ser usados anteriores a la salida de los gases. Las modificaciones solamente del motor no son suficientes para controlar los contaminantes. Donde hay diferentes opciones para tratar las emisiones antes de su salida del vehículo [16] es el uso de catalizadores de oxidación [17] y de sistemas de filtros de partículas diesel (FPD) [16].

En la Tabla 1.5 se presentan algunas formas para reducir las emisiones de gases generadas por vehículos automotores: CO, NOx, MP e Hidrocarburos, las cuales están relacionadas con modificaciones de los vehículos o en el mejoramiento en su funcionamiento.

Tabla 1.5. Características en el diseño de motores para disminuir emisión de contaminantes.

Emisión de contaminantes	Características de diseño de vehículos para control de emisiones
Monóxido de carbono	Precisar el control de la relación aire/combustible, especialmente a velocidades bajas y arranque en frío, realizados por sistemas avanzados de motores.
	Distribución del combustible en los sistemas de inyección multipunto.
	Precisar el sistema de afinación bajo control de sistemas de mantenimiento para prevenir ajustes incorrectos durante la afinación.
	Cámaras de combustión compactas que produzcan menos emisiones de CO.
	Sistemas de posicionamiento del acelerador para aperturas ligeras del acelerador durante la aceleración o desaceleración.
	Precisar el tiempo de ignición a través del sistema de mantenimiento avanzado del motor.
	Catalizadores
Hidrocarburos	Sistemas de ventilación positivos en los cuales regresan los gases al sistema de inducción de aire.
	Control de emisiones de combustibles por evaporación que van del tanque de combustible
	Precisar la relación aire/combustible durante la desaceleración
	Convertidores catalíticos
Óxidos de Nitrógeno NOx	Recirculación de gases de combustión cuando el motor trabaja a alta carga
	Alteración de la cámara de combustión con reducción de la proporción de compresión
	Diseño de motor cuando se trabaja con mezclas de combustibles.
	Colocar interenfriadores para motores turbo cargados para reducir la temperatura del aire y la temperatura de combustión.
	Colocar convertidores de tres vías.
Material Particulado	Filtros de material particulado o filtros parciales.

1.1.7 Tecnología para disminuir las emisiones

Una importante propuesta para reducir las emisiones de PM bajo normas de EU es el uso de (FPD), filtros wall-flow (Panales hechos de SiC sinterizado parcialmente o cordierita con canales alternadamente tapados) pueden atrapar sobre el 98% del PM y con una caída de presión razonable. Un catalizador puede ser depositado dentro del (FPD) para reducir la temperatura en la cual el hollín es capturado para poder quemarlo, evitando el consumo de combustible para regenerar el filtro. Esta clase de filtro basado sobre un mecanismo de lecho descendente, representa hoy en día la mejor tecnología aplicada en el campo. Esto ayuda a la búsqueda para trabajar en la exanimación de la relación entre la estructura de la celda, la caída de presión y el proceso de regeneración cuando el filtro está en uso [17].

1.2 Motor diesel

En el ya muy lejano año de 1892, la Oficina de Patentes de Berlín estampaba el numero 67,207 sobre-una memoria para patente que había presentado el ingeniero alemán Rudolf Diesel en donde, a lo largo del escrito, se decía textualmente después de su debida traducción: *«...el émbolo comprime aire puro en un cilindro, de modo que la temperatura resultante de la compresión es mucho mayor que la temperatura de inflamación del combustible que se ha de emplear. Después de la compresión y a partir del punto muerto, se efectúa la introducción gradual del combustible...»*.

1.2.1 Ciclo diesel.

Teniendo en cuenta que Diesel estaba trabajando con un motor del tipo Otto, es decir, del clásico cuatro tiempos, con el funcionamiento de las cuatro carreras que son típicas en los motores de cuatro tiempos de explosión, tenemos en esta breve descripción la base de la gran diferencia que existe entre el motor de gasolina y el motor Diesel. En efecto: Tal como decía el texto de la patente, mientras en el motor de explosión, en el tiempo de admisión y al abrirse la válvula del mismo

nombre, penetra en el interior del cilindro una mezcla de aire y gasolina debidamente mezclados, formando una niebla, en el motor Diesel, y en las mismas circunstancias el cilindro se llena exclusivamente de aire aspirado directamente de la atmósfera a través de un filtro.

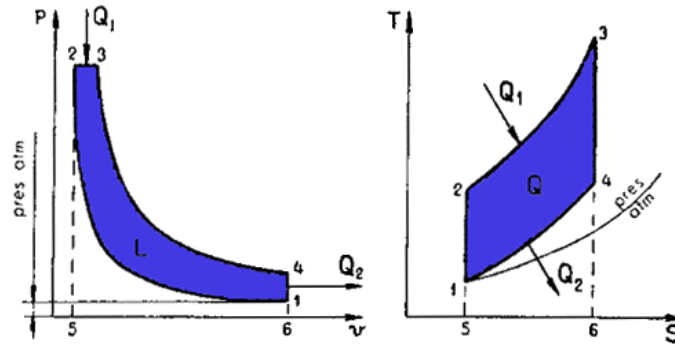


Figura 1.5 Ciclo teórico de los motores de encendido por compresión.

La diferencia fundamental entre los ciclos Otto y Diesel se encuentra en la fase de introducción del calor. En el ciclo Otto, el calor se introduce a volumen constante, mientras que en el ciclo Diesel se efectúa a presión constante. Otra diferencia entre ambos ciclos estriba en los valores de la relación de compresión, la cual varía de 12 a 22 para los motores Diesel, mientras que oscila tan sólo entre 6 y 10 para los motores Otto.

Como se ve en la Figura 1.5, el ciclo Diesel ideal está formado por cuatro líneas térmicas que representa: la compresión adiabática (1-2); la introducción del calor a presión constante (2-3); la expansión adiabática (3-4); la expulsión del calor a volumen constante (4-1). Durante la transformación 2-3 de introducción del calor Q_1 a presión constante, el pistón entra en funcionamiento, y por tanto, el fluido produce el trabajo:

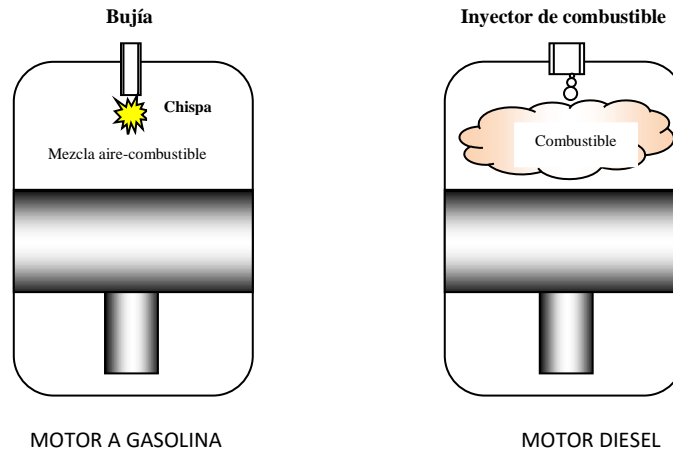


Figura 1.6 Diferencias de los motores de gasolina y motores diesel.

Posteriormente, en el tiempo de combustión que sigue según el ciclo, en el motor de gasolina se precisa de una chispa eléctrica que inicie la combustión de la mezcla comprimida y en virtud de esta chispa la mezcla se quema a buena velocidad transformando su energía en calor de modo que se dilata con tal fuerza que obliga al émbolo o pistón a desplazarse violentamente a lo largo del cilindro hasta llegar al punto muerto inferior (P.M.I.) del mismo produciéndose de este modo el tiempo de trabajo. En el motor Diesel, del que habíamos dicho que solamente estaba lleno de aire comprimido, el combustible es escupido en el interior de esta densa atmósfera por medio de un aparato de alta presión llamado inyector. Cuando este combustible inyectado se pone en contacto con el aire altamente comprimido, y por lo tanto a una temperatura muy elevada, inmediatamente inicia su combustión con gran desarrollo de calor y aumento de su volumen, al igual que en el caso de la gasolina. Este es el momento en que el émbolo resulta impelido con fuerza hacia su P.M.I. de modo que se crea así el tiempo de trabajo.

Esta es, básicamente, la gran diferencia entre el motor de explosión y el motor Diesel. Pero de esta diferencia que podría parecer a primera vista insignificante, o por lo menos poco significativa, se va a derivar sin embargo una serie de características que acaban haciendo ambos motores tan dispares en sus prestaciones y en su comportamiento que parezcan motores de una técnica mucho

más desigual de lo que resulta de lo que acabamos de ver. Pronto entraremos en detalles del porqué de estas diferencias y se aclararán las dudas [18].

1.2.2 Catalizadores y sistemas catalíticos.

Para alcanzar un parque vehicular sostenible fue ligado así a la capacidad para la mejora en los convertidores catalíticos para las emisiones de los coches, autobuses y camiones. Hay todavía varios desafíos en esta área, relacionada particularmente con la necesidad para encontrar catalizadores más eficaces para la reducción de NOx en presencia del oxígeno (problema muy relevante para tratar por el aumento de los motores diesel), la mejora de los filtros catalíticos para material particulado, catalizadores más activos a baja temperatura y los daños a la salud [19-20].

Los requisitos que debe cumplir un catalizador son:

1. Actividad a baja temperatura: en algunos casos la mitad de los costos de operación de un sistema de oxidación catalítica corresponden al combustible para precalentar el gas, por lo tanto cuanto menor sea la temperatura de operación del catalizador, menores serán los costos de combustible auxiliar y en consecuencia la oxidación catalítica se vuelve más competitiva.

2. Actividad para una amplia gama de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs): como la composición química de las emisiones de VOCs varía de una fuente a otra, es necesario desarrollar catalizadores que oxiden una amplia gama de compuestos de forma completa y no selectiva.

3. Diseño de catalizadores que minimicen su desactivación: La desactivación debido a impureza o por envenenamiento con átomos de azufre es inevitable pero se debe minimizar. Por lo tanto, las propiedades físicas y químicas deben optimizarse para lograr una mayor vida útil del catalizador.

4. Multifuncionalidad: Investigaciones recientes han mostrado que la destrucción de los VOCs sobre ciertos catalizadores no solo ocurre por oxidación sino que también lo hace por hidrólisis Sin embargo, actualmente se están llevando

a cabo investigaciones hacia el desarrollo de catalizadores multifuncionales para mejorar la destrucción de los VOCs hacia productos finales más benignos [21].

De acuerdo a las consideraciones anteriores, se requiere un catalizador altamente activo (>95% de conversión), selectivo, es decir que no de productos de oxidación parcial y estables y la velocidad de su desactivación debe ser baja.

No existe una teoría general acerca del mecanismo de oxidación catalítica de hidrocarburos. Sin embargo se pueden formular algunas observaciones que conducen a la hipótesis general acerca de cómo la reacción tiene lugar. El mecanismo para la oxidación catalítica total depende del tipo de catalizador usado. Como el oxígeno está siempre presente en gran exceso, la concentración superficial de oxígeno es siempre relativamente alta. Esto significa que la concentración de oxígeno es constante y la velocidad de reacción es solamente función de la concentración de los VOCs.

Los catalizadores utilizados se clasifican en dos tipos: óxidos metálicos y metales nobles.

Los catalizadores de óxidos metálicos se caracterizan por su alta movilidad electrónica y estados de oxidación positivos. Son menos activos que los metales nobles soportados, pero son más resistentes al envenenamiento. Los catalizadores de óxidos más estables son los de los metales alcalinos, alcalino-térreos, tierras raras y actínidos. Los óxidos de estabilidad intermedia incluyen los de Fe, Co, Ni, Cd, Sb y Pb. Los óxidos que son inestables son los de los metales nobles Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Au y Ag. La ventaja de esta clasificación se debe a que los metales que no forman óxidos estables pues permanecen como metales reducidos durante las reacciones de oxidación a temperaturas moderadas. Esto sugiere que el mecanismo de oxidación, incluso si estos óxidos están soportados puede implicar solamente oxígeno molecular del gas de entrada.

Los catalizadores de metales nobles son a base de Pt, Pd, Ag y Au y suelen estar soportados sobre óxidos del tipo γ -Al₂O₃ o SiO₂. Aunque cualquiera de estos

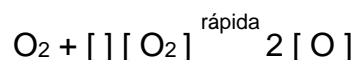
metales se puede utilizar como catalizador, en la mayoría de los casos se utilizan el Pt y el Pd. Se admite comúnmente que los metales nobles como el Pt y Au trabajan en condiciones reducidas en cualquier condición. Numerosos estudios de oxidación [20-24] de hidrocarburos han sido realizados utilizando catalizadores a base de metales nobles y las conclusiones a las que se ha llegado son:

1. Pueden seguir tanto un mecanismo Langmuir-Hinshelwood (reacción entre el oxígeno y el reactivo ambos adsorbidos), como el mecanismo de Downie (reacción entre oxígeno adsorbido y una molécula de reactivo en fase gaseosa).

2. Sobre Pt, se ha demostrado que la oxidación ocurre más rápido en el aire que con oxígeno puro debido a la formación de óxidos relativamente inactivos de Pt(IV) en atmósferas altamente oxidantes.

3. El Pt y el Pd tienen alta actividad para la oxidación total de parafinas, y son más activos que los óxidos metálicos.

4. El mecanismo general de oxidación sobre metales nobles implica la adsorción disociativa del oxígeno



donde [] representa un centro activo. A continuación el reactivo orgánico gaseoso reacciona con [] o el reactivo puede adsorberse.

La mayoría de las investigaciones están centradas en medidas de la conversión en función de la temperatura y de la composición del catalizador. El desarrollo de catalizadores para el control de la contaminación del aire puede llevar a un conocimiento fundamental de los procesos catalíticos superficiales [22-26].

1.2.3. Adsorción en sólidos.

Cualquier gas, vapor, líquido o soluto se puede adherir a una superficie sólida porosa a temperatura ambiente o menor (30 a 0°C). Los adsorbentes más utilizados y comunes para monitoreo de aire se presentan en la Tabla 1.6 [27-31].

1.2.4 Material particulado.

Los medios de transporte accionados por motores diesel son cada vez más populares debido a la eficiencia de combustible relativamente alta y la mayor durabilidad del motor si se compara con motores alimentados por nafta. Los motores diesel operan usando mezclas oxidantes, con relaciones aire/combustible mayores a 20, lo que resulta en una combustión de relativamente baja temperatura que produce menores emisiones de NO_x , CO e hidrocarburos. Dada la economía de combustible, también la emisión de CO_2 es menor que la producida por motores de gasolina. Debido a que el diseño del proceso de combustión resulta en altos niveles de emisión de partículas, en los últimos años se han realizado esfuerzos tendientes a mejorar el diseño del inyector de combustible. Sin embargo, esto no ha sido suficiente para reducir la emisión del material particulado a valores menores a los límites de las normas actuales, por lo cual los tratamientos de post-combustión son necesarios [32].

Las partículas y los óxidos de nitrógeno son los principales contaminantes presentes en las emisiones de motores diesel. Las partículas (MP) están compuestas por sustancias carbonosas ("dry soot"), óxidos inorgánicos (principalmente sulfatos), y líquidos. Los líquidos son una combinación de combustible diesel no quemado y lubricante, llamados "Fracción orgánica soluble" (FOS), que se hallan adsorbidos en las partículas de hollín y también en forma de aerosoles. Típicamente el FOS es un 55% del material particulado total, conteniendo 20% de combustible y 35% de lubricante.

Tabla 1.6. Adsorbentes más comunes

Adsorbente sólido	Especificaciones	Afinidad por el agua	Aplicaciones
Sílica gel	hidróxido de sílice deshidratada	hidrofílico	VOC polares
Alúmina	óxido de aluminio	hidrofílico	VOC polares
Florisil		hidrofílico	VOC polares
Carbón activado		hidrofílico	VOC C6 y superiores
Tenax (TA, GR, GC)	óxido de poli-2,6-difenilfenileno	hidrofóbico	VOC
Porapak		resina macroreticular	hidrofóbico
Amberlite XAD-2	resina poliaromática	hidrofóbico	SVOC
Ambersorb		tamiz molecular de carbono	ligeramente hidrofílico
Carbotrap (B, C, F)	negro de carbono grafitizado	ligeramente hidrofílico	hidrocarburos C4 y superiores, PCB
Carbosieve S-II y S-III	tamiz molecular de carbono	ligeramente hidrofílico	compuestos orgánicos ligeros
Chromosorb 102 y 106		poliestireno divinilbenceno	hidrofóbico
Thermosorb/N		mezcla de silicatos metálicos con inhibidor de nitrosación	nitrosaminas
Thermosorb/A			aminas
Anasorb 747, CMS, 727		hidrofílico	cetonas, alcoholes, terpenos
Carboxenos 563, 564, 569, 1000, 1001, 1002 y otros		hidrofóbico	VVOC, hidrofluorocarbonos hidroclorofluorocar-bonos

Existen diversas tecnologías comerciales para el tratamiento de los efluentes de motores diesel. Entre ellas, cabe mencionar la utilización de metales nobles depositados en monolitos cerámicos, los cuales son activos para la combustión de la fracción líquida soluble (FOS), y para la oxidación del CO e hidrocarburos volátiles. Sin embargo, con este método no es posible eliminar la fracción sólida del hollín (dry soot). La tecnología de recirculación de gases de emisión (EGR) es eficiente en disminuir la emisión de óxidos de nitrógeno y FOS, pero incrementa la emisión de sólidos [33-34].

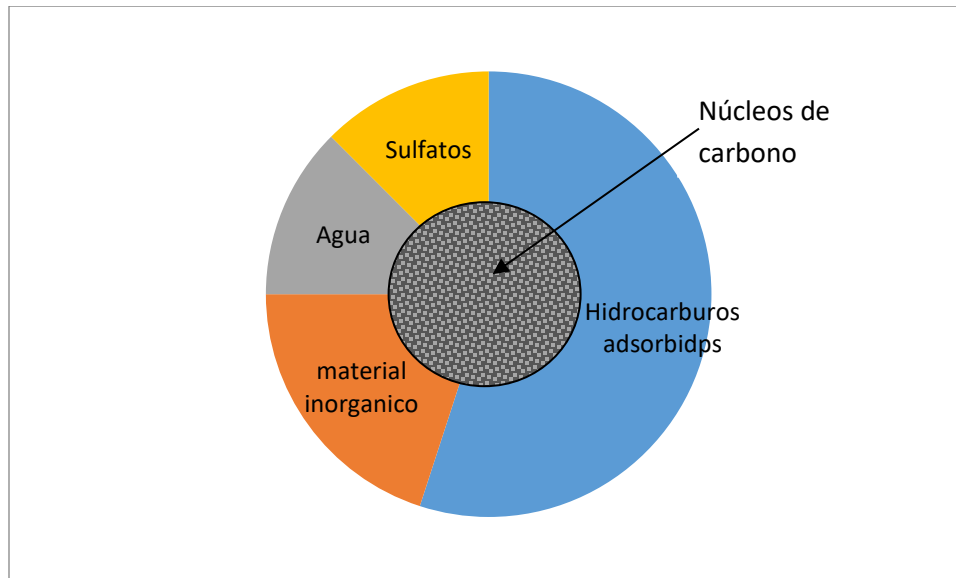


Figura 1.7 Esquema de composición de material particulado diesel.

La vía más factible para la eliminación de partículas es la utilización de filtros regenerables periódicamente. La regeneración térmica por oxidación con aire requiere temperaturas mayores a 600°C lo cual origina severas tensiones en los materiales utilizados. A fin de disminuir esta temperatura y realizar la regeneración continua in situ es posible la utilización de catalizadores, los cuales pueden adicionarse al combustible en forma de moléculas organometálicas o impregnarse en las paredes del filtro. Esta alternativa tiene el inconveniente de la emisión de metales [35].

La inyección directa en los motores diesel es utilizada todavía en centrales eléctricas y son aplicadas en automóviles, por la relativa economía del combustible de los de chispa de ignición y los motores de inyección directa de capacidad comparable. Sin embargo, el incremento de precio del combustible diesel, las regulaciones de emisiones y la predecible disminución futura de reservas del petróleo llevan a la búsqueda de nuevas tecnologías para reunir las demandas humanas para energía y ambiente. Entre varios desarrollos para reducir las emisiones, está la aplicación de compuestos oxigenados a los motores diesel la cual es una forma efectiva de reducir las emisiones de material particulado. El potencial de los compuestos oxigenados para suprimir los precursores de formación de hollín

(soot) es dominado por la estructura molecular del contenido de oxígeno en el combustible.

En el pasado cuando los camiones diesel producían las nubes de humo negro mientras que aceleraban o subían las colinas, un coche con motor diesel era una rareza, pero durante los últimos años en la Europa Occidental se ha visto un incremento en la producción de carros de pasajeros diesel. Hoy más del 50% de los carros Europeos nuevos tienen un motor diesel. Este incremento en la demanda es el resultado de la introducción del poderoso motor diesel turbocargado de alta velocidad que provee de excelentes características de manejo con alto torque a baja velocidad, y con buen ahorro de combustible. Los carros de pasajeros modernos con motor diesel producen mucho menos material particulado (MP) que sus antecesores, por el mejoramiento del combustible y el aumento en las características de combustión. Por ejemplo, las bombas de combustible operan a muy alta presión, la necesaria para inyectar diversas finas gotas en el cilindro y esto permite un sistema de inyección múltiple de combustible. En respuesta de las emisiones de MP generadas por estos poderosos vehículos hace que la legislación de estas emisiones introduzcan filtros de MP para todos los modelos de carros de pasajeros vendidos en Europa Occidental, con la implementación de la norma Euro 5 [19] introducida en 2009 [36-41].

1.2.4.1 Origen del MP diesel.

La operación del motor diesel involucra la compresión de aire en el cilindro produciendo calor vía efecto de Joule-Thomson y finalmente inyectando combustible en forma atomizada a altas presiones (arriba de 2000 bar) dentro del gas caliente causando una combustión explosiva. Los detalles exactos del proceso de combustión están sujetos a investigaciones activas, y es claro que el combustible atomizado en gotas se evapora y se quema en una región rica en combustible limitada por el ingreso del oxígeno en el frente de la flama. En la zona rica en combustible, se forma carbón desde reactivos intermedios. Como el gas se enfría durante su paso a través del escape en el motor turbo cargado y la tubería del sistema, se aglomeran partículas y material de alta área superficial en la cual

productos no quemados y parcialmente quemados se adsorben, como también los óxidos de azufre y los óxidos de nitrógeno (NOx) formados durante la combustión a alta temperatura en el cilindro [42].

La Figura 1.8 ilustra la formación y la naturaleza del material particulado diesel.

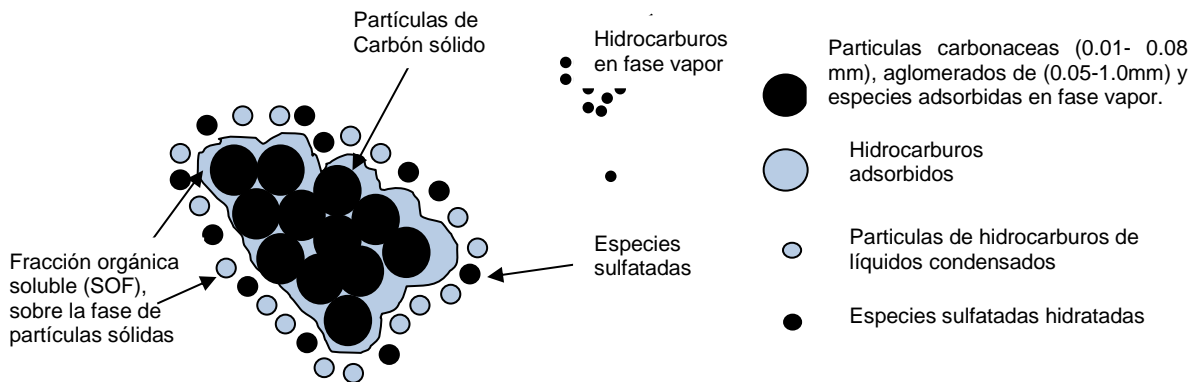


Figura 1.8 Representación esquemática del material particulado diesel (MP) formado durante la combustión de las gotas de combustible atomizadas, los resultados de carbón aglomerado y especies adsorbidas en la fase gas.

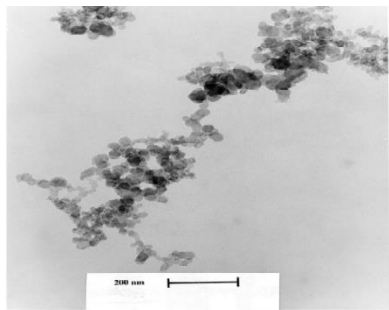


Figura 1.10 Micrografía del material particulado diesel, muestra aglomeraciones de partículas y esferas.

En la Figura 1.10 se muestra una micrografía del material particulado diesel en la cual se observan esferas y agrupamientos de materia.

Las cantidades emitidas del MP por motores diesel en Europa han disminuido en las últimas dos décadas debido que con la norma Euro 5 los límites máximos permisibles bajan hasta 0.005g/km PM [42-44].

1.2.4.2 Características del material particulado diesel y del gas de escape.

Las gotas dispersas del diesel no se mezclan completamente a nivel molecular con el oxígeno, lo que resulta una combustión incompleta. El mecanismo de las reacciones es extremadamente complejo y muchos caminos llevan a las estructuras policíclicas las cuales son grupos básicos en la construcción de las partículas de MP diesel. Uno de los mecanismos principales es el siguiente.

1. Algunas moléculas son pirolizadas en moléculas insaturadas donde el constituyente principal es el etino.
2. El etino se polimeriza a polietino y se forman eventualmente estructuras policíclicas. Estas estructuras policíclicas se llaman plateletas y son de hecho pequeñas capas con estructuras similares al grafito, las cuales pueden ser tomadas como los bloques primarios de la partícula de MP diesel.
3. Las plateletas se agrupan para formar nanocristales los cuales subsecuentemente se agrupan para formar partículas turbo estratificadas como se muestra en la Figura 1.11.
4. El tamaño de las partículas aumenta debido a la coagulación de las partículas y al crecimiento de la superficie aumentando por la adición de las moléculas gaseosas. El crecimiento de las partículas llena el espacio entre las partículas coaguladas, por lo tanto las partículas coaguladas permanecen esféricas.

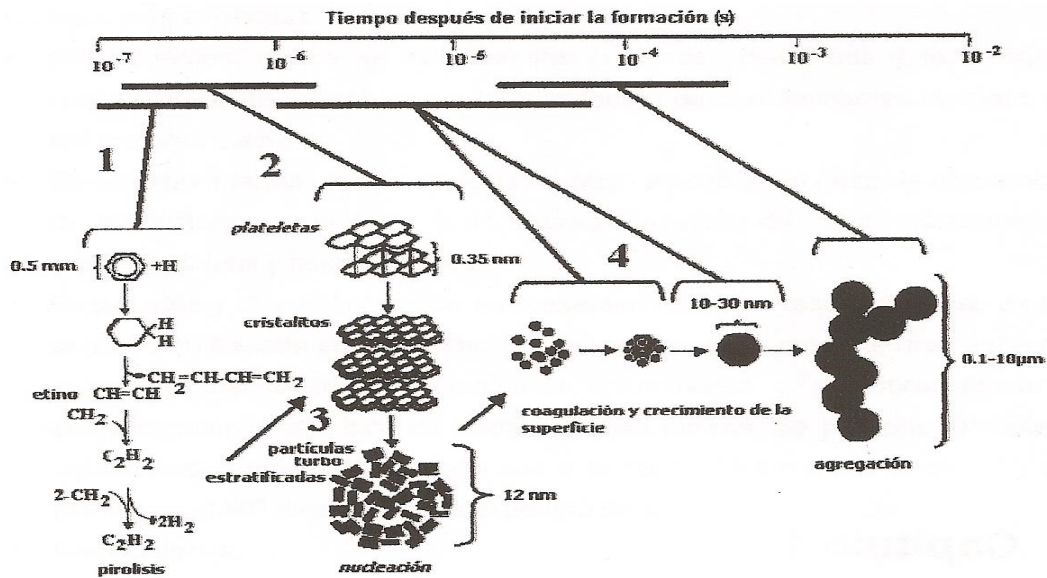


Figura 1.11 Mecanismo de la formación del material particulado.

El crecimiento de la superficie de las plateletas no se orientan de manera turbo estratificadas, se orientan perpendicularmente al radio de la partícula, lo que confiere a la partícula de MP diesel una coraza exterior rígida, la cual es termodinámicamente más estable que el centro turbo estrato. Estas partículas se llaman partículas de MP diesel primarias. Estas partículas primarias continúan coagulándose para formar agregados tipo cadena.

1.2.4.3 Distribución del tamaño de partícula del material particulado (MP) diesel.

La composición del material particulado diesel varía según el lugar donde se recolecta y del método que se emplea para su recolección. En el tubo de escape, donde las temperaturas son altas, la mayor parte del material volátil (hidrocarburos, ácido sulfúrico) está en fase gas. A medida que el gas de escape se enfría y se diluye por el aire ambiental, la nucleación, condensación y la adsorción transforman los materiales volátiles en material particulado sólido y líquido.

Durante las pruebas de emisión del motor, este proceso es simulado en un túnel de dilución para tomar muestras reales para la caracterización del material particulado. Los detalles de la recolección y del proceso de enfriado determinarán

las cantidades relativas de material que será adsorbido o condensado en las partículas existentes y formará núcleos para producir nuevas partículas. Cuando las partículas son emitidas al ambiente, sus propiedades continúan cambiando debido a la condensación y a la radiación solar. La Figura 1.12 muestra una distribución típica del tamaño de partículas en el escape de motor.

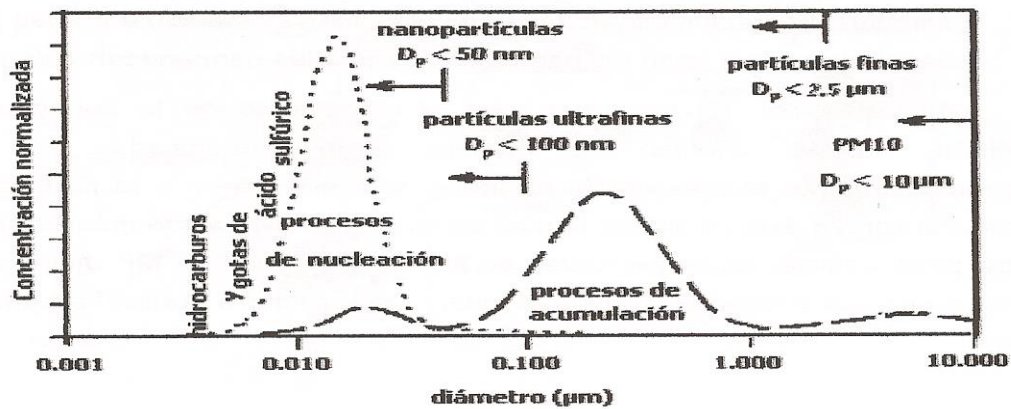


Figura 1.12 Distribución típica del tamaño de partículas en el escape del motor.

En el proceso de nucleación de las partículas, se pueden encontrar hidrocarburos condensados y gotas de ácido sulfúrico en el escape de motor. En el proceso de acumulación, se encuentran cadenas de agregados de partículas primarias de MP diesel e hidrocarburos asociados. En la fase de crecimiento se encuentran aglomerados de cadenas de agregados. La Figura 1.13 proporciona la estructura esquemática de la partícula diesel [45].

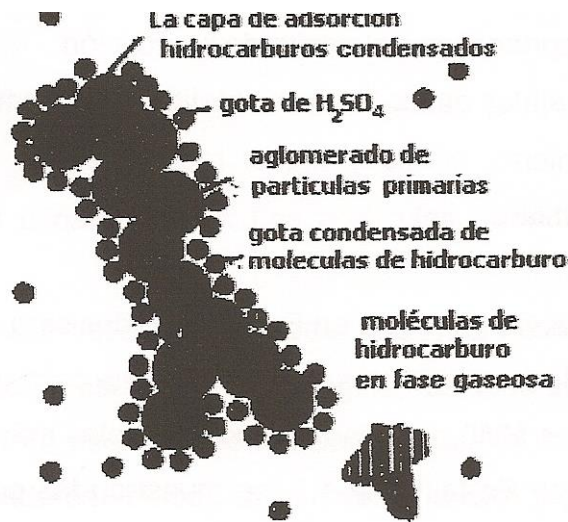


Figura 1.13 Estructura esquemática de la partícula diesel.

1.2.5 Catalizadores de plata para la oxidación de material particulado.

Una cantidad amplia de materiales catalíticos se han estudiado basándose en diversas características para la oxidación del MP diesel. Una forma es aumentar los puntos de contacto entre la partícula de hollín y el catalizador usando aditivos en el combustible usando catalizadores fundidos de sales metálicas que pueden mojar la superficie del hollín y por lo tanto, disminuir la temperatura de la oxidación [46-48]. El uso del NO_2 como oxidante puede también disminuir la temperatura de la combustión del MP diesel [49-51]. Se sabe que la Ag es un catalizador parcial y eficiente de la oxidación y se utiliza industrialmente para la epoxidación del etileno [52-53] y para oxi-deshidrogenación del metanol a formaldehído [54-56]. El otro uso en el cual la plata ha demostrado altos rendimientos, es la disminución de los NO_x [57-58] y en la oxidación de metano, de monóxido de carbono y de los compuestos volátiles orgánicos [59-61]. El uso de la Ag depositado en CeO_2 aumentó la gasificación del carbón comparada a otros metales nobles [62-63]. Se ha divulgado recientemente el potencial de la plata depositada en la Al_2O_3 para la oxidación del MP diesel en presencia de NO_x y del oxígeno [64].

1.2.6 Tipos de filtros de MP.

Diferentes tipos de filtros para material particulado diesel se han desarrollado (DPF's), de cerámica y metales sinterizados, los más utilizados comercialmente son filtros cerámicos porosos wall-flow, como se muestra en la Figura 1.14.

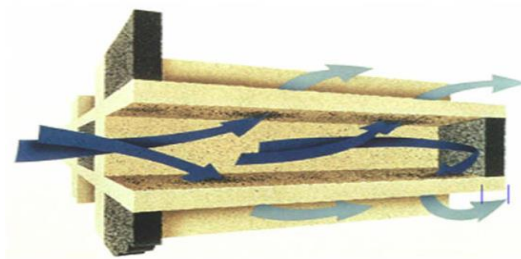


Figura 1.14 Esquema del filtro wall-flow. Las flechas indican el flujo a través de las paredes, el MP es capturado en las paredes del filtro, y periódicamente es removido para evitar caídas de presión.

Los materiales refractarios de los que están hechos son; cordierita, carburo de silicio y titanato de aluminio. Con canales tapados alternados y también los gases de escape se fuerzan hacia los canales de las paredes. Los gases de escape pasan a través de las paredes del filtro pero el MP no pasa y es atrapado en el filtro. Como el MP se acumula en el filtro se incrementa la caída de presión a través de este y si es excesiva se desgasta el motor hasta pararlo, para evitar este problema es necesario eliminar el MP por medio de una oxidación del MP utilizando un catalizador y convertirlo a CO_2 [65].

Los motores del ciclo Otto generan emisiones de gases que contienen una mezcla compleja de agentes contaminantes como CO , CO_2 , NO_x , SO_x e hidrocarburos no quemados. La concentración de estos compuestos está por arriba de niveles aceptables y que intervienen directamente con la calidad de la vida de los habitantes de las grandes ciudades, por lo tanto estos agentes contaminantes afectan el metabolismo celular y por lo tanto la salud del individuo. A partir de la década de 70, teniendo como objetivo reducir al mínimo la presencia de estos agentes contaminantes en la atmósfera, algunos países del primer mundo

establecieron legislaciones a las emisiones de NOx y a los hidrocarburos del CO; este hecho motivó el desarrollo de catalizadores para automóviles. Actualmente, el catalizador (TWC) “de tres vías” se utiliza por todo el mundo. El catalizador utiliza material de cerámica (cordierita) en forma de la colmena, en este se deposita el material catalítico o compuesto de alúmina de la alta área específica, en el cual tales se agregan los elementos activos como él (Pt), (Pd), (Rh) y promotores como óxido del cerio (CeO₂), y otros elementos como (Ni), (Zr), (Ba) y (La). Básicamente el efecto catalítico de estos catalizadores necesita a los metales nobles, soportados por el CeO₂. Los catalizadores funcionan como “trampas” para los contaminantes. Las reacciones principales que ocurren en estos catalizadores son la oxidación del CO y de los hidrocarburos y la reducción del NOx. Debido a las reacciones de reducción y oxidación, se llevan a través de forma simultánea y es necesario guardar la relación entre los agentes contaminadores y el O₂ buscando al punto estequiométrico. Así el O₂ usado controla el gas en las regiones del catalizador. Estos procedimientos dan lugar a una variación inherente del oxígeno en la mezcla reaccionante, que es reducida al mínimo por la presencia del óxido del cerio en el sistema. La función del CeO₂ es proveer el oxígeno de su red cristalina apropiada, cuando la mezcla rica con la carencia del O₂, siendo este óxido del reoxidado más adelante, cuando la mezcla esté en condiciones pobres, es decir, del exceso del O₂ [66].

El envejecimiento o la desactivación es un fenómeno inherente a todos los catalizadores usados en procesos químicos. En el caso de los catalizadores de los automóviles la caída de la actividad es un proceso complejo que implican varias causas básicas de la desactivación, siendo éstas de la naturaleza y de fenómenos mecánicos termales, químicos [67].

1.2.6.1 Desactivación térmica.

La exposición a temperaturas altas por el mal funcionamiento de los motores, puede causar una serie de alteraciones en los catalizadores de los automóviles. Éstos pueden ocurrir con alúmina, metales preciosos, óxidos y también cordierita. Estos fenómenos se pueden dividir en dos grandes grupos: a) Proceso de la

sinterización: Las alúminas dan transición a 850°C, se deshidratan, sufriendo las transformaciones de la secuencia fase según $\theta \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$. Estas transformaciones implican la pérdida de área específica y de la estructura porosa. Por ejemplo el cambio de $\gamma \rightarrow \delta$ significa una variación del área específica de 150 a 50m²/g. Las exposiciones arriba de 1000°C son propicias a la formación de α -alúmina, generan la debilidad de la adherencia de la capa superficial con respecto a la estructura de cerámica, que puede también causar a la separación de los componentes del catalizador y del encapsulamiento de los materiales activos según el modelo considerado para Burtin et al.1, estas transformaciones implican la deshidroxidación de la superficie con la formación de las especies aniónicas, migración de las catiónicas, especies características de la estructura espinélica para la superficie y la reacción entre estas especies. De tal manera ocurre la disminución de redes pequeñas de los tetraédricos con la formación de redes pequeñas de los octaédricos del α -alúmina. El tener como objetivo para disminuir la velocidad de estas transformaciones termales algunos elementos se agrega al formularization de los catalizadores comerciales. La exposición a las temperaturas altas asociadas con la presencia del vapor de agua también promueve el crecimiento de los cristales del metal noble, dando por resultado pérdida de área activa y la caída del funcionamiento del catalizador. Cabe precisar la acción de estas tierras raras de los elementos no todavía está clara, pero, se considera que inhiben la difusión superficial de agregados metálicos en los microdominios donde estos estabilizadores se hallan localizadas. Otro aspecto importante que se considerará es que la exposición las temperaturas altas causa el crecimiento de cristales de CeO₂, dando por resultado la reducción del área específica del CeO₂. Puede también ser citado que, en temperaturas elevadas, alrededor de 1300°C, ocurre la transformación de la cordierita en mulita, así modificando las características de la estructura de cerámica [68-69].

1.2.6.2 Desactivación química.

Una de las causas más frecuentes de la desactivación de los catalizadores para automóviles está refiriendo al resultado de la interacción de los contaminantes

del combustible o emisiones del motor que se depositan en la superficie del catalizador. En este contexto, actualmente, se distinguen como las desactivaciones que se refieren al actual sulfuro en la gasolina y el proceso del depósito del aceite lubricante.

La desactivación por el sulfuro que procede del combustible. Toda la gasolina producida en el comercio contiene compuestos órgano-sulfurados en concentraciones que pueden alcanzar hasta 1000ppm. Durante la combustión, estos compuestos se convierten a SO_2 y SO_3 para desactivar al catalizador o cambiarlo a menos activo. El SO_3 formado puede ser quimisorbido en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que genera un sulfato de aluminio. Esta sal que es un material de la baja densidad, provoca alteraciones en el área superficial de la alúmina que conduce a la desactivación del catalizador. Por otra parte, el SO_3 puede reaccionar, también, con el óxido del cerio y otros óxidos raros de la tierra. En temperaturas arriba de 500°C , este sulfuro almacenado se emite otra vez como mezcla del SO_2 y del SO_3 . Los metales nobles son sensibles al envenenamiento por compuestos sulfurados. La inhibición por el sulfuro se relaciona con la naturaleza del metal [70-71].

CAPITULO II

METODOLOGÍA

2.1 Objetivos.

2.1.1 OBJETIVO GENERAL.

- Realizar un estudio de catalizadores para la eliminación de material particulado generado por automotores diesel.

2.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Realizar pruebas a motores diesel para la eliminación de material particulado.
- Preparar catalizadores que tienen como soporte Silice.

2.2 METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN

El procedimiento para el diseño y construcción de filtros catalíticos son patentes y es difícil encontrar una descripción detallada, es por ello que se realizara una investigación bibliográfica y búsqueda de métodos industriales de materiales sólidos así como sus condiciones de operación. Se deberá encontrar el método de preparación detallado así como los cálculos para el dimensionamiento de un filtro catalítico para un motor diesel de tres pistones marca Cummings, debido a que es el motor con el que se cuenta para realizar la investigación.

El combustible a utilizar es Diesel puro de origen mexicano (E0), en la Tabla 2.1 se muestran las características de este, comparado con otros tipos de diesel.

Tabla 2.1. Principales normas oficiales en cuestión de la calidad del diesel.

Propiedad	Unidades	México	EUA	CARB
Peso específico a 20/4C	-----	0.86	0.81 – 0.86	0.83 – 0.86
Temperatura de inflamación	°C	45 (mín)	41 (mín)	54 (mín)
Temperatura de escurrimiento	°C	-----	-----	-----

Temperatura de nublamiento	°C	----	----	----
Numero de cetano	-----	48 (mín)	48 (mín)	48 (mín)
Índice de cetano	-----	48 (mín)	48 (mín)	48 (mín)
Azufre total	% peso	0.05 (máx)	0.05 (máx)	0.05 (máx)
Carbón Ramsbotton (en 10% del residuo)	% peso	0.25 (máx)	-----	-----
Agua y sedimento	% vol	0.05 (máx)	-----	-----
Viscosidad cinemática a 40°C	Mm ² /s	1.9 -4.1	1.9 - 4.1	2.0 - 4.1
Cenizas	% peso	0.01 (máx)	-----	-----
Color	-----	2.5 (máx)	-----	-----
Aromáticos	% vol	30 (máx)	20 (máx)	10 (máx)

En la Tabla 2.2 se presentan las propiedades de acuerdo a la paraestatal PEMEX.

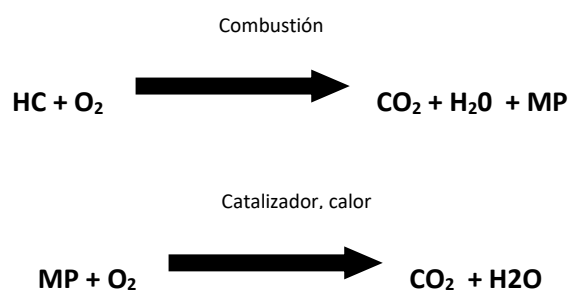
Tabla 2.2. Propiedades del diesel.

Propiedades	Unidades	PEMEX Diesel	Especificaciones
Gravedad específica a 20/4	° C	0.8211	
Densidad °API a 60°F		40.01	
Destilación. Temperatura inicial de ebullición	° C	191	
10 %	° C	212	275 máx
50 %	° C	255	
90 %	° C	324	345 máx
Temperatura final de ebullición	° C	353	
Temperatura final de inflamación	° C	71	45 mín
Temperatura final de escurrimiento	° C	-15	
Temperatura final de nublamiento	° C	-9	
Índice de cetano		52	48 mín
Azufre total	% peso	0.04	0.05 máx
Corrosión al Cu, 3 hrs a 50 °C		1 – A	
Carbón Ramsbottom	% peso	0.11	0.25 máx

(en 10% del residuo)			
Agua y sedimento	% vol	0	0.05 máx
Viscosidad cinemática	CSt	2.3	1.9 / 4.1
Color ASTM		0	2.5
Aromáticos	% vol	17.4	30 máx
Apariencia		Limpia	
Humedad	Ppm vol.	37	

2.1.1 Seguimiento de la actividad del catalizador.

Durante la combustión del diesel se generan compuestos de CO, CO₂, NO_x, MP e hidrocarburos no quemados.; las reacciones para dar seguimiento a la oxidación de MP generado por la combustión de diesel E0 con el catalizador de SiO₂ con Ag son:



En la Figura 2.1 se muestra el proceso de oxidación del MP en la superficie del catalizador a estudiar.

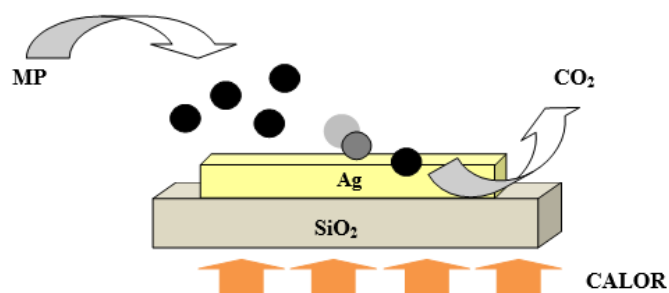


Figura 2.1 Se muestra como el MP generado por la combustión de E0 pasa a través del catalizador, donde el MP retenido es oxidado por el catalizador para formar CO₂ conforme se aumenta la temperatura de 25-600 °C.

En la Figura 2.2 se muestra el sistema a utilizar en esta investigación.

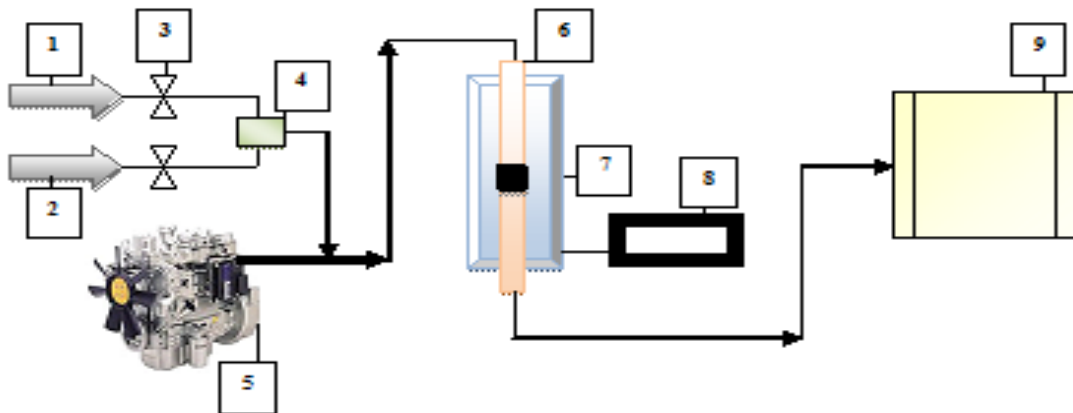


Figura 2.2 Sistema para estudiar la actividad de los catalizadores utilizando un motor diesel marca Cummins. 1: N₂; 2: O₂; 3: Válvulas de control; 4: Mezclador; 5: Motor; 6: Reactor; 7: Horno; 8: Controlador de temperatura; 9: Cromatógrafo de gases.

2.2.2 Preparación de catalizadores.

Para la preparación de los catalizadores se empleó el método de impregnación y co-impregnación para los catalizadores mono metálicos y bi-metalicos respectivamente. Los dos métodos comprendieron dos partes.

1. Condicionamiento del soporte
2. Deposición de la fase activa sobre el soporte.

Los catalizadores utilizados en este estudio se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Catalizadores utilizados en la investigación.

Catalizador
1%Ag/SiO ₂

1%Ag/SiO₂ reducida

2.2.2.1 Condicionamiento del soporte

Se requiere que el soporte tenga una alta área superficial específica y la alúmina es el soporte más utilizado comercialmente en la construcción de catalizadores sobre todo en la preparación de catalizadores ambientales. Existen varios tipos de catalizadores con diferentes propiedades ácidas y tamaños de partículas. El soporte utilizado en esta investigación es SiO₂.

La estabilidad, características ópticas y morfología de las nano partículas de SiO₂ son determinadas por el método de preparación, Tabla 2.4, el grado de dispersión, la presencia de poros y el régimen de tratamiento térmico de SiO₂ así como el método de introducción de las nano partículas metálicas en la matriz sólida.

Tabla 2.4. Especificaciones de SiO₂.

ANALISIS QUIMICO		
Perdida por ignición %peso	6.1	
Al ₂ O ₃	% db	0.06
Na ₂ O	% db	0.02
SO ₄	% db	0.12
Fe	% db	0.042
PROPIEDADES FISICAS		
Densidad aparente g/mL	0.50	
Area superficial	m ² /g	610
Volumen de Poro (H ₂ O)	mL/g	0.63
2-5 hr attrition	%	2.2

Distribución de tamaño de partícula		
Micromesh:		
250 microns	%	99.1
149 microns	%	58.0
105 microns	%	29.5
74 microns	%	16.0
44 microns	%	8.8

2.2.2.2 Deposición de la fase activa sobre el soporte.

Debido a que los métodos de preparación están patentados, se sabe muy poco de ellos. Es por esto que la investigación en catálisis está fuertemente basada en la preparación del catalizador. La preparación de los catalizadores se muestra en las Tablas 2.5 y 2.6.

Tabla 2.5. Preparación de los catalizadores 1%Ag/SiO₂

• Se pesó 0.07874 gr de AgNO ₃ .
• Se pesó 5 gr de Sílice.
• Se agregó 10 mL de Agua destilada.
• Se secó a 50 °C durante 24 hr.
• Se calcinó a 400 °C durante 4 hr

Tabla 2.6. Preparación de los catalizadores 1%Ag/SiO₂ reducido

• Se pesó 0.07874 gr de AgNO ₃ .
• Se pesó 5 gr de Sílice.
• Se agregó 10 mL de Agua destilada.
• Se secó a 50 °C durante 24 hr.
• Se calcinó a 400 °C durante 4 hr
• Reducción. Se introdujo un flujo de 80 mL/mín. de H ₂ puro a 400 °C Manteniéndolo 4 hrs y barrer con H ₂ , dejar enfriar

2.2.3 Caracterización de catalizadores.

La actividad de los catalizadores está fuertemente ligada con sus características como área superficial, tamaño de poro, número de centros ácidos, etc; es por ello que se presentan los métodos de caracterización de los catalizadores.

a) Caracterización de los catalizadores por su dispersión metálica.

La dispersión de los catalizadores fue determinada por la quimisorción selectiva del hidrógeno seguido por el método volumétrico.

b) Medida de la superficie específica (B.E.T.) de los catalizadores.

Esta medida se llevó a cabo por medio de la isoterma de adsorción de N_2 a la temperatura de ebullición del N_2 , por el método volumétrico de adsorción física de gases.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Oxidación del MP E0 en fibra del cuarzo.

La Figura 3.1 muestra el efecto de la temperatura en la oxidación del MP diesel en la fibra de cuarzo. En esta figura se puede observar la evolución del CO₂ en función de la temperatura muestra dos picos bien definidos. El primer pico se observa a 450°C y el segundo pico se observa a temperaturas mayores (>700°C) en esta figura puede ser observado que en ausencia de un catalizador de oxidación, las cantidades detectadas de CO₂ fueron muy bajas durante la reacción de oxidación del hollín en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25°C y 600°C. El área total bajo la curva para dar seguimiento a la evolución del CO₂ de 25°C a 800°C en fibra de cuarzo fue tomada como referencia de la cantidad total de carbón del MP diesel. Este valor fue utilizado para determinar la eficiencia del catalizador según la Ecuación 1:

$$\text{Eficiencia del catalizador} = [\text{CO}_2]_{\text{cat}} / [\text{CO}_2]_{\text{ref}} \dots\dots\dots \text{Ecuación 1}$$

[CO₂]_{Cat} = área bajo la curva del CO₂ (evolución de la oxidación del MP diesel en el intervalo de temperaturas de 25°C a 600°C) medida sobre el catalizador.

[CO₂]_{Ref} = área bajo la curva del CO₂ (evolución de la oxidación del hollín de 25°C a 800°C) medida sobre la muestra de la fibra de cuarzo = 451 E+18 moléculas del CO₂·(°C). La [CO₂]_{Cat} y los valores de la eficiencia de todos los catalizadores se presentan en las Tablas 3.1 y 3.2.

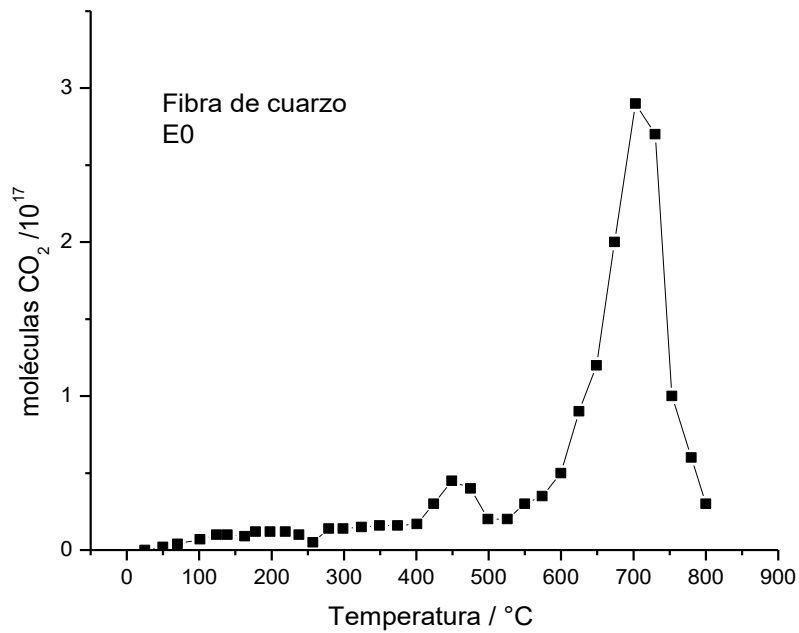


Figura 3.1 Efecto de la temperatura sobre la oxidación del MP E0 en fibra de cuarzo. Alimentación 20% de O₂, y 80% N₂.

Tabla 3.1. Valores de área total y T_{max} obtenidas de los datos experimentales de la Oxidación Térmica Programada (25°C a 600°C) para 1^{er}, 2^{do}, y 3^{er} ciclos de oxidación.

Catalizador	Área (CO ₂ moléculas E+18 • °C)			T _{max} (°C)		
	1 ^{er}	2 ^{do}	3 ^{er}	1 ^{er}	2 ^{do}	3 ^{er}
SiO ₂ Calcinada	9.2	11.1	9.4	362	365	379
1%Ag/SiO ₂ Calcinada	228	339	305	330	222	250
1%Ag/SiO ₂ Reducida	321	349	365	237	205	216
SiO ₂ Calcinada + 1%Ag/SiO ₂ calcinada	408	361	429	291	240	251

3.2 Oxidación del MP E0 en SiO₂.

La temperatura de oxidación programada OTP del MP E0 en SiO₂ se muestra en Figura 3.2. Esta figura muestra que durante los 3 ciclos de la oxidación, la SiO₂ no presentó actividad en la oxidación del MP E0. En esta figura, puede ser observado que la evolución del CO₂ en función de la temperatura muestra una señal pequeña a ~ 350°C.

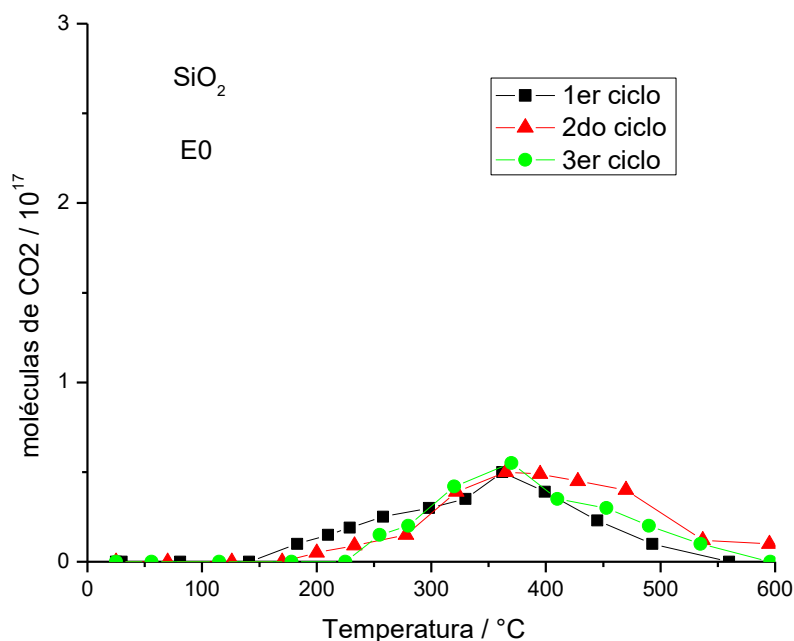


Figura 3.2. Evolución de las moléculas de CO₂/g cat. en función de la temperatura de oxidación del MP E0 sobre SiO₂.

Tabla 3.2. Valores de la eficiencia de los catalizadores durante los 1^{er}, 2^{do}, y 3^{er} ciclos de oxidación.

Catalizadores	Eficiencia del catalizador		
	1 ^{er}	2 ^{do}	3 ^{er}
SiO ₂ calcinada	0.02	0.02	0.02
1%Ag/SiO ₂ calcinada	0.50	0.75	0.65

1%Ag/SiO ₂ reducida	0.71	0.77	0.80
SiO ₂ calcinada + 1%Ag/SiO ₂ calcinada	0.90	0.80	0.95

3.3 Oxidación del MP E0 sobre 1%Ag/SiO₂.

El efecto de la temperatura en la oxidación del MP E0 sobre 1%Ag/SiO₂ se muestra en la figura 3.3.

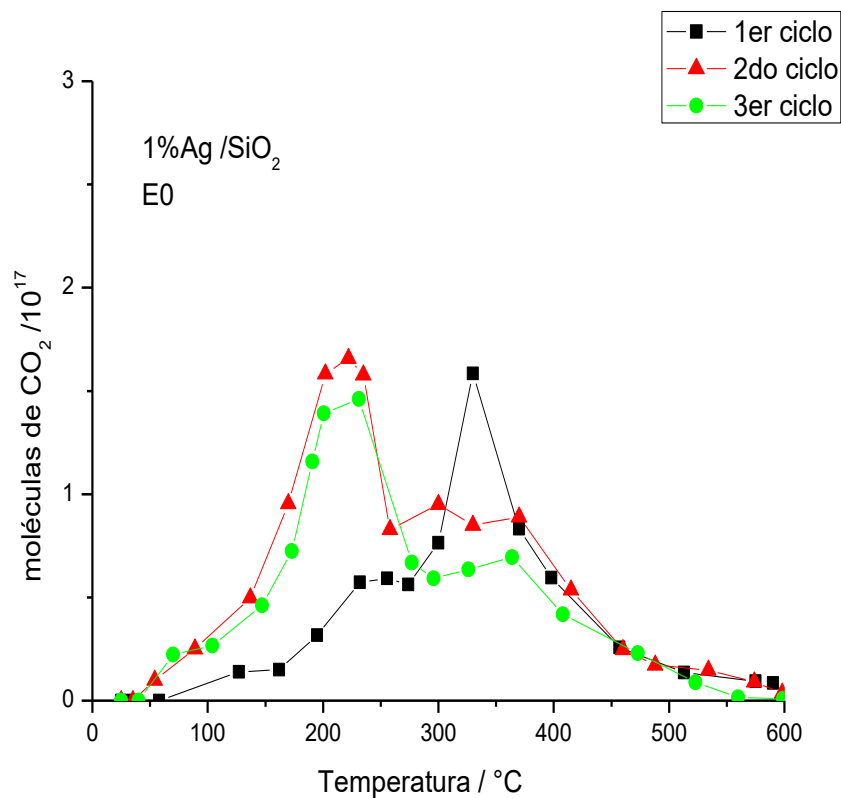


Figura 3.3 Evolución de moléculas de CO₂/g cat. En función de la temperatura de oxidación del MP E0 en 1%Ag/SiO₂ calcinado.

La evolución del CO₂ en función de la temperatura demuestra los hechos siguientes:

- Durante el primer ciclo de la oxidación, la temperatura de la máxima oxidación del MP E0 (T_{max}) se observa en 350°C.
- Durante los ciclos subsecuentes, el valor de (T_{max}) disminuyó fuertemente (de 350°C a 230°C) con un aumento en el área bajo la curva (tabla 3.1).

Estos resultados indican que durante el primer ciclo de la oxidación, pudo haber ocurrido, un cambio estructural del catalizador. Ahora bien, se ha demostrado que la entalpia de formación de Ag₂O ($-\Delta H_f$) es muy baja (7 kcal/mol). Cuando un óxido metálico con baja entalpía ($-\Delta H_f$) se convierte a la especie metálica, su reoxidación es más difícil que los óxidos de metal presentando altos valores de entalpía de formación ($-\Delta H_f$). Por lo tanto, los óxidos de metal con valor bajo de ($-\Delta H_f$) no pueden actuar como catalizadores para la oxidación del MP E0 después de ser descompuestos o reducidos térmicamente por el carbón durante la oxidación del MP E0. Sin embargo, en la Tabla 3.1, puede observarse que durante el segundo y tercer ciclos de la oxidación del MP E0 sobre 1%Ag/SiO₂, el valor de (T_{max}) disminuye fuertemente (de 350°C a 230°C) con un aumento en el área superficial (Tabla 3.1). La Tabla 3.2 muestra que la eficacia del catalizador calculada aumenta durante los 2dos y 3ro ciclos. Estos resultados se pueden explicar asumiendo lo siguiente:

- Durante el primer ciclo, Ag₂O presente en 1%Ag/SiO₂ calcinado actúa como un fuerte oxidante estequiométrico para la oxidación del MP y es reducido por el carbón a Ag metálica durante el primer ciclo.
- Durante los ciclos subsecuentes, la Ag está actuando como catalizador metálico que promueve la formación de los iones superóxidos (O₂⁻), como se ha demostrado anteriormente.

3.4 Oxidación del MP E0 en 1%Ag/SiO₂ reducido.

La Figura 3.4 muestra la evolución del CO₂ en función de la temperatura para la oxidación del MP E0 en 1%Ag/SiO₂ reducido. En esta figura, puede observarse que durante los tres ciclos de la oxidación del MP E0, la (T_{max}) permanece constante a (250°C).

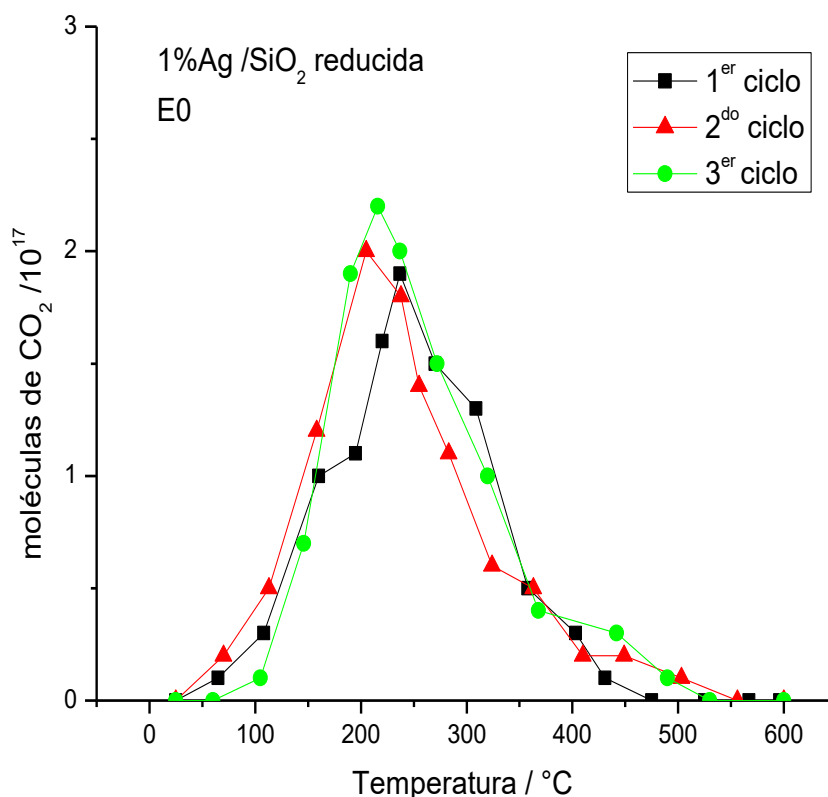


Figura 3.4 Evolución de moléculas de CO₂/g cat. en función de la temperatura de oxidación de MP E0 en 1%Ag/SiO₂ reducido.

Por otra parte, el área superficial y los valores de la eficiencia del catalizador calculados para las tres curvas son muy similares según las indicaciones de las Tablas 3.1 y 3.2. Los resultados obtenidos para la oxidación del MP E0 en 1%Ag/SiO₂ reducido, demuestran que durante los tres ciclos, la estructura del catalizador no cambió, así, la plata superficial activa presente en el catalizador

reducido fresco permaneció en su estado metálico durante los tres ciclos de la oxidación del MP E0.

Tabla 3.3. Número de sitios ácidos y básicos específicos determinados en los catalizadores.

Catalizadores	Número de sitios ácidos específicos (sitios·10 ¹⁴ /g cat)		Número de sitios básicos específicos (sites·10 ¹⁴ /g cat)	
	Muestra inicial	Después de 3 ciclos	Muestra inicial	Después de 3 ciclos
SiO ₂ Calcinada	0.24	0.23	0.07	0.07
1%Ag/SiO ₂ Calcinada	0.36	0.35	115.00	0.09
1%Ag/SiO ₂ Reducida	0.35	0.38	0.06	0.05

Ahora bien, se observa en la Tabla 3.3, que 1%Ag/SiO₂ calcinado presenta un número muy alto de sitios básicos específicos comparado con 1%Ag/SiO₂ reducido (115 sitios·10¹⁴/g cat y 0.06 sitios·10¹⁴/g cat respectivamente). El número de sitios básicos en el catalizador 1%Ag/SiO₂ calcinado pudo haber disminuido durante el proceso de reducción a alta temperatura en H₂ puro. Estos resultados sugieren que especies de Ag₂O en el catalizador 1%Ag/SiO₂ calcinado pudieran haber sido responsables del alto número de sitios básicos específicos medido sobre el catalizador fresco.

Esta suposición está apoyada por los valores obtenidos de la determinación de sitios básicos de 1%Ag/SiO₂ calcinado y de 1%Ag/SiO₂ reducido después de los tres ciclos de la oxidación del MP. En la Tabla 3.3, puede observarse que después de los ciclos de la oxidación del MP, 1%Ag/SiO₂ calcinado y 1%Ag/SiO₂ reducido, presentan números de sitios básicos específicos similares. Estos resultados apoyan la suposición que las especies Ag₂O sobre 1%Ag/SiO₂ calcinado son reducidas a Ag metálica por el carbón durante el primer ciclo de la oxidación del MP E0.

3.5 Oxidación del MP E0 en 1%Ag/SiO₂ + SiO₂.

Para determinar el efecto del alta área superficial específica de SiO₂ calcinada en las interacciones de las partículas del MP E0 con el catalizador, la oxidación del MP E0 fue investigada sobre una mezcla mecánica de 0.2 g de 1%Ag/SiO₂ calcinado y de 0.2 g de SiO₂ calcinado. Tres ciclos de la oxidación del MP E0 fueron realizados sobre la mezcla de catalizadores. Los resultados en la Figura 3.5 muestran que el CO₂ producido en función de la temperatura de la oxidación en la mezcla de los catalizadores presenta valores similares de T_{max} que el catalizador 1%Ag/SiO₂ calcinado. Sin embargo, las áreas bajo las curvas del CO₂ determinadas para los tres ciclos, de 25-600°C y de los valores de la eficiencia del catalizador calculados son más altos en la mezcla de catalizadores que en 1%Ag/SiO₂ calcinado (Tablas 3.1 y 3.2).

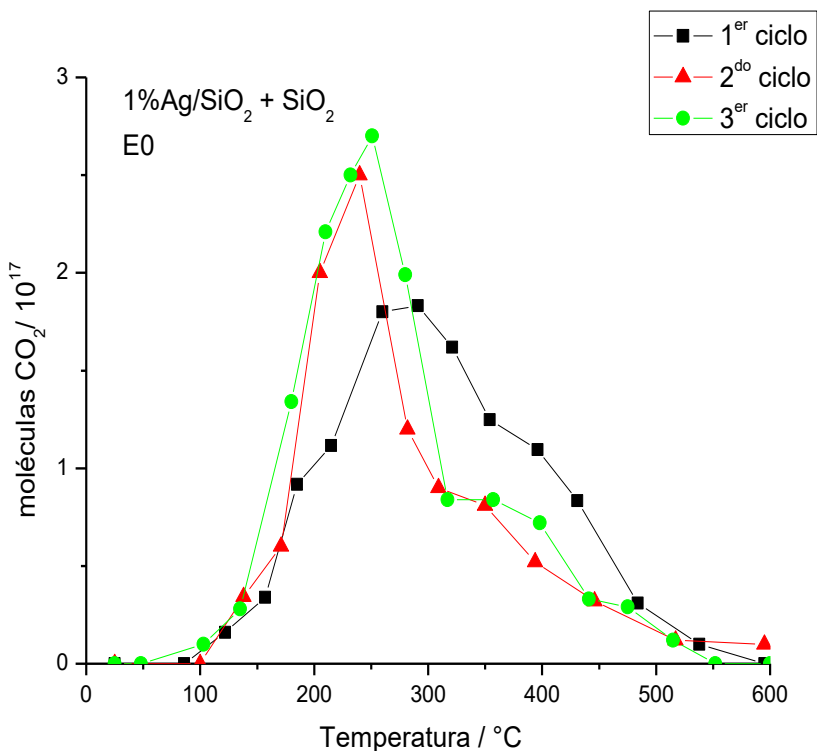


Figura 3.5 Evolución de moléculas de CO₂/g cat. en función de la temperatura de oxidación del MP E0 en la mezcla 1%Ag/SiO₂ calcinado + SiO₂ .

Estos resultados se pueden explicar asumiendo que durante la combustión del diesel en el recipiente, el MP E0 generado, fue acumulado, en los microporos de la SiO₂ calcinada. Durante la oxidación del MP E0, la velocidad de difusión de los gases debe disminuir al atravesar los microporos de la SiO₂. Por lo tanto, la probabilidad de que las partículas de MP E0 interaccionen con el ión superóxido O₂⁻ producido por la Ag metálica debe aumentar fuertemente. Este aumento de las interacciones entre O₂⁻ y las partículas del MP E0 en los microporos de SiO₂, nos condujo a la idea que la mezcla de catalizadores 1%Ag/SiO₂ + SiO₂ podría substituir el uso de los aditivos portadores de catalizadores (fuel borne catalysts) utilizados en el combustible o de los catalizadores de sales fundidas (molten salts catalysts) para la oxidación del MP E0.

3.6 Oxidación del MP E0 utilizando 1%Pt2%Sn/γ-Al₂O₃ sulfatado + Ag/SiO₂

Los resultados obtenidos de la eliminación de MP E0 en la mezcla de catalizadores 1%Ag/SiO₂ calcinada + SiO₂ condujeron a utilizar la mezcla de catalizadores 1%Pt2%Sn/γ-Al₂O₃ sulfatado + Ag/SiO₂ para esta reacción. En la Figura 3.6 se observa la evolución del número de moléculas de CO₂ en función de la temperatura para la oxidación del MP E0 realizada en la mezcla de estos catalizadores.

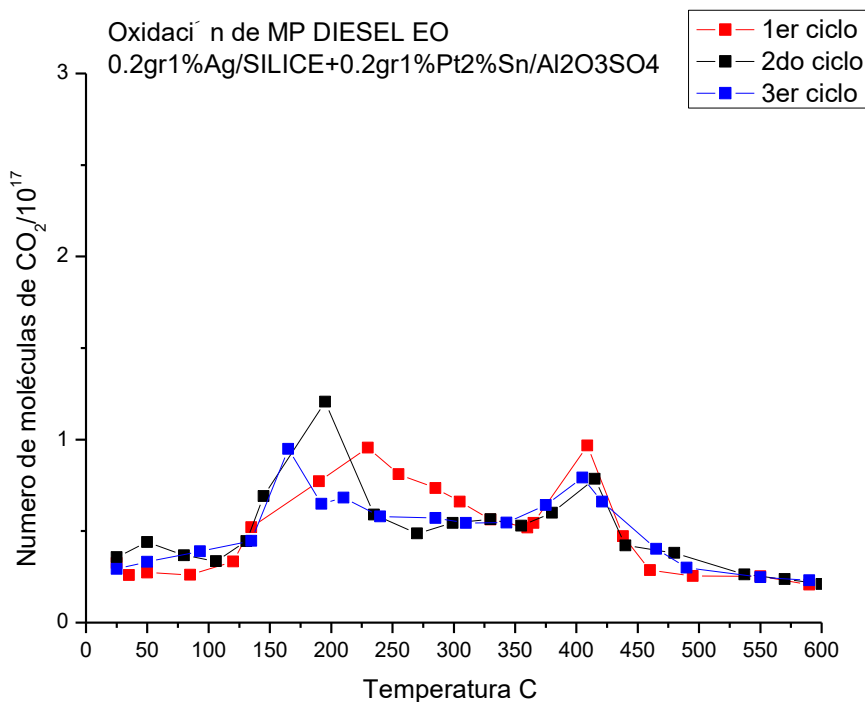


Figura 3.6 Evolución de moléculas de CO₂ en la oxidación de MP E0 utilizando los catalizadores 1%Pt2%Sn/ γ -Al₂O₃ sulfatado + Ag/SiO₂.

Esta figura revela lo siguiente:

- La señal detectada a ~200°C es probablemente debida a la oxidación de MP E0 en los sitios activos del catalizador 1%Ag/SiO₂ calcinado. La magnitud de esta señal es menor que cuando se usó el catalizador solo (Figura 3.3).
- La señal detectada a ~360°C es debida probablemente a la oxidación del MP E0 en los sitios activos de 1%Pt2%Sn/ γ -Al₂O₃ sulfatado. La magnitud de esta señal es mayor que cuando se usó el catalizador solo (Figura 3.7).

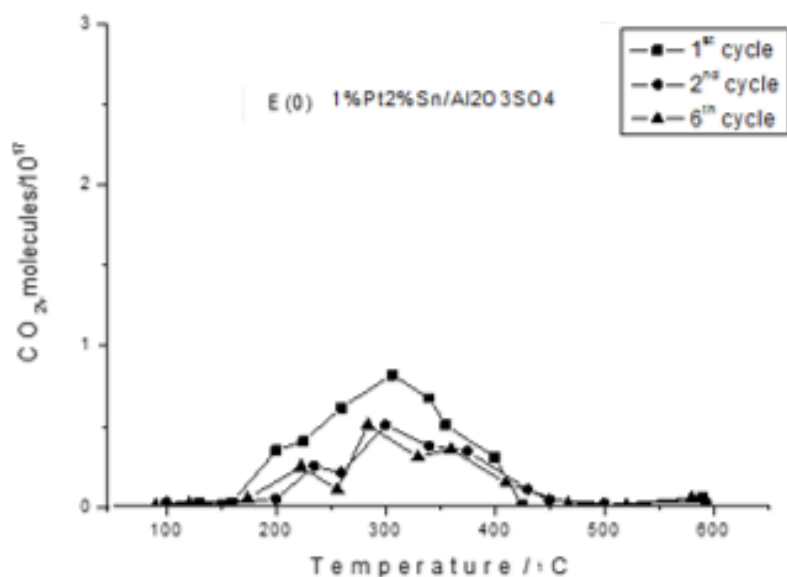


Figura 3.7 Efecto de la temperatura en la oxidación del MP E0 en el catalizador 1%Pt-2% Sn/ γ -Al₂O₃ sulfatado. Alimentación 20% vol. O₂ y balance N₂.

Estos resultados pueden explicarse considerando que durante el depósito del MP E0 en la mezcla de catalizadores, las partículas generadas de MP, irían preferencialmente a los sitios ácidos del catalizador 1%Pt2%Sn/ γ -Al₂O₃ sulfatado. Una cantidad menor de MP E0 iría a la superficie del catalizador 1%Ag/SiO₂ calcinado.

Durante la oxidación del MP E0, las cantidades de CO₂ detectadas a ~200°C, (correspondientes a la oxidación del MP E0 en los sitios activos de 1%Ag/SiO₂ calcinado), son menores que en ausencia del catalizador 1%Pt2%Sn/ γ -Al₂O₃ sulfatado. Ahora bien, durante la oxidación del MP E0, a temperaturas mayores a 200°C, la superficie de Ag ya está libre del MP y activo en la producción del ión superóxido O₂⁻. Este superóxido sería responsable de la oxidación del MP E0 depositado en la superficie de 1%Pt2%Sn/ γ -Al₂O₃ sulfatado, el cual, encontrándose recubierto de MP, no podría activar al O₂ y llevar a cabo la oxidación del MP en la interface Pt-partícula carbonosa.

CONCLUSIONES

La oxidación llevada a cabo sobre la fibra de cuarzo nos indicó la actividad del filtro para material particulado diesel, la oxidación fue significativa, aunque a niveles de temperatura elevados ($>700^{\circ}\text{C}$).

Los resultados obtenidos durante la oxidación con SiO_2 sirvieron como referente del área de contacto del soporte ($610 \text{ m}^2/\text{g}$), la oxidación no fue eficiente, sin embargo, la temperatura de mayor actividad disminuyó ($\sim 350^{\circ}\text{C}$).

Los resultados de la oxidación en $1\%\text{Ag}/\text{SiO}_2$ indican que en el primer ciclo de oxidación, pudo ocurrir un cambio estructural, el catalizador funcionó como un oxidante estequiométrico y a su vez se reduce a Ag metálica; en los siguientes ciclos, la Ag metálica actúa como el catalizador metálico que promueve la formación de iones superóxidos (O_2^-); de ahí el cambio en la temperatura de mayor actividad (350°C a 230°C).

Los resultados obtenidos en esta investigación revelaron que el catalizador $1\%\text{Ag}/\text{SiO}_2$ es eficaz en la oxidación del MP E0 a bajas temperaturas ($150\text{-}300^{\circ}\text{C}$). Este catalizador presentó una alta estabilidad durante los ciclos consecutivos de la reacción.

Los resultados obtenidos de las muestras calcinadas y reducidas demostraron que la plata metálica es la especie activa durante la reacción. La plata metálica puede promover la formación de los iones del superóxido (O_2^-) que pueden desempeñar un papel dominante en la oxidación catalítica del MP E0.

La mezcla mecánica de $1\%\text{Ag}/\text{SiO}_2$ y de SiO_2 dio lugar a un aumento de la cantidad de la oxidación del MP E0 probablemente debido a las interacciones crecientes de las partículas del O_2^- y de MP E0 en la alta superficie específica de SiO_2 .

Los resultados obtenidos en la mezcla $1\%\text{Pt}2\%\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfatado + Ag/SiO_2 sirven para explicar que durante la deposición del MP E0 en la mezcla de catalizadores, este iría preferencialmente a los sitios ácidos del catalizador $1\%\text{Pt}2\%\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfatado y una cantidad menor del MP E0 iría a la superficie del catalizador $1\%\text{Ag}/\text{SiO}_2$ calcinado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Corro, G., Umapada, P., Ayala, E., Vidal, E., & Guilleminot, E. (2013). Effect of Ag, Cu, and Au Incorporation on the Diesel Soot Oxidation Behavior of SiO₂: Role of Metallic Ag. *Springer Science Business Media*.
- [2] Corro, G., Umapada, P., Ayala, E., & Vidal, E. (2012). Diesel soot oxidation over silver-loaded SiO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 63-69.
- [3] Energy Information Administration (EIA). *International Energy Outlook*; U.S. Department of Energy: Washington, DC, 2007; www.eia.gov/oiaf/ieo/index.html.
- [4] International Energy Agency. *Global Energy Outlook: Issues and Challenges. 10th International Energy Forum*, April 22–24, 2006.
- [5] Song, C. *Catal. Today* 2006, 115, 2.
- [6] Hahn-Hagerdal, B.; Galbe, M.; Gorwa-Grauslund, M. F.; Liden, G.; Zacchi, G. *Trends Biotechnol.* 2006, 24, 549.
- [7] Petrus, L.; Noordermeer, M. A. *Green Chem.* 2006, 8, 861.
- [8] Valdivia G, Chacon S.; La crisis del petróleo en México, Tecnológico de Monterrey, Foro consultivo tecnológico, abril, 2008.
- [9] Ulrich, A.; Wichser, A. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003, 377, 71-81.
- [10] S. Whitacre, Diesel fuel sulfur effects on the performance of diesel oxidation catalysts, in: *Proceeding of the 6th Diesel Engine Emissions Reduction (DEER) Workshop*, 20–24 August 2000.

- [11] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Fuel Process. Technol.* 47 (1996) 1.
- [12] Gabriele Centi *, S. P. (2008). Catalysis, a driver for sustainability and societal challenges. *Catalysis today* , 69-76.
- [13] Lucy J. Reynolds *, R. J. (2001). Can toxicogenomics provide information on the bioreactivity of diesel exhaust particles? *Toxicology* , 145-152.
- [14] Fino D, 2007, *Sci Technol Adv Mater* 8:93
- [15] Kawatani T, Mari K, Fukano I Sugakawa K, , Koyama T . 1993, SAE paper No 932654.
- [16] Clerc JC, 1996, *Appl Catal B: Environ* 10:99
- [17] J. Coroca, G, Villata, D.Fino, N.Russo, *Top Cat*, 2009; 52; 2076-2082.
- [18] Miguel de Castro Jiménez, *El motor diesel en el automóvil*, Enciclopedia del automóvil, edición CEAC, Barcelona España, 1987.
- [10] S.D. Whitacre, Diesel fuel sulfur effects on the performance of diesel oxidation catalysts, in: *Proceeding of the 6th Diesel Engine Emissions Reduction (DEER) Workshop*, 20–24 August 2000.
- [20] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Fuel Process. Technol.* 47 (1996) 1.
- [21] S.K. Agarwal, J.J.Spivey and D.E.Tevault, *Appl. Catal.* 5 (4), 389, (1995)
- [22] F.H.Ribeiro, M.Chow and A. Dalla Beta, *J.Catal.*146,537 (1994)
- [23] P.Briot and M.Primet, *Appl.Catal.*68,301 (1991)
- [24] H.Windawi and M.Wyatt, *Platinum Metals Rev.* 37,4, 186 (1993)
- [25] C.F.Cullis y B.M. Willat, *J.Catal.*, 83, 267, 1983

- [26] G.I.Golodets, *Studies in Surface Science*, 15, Amsterdam (1983)
- [27] Lodge, J. (Ed). "Methods of Air Sampling and Analysis". Lewis Publishers, Inc. USA, 1996.
- [28] Wight, G. "Fundamentals of Air Sampling". Lewis Publishers. USA. 1994.
- [29] Warner, P. "Análisis de los Contaminantes del Aire". Paraninfo. Madrid. 1980.
- [30] Martí, A. (Coord.). "Análisis de Contaminantes Químicos en Aire". Ministerio de Trabajo y Seguridad Social. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Barcelona. 1992.
- [31] Keith, L. (Ed) "Principles of Environmental Sampling" ACS Professional Reference Book. Washington. 1996.
- [32] Farrauto, R. J.; Voss, K. E. Monolithic diesel oxidation catalysts. *Appl. Catal., B* 1996, 10, 29-51.
- [33] Hansen, K. F.; Bak, F.; Andersen, E. M.; Bejder, H.; Autrup, H. The influence of an oxidation catalytic converter on the chemical and biological characteristics of diesel exhaust emissions. *SAE Technol. Pap. Ser.* 1994, No. 940241.
- [34] Stein, H. J. Diesel oxidation catalysts for commercial vehicle engines: strategies on their application for controlling particulate emissions. *Appl. Catal., B* 1996, 10, 69-82.
- [35] A novel catalyst for diesel soot oxidation, D. Uner , M.K. Damirkol, B.Dernaica.; *Applied catalyst*, 2005 pp. 334-345.
- [36] Directive 28/2009/CE of the European Parliament and the Council on the Promotion of the Use of Energy from Renewable Sources, 2009.
- [37] Letcher, T. M. S. *Afr. J. Sci.* 1983, 79, 4–7.

- [38] Murayama, T.; Miyamoto, N.; Chikahisa, T.; Ogawa, H. SAE Tech. Pap. 830373, 1983.
- [39] Weidmann, K.; Menrad, H. SAE Tech. Pap. 841331, 1985.
- [40] Likos, B.; Callahan, T. J.; Moses, C.A. SAE Tech. Pap. 821039, 1983.
- [41] Rakopoulos, C. D.; Antonopoulos, K. A.; Rakopoulos, D. C. Energy 2007, 32, 1791–1808.
- [42] D.S. Su, R.E. Jentoft, J.-O. Müller, D. Rothe, E. Jacob, C.D. Simpson, Z. Tomovic, K. Müllen, A. Messer, U. Pöschl, R. Niessner, R. Schlögl, Catal. Today 90 (2004) 127–132.
- [43] S. Collura, N. Chaoui, B. Azambre, G. Finqueneisel, O. Heintz, A. Krzton, A. Koch, J.V. Weber, Carbon 43 (2005) 605–613.
- [44] B.R. Stanmore, J.F. Brillhac, P. Gilot, Carbon 39 (2001) 2247–2268.
- [45] 2. *SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CATALYTIC*. Barry A. A. L. van Setten, Michiel Makkee,* and Jacob A. Moulijn. 489-564, The Netherlands : CATALYSIS REVIEWS, 2001, Vol. 43. 4.
- [46] B.A.A.L. van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 28 (2000) 253.
- [47] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, J. Mol. Catal. A 204-205 (2003) 673.
- [48] G. Saracco, C. Badini, N. Russo, V. Specchia, Appl. Catal. B 21 (1999) 233.
- [49] M. Jequirim, V. Tshamber, J.F. Brilac, P. Ehrburger, Fuel 84 (2005) 1949.
- [50] M.L. Pisasrello, V. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, Catal. Today 75 (2002) 465.

- [51] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miro, M.A. Ulla, *J. Catal.* 220 (2003) 424.
- [52] Y. SHirashi, N. Toshima, *J. Mol. Catal.A* 141 (1999) 187.
- [53] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Fuel* 77 (1998) 111.
- [54] A.N. Pestrvakov, *Catal. Today* 28 (1996) 239.
- [55] Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopolus, *Appl. Catal. A* 183 (1999) 35.
- [56] A. Nagy, G. Mestl, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 337.
- [57] P.W. Park, C.L. Boyer, *Appl. Catal. B* 59 (2005) 27.
- [58] R. Brosius, K. Arve, M.H. Groothaert, J.A. Martens, *J. Catal.* 231 (2005) 344.
- [59] S. Immamura, H. Yamada, K. Utani, *Appl. Catal. A* 192 (2009) 221.
- [60] Z. Qu, M. Cheng, W. Huang, X. Bao, *J. Catal.* 229 (2005) 446.
- [61] M. Luo, X. Yuan, X. Zheng, *Appl. Catal. A* 175 (1998) 121.
- [62] L.L. Murrel, R.T. Carlin, *J. Catal.* 159 (1996) 479.
- [63] E. Aneggi, J. Llorca, C. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Appl. Catal. B* 91(2009) 489.
- [64] K. Villani, R. Brosius, J.A. Martens, *J. Catal.* 236 (2005) 172.
- [65] Degobert P., *Automobiles and Pollution*, SAE, Inc., Éditions Technip, Paris, (1995).
- [66] Gandhi, H.S.; Shelef, M.; *Appl.Catal.*, 77, 175 (1991).
- [67] Beck, D.D.; Sommers, J.W.; *Appl.Catal. B: Environmental* 6, 185 (1995).

- [68] Heck, R.M.; Farrauto, R.J.; Catalytic Air Pollution Control – Commercial technology, van Nostrand Reinhold, New York, p63, (1995).
- [69] Alcover Neto, A.; Neumann, R.; dos Santos, R.L.C.; Zotin, F.M.Z.; Bortolon, G.; Fontes, S. e Appel, L.G., Anais do 9° Congresso Brasileiro de Catálise, vol. 2, p. 464, Águas de Lindóia - SP (1997).
- [70] Sims, G.S., SAE Technical Paper Series, 912369 (1991).
- [71] Smedler, G.; Lundgren, S.; Romare, A.; Wirmark, G.; Jobson, E.; SAE Technical Paper Series, 910173.(1991)