



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“Influencia del contenido de Ag en
catalizadores soportados en SiO₂ utilizados
en la eliminación de material particulado”**

TESIS PROFESIONAL

Para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería Ambiental

Presenta:

Dolores Josefina de la Peña Sotelo

Director de Tesis:

Dra. Esmeralda Vidal Robles

Puebla, Pue.

Diciembre 2015

Índice General

Índice.....	I
Índice de figuras.....	IV
Índice de tablas.....	IX
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
OBJETIVOS.....	5
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES.....	6
1.1 Características del material particulado (MP) diesel.....	7
1.2 Origen del MP diesel.....	9
1.3 Mecanismo de formación del MP diesel.....	10
1.3.1 Distribución del tamaño de partícula del MP diesel.....	11
1.4 Efectos a la salud por emisiones de gases de combustión.....	14
1.6 Estudios para la eliminación del MP	14
1.6.1 Catalizadores de Platino	19
1.6.2 Catalizadores de otros metales nobles y catalizadores de plata	22
1.6.3 Catalizadores a base de perovskitas.....	24
1.6.4 Catalizadores-Espinelas.....	25
1.6.5 Catalizadores a base de óxido de cerio.....	26
1.6.6. Metales Clorados	28
1.6.7. Sales Fundidas.....	29

1.6.8. Catalizadores de metales alcalinos.....	30
Referencias.....	34
Capítulo II METODOLOGIA.....	47
2.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	48
2.2 Análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS).....	50
2.3 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX).....	51
2.4 Análisis por espectroscopía Infrarroja.....	53
2.5 Análisis por espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS).....	55
2.6 Cromatografía de gases	56
2.7 Construcción de un micro reactor de combustión y generación de emisiones de gases y material particulado.....	57
2.8 Caracterización de los catalizadores por su actividad.....	58
2.8.1 Experimentos de oxidación térmica programada (OTP).....	58
2.8.2 Análisis de las emisiones generadas durante la oxidación del MP diesel.....	60
2.9 Preparación de los catalizadores	60
A) Catalizador 3%Ag/SiO ₂ reducido.....	61
REFERENCIAS.....	63
RESULTADOS Y DISCUSION Capítulo III	64
3.1. Caracterización del diesel	65
3.2 Caracterización de los catalizadores por sus propiedades físicas.....	67

3.2.1	Caracterización de los catalizadores por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	67
a)	Catalizadores 3%Ag/SiO ₂	68
3.3.	Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia Dispersiva de Rayos X.....	70
3.4.	Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia de Difracción de Rayos X.....	73
3.4.1	SiO ₂	73
3.4.2 a)	Catalizadores 3%Ag/SiO ₂	73
3.4.2 b)	Catalizadores 1%Ag/SiO ₂	74
3.5.	Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....	76
3.6.	Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	77
3.7.	Caracterización de los catalizadores por su actividad catalítica en la oxidación del MP diesel.	80
3.7.1	Catalizador SiO ₂	80
3.7.2	Catalizador 3%Ag/SiO ₂	80
3.7.3	Catalizador 1%Ag/SiO ₂	81
	CONCLUSIONES.....	84

Índice de figuras

Figura 1.1. Esquema de composición de material particulado diesel.....	8
Figura 1.2.1. Representación esquemática del material particulado diesel (MP) formado durante la combustión de las gotas de combustible atomizadas.....	9
Figura 1.2.2. Micrografía de partículas de hollín diesel, donde se muestran partículas que consisten en grupos de esférulas.....	10
Figura 1.3.1. Mecanismo de la formación del material particulado.....	11
Figura 1.3.1.1. muestra una distribución típica del tamaño de partículas en el escape de motor.	12
Figura 1.3.1.2. proporciona la estructura esquemática de la partícula diesel (Barry A. A. L., , 2001).....	12
Figura 1.5. Evolución de los requerimientos de la normatividad EURO desde 1993 a la fecha.....	14
Figura 1.6.1. Micrografia de partículas de hollín.....	15
Figura 1.6.2 Monolito cerámico para la eliminación del material particulado diesel.....	15
Figura 1.6.3. Filtro para material particulado (FMP) diesel comercial.....	16
Figura 1.6.2.1. Estado natural de la mordenita (zeolita).....	23
Figura 1.6.3.1. Estado natural de la Perovskita.....	24
Figura 1.6.4.1. Espinela Azul y roja.....	25
Figura 1.6.5.1. Óxido de Cerio.....	27
Figura 1.6.7..1 Sales Fundidas.....	29

Figura 1.6.7.2. Espuma Cerámica.....	30
Figura 2.1 1. Micrografía de partículas de Sílice.....	48
Figura 2.1.2. Microscopio electrónico de Barrido.....	49
Figura 2.1.3. Equipo Denton Vacuum-Desk	49
Figura 2.1.4. Portamuestras.....	49
Figura 2.2.1 Equipo SEM JEOL JSM-6610 LV equipado con una sonda de Rayos X marca Oxford para determinación de EDS.....	50
Figura 2.2.2 Análisis EDS para sílice.....	51
Figura 2.3.1 Preparación de la muestra	52
Figura 2.3.2 Colocación de la muestra.....	52
Figura 2.3.3 Equipo de Difracción de Rayos X.....	52
Figura 2.3.4 Difractograma del catalizador 3%Ag/SiO ₂	52
Figura 2.4.1 Espectrofotómetro FTIR BrukerVertex 70.....	54
Figura 2.4.2 Celda de gases.....	54
Figura 2.4.3. Análisis del Software GRAMS para la determinación cualitativa y cuantitativa de los compuestos presentes en las emisiones diesel.....	55
Figura 2.5.1. Preparación de la muestra.....	56
Figura 2.5.2. Espectrofotómetro UV-vis modelo 2450 Shimadzu.....	56
Figura 2.6.1. Cromatógrafo de Gases.....	57
Figura 2.7.1. Diagrama esquemático del sistema usado para monitoreo del proceso de combustión. 1: Tanque de Aire; 2: Quemador de diesel; 3: Reactor; 4: Controlador de temperatura; 5: Equipo de caracterización.....	57

Figura 2.7.2. Sistema de reacción.....	58
Figura 2.7.3 Reactor tubular de cuarzo.....	58
Figura 2.8.1.1 Muestra el perfil de temperatura- tiempo a través de un ciclo.....	59
Figura 2.8.1.2. Evolución de las moléculas de CO ₂ en función de la temperatura durante la oxidación del MP diesel.....	60
Figura 3.2.1 Micrografía de SiO ₂ antes de los ciclos de oxidación del MP diesel.....	61
Figura 3.2.2. Micrografía de SiO ₂ después de los ciclos de oxidación del MP diesel.....	62
Figura. 3.2.3. Micrografías del catalizador 1% Ag/SiO ₂ antes de los ciclos de oxidación del MP diesel.....	62
Figura. 3.2.4. Micrografías del catalizador 3% Ag/SiO ₂ antes de los ciclos de oxidación del MP diesel.....	63
Figura. 3.2.5. Micrografías del catalizador 1% Ag /SiO ₂ después de ciclos de oxidación del MP diesel.....	63
Figura. 3.2.6. Micrografías del catalizador 3% Ag /SiO ₂ después de ciclos de oxidación del MP diesel.....	64
Figura. 3.1. Composición del diesel mexicano.....	65
Figura 3.2.1. Micrografía de SiO ₂ antes de los ciclos de oxidación del MP diesel.....	67
Figura 3.2.2.. Micrografía de SiO ₂ después de los ciclos de oxidación del MP diesel.....	68
Figura. 3.2.3 Micrografías del catalizador 1% Ag/SiO ₂ antes de los ciclos de oxidación del MP diesel.....	68
Figura. 3.2.4. Micrografías del catalizador 3% Ag/SiO ₂ antes de los ciclos de oxidación del MP diesel.....	69
Figura. 3.2.5 Micrografías del catalizador 1% Ag /SiO ₂ después de ciclos de oxidación del MP diesel.....	69

Figura. 3.2.6 Micrografías del catalizador 3% Ag /SiO ₂ después de ciclos de oxidación del MP diesel.....	70
Fig. 3.3.1. a) 1% Ag/SiO ₂	71
Fig. 3.3.1 b) 3% Ag/SiO ₂	72
Figura 3.4.1. Espectro de difracción de rayos X (DRX) de SiO ₂	73
Figura 3.4.2 a) Espectro de difracción de rayos X (DRX) del catalizador 3%Ag/SiO ₂	74
Figura 3.4.3 b) Espectro de difracción de rayos X (DRX) del catalizador 1%Ag/SiO ₂	74
Figura 3.5.1 Espectros de absorción UV-vis de la muestras: a) 3%Ag/SiO ₂ fresco; b) 3%Ag/SiO ₂ después de los ciclos de oxidación.....	75
Figura 3.5.2 Espectros de absorción UV-vis de la muestras: a) 1%Ag/SiO ₂ fresco; b) 1%Ag/SiO ₂ después de los ciclos de oxidación.....	76
Figura 3.6.1 a) Espectros de absorción FTIR reportados en la base de datos del software Grams QUASOFT para CO ₂	77
Figura 3.6.1 b) Espectros de absorción FTIR reportados en la base de datos del software Grams QUASOFT para Agua.....	78
3.6.2 Espectro FTIR del catalizador a) 3%Ag/SiO ₂ reducido fresco y b) 3%Ag/SiO ₂ después de los ciclos de oxidación.....	79
Figura 3.6.3. Espectro FTIR del catalizador a) 1% Ag/SiO ₂ fresco y b) 1% Ag/SiO ₂ después de los ciclos de oxidación.....	79
Figura 3.7. 1 La evolución de CO ₂ /g cat, como una función de la temperatura de oxidación, sobre SiO ₂	80
Figura 3.7.2 . La evolución de CO ₂ /g cat, en función de la temperatura.....	80
Figura 3.7.3 . La evolución de CO ₂ /g cat, en función de la temperatura de oxidación, en el catalizador 1%Ag/SiO ₂	81

Índice de tablas

Tabla 1. Composición del gas de escape diesel trabajando con un combustible comercial a una temperatura media de 550°C.....	8
Tabla 3.1. composición reportada del combustible diesel.....	65
Tabla 3.3. Análisis elemental soporte y catalizadores.....	70

RESUMEN

En la actualidad, la contaminación ambiental, es un problema mundial, la calidad del aire que respiramos es cada día más baja, ésta contaminación es generada en gran medida por fuentes fijas y fuentes móviles: las fábricas, industrias y vehículos, principalmente los vehículos que funcionan con diesel. Los motores diesel emiten grandes cantidades de material particulado (MP) principalmente hollín, lo cual es un problema importante en la salud humana. Para contribuir a la protección del medio ambiente de las emisiones de motores diesel se han desarrollado catalizadores para la oxidación del MP. Las investigaciones en todo el mundo van en aumento debido a que los estándares permitidos de emisiones contaminantes son cada vez más severos en Estados Unidos, Japón y en la Unión Europea. En esta investigación se estudiaron catalizadores de Ag soportados en SiO_2 con el fin de encontrar una relación entre el contenido del metal y la actividad catalítica para la eliminación del MP que emite la combustión del diesel. Este fue generado por la combustión de diesel puro y oxidado por los catalizadores producidos en aire en un reactor de flujo tubular entre 25°C y 600°C . Los catalizadores fueron caracterizados por sus espectros DRX, UV-Vis y FTIR. La oxidación del MP fue fuertemente mejorada por la presencia de plata metálica en el catalizador Ag/ SiO_2 .

Los comportamientos de los catalizadores son explicados en función del potencial de ionización de los metales Ag el cual determina la probabilidad de activación de las moléculas de oxígeno para formar el ion superóxido (O_2^-), cuya concentración determina a su vez, la velocidad de la oxidación del MP.

Los resultados presentados en esta tesis demostraron que el catalizador 3%Ag/ SiO_2 , es más activo que el catalizador 1% Ag/ SiO_2 para la eliminación del material particulado diesel y puede ser considerado como parte de un sistema catalítico de poscombustión.



INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El aire es uno de los factores determinantes de la vida en nuestro planeta. Todos dependemos del equilibrio en la composición del aire y nuestro desarrollo evolutivo, social y económico, depende de su calidad.

En el inicio del siglo XXI, ante la clara amenaza del calentamiento global, debido a la emisión de gases de la quema de combustibles fósiles y a la tala de bosques y selvas, los países tanto desarrollados como en desarrollo están estableciendo reglamentaciones ambientales cada vez más estrictas que deben ser aplicadas a las principales fuentes contaminantes: los vehículos y las fábricas. Las emisiones que emanan de los escapes de gas de los vehículos provistos de motores de combustión interna son: compuestos orgánicos volátiles, óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, hollín o material particulado y otros.

Los vehículos que funcionan con diesel son de los mayores contribuyentes al aumento de emisiones contaminantes, su producción y uso aumenta sin cesar debido a las necesidades del mercado, esto debido a su gran eficiencia de combustión, confiabilidad y adaptabilidad. Sin embargo durante la combustión del diesel se forman compuestos orgánicos volátiles, óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, hollín o MP y otros.

El efecto del MP diesel en la salud es muy adverso. Una fracción de estas partículas (las llamadas PM_{10} , de tamaño menor a $10 \mu m$) pueden penetrar en el tracto respiratorio y depositarse en los pulmones, incrementando el riesgo de cáncer, asma y bronquitis, y los óxidos de Nitrógeno (NO_x) son causantes de la formación de lluvias ácidas y nieblas tóxicas provocando un desequilibrio ecológico global.

Los niveles exigidos por las legislaciones internacionales de MP y de NO_x son difíciles de alcanzar únicamente se lograría con el mejoramiento de la cámara de combustión del motor y del diseño de inyección. Se acepta que se puede lograr una combustión limpia del diesel solo si el desarrollo del motor está relacionado con la reformulación del combustible diesel.

Ahora bien, los vehículos usados sólo podrán cumplir con las exigencias establecidas mediante un sistema catalítico el cual todavía no ha sido reportado.

Por esta razón es necesario un sistema catalítico que logre que las sustancias contaminantes puedan ser eliminadas, removidas, atrapadas, transformadas y evitadas por materiales catalíticos.

Estos materiales catalíticos deberán oxidar los subproductos de la combustión incompleta de diesel a bajas temperaturas, además de ser resistentes a la desactivación por depósitos de residuos hidrocarbonados, así como presentar alta estabilidad térmica.

Los catalizadores más utilizados para este fin tienen como metales activos a Pt, Pd, y Rh, los cuales son excesivamente caros, la actividad de estos metales no es óptima y su estabilidad tiene tiempos limitados. Por esta razón es necesario investigar el comportamiento de catalizadores conteniendo metales más económicos para la oxidación del MP diesel, los cuales podrían mostrar actividades y estabilidades mejores, costos de producción menores y una posible aplicación industrial.

En esta investigación se realizó un estudio de la actividad catalítica en la combustión del MP diesel de catalizadores de Ag depositados en sílice (SiO_2) y sometidos a tratamientos térmicos de calcinación y reducción antes de ser estudiados en las reacciones de poscombustión.

OBJETIVOS

Objetivo general

Contribuir a la disminución de la contaminación atmosférica por medio de la utilización de sistemas catalíticos que tengan como metal activo Ag.

Objetivos Particulares

- Poner en funcionamiento un sistema de análisis FTIR y de cromatografía de gases para el estudio de la combustión y poscombustión de diesel .
- Caracterizar los catalizadores por medio de la espectroscopia UV-Vis para determinar el estado electrónico de Ag antes y después de ciclos de oxidación del MP diesel.
- Evaluar las propiedades físicas y químicas de los catalizadores por medio de Difracción de Rayos X (DRX), EDS, SEM para determinar la presencia de los metales, morfología, analisis elemental antes y después de ciclos de oxidación del MP diesel.

CAPÍTULO I ANTECEDENTES



ANTECEDENTES

1.1. Características del material particulado (MP) diesel

Los vehículos 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 gasolina. 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 óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos no quemados (HC), también la emisión de dióxido de carbono (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 para mejorar el diseño del inyector de combustible. Sin embargo, esto no ha sido suficiente para reducir la emisión del MP a valores menores a los límites de las normas actuales, por lo cual los tratamientos de post-combustión son necesarios (Farrauto et al., 1996).

Las partículas y los óxidos de nitrógeno son los principales contaminantes presentes en las emisiones de motores diesel. El MP están compuesto por sustancias carbonosas ("drysoot"), 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 MP total, conteniendo 20% de combustible y 35% de lubricante.

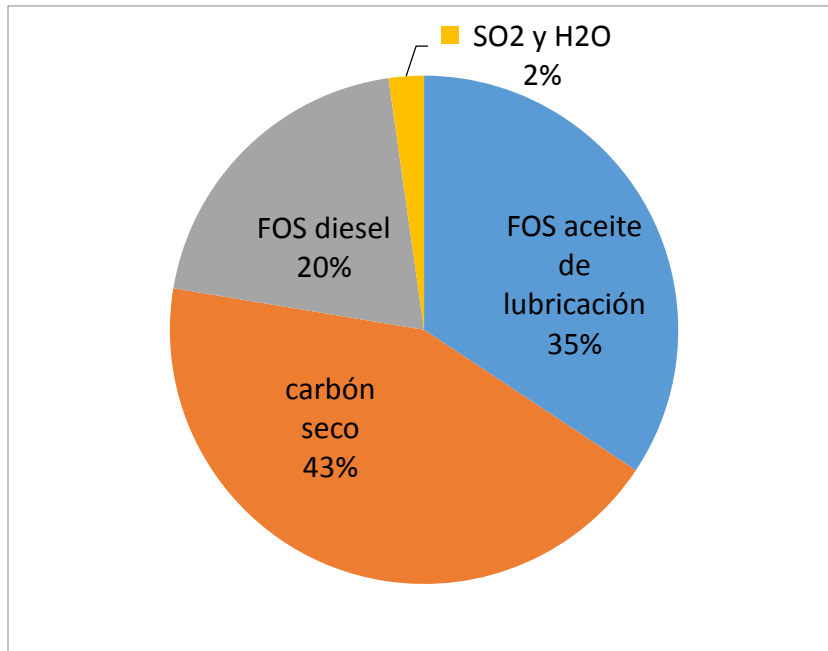


Figura 1.1. Esquema de composición de MP diesel.

Este MP se genera con otros contaminantes: el CO, los NO_x, y algunos HC (Miguel de Castro Jiménez, 1987). La composición típica del gas de escape de un camión diesel se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición del gas de escape diesel trabajando con un combustible comercial a una temperatura media de 550°C.

Compuesto	Concentración
Hidrocarburos	30-80 ppm
CO	200-1500 ppm
NO	300-1650 ppm
NO ₂	0 ppm
O ₂	5-18%
H ₂ O	>2%
CO ₂	>2%

1.2. 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 (NO_x) formados durante la combustión a alta temperatura en el cilindro. (D.S. Su et al., 2004)

La Figura 1.2.1. Ilustra la formación y la naturaleza del MP diesel y en la figura 1.2.2. Se muestra una micrografía donde se observa el tamaño y forma de las partículas MP.

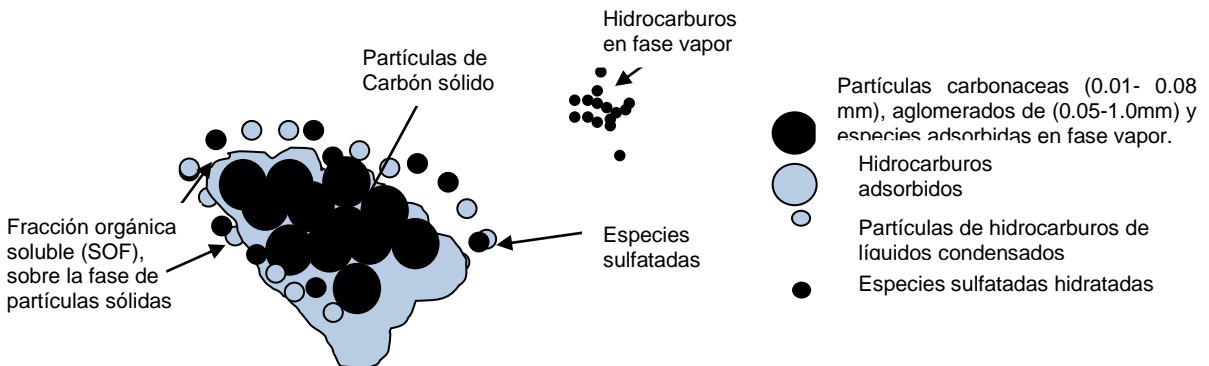


Figura 1.2.1. Representación esquemática del MP diesel formado durante la combustión de las gotas de combustible atomizadas.

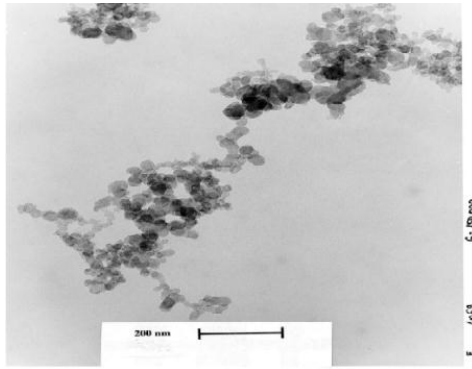


Figura 1.2.2. Micrografía de partículas de hollín diesel, donde se muestran partículas que consisten en grupos de esférulas.

1.3. Mecanismo de formación del MP diesel

Durante la combustión en el cilindro del motor, las gotas dispersas del diesel no se mezclan completamente a nivel molecular con el oxígeno, lo que resulta en una combustión incompleta. El mecanismo de las reacciones es extremadamente complejo y diversas etapas elementales 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
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.

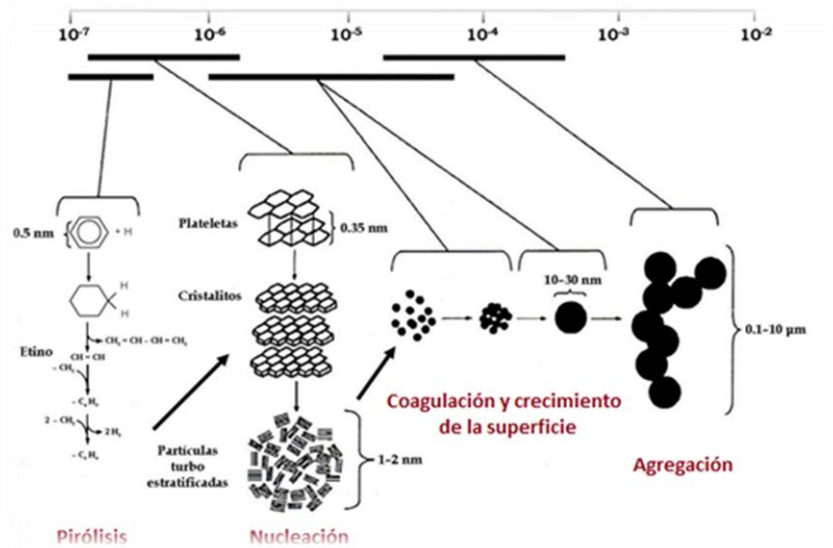


Figura 1.3.1. Mecanismo de la formación del MP.

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.

1.3.1. Distribución del tamaño de partícula del MP diesel.

La composición del MP 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 MP 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 MP. 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.

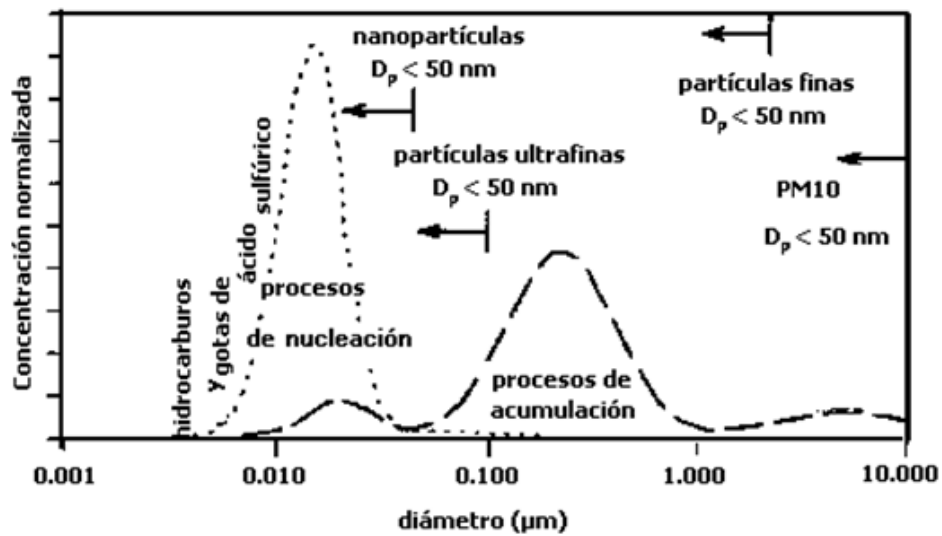
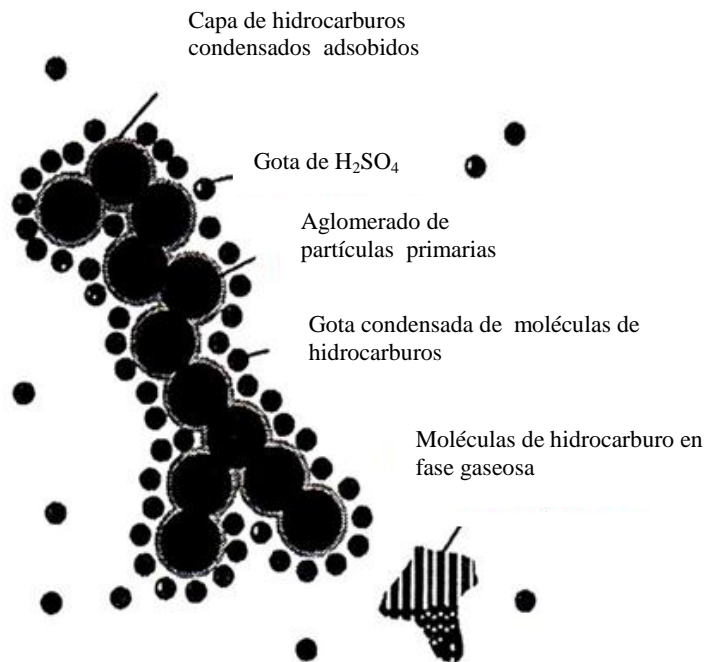


Figura 1.3.1.1. muestra una distribución típica del tamaño de partículas en el escape de motor.

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 1.3.1.2. Proporciona la estructura esquemática de la partícula diesel (Barry A. A. L., , 2001)

1.4. 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-diversidad (Lodge, J., 1996).

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 MP 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.

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.

1.5. Normatividad Ambiental

Desde el 1º de septiembre de 2014, en la Unión Europea los vehículos nuevos funcionando con diesel deben cumplir con la normatividad EURO 6, la cual demanda que las emisiones de MP del motor contengan menos de 60 mg por km. Esto significa una disminución del 97% de las emisiones de MP demandadas en 1992. En la Figura 1 se puede observar la evolución de los requerimientos de la normatividad EURO desde 1993. En esta figura se observa la fuerte disminución de las emisiones requerida a través del tiempo. Para cumplir con esta normatividad, los constructores de vehículos diesel han realizado grandes esfuerzos para que los motores no generen MP diesel, al menos en los primeros 100,000 km de rodaje.[https://es.wikipedia.org/wiki/Normativa_europea_sobre_emisiones] Ahora bien, los vehículos usados sólo podrán cumplir con las exigencias establecidas mediante un sistema catalítico el cual todavía no ha sido reportado.

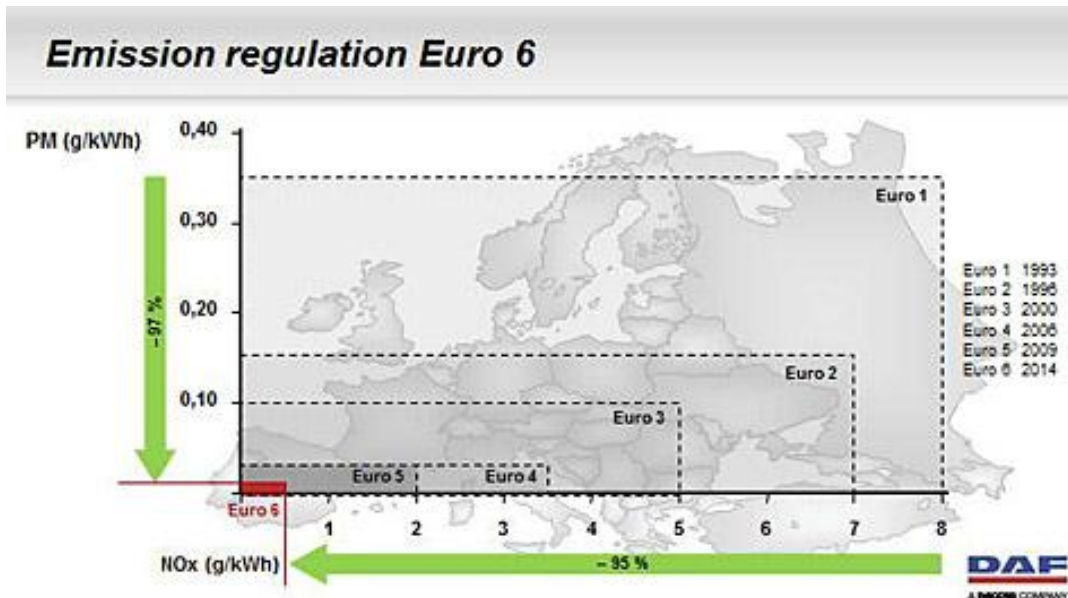


Figura 1.5. Evolución de los requerimientos de la normatividad EURO desde 1993 a la fecha.

1.6. Estudios para la eliminación del MP

El MP (partículas de hollín) es emitido por los motores diesel junto con los óxidos de nitrógeno (NO_x), el monóxido de carbono (CO), y los hidrocarburos no quemados (HC), en el gas de escape con altas concentraciones de oxígeno (O_2), dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) a temperaturas típicas menores a 500 °C. Bajo estas condiciones, la oxidación de CO e HC puede ser fácilmente realizada con un catalizador de oxidación de MP diesel

(DOC). Sin embargo, el abatimiento de las emisiones de NO_x y MP requiere estrategias muy complejas.



Figura 1.6.1. Micrografía de partículas de Hollín.

Los filtros de partículas diesel (DPF) son usados para remover las partículas de hollín de la corriente de salida del gas de escape (Neeft et al., 1996^a; van Setten et al., 2001^a; Maricq, 2007; Twigg, 2007).

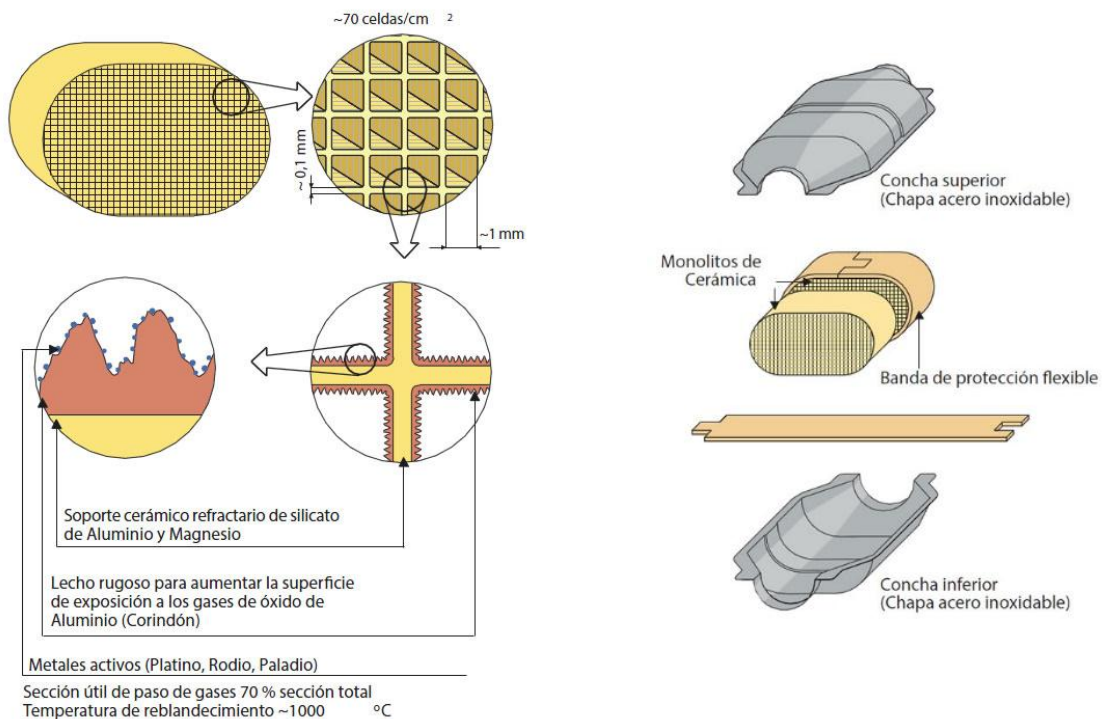


Figura 1.6.2. Monolito cerámico para la eliminación del MP diesel.

Estos filtros consisten usualmente de monolitos de flujo sólidos, en forma de estructuras de panal de abeja con 50% de canales conectados en el lado de entrada de gas de escape

y los canales restantes conectados para la salida de los gases. La corriente de gas entra por del filtro a través de los canales abiertos y es forzada a pasar a través de las paredes porosas donde las partículas de hollín se retienen. Los filtros DPF pueden ser regenerados por la combustión del MP, para evitar la caída de presión en el gas de escape. Diversas tecnologías, disponibles comercialmente, han sido diseñadas para este propósito (Fino & Specchia, 2008).

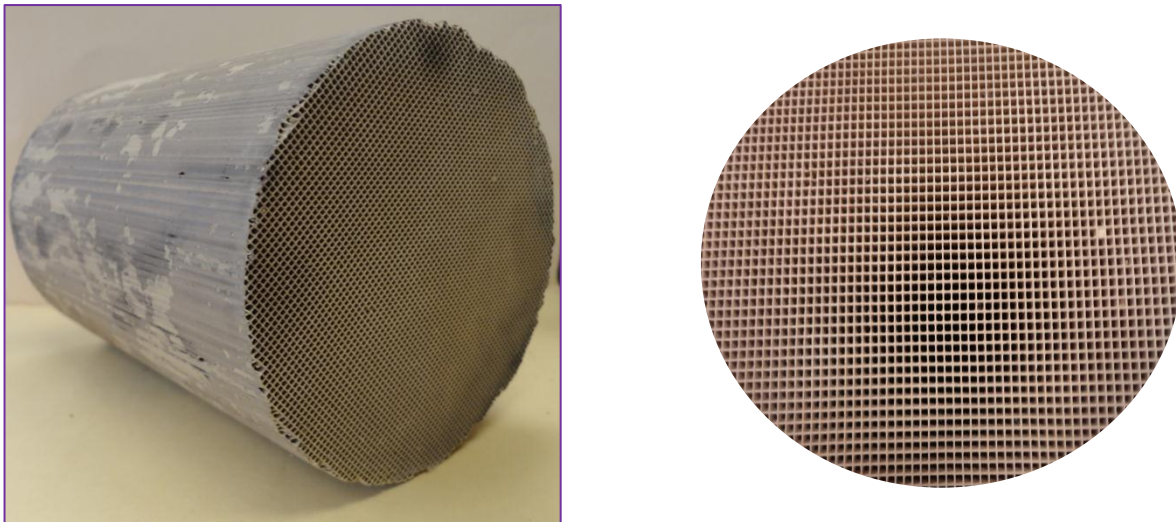


Figura 1.6.3 Filtro para MP diesel comercial

Un sistema que consiste en el uso de aditivos conteniendo sales metálicas (PSA), activas catalíticamente y combustible los cuales generan MP con metales activos incrustados en la estructura de la partícula. Un DPF es usado para retener el MP conteniendo el metal activo. Una vez que el MP es retenido, procede a su regeneración, para lo cual, se inyecta combustible extra para su combustión. La combustión genera suficiente calor para iniciar el proceso de oxidación catalizada por el metal activo contenido en el MP.

El sistema llamada trampa de regeneración continua (CRT) propuesto por la empresa Johnson Matthey, consiste en un filtro DPF que se coloca a la salida del escape de gases del motor. Esta trampa contiene platino (Pt), el cual funciona para acelerar la oxidación de CO y de los HC contenidos en el flujo de emisión. Este sistema también oxida el NO a NO₂.

El NO_2 es mejor oxidante que el NO y el O_2 , iniciando rápidamente la ignición del MP retenido en el filtro.

Otras estrategias de regeneración del filtro están siendo desarrolladas actualmente, tales el sistema DPNR (reducción de óxidos de nitrógeno por el MP), propuesto por Toyota Motors, en el cual el sistema de CRT se está modificando para llevar a cabo la remoción simultánea de los NO_x y del MP.

Desde los años 1980s, esfuerzos intensivos en investigación han sido aplicados para diseñar y mejorar catalizadores de combustión de MP, la revisión actual de artículos busca compilar y discutir la información más relevante disponible en las diferentes fases activas que han sido estudiadas para la combustión catalítica del MP.

La comparación de los resultados obtenidos para la combustión catalítica del MP, en diferentes laboratorios, no es fácil debido a las condiciones particulares en las que se llevan a cabo las reacciones de oxidación:

- i) El MP generado por un motor real es un material muy complejo, por lo tanto, no es adecuado para caracterizar al catalizador. Existen diferencias importantes de la composición del MP, que dependen de la cantidad de hidrocarburos adsorbidos y del grado de grafitización de las partículas formadas. Un modelo comercial de “negro de carbono” negro se utiliza, para estudios de laboratorio. El comportamiento de un catalizador particular depende del modelo de material de carbón usado para llevar a cabo las pruebas. El modelo de negro de carbono típicamente contiene cantidades muy bajas de hidrocarburos adsorbidos y de compuestos metálicos.
- ii) El contacto hollín–catalizador afecta significativamente los resultados de la combustión catalítica, y no es siempre fácil de asegurar que el contacto en experimentos realizados en diferentes laboratorios sea igual. Generalmente se acepta que el “contacto débil” de mezclas de MP y catalizadores en polvo (hollín y catalizadores mezclados con una espátula, por ejemplo) es más conveniente para llevar a cabo experimentos en laboratorio, que el “contacto

fuerte” en el cual se mezcla el hollín y los catalizadores con mortero, (por ejemplo). Esto es debido a que se piensa que las mezclas obtenidas con contacto débil, están cerca de las condiciones reales en un DPF (van Setten et al.,2000).

- iii) Las propiedades del MP dependen del tiempo de duración de la combustión (contenido en oxígeno, tamaño y forma de las partículas, estructura gráfica, área superficial, etc.). Por esta razón, los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación del MP catalizador (velocidades de reacción, energías de activación, factores pre-exponencial) también cambian con el tiempo. Estos parámetros solo son válidos para condiciones de combustión de MP muy específicas.

Adicionalmente, la velocidad de reacción también depende de otras variables, tales como, la temperatura para reacciones isotérmicas y la rampa de velocidad de calentamiento experimental, la naturaleza y presión parcial de los gases en la corriente, la relación de velocidad espacial / tiempo de residencia de los gases en el lecho sólido, la relación hollín/catalizador, etc. Para restringir la información contenida en la literatura a resultados relevantes, solo se considera la información obtenida de las pruebas catalíticas realizadas en “contacto suelto” con hollín.

Muchos catalizadores han sido reportados como activos en la combustión del MP, incluyendo compuestos de metales nobles (principalmente Pt), metales alcalinos y metales alcalino-térreos, metales de transición que pueden lograr ciclos redox como V, Mn, Co, Cu, Fe, etc.) y metales de transición interna. En la sección siguiente, se presenta la información más relevante reportada del comportamiento de los diferentes tipos de catalizadores de combustión de MP. Se resume la información por grupos de catalizadores de acuerdo a su composición o estructura, es decir, catalizadores de Pt, metales nobles y catalizadores de plata, perovskitas, espinelas, catalizadores de cerio, de metales clorados, de sales fundidas y de metales alcalinos.

1.6.1. Catalizadores de Platino

El platino es usado comúnmente en sistemas catalíticos comerciales para abatir el MP. El llamado sistema CRT (Trampa de Regeneración Continua), el cual está en uso en los vehículos diesel de uso pesado tales como camiones, autobuses, utiliza un catalizador de oxidación diesel (DOC) que contiene Pt. Este sistema se coloca antes de un filtro DPF para controlar las emisiones de HC y CO, también oxida el NO a NO₂ a bajas temperaturas de combustión de hollín, bajo condiciones de manejo aplicable (Twigg, 2006, 2007).

La función de Platino es de llevar a cabo la combustión de MP con O₂ (Neri et al., 1997) y la oxidación catalítica de NO a NO₂ (Setiabudi et al., 2002). También ha sido reportado (Jeguirim et al., 2007) que Pt también tiene un efecto catalítico en la reacción de oxidación-reducción de carbón-NO₂-O₂. Ha sido propuesto un mecanismo global que involucra la formación del oxígeno atómico sobre sitios de Platino seguido por su transferencia a la superficie de carbón. Esto ha sugerido que catalizadores de Platino incrementan la concentración superficial de complejos carbono-oxígeno, los cuales entonces reaccionan con NO₂ conduciendo a un mayor consumo de carbón contenido en el MP.

El efecto de los precursores de platino soportados en óxidos, en la combustión catalítica del MP fue estudiado usando una simulación de un gas de escape conteniendo: N₂, O₂, H₂O, NO y SO₂ (Oi-Uchisawa et al., 1998). Los precursores de platino fueron Pt(NH₃)₄(OH)₂, H₂PtCl₆·6H₂O, Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, y Pt(NH₃)₄Cl₂; los soportes probados fueron SiO₂, Al₂O₃, y ZrO₂. Se demuestra que los catalizadores Pt/SiO₂ preparados a partir de Pt(NH₃)₄(OH)₂ muestran la mejor actividad en la oxidación de carbón.

Se observó que la dispersión de platino no explica el comportamiento catalítico. La actividad en la combustión catalítica fue solo referida a la oxidación de NO a NO₂. En un estudio posterior (Oi-Uchisawa et al., 2000) se reporta el efecto de materiales de soporte para catalizadores de platino en la oxidación de negro de carbono. Se evaluó la actividad de platino soportado en diversos óxidos metálicos (Ta₂O₅, Nb₂O₅, WO₃, SnO₂, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, y ZrO₂). Los catalizadores Pt/Ta₂O₅ mostraron la más alta actividad en un modelo

de gas de escape diesel conteniendo O_2 , H_2O , NO , y SO_2 en N_2 . Los catalizadores de platino soportado en otros óxidos de metales como, Nb_2O_5 , WO_3 , SnO_2 , y SiO_2 mostraron también actividades muy altas. La alta actividad mostrada por estos catalizadores se atribuyó a su ausencia de basicidad y poca afinidad hacia el óxido de azufre (SO_3), lo cual reduce el efecto de envenamiento del platino soportado. El catalizador (Oi-Uchisawa et al., 2003), $Pt/(TiO_2+SiO_2)$ mostró la mayor actividad cuando la relación molar de $TiO_2/(TiO_2+SiO_2)$ está en el intervalo de 0.4 a 0.7. Esta mejoría fue atribuida a su resistencia a la desactivación por azufre.

Se ha reportado también el efecto sinérgico entre platino y algunos otros componentes activos. Una serie de catalizadores de sílice soportada en MoO_3 , V_2O_5 , y /o catalizadores de platino fue investigada, concluyendo que los catalizadores con platino y óxidos de metales fueron más activos que los catalizadores con un solo componente. Un mecanismo de reacción sinérgica fue propuesto para explicar el efecto combinado de platino con los óxidos, en el cual, platino cataliza la oxidación de NO por O_2 a NO_2 , mientras MoO_3 y V_2O_5 catalizan la oxidación de carbón con NO_2 . Jelles et al. (1999a) también reportan un efecto sinérgico entre platino, usado como un catalizador de post-combustión, y cerio introducido (con un aditivo en el combustible) en la estructura del MP. La alta velocidad de combustión del MP fue explicada por un ciclo compuesto por dos reacciones, en la cual, el platino oxida NO a NO_2 , el cual subsecuentemente oxida al MP usando cerio como catalizador.

Recientemente, catalizadores de platino soportado han sido sintetizados en $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ por la técnica de Ordenamiento de Macroporos Tridimensionales (3DOM), (Wei et al., 2013). Se asegura que la estructura 3DOM mejora el contacto efectivo entre el catalizador y el MP. Aunado a este, el efecto sinérgico entre el metal soportado (Pt) en Cerio incrementa la cantidad de especies de oxígeno activas hacia el MP.

El catalizador $Pt/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 3DOM muestra una alta actividad catalítica y estabilidad térmica para la combustión hollín.

El efecto sinérgico entre platino y magnesio ha sido también reportado (Liu et al., 2012) para mejorar la actividad de oxidación del NO y la capacidad de almacenamiento de NO_x

del catalizador Pt–Mg/Al₂O₃. El NO₂ es producido en el intervalo de temperaturas de oxidación de MP más fuertemente sobre Pt–Mg/Al₂O₃ que sobre un catalizador Pt/Al₂O₃ sin Mg, con un tamaño de partícula de Pt similar.

Actualmente se están desarrollando los llamados catalizadores de Reducción Selectiva de los NO_x, (NSR) los cuales son capaces del almacenamiento y posterior reducción de los NO_x(Castoldi et al., 2006; Krishna & Makkee, 2006; Kustov et al., 2009; Matarrese et al., 2009; Pieta et al., 2010; Klein et al., 2012). Estos catalizadores contienen una composición de platino con óxidos de metales básicos /carbonatos (metales alcalinos o alcalino-terreos, óxidos de metales/carbonatos) y operan en ciclos de riqueza y pobreza de O₂. En estos catalizadores, los NO_x son quimisorbidos sobre los componentes básicos durante los ciclos de riqueza de O₂ y reducido durante los periodos de pobreza por inyección extra de diesel.

El potencial de utilización de un catalizador NSR compuesto por Pt–Ba/Al₂O₃ para la remoción simultanea de MP y NO_x fue investigada y comparada con Pt/Al₂O₃(Castoldi et al., 2006). Se encontró que el catalizador pudo remover el MP y los NO_x simultáneamente, mientras que el catalizador Pt/Al₂O₃ mostró actividad en oxidación efectiva pero fue incapaz de remover significativamente el NO_x de la fase gas. Estos autores observan que la presencia de MP no afecta significativamente la reducción sobre el catalizador(Castoldi et al., 2006). Por otro lado, Klein et al. (2012) también estudiaron el efecto de hollín en el funcionamiento del catalizador NSR compuesto por Pt–Ba/Al₂O₃ y reportaron que la presencia de hollín en el lecho catalítico conduce a un decremento en la capacidad de almacenamiento de NO_x del catalizador. Se propone un mecanismo de reacción directa entre las partículas de carbón y sitios de almacenamiento de NO_x para formar especies carbonatadas adsorbidas. Se mostró que la presencia de platino limita el contacto carbón-catalizador. La causa clave parece ser la proximidad entre los sitios almacenados, los sitios de platino y su contacto con carbón. Durante el proceso de la oxidación de carbón, el Ba sufre una sinterización. Estas modificaciones estructurales que ocurren durante la reacción, reducen la proximidad entre el platino y los sitios adsorbidos (Ba y/o Al) resultando en un decremento en la capacidad de almacenamiento de NO_x.

(Klein et al., 2013). Se han estudiado también la actividad de oxidación del MP y la desactivación del catalizador NSR conteniendo Pt, K, y Ba soportados en Al_2O_3 (Krishna & Makkee, 2006).

El catalizador NSR fue activo en la aceleración de la combustión del MP. Las reacciones que fueron principalmente responsables de tal actividad fueron la oxidación de hollín con NO_2 seguido por oxidación del NO reciclado a NO_2 , y la oxidación del MP con O_2 asistido por NO_2 . Solo una parte de este NO_2 almacenado que fue descompuesto a altas temperaturas bajo condiciones de pobreza es útil en la oxidación de hollín. La capacidad de almacenamiento de NO_x de este catalizador disminuye el envejecimiento bajo condiciones oxidantes del MP. El catalizador Pt/K- Al_2O_3 fue más activo, pero menos estable que Pt/Ba- Al_2O_3 debido a que las especies activas responsables del efecto sinérgico en Pt/K- Al_2O_3 son inestables y no pueden ser regeneradas (Krishna & Makkee, 2006). Se ha propuesto también la participación de los nitratos superficiales en la oxidación del catalizador NSR (Matarrese et al., 2013). Se propone que este mecanismo ocurre debido a la movilidad de las especies de NO_x adsorbidas y no a la activación en platino. Este mecanismo de reacción superficial paralelo a la oxidación de hollín en fase gas por NO_2 y O_2 involucra la descomposición del NO_2 almacenado. Los catalizadores conteniendo potasio son más activos que los catalizadores conteniendo Ba debido a la mayor movilidad de las especies adsorbidas en potasio.

1.6.2. Catalizadores de otros metales nobles y catalizadores de plata

Los otros metales nobles, además del Pt han sido poco investigados como catalizadores de combustión del MP. En la literatura se encuentran algunas investigaciones reportadas.

Las zeolitas Na-Y han sido estudiados soportadas en los catalizadores de iridio, paladio, platino y rodio depositados en zeolitas Na-Y han sido estudiadas en la reacción de oxidación de carbón. EN estos estudios, se reporta a rutenio como el metal noble que presenta la mejor actividad para esta (Villani et al., 2006). Sin embargo, se sabe que rutenio (también iridio y osmio) forman óxidos volátiles, por lo que estos metales no pueden ser aplicados en condiciones reales (Gandhi et al., 2003).



Figura 1.6.2.1. Estado natural de la mordenita (zeolita).

Los catalizadores de Au depositado en óxidos de vanadio, han sido estudiados para la combustión de MP, y se ha estudiado profundamente el mecanismo de reacción (Van Craenenbroeck et al., 2002). Las partículas de Au proporcionan sitios muy activos que pueden reaccionar fuertemente con las moléculas de O_2 , el intervalo de temperatura deseada. Se propuso que las partículas de oro promovieron la transferencia de oxígeno desde el catalizador al MP, lo cual incrementa la combustión de las partículas de hollín. Sin embargo, este efecto positivo podría llegar a ser negativo porque el mismo oxígeno con propiedades donantes podría ser responsable de la formación de agrupaciones de polivanadato en lugar de cristalitas de V_2O_5 , lo cual, disminuye la movilidad del catalizador.

El efecto del oro adicionado a la perovskita $LaBO_3$ ($B = Cr, Mn, Fe, y Ni$) fue también estudiado en la combustión simultánea de CO y MP (Russo et al., 2008a). Los resultados mostraron que la presencia de oro produjo un efecto fuerte de sinergia en la oxidación de CO y un efecto débil en la combustión de carbón.

La combustión de MP en el catalizador de plata fue estudiada usando como soportes a Al_2O_3 , CeO_2 , and ZrO_2 (Aneggi et al., 2009). La formación de mezclas Ag/Ag_2O fue observado en todos los soportes y de acuerdo a sus abundancias relativas, depende de la naturaleza del soporte. Cerina mostró estabilizar la plata en su estado oxidado, mientras que la plata metálica fue preferencialmente estabilizada cuando los soportes fueron Al_2O_3 y ZrO_2 . En contraste, la adición de plata a la cerina tuvo solo un pequeño beneficio, porque

este soporte por sí mismo es activo en la oxidación de hollín y la plata forma un óxido a baja actividad. Sin embargo, se reportó recientemente un catalizador muy activo Ag/CeO₂ con una estructura nueva la cual consiste en agregados de partículas de cerina alrededor del núcleo central de plata metálica. (Kayama et al., 2010). La fuerte actividad de este catalizador es atribuida a especies de oxígeno extremadamente oxidantes.

1.6.3 Catalizadores a base de perovskitas

Recientemente, diversos sólidos ordenados tridimensionalmente (3DOM) fueron investigados como catalizadores de combustión del MP, algunos de ellos basados en estructuras de perovskitas. Xu et al. (2010) prepararon LaCo_xFe_{1-x}O₃, Zhang et al. (2010a) prepararon La_{0.9}K_{0.1}CoO₃ and Zheng et al. (2012) prepararon LaMn_{1-x}Fe_xO₃.

Los filtros de MP fueron recubiertos con catalizadores a base de perovskitas y su regeneración fue evaluada. La perovskita PrCrO₃ soportada en cerina fue cargada en una trampa catalítica y se reportan pruebas en un motor diesel (Fino & Specchia, 2004). Estos autores notaron que este sistema mejora el desempeño del catalizador Pt/Al₂O₃.

La perovskita La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ fue usada para la regeneración in-situ del filtro de hollín diesel asistida por microondas (Zhang-Steenwinkel et al., 2005). Esta perovskita tiene propiedades dieléctricas que le permiten como un catalizador de oxidación.



Figura 1.6.3.1 Estado natural de la Perovskita

Un filtro monolítico recubierto con una perovskita La_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ fue regenerado completamente por microondas con casi una selectividad de 100% hacia CO₂. En contraste, el mismo filtro sin ningún recubrimiento fue solo parcialmente regenerado, y

cantidades considerables de CO fueron formadas. El recubrimiento de $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ muestra excelente resistencia al choque térmico y estabilidad termoquímica; en consecuencia, los autores proponen que, una vez que la cavidad de microondas sea diseñada, la regeneración del filtro asistida por microondas será factible.

Por otro lado, la formación de las estructuras de perovskitas no siempre tienen un efecto positivo en la actividad de los óxidos metálicos en la combustión del MP. Algunos ejemplos de desactivación de catalizadores debido a la formación de las estructuras de perovskita han sido reportados. La estabilidad del catalizador el cual mostró ser muy activo en la combustión de MP, fue estudiada y arriba de $830\text{ }^\circ\text{C}$, la desactivación del catalizador debido a la formación de la estructura perovskita BaCeO_3 (Peralta et al., 2006).

1.6.4. Catalizadores-Espinelas

Shagguang y col. (1996) Investigaron la remoción simultánea de NO_x y el MP diesel en presencia de exceso de oxígeno con espinelas de óxidos ternarios AB_2O_4 . El desempeño catalítico fue significativamente dependiente de catión metálico usado, y se encontró que el CuFe_2O_4 fue el mejor catalizador. El desempeño de este catalizador-espinela fue significativamente mejor que la mezcla mecánica de óxidos metálicos. Esta conclusión también se extendió para los sistemas Cu-Cr.



Figura 1.6.4.1 Espinela Azul y roja.

Catalizadores formados por óxidos nanoestructurados tipo espinela (donde A = Co y Mn, y B = Cr y Fe) también mostraron ser efectivos en la remoción simultánea de MP y de los NO_x , (Fino et al., 2006b). Se encontró que CoCr_2O_4 , MnCr_2O_4 y CoFe_2O_4 , presentaron la mayor actividad catalítica para la oxidación del MP. Ahora bien, para la reducción de los NO_x , los mejores catalizadores fueron: CoFe_2O_4 , CoCr_2O_4 y MnCr_2O_4 . El mejor catalizador

para las dos reacciones simultáneas fue: CoCr_2O_4 , el cual promovería la combustión del MP y la reducción de los NO_x , a temperaturas menores de 400°C . La actividad de este catalizador para la combustión catalítica de MP podría ser explicada considerando que el oxígeno se encuentra débilmente quimisorbido, lo cual contribuye activamente a la combustión de MP por spill-over. Un catalizador CoAl_2O_4 espinela también mostró una fuerte actividad para la reacción de combustión de MP de manera similar a la del catalizador de referencia $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Zawadzki et al., 2011).

Esta alta actividad en la combustión del MP de CoAl_2O_4 fue atribuida a su alta capacidad de quimisorción de NO_x , lo cual produjo la rápida oxidación de NO a NO_2 .

La espinela BaAl_2O_4 mostró también ser efectivo en la reacción catalizada entre MP y NO_x bajo condiciones de pobreza de combustible promoviendo simultáneamente la reducción de NO_x a N_2 y la oxidación del MP a CO_2 (Lin et al., 2009). Se propuso que la interacción de nitratos con intermediarios oxigenados en la superficie del MP fuera el paso clave en la oxidación de hollín a NO_x sobre BaAl_2O_4 .

Las espinelas también mostraron promover la actividad de cobre con respecto a otros soportes tales como la alúmina (Zawadzki et al., 2009). Las espinelas conteniendo cobre, con tamaños entre 5 y 12 nm, fueron estudiadas en la oxidación del MP. Se demostró que un catalizador (5% $\text{CuO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$) presentó mayor actividad en la combustión de MP que solo el soporte (ZnAl_2O_4).

1.6.5. Catalizadores a base de óxido de cerio

El óxido de cerio (cerina) fue usado como componente almacenador de oxígeno en los catalizadores de tres vías de vehículos de gasolina bajo condiciones oxidantes / reductoras en los gases de salida del motor. Se demostró que este óxido promueve la oxidación de CO , y aumenta la dispersión de los metales nobles (Kaspar et al., 1999). La cerina en los filtros de partículas diesel (DPF) es también capaz de acelerar la combustión de hollín y los aditivos conteniendo cerina fueron usados para obtener hollín conteniendo cerio para promover la combustión catalítica (Lahaye et al., 1996; Makkee et al., 2002; de Sousa Filho et al., 2009).



Figura 1.6.5.1. Óxido de Cerio

En otras investigaciones, se estudió la función de CeO_2 en la combustión catalizada del MP (Setiabudi et al., 2004). CeO_2 tiene la propiedad de acelerar la velocidad de oxidación del MP debido a su capacidad de almacenamiento de oxígeno. Se propuso que la formación de oxígeno activo fue iniciado por el NO_2 en la fase gas. Un efecto sinérgico se observó como resultado de la descomposición de nitrato superficial generando NO_2 en la fase gas y la desorción de oxígeno activo. Se piensa que el oxígeno almacenado existe en la forma de peróxido superficial o superóxido (Setiabudi et al., 2004). Subsecuentemente, la caracterización por espectroscopia de resonancia electrónica de Spin (ESR) confirmó la formación de ion superóxido (O_2^-) (Machida et al., 2008), y el análisis de espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFTS) confirmó la presencia de peróxido y de superóxidos en la superficie de la cerina durante la combustión catalítica del MP (Gross et al., 2009, 2012). El oxígeno activo es probable que desempeñe un papel en la aceleración de oxidación de hollín y contribuir más que la desorción de NO_2 o NO de la descomposición de nitrato superficial.

En contraste, algunos otros óxidos, tales como ZrO_2 o TiO_2 , por ejemplo, tienen una menor o nula capacidad de transferir oxígeno en la combustión de hollín y sus actividades catalíticas son mucho más bajas que las de cerio (Atribaket al., 2007).

Lahaye et al. (1996) produjo MP por pirolisis y por la pirolisis oxidativa de hidrocarburos dopados con compuestos órgano-metálicos de cerio; ellos observaron que la presencia de

componentes basados en cerina no tuvieron efecto en el rendimiento o morfología del MP pero redujeron significativamente la temperatura de ignición del hollín. También fue reportado que aditivos de cerio no deterioraron los filtros DPF, mientras algunos otros aditivos promovieron su degradación (Montanaro, 1999).

Las interacciones químicas entre sodio (como sulfito), hierro, y cerio (como óxidos), proviniendo de aditivos combustibles, y un filtro cerámico de cordierita fueron estudiadas. La investigación concluyó que la cerina y los óxidos de hierro no reaccionan significativamente con el filtro, mientras que el sodio conduce a una desactivación del catalizador desde bajas temperaturas. Diversos mecanismos de degradación (difusión en estado sólido, difusión en fase líquida, y evaporación - condensación) fueron identificadas como funciones de la temperatura.

Los óxidos de manganeso soportados en cerina- circonia (Sánchez Escribano et al., 2008) y lo óxidos de MnO_x y CeO_2 (Tikhomirov et al., 2006) fueron también estudiados en la oxidación de MP diesel a baja temperatura. La temperatura de ignición del MP en la mezcla de los óxidos de MnO_x-CeO_2 fue significativamente más baja que en los de óxidos individuales. Esta mejor actividad fue atribuida al incremento en la producción de NO_2 . Sin embargo, la adición de SO_2 al gas modelo resultó en la desactivación del catalizador; esto generó la pérdida de actividad de oxidación de los NO_2 . Los sulfatos pudieron haber sido descompuestos por el calentamiento del catalizador bajo condiciones tanto de reducción como de oxidación. Sin embargo, la actividad inicial del catalizador no podría ser restaurada.

Soluciones solidas de $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ con macroporos ordenados tridimensionalmente (3DOM) fueron preparadas y satisfactoriamente probadas en la combustión del MP diesel (Zhang et al., 2010b). Se propuso que la microestructura con poros abiertos interconectados de este novedoso catalizador facilitó el contacto con el hollín y resulto en una mejor y más alta actividad catalítica que los catalizadores equivalentes con macroporos desordenados.

1.6.6. Metales Clorados

Diversos metales clorados fueron investigados en la oxidación catalítica del MP modelo en contacto débil (Mul et al., 1996). $HgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $CoCl_2$, y $NiCl_2$ mostraron una

pequeña actividad. El BiCl_3 y el FeCl_3 hidratados fueron convertidos en flujo de aire a BiOCl y FeOCl , los cuales tienen actividad moderada para la oxidación del hollín. MoCl_5 fue convertido al óxido metálico correspondiente y también mostró una moderada actividad en “contacto débil”. PbCl_2 , CuCl_2 , y CuCl fueron catalizadores muy activos. Sin embargo, la aplicación de metales clorados en el abatimiento del MP de la salida de los gases de escape diesel no fue recomendada en práctica, porque mostraron inestabilidad en condiciones de presión de vapor alta.

1.6.7. Sales Fundidas

Jelles et al. (1998a, 1998b) y van Setten et al. (1999a) fueron los primeros investigadores en reportar los estudios de las sales fundidas como catalizadores de oxidación de MP diesel. Estos autores reportan el uso de las mezclas eutécticas de sales de Cs_2O , V_2O_5 , y MoO_3 , con un bajo punto de fusión como catalizadores altamente activos para la combustión del MP. Se mostró que algunas de estas sales fundidas tuvieron una alta actividad por arriba de su punto de fusión (aproximadamente 350°C). La alta actividad fue observada durante el 100% de conversión de hollín. La alta actividad fue explicada por el mejor contacto entre el MP y el catalizador debido a la impregnación del MP por el líquido catalítico (Jelles et al., 1999b).



Figura 1.6.7.1. Sales Fundidas

Setiabudi et al. (2002) reportaron que las sales fundidas fueron más activas en la oxidación catalítica del MP que el platino. Sin embargo, platino fue más activo en presencia de NO_x debido a la actividad de este metal en la oxidación de NO a NO_2 .

Las espumas cerámicas de poro abierto fueron usadas como soporte para los catalizadores de sales fundidas (mezclas eutécticas de Cs_2O , V_2O_5 , MoO_3 , and Cs_2SO_4) en la oxidación del MP (van Setten et al., 1999). Una sal fundida depositada en una espuma catalítica ($\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$) mostró una temperatura inicial para oxidación catalítica de 320°C (van Setten et al., 2001b). Esta fue una temperatura prometedora para la aplicación continua de regeneración del filtro; sin embargo, los autores concluyen que el estado líquido del catalizador no es apto para ser colocado en el muy eficiente filtro cerámico monolítico. Ellos concluyen esta sal fundida requiere un filtro espuma como soporte.

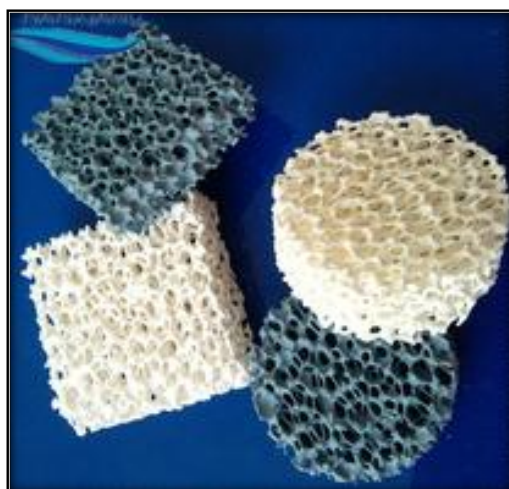


Figura 1.6.7.2. Espuma Cerámica

En otro estudio (van Setten et al., 2003) se reporta que la estabilidad de los catalizadores de sales fundidas basadas en Cs_2O , MoO_3 , y Cs_2SO_4 también fue demasiado baja para poder ser aplicada en condiciones reales, debido a la evaporación parcial y la emisión de componentes catalíticos al ambiente. Un problema adicional es la alta solubilidad de estas sales en agua, lo que traería como consecuencia su condensación a la salida del tubo de escape.

1.6.8. Catalizadores de metales alcalinos

Los metales alcalinos han sido investigados en detalle para la gasificación de carbón con H_2O , CO_2 , and O_2 (Gallagher & Harker, 1964; McKee, 1983; Moulijn et al., 1984). Se ha

demostrado que la actividad de metales alcalinos en esta reacción decrece en el orden siguiente: Cs, K, Na, Li Este orden es similar al reportado para catalizadores de metales alcalinos en la combustión del MP diesel (Neeft et al., 1996b).

Los metales alcalinos han sido principalmente estudiados como promotores de otras fases catalíticas para la combustión del MP, tales como la cerina (Aneggi et al., 2008), las espinelas CuFe_2O_4 (Shangguan et al., 1998; An et al., 2004), el CoFe_2O_4 (An et al., 2004)), las perovskitas (LaCoO_3 (Hong et al., 1999; Wang et al., 2008), LaFeO_3 (An et al., 2004), LaCrO_3 (Russo et al., 2005), LaMnO_3 (Hong & Lee, 2006), SrTiO_3 (Bia_lobok et al., 2007; Ura et al., 2011)), $\text{FeO}_x\text{-VO}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Neri et al., 2003), VO_x/MO ($\text{MO} = \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{ó } \text{Al}_2\text{O}_3$) (Hong & Lee, 2006; Liu et al., 2006), y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Krishna & Makkee, 2006), entre otros.

Se han atribuido diferentes funciones a los promotores alcalinos. Bia_lobok et al. (2007) comparó dos grupos de perovskitas basadas en SrTiO_3 preparadas por sustitución de cationes de metales alcalinos en la posición de Sr en la estructura y por impregnación de SrTiO_3 con la misma cantidad de metales alcalinos. Se observó que la perovskita sustituida fue más activa debido a los cambios en basicidad, desorción de oxígeno, y estructura superficial. Russo et al. (2008b) también concluyó que actividad mejorada de LaCoO_3 una vez dopada con metales alcalinos (principalmente rubidio) fue debida a las distorciones causadas por la intrusión de iones relativamente grandes de rubidio en el sitio de lantano en la malla de la perovskita.

La estabilidad térmica es uno de los principales problemas de los catalizadores conteniendo metales alcalinos para la combustión del MP. EL catalizador $\text{Pt}/\text{K}-\text{Al}_2\text{O}_3$ fue investigado y se encontró que platino y potasio generaron un efecto sinérgico en la actividad de la combustión del MP. Sin embargo, las especies activas responsables del sinergismo son inestables y no es posible llevar a cabo su regeneración (Krishna & Makkee, 2006). Se determinó que la degradación de los catalizadores de potasio era causada por la sublimación de sus sales durante el proceso de combustión del MP (An & McGinn, 2006; López-Suárez et al., 2009; Mul et al., 1995). También se investigó un catalizador de $\text{Cu}/\text{K}/\text{Mo}/\text{Cl}$ en la combustión del MP (Mul et al. (1995)). La alta actividad del catalizador se explicó por la presencia de Cu_2OCl_2 el cual aumentó el contacto del MP en la superficie

del catalizador. Sin embargo, la actividad de este catalizador fue solo mantenida durante la formación de Cu_2OCl_2 .

Aneggi et al. (2008) estudiaron la oxidación catalítica del MP de los metales alcalinos depositados en cerina y encontraron que después de un tiempo de trabajo, el catalizador se desactivó, probablemente debido a la pérdida de los metales. Para resolver este problema, los catalizadores fueron preparados con carbonatos de metales alcalinos depositados en mono-silicatos de aluminio (Kimura et al., 2011).

Diversos autores han observado que los elementos de transición pueden moderar la pérdida de potasio (An&McGinn, 2006). La estabilidad de potasio en la combustión del MP en catalizadores SrTiO_3 conteniendo cobre fue estudiado (López-Suárez et al., 2009). EN este trabajo se concluyó que el método de síntesis usado para la adición de potasio (impregnación o sustitución en la malla) afecta notablemente la estabilidad del catalizador y que el catalizador sustituido fue más estable debido a la ubicación de potasio dentro de la estructura perovskita.

A pesar de los intentos de preparar catalizadores estables conteniendo metales alcalinos para la combustión del MP, la estabilidad hidrotérmica permanece como un problema esperando solución para un uso práctico de los sistemas catalíticos de metales alcalinos en la combustión del MP.

Hasta la fecha, se han reportado un sinnúmero de catalizadores para acelerar la combustión del MP. Para la producción de estos catalizadores se han usado metales nobles, metales alcalinos y alcalinos térreos, metales de transición que pueden llevar a cabo los ciclos redox.

Los catalizadores de Pt presentan un fuerte interés para la formulación de los sistemas catalíticos. La función principal de Pt es de promover la oxidación de NO a NO_2 . Los catalizadores a base de Pt pueden ser resistentes a la desactivación por envenenamiento por azufre.

Algunos catalizadores a base de óxidos muestran resultados prometedores para ser aplicados en la oxidación del MP. Entre este grupo de catalizadores se encuentran los sistemas conteniendo cerina y las mezclas de perovskitas con las estructuras de espinelas.

Además, algunos de estos óxidos de metales también producen especies de oxígeno altamente reactivas. En este caso, el filtro DPF podría ser cargado con el catalizador y configuraciones de lecho dual.

La estabilidad térmica es un requerimiento muy importante para un catalizador de combustión de MP. Por esta razón, se han construido catalizadores conteniendo sales fundidas y cloruros metálicos.

REFERENCIAS

An, H. M., Kilroy, C., & McGinn, P. J. (2004). Combinatorial synthesis and characterization of alkali metal doped oxides for diesel soot combustion. *Catalysis Today*, 98, 423–429. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.08.006.

An, H. M., & McGinn, P. J. (2006). Catalytic behavior of potassium containing compounds for diesel soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 46–56. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.06.013.

Aneggi, E., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., & Trovarelli, A. (2006). Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO₂ and CeO₂–ZrO₂. *Catalysis Today*, 114, 40–47. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.02.008.

Aneggi, E., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., & Trovarelli, A. (2008). Diesel soot combustion activity of ceria promoted with alkali metals. *Catalysis Today*, 136, 3–10. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.01.002.

Aneggi, E., Llorca, J., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., & Trovarelli, A. (2009). Soot combustion over silver-supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, 489–498. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.06.019.

Aneggi, E., de Leitenburg, C., Llorca, J., & Trovarelli, A. (2012). Higher activity of Diesel soot oxidation over polycrystalline ceria and ceria–zirconia solid solutions from more reactive surface planes. *Catalysis Today*, 197, 119–126. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.07.030.

Atribak, I., Such-Basáñez, I., Bueno-López, A., & García, A. (2007). Comparison of the catalytic activity of MO₂ (M = Ti, Zr, Ce) for soot oxidation under NO_x/O₂. *Journal of Catalysis*, 250, 75–84. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.05.015.

Atribak, I., Bueno-López, A., & García-García, A. (2008a). Thermally stable ceria–zirconia catalysts for soot oxidation by O₂. *Catalysis Communications*, 9, 250–255. DOI: 10.1016/j.catcom.2007.05.047.

Atribak, I., Bueno-López, A., & García-García, A. (2008b). Combined removal of diesel soot particulates and NO_x over CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. *Journal of Catalysis*, 259, 123–132. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.07.016.

Atribak, I., Azambre, B., Bueno López, A., & García-García, A. (2009). Effect of NO_xadsorption/desorption over ceriazirconia catalysts on the catalytic combustion of model soot. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 126–137. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.07.015.

Barry A. A. L. van Setten, Michiel Makkee,* and Jacob A. Moulijn. 489-564, The Netherlands : CATALYSIS REVIEWS, 2001, Vol. 43. 4.

Bia_lobok, B., Trawczynski, J., Rządki, T., Miśta, W., & Zawadzki, M. (2007). Catalytic combustion of soot over alkali doped SrTiO₃. *Catalysis Today*, 119, 278–285. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.08.024.

Bueno-López, A., Krishna, K., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2005). Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La³⁺-doped CeO₂. *Journal of Catalysis*, 230, 237–248. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.11.027.

Castoldi, L., Matarrese, R., Lietti, L., & Forzatti, P. (2006). Simultaneous removal of NO_x and soot on Pt–Ba/Al₂O₃ NSR catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, 25–34. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.10.015.

Cousin, R., Capelle, S., Abi-Aad, E., Courcot, D., & Aboukaïs, A. (2007). Copper-vanadium-cerium oxide catalysts for carbon black oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 247–253. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.01.019.

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.

de Sousa Filho, P. C., Gomes, L. F., de Oliveira, K. T., Neri, C. R., & Serra, O. A. (2009). Amphiphilic cerium(III) β -diketonate as a catalyst for reducing diesel/biodiesel soot emissions. *Applied Catalysis A: General*, 360, 210–217. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.03.024.

Farrauto, R. J.; Voss, K. E. Monolithic diesel oxidation catalysts. *Appl. Catal., B* (1996, 10, 29-51.

Fino, D., Fino, P., Saracco, G., & Specchia, V. (2003a). Studies on kinetics and reaction mechanism of $\text{La}_{2-x}\text{K}_x\text{Cu}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ layered perovskites for the combined removal of diesel particulate and NO_x . *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, 243–259. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00311-9.

Fino, D., Russo, N., Saracco, G., & Specchia, V. (2003b). The role of suprafacial oxygen in some perovskites for the catalytic combustion of soot. *Journal of Catalysis*, 217, 367–375. DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00143-x.

Fino, D., & Specchia, V. (2004). Compositional and structural optimal design of a nanostructured diesel-soot combustion catalyst for a fast-regenerating trap. *Chemical Engineering Science*, 59, 4825–4831. DOI: 10.1016/j.ces.2004.07.012.

Fino, D., Russo, N., Cauda, E., Saracco, G., & Specchia, V. (2006a). La–Li–Cr perovskite catalysts for diesel particulate combustion. *Catalysis Today*, 114, 31–39. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.02.007.

Lin, H., Li, Y. J., Shangguan, W. F., & Huang, Z. (2009). Soot oxidation and NO_x reduction over BaAl₂O₄ catalyst. *Combustion and Flame*, 156, 2063–2070. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.08.006.

Liu, S. T., Obuchi, A., Oi-Uchisawa, J., Nanba, T., & Kushiyama, S. (2001). Synergistic catalysis of carbon black oxidation by Pt with MoO₃ or V₂O₅. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, 259–265. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00238-1.

Liu, J., Zhao, Z., Xu, C. M., Duan, A. J., Zhu, L., & Wang, X. Z. (2006). The structures of VO_x/MO_x and alkali-VO_x/MO_x catalysts and their catalytic performances for soot combustion. *Catalysis Today*, 118, 315–322. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.07.015.

Liu, J., Zhao, Z., Xu, C. M., & Duan, A. J. (2008). Simultaneous removal of NO_x and diesel soot over nanometer Ln-Na-Cu-O perovskite-like complex oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78, 61–72. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.09.001.

Liu, J., Zhao, Z., Chen, Y. S., Xu, C. M., Duan, A. J., & Jiang, G. Y. (2011). Different valent ions-doped cerium oxides and their catalytic performances for soot oxidation. *Catalysis Today*, 175, 117–123. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.05.023.

Liu, S., Wu, X. D., Weng, D., & Ran, R. (2012). NO_x-assisted soot oxidation on Pt-Mg/Al₂O₃ catalysts: Magnesium precursor, Pt particle size, and Pt-Mg interaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 2271–2279. DOI: 10.1021/ie202239c.

Lodge, J. (Ed). "Methods of Air Sampling and Analysis". Lewis Publishers, Inc. USA, 1996.

López-Suárez, F. E., Bueno-López, A., Illán-Gómez, M. J., Adamski, A., Ura, B., &Trawczynski, J. (2008). Copper catalysts for soot oxidation: Alumina versus perovskite supports. *Environmental Science & Technology*, 42, 7670–7675. DOI: 10.1021/es8009293.

López-Suárez, F. E., Bueno-López A., Illán-Gómez, M. J., Ura, B., &Trawczynski, J. (2009). Potassium stability in soot combustion perovskite catalysts. *Topics in Catalysis*, 52, 2097–2100. DOI: 10.1007/s11244-009-9385-z.

Machida, M., Murata, Y., Kishikawa, K., Zhang, D. J., &Ikeue, K. (2008). On the reasons for high activity of CeO₂ catalyst for soot oxidation. *Chemistry of Materials*, 20, 4489–4494. DOI: 10.1021/cm800832w.

Makkee, M., Krijnsen, H. C., Bertin, S. S., Calis, H. P. A., van den Bleek, C. M., &Moulijn, J. A. (2002). Bench-scale demonstration of an integrated deSoot-deNO_xsystem. *Catalysis Today*, 75, 459–464. DOI: 10.1016/s0920-5861(02)00096- 2.

Maricq, M. M. (2007). Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science*, 38, 1079–1118. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2007.08.001.

Matarrese, R., Castoldi, L., Lietti, L., &Forzatti, P. (2009). Simultaneous removal of NO_x and soot over Pt-Ba/Al₂O₃and Pt-K/Al₂O₃ DPNR catalysts. *Topics in Catalysis*, 52, 2041–2046. DOI: 10.1007/s11244-009-9400-4.

McKee, D. W. (1983). Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon. *Fuel*, 62, 170–175. DOI: 10.1016/0016- 2361(83)90192-8.

Miguel de Castro Jiménez, El motor diesel en el automóvil, Enciclopedia del automóvil, edición CEAC, Barcelona España, 1987.

Milt, V. G., Querini, C. A., Miró, E. E., & Ulla, M. A. (2003). Abatement of diesel exhaust pollutants: NO_x adsorption on Co,Ba,K/CeO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 220, 424–432. DOI: 10.1016/s0021-9517(03)00285-9.

Montanaro, L. (1999). Durability of ceramic filters in the presence of some diesel soot oxidation additives. *Ceramics International*, 25, 437–445. DOI: 10.1016/s0272-8842(98)00051-0.

Moulijn, J. A., Cerfontain, M. B., & Kapteijn, F. (1984). Mechanism of the potassium catalysed gasification of carbón in CO₂. *Fuel*, 63, 1043–1047. DOI: 10.1016/0016-2361(84)90185-6.

Mul, G., Neeft, J. P. A., Kapteijn, F., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (1995). Soot oxidation catalyzed by a Cu/K/Mo/Cl catalyst: evaluation of the chemistry and performance of the catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 6, 339–352. DOI: 10.1016/0926-3373(95)00027-5.

Mul, G., Kapteijn, F., & Moulijn, J. A. (1996). Catalytic oxidation of model soot by metal chlorides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 12, 33–47. DOI: 10.1016/s0926-3373(96)00065-3.

Neeft, J. P. A., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (1996a). Dieselpartículate emission control. *Fuel Processing Technology*, 47, 1–69. DOI: 10.1016/0378-3820(96)01002-8.

Neeft, J. P. A., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (1996b). Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 8, 57–78. DOI: 10.1016/0926-3373(95)00057-7.

Neri, G., Bonaccorsi, L., Donato, A., Milone, C., Musolino, M. G., &Visco, A. M. (1997). Catalytic combustion of diesel soot over metal oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 11, 217–231. DOI: 10.1016/s0926-3373(96)00045- 8.

Neri, G., Rizzo, G., Galvagno, S., Donato, A., Musolino, M. G., &Pietropaolo, R. (2003). K- and Cs-FeV/Al₂O₃ soot combustion catalysts for diesel exhaust treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 381–391. DOI: 10.1016/s0926- 3373(02)00271-0.

Oi-Uchisawa, J., Obuchi, A., Zhao, Z., &Kushiyama, S. (1998). Carbon oxidation with platinum supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 18, L183–L187. DOI: 10.1016/s0926-3373(98)00046-0.

Oi-Uchisawa, J., Obuchi, A., Enomoto, R., Liu, S. T., Nanba, T., &Kushiyama, S. (2000). Catalytic performance of Pt supported on various metal oxides in the oxidation of carbón black. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26, 17–24. DOI: 10.1016/s0926-3373(99)00142-3.

Oi-Uchisawa, J., Wang, S. D., Nanba, T., Ohi, A., & Obuchi, A. (2003). Improvement of Pt catalyst for soot oxidation using mixed oxide as a support. *Applied Catalysis B: Environmental*, 44, 207–215. DOI: 10.1016/s0926-3373(03)00055-9.

Peng, X. S., Lin, H., Shangguan, W. F., & Huang, Z. (2007). A highly efficient and porous catalyst for simultaneous removal of NO_x and diesel soot. *Catalysis Communications*, 8, 157–161. DOI: 10.1016/j.catcom.2006.04.015.

Peralta, M. A., Milt, V. G., Cornaglia, L. M., &Querini, C. A. (2006). Stability of Ba,K/CeO₂ catalyst during diesel soot combustion. Effect of temperature, water, and sulfur dioxide. *Journal of Catalysis*, 242, 118–130. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.05.025.

Pieta, I. S., García-Diéguez, M., Herrera, C., Larrubia, M. A., & Alemany, L. J. (2010). In situ DRIFT-TRM study of simultaneous NO_x and soot removal over Pt-Ba and Pt-K NSR catalysts. *Journal of Catalysis*, 270, 256–267. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.01.003.

Reddy, B. M., Bharali, P., Thrimurthulu, G., Saikia, P., Katta, L., & Park, S. E. (2008). Catalytic efficiency of ceria-zirconia and ceria-hafnia nanocomposite oxides for soot oxidation. *Catalysis Letters*, 123, 327–333. DOI: 10.1007/s10562-008-9427-3.

Russo, N., Fino, D., Saracco, G., & Specchia, V. (2005). Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion. *Journal of Catalysis*, 229, 459–469. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.11.025.

Russo, N., Fino, D., Saracco, G., & Specchia, V. (2008a). Promotion effect of Au on perovskite catalysts for the regeneration of diesel particulate filters. *Catalysis Today*, 137, 306–311. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.09.010.

Russo, N., Furfori, S., Fino, D., Saracco, G., & Specchia, V. (2008b). Lanthanum cobaltite catalysts for diesel soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, 85–95. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.02.006.

Sánchez Escribano, V., Fernández López, E., Gallardo-Amores, J. M., del Hoyo Martínez, C., Pistarino, C., Panizza, M., Resini, C., & Busca, G. (2008). A study of a ceria zirconia supported manganese oxide catalyst for combustion of Diesel soot particles. *Combustion and Flame*, 153, 97–104. DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.11.010.

Setiabudi, A., van Setten, B. A. A. L., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2002). The influence of NO_x on soot oxidation rate: molten salt versus platinum. *Applied Catalysis B: Environmental*, 35, 159–166. DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00251-x.

Setiabudi, A., Chen, J. L., Mul, G., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2004). CeO₂ catalysed soot oxidation: The role of active oxygen to accelerate the oxidation conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51, 9–19. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.01.005.

Shangguan, W. F., Teraoka, Y., & Kagawa, S. (1996). Simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates over ternary AB₂O₄ spinel-type oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 8, 217–227. DOI: 10.1016/0926-3373(95)00070-4.

Shangguan, W. F., Teraoka, Y., & Kagawa, S. (1998). Promotion effect of potassium on the catalytic property of CuFe₂O₄ for the simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 149–154. DOI: 10.1016/S0926-3373(97)00068-4.

Teraoka, Y., Nakano, K., Kagawa, S., & Shangguan, W. F. (1995). Simultaneous removal of nitrogen oxides and diesel soot particulates catalyzed by perovskite-type oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 5, L181–L185. DOI: 10.1016/0926-3373(94)00059-x.

Teraoka, Y., Nakano, K., Shangguan, W. F., & Kagawa, S. (1996). Simultaneous catalytic removal of nitrogen oxides and diesel soot particulate over perovskite-related oxides. *Catalysis Today*, 27, 107–113. DOI: 10.1016/0920-5861(95)00177-8.

Teraoka, Y., Kanada, K., & Kagawa, S. (2001). Synthesis of La–K–Mn–O perovskite-type oxides and their catalytic property for simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 34, 73–78. DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00202-8.

Tikhomirov, K., Kröcher, O., Elsener, M., & Wokaun, A. (2006). MnO_x-CeO₂ mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, 72–78. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.11.003.

Twigg, M. V. (2006). Roles of catalytic oxidation in control of vehicle exhaust emissions. *Catalysis Today*, 117, 407–418. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.06.044.

Twigg, M. V. (2007). Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 2–15. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.02.029.

Ura, B., Trawczynski, J., Kotarba, A., Bieniasz, W., Illán- Gómez M. J., Bueno-López, A., & López-Suárez, F. E. (2011). Effect of potassium addition on catalytic activity of SrTiO₃ catalyst for diesel soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, 169–175. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.09.018.

Van Craenenbroeck, J., Andreeva, D., Tabakova, T., Van Werde, K., Mullens, J., & Verpoort, F. (2002). Spectroscopic analysis of Au–V-based catalysts and their activity in the catalytic removal of diesel soot particulates. *Journal of Catalysis*, 209, 515–527. DOI: 10.1006/jcat.2002.3649.

vanSetten, B. A. A. L., van Dijk, R., Jelles, S. J., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (1999a). The potential of supported molten salts in the removal of soot from diesel exhaust gas. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21, 51–61. DOI: 10.1016/S0926-3373(99)00008-9.

van Setten, B. A. A. L., Bremmer, J., Jelles, S. J., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (1999b). Ceramic foam as a potential molten salt oxidation catalyst support in the removal of soot from diesel exhaust gas. *Catalysis Today*, 53, 613–621. DOI: 10.1016/S0926-5861(99)00149-2.

vanSetten, B. A. A. L., Schouten, J. M., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2000). Realistic contact for soot with an oxidation catalyst for laboratory studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 28, 253–257. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00182-x.

vanSetten, B. A. A. L., Makkee, M., &Moulijn, J. A. (2001a). Science and technology of catalytic dieselparticulate filters. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 43, 489–564. DOI: 10.1081/cr-120001810.

vanSetten, B. A. A. L., van Gulijk, C., Makkee, M., &Moulijn, J. A. (2001b). Molten salts are promising catalysts. How to apply in practice? *Topics in Catalysis*, 16–17, 275–278. DOI: 10.1023/a:1016644612038.

van Setten, B. A. A. L., Spitters, C. G. M., Bremmer, J., Mulders, A. M. M., Makkee, M., &Moulijn, J. A. (2003). Stability of catalytic foam diesel-soot filters based on Cs₂O, MoO₃, and Cs₂ SO₄ molten-salt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 337–347. DOI: 10.1016/s0926- 3373(02)00265-5.

Villani, K., Kirschhock, C. E. A., Liang, D. D., Van Tendeloo, G., & Martens, J. A. (2006). Catalytic carbon oxidation over ruthenium-based catalysts. *AngewandteChemie International Edition*, 45, 3106–3109. DOI: 10.1002/anie.200503799.

Wang, H., Zhao, Z., Liang, P., Xu, C. M., Duan, A. J., Jiang, G. Y., Xu, J., & Liu, J. (2008). Highly active La_{1-x}K_xCoO₃ perovskite-type complex oxide catalysts for the simultaneous removal of diesel soot and nitrogen oxides under loose contact conditions. *CatalysisLetters*, 124, 91–99. DOI: 10.1007/s10562-008-9429-1.

Wei, Y. C., Liu, J., Zhao, Z., Xu, C. M., Duan, A. J., & Jiang, G. Y. (2013). Structural and synergistic effects of threedimensionally ordered macroporous Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂-supported Pt nanoparticles on the catalytic performance for soot combustion. *Applied Catalysis A: General*, 453, 250–261. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.12.013.

Wu, X. D., Liang, Q., Weng, D., & Lu, Z. X. (2007). The catalytic activity of CuO–CeO₂ mixed oxides for diesel soot oxidation with a NO/O₂ mixture. *Catalysis Communications*, 8, 2110–2114. DOI: 10.1016/j.catcom.2007.04.023.

Xu, J. F., Liu, J., Zhao, Z., Zheng, J. X., Zhang, G. Z., Duan, A. J., & Jiang, G. Y. (2010). Three dimensionally ordered macroporous LaCo_xFe_{1-x}O₃ perovskite-type complex oxide catalysts for diesel soot combustion. *Catalysis Today*, 153, 136–142. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.01.063.

Yao, W. S., Wang, R. J., & Yang, X. X. (2009). LaCo_{1-x}Pd_xO₃ perovskite-type oxides: Synthesis, characterization and simultaneous removal of NO_x and diesel soot. *Catalysis Letters*, 130, 613–621. DOI: 10.1007/s10562-009-9905-2.

Zawadzki, M., Staszak, W., López-Suárez, F. E., Illán-Gómez, M. J., & Bueno-López, A. (2009). Preparation, characterisation and catalytic performance for soot oxidation of copper containing ZnAl₂O₄ spinels. *Applied Catalysis A: General*, 371, 92–98. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.09.035.

Zawadzki, M., Walerczyk, W., López-Suárez, F. E., Illán-Gómez, M. J., & Bueno-López, A. (2011). CoAl₂O₄ spinel catalyst for soot combustion with NO_x/O₂. *Catalysis Communications*, 12, 1238–1241. DOI: 10.1016/j.catcom.2011.04.021.

Zhang, G. Z., Zhao, Z., Liu, J., Xu, J. F., Jing, Y. N., Duan, A. J., & Jiang, G. Y. (2010a). Macroporous perovskite-type complex oxide catalysts of La_{1-x}K_xCo_{1-y}Fe_yO₃ for diesel soot combustion. *Journal of Rare Earths*, 27, 955–960. DOI: 10.1016/s1002-0721(08)60369-5.

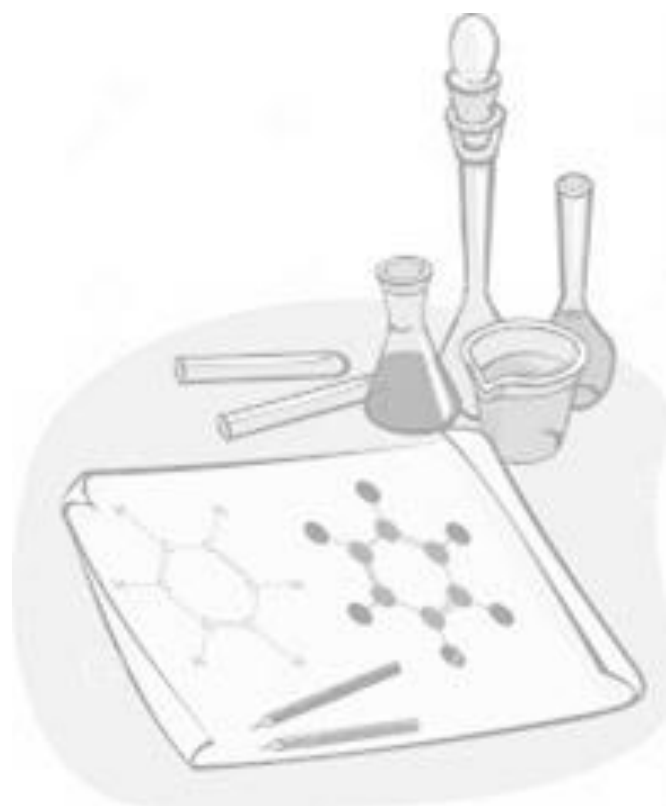
Zhang, G. Z., Zhao, Z., Liu, J., Jiang, G. Y., Duan, A. J., Zheng, J. X., Chen, S. L., & Zhou, R. X. (2010b). Three dimensionally ordered macroporous $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ solid solutions for diesel soot combustion. *Chemical Communications*, 46, 457–459. DOI: 10.1039/b915027g.

Zhang-Steenwinkel, Y., van der Zande, L. M., Castricum, H. L., Blik, A., van den Brink, R. W., & Elzinga, G. D. (2005). Microwave-assisted in-situ regeneration of a perovskite coated diesel soot filter. *Chemical Engineering Science*, 60, 797–804. DOI: 10.1016/j.ces.2004.09.042.

Zheng, J. X., Liu, J., Zhao, Z., Xu, J. F., Duan, A. J., & Jiang, G. Y. (2012). The synthesis and catalytic performances of three-dimensionally ordered macroporous perovskite-type $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ complex oxide catalysts with different pore diameters for diesel soot combustion. *Catalysis Today*, 191, 146–153. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.12.013.

Zhu, L., Yu, J. J., & Wang, X. Z. (2007). Oxidation treatment of diesel soot particulate on $Ce_xZr_{1-x}O_2$. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 205–210. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.055.

CAPÍTULO II METODOLOGÍA



CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los métodos empleados para la preparación y caracterización de los catalizadores utilizados en esta tesis.

2.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite la observación y obtención de las imágenes a muy altas magnificaciones de las superficies de los materiales para estudiar su morfología. El equipo utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Este produce imágenes de alta resolución, de tal forma que se pueda examinar la muestra con una resolución de entre 4 y 20 nm, ($1\text{nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) dependiendo del microscopio.

En general todo tipo de muestras puede ser observado sin preparación alguna, siempre y cuando esta sea conductora, si no es conductora, es necesario hacer un recubrimiento con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro o platino, para generar un efecto conductor en la superficie del material. Ya montada la muestra, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón, donde un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra. Es a partir de estas señales que se generan desde la muestra, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. En los instrumentos para SEM los electrones retrodispersados y secundarios se detectan y se utilizan para construir la imagen.

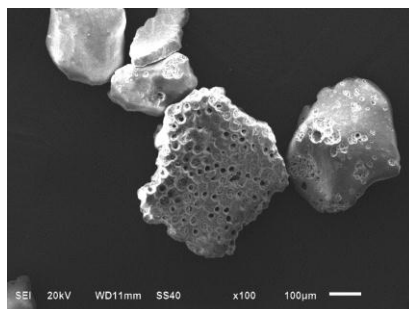


Figura 2.1 1. Micrografía de partículas de Sílice

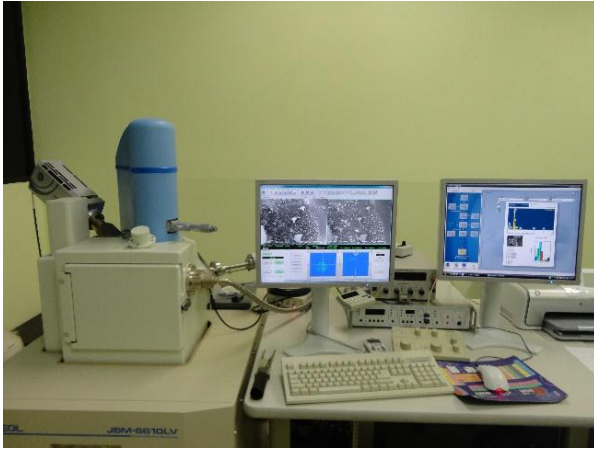


Figura 2.1.2. Microscopio electrónico de Barrido

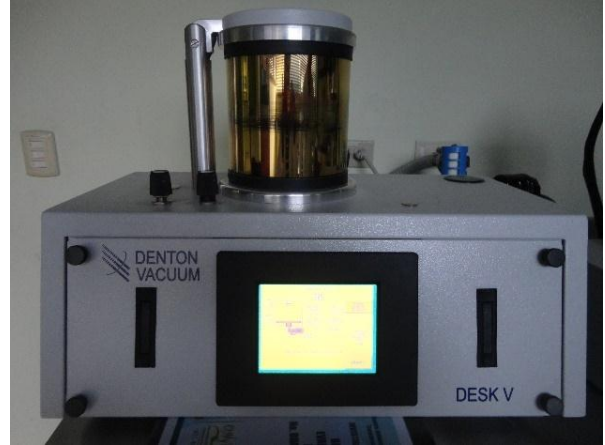


Figura 2.1.3. Equipo Denton Vacuum-Desk

Los catalizadores se analizaron por microscopia electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio electrónico JEOL JSM-6610 LV con una sonda de rayos X marca Oxford, el análisis se hizo a varias ampliaciones utilizando un spotsize desde 35 hasta 60, con la finalidad de analizar la morfología de los catalizadores y soportes. La muestra se coloca en discos de aluminio y se prepara recubriéndola con una capa delgada de oro, con el fin de obtener superficies conductoras y facilitar su observación en el microscopio. Para el recubrimiento de las muestras se utilizó el equipo Denton Vacuum-Desk.



Figura 2.1.4. Portamuestras

2.2. Análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)

El sistema de análisis EDS funciona como un equipo integrado al equipo SEM JEOL JSM-6610 LV el cual tiene acoplado un detector especial que capta los Rayos X que emiten las muestras cuando son bombardeadas con el haz de electrones, para mostrar la composición química elemental de los materiales.

Cada espectro de rayos X que generan los átomos de los elementos que conforman a los materiales pueden ser asociados a los niveles de energía que ocupan estos átomos, de esta manera se puede obtener un espectro de los átomos que conforma el material analizado en el microscopio.

En este trabajo se utilizó el equipo SEM JEOL JSM-6610 LV equipado con una sonda de Rayos X marca Oxford y con un spotsize de 60, el análisis se hizo a distintas ampliaciones y diferentes muestras con la finalidad de analizar el contenido de metal (Ag), presente en los catalizadores.

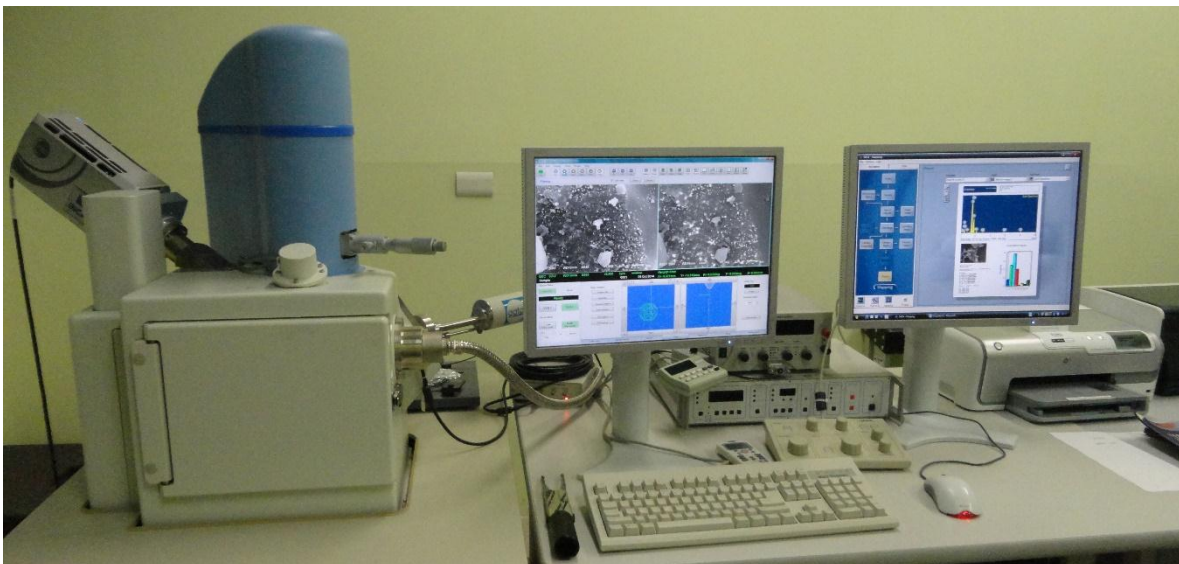


Figura 2.2.1 Equipo SEM JEOL JSM-6610 LV equipado con una sonda de Rayos X marca Oxford para determinación de EDS.

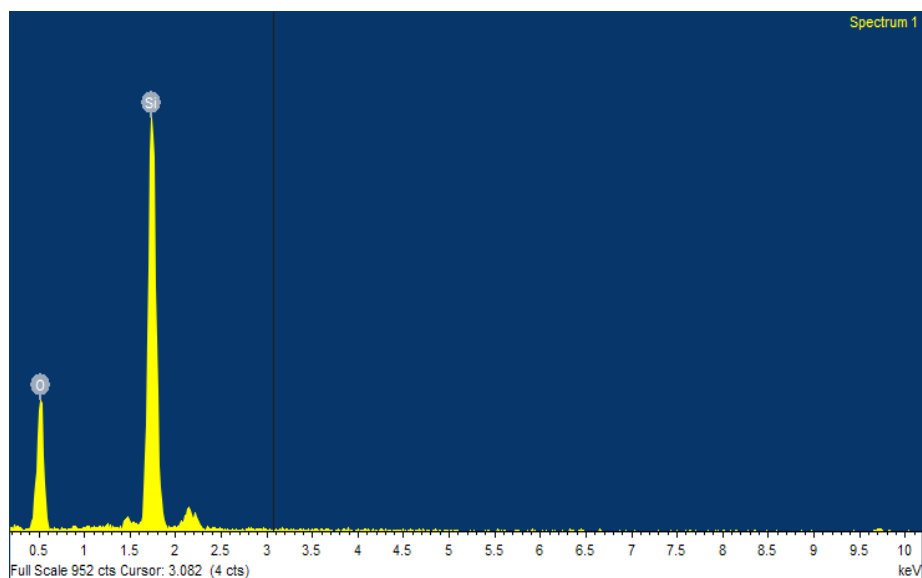


Figura 2.2.2. Análisis EDS para sílice

2.3. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los métodos más importantes para identificar las estructuras de compuestos cristalinos. El método analítico de DRX de polvo cristalino proporciona información cualitativa acerca de los compuestos presentes en una muestra sólida.

En este equipo se utiliza un haz de electrones donde la unidad de medida en la región de los RX es el Angstrom (Å), igual a 10^{-10} m, los rayos X utilizados en difracción tienen longitudes de onda en el intervalo 0.5-2.5 (Å), el cual es acelerado a una energía de 30 Kv y es lanzado contra la muestra en un ángulo de 2θ , en este ángulo se encontrará el detector para captar los fenómenos de difracción donde los electrones dispersados emergentes de la muestra generaran un pico característico, el cual se variará dependiendo de la estructura atómica y del sistema cristalino al que corresponda la muestra.

Los catalizadores y soportes se analizaron por difracción de rayos X utilizando el equipo de Difracción de Rayos X (DRX) D8-Discover marca Bruker con detector Lynx Eye (ojo de lince), las muestras se analizaron desde 5° hasta 70° (valores 2θ), obteniendo los patrones de difracción para los catalizadores. La muestra se muele hasta obtener un polvo fino homogéneo para obtener numerosos cristalitos posteriormente se forma una pastilla la cual se coloca en el porta muestras del equipo para su análisis, tal como se puede observar en las siguientes figuras.



Figura 2.3.1. Preparación de la muestra



Figura 2.3.2. Colocación de la muestra

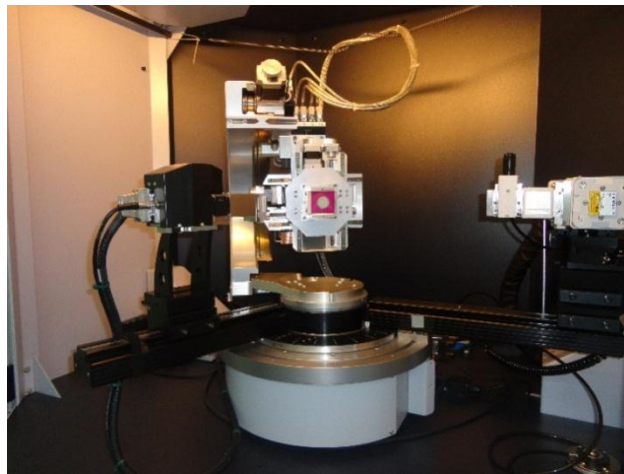


Figura 2.3.3. Equipo de Difracción de Rayos X

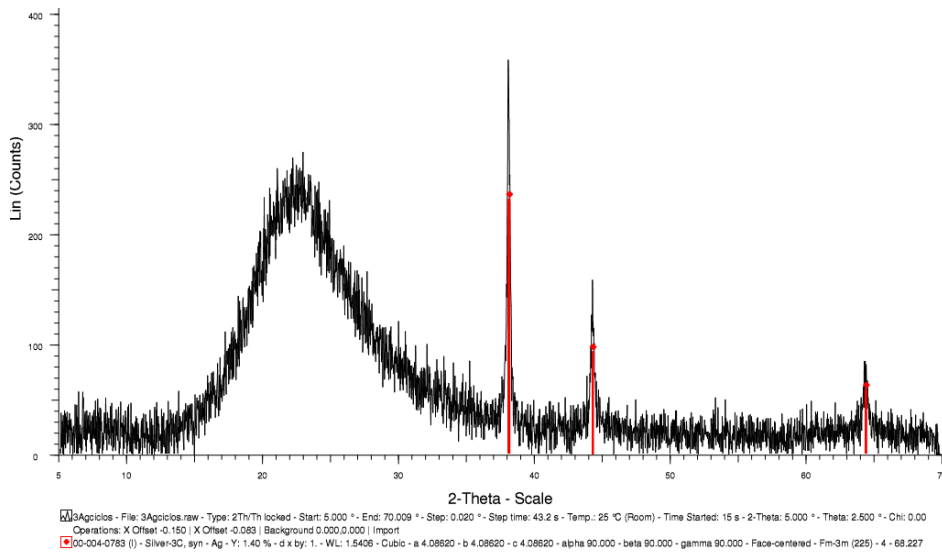


Figura 2.3.4. Difractograma del catalizador 3%Ag/SiO₂

2.4. Análisis por espectroscopía Infrarroja

Por medio de este estudio se determina la interacción de la luz infrarroja con la materia. La medida fundamental obtenida de la espectroscopia infrarroja es un espectro, el cual es un gráfico de la intensidad infrarroja medida contra la longitud de onda de la luz. El instrumento usado para obtener el espectro es un espectrómetro infrarrojo y el tipo más prevalente es el llamado Espectrómetro de transformada de Fourier (FTIR) (Smith Brian, 1999).

La espectroscopia infrarroja es una técnica que se emplea para identificar moléculas a través del análisis de sus enlaces químicos. Cada enlace químico en una molécula vibra a una frecuencia característica y generalmente esta frecuencia se encuentra dentro del intervalo de la radiación infrarroja. Cuando una molécula absorbe un fotón, salta de un estado fundamental a un estado excitado, y da lugar a una vibración. Los niveles de energía vibracionales están cuantizados, pueden producirse transiciones entre los niveles de energía vibracional mediante la absorción de una radiación, siempre que la energía de la radiación coincida exactamente con la diferencia de niveles de energía ΔE entre los estados cuánticos vibracionales (D.Skoog, et al., 2008).

La frecuencia de la radiación ν que producirá este cambio es idéntica a la frecuencia de vibración clásica del enlace ν_m . Es decir

$$E_{radiación} = h\nu = \Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\nu = \nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Donde:

h = constante de Planck (3.99×10^{-13} kJ)

ν = frecuencia (s-1)

λ = longitud de onda (m)

k = constante de fuerza del enlace

μ = masa reducida, para un sistema diatómico

Frecuencia de la vibración:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12 800 y 10 cm⁻¹, que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm.

Tanto del punto de vista de las aplicaciones como de instrumentación el espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano.

Infrarrojo cercano y medio: Se emplea para la determinación cuantitativa de ciertas especies como el agua, dióxido de carbono, azufre, hidrocarburos de bajo peso molecular, nitrógeno y compuestos sencillos. Estas determinaciones se basan en medidas de reflectancia difusa.

Infrarrojo lejano: Determinación de estructuras de especies inorgánicas y organometálicas.

En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro FTIR Bruker modelo Vertex 70, cuenta con una celda para análisis de gases con un paso óptico de 0.1 m, ventanas de KBr y un sistema de captura de datos (OPUS), que junto con el software QASoftInfraredAnalysis GRAMS se determinó la composición de las emisiones de la combustión de diesel, antes y después de hacerlas pasar por el catalizador.



Figura 2.4.1. Espectrofotómetro FTIR Bruker Vertex 70

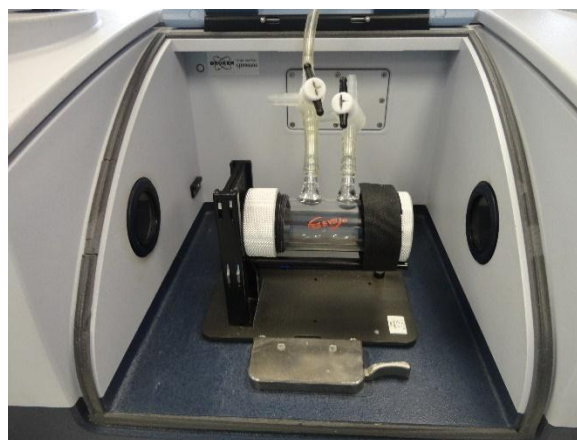


Figura 2.4.2. Celda de gases

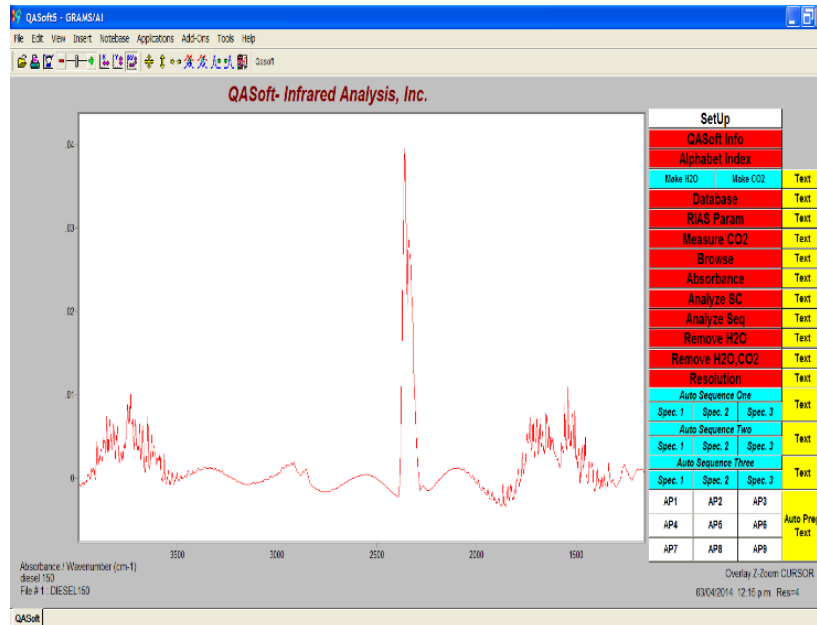


Figura 2.4.3. Análisis del Software GRAMS para la determinación cualitativa y cuantitativa de los compuestos presentes en las emisiones diesel.

2.5 Análisis por espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS)

La espectroscopia de absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético se usa ampliamente en la determinación cuantitativa de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas (D.Skoog, et al., 2008).

La absorción óptica en la región del UV-Vis (190-800 nm), en muestras líquidas o sólidas, de una especie atómica o molecular resulta de las transiciones electrónicas y depende de la estructura electrónica del material. Las transiciones consisten en la excitación de electrones que se hallan en un nivel u orbital atómico de menor energía a otro de mayor. La absorción proviene de la excitación de los electrones de valencia así como los electrones exteriores no enlazados y como consecuencia, las longitudes de los picos o bandas de absorción pueden relacionarse con los tipos de enlace que existen en las especies. Las principales características de una banda de absorción son: la posición, que corresponde a la longitud de onda cuya energía es igual a la requerida para la transición electrónica y la intensidad, que depende de la probabilidad de interacción entre la energía de radiación y el sistema electrónico.

En este trabajo se determinó el estado de oxidación de los metales presentes en los catalizadores, utilizando el espectrofotómetro UV-Vis modelo 2450 Shimadzu equipado con una esfera de integración con soportes para materiales líquidos y polvos. La muestra se pulveriza hasta obtener un polvo fino homogéneo en cual se deposita sobre BaSO₄ para formar una pastilla utilizando la cual se coloca en el porta-muestras del equipo para su análisis, tal como se muestra en las siguientes figuras:



Figura 2.5.1. Preparación de la muestra

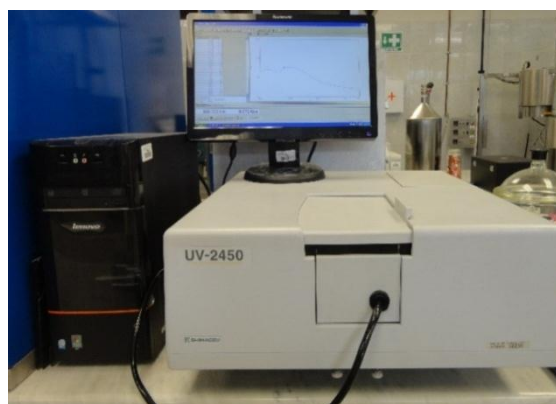


Figura 2.5.2. Espectrofotómetro UV-vis modelo 2450 Shimadzu

2.6. Cromatografía de gases

La cromatografía es un potente método de separación, identificación y determinación de los componentes en mezclas. En todas las separaciones cromatográficas la muestra se disuelve en una fase móvil que puede ser un gas, ó un líquido, la cual se hace pasar a través de una fase estacionaria inmisible fija en una columna o en una superficie sólida. En la cromatografía de gases la fase estacionaria es un sólido y el tipo de equilibrio es adsorción. (D.Skoog et al.,2008).

En este trabajo se utilizó el cromatógrafo de gases marca Shimadzu modelo GC 14B, el cual cuenta con una columna empacada Porapak 80/100, y un detector de termoconductividad (TCD), para determinar la actividad catalítica siguiendo la evolución de CO₂ con respecto a la temperatura sobre los catalizadores de Ag.

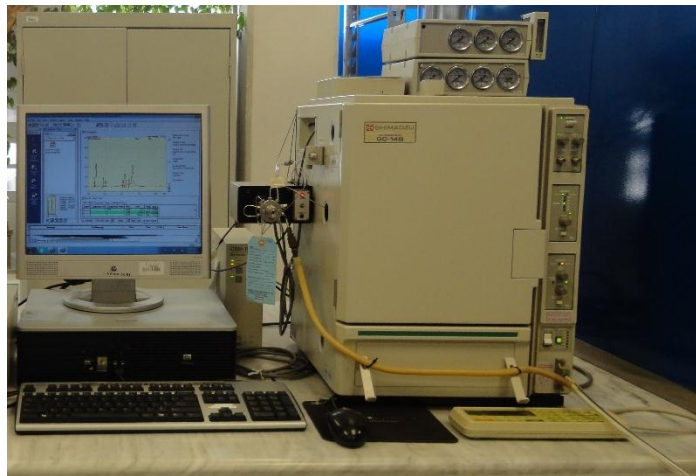


Figura 2.6.1. Cromatógrafo de Gases

2.7. Construcción de un micro reactor de combustión y generación de emisiones de gases y MP.

Se construyó un microreactor de simulación de combustión para el estudio de la naturaleza y composición de las emisiones generadas durante la combustión del diesel. Este reactor cuenta con un horno programable para el control de la temperatura y conductos inertes de entrada y salida a la celda de gases del espectrómetro FTIR y al sistema de cromatografía de gases.

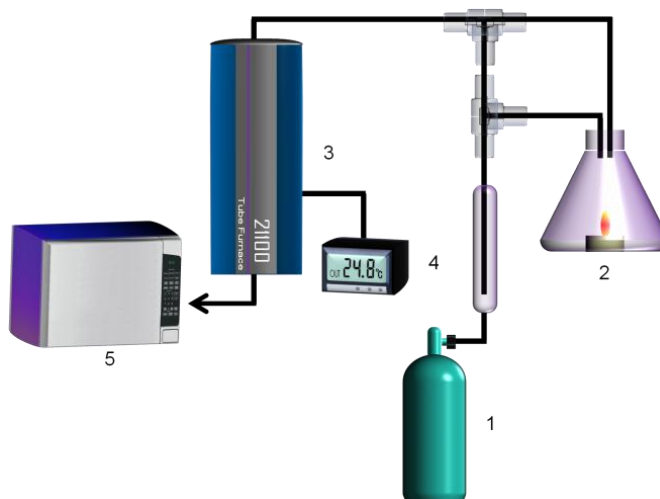


Figura 2.7.1. Diagrama esquemático del sistema usado para monitoreo del proceso de combustión. 1: Tanque de Aire; 2: Quemador de diesel; 3: Reactor; 4: Controlador de temperatura; 5: Equipo de caracterización.



Figura 2.7.2. Sistema de reacción.

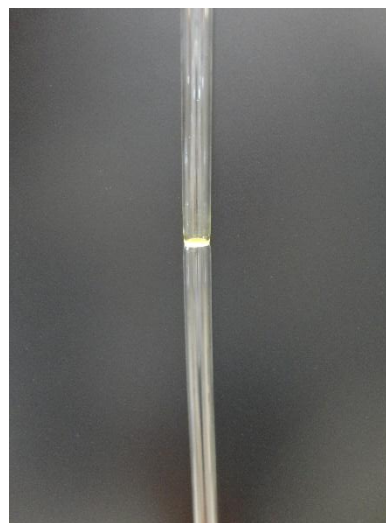


Figura 2.7.3. Reactor tubular de cuarzo

El MP usado en éste estudio fue generado por la quema de combustible diesel puro comprado en el mercado mexicano en un matraz de vidrio con una de recirculación de flujo de aire controlado externamente por 1 h. Los gases de escape del matraz fueron conducidos a la muestra de catalizador (200 mg) colocados en el reactor (diámetro interno 7 mm) provisto de un horno programable. Este proceso fue realizado usando una velocidad de flujo volumétrico de aire alimentado de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ consistiendo de 20% volumen de O_2 y 80 % volumen de N_2 .

2.8. Caracterización de los catalizadores por su actividad

2.8.1. Experimentos de oxidación térmica programada (OTP)

Después de 1 h, la muestra de catalizador con el MP diesel acumulado fue purgado con un flujo de aire por 15 minutos. Las mediciones de OTP sobre la mezcla fueron realizadas usando un flujo volumétrico de aire alimentado de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ consistiendo de 20% en volumen de O_2 y 80% en volumen de N_2 .

Las mediciones se hicieron calentando la muestra en un intervalo de 25 a 600 °C a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, y después enfriada a 25 °C. El proceso comprendió la acumulación del MP sobre el catalizador a temperatura constante por 1 hora, su subsecuente OTP y el enfriamiento del proceso a 25 °C es llamado ciclo. La duración de cada ciclo fue de cerca de 2.5 horas. La siguiente figura muestra el perfil de temperatura- tiempo durante un ciclo. Después de

este primer ciclo, 3 ciclos similares fueron realizados sobre la misma muestra de catalizador.

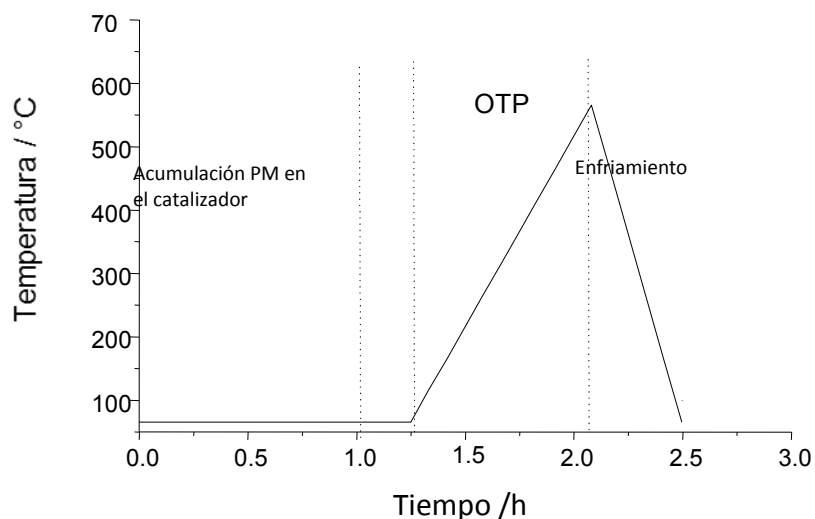
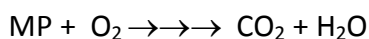


Figura 2.8.1.1. Muestra el perfil de temperatura- tiempo a través de un ciclo.

El flujo de salida del reactor fue analizado usando un cromatógrafo de gases Shimadzu provisto con un detector de termo-conductividad (TCD). El cromatógrafo usó una columna Porapak para analizar las evoluciones de CO₂.

La Oxidación del MP depositado en los catalizadores fue seguida de acuerdo a la reacción:



Todos los catalizadores preparados fueron caracterizados por su actividad oxidante según la reacción propuesta. Esta reacción se llevó a cabo a temperatura programada de 25°C a 600°C y fue monitoreada por la evolución de CO₂ por cromatografía de gases.

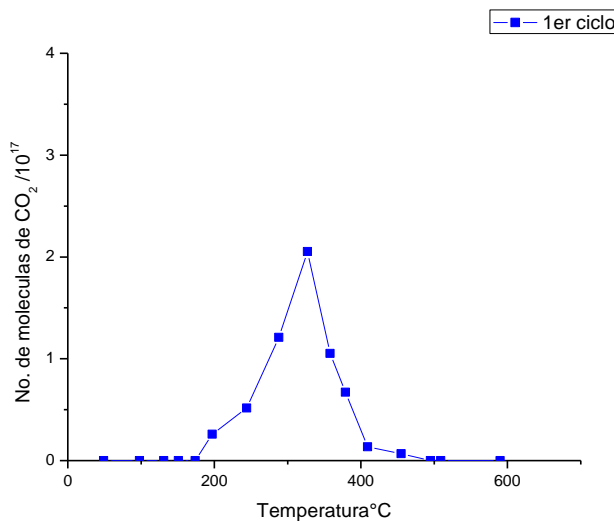


Figura 2.8.1.2. Evolución de las moléculas de CO₂ en función de la temperatura durante la oxidación del MP diesel.

Los productos de reacciones secundarias fueron también analizados. El análisis cuantitativo y cualitativo de los reactivos y productos durante las reacciones se efectuará por espectroscopia FTIR, utilizando la base de datos y software QASoft para análisis cualitativo y cuantitativo de gases.

2.8.2. Análisis de las emisiones generadas durante la oxidación del MP diesel

Los productos de reacciones secundarias fueron también analizados. El análisis cuantitativo y cualitativo de los reactivos y productos durante las reacciones se efectuará por espectroscopia FTIR, utilizando la base de datos y software QASoft para análisis cualitativo y cuantitativo de gases.

2.9. Preparación de los catalizadores

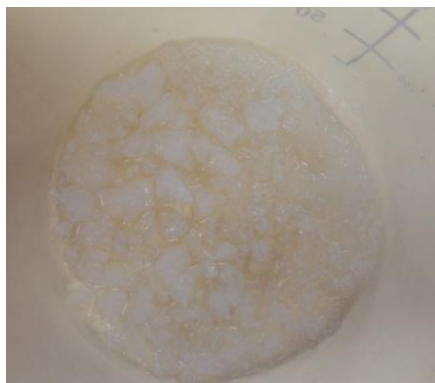
La sílice aerosil fue usada como un material de soporte para los catalizadores y fue proporcionada por Aldrich (99.9%). Los catalizadores utilizados en este estudio fueron preparados por el método de impregnación (interacción electrostática) con sales precursoras de Ag, Cu y Au.

A continuación se describe el método y los catalizadores preparados.

A) Catalizador 3%Ag/SiO₂ reducido

Procedimiento:

Paso 1. En un vaso de precipitados pesar 5 g de catalizador Sílice (SiO₂) y agregarle 10 ml de Agua.



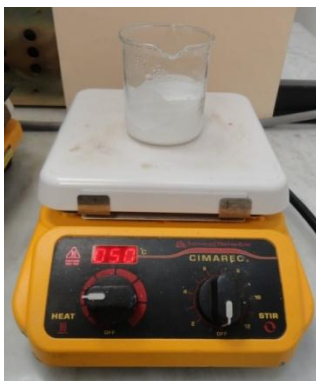
Paso 2. Pesar 0.3939 g de AgNO₃ para el catalizador 3% Ag y agregarle 10 ml de Agua.



Paso 3. Colocar el vaso de precipitados con la sílice en la parrilla magnética y agregar la solución de AgNO₃, en agitación máxima durante 1 minuto.



Paso 4. Secar a 50 °C la solución durante 24 horas con agitación mínima.



Paso 5. Reducción a 400°C en flujo de H₂ por 4 horas en el horno.



REFERENCIAS

D.Skoog, J.Holler, R,CrouchPrincipios de Análisis Instrumental, Ed. CENGAGE Learning, 6ta, 2008.

Smith Brian C. Infrared Spectral Interpretation: a systematic Approach ed. 1999 CRC Press pp. 1-5

Yang LengMaterials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods ed. John Wiley&Sons 2008 pp.79-80.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del diesel

El diesel usado para el estudio de su combustión y del tratamiento de poscombustión fue provisto por PEMEX. Este diesel fue caracterizado por sus propiedades de absorción de radiación infrarroja. El espectro de absorción realizado por FTIR se muestra en la Figura 3.1. En esta figura se pueden observar los principales grupos funcionales presentes en diesel mexicano puro.

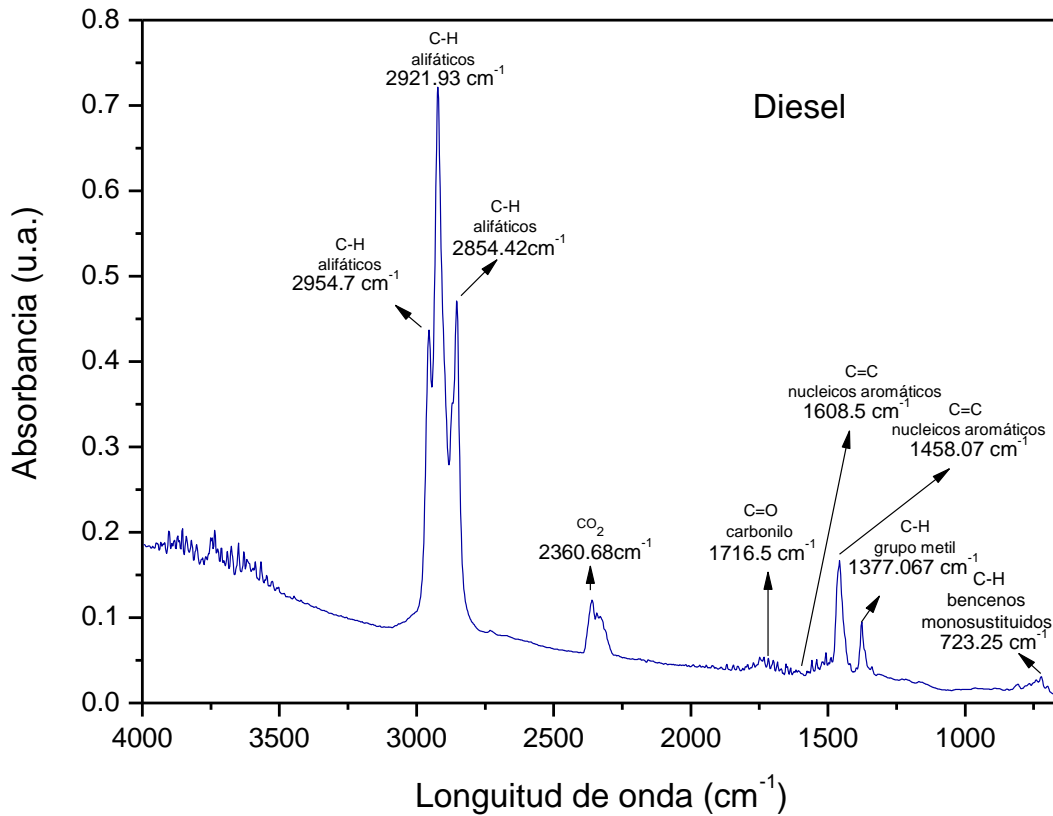


Figura. 3.1. Composición del diesel mexicano

Tabla 3.1 composición reportada del combustible diesel.

Componente	Cantidad $\mu\text{g g}^{-1}$
n-Decano (C ₁₀)	12115
n-Undecano (C ₁₁)	11271
n-Dodecano (C ₁₂)	17149
n-Tridecano (C ₁₃)	28834
n-Tetradecano (C ₁₄)	25604
n-Pentadecano (C ₁₅)	27660
n-Hexadecano (C ₁₆)	23965
n-Heptadecano (C ₁₇)	26082
n-Octadecano (C ₁₈)	8727
n-NonaDecano (C ₁₉)	4988
n-Eicosano (C ₂₀)	2193
n- Heneicosano (C ₂₁)	1092
n-Docosano (C ₂₂)	756
n-Tricosano (C ₂₃)	220
n-Tetrasano (C ₂₄)	107
Heptilciclohexano(C ₁₃)	13144
Octilciclohexano(C ₁₄)	11467
Nonilciclohexano(C ₁₅)	10582
Decilciclohexano(C ₁₆)	9135
Undecilciclohexano(C ₁₇)	6207
Dodecilciclohexano(C ₁₈)	2073
Tridecilciclohexano(C ₁₉)	165
Tetradecilciclohexano(C ₂₀)	25
1-Metilnaptaleno	585
2-Metilnaptaleno	2291
1,2-Dimetilnaptaleno	373
1,4-Dimetilnaptaleno	1540
1,6-Dimetilnaptaleno	1807
1,7-Dimetilnaptaleno	2548
2,6-Dimetilnaptaleno	1224
2,7-Dimetilnaptaleno	1837
Trimetilnaptaleno	12327
1-Metilfenantreno	242
2-Metilfenantreno	528
Tolueno	1377
Benceno	12932

En esta tabla se puede observar la heterogeneidad de la mezcla de componentes.

3.2. Caracterización de los catalizadores por sus propiedades físicas

Los catalizadores preparados: 1%Ag/SiO₂ y 3%Ag/SiO₂, fueron caracterizados por sus propiedades físicas y fisicoquímicas antes y después de los ciclos de oxidación del MP diesel. Los resultados de los análisis se presentan en las secciones siguientes.

3.2.1. Caracterización de los catalizadores por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías obtenidas por la espectroscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) del soporte SiO₂ y de los catalizadores 1%Ag/SiO₂ y 3%Ag/SiO₂ preparados en este trabajo, se presentan en las siguientes figuras.

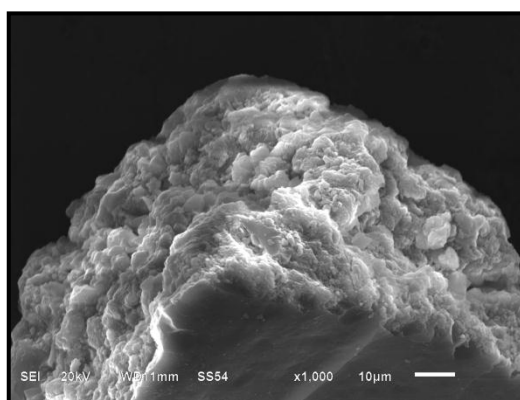


Figura 3.2.1. Micrografía de SiO₂ antes de los ciclos de oxidación del MP diesel.

Las imágenes de la Figura 3.2.1 muestran las micrografías del soporte SiO₂ antes de los ciclos de oxidación del MP diesel. Estas imágenes muestran que el tamaño de las partículas se encuentra en el intervalo de 50 a 100 µm. Se puede observar en estas imágenes una morfología constituida en el exterior por una superficie plana, y en el interior por una estructura porosa. Es importante notar que la estructura porosa podría aumentar el tiempo de residencia de los reactivos en contacto con los centros activos del catalizador.

La Figura 3.2.2 muestra las imágenes obtenidas de la SiO₂ después de los ciclos de oxidación del MP diesel. Si comparamos las Figuras 3.2.1 y 3.2.2, podemos concluir que durante los ciclos de oxidación del MP diesel, no hubo un cambio significativo en la morfología ni en la estructura porosa de la SiO₂.

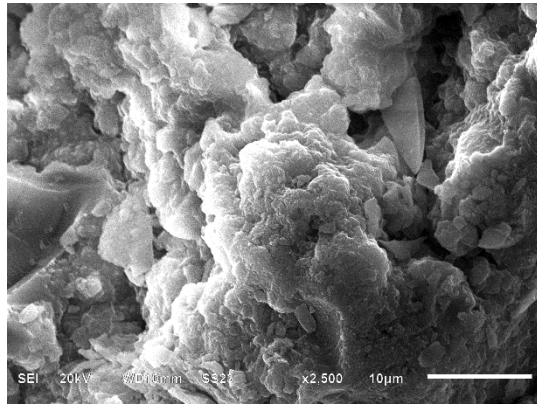


Figura 3.2.2. Micrografía de SiO₂ después de los ciclos de oxidación del MP diesel.

a) Catalizadores 3%Ag/SiO₂.

Las imágenes obtenidas de los catalizadores 1%Ag/SiO₂ y 3%Ag/SiO₂ antes de los ciclos de oxidación del MP diesel se muestran en la figura 3.2.3 y figura 3.2.3. En estas figuras se puede observar una fuerte disminución de la estructura porosa de la SiO₂. Esta disminución puede ser explicada por el efecto de las condiciones de preparación del catalizador. El proceso de reducción de las especies de plata presentes en el catalizador, pudieron tener un efecto altamente exotérmico que generaría una síntesis de las partículas de SiO₂ y una pérdida del área superficial específica.

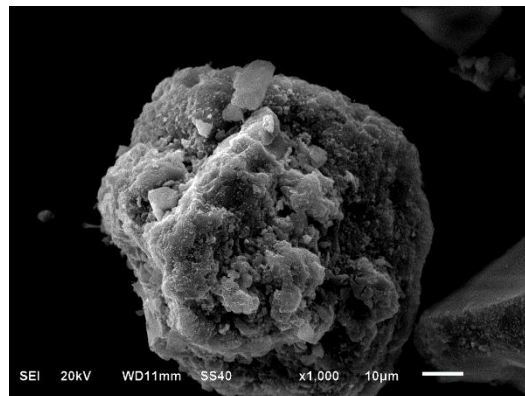


Figura. 3.2.3. Micrografías del catalizador 1% Ag/SiO₂ antes de los ciclos de oxidación del MP diesel.

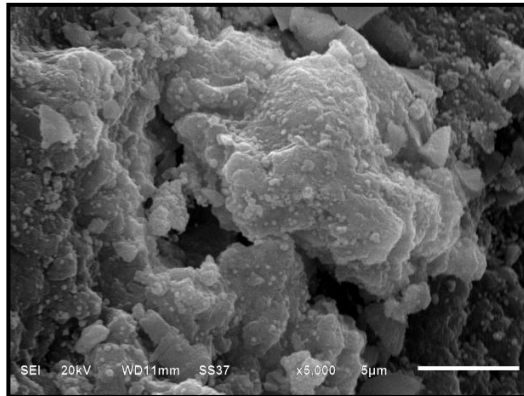


Figura. 3.2.4. Micrografías del catalizador 3% Ag/SiO₂ antes de los ciclos de oxidación del MP diesel.

Las micrografías mostradas en las Figuras 3.2.5. y 3.2.6 del catalizador 1%Ag/SiO₂ y 3%Ag/SiO₂ después de los ciclos de oxidación del MP diesel, sugieren que no hubo cambios profundos en la estructura del catalizador. Sin embargo, se observan ligeros desprendimientos superficiales probablemente debidos a los cambios sucesivos de temperatura durante los ciclos sucesivos de la oxidación del MP diesel.

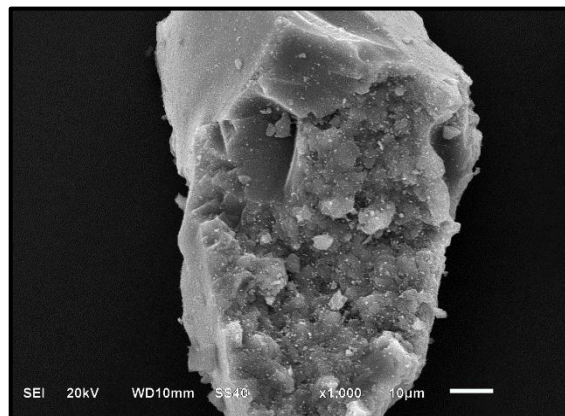


Figura. 3.2.5. Micrografías del catalizador 1% Ag /SiO₂ después de ciclos de oxidación del MP diesel.

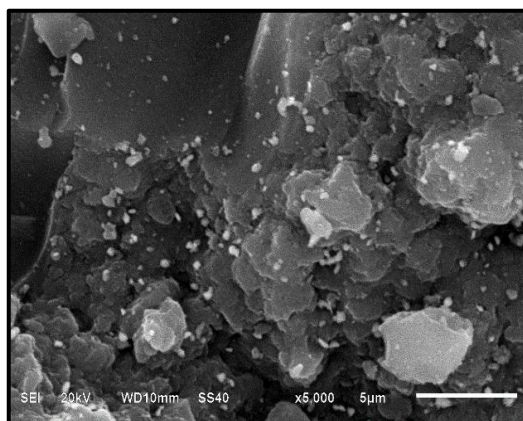


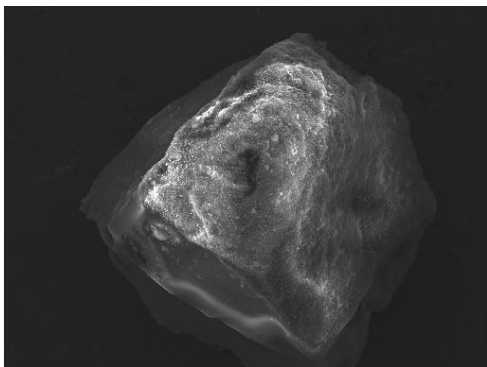
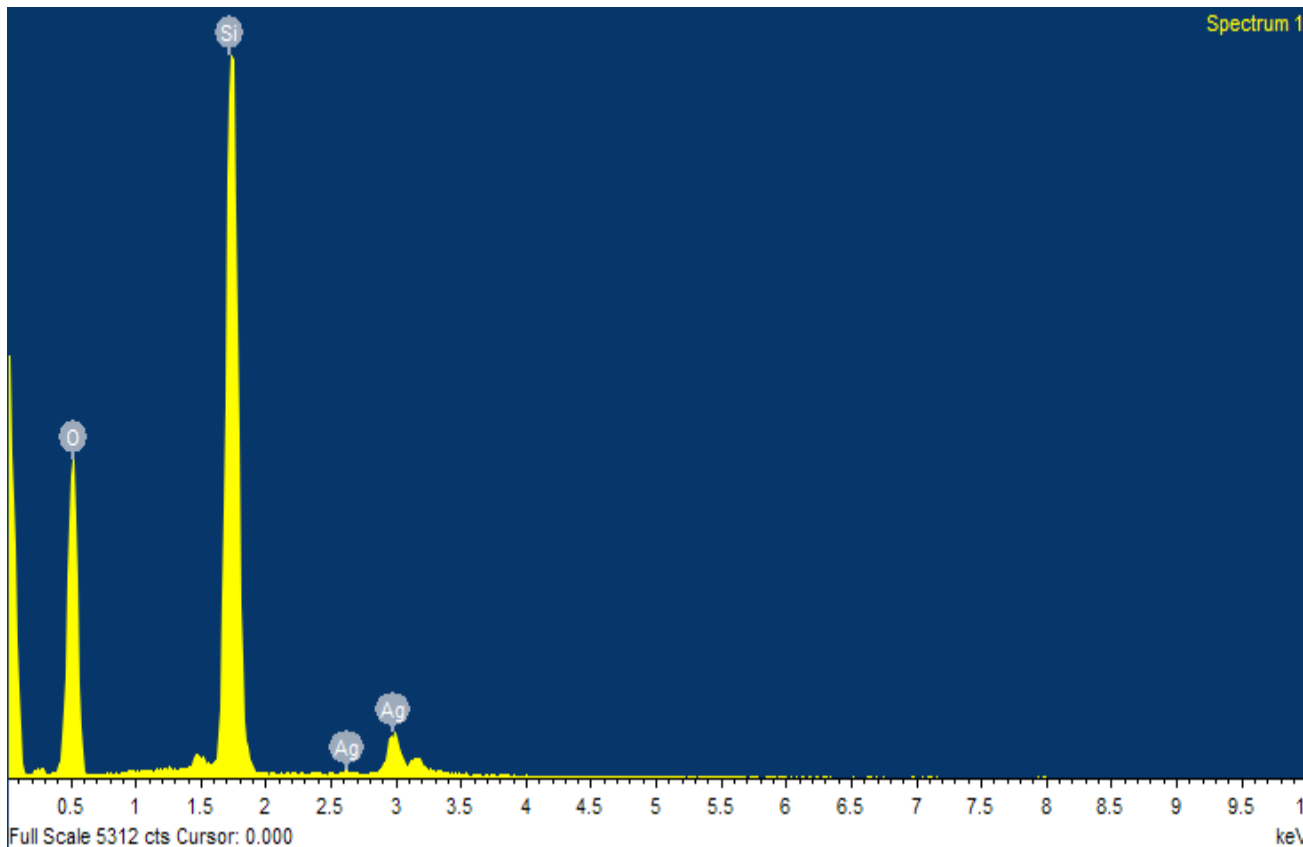
Figura. 3.2.6. Micrografías del catalizador 3% Ag /SiO₂ después de ciclos de oxidación del MP diesel.

3.3. Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia Dispersiva de Rayos X

Los catalizadores SiO₂, 1%Ag/SiO₂ y 3%Ag/SiO₂ fueron caracterizados por su análisis elemental (EDS). Los resultados de los análisis se resumen en la Tabla 3.2. El análisis fue realizado con mediciones en 5 puntos aleatorios, para obtener un valor promedio de la composición de cada muestra. En las Figuras 3.3.1 (se presentan los espectros de los catalizadores. En esta figura e pueden observar las señales de los átomos de los elementos que las caracterizan. Por ejemplo: para el catalizador de Ag soportado en sílice, se pueden distinguir las señales de Ag, O y Si.

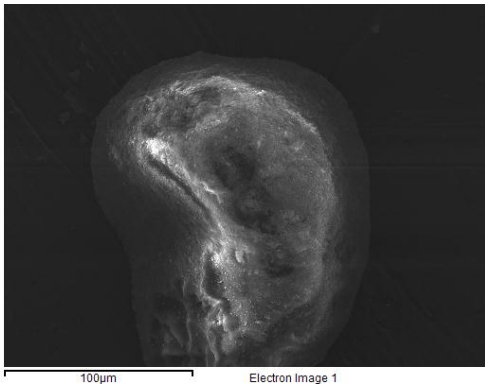
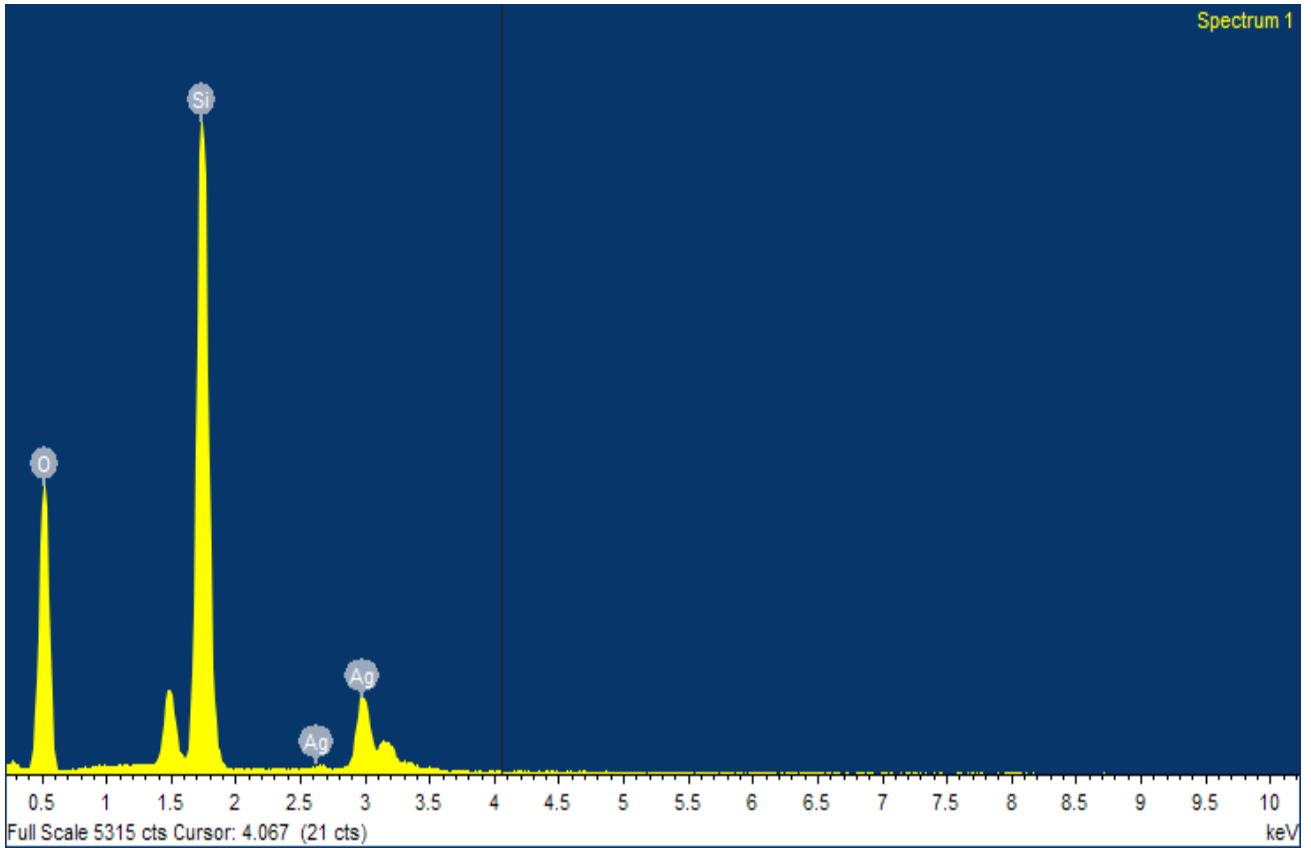
Tabla 3.3. Análisis elemental soporte y catalizadores.

CATALIZADOR	% PESO	% PESO	% PESO
	Si	O	Ag
Silice			
3%Ag/SiO ₂ reducido	50.13	46.72	3.15
1%Ag/SiO ₂ reducido	60.49	38.41	1.10



Element	Weight%
O K	60.49
Si K	38.41
Ag L	1.10
Totals	100.00

Figura 3.3.1. Análisis EDS a) catalizador 1% Ag/SiO2



Element	Weight%
O K	50.13
Si K	46.72
Ag L	3.15
Totals	100.00

Figura 3.3.1. Análisis EDS b) catalizador 3% Ag/SiO2

3.4. Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia de Difracción de Rayos X

Los catalizadores SiO_2 , $3\%\text{Ag}/\text{SiO}_2$ y $1\%\text{Ag}/\text{SiO}_2$ fueron caracterizados por sus espectros de difracción de rayos-X. Estos espectros permitieron la determinación de cambios estructurales y electrónicos de las especies metálicas en los catalizadores.

3.4.1 SiO_2

El soporte sílice presenta un patrón de difracción de rayos X en el cual se observa una sola banda que aparece alrededor de $2\theta=24^\circ$, la banda es muy ancha y de baja intensidad lo que indica que las partículas de sílice son amorfas.

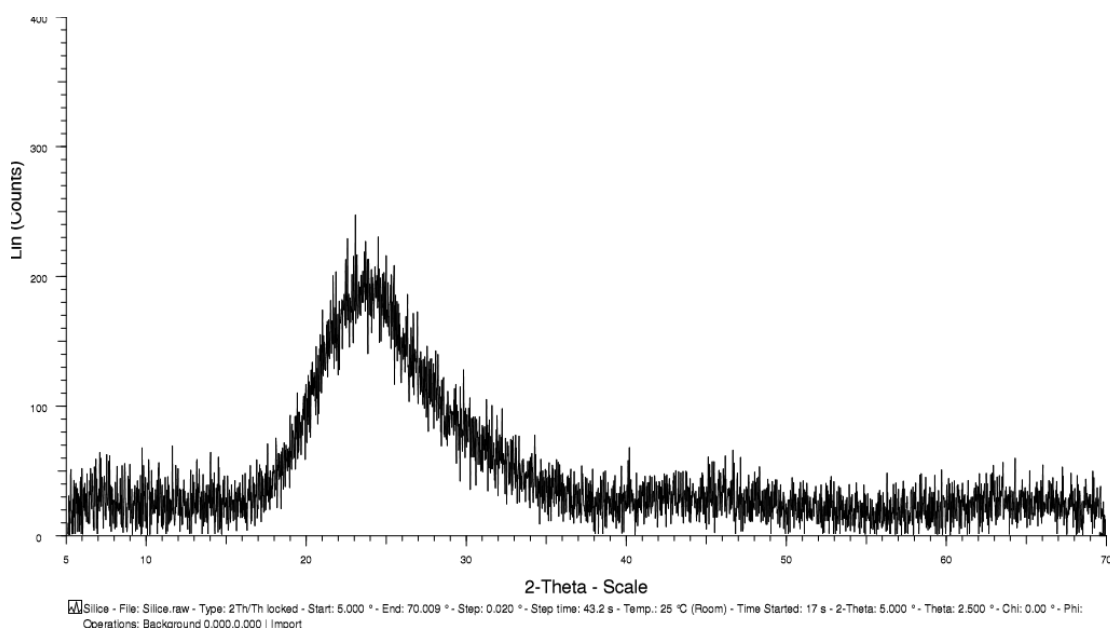


Figura 3.4.1. Espectro de difracción de rayos X (DRX) de SiO_2 .

3.4.2.a) Catalizadores $3\%\text{Ag}/\text{SiO}_2$

El difractograma del catalizador $3\%\text{Ag}/\text{SiO}_2$ antes de los ciclos de oxidación del MP diesel está representado en la Figura 3.4.2 (a). Este difractograma muestra la presencia de las bandas de difracción de Ag metálica. Estas bandas se encuentran en $2\theta=38^\circ$, 44° y 64° y son delgadas y de alta intensidad, lo que indica la presencia de una partícula cristalina.

3.4.2.b) Catalizadores 1%Ag/SiO₂

El difractograma correspondiente al catalizador después de los ciclos de oxidación (Figura 3.4.2. (b)), mostró las mismas señales que el catalizador fresco. Estos resultados sugieren que Ag permaneció en su estado metálico a pesar de haber catalizado 3 ciclos de oxidación de MP diesel en intervalos de temperatura de 25-600°C y en condiciones de presencia de exceso de oxígeno.

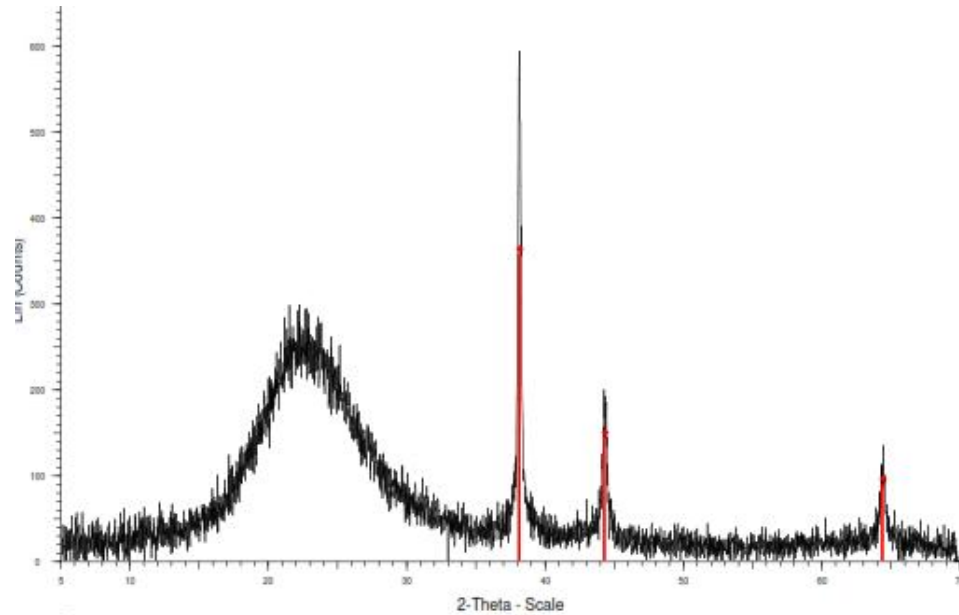


Figura 3.4.2.a) Espectro de difracción de rayos X (DRX) del catalizador 3%Ag/SiO₂

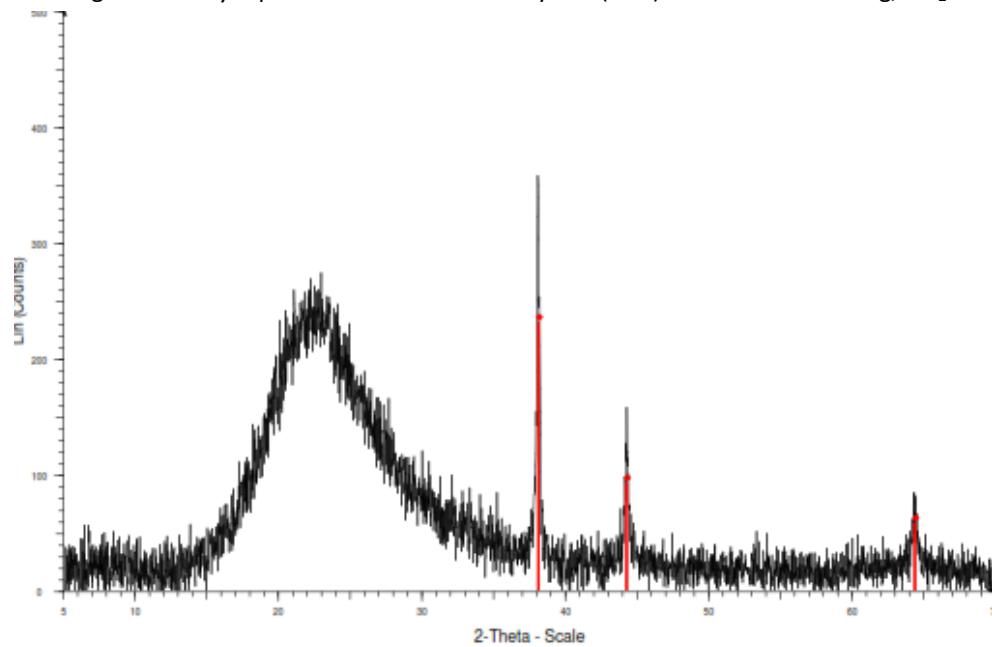


Figura 3.4.2.b) Espectro de difracción de rayos X (DRX) del catalizador 1%Ag/SiO₂

3.5. Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia Ultravioleta-Visible

Los catalizadores SiO_2 , $3\%\text{Ag}/\text{SiO}_2$ y $1\%\text{Ag}/\text{SiO}_2$ fueron caracterizados por sus espectros de absorción de la radiación UV-Vis. La espectroscopia UV-Vis permitió determinar el estado electrónico de los átomos y los iones de Ag en los catalizadores antes y después de los ciclos de oxidación del MP diesel.

a) Catalizador $3\%\text{Ag}/\text{SiO}_2$

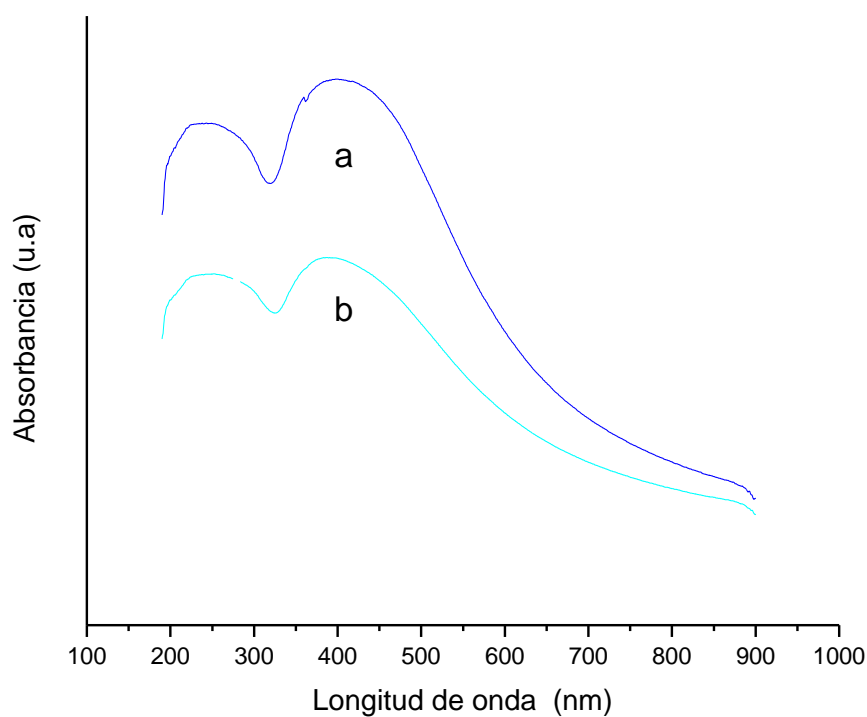


Figura 3.5.1 Espectros de absorción UV-vis de la muestras: a) $3\%\text{Ag}/\text{SiO}_2$ fresco; b) $3\%\text{Ag}/\text{SiO}_2$ después de los ciclos de oxidación.

a) Catalizador 3%Ag/SiO₂

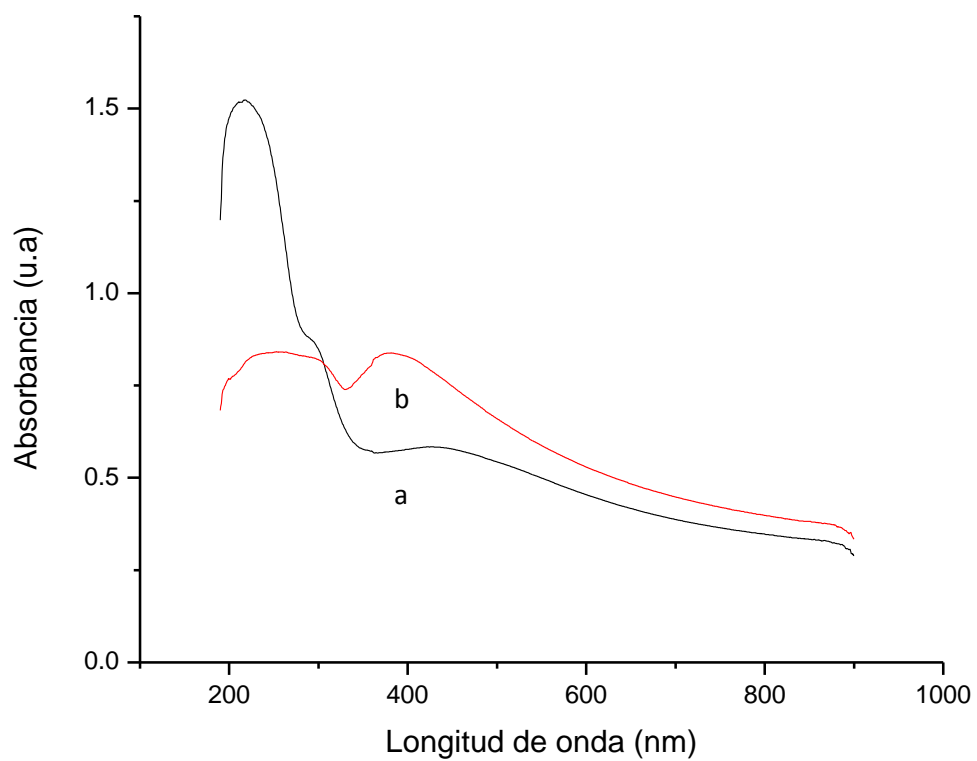


Figura 3.5.2 Espectros de absorción UV-vis de la muestras: a) 1%Ag/SiO₂ fresco; b) 1%Ag/SiO₂ después de los ciclos de oxidación.

La Figura 3.5.1 y 3.5.2 presenta los espectros de absorción UV-vis de los catalizadores 3% Ag/SiO₂ antes y después de los 3 ciclos de oxidación del MP diesel y 1% Ag/SiO₂ antes y después de los 3 ciclos de oxidación del MP diesel. Las principales características que pueden identificarse de los espectros de absorción de los catalizadores son:

Se observa una amplia señal que se extiende desde 320 a 600 nm, la cual puede ser adscrita al sobreplamiento de la señal SPR (400-550 nm) con las señales de transiciones σ - σ^* y n - σ^* de grupos Ag_n que aparecen en el rango espectral 330-360 nm y 440-540 nm, respectivamente (G.A. Ozin et al., 1978, S.A. Mitchell, et al., 1983).

- Se muestra que no hay diferencias apreciables entre los espectros de absorción de las muestras reducidas antes (a) y después de la oxidación del MP diesel (b).
- Los resultados sugieren que el estado electrónico de plata en los catalizadores reducidos permanece inalterado después de los ciclos de oxidación de MP diesel.

3.6. Caracterización de los catalizadores por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Los espectros de absorción FTIR se compararon con la base de datos del software Grams QUASOFT los cuales se presentan a continuación:

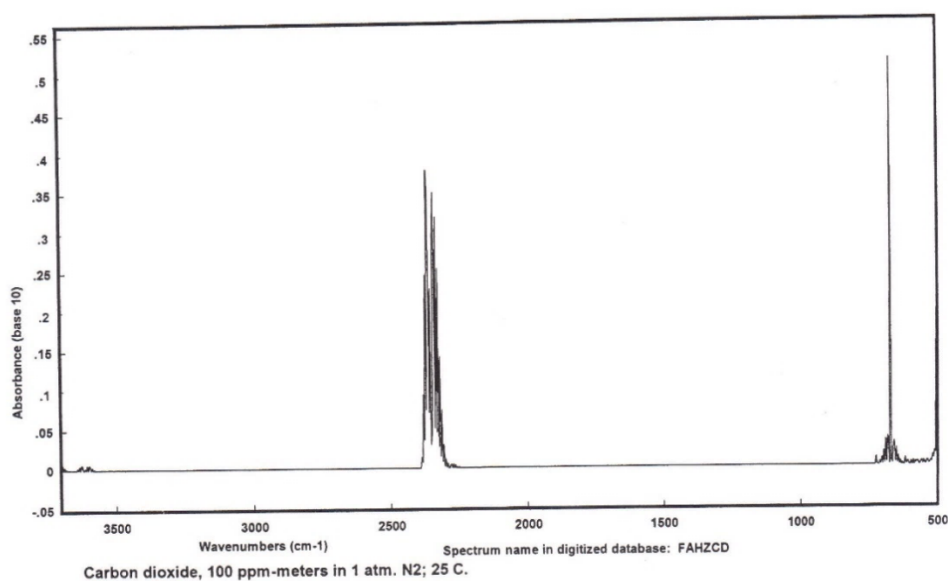


Figura 3.6.1. a) Espectros de absorción FTIR reportados en la base de datos del software Grams QUASOFT para CO₂.

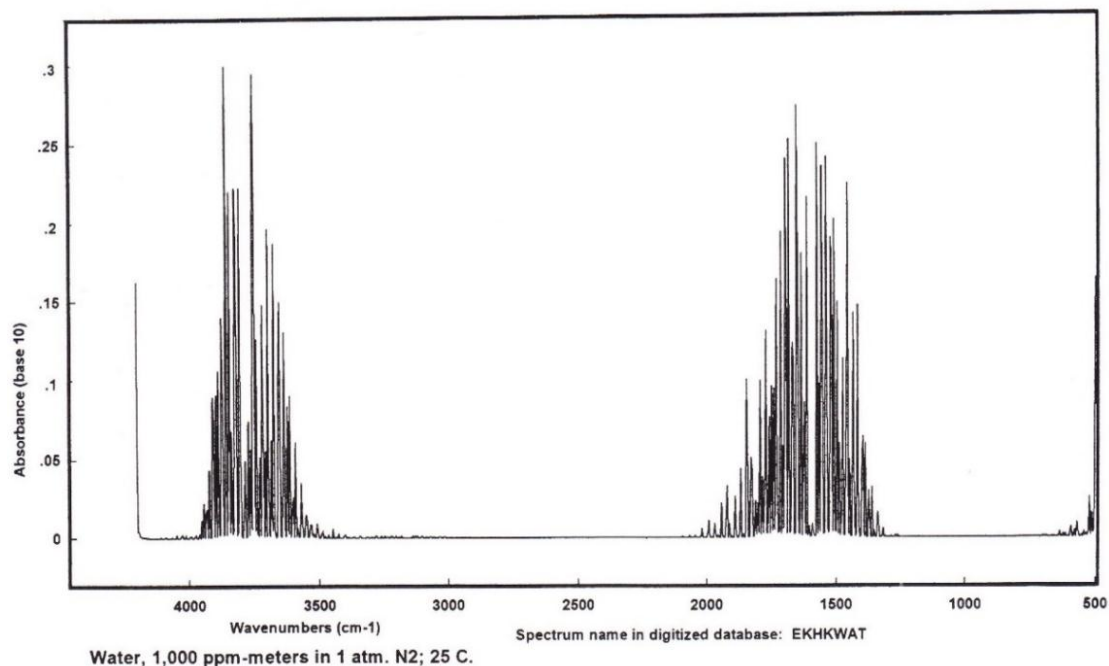


Figura 3.6.1.b) Espectros de absorción FTIR reportados en la base de datos del software Grams QUASOFT para Agua.

Los espectros de absorción FTIR de los catalizadores 3%Ag/SiO₂ y 1%Ag/SiO₂ reducido fresco y después de los ciclos se presentan en la Figura 3.6.2 y 3.6.3. En estos espectros, se puede observar la señal de CO₂ (banda característica a 2350 cm⁻¹), agua (4000-3500 y 2000-1300 cm⁻¹) y la señal de SiO₂ (1000-1250 cm⁻¹), no se observan señales que indiquen la presencia de nuevos compuestos en la superficie del catalizador después de ciclos de reacción.

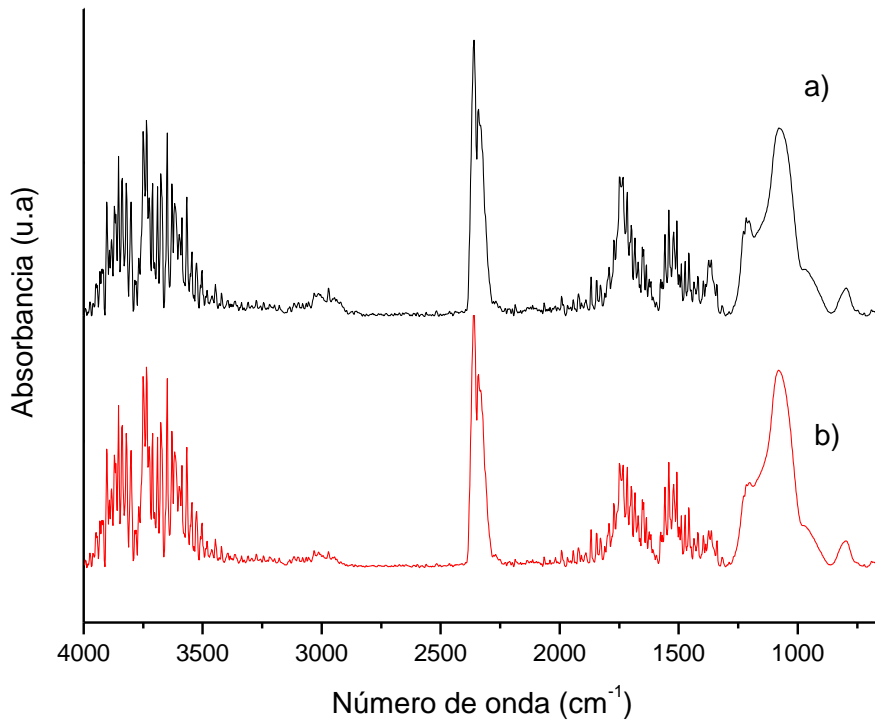


Figura 3.6.2. Espectro FTIR del catalizador a) 3%Ag/SiO₂ reducido fresco y b) 3%Ag/SiO₂ después de los ciclos de oxidación.

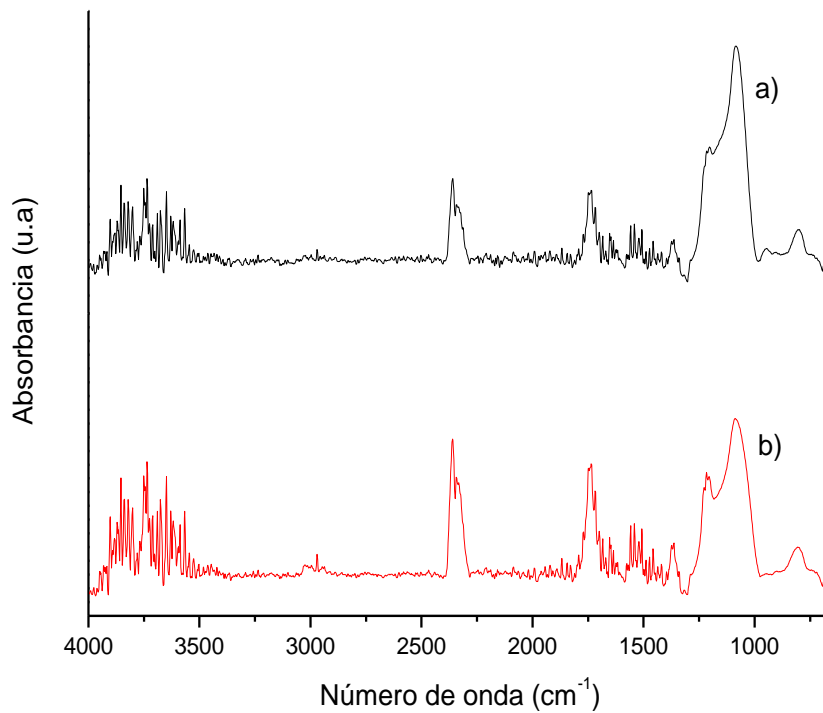


Figura 3.6.3. Espectro FTIR del catalizador a) 1% Ag/SiO₂ fresco y b) 1% Ag/SiO₂ después de los ciclos de oxidación.

3.7. Caracterización de los catalizadores por su actividad catalítica en la oxidación del MP diesel

3.7.1. Catalizador SiO₂

Los resultados obtenidos durante el 1^{er}, el 2^o y el 6^{to} ciclo de la oxidación de MP diesel catalizada por SiO₂ se muestran en la Figura 3.10.1. Esta figura muestra solo una pequeña señal cercana a 350°C, y la intensidad del pico de evolución de CO₂ no varía apreciablemente de ciclo a ciclo. Estos resultados indican que la sílice no es activa para la oxidación de MP diesel

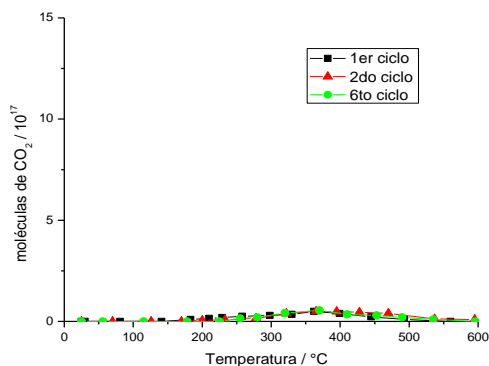


Figura 3.7.1. La evolución de CO₂/g cat, como una función de la temperatura de oxidación, sobre SiO₂.

3.7.2. Catalizador 3%Ag/SiO₂

La Figura 3.7.2 muestra la evolución de CO₂ en función de la temperatura durante el 1^{er}, el 2^o y el 6^{to} ciclo de la oxidación de MP diesel catalizada por 3%Ag/SiO₂. Esta figura muestra que durante los seis ciclos de oxidación, la máxima temperatura de oxidación del MP: (T_{Max}) permanece inalterada (~200°C).

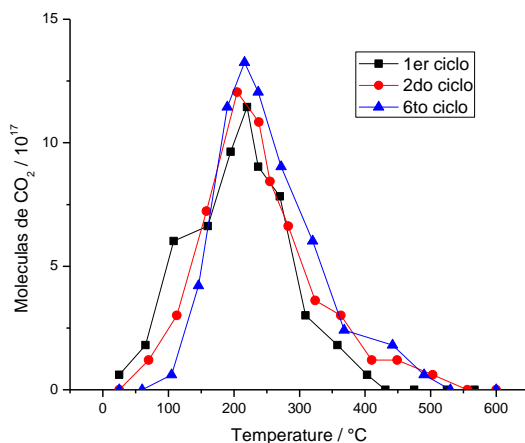


Figura 3.7.2 . La evolución de CO₂/g cat, en función de la temperatura de oxidación, en el catalizador 3%Ag/SiO₂.

El comportamiento observado durante los seis ciclos de oxidación de MP diesel catalizada por 3%Ag/SiO₂ sugiere que durante estas reacciones, la estructura electrónica del catalizador permaneció sin cambio. Estos resultados pueden explicarse considerando que las especies de plata activas presente sobre la superficie el catalizador, permanecen en su estado reducido durante los ciclos de oxidación de MP. Esta explicación está apoyada por los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores antes y después de los ciclos de oxidación:

- Los espectros UV-vis del catalizador 3%Ag/SiO₂ antes y después de los 6 ciclos de oxidación (Figura 3.7.1) mostraron que el estado electrónico de Ag permaneció en su estado metálico.
- Los espectros obtenidos por difracción de rayos-X (Figura 3.4.2) revelaron que la estructura del catalizador y el estado electrónico de Ag⁰ permanecieron inalterados después de los ciclos de oxidación del MP diesel.

En otras palabras, los centros activos del catalizador 3%Ag/SiO₂ en la oxidación del MP diesel son los átomos de Ag⁰.

3.7.3. Catalizador 1%Ag/SiO₂

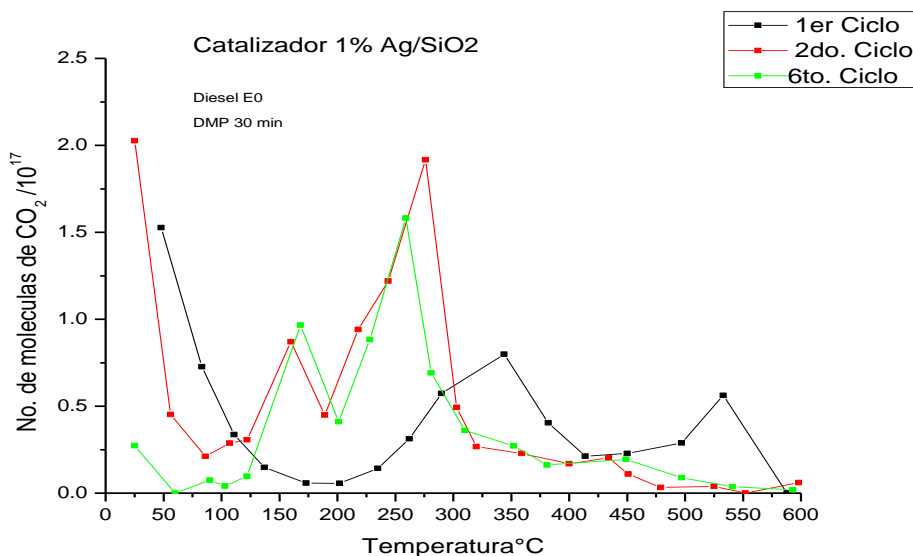


Figura 3.7.3. La evolución de CO₂/g cat, en función de la temperatura de oxidación, en el catalizador 1%Ag/SiO₂.

La evolución de CO_2 en función de la temperatura durante el 1^{er}, el 2^o y el 6^{to} ciclo oxidación del MP diesel catalizado por 1%Ag/SiO₂ se muestra en la Figura 3.10.3. En esta figura, se observa durante el primer ciclo de oxidación de MP, una fuerte señal en la evolución de la producción de CO_2 cercana a 350°C. Esta señal, sin embargo, desaparece casi completamente durante los subsecuentes ciclos de reacción, formándose señales en 160°C y 260°C aproximadamente. Este resultado sugiere que durante el primer ciclo de reacción las especies de Ag no se encontraban totalmente en su estado metálico, y muestra que el catalizador fue activado durante el transcurso del primer ciclo de oxidación de MP diesel. La activación detectada, puede ser explicada por la siguiente causa:

- La alta temperatura y el exceso de oxígeno presente durante el proceso de oxidación pudieron haber generado un cambio en el estado electrónico de los sitios de Ag en el catalizador, activando los sitios activos para la oxidación de MP diesel

Los resultados presentados en esta tesis muestran que el catalizador 3% Ag/SiO₂ es catalizador muy activo en la oxidación de MP diesel. Ahora bien, se ha demostrado que Ag en su estado metálico es un catalizador que puede formar diversos tipos de especies de subóxidos (oxígeno admoolecular, ion superóxido, oxígeno subsuperficial y adátomos de oxígeno) en atmósfera oxidante. (Lj. Kundakovic, et al., 1999, M. Flytzani-Stephanopolus, 1999 A. Nagy, et al., 1999).

Estos investigadores concluyeron que la especie activa en el proceso de oxidación es ion superóxido O_2^- , el cual fue adsorbido molecularmente en geometría perpendicular sobre la superficie de plata. Annegi et al., (2009) encontraron recientemente que los iones superóxido generados por plata metálica podrían ser muy activos en la oxidación de carbón. Basados en estas investigaciones, se puede concluir que la alta actividad de 3%Ag/SiO₂ en la oxidación de MP diesel, determinada en este trabajo, puede ser debida a la formación de los iones superóxido en los sitios de Ag^0 .

El electrón transferido desde el metal hacia el O_2 es el principal factor para llevar a cabo la formación del O_2^- en la superficie metálica, y este electrón transferido depende de la energía de ionización del metal.

Es interesante notar la fuerte estabilidad que presenta el catalizador 3%Ag/SiO₂ durante los ciclos sucesivos de la oxidación del MP diesel.

CONCLUSIONES

1. Se demostró que 3%Ag/SiO₂ es un catalizador fuertemente activo para la oxidación del MP a baja temperatura (250 °C) y que en comparación con el catalizador 1%Ag/SiO₂ presenta una mejor actividad para la oxidación del MP.
2. La fuerte actividad de los catalizadores es probablemente debida a la presencia de Ag⁰ en la superficie del catalizador, la cual es muy activa para generar iones superóxido (O₂⁻), al tener haber menos átomos de Ag, también se tendrá una menor formación de los iones superóxidos y una menor actividad catalítica.
3. Los iones superóxido (O₂⁻) adsorbidos en la superficie de las nanopartículas de Ag⁰, generarían un campo eléctrico muy fuerte que aceleraría la adsorción de las moléculas de MP diesel, y por consiguiente, la reacción de los componentes carbonosos del MP diesel con O₂⁻ ocurriría rápidamente.
4. Se demostró por medio de las espectroscopias de difracción de rayos-X y UV-Vis que el estado metálico de Ag permanece inalterado después de los ciclos de oxidación del MP diesel.
5. Los resultados obtenidos en esta tesis indican que el catalizador 3%Ag/SiO₂ puede ser considerado como parte de un sistema catalítico para el abatimiento de las emisiones de material particulado diesel a baja temperatura.