

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

**Efecto del SO₂ sobre las reacciones de oxidación
de C₃H₈ y reducción de NO en los convertidores
catalíticos comerciales de tres vías.**

Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Presenta: I.Q. María Eugenia Hernández Terán

Asesor: Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita

11 de junio del 2004

*Dedico esta tesis a mis padres
A José Luis, mi esposo y a Laura mi querida hija
A mis hermanos Gerardo, J. Antonio y Ale
A Gabriel, Eduardo y Valeria
A mi nueva familia
A mi padrino, Alejandro Villalobos Hiriart
Y al Dr. Fuentes Zurita*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Gustavo Fuentes Zurita le agradezco sus comentarios, así como la dirección y confianza otorgada durante la realización de esta tesis.

Así mismo, deseo agradecer a la Dra. Griselda Corro Hernández y al Dr. Esteban López Salinas por sus valiosos comentarios acerca del contenido de esta tesis.

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa y a mis maestros quienes contribuyeron en mi formación.

Este trabajo fue realizado dentro del proyecto "impacto del nivel de azufre en la gasolina mexicana sobre el desempeño de convertidores catalíticos comerciales" perteneciente a la red de investigación y desarrollo de calidad de aire en grandes ciudades. Fue apoyado por CONACYT-Dirección de Investigación Orientada y Fidetec. Convenio RI-500-2

Agradezco el apoyo otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) mediante la beca crédito proporcionada durante la realización de este trabajo.

Agradezco al Departamento de Ecología del Gobierno del Distrito Federal por la donación de los convertidores catalíticos comerciales usados en este trabajo.

Agradezco al Dr. Alberto Ruiz Treviño por su apoyo en la realización de la microscopía electrónica de barrido del catalizador Repuesto-Pd.

RESUMEN

En este trabajo se reporta el efecto del SO_2 sobre la actividad de cuatro convertidores catalíticos comerciales en la reducción de NO y la oxidación de C_3H_8 .

Los convertidores catalíticos estudiados fueron un original (Original-PtPdRh) y tres de repuesto (Repuesto-Pd, Repuesto-PtPd y Rep-PtPdRh). Se evaluaron fijando la concentración de alimentación de SO_2 en 3.4, 10.3, 20.5 y 34 ppm (equivalentes a 50, 150, 300 y 500 ppm de azufre en la gasolina).

Al estudiar los catalizadores original y de repuesto, se observó que el SO_2 provocó varios efectos:

- I) Inhibe la reducción de NO en el caso de los catalizadores Repuesto-Pd, Repuesto-PtPd y Original-PtPdRh.
- II) Inhibe la oxidación de C_3H_8 sobre el catalizador Repuesto-Pd.
- III) Promueve la reacción de oxidación de C_3H_8 sobre el catalizador Original-PtPdRh, Repuesto-PtPd y Repuesto-PtPdRh, además promueve la reducción de NO con el catalizador Repuesto-PtPdRh.

La presencia de SO_2 en la alimentación al reactor causó una disminución en la conversión de NO a N_2 de los catalizadores Repuesto-Pd, Repuesto-PtPd y del catalizador Original-PtPdRh, la que fue función de la concentración. La conversión de NO en los catalizadores al variar de 0 a 34 ppm de SO_2 en la alimentación pasó de 100 a 90 % con el catalizador Original-PtPdRh, 64 a 25 % con el catalizador Repuesto-Pd, y de 90 a 57 % en el caso del catalizador Repuesto-PtPd.

Por otro lado, la temperatura de encendido para la reducción de NO sobre los catalizadores Repuesto-Pd y Repuesto-PtPd se incrementó 100 y 55 °C respectivamente.

En el caso de los catalizadores Original-PtPdRh, Repuesto-PtPd y Repuesto-PtPdRh se encontró que el SO_2 promovió la reacción de oxidación de C_3H_8 ya que

la temperatura de encendido disminuyó. Por su parte en el caso de los catalizadores Original-PtPdRh y Repuesto-PtPdRh el SO₂ disminuyó la temperatura de encendido de la reducción de NO.

Por otra parte, cuando se evaluó el efecto de 34 ppm de SO₂ a 500°C y a 215,600 h⁻¹ se encontró que la conversión al usar los catalizadores Repuesto-PtPd y Repuesto-Pd disminuyó. Al eliminar el SO₂ de la alimentación se recuperó la actividad original de los catalizadores.

INDICE

Resumen	i
Índice de tablas	v
Índice de figuras	vi
Capitulo 1. Introducción	1
Capitulo 2. Antecedentes	9
2.1 Contaminación ambiental en la zona metropolitana del Valle de México	9
2.2 Óxidos de Nitrógeno	14
2.2.1 Control de emisiones de NO _x	15
2.2.1.1 Reducción de NO _x en fuentes fijas	16
2.2.1.2 Control en automotor	16
2.2.1.2.1 Composición y funcionamiento de los convertidores catalíticos de tres vías	18
Capitulo 3. Desarrollo Experimental	23
3.1 Convertidores catalíticos comerciales	23
3.1.1 Espectroscopía de adsorción atómica	23
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido	23
3.2 Estudio del efecto del SO ₂ en la reducción de NO y la oxidación de C ₃ H ₈ de los convertidores catalíticos.	24
3.2.1 Efecto del SO ₂ sobre la actividad de la temperatura de encendido (Reacción a Temperatura Programada)	24
3.2.2 Reversibilidad al envenenamiento por SO ₂	25
3.2.3 Reacción a temperatura constante	25
Capitulo 4. Resultados y discusión	27
4.1 Composición de los convertidores catalíticos comerciales	27
4.2 Resultados de microscopía electrónica	28
4.3 Efecto del SO ₂ en la actividad de los convertidores catalíticos	31

4.3.1 Efecto de la concentración de SO ₂ en la actividad de encendido del convertidor catalítico original variando la velocidad espacial	31
4.3.2 Efecto de la concentración de SO ₂ en la actividad de los convertidores catalíticos de repuesto variando la velocidad espacial	40
4.3.2.1 Efecto del SO ₂ en los catalizadores de repuesto	40
4.3.2.2 Efecto de la concentración de SO ₂ en el incremento de la temperatura de encendido	70
4.3.2.3 Efecto de la concentración de SO ₂ en la conversión máxima de NO	71
4.4 Efecto del SO ₂ a temperatura constante	72
Capitulo 5. Conclusiones	76
Bibliografía	78
Anexos	80
Apéndice I	80
Apéndice II	83
Apéndice III	85
Apéndice IV	87

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 referencias del efecto del azufre sobre catalizadores de tres vías	6
Tabla 2.1 Inventario de emisiones de la ZMVM, 1998	10
Tabla 2.2 Distribución del parque vehicular de la ZMVM, 1998	12
Tabla 2.3 Emisiones del parque vehicular en la ZMVM, 1998	13
Tabla 2.4 Reacciones catalíticas globales de un convertidor catalítico de tres vías	17
Tabla 2.5 Uso de convertidores catalíticos en el mundo	18
Tabla 4.1 Análisis químico de los convertidores catalíticos	27
Tabla 4.2 Resultados de Microscopía electrónica	28
Tabla 4.3 Temperaturas de encendido del catalizador Original-PtPdRh	32
Tabla 4.4 Temperaturas de encendido del catalizador Repuesto-Pd	41
Tabla 4.5 Temperaturas de encendido del catalizador Repuesto-PtPd	47
Tabla 4.6 Temperaturas de encendido del catalizador Repuesto-PtPdRh	55

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Contribución de contaminantes por fuentes móviles del inventario de emisiones de en la ZMVM, 1998	12
Figura 2.2	Eficiencia del catalizador de tres vías	20
Figura 2.3	Sistema de control electrónico	20
Figura 2.4	Localización de un convertidor catalítico en un vehículo	21
Figura 3.1	Esquema del sistema de reacción utilizado	26
Figura 4.1	Fotografía de los convertidores catalíticos Repuesto-PtPdRh y Repuesto-PtPd	27
Figura 4.2	Vista frontal del convertidor catalítico Original-PtPdRh	28
Figura 4.3 (a)	Microscopía electrónica de barrido (SEM) del convertidor catalítico Repuesto-Pd	29
Figura 4.3 (b)	Espectro de EDS del washcoat (zona blanca)	30
Figura 4.3 (c)	Espectro de EDS de la cordierita (zona oscura)	30
Figura 4.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM) del convertidor catalítico Repuesto-Pd	30
Figura 4.5	Conversión de NO bajo 10 % de H ₂ O en la alimentación, a 59,900 h ⁻¹	33
Figura 4.7	Conversión de C ₃ H ₈ bajo 10 % de H ₂ O en la alimentación, a 59,900 h ⁻¹	34
Figura 4.7	Impacto de la concentración de SO ₂ sobre la temperatura de encendido en la oxidación de C ₃ H ₈ del convertidor catalítico Original-PtPdRh a 59,900 h ⁻¹	35
Figura 4.8	Impacto de la concentración de SO ₂ sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico Original-PtPdRh a 59,900 h ⁻¹	36
Figura 4.9	Impacto de la concentración de SO ₂ sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico Original-PtPdRh a 215,600 h ⁻¹	37
Figura 4.10	Impacto de la concentración de SO ₂ sobre la temperatura de	38

	encendido en la oxidación de C_3H_8 del convertidor catalítico Original-PtPdRh a $215,600 h^{-1}$	
Figura 4.11	Esquema representado por los sitios de PtPdRh del convertidor catalítico Original-PtPdRh	39
Figura 4.12	Impacto de la concentración del SO_2 sobre la temperatura de encendido en la oxidación de C_3H_8 del convertidor catalítico Repuesto-Pd a $59,900 h^{-1}$	43
Figura 4.13	Impacto de la concentración del SO_2 sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico Repuesto-Pd a $59,900 h^{-1}$	44
Figura 4.14	Esquema representado por los sitios de Pd del convertidor catalítico de Repuesto-Pd	45
Figura 4.15	Impacto de la concentración de SO_2 sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico Repuesto-PtPd a $59,900 h^{-1}$	49
Figura 4.16	Impacto de la concentración de SO_2 sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico Repuesto-PtPd a $215,600 h^{-1}$	50
Figura 4.17	Impacto de la concentración de SO_2 sobre la temperatura de encendido en la oxidación de C_3H_8 del convertidor catalítico Repuesto-PtPd a $59,900 h^{-1}$	51
Figura 4.18	Impacto de la concentración de SO_2 sobre la temperatura de encendido en la oxidación de C_3H_8 del convertidor catalítico Repuesto-PtPd a $215,600 h^{-1}$	52
Figura 4.19	Esquema representado por los sitios de PtPd del convertidor catalítico Repuesto-PtPd	53
Figura 4.20	Impacto de la concentración de SO_2 sobre la temperatura de encendido en la oxidación de C_3H_8 del convertidor catalítico Repuesto-PtPdRh a $59,900 h^{-1}$	57
Figura 4.21	Impacto de la concentración de SO_2 sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico	58

	Repuesto-PtPdRh a 59,900 h ⁻¹	
Figura 4.22	Impacto de la concentración de SO ₂ sobre la temperatura de encendido en la oxidación de C ₃ H ₈ del convertidor catalítico Repuesto-PtPdRh a 215,600 h ⁻¹	59
Figura 4.23	Impacto de la concentración de SO ₂ sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico Repuesto-PtPdRh a 215,600 h ⁻¹	60
Figura 4.24	Conversión de C ₃ H ₈ bajo 10 % de H ₂ O en la alimentación, a 59,900 h ⁻¹	61
Figura 4.25	Conversión de NO bajo 10 % de H ₂ O en la alimentación, a 59,900 h ⁻¹	62
Figura 4.26	Efecto del SO ₂ en la reacción de reformado a 59,900h ⁻¹	63
Figura 4.27	Efecto del SO ₂ en la reducción de NO a 59,900 h ⁻¹	64
Figura 4.28	Repuesto-PtPdRh bajo condición estequiométrica, 0ppm de SO ₂ , 10 % H ₂ O a 59,900 h ⁻¹	65
Figura 4.29	Repuesto-PtPdRh bajo condición estequiométrica, 34ppm de SO ₂ , 10 % H ₂ O a 59,900 h ⁻¹	65
Figura 4.30	Repuesto-PtPdRh bajo condiciones reductoras, 34 ppm de SO ₂ , 10 % H ₂ O a 59,900 h ⁻¹	67
Figura 4.31	Esquema representado por los sitios de PtPdRh del convertidor catalítico Repuesto-PtPdRh	67
Figura 4.32	Incremento de la temperatura de encendido de NO como función de la concentración de SO ₂ a 59,900 h ⁻¹	70
Figura 4.33	Incremento en la conversión máxima de NO como función de la concentración de SO ₂ a 59,900 h ⁻¹	71
Figura 4.34	Efecto de 34 ppm de SO ₂ sobre la actividad en la reducción de NO del catalizador Original-PtPdRh como función del tiempo	73
Figura 4.35	Efecto de 34 ppm de SO ₂ sobre la actividad en la reducción de NO del catalizador Repuesto-PtPd como función del	74

tiempo

Figura 4.36 Efecto de 34 ppm de SO₂ sobre la actividad en la reducción de NO del catalizador Repuesto-Pd como función del tiempo

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

La ciudad de México y su área conurbana cuenta con uno de los mayores niveles de contaminación atmosférica del mundo. El deterioro del aire comenzó hace más de 40 años como consecuencia de las emisiones de contaminantes como el monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos (HC), dióxido de azufre (SO₂) y partículas menores a 10 µm (PM₁₀), generados en la oxidación de combustibles. Las principales fuentes de contaminación atmosférica corresponden a los sectores de transporte, industria y servicio; de ellos, el sector de transporte es el que más contribuye, con un 85%. La mayor parte es generada por los 3,260,919 automóviles que circulan en la ciudad, que anualmente emiten 2,099,077 toneladas de contaminantes [1].

La contaminación en la zona metropolitana del valle de México (ZMVM) es preocupante, ya que el ozono sigue rebasando la norma de salud la mayor parte de los días del año (en aproximadamente el 85% de los días) y las partículas suspendidas menores a 10 micrómetros rebasan la norma de salud en alrededor del 19 % de los días del año [1].

Para reducir la emisión de los contaminantes provenientes de los vehículos y para mejorar la calidad del aire se han establecido distintos programas en la ZMVM, como el Hoy no circula y el de Verificación vehicular aunado al programa PIREC. Estos condujo al uso de convertidores catalíticos de tres vías (CCTV) a partir de 1993, así como a un programa de sustitución de los convertidores catalíticos originales por convertidores catalíticos de repuesto al término de la vida útil de aquellos. Los convertidores de repuesto deben tener una vida útil mayor a 60,000 km. En 1999 se sustituyeron 19,600 convertidores catalíticos, para el año 2000 se incrementó este mismo a 152,500, mientras que en el 2001 se sustituyeron 16,200 catalizadores. Debemos recordar que los CCTV tienen por objeto disminuir la

concentración de CO, HC y NOx presentes en las emisiones gaseosas que se generan durante la combustión de la gasolina en los motores de ciclo otto.

Es importante mencionar que la mayoría de las gasolinas que se comercializan actualmente contienen compuestos organosulfurados de la familia del tiofeno y mercaptanos. Durante la combustión de estos hidrocarburos en los motores se genera el SO₂, dependiendo su concentración del contenido total de azufre en el combustible. La norma oficial sobre la concentración máxima de azufre permitida en el combustible ha sido modificada gradualmente, de tal manera que los combustibles de última generación contienen menos de 0.05 % de azufre en el caso del diesel en Canadá, EUA y México. Mientras que niveles de 30-70 ppm son permitidos en la gasolina de California [2], en México la concentración de azufre en las gasolinas es de 300 y 500 ppm en la zona metropolitana, sin embargo a concentración de azufre de la gasolina comercializada en la provincia es de 500 y 1000 ppm.

El efecto del SO₂ es múltiple, ya que es un gas tóxico incoloro altamente irritante. La presencia de óxidos de azufre en la atmósfera es una de las principales causas de la lluvia ácida. Por otro lado, se ha observado que el SO₂ puede disminuir la actividad de los convertidores catalíticos de manera considerable. La desactivación es función de la concentración de azufre en las gasolinas, la relación aire/combustible (A/C), la temperatura de los gases de escape y de la formulación del catalizador [3-6]. Dependiendo de las condiciones de operación el SO₂ a su vez puede reaccionar en el convertidor catalítico y formar H₂S en condiciones reductoras o H₂SO₄ en condiciones oxidantes [3-9].

El efecto del SO₂ en los convertidores catalíticos a base de Pt y Pd (de oxidación) se ha estudiado desde 1975 [3,4,8]. En el caso de los convertidores catalíticos de tres vías (CCTV) su estudio es más reciente [3].

El SO₂ afecta tanto a los metales nobles (Pt y Pd) como a los óxidos que componen los catalizadores. Se inhiben las reacciones de oxidación de HC y CO bajo condiciones reductoras, mientras que la reducción de NOx bajo estas

condiciones se ve poco afectada, también se modifican las reacciones de reformado y gas de síntesis, y consecuentemente la oxidación de HC y CO [3,4,8,9].

Se cree que el SO_2 es adsorbido y disociado sobre la superficie de los metales preciosos, formando oxígeno adsorbido y grupos sulfuro, con lo que se inhiben la adsorción y reacción de las moléculas contaminantes. Este efecto es más serio sobre los catalizadores que contienen Pd y Pd-Rh que sobre los que contienen predominantemente Pt y Rh; en general, la sensibilidad de los metales preciosos es: Pd>Pd-Rh>Pt-Rh>>Rh. Por otro lado, el SO_2 reacciona también con los óxidos presentes en los CCTV, como es el caso del óxido de cerio, el cual es utilizado como fuente de oxígeno. En condiciones oxidantes forma sulfatos como el $\text{Ce}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$, lo cual causa una disminución en la disponibilidad de oxígeno en el catalizador. El SO_2 puede reaccionar con la alúmina y formar sulfatos de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sin embargo, estos pueden ser eliminados por descomposición térmica a temperaturas $\geq 700^\circ\text{C}$ [3-9].

En lo que respecta al efecto del SO_2 en los CCTV en función de las condiciones de operación del motor, se ha observado que bajo condiciones estequiométricas el efecto es menor que bajo condiciones reductoras, ya que en una atmósfera reductora el SO_2 envenena los sitios responsables de las reacciones de reformado y gas de síntesis. Sin embargo, ciertos autores [9-13] han informado sobre el efecto promotor del SO_2 sobre la oxidación de hidrocarburos ligeros bajo condiciones oxidantes, como es el caso del propano. Por otra parte, Bart y col.[9] encontraron este mismo efecto en el punto estequiométrico, lo que fue atribuido a la formación de sulfatos.

Se han reportado distintos estudios de catalizadores en condiciones oxidantes. Por ejemplo, Gandhi y col. encontraron que al emplear un catalizador de 0.03 % p. de Pt sobre alúmina en una carga de alimentación compuesta por 0.1-0.15 % HC, 0.5 % CO y 2 % O_2 , usando un GHSV de $60,000\text{ h}^{-1}$ y bajo condiciones oxidantes, la actividad para la oxidación presenta el orden $\text{CO} > \text{C}_3\text{H}_6 >> \text{C}_3\text{H}_8$, pero en presencia de 20 ppm de SO_2 se promueve de manera importante la reacción de

oxidación de propano, siendo el orden de actividad: $\text{CO} > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{C}_3\text{H}_6$. La temperatura de encendido disminuyó en este caso 260 °C. A partir de un estudio realizado mediante infrarrojo se sugirió que la presencia de SO_2 daba lugar a la sulfatación de la alúmina, lo que a su vez originó nuevos sitios activos [14]. Por su parte, Merécot [15] estudió el efecto del SO_2 sobre la actividad del catalizador de una mezcla de propano y propeno, bajo condiciones oxidantes y catalizadores térmicamente envejecidos de Pt y Pt-Rh. La actividad del catalizador de Pt fue gradualmente inhibida.

Sumers y Baron[16] investigaron el efecto de 20 ppm de SO_2 sobre las reacciones catalíticas de NO usando una composición estequiométrica de gas sintético. Los catalizadores de Rh e Ir no fueron afectados por el SO_2 y presentaron una alta actividad para la reducción de NO, sin embargo los catalizadores de Pt y Pd fueron afectados por la presencia de SO_2 y disminuyó su actividad para la reducción de NO.

Beck y col.[4] estudiaron el efecto de la concentración de SO_2 sobre la temperatura de encendido (temperatura a la cual se logra el 50 % de la conversión de HC) para catalizadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con composición de 0.05 % p. de Pd, 5 % p. de Ce y 8.6 % p. de La. Estos catalizadores fueron evaluados frescos y envejecidos térmicamente, utilizando un espacio velocidad de $135,000 \text{ h}^{-1}$. La concentración de los gases utilizados en la alimentación fue: 0.6 % O_2 , 300 ppm C_3H_6 , 0.77 % CO, 500 ppm NO, 0.2 % H_2 , 10 % H_2O , 10 % CO_2 y 0, 5, 10, 20 y 30 ppm de SO_2 . Durante las evaluaciones se empleó una relación aire/combustible =14.1 con una amplitud de ± 0.5 . Ellos encontraron que los catalizadores de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ frescos y envejecidos muestran un incremento en la temperatura de encendido de HC y CO cuando se incremento el contenido de azufre. Cuando ellos incrementaron el contenido de azufre observaron un aumento en la temperatura de encendido para HC y CO de 35 °C; la actividad del NO fue muy afectada por la presencia de SO_2 particularmente a altas temperaturas, en esta región un incremento en el nivel de azufre de 0 a 10 ppm en la alimentación causa una disminución en la actividad de 50%. En el caso del catalizador de

Pd/CeO₂/Al₂O₃ el SO₂ observaron un incremento la temperatura de encendido de 50 °C para CO e HC y 150 °C para NO_x.

El catalizador de Pd/La/Al₂O₃ la adición de SO₂ en la alimentación causó un aumento en la temperatura de encendido de 30 °C para HC, CO y la reducción de NO fue particularmente afectada entre 100 y 250 °C donde la temperatura de encendido incrementa 50 °C. En el caso del catalizador envejecido, 30 ppm de SO₂ causaron una disminución en la conversión de NO de 50 %, y la temperatura de encendido se incrementó de 30 y 40 °C para HC y CO. De este trabajo se concluyó que el catalizador Pd/CeO₂/Al₂O₃ fue parcialmente reversible a 500°C.

En 1995, Beck y col.[8] dieron a conocer resultados referentes a la reversibilidad en el envenenamiento con SO₂ de un catalizador de Pd envejecido durante 56,000 millas. Estas pruebas se realizaron simulando las condiciones de operación de un vehículo, para lo cual se empleó una mezcla de propeno/propano y SO₂ en concentraciones de 1, 5 y 30 ppm. Cabe mencionar que estas últimas concentraciones equivalen a tener 15, 75 y 450 ppm de azufre en el combustible. La temperatura de encendido de las reacciones de oxidación de CO e HC en presencia de 30 ppm de SO₂ se incrementó 50 y 40 °C respectivamente, mientras que se observó una gran disminución en la reducción de NO_x.

En otro trabajo realizado por Beck [3] se estudió el impacto del SO₂ en la temperatura de encendido para un catalizador de Pd (0.29 % p.) y otro de Pt-Rh (0.13 y 0.0093 % p.), ambos sistemas con una concentración similar de Ce y envejecidos durante 50,000 millas. En general, los resultados mostraron la disminución en la actividad de HC, CO y NO_x cuando se emplea propeno como combustible en la presencia de 0, 150, 300 y 450 ppm de azufre. La temperatura de encendido para CO e HC se incrementó 30-35 y 40-50 °C respectivamente; por otra parte, el catalizador de Pt- Rh tuvo un incremento en la temperatura de encendido de 35 °C con 450 ppm de azufre. Una observación importante fue que el catalizador de Pt-Rh presentó envenenamiento reversible.

Es importante hacer notar que el estudio del efecto del SO₂ en los convertidores cobró mayor importancia a partir de 1990, año en que fueron introducidos en California los vehículos de baja emisión (LEV). En ese momento se implementó el uso de Pd en la formulación del convertidor, debido a la capacidad de este metal para promover las reacciones de oxidación de hidrocarburos a temperaturas menores que las requeridas para los catalizadores de Pt-Rh, además de ser resistente frente a la operación a temperaturas altas. Sin embargo, el Pd presenta una mayor inhibición por SO₂ con respecto a otros metales nobles. Para dar una idea del efecto del azufre, al comparar las emisiones de una flotilla de automóviles y camionetas de baja emisión (LEV) en Estados Unidos, se encontró que al pasar de 40 ppm a 150 ppm de azufre en la gasolina se tuvo un incremento en las emisiones de 26.7 % en hidrocarburos diferentes al metano (NMHC) y del 65.7 % en NO_x, mientras que al aumentar a 330 ppm el contenido de azufre el incremento en emisiones fue de 65.7 % en el caso de NMHC y 135.6 % para los NO_x.

AECC [17] publicó información sobre el efecto del azufre en el desempeño de los catalizadores de tres vías utilizados en diferentes automóviles, la cual se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Referencias del efecto del azufre sobre catalizadores de tres vías[17].

Referencia	% de aumento en la eficiencia de conversión				Cambio de azufre ppm	Información de los catalizadores
	HC	NMHC	CO	NO _x		
Ford US	8-9		27	27	600>35	3xTWC
Ford US	8		12	12	600>35	Tecnología nueva
US Auto-Oil	18		19	8	450>50	Tecnología 1990
US CRC	7-76				1000>0	1.5 x threshold

Program	63-94				1000>0	Envejecido 100 k millas
Ford US	25-67		24-87	5-85	900>30	Nueva tecnología
SAE 932323	16		13	9	466>49	10 carros 1989 TWC
SAE 942727	18	18	18	8	450>50	10 carros 1989 TWC
SAE 942727	6	6	10	0	50>10	10 carros 1989 TWC
EPEFE:						
SAE 961071	10		10	10	382>18	No revelado

La mayor parte de estos estudios compara las emisiones del tubo de escape usando combustibles con diferentes niveles de azufre. En estos trabajos se concluye que a bajo nivel de azufre las emisiones usando ya un catalizador nuevo o envejecido disminuyen.

En un trabajo publicado por Johnson Matthey/BP/Statoil [17] se reportó que un catalizador de tres vías envejecido 80,000 Km fue poco afectado al variar los niveles de azufre entre 50 y 450 ppm. Sin embargo, se observó que el azufre causa un envejecimiento rápido del sensor lambda, lo cual condujo a un aumento en la emisión de NOx y alta emisión de CO y afectó el desempeño del catalizador.

En un artículo publicado por Toyota[17] se indicó que hubo un incremento considerable en las emisiones de CO e HC al usar un combustible que contenía 500 ppm de azufre comparado con uno de 30 ppm de azufre.

Schifter y col.[18] realizaron un estudio del efecto de 90, 215, 417 y 805 ppm de azufre en la gasolina, sobre las emisiones de 5 vehículos (Focus, Cavalier, Tsuru, Jetta, Neon) los cuales son modelo 2000 y 2001, Estos carros son equipados con

convertidores catalíticos de tres vías, ellos encontraron que con 730 ppm de azufre en la gasolina el focus y el cavalier excedían los estándares para CO y el Tsuru y Jetta de NOx, posteriormente usaron gasolina con 98 ppm de azufre, los vehículos recobraron sus niveles de emisión para CO y THC, pero no para NO.

En México actualmente se han estado utilizando convertidores catalíticos de repuesto por lo que es importante determinar el efecto del nivel de azufre de la gasolina mexicana en la desactivación de estos convertidores catalíticos empleados en nuestro país. Es necesario hacer un estudio detallado sobre dicho efecto, ya que a partir de 1999 los automóviles introducidos para su comercialización en México cuentan con una tecnología de control de emisión del tipo TLEV (Transitional Low Emission Vehicles), los cuales tienen convertidores mejorados. Al mejorar la tecnología de control de emisiones la sensibilidad al SO₂ normalmente aumenta, por lo que se requiere disminuir el contenido de azufre para cumplir con las especificaciones de emisión.

Objetivo:

El objetivo de este trabajo es determinar el efecto del SO₂ sobre la eficiencia de la conversión de convertidores catalíticos comerciales de tres vías (original y de repuesto), así como también el determinar la reversibilidad en el envenenamiento frente a cambios en la concentración de SO₂ equivalente a la obtenida al usar gasolina con nivel bajo, medio y alto de azufre.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Contaminación ambiental en la Zona Metropolitana del Valle de México.

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) está situada a 2240 metros sobre el nivel del mar y comprende una superficie de 3849 km², la cual presenta valles íntermontañosos, mesetas, cañadas, así como terrenos semiplanos. Actualmente la ZMVM se encuentra dividida territorialmente en 16 delegaciones y 18 municipios, y se alojan 16.7 millones de habitantes, 31447 establecimientos industriales, comerciales y de servicios, además de un parque vehicular activo cercano a los 3,260,919. El desarrollo en la ZMVM ha generado tal dinámica en su población, que rebasa las fronteras geográficas de las dos entidades que la integran. En 1995 el tamaño de la población residente de esta zona la colocó como la segunda región metropolitana más grande del mundo. Por otra parte se espera que para el año 2005 y 2010 exista una población de 18.6 y 19.1 millones de habitantes respectivamente [1].

Uno de los problemas ecológicos y de salud que atraviesa la ZMVM es la contaminación del aire, ya que se emiten anualmente 2.5 toneladas de contaminantes. De éstos mas del 70 % es CO, cerca del 20 % son HC, más del 8 % son NO_x y menos del 2 % PM₁₀ y SO₂ en una relación aproximada de 1:1. Los contaminantes son producidos por fuentes naturales, fuentes de área, fuentes fijas y fuentes móviles. En la Tabla 2.1 se muestra la contribución de cada una de estas fuentes a la emisión de contaminantes en la ZMVM. Cabe mencionar que la mayor parte de NO_x y CO emitidos son generados por los automóviles. Entre las industrias emisoras se encuentran las de procesos químicos, alimentaría, agrícola, metalúrgica, minera, del petróleo, gas y la industria; dependiendo del tipo de combustible y combustión que emplean, arrojan a la atmósfera CO₂, NO_x, SO₂ e

HC no quemados, así como PM₁₀. Por su parte, las fuentes móviles consisten fundamentalmente de los vehículos que, como consecuencia de las condiciones a las que se someten los motores, tales como composición de la alimentación, temperatura y espacio velocidad, emiten tanto los productos de la combustión completa, por ejemplo el CO₂ y vapor de agua (H₂O), como los productos de la combustión incompleta como son: hidrocarburos pesados, parafinas, olefinas, aromáticos, CO y algunos de los constituyentes de los denominados SO_x y NO_x. En el Apéndice I se presenta en forma detallada la generación y control de las emisiones en vehículos automotores.

Tabla 2.1. Inventario de emisiones de la ZMVM, 1998 (ton/año) [1].

Sector	PM ₁₀	SO ₂	CO	NO _x	HC
Fuentes fijas	3,093	12,442	9,213	26,988	23,980
De área	1,678	5,354	25,960	9,866	247,599
Fuentes naturales	7,985	N/A	N/A	3,193	15,669
Fuentes móviles	7,133	4,670	1,733,663	165,838	187,773
Total	19,889	22,466	1,768,836	205,885	475,021

Como se puede observar en la tabla 2.1, la contaminación en la atmósfera originada por el sector transporte es un problema serio y complejo, ya que es la principal fuente de contaminación del aire.

Los automóviles que circulan en la ZMVM generan el 85 % de las emisiones a la atmósfera, debido al gran número de vehículos que circulan diariamente (3, 260, 919) en 1998, de acuerdo al inventario de emisiones de la ZMVM [1]. La generación de contaminantes depende del parque vehicular, modelo-año, de la calidad de los combustibles empleados, del estado de los automóviles, etc. Los

automóviles que circulan en la ZMVM se muestran en la Tabla 2.2, y en la Tabla 2.3 se muestra su contribución a la emisión de contaminantes a la atmósfera. El mayor problema que se tiene con el parque vehicular es el alto porcentaje de vehículos viejos. En la ZMVM el 52 % de los vehículos tienen más de 9 años de antigüedad, es decir son de 1990 y años anteriores. De los automóviles que circulan en esta región el 67 % de los vehículos no cuenta con tecnología de control. Otro punto importante es que el 34 % de los vehículos son del año 1985 y anteriores, y 33 % son modelos entre 1986 y 1992.

Otros factores que están involucrados en el nivel de emisiones son el kilometraje recorrido diariamente y el consumo de combustible. Se ha estimado que estos automóviles recorren 43 mil millones de kilómetros al año, y consumen 6.4 millones de m³ de gasolina y 1.6 millones de m³ de diesel, lo que equivale a consumir 17.7 millones de litros de gasolina y 4.4 millones de litros de diesel diariamente [1].

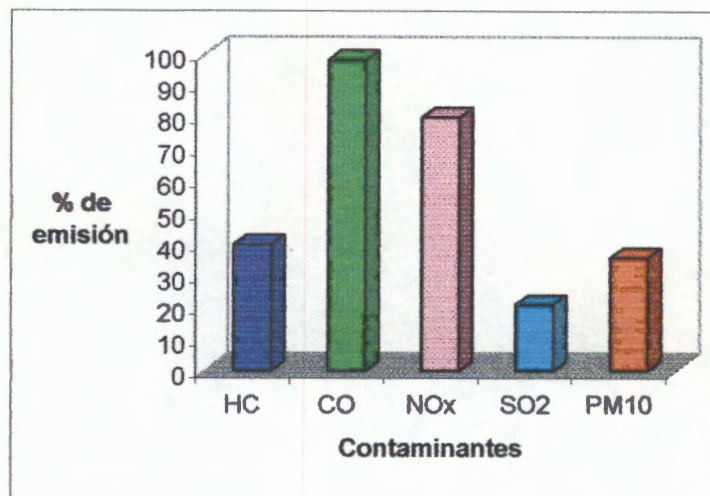


Figura 2.1. Contribución de contaminantes emitidos por fuentes móviles al inventario de emisiones en la ZMVM (1998) [1].

Tabla 2.2. Distribución del parque vehicular de la ZMVM.

Tipo de vehículo	No. de unidades	%
Autos particulares	2,341,731	71.81
Taxis	109,407	3.36
Combis	5,499	0.17
Microbuses	32,029	0.98
Pick up's	336,080	10.31
Camiones de carga a gasolina	154,513	4.74
Vehículos a diesel <3 ton	4,733	0.15
Camiones de carga a gas LP	30,102	0.92
Motocicletas	72,704	2.23
Total	3,260,919	100

Tabla 2.3. Emisiones del parque vehicular en la ZMVM, 1998 (ton/año).

Tipo de Vehículo	PM ₁₀	SO ₂	CO	NO _x	HC
Autos particulares	701	2,000	822,477	47,380	81,705
Taxis	199	567	131,453	11,093	15,310
Combis	10	28	20,444	930	1,945
Microbuses	59	166	216,740	9,524	19,761
Pick up	183	522	255,503	18,961	24,599
Camiones de carga a gasolina	84	240	216,865	15,297	18,683
Vehículos a diesel <3 ton	133	24	249	150	168
Tractocamiones a diesel	1,990	363	16,675	22,678	7,587
Autobuses a diesel	1, 174	214	9,270	11,640	3,853
Vehículos a diesel > 3 ton	2,562	468	20,956	27,662	9,205
Camiones de carga a gas LP	16	15	298	308	215
Motocicletas	22	63	22,729	215	4,742
Total	7,133	4,670	1,733,663	165,838	187,773

En general el sector transporte contribuye con 98 % de CO y 80 % de los NO_x que son emitidos en la ZMVM. La mayor concentración de los NO_x, HC, CO y SO₂ son generados fundamentalmente por autos particulares, mientras que los tractocamiones a diesel y los vehículos a diesel mayores a tres toneladas emiten los niveles mas altos de PM₁₀.

Para el año 2010 se espera que las emisiones se incrementen [1], como resultado del aumento tanto en la población a 19.1 millones de habitantes, como en el consumo de combustible y el incremento de la flota vehicular a 5,458,457 automóviles que circularán por la zona metropolitana. En el Apéndice II, Tablas II-1, II-2 y II-3, se muestra la proyección del inventario de emisiones en el 2010. De estas predicciones se observa que de no tomarse medidas pertinentes se tendrán en la ZMVM emisiones de más de 3.2 millones de toneladas de contaminantes,

implicando un aumento del 45 % de SO₂, 37 % de NO_x, 29 % de CO, 26 % de PM₁₀ y 25 % de HC.

Como consecuencia de la contaminación actual generada por las distintas fuentes ya antes mencionadas, en especial la generada por los automotores, así como al aumento de dichos contaminantes para el año 2010, se han establecido distintas normas para controlar de manera más estricta la reducción de dichos gases. En el Apéndice III se muestra el programa actual para la reducción de contaminantes en fuentes móviles para los años 2000-2010 [1].

La reducción en la generación de contaminantes, especialmente de los producidos por vehículos, es un problema de interés a nivel mundial debido a sus efectos sobre el medio ambiente: a) El efecto invernadero, b) La destrucción de la capa de ozono, c) el aumento en la acidez del agua de precipitación (lluvia ácida) y d) el smog fotoquímico entre otros. Son estos causados principalmente por el SO₂, NO_x e HCs. En el Apéndice IV se muestran los efectos de dichos contaminantes.

Se debe hacer énfasis en el impacto que generan los altos niveles de contaminación a la salud de la población, ecosistema, bienes y materiales ya que son muy preocupantes. Algunas de las soluciones que se están utilizando en México en esta problemática es el empleo de tecnologías avanzadas, como el uso de convertidores catalíticos de tres vías con circuito cerrado y sensores de oxígeno, el programa "Hoy no circula", el de verificación vehicular, etc.

2.2 Óxidos de Nitrógeno.

Existen siete óxidos de nitrógeno: NO, N₂O, N₂O₃, NO₂, N₂O₄, N₂O₅ y NO₃. Todos tienen diverso grado de toxicidad. El NO, el NO₂ y el N₂O son los óxidos de nitrógeno más abundantes en el aire. Los NO_x consisten de NO (90-95%) y NO₂, estos compuestos se encuentran en la atmósfera que es generada por actividades antropogénicas (humanas) y biogénicas como las plantas y las levaduras. Los NO_x reaccionan en la atmósfera para formar ozono (O₃) y la lluvia ácida [19].

El NO emitido se oxida a NO₂, el cual en presencia de agua forma ácido nítrico (HNO₃) ó ácido nitroso (HNO₂). Debido a esto los NO_x y sus derivados existen ya

sea como gases en el aire o como ácido en gotitas de agua, y contribuyen en conjunto a los efectos por contaminación que han sido observados y atribuidos a la lluvia ácida [19].

El ozono troposférico ha sido y sigue siendo un problema de contaminación del aire en los Estados Unidos y es el principal constituyente del smog (la niebla visible que es el resultado de la contaminación aérea, y que contiene oxidantes fotoquímicos).

El NO_2 reacciona en presencia del aire y la luz ultravioleta (UV) debido a la luz del sol para formar ozono y óxido nítrico (NO). A su vez, el NO reacciona con radicales libres en la atmósfera. Los radicales libres reciclan NO a NO_2 de esta manera cada molécula de NO puede producir ozono.

Finalmente, la lluvia ácida, junto con la deposición seca y de nubes, afecta severamente los ecosistemas y afecta directamente a algunos sectores de nuestra economía. Todos estos factores muestran la necesidad obvia de reducir las emisiones de NO_x . Sin embargo para realizarlo con éxito, debemos entender la generación y control de los NO_x [19].

2.2.1 Control de Emisiones de NO_x .

La reducción de emisiones de NO_x es uno de los más grandes retos para la protección al ambiente. Por ello es objeto de estudio por numerosos grupos de investigación tanto académicos como industriales. Existen dos estrategias para controlar las emisiones de NO_x , una consiste en la reformulación de los combustibles, mientras que la otra introduce la reducción directamente en la fuente que la produce. Ambas están basadas en los procesos de adsorción, térmicos y catalíticos. El uso de catalizadores para la eliminación de NO_x es quizá la ruta más exitosa ya que contempla las siguientes categorías o métodos:

1. La reducción catalítica selectiva de NO en presencia de CO y/o hidrógeno. Aplicada principalmente en el control de emisiones de los automóviles.
2. La reducción catalítica selectiva de NO con amoníaco usado en las industrias químicas.

3. La reducción catalítica selectiva de NO en la presencia de hidrocarburos y particularmente metano, aplicado en ambos casos.

2.2.1.1 Reducción de NOx en Fuentes Fijas.

La reducción catalítica selectiva (RCS) con amoníaco surge como la mejor tecnología disponible en la actualidad para la disminución de los niveles de NOx en efluentes gaseosos de fuentes fijas. La RCS se lleva a cabo en un rango estrecho de temperatura, en la cual ocurre la reducción de NO o NO₂ a N₂. Se ha comprobado que en ausencia de catalizador la reducción de NOx requiere operar entre 1075 –1175 K. En presencia de un catalizador la temperatura de la reacción depende de la naturaleza de éste. En general el rango de temperatura en el cual ocurre la reducción de NO es de 355-425 K con el catalizador más empleado en la RCS, V₂O₅-WO₃-TiO₂, cuya eficiencia es de 80 %. A pesar de que la RCS aporta soluciones concretas para el cumplimiento de las legislaciones existentes, presenta algunas desventajas: altos costos, dificultades de operación con combustibles que contienen azufre, movimiento y almacenamiento de grandes volúmenes de NH₃, que pueden a su vez originar daños ecológicos de gran magnitud, siendo la fuga de NH₃ uno de los principales [20-22].

2.2.1.2 Control en automotor

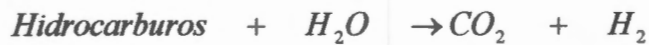
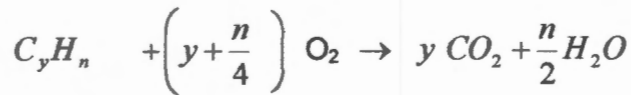
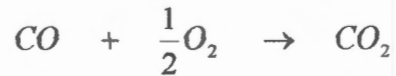
El convertidor catalítico ha sido considerado como un dispositivo eficiente para reducir las emisiones de los gases del escape de automóviles. A nivel internacional, el uso masivo de convertidores catalíticos en vehículos se inició en Estados Unidos en 1975, con los denominados convertidores de oxidación, llamados así porque oxidan el CO y los HCs a CO₂ y H₂O bajo condiciones oxidantes.

A partir del descubrimiento de formación de ozono troposférico debido a las altas concentraciones de óxidos de nitrógeno emitidas por los vehículos, en 1979 se empezaron a utilizar los convertidores catalíticos de tres vías, los cuales tienen la finalidad de convertir compuestos como CO, HCs y NO a H₂O, CO₂ y N₂, mediante reacciones de oxidación y reducción que se llevan a cabo simultáneamente. Las

reacciones globales catalizadas por este sistema se muestran en la Tabla 2.4 [23-26].

Tabla 2.4. Reacciones catalíticas de un convertidor catalítico de tres vías.

Oxidación de CO e HC a CO₂ y H₂O:



Reducción de NO a N₂



A pesar de que en otros países ya se ha empleado el convertidor catalítico desde hace casi 3 décadas (Tabla 2.5), en México no fue sino hasta 1991 que se comenzaron a comercializar los primeros autos con convertidor catalítico de dos vías. Debido a la aplicación de una normatividad más estricta para los modelos

1993 y posteriores, el convertidor catalítico de tres vías fue introducido conjuntamente con los primeros sistemas centrales de inyección de combustible.

Tabla 2.5. Uso amplio de convertidores catalíticos en el mundo.

Año	País
1975-1989	Estados Unidos y Canadá
1976-1989	Japón
1986-1989	Australia
1987-1989	Alemania, Suecia, Finlandia, Austria, Dinamarca y Holanda
1989	Inglaterra
1992	Brasil
1993	México

2.2.1.2.1 Composición y funcionamiento de los convertidores catalíticos de tres vías

Los convertidores catalíticos tienen como principal unidad estructural un monolito de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), el que corresponde al 90 % en peso del sistema. Poseen varios arreglos geométricos y un revestimiento o washcoat de 30-50 μm de espesor que recubre la superficie de la cordierita. El washcoat está compuesto de alúmina cuya área específica es de 100 m^2/g y generalmente está modificada con 10 a 30 % p de óxido de cerio, responsable del almacenamiento de oxígeno, además de otros óxidos en menor proporción, como son los de lantano, circonio y bario. Estos incrementan la estabilidad térmica del washcoat. Por otro lado, se agregan otros aditivos como son: NiO , MnO_2 y Fe_2O_3 , los que disminuyen la formación de H_2S .

Los compuestos activos consisten de metales como Pt, Pd y Rh soportados en el washcoat, generalmente combinados, por ejemplo Pt/Rh, Pd/Rh, Pt/Pd/Rh. El metal más relevante para la reducción selectiva de NO_x a N₂ es el Rh. Los metales más activos para la oxidación de HC y CO son Pd y Pt.

Como se mencionó anteriormente, los convertidores catalíticos de tres vías eliminan simultáneamente los tres contaminantes, transformándolos en gases no tóxicos. Para que el catalizador realice estas reacciones es necesario que el motor opere bajo un control estricto de la relación aire/combustible (A/C), muy cerca del valor estequiométrico de 14.6, y que la temperatura de los gases de escape sea cercana a los 315 °C o mayor. Debido al esquema de control utilizado, la relación A/C oscila muy rápido alrededor de la composición estequiométrica, y depende de la velocidad a la cual se opera el vehículo. La frecuencia es cercana a 1 ciclo/seg, y para restringir las oscilaciones en el rango ± 0.3 A/C, la relación aire/combustible es regulada por un sistema de control electrónico que incluye un sensor de oxígeno también llamado sensor lambda. Cuando la relación A/C es > 14.6 (condiciones pobres), la actividad del catalizador en la reducción del NO_x disminuye, mientras que la oxidación de CO e HC se lleva a cabo con alta eficiencia. Sin embargo, bajo condiciones ricas, por ejemplo, en un exceso de combustible (A/C < 14.6), la reducción de NO_x se lleva a cabo con niveles altos de conversión. La efectividad del convertidor catalítico de tres vías para promover dichas reacciones se muestra en la Figura 2.2 [3,9,10,23,24,27].

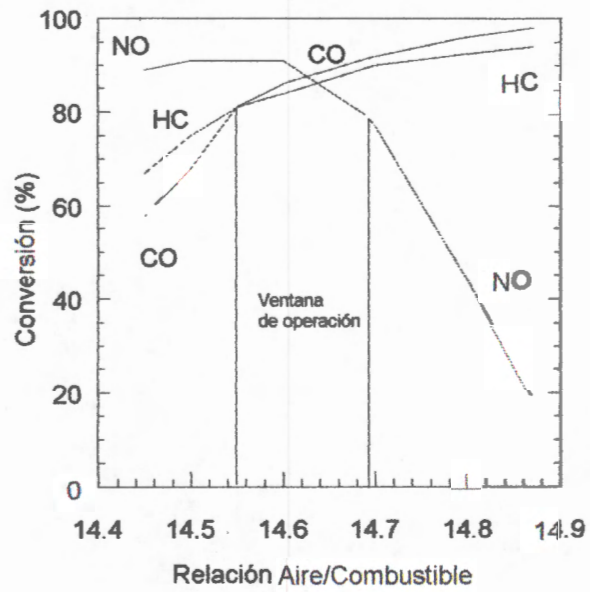


Figura 2.2 Eficiencia del catalizador de tres vías.

El sistema de control de emisión se muestra en la Figura 2.3.

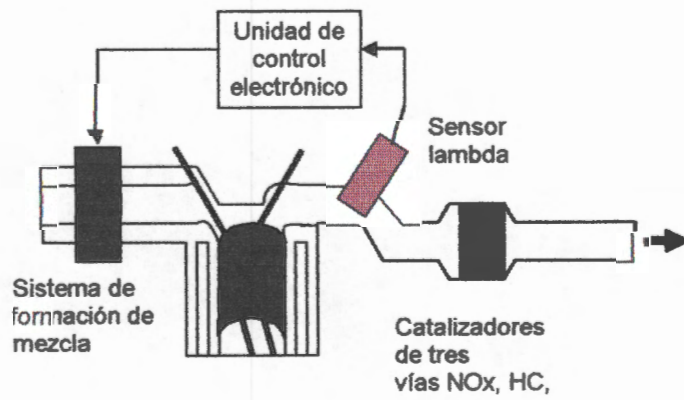


Figura 2.3. Sistema de control electrónico para C&TV.

El convertidor catalítico generalmente se encuentra ubicado entre el escape del motor y el silenciador, ver la Figura 2.4 (a). En el convertidor los gases de escape entran en contacto con catalizador. En la figura 2.4(b) se muestran las partes de un convertidor catalítico.

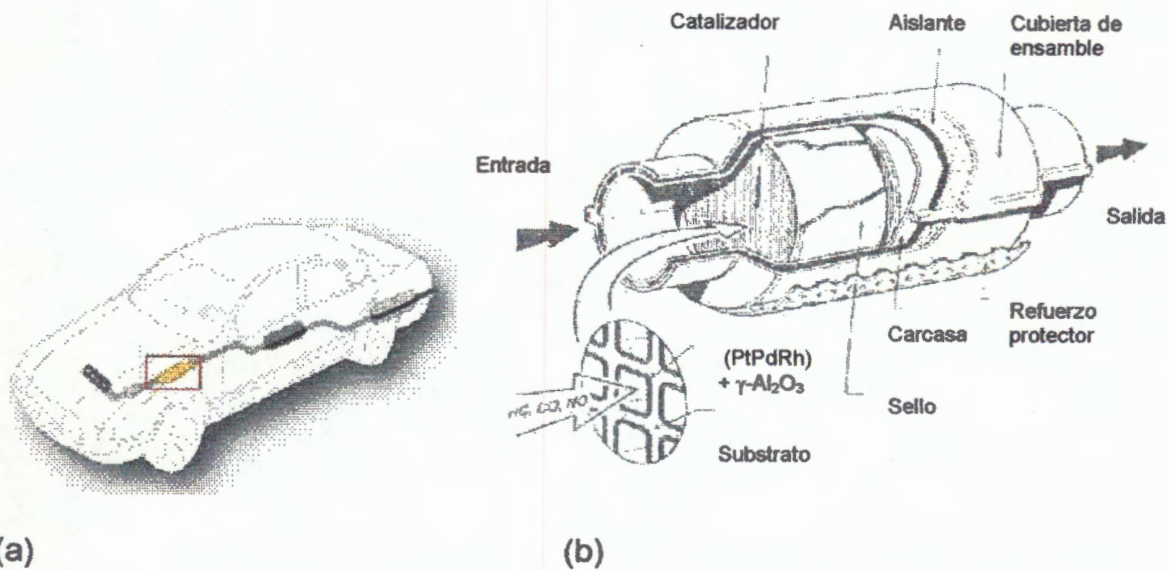


Figura 2.4. (a) Localización de un convertidor catalítico en un vehículo (área del recuadro), (b) Diagrama de un convertidor catalítico de tipo panal de abeja.

Como se mencionó anteriormente existen diferentes tipos de formulación de convertidores catalíticos dependiendo de la función que cada uno debe desarrollar. A continuación se mencionan los diferentes tipos de catalizadores:

- Catalizador de oxidación.
Soporte monolítico, sólo para eliminar emisiones de HC y CO. Catalizador de Pt y alúmina.
- Catalizador de tres vías.
Para reducir emisiones de HC, CO y NO_x. Catalizador monolítico basado en Pt/Rh, alúmina y óxido de cerio.
- Catalizador de tres vías de alta temperatura.

Basado en Pt/Rh, Pd/Rh y Pt/Rh/Pd, estabilizados con Ce y Zr, operan hasta aproximadamente 950 °C.

- Catalizadores de tres vías de Pd:

Estabilizados con Ce y Zr.

Recubrimiento por capas

- Para vehículos de baja emisión:

Resistente a altas temperaturas, aproximadamente opera a 1050 °C, con Ce y sistema de control cerrado, con catalizador bajo el piso.

- Para vehículos de ultra baja emisión:

Opera a 1050 °C, con Ce, sistema de control cerrado, contenido de metal precioso alto y trampa opcional, incremento del volumen del catalizador bajo el piso.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Convertidores Catalíticos Comerciales.

Para la realización de este estudio se utilizaron cuatro convertidores catalíticos comerciales, uno de ellos parte del equipo original y tres de repuesto, los cuales se referirán de aquí en adelante, como Ori-PtPdRh, Rep-Pd, Rep-PtPd y Rep-PtPdRh, El convertidor original (Ori-PtPdRh) corresponde al equipo instalado de fábrica mientras que el de repuesto es un equipo usado de manera genérica para remplazar a los convertidores originales cuando éstos dejan de cumplir especificaciones. Cabe mencionar que los catalizadores fueron donados por el Departamento de Ecología del Gobierno del Distrito Federal, y pertenecen a los catalizadores utilizados en el programa PIREC, para reducir las emisiones que son generadas por vehículos automotores que circulan en la ZMVM.

3.1.1 Espectroscopía de Absorción Atómica.

La composición química de los catalizadores se determinó por absorción atómica (Spectra AA Varian 80). Se cuantificaron los contenidos de Pd, Pt, Rh. El procedimiento experimental involucró la disolución de aproximadamente 100 mg de cada catalizador en 20 ml de ácido nítrico y HF al 5 %. Se dejó la solución reposar por 48 horas, se aforo a 100 ml y se determinó cada metal empleando las lámparas a las longitudes de onda específica requeridas.

3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Mediante microscopía electrónica de barrido, la determinación de los elementos presentes y la morfología de los catalizadores Ori-PtPdRh y Rep-Pd. Se realizó en un microscopio de alto vacío JIOL1500.

3.2 Estudio del efecto del SO₂ en la reducción de NO y la oxidación de C₃H₈ de los convertidores catalíticos.

Una de las pruebas utilizadas para determinar el efecto del SO₂ sobre la actividad de los catalizadores incluye la determinación de la temperatura a la cual el catalizador empieza a ser activo (temperatura de encendido).

Se realizaron también pruebas de reacción a temperatura constante mientras se variaba la concentración de azufre.

La mezcla de reacción fue calculada para el punto estequiométrico el cual es representado por S y definida por Schlatter como la relación en % vol. entre las especies oxidantes y reductoras, donde S=1 en el punto estequiométrico, cuando S > 1 normalmente se refiere a una mezcla oxidante o S < 1 se refiere a una mezcla reductora.[9]

$$S = \frac{2O_2 + NO}{(3n+1)C_nH_{2n+2}}$$

3.2.1 Efecto del SO₂ sobre la Actividad en la Temperatura de Encendido (Reacción a Temperatura Programada).

Para verificar el grado de actividad de los distintos catalizadores, se colocaron en el micro-reactor de cuarzo secciones de convertidor de 0.59 cm x 2.74 cm. La temperatura del reactor se aumentó de ambiente a 500 °C en el caso del catalizador Ori-PtPdRh. Para el catalizador Rep-PtPd el calentamiento fue hasta 650 °C, y con los catalizadores Rep-Pd y Rep-PtPdRh fue hasta 700 °C. En todos los casos se empleó una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

La alimentación típica al reactor consistió de 1050 ppm de NO, 750 ppm de C₃H₈, 0.3 %vol. de O₂, 10 % de H₂O, balance N₂. Para alimentar el H₂O como líquido se utilizó un micro-alimentador (Furue Science, JP-V), vaporizándola al momento de llegar a la corriente de reacción. Las concentraciones de SO₂ en la alimentación fueron 3.4, 10.3, 20.5 y 34 ppm, lo cual corresponde a 50, 150, 300 y 500 ppm de azufre en la gasolina. El flujo total en la alimentación fue 952 cm³/min. La

velocidad espacial fue de $59,900 \text{ h}^{-1}$. La temperatura de encendido se midió sin SO_2 en la alimentación, y posteriormente se varió la concentración de SO_2 para determinar su efecto sobre la actividad en el encendido del catalizador. Estos experimentos fueron repetidos aumentando la velocidad espacial a $215,600 \text{ h}^{-1}$, mediante el empleo de secciones de los catalizadores de $0.59 \text{ cm} \times 0.76 \text{ cm}$, con el fin de analizar el efecto del SO_2 sobre la actividad de los catalizadores a condiciones ralenti ($59,900 \text{ h}^{-1}$) y crucero ($215,600 \text{ h}^{-1}$).

El análisis de la alimentación al reactor y los productos de reacción se efectuó por medio de un cromatógrafo de gases (HP-1000x) equipado con dos detectores, uno de conductividad térmica y otro de ionización de flama (FID), una columna cromatográfica (Porapak Q), así como un analizador de NO_x (Rosemount 951A), conectados ambos en línea al reactor, tal como se ilustra en la Figura 3.1.

3.2.2 Reversibilidad al Envenenamiento por SO_2 .

Para determinar la reversibilidad del envenenamiento por SO_2 del catalizador se eliminó éste de la alimentación y la temperatura se incrementó de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, manteniéndola a este nivel por 30 min. Una vez terminado este proceso se dejó que la temperatura descendiera a temperatura ambiente y se probó la actividad de los catalizadores sin SO_2 en la alimentación bajo las condiciones estándar descritas en la sección 3.2.1.

3.2.3 Reacción a Temperatura Constante.

Esta prueba se realizó empleando una alimentación de gases al reactor igual a la previamente descrita, una velocidad espacial de $215,600 \text{ h}^{-1}$, y manteniendo la temperatura de reacción en la zona de conversión máxima de NO . Una vez que la conversión se estabilizó, se introdujo SO_2 en la corriente de alimentación y se mantuvo así por 30 min. Después de este período se detuvo la alimentación de SO_2 y se midió la actividad durante 20 min.

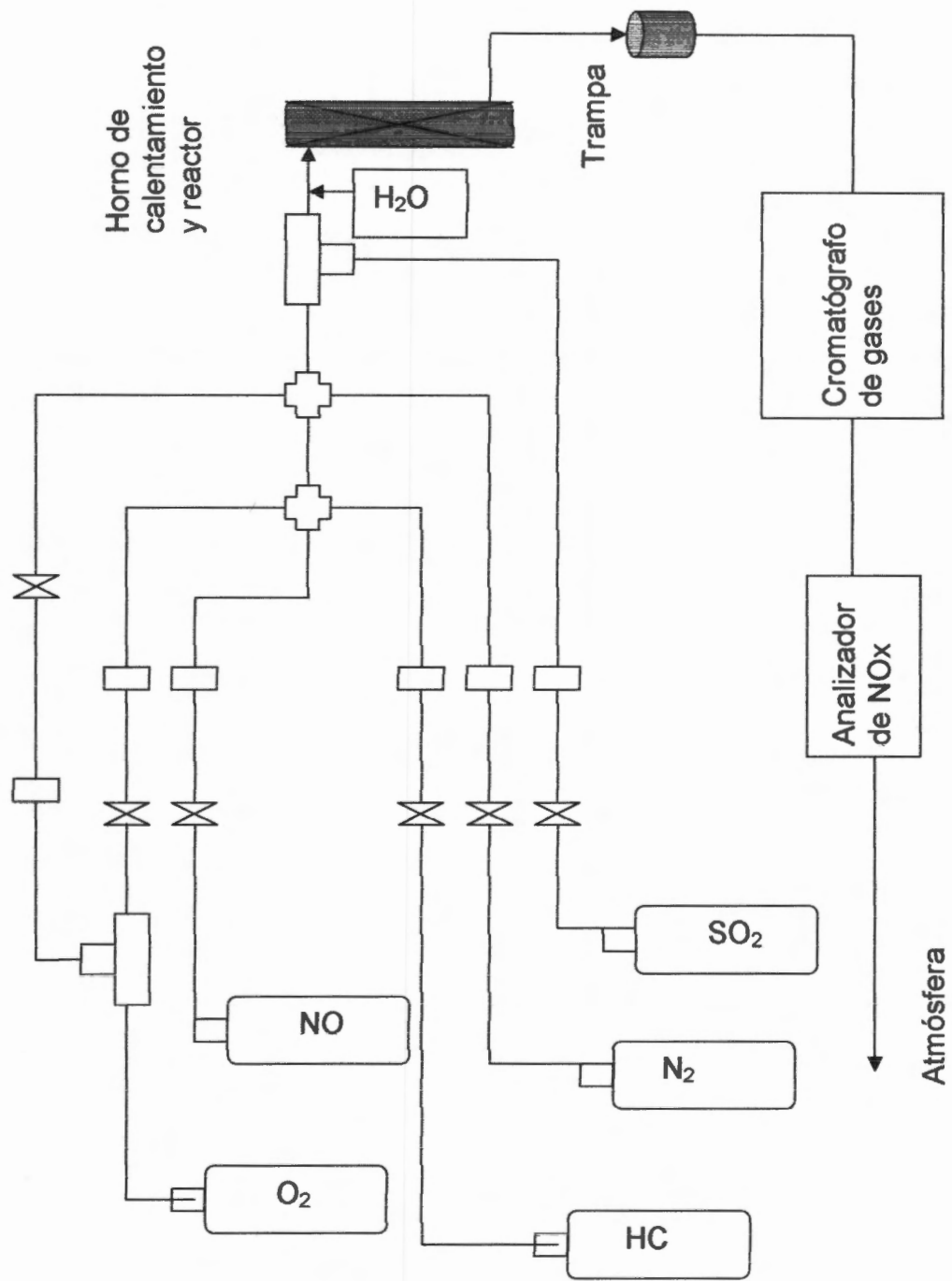


Figura 3.1 Esquema del sistema de reacción utilizado.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Composición de los convertidores catalíticos comerciales.

En la Figura 4.1 se muestran 2 de los 4 convertidores utilizados en la realización de estos experimentos: Repuesto-PtPdRh y Repuesto-PtPd.



Figura 4.1 Fotografías de los convertidores catalíticos Repuesto-PtPdRh y Repuesto-PtPd

En la Tabla 4.1, se presentan las composiciones químicas de los convertidores catalíticos determinados por Absorción atómica. Podemos observar la diferencia de las concentraciones metálicas de los catalizadores de repuesto en comparación al convertidor original.

Tabla 4.1. Análisis químico de los convertidores catalíticos.

Muestra	Densidad Aparente [mg/cm ³]	Pt [μg/gcat]	Pd [μg/gca t]	Rh [μg/gcat]	Carga de Pt [g / ft ³]	Carga de Pd [g / ft ³]	Carga de Rh [g / ft ³]	Carga Total Metálica [g / ft ³]
Repuesto- PtPd	655	12	1	0	2.3	0.2	0	2.5
Original- PtPdRh	601	58	1	12	9.9	0.2	2.1	12.5
Repuesto- PtPdRh	663	50	1	12	9.3	0.2	2.3	11.9
Repuesto- Pd	567	0	41	0	0	6.5	0	6.5

4.2 Resultados de Microscopía electrónica.

Por microscopía electrónica de barrido se observó la presencia de los siguientes elementos en los catalizadores, que se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Elementos observados por microscopia electrónica en los catalizadores.

Componentes	
Original-PtPdRh	Al, Si, Mg, Cl, Ba, Ti, Ce, Zr, Fe, Ni, O, P, Br, W, Pt, La, C
Repuesto-Pd	Al, Si, Mg, Ti, Ce, Zr, La, Na, Ca, K, Cl, Ba, Fe, Sr, Ni
Repuesto-PtPd	Al, Si, Mg, Ba, Ti, Ce, Zr, Fe, Ni, La, Sr, Na, Ca, K
Repuesto-PtPdRh	Al, Si, Mg, Ti, Ce, Zr, La, Na, Ca, K, Cl, Ba

Mediante MEB no pudo determinarse la presencia de Pt, Pd ó Rh en los catalizadores de repuesto. La presencia de Pt sólo pudo ser detectado en el catalizador Original-PtPdRh. Esto posiblemente se debe a su baja concentración en los catalizadores de repuesto.

En la Figura 4.2 se muestra un micrograma del convertidor catalítico Original-PtPdRh, en la cual se puede apreciar el panel de cordierita recubierto por una pequeña capa (Washcoat) en las paredes.

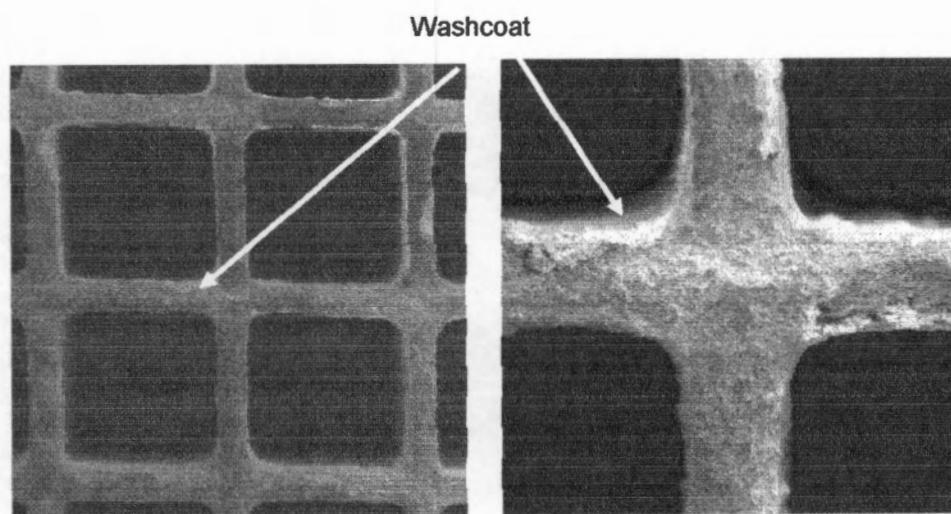


Figura 4.2 Vista frontal del convertidor catalítico Original-PtPdRh.

La composición química elemental del catalizador de Repuesto-Pd se determinó por MEB, En la Figura 4.3 (a) se puede apreciar la presencia de dos fases (zona blanca y zona oscura) los cuales corresponden al washcoat y a la cordierita. Se encontró que la zona blanca mide $60.1 \mu\text{m}$ y esta compuesta de C, O, Al, Si, S, Fe, Cl, Ba, La y Ce, Por su parte al zona oscura esta constituida por C, O, Mg, Al, Si, Cl, Cr, Fe y Ba. Figura 4.3 (b) y Figura 4.3 (c).

En la Figura 4.4 se muestra la imagen de una de las secciones del catalizador. Se puede observar que el tamaño de la pared que está constituida por la rejilla de la cordierita es de aproximadamente $155 \mu\text{m}$. Por otra parte, el MEB nos muestra que el tamaño del recubrimiento no es uniforme, ya que varía longitudinalmente y también varía el espesor de cada pared. Asimismo, se observa la presencia de partículas de distinta geometría, y una partícula esferoide de $114 \mu\text{m}$, que no fue analizada.

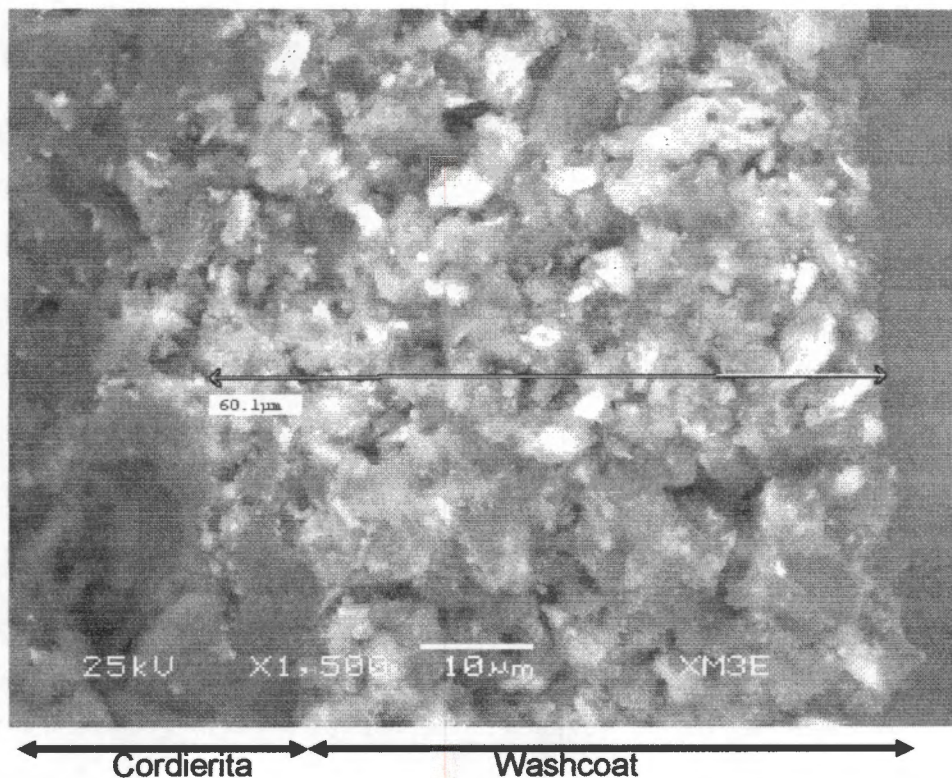


Figura 4.3 (a) Microscopía electrónica de barrido (SEM) del convertidor catalítico Repuesto-Pd.

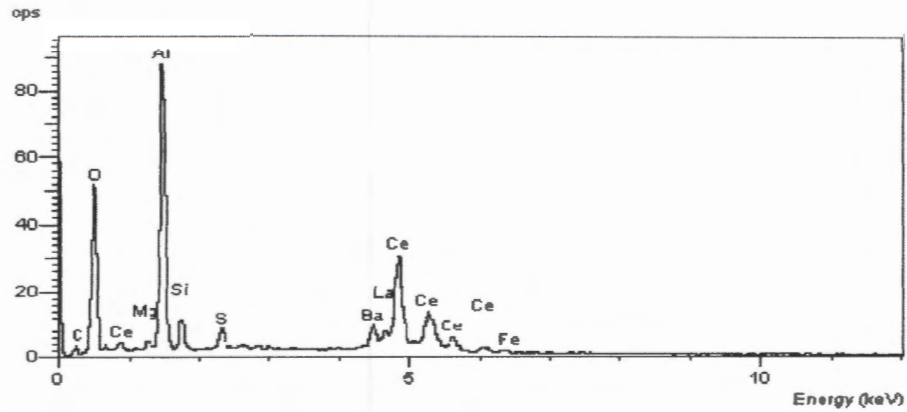


Figura 4.3 (b) Espectro de EDS del Washcoat (zona blanca).

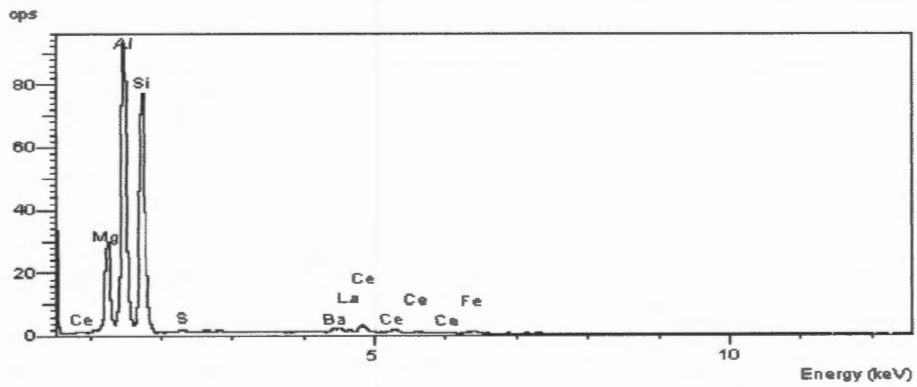


Figura 4.3 (b) Espectro de EDS de la cordierita (zona oscura)

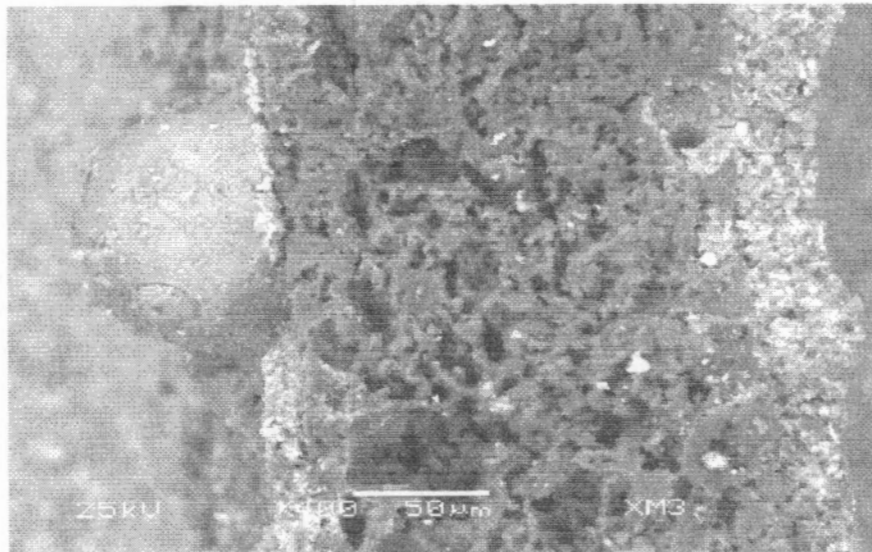


Figura 4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) del convertidor catalítico Repuesto-Pd.

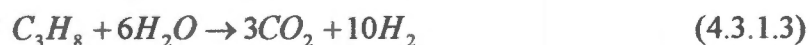
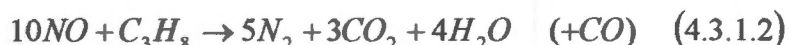
4.3 Efecto del SO₂ en la actividad de los convertidores catalíticos.

En esta sección se presentan y discuten los resultados de la evaluación del efecto del SO₂ sobre la actividad de oxidación de C₃H₈ y la reducción de NO.

4.3.1 Efecto de la concentración de SO₂ en la actividad de encendido del convertidor catalítico original variando la velocidad espacial.

Los resultados de la temperatura programada con el catalizador Original-PtPdRh indican que este convertidor posee mayor actividad que los catalizadores de repuesto en la combustión de C₃H₈ y reducción de NO a 59,900 h⁻¹ estas diferencias presentadas en la actividad de los catalizadores se debe principalmente a su formulación (contenido metálico, agentes activos que están componiendo la fase activa (Pd, PtPd y PtPdRh).

Cuando se evaluó la actividad del catalizador sin H₂O en la alimentación se observó que este catalizador logra convertir 97 % de C₃H₈ y 100 % de NO a 368 °C. Durante la evaluación se observa que el C₃H₈ se consume por las siguientes reacciones:



El consumo de C₃H₈ ocurre primero mediante la ecuación (4.3.1.1) la cual inició a 240 °C, a medida que se incrementa la temperatura el O₂ se consume e inician las reacciones (4.3.1.2) y (4.3.1.3). Cuando terminó la reacción entre NO y C₃H₈, la reducción de NO se realiza mediante la ecuación (4.3.1.4).

Por otra parte, cuando se determinó el efecto de 10 % de H₂O se encontró una ligera inhibición de la temperatura de encendido en la reducción de NO. La conversión máxima para C₃H₈ fue de 97% y de 100% para NO a 378 °C. Las

reacciones que intervienen en esta evaluación son las ya mencionadas anteriormente. (Figuras 4.5 y 4.6).

Por otra lado, se determinó el efecto de las diferentes concentraciones de SO₂ (3.4, 10.3, 20.5, 34 y 68 ppm) en la actividad de la oxidación de C₃H₈ y la reducción de NO. Se encontró que el SO₂ promueve la oxidación de C₃H₈ ya que la temperatura de encendido disminuyó ~56 °C (Figura 4.7). Así mismo la temperatura de encendido de la reducción de NO disminuyó 22 °C, sin embargo 68 ppm de SO₂ inhiben esta promoción. Al incrementar la concentración de SO₂ de 20.5 a 68 ppm se observa un descenso de 10 % en la conversión de NO (Figura 4.8).

Por otra parte cuando se determinó el efecto del SO₂ a 215, 600 h⁻¹ se observó que la máxima conversión de la reducción de NO fue de 47% mientras que la de oxidación de C₃H₈ fue de 85 % a 500 °C, como se muestra en las Figuras 4.9 y 4.10. Al igual que en la evaluación anterior, las concentraciones de SO₂ alimentadas promueven la temperatura de encendido de la oxidación de C₃H₈ y reducción de NO. Se observó que la conversión de NO disminuyó 8 % con 68 ppm de SO₂. En la Tabla 4.3 se muestran las temperaturas de encendido que fueron obtenidas durante las evaluaciones a ambos espacios velocidad.

En la Figura 4.11 se presenta un esquema de las reacciones que se podrían estar llevando a cabo en los sitios de Pt-Pd-Rh.

Tabla 4.3 Temperaturas de encendido del catalizador Original-PtPdRh.

Condiciones de evaluación	T _{50%} de C ₃ H ₈	T _{50%} de NO
GHSV= 59,900 h⁻¹		
0 % de H ₂ O	312	332
10 % de H ₂ O+ 0 ppm de SO ₂	336	342
10 % de H ₂ O+3.4 ppm de SO ₂	290	320
10 % de H ₂ O +10.3 ppm de SO ₂	290	320
10 % de H ₂ O + 20.5 ppm de SO ₂	280	330
10 % de H ₂ O + 34 ppm de SO ₂	280	330
10 % de H ₂ O + 68 ppm de SO ₂	285	340

Condiciones de evaluación GHSV= 215,600 h ⁻¹	T _{50%} de C ₃ H ₈	T _{50%} de NO
10 % de H ₂ O+ 0 ppm de SO ₂	360	-
10 % de H ₂ O+3.4 ppm de SO ₂	358	-
10 % de H ₂ O +10.3 ppm de SO ₂	356	-
10 % de H ₂ O + 20.5 ppm de SO ₂	356	-
10 % de H ₂ O + 34 ppm de SO ₂	362	-
10 % de H ₂ O + 68 ppm de SO ₂	365	-

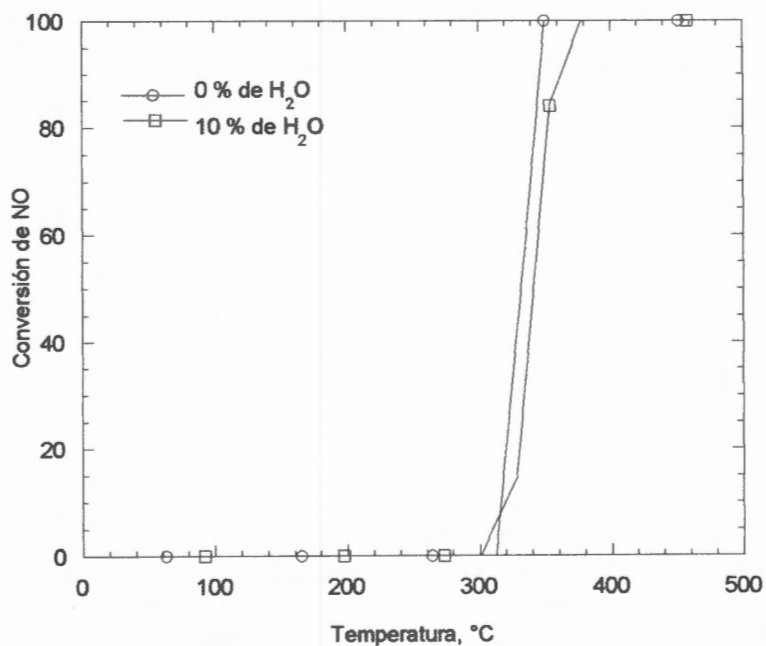


Figura 4.5. Conversión de NO bajo 10 % de H₂O en la alimentación a 59,900 h⁻¹.

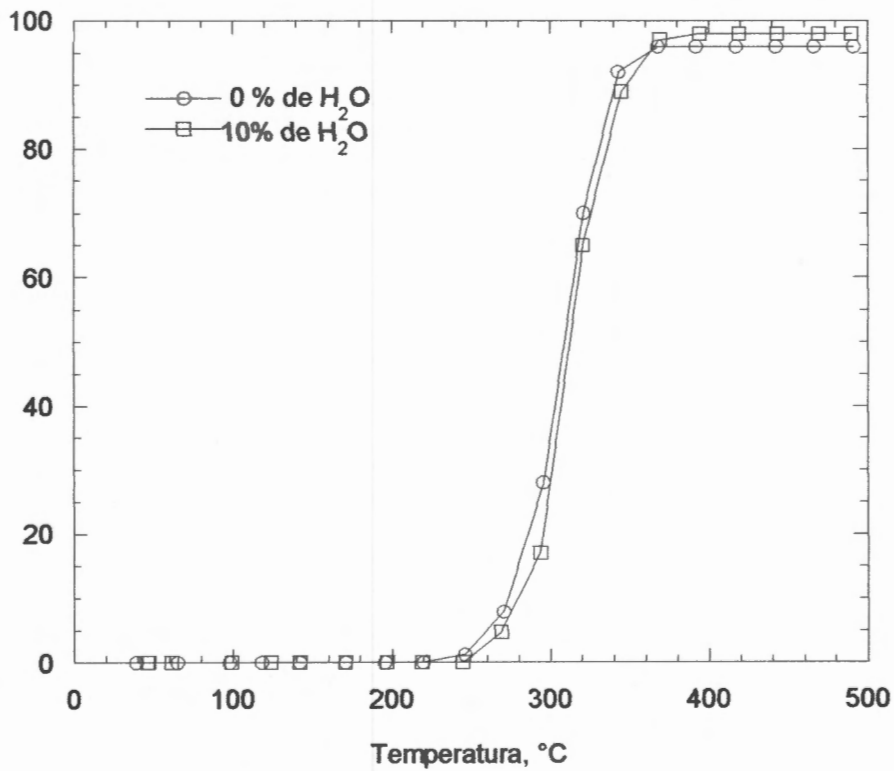


Figura 4.6. Conversión de C₃H₈ bajo 10 % de H₂O en la alimentación a 59,900 h⁻¹.

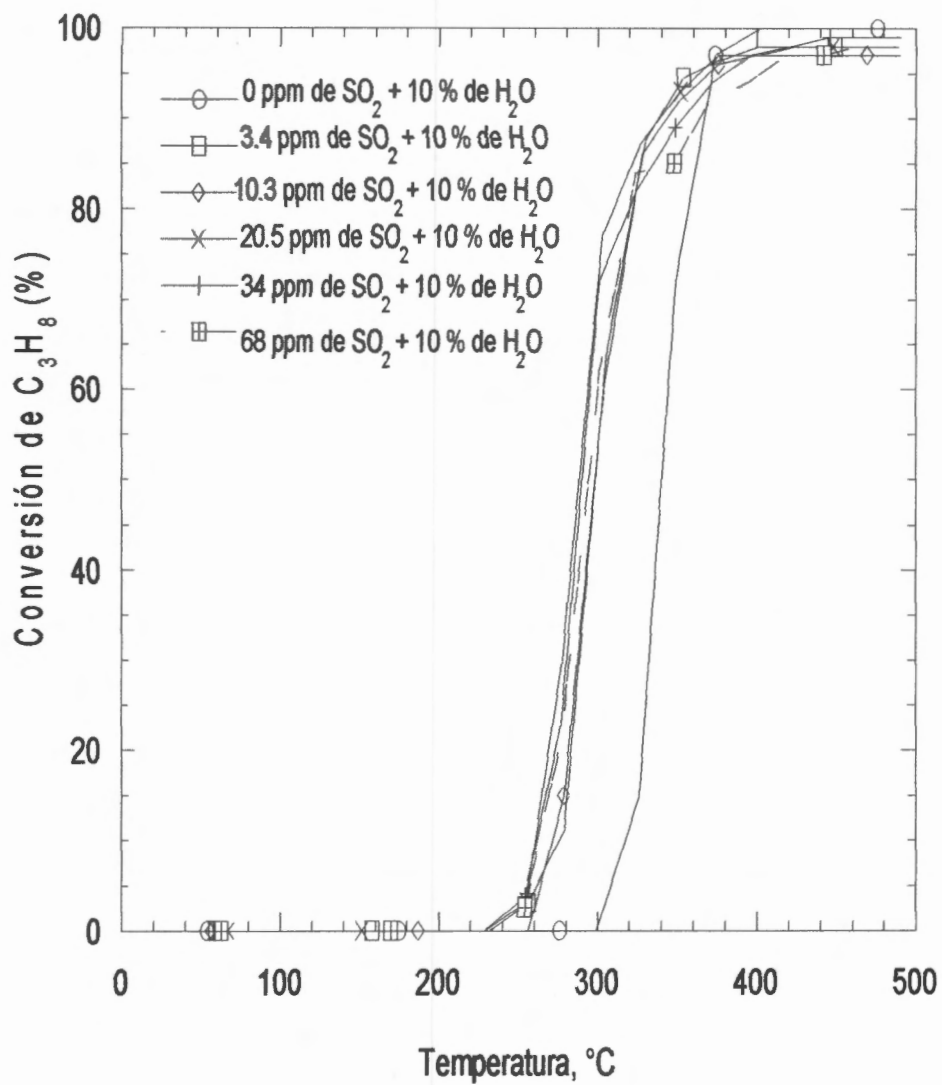


Figura 4.7 Impacto de la concentración de SO_2 sobre la temperatura de encendido en la oxidación de C_3H_8 del convertidor catalítico Original-PtPdRh a $59,900\text{ h}^{-1}$.

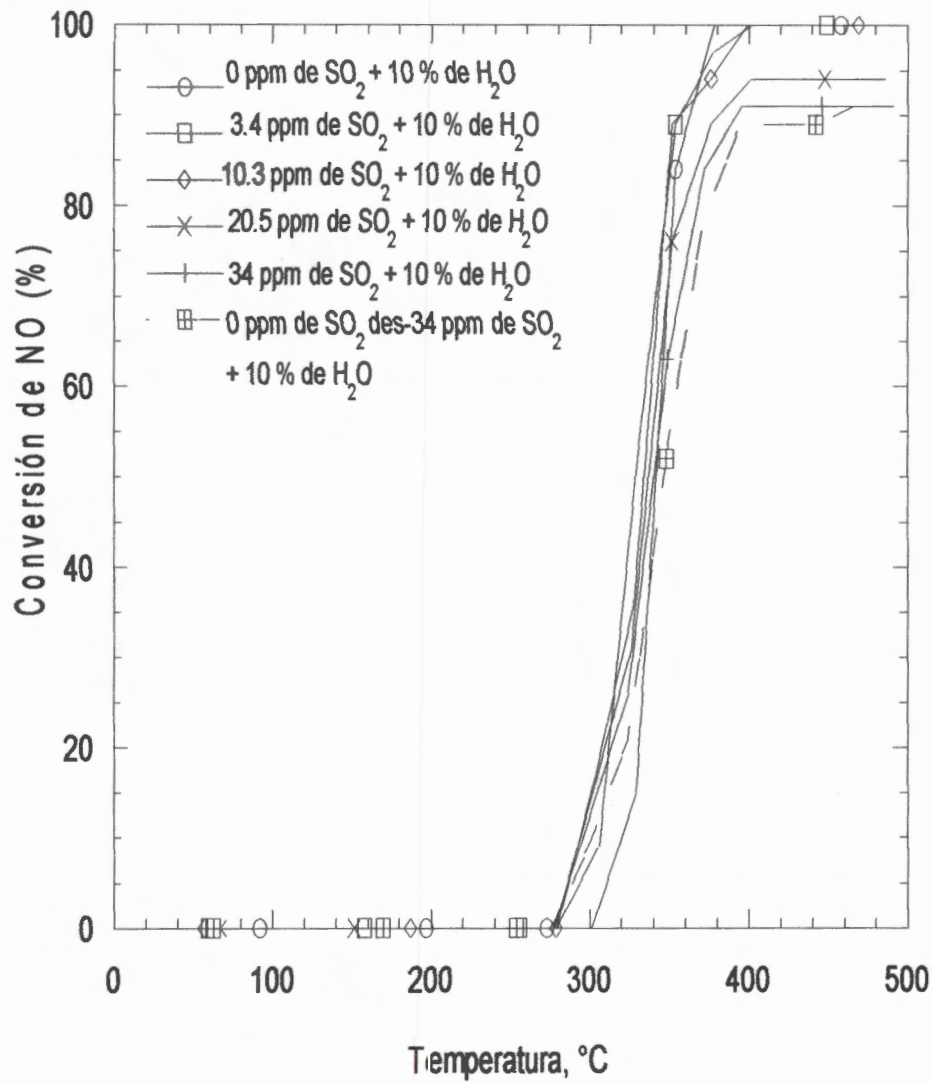


Figura 4.8 Impacto de la concentración de SO₂ sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico Original-PtPdRh a 59,900 h⁻¹.

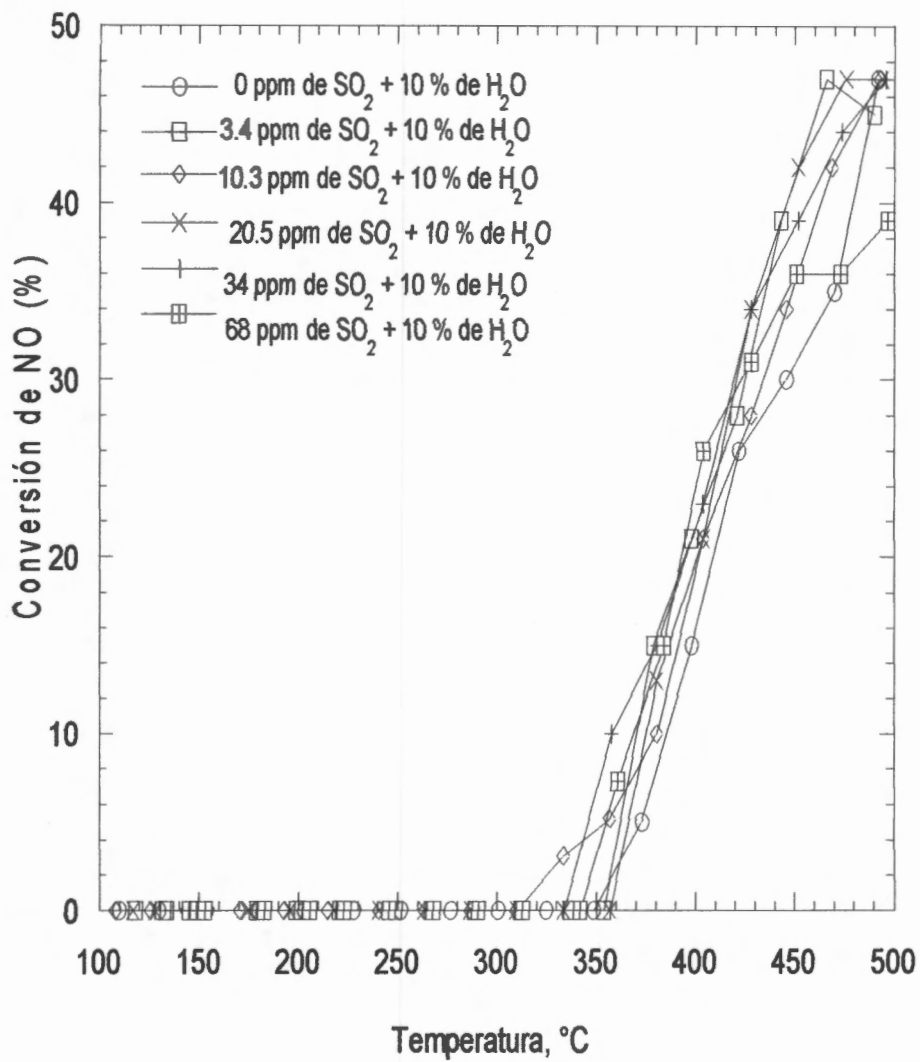


Figura 4.9 Impacto de la concentración de SO₂ sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico Original-PtPdRh a 215,600 h⁻¹.

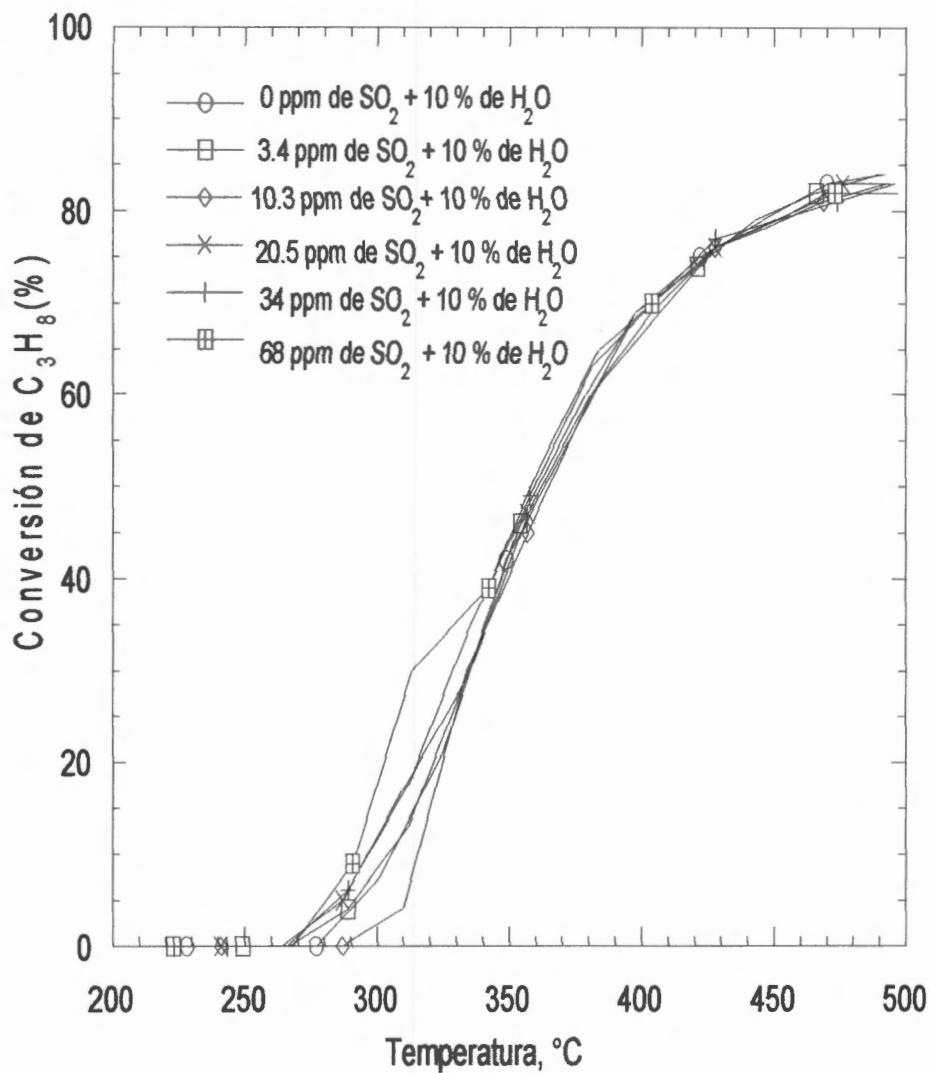


Figura 4.10 Impacto de la concentración de SO_2 sobre la temperatura de encendido en la oxidación del convertidor catalítico Original-PtPdRh a $215,600 h^{-1}$.

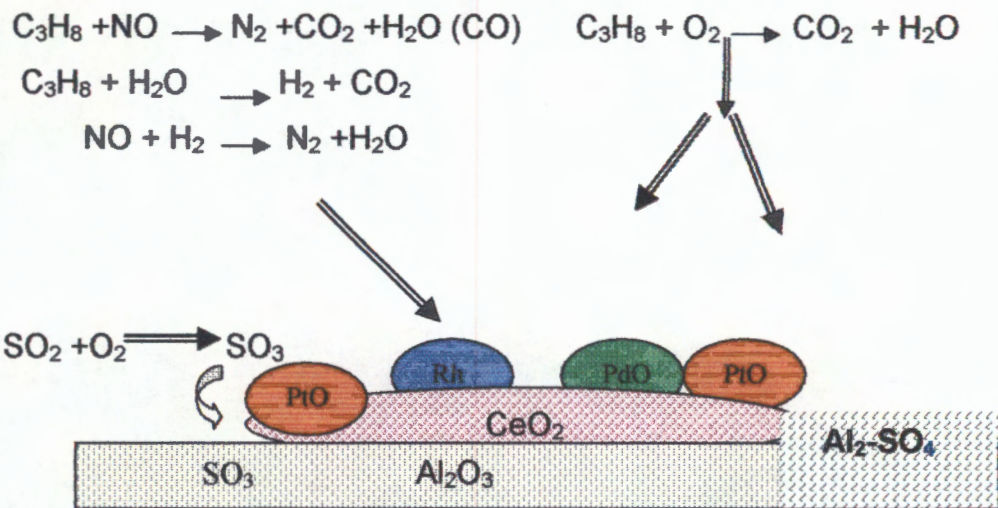


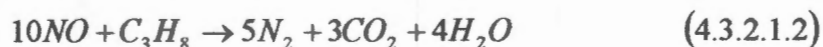
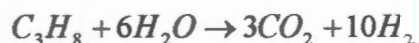
Figura 4.11 El esquema representa las reacciones preferentes en cada sitio del catalizador Original-PtPdRh.

4.3.2 Efecto de la concentración de SO₂ en la actividad de los convertidores catalíticos de repuesto variando la velocidad espacial.

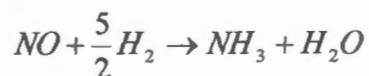
En esta sección se presentan los resultados del efecto del SO₂ sobre los tres catalizadores de repuesto, (Repuesto-Pd, Repuesto-PtPd y Repuesto-PtPdRh).

4.3.2.1 Efecto del SO₂ en los catalizadores de repuesto.

Al evaluar la actividad del catalizador Repuesto-Pd a 59,900 h⁻¹ sin H₂O en la alimentación, se encontró que la oxidación de C₃H₈ con O₂ procede en un rango de 343 a 502 °C. A partir de 502 °C hasta 582 °C, se llevó a cabo la reacción de reformado, el C₃H₈ remanente reacciona con NO entre 582 y 654 °C donde se alcanzó una conversión de 89 % para NO y 97 % para C₃H₈, desde esta temperatura el NO sigue reaccionando probablemente con H₂, hasta que se obtuvo una conversión de 97% (Figuras 4.12 y 4.13). Las reacciones que participan en esta primera etapa son:



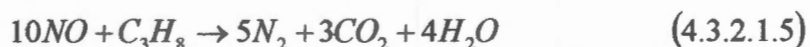
ó



Por otro lado, cuando se analizó el efecto de 10 % de H₂O en la actividad del catalizador se observó que la oxidación de C₃H₈ con O₂ inició a 348 °C. Se encontró que H₂O inhibe la oxidación de C₃H₈ ya que la oxidación de C₃H₈ con O₂ procede lentamente hasta 636 °C, donde inició la reducción de NO con C₃H₈ la cual se llevo a cabo entre 636 °C-697 °C. De este estudio se puede concluir que la presencia de 10 % de H₂O inhibe la combustión de C₃H₈ y la reducción de NO ya que la temperatura de encendido se incrementó 40 °C y 45 °C, la conversión de

NO disminuyó de 97. % a 67 %, lo cual podría deberse al bloqueo de H₂O sobre los sitios activos.

Los resultados del efecto del SO₂, muestran que este inhibe fuertemente la actividad del catalizador ya que la temperatura de encendido de C₃H₈ aumentó 50 °C. Por otra parte la reducción de NO es afectada severamente debido a que cuando se incrementa la concentración de SO₂ a 34 ppm la conversión máxima de NO disminuye de 67 % a 22 %. El efecto negativo que el NO causó en la reducción de NO y la oxidación de C₃H₈ puede deberse a que el SO₂ inhibe los sitios donde se realiza la reducción de C₃H₈ con NO. En la Tabla 4.4 se muestra la temperatura de encendido del catalizador con las diferentes concentraciones de SO₂. Las reacciones que se llevan a cabo son:



En la Figura 4.14 se muestra un esquema de las reacciones que se podrían estar llevando a cabo en los sitios de Pd.

Tabla 4.4. Temperaturas de encendido del catalizador Repuesto-Pd.

Condiciones de evaluación	T _{50%} de C ₃ H ₈	T _{50%} de NO
GSH=59,900 h⁻¹		
0 % de H ₂ O	555	638
10 % de H ₂ O, 0 ppm de SO ₂	598	686
10 % de H ₂ O + 3.4 ppm de SO ₂	620	688
10 % de H ₂ O + 10.3 ppm de SO ₂	635	698
10 % de H ₂ O + 20.5 ppm de SO ₂	635	-
10 % de H ₂ O + 34 ppm de SO ₂	645	-

En general, los resultados obtenidos concuerdan con otros trabajos. Se ha reportado una alta eficiencia de los catalizadores que contienen Pd para la oxidación de CO e HC, y su moderada actividad para la reducción de NO. Papadakis y col. reportaron que un alto contenido de Pd hacía más selectiva la actividad del catalizador para convertir CO y C₃H₈, haciendo más difícil la

reducción de NO. Así mismo, se ha encontrado que el Pd es más sensible al envenenamiento por SO₂ que los catalizadores de Pt y Rh. [3, 4, 8 y 25]

Beck y col. [3] realizaron un estudio con catalizadores frescos y envejecidos de Pd (0.05 % p.), 5 % p. de Ce a 135,000 h⁻¹ y una mezcla de alimentación con 0.6 % de O₂, 300 ppm de C₃H₆, 0.77 % de CO, 500 ppm de NO, 0.2 % de H₂, 10 % H₂O, 10 % de CO₂, 0, 5, 10, 20 o 30 ppm de SO₂. Se observó para el catalizador fresco que la temperatura de encendido de C₃H₆ y CO aumentó 50 °C, mientras que el incremento para los NO fue de 150 °C cuando se alimentaron 30 ppm de SO₂. La reducción de NO fue afectada por la presencia de SO₂, ya que 10 ppm de SO₂ generaron un decremento de 50 % en la actividad inicial del catalizador. El envenenamiento por SO₂ en este catalizador fue permanente a 500 °C, sin embargo, se encontró que la actividad del catalizador podría ser recobrada a 650 °C en condiciones reductoras ó 750 °C en condiciones estequiométricas.

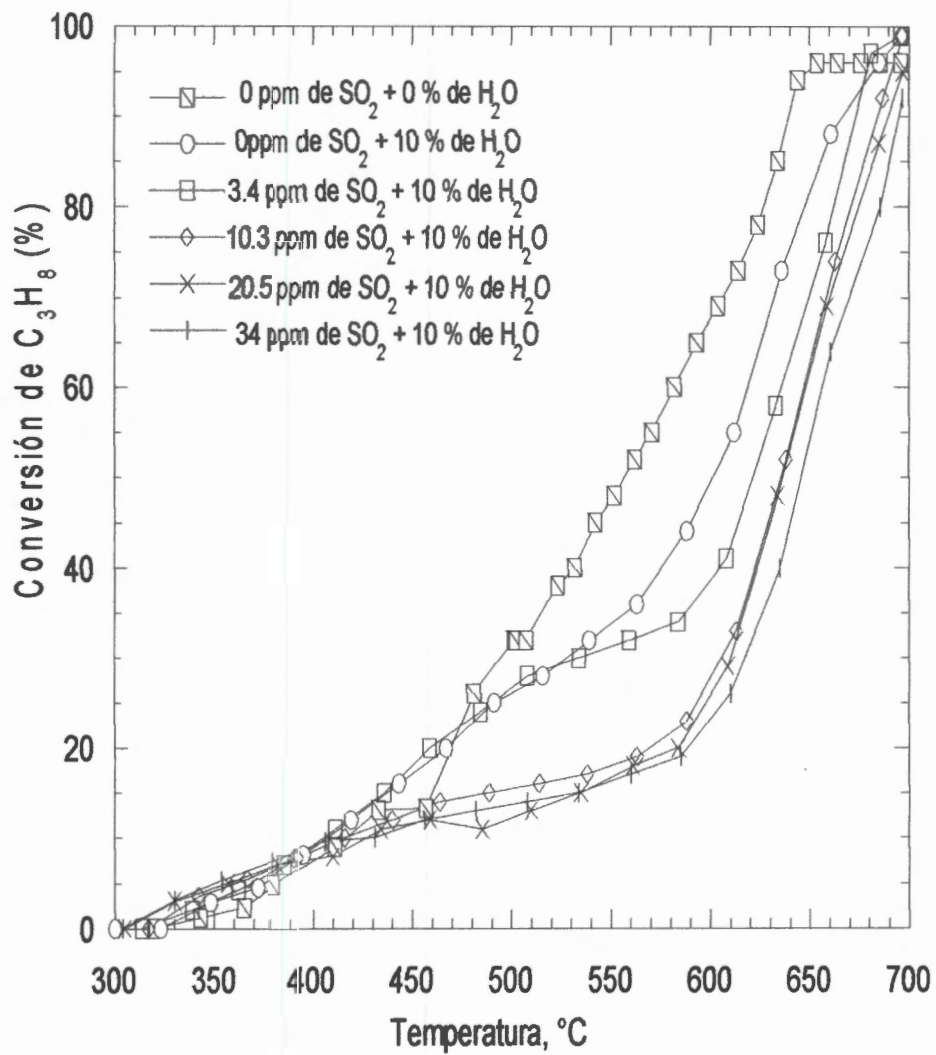


Figura 4.12 Impacto de la concentración del SO_2 sobre la temperatura de encendido en la oxidación de C_3H_8 del convertidor catalítico Repuesto-Pd a $59,900 h^{-1}$.

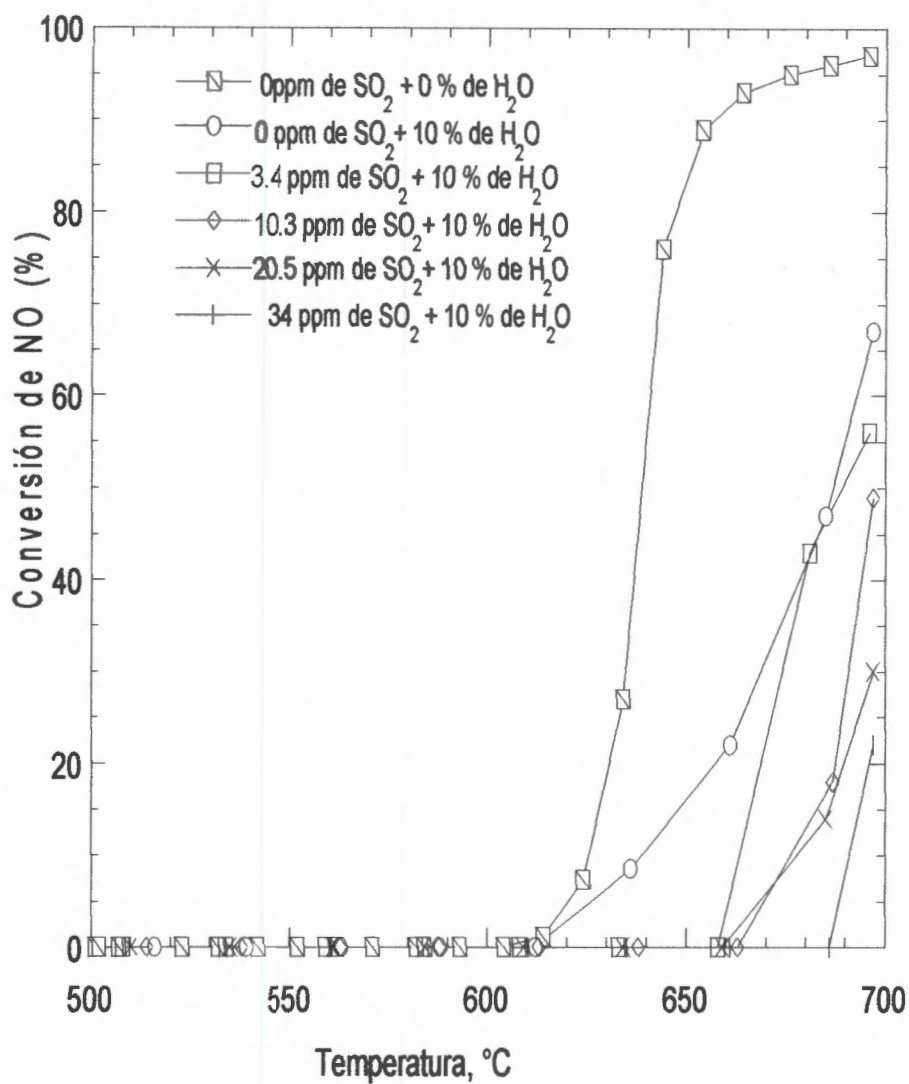


Figura 4.13 Impacto de la concentración del SO₂ sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico Repuesto-Pd a 59,900 h⁻¹.

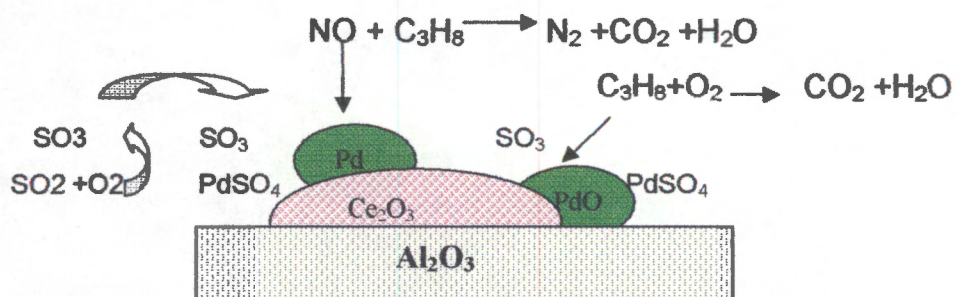


Figura 4.14 El esquema representa las reacciones preferente en cada sitio del catalizador Repuesto-Pd.

Se realizaron pruebas similares para determinar el efecto del SO_2 sobre el catalizador Repuesto-PtPd. La reducción de NO inició aproximadamente a $425\text{ }^\circ\text{C}$. La máxima conversión obtenida con dicho catalizador fue 95% a $59,900\text{ h}^{-1}$ (Figura 4.15). La temperatura de máxima conversión estuvo alrededor de los $500\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, la actividad de este catalizador fue afectada cuando se introdujo SO_2 en la alimentación, observándose que con 10.3 ppm de SO_2 (150 ppm de S), la conversión disminuyó a 80% . Este efecto se incrementó al subir el nivel de SO_2 a 34 ppm . La temperatura de encendido también subió $55\text{ }^\circ\text{C}$ y la conversión final disminuyó drásticamente a 60% .

En el caso de la reducción de NO a $215,600\text{ h}^{-1}$, debido al incremento de la velocidad espacial se obtuvo una conversión máxima de 19% a $618\text{ }^\circ\text{C}$, como puede apreciarse en la Figura 4.16. Al igual que en el caso anterior la conversión se vio afectada cuando se alimentaron 10.4 ppm de SO_2 en la alimentación. Cuando 34 ppm de SO_2 fueron alimentados al sistema, disminuyó la conversión final a 13% .

En el caso de las reacciones de oxidación de C_3H_8 , al operar a ambas velocidades espaciales (Figuras 4.17 y 4.18) se observó corrimiento en el encendido a menor temperatura con SO_2 en la alimentación. Cuando el catalizador fue evaluado a $59,900\text{ h}^{-1}$, la temperatura de encendido disminuyó cerca de $40\text{ }^\circ\text{C}$. En este caso se alcanzó una conversión de 100% a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Cuando se incrementó la velocidad espacial a $215,600\text{ h}^{-1}$ disminuyó la conversión, obteniendo como máximo 85% a $700\text{ }^\circ\text{C}$. De igual manera que en el caso anterior, la temperatura de encendido disminuyó aproximadamente $80\text{ }^\circ\text{C}$ al incrementar los niveles de SO_2 . En la Tabla 4.5 se muestra la temperatura de encendido para la reducción de NO y oxidación de C_3H_8 .

Tabla 4.5 temperaturas encendido del catalizador Repuesto-PtPd.

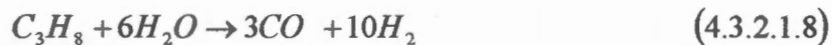
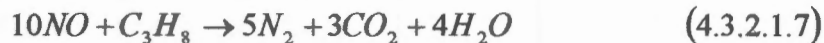
Condiciones de evaluación	T_{50 %} de C₃H₈	T_{50%} de NO
GHSV=59,900 h⁻¹		
10 % de H ₂ O + 0 ppm de SO ₂	370	415
10 % de H ₂ O + 3.4 ppm de SO ₂	364	403
10 % de H ₂ O + 10.3 ppm de SO ₂	338	412
10 % de H ₂ O + 20.5 ppm de SO ₂	322	455
10 % de H ₂ O + 34 ppm de SO ₂	312	473
10 % de H ₂ O, 0 ppm des-34 ppm de SO ₂	350	428
Condiciones de evaluación	T_{50%} de C₃H₈	T_{50 %} de NO
GHSV= 215,600 h⁻¹		
10 % de H ₂ O + 0 ppm de SO ₂	480	-
10 % de H ₂ O + 3.4 ppm de SO ₂	458	-
10 % de H ₂ O + 10.3 ppm de SO ₂	427	-
10 % de H ₂ O + 20.5 ppm de SO ₂	417	-
10 % de H ₂ O + 34 ppm de SO ₂	395	-

Al calentar el catalizador de repuesto sulfatado a 700 °C se observó que la desactivación por SO₂ no fue totalmente reversible, ya que se recuperó parcialmente la actividad original en la reducción de NO. A la vez, cuando se remueven los sulfatos de la superficie se elimina la promoción causada por el SO₂ en la oxidación de C₃H₈. De esta manera, la temperatura de encendido de dicho catalizador volvió al valor obtenido con un catalizador fresco.

Se encontró que cuando no se tiene SO₂ en el sistema la reacción de oxidación de C₃H₈ con O₂ inicia a 300 °C, mientras que cuando se tiene la alúmina sulfatada en el sistema la reacción inicia entre 250 °C y ~340 °C. La reacción que participa en esta primera etapa es:



A una temperatura mayor, la oxidación de C_3H_8 se lleva a cabo al parecer mediante las siguientes reacciones:



La reducción de NO con C_3H_8 se llevó a cabo entre 340 y 400 °C, por su parte la reacción de reformación puede ser catalizada por CeO_2 y Rh a partir de ~400 °C. El H_2 formado posiblemente reaccione para reducir el NO. En la Figura 4.19 se muestra el esquema de las reacciones que pueden ocurrir en los sitios de Pt-Pd. La tendencia que presenta la conversión de NO con el catalizador reactivado a 700 °C en ausencia de SO_2 es similar a lo observado en la oxidación de C_3H_8 , lo cual nos muestra su reversibilidad parcial. Esto podría deberse a que el tratamiento para reactivar el catalizador no haya sido el adecuado.

Como comparación, Beck [8] reportó el impacto del SO_2 sobre un catalizador comercial de 0.13 % p. de Pt y 0.0093 % p. de Rh. Este catalizador fue envejecido en un intervalo de 30,000 a 50,000 millas. Él encontró que la temperatura de encendido de C_3H_6 , CO y NO_x aumentó cuando se incrementó el contenido de azufre en la alimentación. El aumento en la temperatura de encendido fue del orden de 35 °C, al pasar el contenido de azufre de 0 ppm a 450 ppm. Beck reportó que al calentar el sistema a 700 °C se recuperaba la actividad del catalizador.

Por otra parte Gandhi y col. [10,14] reportaron el efecto de 20 ppm de SO_2 sobre la oxidación de HC y CO con un catalizador de Pt/ γ - Al_2O_3 (0.03 % p.). Las evaluaciones fueron realizadas a 60,000 h^{-1} con una mezcla de alimentación de 0.1 a 0.15 % HC, 0.5 % de CO y 2 % de O_2 . Ellos encontraron que la oxidación de C_3H_6 fue fuertemente promovida ya que la temperatura de encendido disminuyó 260 °C, mientras que la oxidación de CO y C_3H_6 fueron inhibidas. Esto fue atribuido a la formación de sulfatos superficiales.

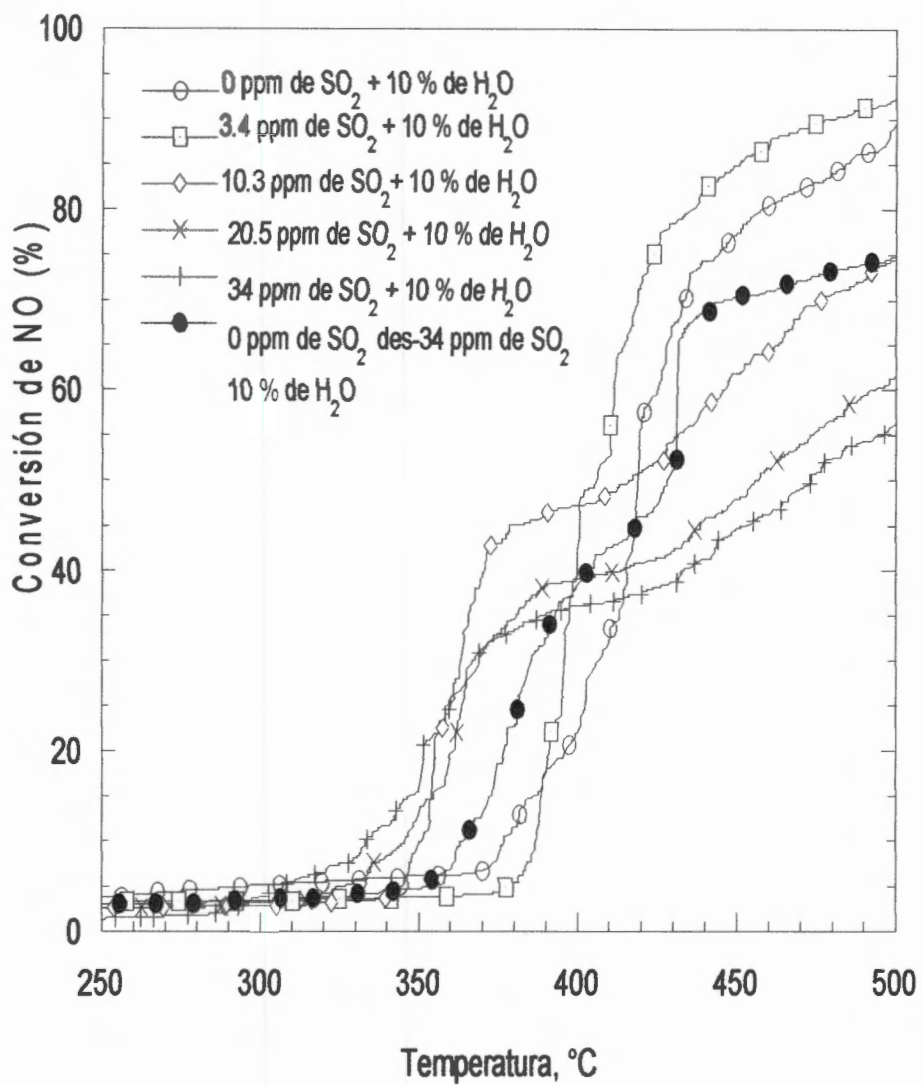


Figura 4.15 Impacto de la concentración de SO₂ sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico Repuesto-PtPd a 59,900 h⁻¹.

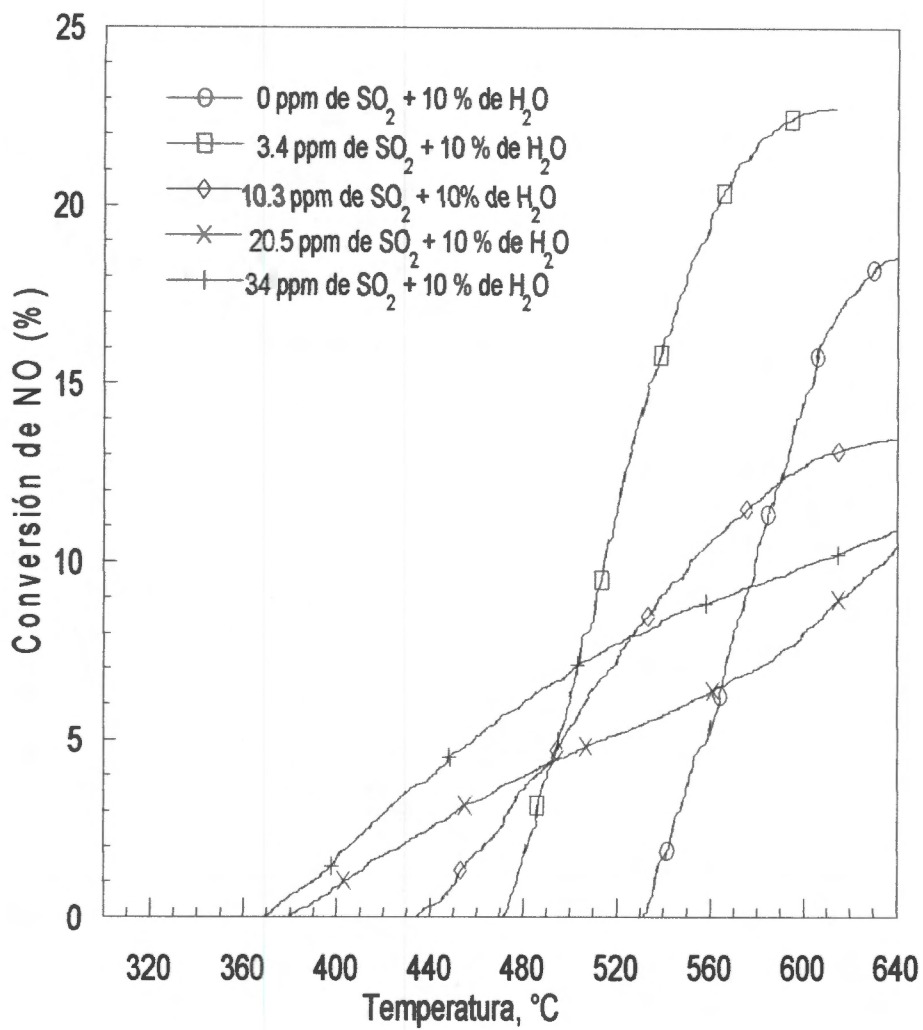


Figura 4.16 Impacto de la concentración de SO₂ sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico Repuesto-PtPd a 215,600 h⁻¹.

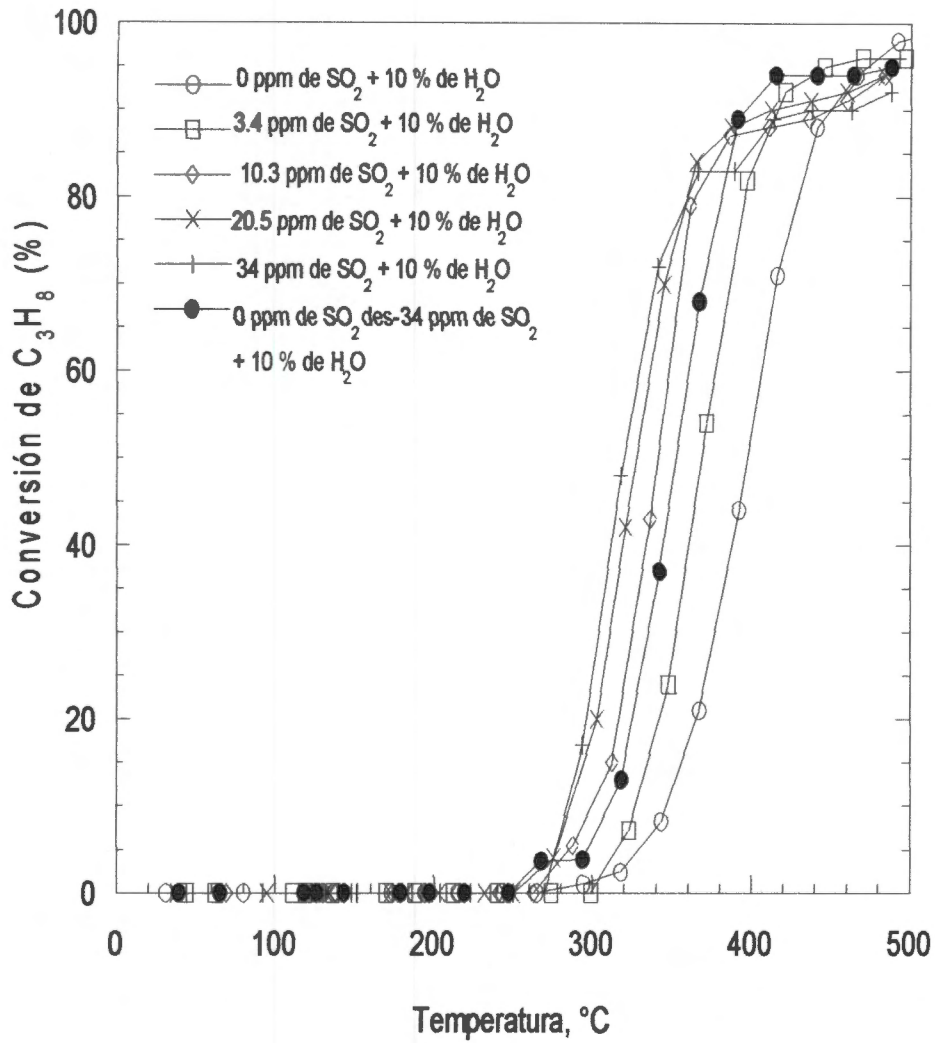


Figura 4.17 Impacto de la concentración de SO_2 sobre la temperatura de encendido en la oxidación de C_3H_8 del convertidor catalítico Repuesto-PtPd a $59,900 h^{-1}$.

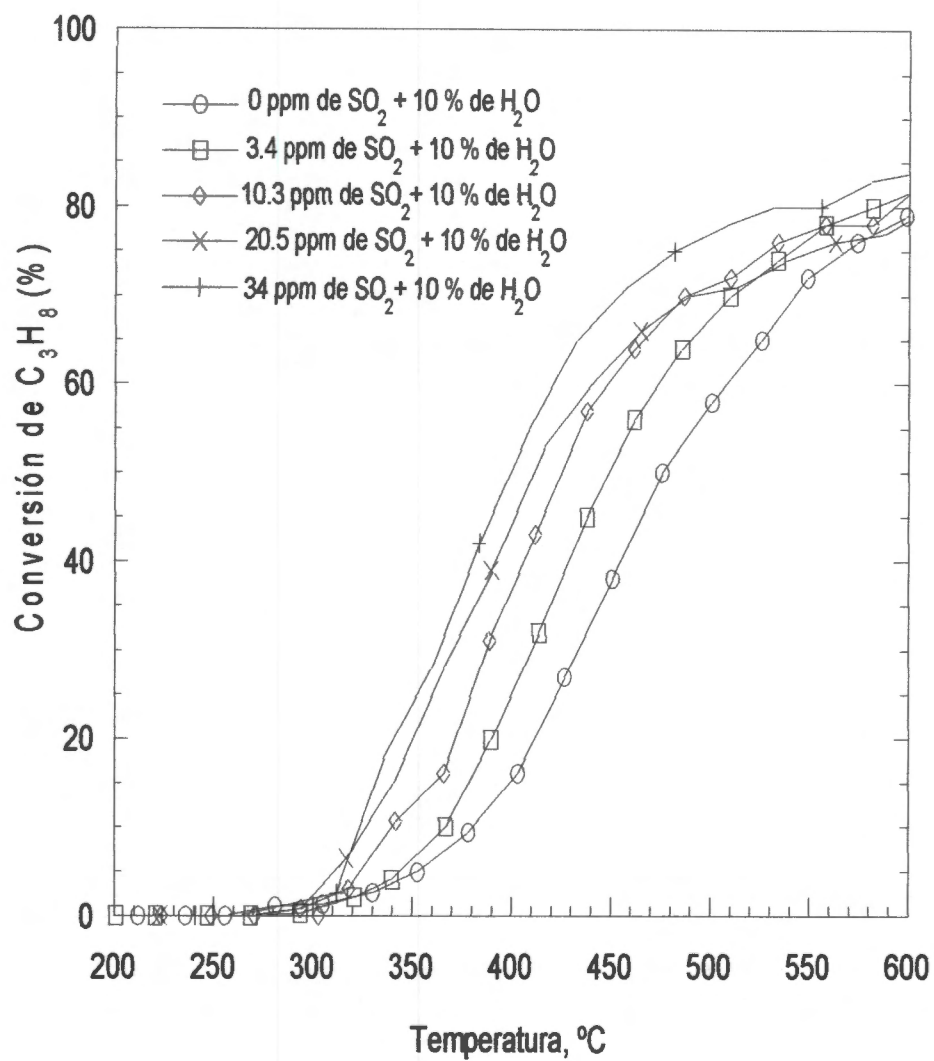


Figura 4.18 Impacto de la concentración de SO_2 sobre la temperatura de encendido en la oxidación de C_3H_8 del convertidor catalítico Repuesto-PtPd a $215,600 h^{-1}$.

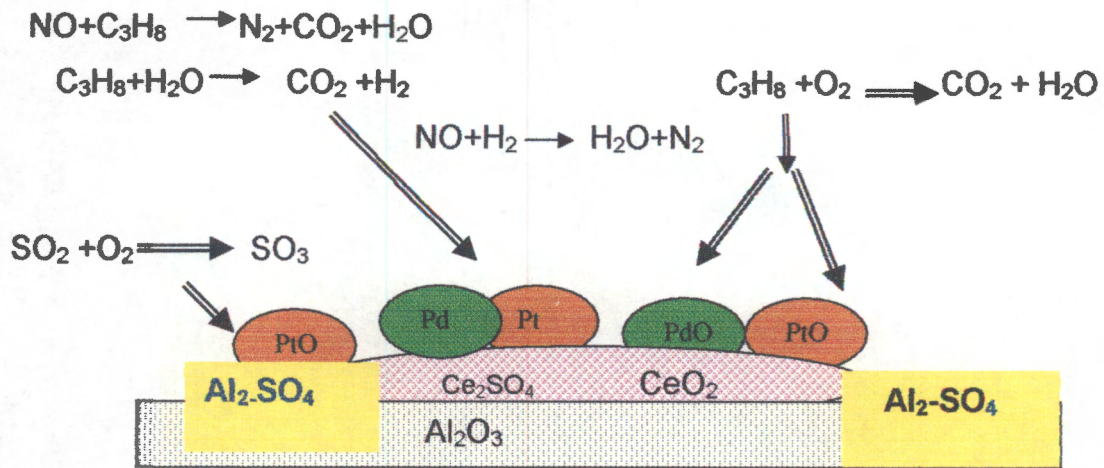


Figura 4.19 El esquema representa las reacciones preferentes en cada sitio del catalizador Repuesto-PtPd.

Los resultados obtenidos con el catalizador Repuesto-PtPdRh muestran un comportamiento diferente a los demás catalizadores, ya que a baja y alta velocidad espacial ($59,900$ y $215,600 \text{ h}^{-1}$) se observa que la presencia del SO_2 en la alimentación promueve la reacción de reducción de NO y la oxidación de C_3H_8 , Figuras 4.20- 4.23.

Las Figuras 4.20 y 4.22 muestran como la temperatura de encendido disminuye para la oxidación de C_3H_8 conforme la concentración de SO_2 aumenta. Cuando se tienen 34 ppm de SO_2 en la alimentación la temperatura es menor a 60 y $140 \text{ }^\circ\text{C}$ para una velocidad espacial de $59,900 \text{ h}^{-1}$ y $215,600 \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Se observa que en ausencia de SO_2 en la alimentación la conversión de C_3H_8 a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ para $59,900 \text{ h}^{-1}$ es de 50% , mientras que la presencia de SO_2 incrementa la conversión a 95% . Resultados similares son obtenidos cuando se evalúa este catalizador a $215,600 \text{ h}^{-1}$. En la Tabla 4.6 se muestra las temperaturas de encendido que se obtuvieron para cada una de las concentraciones de SO_2 .

Para el caso de la reducción de NO a $59,900 \text{ h}^{-1}$ la presencia de 34 ppm de SO_2 genera que la temperatura de encendido sea menor en $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$. La conversión obtenida a $410 \text{ }^\circ\text{C}$ aumenta de 50 a 98% , Figura 4.21.

Para la reducción de NO a $215,600 \text{ h}^{-1}$ se observa que el SO_2 genera una mayor actividad del catalizador, ya que la conversión obtenida sin SO_2 en la alimentación a $410 \text{ }^\circ\text{C}$ es de 7.5% , mientras que al aumentar la concentración de SO_2 hasta 34 ppm , la conversión se incrementa a 96% , Figura 4.23.

Por su parte la presencia de H_2O en la alimentación disminuye 65 y $130 \text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura de encendido en la oxidación de C_3H_8 y la reducción de NO , respectivamente, Figuras 4.24 y 4.25. Así mismo se debe mencionar que por cromatografía se detectó la presencia de N_2O a partir de $420 \text{ }^\circ\text{C}$. En general, se observa que la oxidación de C_3H_8 inicia $\sim 270 \text{ }^\circ\text{C}$, y que la reducción de NO con C_3H_8 procede a partir de $320 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Las posibles reacciones que intervienen son las siguientes:

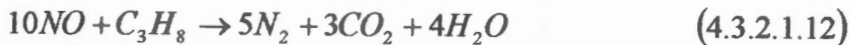


Tabla 4.6 Temperaturas de encendido de Repuesto-PtPdRh

Condiciones de evaluación	T _{50%} de NO	T _{50%} de C ₃ H ₈
GHSV= 59,900 h⁻¹		
10 % de H ₂ O + 0 ppm de SO ₂	441	394
10 % de H ₂ O + 3.4 ppm de SO ₂	370	367
10 % de H ₂ O + 10.3 ppm de SO ₂	343	340
10 % de H ₂ O + 20.5 ppm de SO ₂	343	338
10 % de H ₂ O + 34 ppm de SO ₂	332	338
Condiciones de evaluación		
GHSV= 215,600 h⁻¹		
10 % de H ₂ O + 0 ppm de SO ₂	-	-
10 % de H ₂ O + 3.4 ppm de SO ₂	380	382
10 % de H ₂ O + 10.3 ppm de SO ₂	375	360
10 % de H ₂ O + 20.5 ppm de SO ₂	370	362
10 % de H ₂ O + 34 ppm de SO ₂	364	363

Por otra parte, se evaluó el efecto del SO₂ en condiciones reductoras, a 59,900 h⁻¹, para determinar la posible interacción del SO₂ en la reacción de reformado. La mezcla de alimentación fue la descrita en la sección 3.2.1 con la diferencia de que para estas pruebas no se alimenta O₂ fue de 0 ppm (Figuras 4.26 y 4.27). Se observa que la presencia de 34 ppm de SO₂ genera una disminución de 30 y 45 °C en la temperatura de encendido para la oxidación de C₃H₈ y la reducción de

NO, respectivamente. En otro experimento con 34 ppm de SO₂ con H₂O y en ausencia de O₂, la conversión para C₃H₈ a 500 °C disminuyó de 98 a 50%. Con estos resultados se confirma que el SO₂ promueve la reacción de oxidación, y la reacción de reformado ya que esta no se ve afectada.

Se realizó un estudio por espectrometría de masas con el fin de tener una idea más clara del efecto del SO₂ en la conversión de C₃H₈ y NO, Figuras 4.28-4.30. La mezcla de reacción utilizada fue 1050 ppm de NO, 750 ppm de C₃H₈, 0.3% de O₂, 10% de H₂O, y 34 ppm de SO₂, las pruebas se realizaron en condiciones estequiométricas y reductoras (0 % O₂), a 59,900 h⁻¹. El espectro de masas obtenido en ausencia de SO₂ en la alimentación indica que la oxidación de C₃H₈ inicia con O₂, a 320 °C, mientras que la reducción de NO con C₃H₈ procede en el intervalo 320-400 °C, además se observa la formación de N₂O e H₂ a 400 °C.

En presencia de 34 ppm de SO₂ y 320 °C se lleva a cabo la reducción de NO con C₃H₈ y al finalizar esta reacción aproximadamente a 400 °C inicia la formación de N₂O, y el consumo de O₂ debido a su posible participación en la formación de N₂O.

Cuando el experimento se realiza con 0 ppm de O₂ y 500 ppm de SO₂, se observa que la reducción de NO con C₃H₈ inicia aproximadamente a 315 °C; a esta temperatura se tiene un consumo de H₂O debido a la posible reacción de reformado. A 340 °C se observa la formación de H₂, y una ligera formación de N₂O. El H₂ formado proviene posiblemente de la reacción de reformado. En la Figura 4.31 se muestra un posible esquema de los procesos observados.

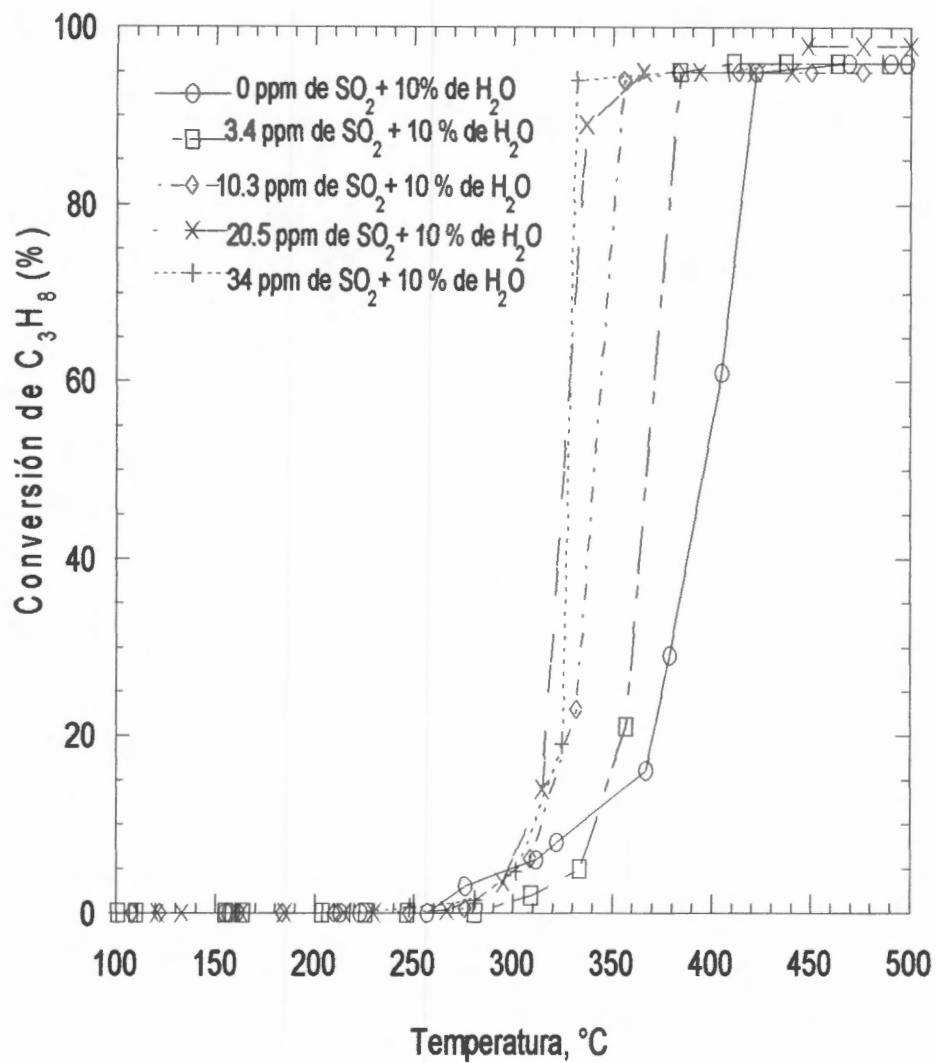


Figura 4.20 Impacto de la concentración de SO_2 sobre la temperatura de encendido en la oxidación de C_3H_8 del convertidor catalítico Repuesto-PtPdRh a $59,900 h^{-1}$.

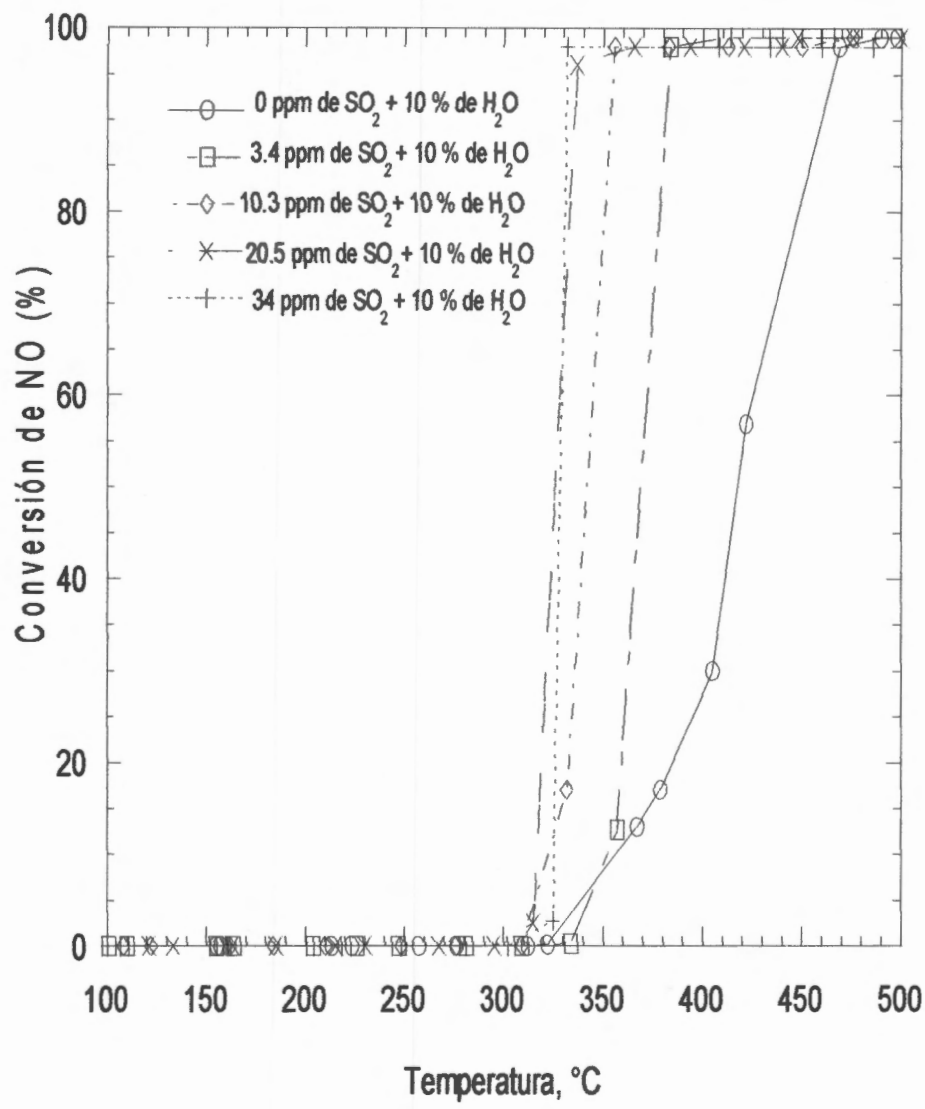


Figura 4.21 Impacto de la concentración de SO₂ sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico Repuesto-PtPdRh a 59,900 h⁻¹.

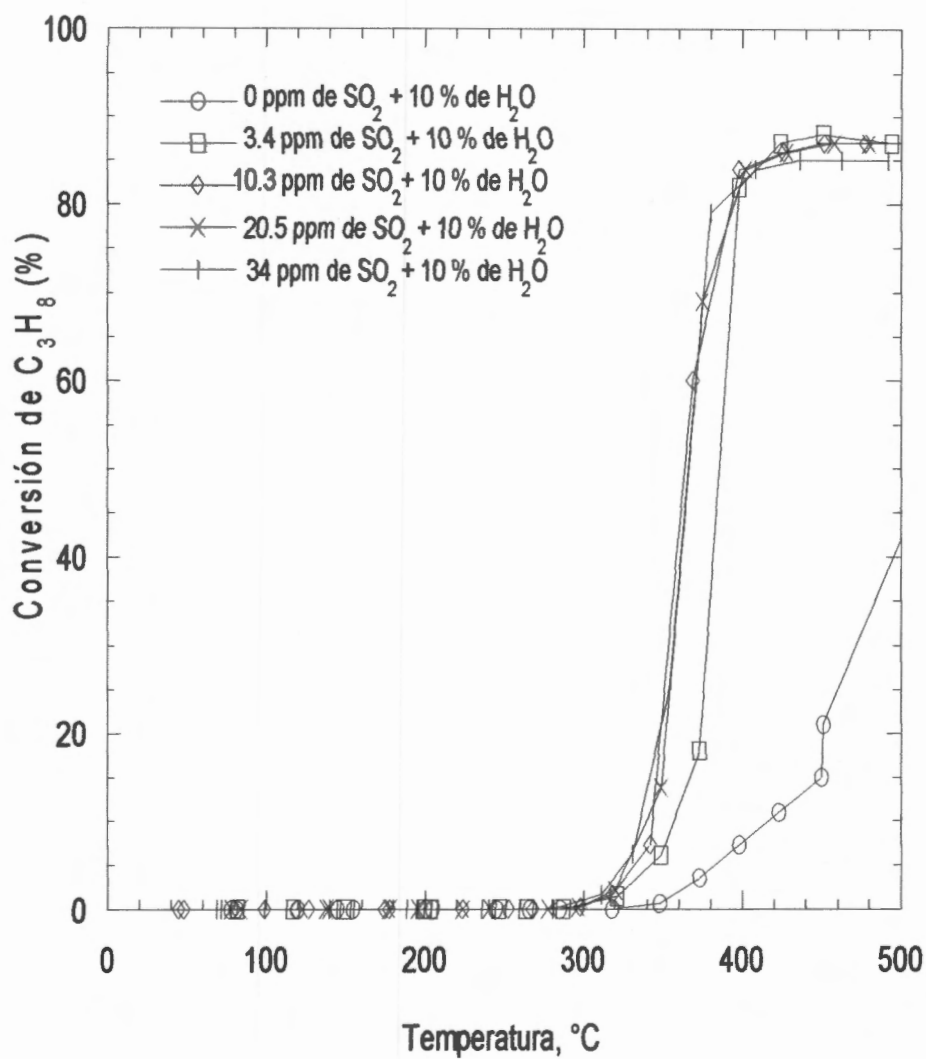


Figura 4.22 Impacto de la concentración de SO_2 sobre la temperatura de encendido en la oxidación de C_3H_8 del convertidor catalítico Repuesto-PtPdRh a $215,600 h^{-1}$.

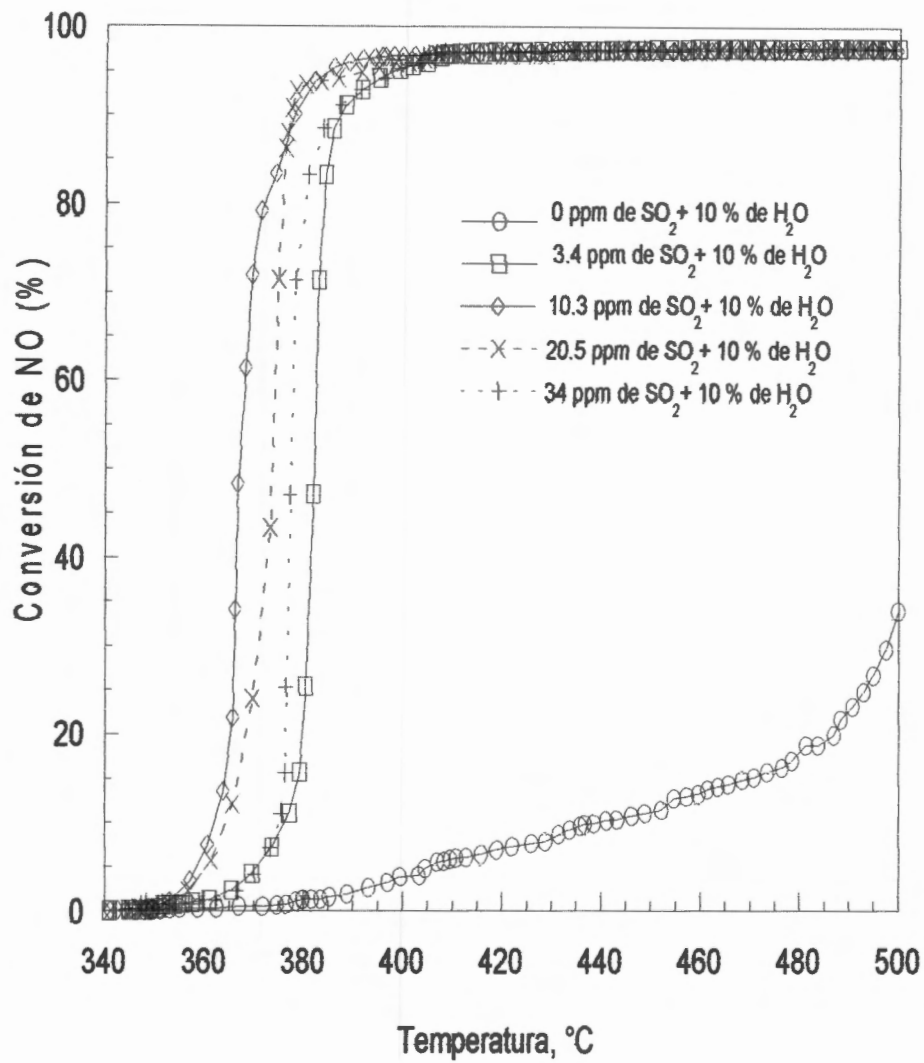


Figura 4.23 Impacto de la concentración de SO₂ sobre la temperatura de encendido en la reducción de NO del convertidor catalítico Repuesto-PtPdRh a 215,600 h⁻¹.

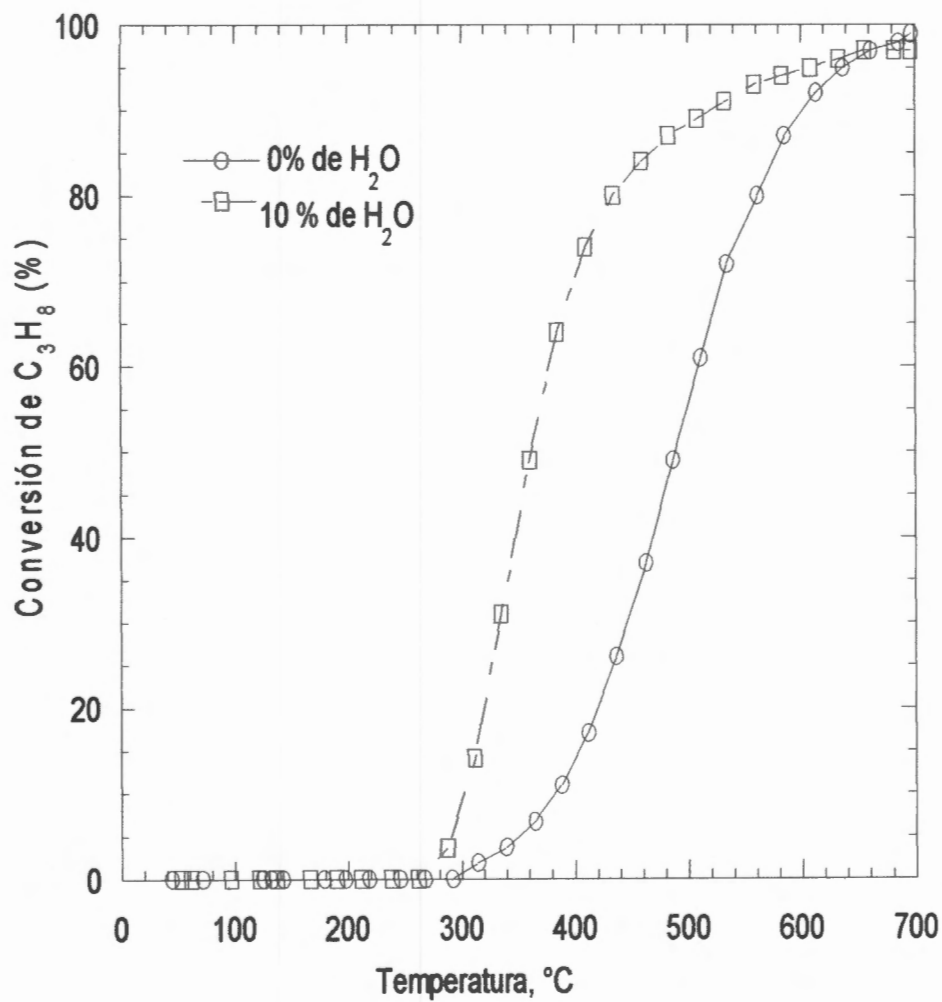


Figura 4.24 Conversión de C_3H_8 bajo 10 % de H_2O en la alimentación a $59,900\text{ h}^{-1}$.

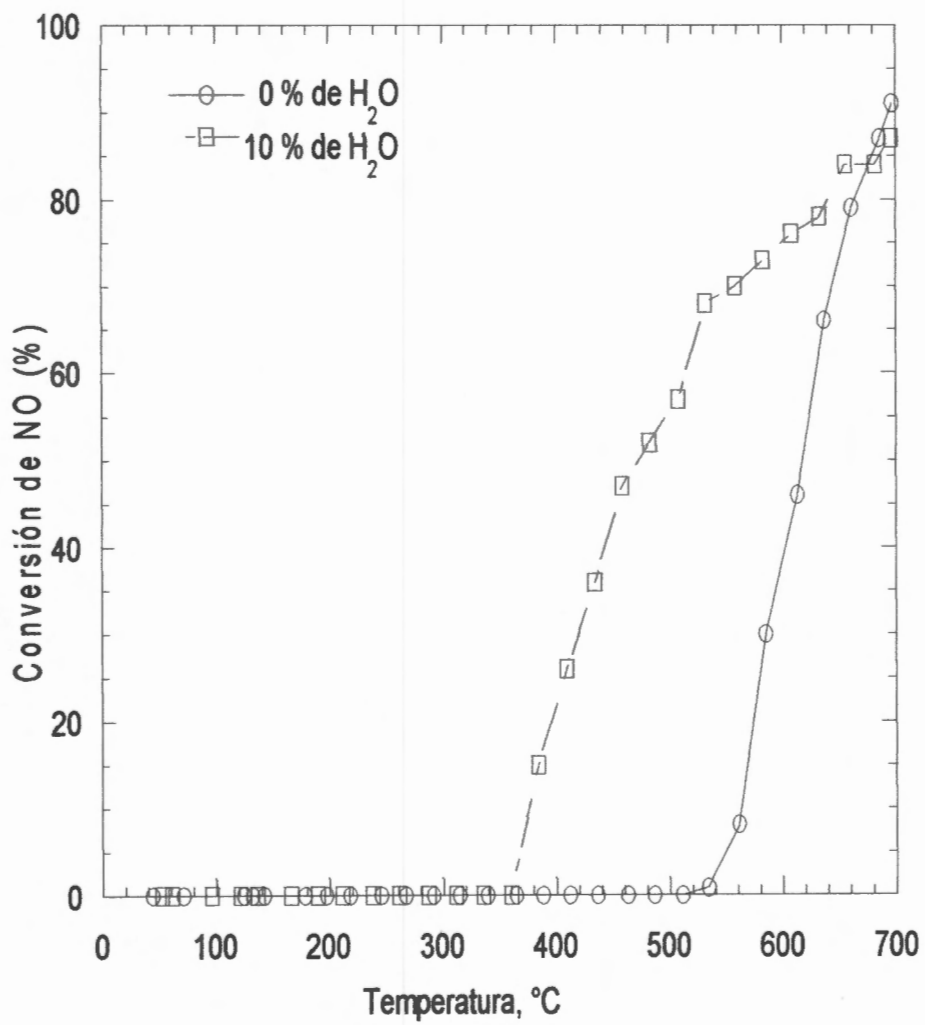


Figura 4.25 Conversión de NO bajo 10 % de H₂O en la alimentación a 59,900 h⁻¹.

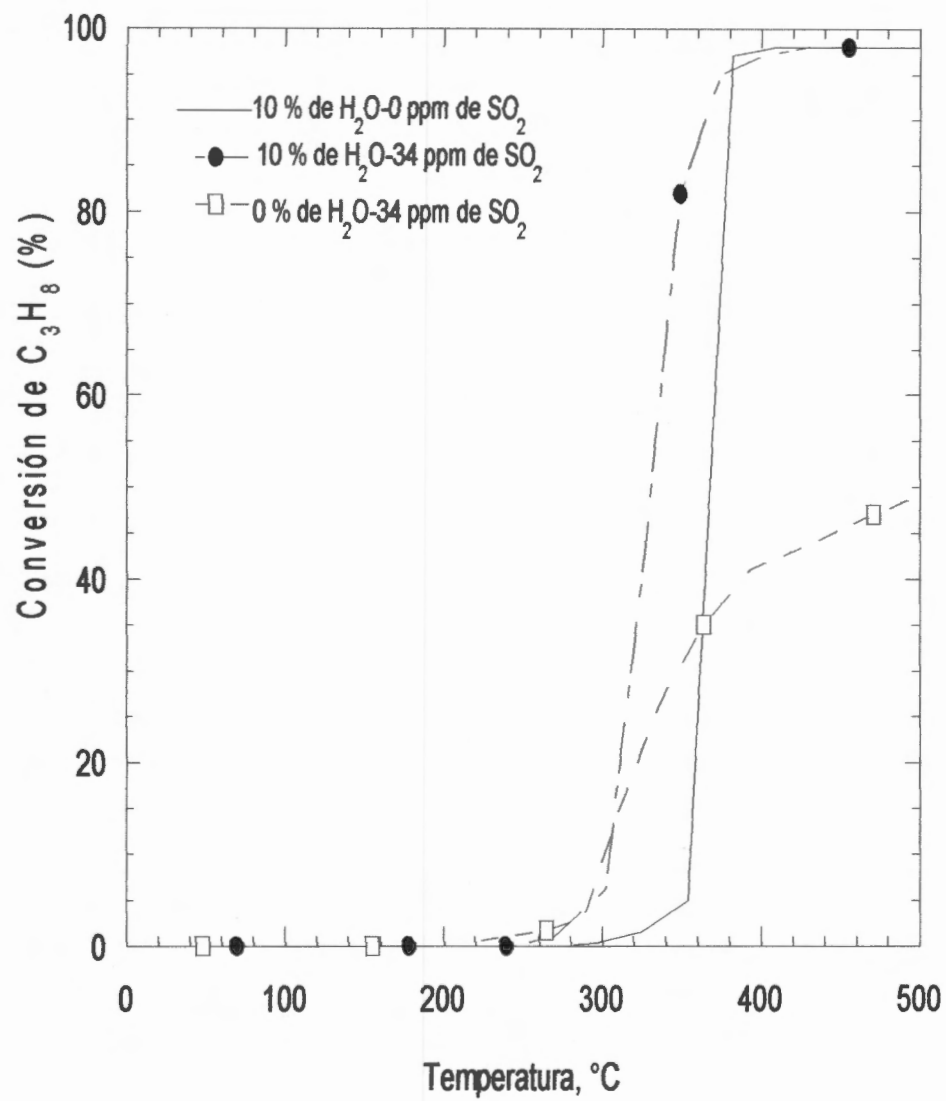


Figura 4.26 Efecto del SO_2 en la reacción de reformado a $59,900\text{ h}^{-1}$.

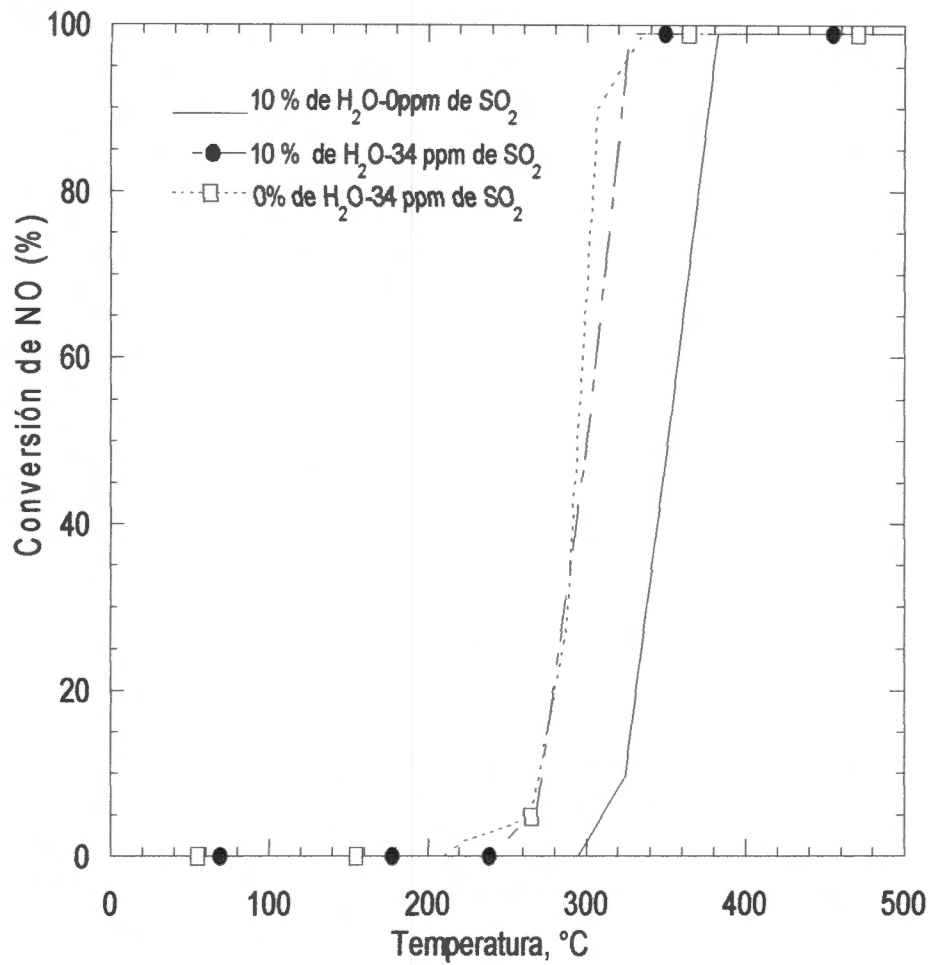


Figura 4.27 Efecto del SO₂ en la reducción de NO a 59,900 h⁻¹.

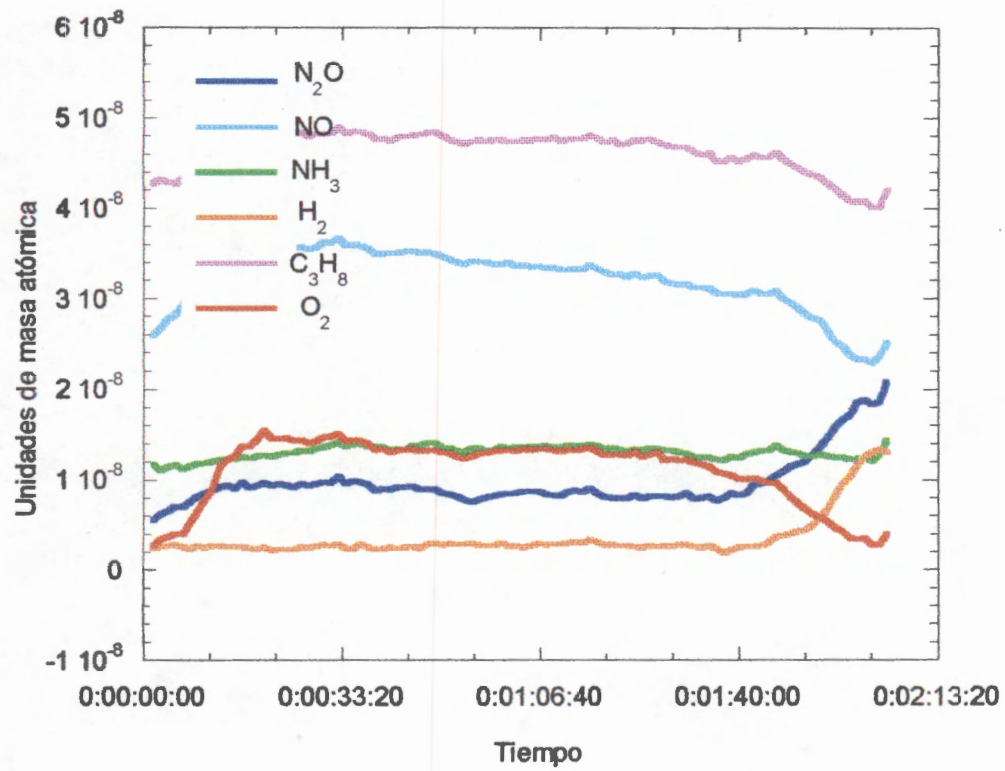


Figura 4.28 Repuesto-PtPdRh bajo condición estequiométrica, sin SO_2 y 10% H_2O a $59,900 \text{ h}^{-1}$.

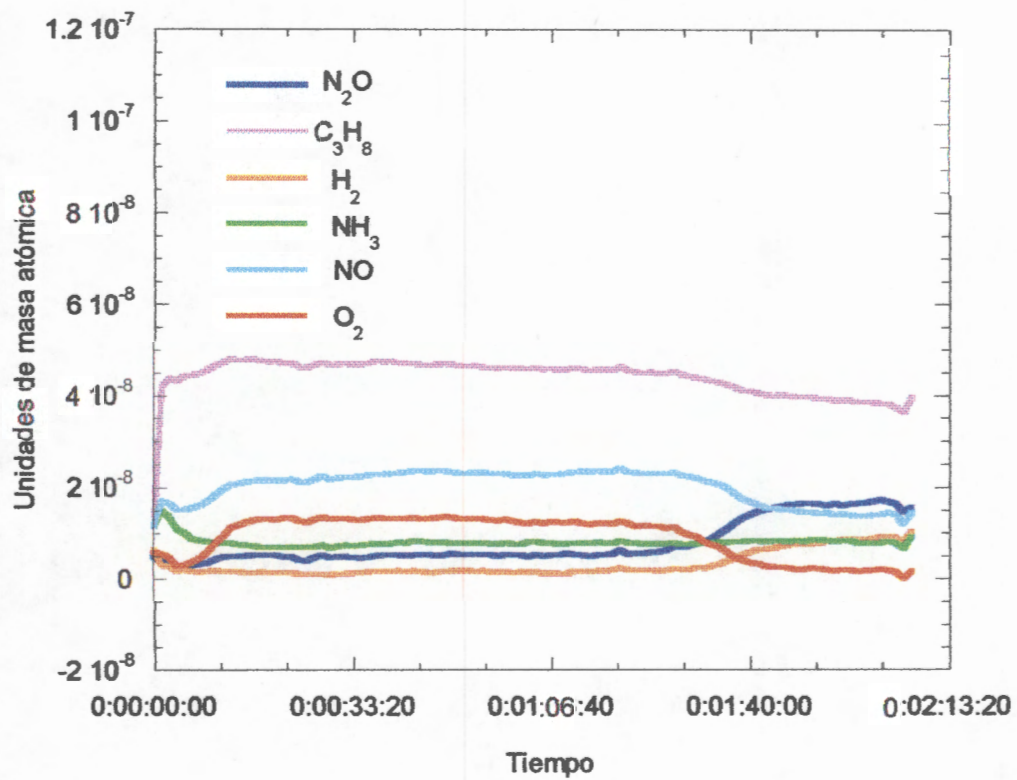


Figura 4.29 Repuesto-PtPdRh bajo condiciones estequiométrica, 34 ppm de SO_2 y 10% H_2O a $59,900 \text{ h}^{-1}$.

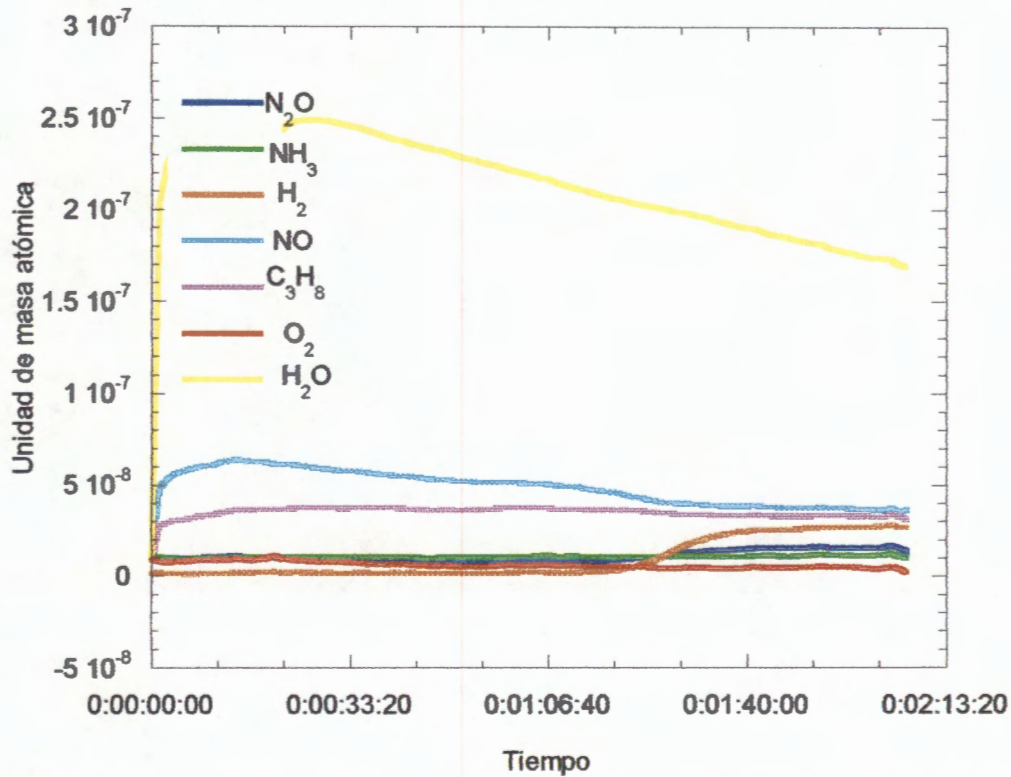


Figura 4.30 Repuesto-PtPdRh bajo condiciones reductoras, 34 ppm de SO₂ y 10% H₂O, a 59,900 h⁻¹.

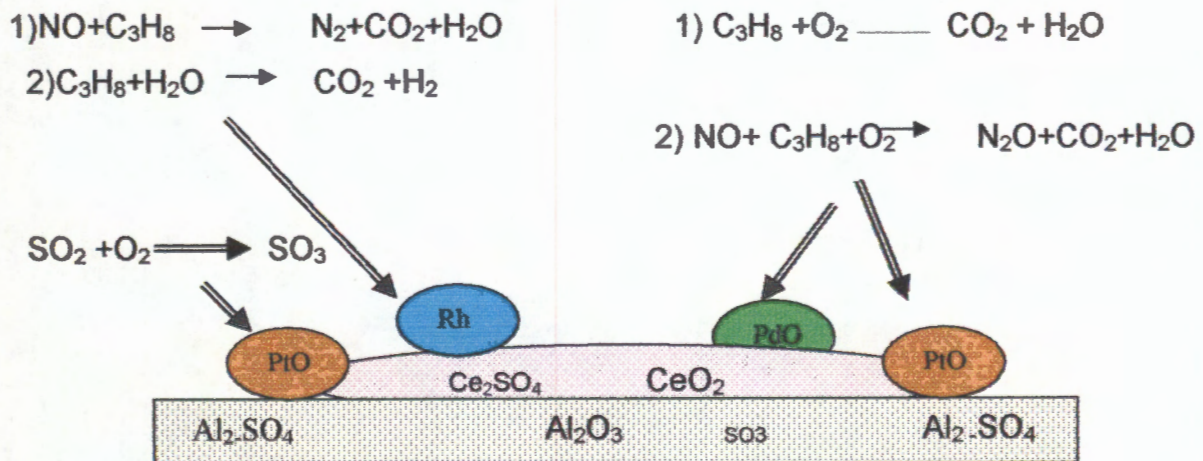


Figura 4.31 Postulado para los procesos generados con el catalizador Repuesto-PtPdRh.

Los resultados presentados en esta tesis muestran que la actividad de los catalizadores comerciales depende principalmente de su composición química y de los agentes activos que componen al catalizador.

Se encontró que el catalizador más activo en la oxidación de C_3H_8 y reducción de NO sin SO_2 en la alimentación fue el catalizador Ori-PtPdRh. Se encontró que el orden de la actividad fue: Original-PtPdRh > Repuesto-PtPdRh > Repuesto-PtPd > Repuesto-Pd.

El orden de la actividad en la oxidación de C_3H_8 de los catalizadores en presencia de SO_2 (3.4-34 ppm) fue Original-PtPdRh > Repuesto-PtPd > Repuesto-PtPdRh > Repuesto-Pd. En el caso de la reducción de NO la actividad presentada por los catalizadores fue Repuesto-PtPdRh > Original-PtPdRh > Repuesto-PtPd > Repuesto-Pd. Como puede observarse el efecto del SO_2 depende principalmente de la composición del catalizador.

Se ha reportado que en los catalizadores de tres vías el metal más activo para la reducción de NO a N_2 es el Rh, el Pt y Pd son más activos para las reacciones de oxidación, estos también contribuyen en la reducción de NO aunque en menor grado, Por otra parte se ha reportado que el Rh es el muy activo en la reacción de reformado el orden de actividad en esta reacción es: Rh > Pd > Pt. [9]

Los resultados obtenidos muestran que la actividad en las reacciones de oxidación de C_3H_8 y reducción de NO del catalizador mono metálico de Pd (Repuesto-Pd) fue inhibida este efecto aumento con la concentración de SO_2 (de 3.4 a 34 ppm).

El SO_2 o especies oxidadas compiten por los sitios activos con los reactivos la inhibición de C_3H_8 y NO podría deberse a la adsorción del SO_2 o SO_3 , sobre los sitios de Pd, los cuales reducen los sitios viables para la oxidación de C_3H_8 y reducción de NO.

Los catalizadores Repuesto-PdPt, Repuesto-PtPdRh, Original-PtPdRh siguen un comportamiento diferente al del catalizador de Repuesto-Pd ya que, la presencia de Pt mejora la actividad del catalizador en la oxidación de C_3H_8 y la presencia de Rh mejora la actividad en la reducción de NO. Los resultados obtenidos del efecto del SO_2 en estos catalizadores muestran que éste promovió la temperatura de

encendido de la oxidación de C_3H_8 , en el caso del catalizador Repuesto-PtPd la conversión máxima disminuye a partir de su evaluación con 10.3 ppm de SO_2 . Esto podría deberse a la inhibición de la reacción de reformado la cual se ha reportado que es catalizada por el Pd y el CeO_2 . Por otra parte se ha reportado el SO_2 reacciona con el CeO_2 y se puede formar $Ce_2(SO_4)_3$ en presencia de O_2 , se ha observado que los sulfatos de cerio se descomponen a $700\text{ }^\circ\text{C}$. La disminución de la actividad de reformado se a relacionado con la formación de estos sulfatos, los cuales disminuyen la actividad en la reacción de reformado, así como la producción de H_2 ó CO los cuales se forman mediante esta reacción, este efecto repercute en la reducción de NO ya que este reacciona con H_2 ó CO . En el caso de la disminución de la actividad en la reducción del catalizador Original-PtPdRh se puede deber a la inhibición de los sitios donde se lleva a cabo la reducción de NO con H_2 .

Por otra parte la promoción de SO_2 es asociada generalmente con la oxidación del SO_2 a SO_3 la cual es catalizada sobre el Pt en presencia de O_2 , diversos investigadores reportan que el Pt disminuye la temperatura de oxidación a sulfato de $500\text{ }^\circ\text{C}$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$ para Pt/Al_2O_3 , el SO_3 puede reaccionar con el soporte y formar sulfito de aluminio $Al_2(SO_3)_3$ y sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$, el cual puede hacer que la acidez aumente. Se ha reportado que el sulfato de aluminio se descompone entre 650 y $750\text{ }^\circ\text{C}$ y por reducción con H_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$. En la literatura se señala que la formación de sulfatos son los responsables de la promoción en la oxidación de C_3H_8 . Este efecto se ha venido relacionando con el cambio la adsorción disociativa del C_3H_8 y al incremento de la acidez, la sulfatación del catalizador podría formar nuevos sitios superficiales activos para la activación C-H la cual es la etapa limitante en la combustión de alcanos. [33]

Yao y col.[10] reportaron que la adición de 20 ppm de SO_2 en la alimentación, incrementan la velocidad de oxidación de C_3H_8 sobre $Pt/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ellos atribuyen el efecto a la formación de sulfatos superficiales, estas especies cambian adsorción disociativa del de C_3H_8 sobre Pt/Al_2O_3 resultando una alta conversión de C_3H_8 .

4.3.2.2 Efecto de la concentración de SO₂ en el incremento de la temperatura de encendido.

En la Figura 4.32 se muestra el incremento de la temperatura de encendido en función de la concentración de SO₂ para los catalizadores Original-PtPdRh, Repuesto-Pd y Repuesto-PtPd. Con el catalizador Original-PtPdRh no se observó un incremento en la temperatura de encendido de la reducción de NO bajo estas condiciones. Por otro lado, con el catalizador Repuesto-Pd se observó que a 10 ppm de SO₂ (150 ppm de azufre en la gasolina) la temperatura de encendido se incrementó en 27 °C. Este corrimiento aumentó a 103 °C con 34 ppm de SO₂ (500 ppm de azufre en la gasolina). En el caso del catalizador Repuesto-PtPd se encontró que a bajas concentraciones de SO₂ (3.4 y 10.3 ppm) la reacción fue promovida, mientras que cuando la concentración de SO₂ aumentó a 20.5 y 34 ppm hubo un incremento de 37 y 55 °C.

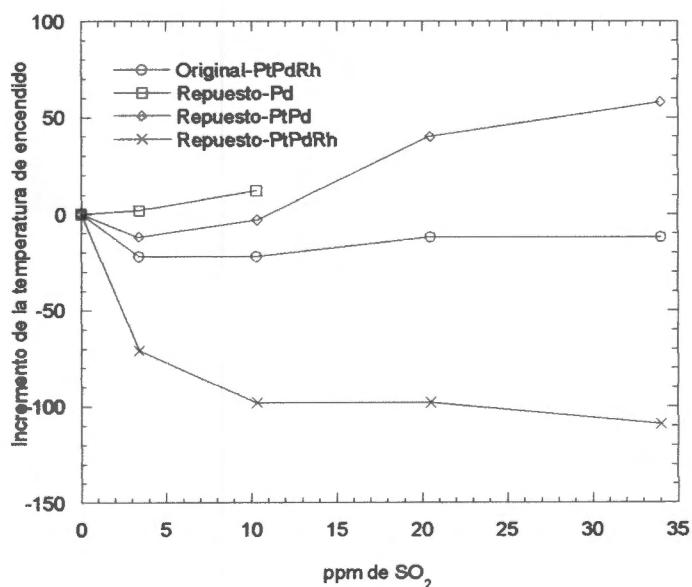


Figura 4.32 Incremento en la temperatura de encendido de NO como función de la concentración de SO₂ a 59,900 h⁻¹.

4.3.2.3 Efecto de la concentración de SO₂ en la conversión máxima de NO.

En la Figura 4.33 se muestra el incremento de la conversión máxima de los catalizadores Original-PtPdRh, Repuesto-Pd, Repuesto-PtPd y Repuesto-PtPdRh. Se observó que la conversión del catalizador Original-PtPdRh permanece constante con al variar la concentración de SO₂ alimentado. El efecto de envenenamiento fue mayor en el catalizador Repuesto-Pd, ya que la conversión se redujo en 20 y 40 % aproximadamente, con 10.3, 20.5 y 34 ppm de SO₂ en la alimentación. Un efecto similar fue encontrado para el catalizador Repuesto-PtPd, ya que a estas mismas concentraciones de SO₂ la conversión disminuyó 15, 28 y 33 %. Aunque en ambos casos los catalizadores fueron desactivados, el SO₂ promovió la reducción de NO en el caso del catalizador Repuesto-PtPdRh, por lo cual se incrementó la conversión máxima 23 y 29 % con 3.4, 10.3 y 20.5 ppm. Sin embargo, cuando la concentración de SO₂ aumentó a 34 ppm la conversión decreció 10 %, por lo cual el catalizador fue ligeramente desactivado.

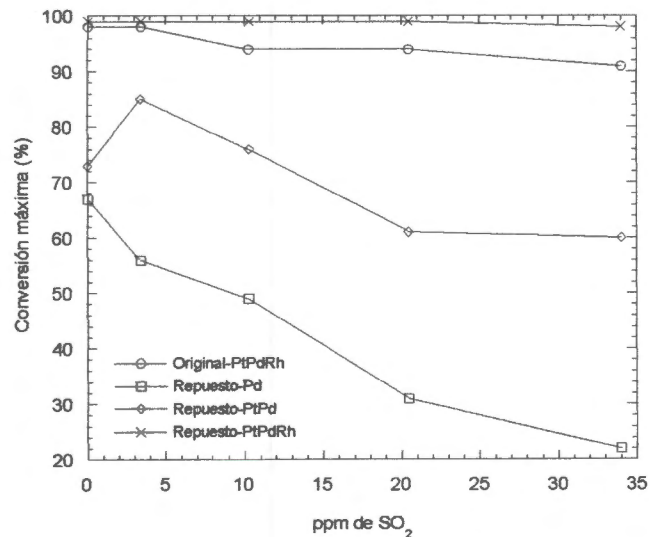


Figura 4.33 Incremento en la conversión máxima de NO como función de la concentración de SO₂ a 59,900 h⁻¹.

4.4 Efecto del SO₂ a temperatura constante.

Los experimentos se realizaron a las temperaturas de reacción en que se presentó la máxima conversión de NO_x. El efecto de 34 ppm de SO₂ para el catalizador Original-PtPdRh fue evaluado a 500 °C. En el caso del catalizador Repuesto-PtPd se realizó a 650 °C, y el catalizador Repuesto-Pd fue evaluado a 700 °C. Durante el calentamiento el reactor se mantuvo en condiciones estequiométricas. La velocidad espacial utilizada fue de 215,600 h⁻¹.

En las Figuras 4.34-4.36 se muestra el efecto del SO₂ en la conversión de NO_x como función del tiempo de operación de estos catalizadores. Se observa que Original-PtPdRh presenta la mayor actividad para la reducción de NO y que la actividad del catalizador no fue afectada por la presencia de SO₂.

Por otra parte, los resultados obtenidos para el catalizador Repuesto-PtPd muestran claramente que cuando se tiene 34 ppm de SO₂ en la alimentación la conversión de NO disminuye de 40 % a 30 %, sin embargo la conversión se recupera cuando el SO₂ fue eliminado de la alimentación.

El catalizador Repuesto-Pd parece ser el menos activo en la reducción de NO_x, así mismo la actividad de este catalizador se vio bastante afectada por la presencia de SO₂.

En un estudio realizado por Beck y col.[4] determinaron el efecto de 5, 10, 20 y 30 ppm de SO₂ a 500 °C sobre un catalizador fresco de Pd/Ce/Al₂O₃. Ellos encontraron que la presencia de SO₂ redujo la conversión de HC, CO y NO_x, ya que cuando incrementaron la concentración de SO₂ de 0 a 30 ppm la conversión de HC disminuyó de 98.5 a 88.5 %, mientras que la conversión de la oxidación de CO disminuyó de 62 a 48 %. El impacto del SO₂ sobre los NO_x fue mayor ya que la conversión cayó de 60 a 22 %. Sin embargo, cuando eliminaron el SO₂ de la alimentación la actividad del catalizador fue recobrada parcialmente para la reducción de NO y la oxidación de HC; el efecto del SO₂ sobre la oxidación de CO fue irreversible.

En otro trabajo, Beck y col.[8] determinaron el efecto de 1, 5 y 30 ppm de SO₂ a 500 °C sobre un convertidor catalítico comercial de Pd envejecido. La mezcla de

alimentación que utilizaron fue la siguiente: 0.6 % de O_2 , 333 ppm de propeno y 167 ppm de propano, 0.6 % de CO, 500 ppm de NO, 0.2 % de H_2 , 10 % de H_2O y 10 % de CO_2 . Al incrementar la concentración de SO_2 de 1 a 5 ppm encontraron que la actividad del catalizador disminuyó ligeramente para dichas reacciones. Cuando eliminaron el SO_2 de la alimentación observaron que con la concentración el efecto del SO_2 era reversible. Sin embargo, cuando incrementaron la concentración de SO_2 de 1ppm a 30 ppm la conversión de HC disminuyó de 98 % a 86 %, la conversión de CO decreció de 80 a 70 %, y para la reducción de NO_x el efecto fue mayor ya que la conversión decayó de 90 a 30 %. Ellos concluyeron que el efecto del SO_2 sobre este catalizador fue irreversible.

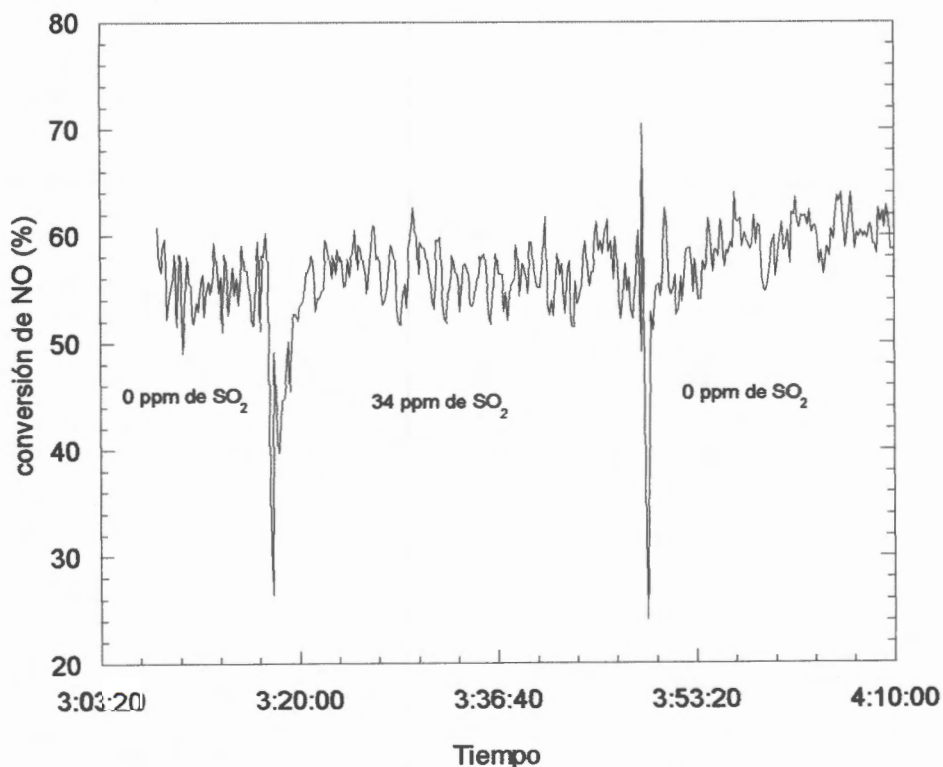


Figura 4.34 Efecto de 34 ppm de SO_2 sobre la actividad en la reducción de NO del catalizador Original-PtPdRh, como función del tiempo, $T=500^{\circ}C$, a $215,600h^{-1}$.

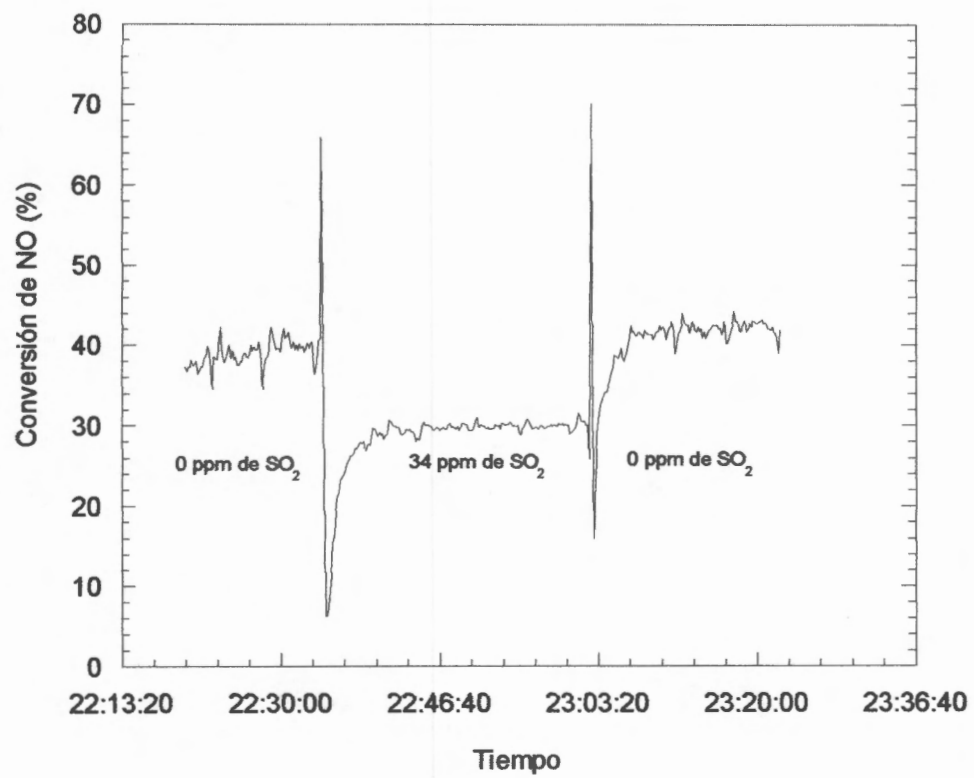


Figura 4.35 Efecto de 34 ppm de SO₂ sobre la actividad en la reducción de NO del catalizador Repuesto-PtPd, como función del tiempo, T=650°C, a 215,600 h⁻¹.

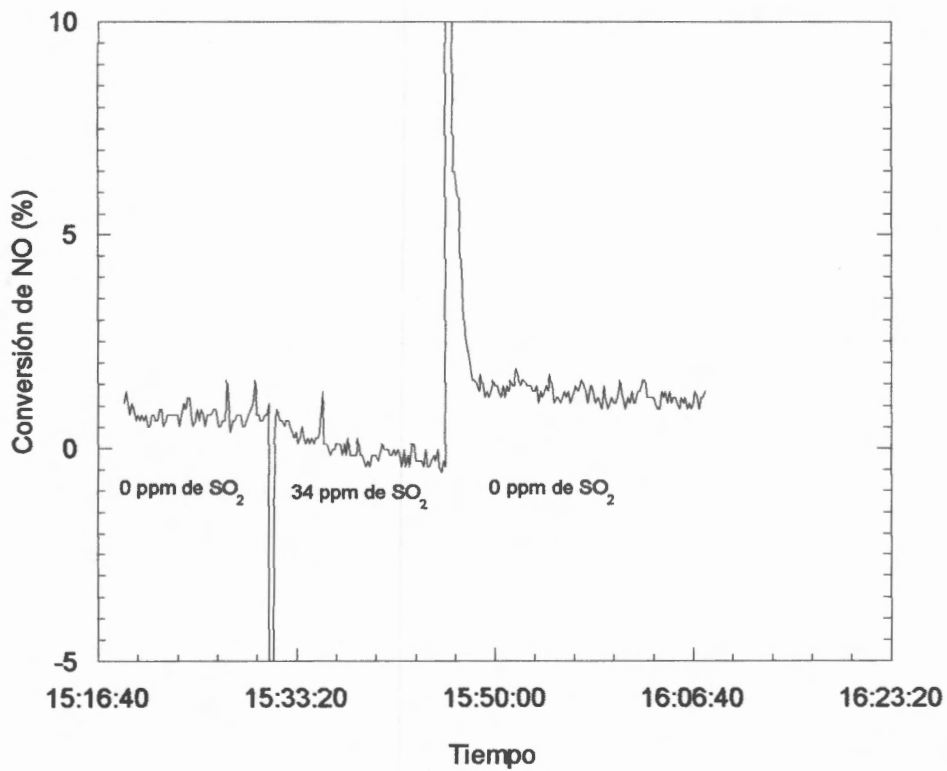


Figura 4.36 Efecto de 34 ppm de SO₂ sobre la actividad en la reducción de NO del catalizador Repuesto-Pd, como función del tiempo, T=700°C, a 215,600 h⁻¹.

CONCLUSIONES

- Se determinó el efecto de 0, 3.4, 10.3, 20.5 y 34 ppm de SO₂, sobre la actividad de convertidores catalíticos comerciales de tres vías, correspondientes a 0, 50, 150, 300 y 500 ppm de azufre en la gasolina, con un nivel equivalente a 150 ppm de azufre en el combustible disminuyó 10% la actividad en la reducción de NO en el convertidor de Repuesto-Pd. Este efecto fue de 15% al usar el catalizador Repuesto-PtPd.
- Se encontró una mayor sensibilidad en los convertidores de repuesto, Repuesto-Pd y Repuesto-PtPd, frente a la concentración de SO₂. En el caso de la oxidación de C₃H₈ la temperatura de encendido disminuyó en presencia de SO₂ en la alimentación para el caso de los convertidores, Original-PtPdRh, Repuesto-PtPd y Repuesto-PtPdRh. Esto posiblemente fue causado por el aumento de la acidez superficial debido a la sulfatación de la alúmina.
- El SO₂ afectó particularmente el desempeño de los catalizadores de Repuesto-PtPd y Repuesto-Pd a 59,900 h⁻¹, ya que la conversión global de NO obtenida con dichos catalizadores disminuyó de 90 a 57% con el catalizador Repuesto-PtPd y de 64 a 25% con el catalizador Repuesto-Pd al pasar de 0 a 34 ppm de SO₂. Por su parte el catalizador Original-PtPdRh fue menos sensible al SO₂, bajo las condiciones de este estudio. Por otro lado el SO₂ promovió la reacción de reducción de NO con el catalizador Repuesto-PtPdRh.
- Al evaluar la reversibilidad del efecto del SO₂ sobre los catalizadores sulfatados se encontró que para el caso del catalizador Repuesto-PtPd el efecto en las reacciones de reducción de NO y oxidación de C₃H₈ fue parcialmente reversible, ya que no se recuperó totalmente la actividad original después del tratamiento a 700 °C.

- La diferencia de actividad entre los catalizadores parece deberse a la importante diferencia en el contenido global de los metales nobles, así como a las diferentes formulaciones. Esto causa que el catalizador original encienda antes que los de repuesto. Una de las diferencias en cuanto a su formulación es que los convertidores catalíticos utilizados en la ZMVM son fabricados por distintas compañías, entre ellas degussa, Katcon, Engelhard, Allied Signal, IMP-PALL, Johnson Matthey, Bosal, Peasa, HBM, Cartec, etc. Cabe mencionar que el catalizador Repuesto-PtPdRh fue fabricado por Degussa.
- El efecto del SO_2 tiene implicaciones importantes sobre las políticas de control de contaminación, ya que un reemplazo indiscriminado de los convertidores originales por convertidores inadecuados puede causar un aumento neto en la emisión de los HC, NO_x y CO, los cuales son precursores de la lluvia ácida y el smog fotoquímico.

BIBLIOGRAFIA

1. Inventario 1998, Gobierno del Distrito Federal.
2. EPA Staff Paper on gasolina Sulfur Sigues, 1998.
3. D. D. Beck in Catalyst Deactivation 1997. C. H. Bartholomew and G. A. Fuentes (editors), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. **111**, Elsevier, p. 21.
4. D. D. Beck, J. W. Sommers and C. L. DiMaggio, *Appl. Catal. B: Environ*, **3** (1994) 205-227.
5. The Impact of Gasoline Fuel Sulfur on Catalytic Emission Control Systems, Manufacturers of Emission Controls Association, September 1998.
6. EPA Staff Paper: Gasoline Sulfur – Appendices, may 1, 1998.
7. J. T. Kummer, *Journal of Catal.* **38** (1975) 166-171.
8. D. D. Beck, J. W. Sommers and C. L. DiMaggio, *Appl. Catal. B: Environ*, **6** (1995) 185-200.
9. J. Barbier Jr., D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.* **4** (1994) 105.
10. H. C. Yao, H. K. Stepien, H. S. Gandhi, *Journal of catal.*, **67** (1981) 231-236.
11. R. Burch, E. Halpin, M. Hayes, K. Ruth, J. A. Sullivan, *Appl. Catal. B: Environ* **19** (1998) 199-207.
12. V. Meeyoo, D. L. Trimm, N. W. Cant, *Appl. Catal. B: Environ* **16** (1998) L101-L104.
13. C. P. Hubbard, K. Otto, H. S. Gandhi and K. Y. S. NG, *Journal of Catal.* **144** (1993) 484-494.
14. H. S. Gandhi and M. Shelef, *Appl. Catal.* **77** (1991) 175-186.
15. P. Merécot, D. Azami Idrissi, L. Pirault, G. Mabilon, M. Prigent and J. Barbier, *Catalyst Deactivation 1994*, B. Delmon and G. F. Froment (editors), *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. **88**, Elsevier, p. 343.
16. Jack C. Summers and Kenneth Baron, *Journal of Catal.* **57** (1979) 380-389.

17. Reponse AECC to European commission consultation on the need to reduce the sulfur content of petrol & diesel fuels below 50 per million, Association Emission control by catalyst, July 2002.
18. I. Shifter, L. Díaz, M. Vera, E. Guzmán, E. López-Salinas, *Fuel* **xx** (2003).
19. Boletín técnico, óxidos de nitrógeno (NOx), ¿Porque y como se controlan?, EPA456/F-00-002 Noviembre de 1999.
20. V. I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catalysis Today* **46** (1998) 233-316.
21. J. N. Armor, *Catal. Today* **26** (1995) 99.
22. M. D. Armiridis, T. Zhang, R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environ* **10** (1996) 203.
23. K. C. Taylor, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **35** (4) (1993) 457.
24. M. Funabiki, T. Yamada and K. Rayano, *Catalysis Today* **10** (1991) 33-43.
25. V. G. Papadakis, C. A. Pliangos, I. V. Yentekakis, X. E. Verykios, C. G. Vayenas, *Catalysis Today* **29** (1996) 71-75.
26. B. I. Whittington, C. J. Jiang, D. L. Trimm, *Catalysis Today* **26** (1995) 47-51
27. Pedro Avila, Utilización de Catalizadores Monolíticos en procesos de descontaminación ambiental, 1997.
28. Catalytic air pollution control, Ronald M. Heck and Robert J. Farrauto, Second Edition, Wiley- Interscience, 2002.
29. Origen y control de la contaminación del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México, (Curso 1997).
30. Manual del Mecánico, 1990.
31. Lilia A. Albert, Introducción a la toxicología ambiental, Organización Panamericana y Mundial de la Salud, 1997.
32. Brown, LeMay, Bursten, Química la ciencia central, Prentice-Hall Hispanoamericana, 1993.
33. David E. Gawthrope, Adam F. Lee and Karen Wilson, *Catalysis letter* vol. 94, # 1-2, 2004.

ANEXOS

APENDICE I

Generación y control de emisiones vehiculares con motores de combustión interna.

- Funcionamiento del motor:

Los motores que actualmente se emplean en los vehículos son los de combustión interna, para que el motor de combustión interna se mantenga en funcionamiento es necesario que se realicen las etapas de admisión, compresión, fuerza y escape, de la siguiente manera:

A). Admisión: La entrada de la mezcla aire/combustible en el cilindro debe ser en el momento en que el pistón se mueve hacia abajo.

B). Compresión: El pistón en su movimiento hacia arriba debe comprimir la mezcla aire/combustible de tal forma que aumente la temperatura de la mezcla.

C). Fuerza (combustión o expansión): Por medio de una chispa eléctrica se debe de encender la mezcla aire/combustible produciendo la combustión y la expansión de los gases, lo cual impulsa con fuerza el pistón hacia abajo y consecuentemente el movimiento de la biela y al cigüeñal.

D). Escape: Los gases quemados productos de la combustión se evacúan del cilindro en el momento en que el pistón se mueve hacia arriba, permitiendo la entrada de mezcla limpia, de esta forma se inicia un nuevo ciclo.

- Sistema de encendido:

Su función es encender la mezcla aire/combustible suministrada al motor en el momento adecuado y en el orden de encendido correcto para los cilindros. Se utilizan dos tipos de sistemas para el encendido, el sistema convencional con platinos y condensador y el sistema de encendido electrónico que es utilizado en

los automóviles de modelos recientes; una ventaja que presenta este último sistema es una mejor combustión lo cual reduce las emisiones contaminantes del motor.

- Sistema de alimentación de combustible:

El sistema de alimentación de combustible se encarga de proporcionar la mezcla de aire/combustible en el momento y en la cantidad adecuada para los requerimientos del motor. Uno de los sistemas de alimentación de combustible utilizado en los automóviles más recientes es el denominado "sistema de inyección de combustible con control electrónico". Este sistema suministra el combustible al motor por medio de una computadora (módulo de control electrónico), la computadora regula por medio de diferentes sensores la cantidad de gasolina que se debe alimentar en base a evaluación de las condiciones tanto del aire de alimentación (temperatura, aceleración y el nivel de emisiones de contaminantes). Entre las principales ventajas que se obtienen con este tipo de inyector se pueden mencionar: mayor potencia por cilindrada, menor consumo específico de combustible y mejor calidad de los gases de escape.

- Control de mezcla aire/combustible:

La mezcla aire/combustible sólo se enciende y arde de forma adecuada dentro de determinadas proporciones, para el caso de la gasolina la proporción estequiométrica promedio es de 14:1. Se ha definido el factor lambda, $(\lambda) = \text{cantidad de aire admitido} / \text{cantidad teórica necesaria} = 1$, a partir de la cual para una mezcla pobre se tiene que $\lambda > 1$, lo cual indica que la mezcla contiene más aire; para una mezcla rica $\lambda < 1$ que corresponde a un contenido de aire bajo. Con una mezcla rica no se aprovecha totalmente el combustible y además de que en los gases de escape se tiene una mayor proporción de compuestos nocivos sin quemar como son los hidrocarburos, además de que se aumentan las emisiones de CO; mientras que una mezcla pobre aumenta las emisiones de NOx. Por otra parte la precisión necesaria en la composición de la mezcla se logra

mediante un sistema de circuito cerrado de regulación (censor de oxígeno), el cual mide continuamente los gases del escape y corrige las cantidades de combustibles aportadas [39 y 40].

Apéndice II

Tabla II-1 Proyección de la flota vehicular en la ZMVM.

TIPO DE VEHÍCULO	2000	2006	2010
Particulares	2, 556,378	3,435,498	4,266,399
Taxis	109, 654	110,456	111,046
Combis	4,859	3,352	2,617
Microbús	29,727	24,638	22,452
Pick up	356,547	425,736	479,170
Camión gasolina	164,065	195,902	220,490
Vehículo <3ton diesel	5,021	5,996	6,748
Tractocamión diesel	74,980	89,530	100,767
Autobús diesel	13,067	14,969	16,437
Vehículo >3 ton diesel	96,478	115,200	129,659
Camión a gas LP	29,968	29,968	29,968
Motocicletas	72,704	72,704	72,704
Total	3,513,448	4,523,949	5,458,457

Tabla II-2 Proyección de emisiones 2010, ton/año.

CONTAMINANTE	EMISIÓN 2010
PM ₁₀	25,140
SO ₂	32,601
CO	2,276,025
NO _x	281,839
HC	594,736
Total	3,210,341

Tabla II-3. Proyección del consumo de combustibles en la ZMVM.

AÑO	PEMEX PREMIUM	PEMEX MAGNA	PEMEX DIESEL	DIESEL * INDUSTRIAL	GAS LP	GAS NATURAL
2001	4,791	38,762	10,709	2,217	30,725	203,506
2002	4,992	40,390	11,223	2,323	31,800	215,920
2003	5,202	42,086	11,761	2,435	32,913	229,091
2004	5,420	43,854	12,326	2,552	34,065	243,036
2005	6,675	44,669	12,918	2,674	35,258	257,893
2006	6,955	46,545	13,538	2,803	36,492	273,624
2007	7,247	48,500	14,187	2,937	37,769	290,315
2008	7,551	50,537	14,868	3,078	39,091	308,024
2009	7,869	52,659	15,582	3,226	40,459	326,814
2010	9,460	53,609	16,330	3,381	41,875	346,750

* Bajo en azufre **millones de pies cúbicos

Apéndice III

El programa propuesto para la reducción de contaminantes generados por el sector transporte en los años 2000-2010 comprende los siguientes puntos:

A) Modernización y mejoramiento tecnológico (reducción de emisiones por kilómetro recorrido):

➤ En el caso de los vehículos en circulación se requiere:

- El fortalecimiento de la verificación vehicular, tanto de vehículos a gasolina, como de diesel.
- La retroadaptación de sistemas de control de emisiones.
- La instalación de convertidores catalíticos en vehículos a gasolina.
- Una nueva adaptación de trampas de partículas en vehículos a diesel.
- La conversión a gas natural comprimido con sistemas certificados.
- La regularización del uso de gas licuado de petróleo.
- La detención y retiro de vehículos potencialmente contaminantes.
- La sustitución de vehículos de servicio público que no cumplan con requerimientos ambientales, y seguridad.

➤ En el caso de vehículos nuevos se requiere:

- Introducción de gasolina de menor contenido de azufre (Magna de 300 ppm en corto plazo y Premium de 50 ppm).
- Introducción de vehículos diesel que cumplan con límites de emisión gradualmente más estrictos.
- Establecimiento de normas de emisión de vehículos a diesel equivalentes a EPA 2004 y Euro IV.
- Introducción del diesel de menor contenido de azufre, etc.

➤ Mejoramiento de la capacidad de transporte público a los pasajeros:

- Sustitución de microbuses por autobuses,

- Ordenamiento del transporte público de superficie,
- Mejoramiento del transporte masivo (metro, tren ligero, trenes suburbanos, autobuses urbanos, etc.

➤ Racionalización y regulación del transporte de carga:

- Regulación espacial y temporal del tránsito de vehículos de carga,
- Como parte del estudio integral para el mejoramiento del transporte de carga, definición de mecanismos para optimizar la distribución de carga (vehículos pesados para transporte interurbano, vehículos de menor capacidad para transporte intraurbano, articulados con centros de consolidación de carga).

B) Mejoramiento de las condiciones de vialidad (incremento de la velocidad de circulación):

- Instrumentación de corredores viales para agilizar la circulación del transporte público,
- Mejoramiento de infraestructura y señalización vial.

C) Reducción de la tasa de crecimiento de viajes por persona y distancias recorridas por viaje:

- Integración de las políticas metropolitanas de desarrollo urbano, transporte y medio ambiente,
- Vinculación con las políticas de desarrollo sustentable a nivel federal, del estado de México y Distrito Federal [1].

Apéndice IV

A) Principales Contaminantes Atmosféricos: Orígenes y Efectos Nocivos.

Los principales contaminantes del aire son: HC, CO, NO_x, SO_x, O₃ y partículas suspendidas; las cuales son generados básicamente por procesos de combustión vehiculares e industriales.

Hidrocarburos:

Los HC están formados de carbono e hidrógeno y se encuentran principalmente en el petróleo y sus derivados; la vía por el cual se emiten al medio ambiente es por derrames y evaporaciones de estas sustancias dentro de las actividades industriales. Por otra parte los motores emiten hidrocarburos debido a que no oxidan completamente todo el combustible. En un automóvil las tres fuentes más importantes de emisión de HC, son el escape del motor, vapores de la caja del cigüeñal y evaporación en el sistema de combustible. Al ser liberados los HC a la atmósfera, estos hidrocarburos reaccionan ante el hidrógeno del aire y la luz solar formando una capa de ozono en la superficie de la tierra (conocida como "ground-level ozone"), que es el principal componente del smog. El efecto de los HC en los seres humanos es la irritación de los ojos, y otros como el benceno pueden causar leucemia y cáncer.

Oxido de Nitrógeno (NO_x):

Debido a las grandes presiones y temperaturas que se generan dentro de la cámara de combustión de un motor moderno, los átomos de nitrógeno y oxígeno del aire reaccionan formando varios componentes denominados genéricamente óxidos de nitrógeno, los cuales también contribuyen a la formación de la capa de ozono, además de contribuir en la formación de la llamada lluvia ácida.

Los óxidos de nitrógeno son altamente tóxicos, ya que los límites en los cuales el ser humano presenta reacciones adversas oscilan de 0.1 a 4 ppm de NO_x en la

atmósfera, los NOx irritan los pulmones, agravan las enfermedades respiratorias y cardiovasculares.

Monóxido de carbono (CO):

El monóxido de carbono se produce como consecuencia de una oxidación incompleta, de los HC a CO. El CO es un gas incoloro e inodoro, pero extremadamente peligroso para la salud humana, ya que ingresa al torrente sanguíneo, a través de los pulmones, inhibiendo su capacidad para transportar oxígeno. Esto es peligroso para personas sanas pero, especialmente, para personas con afecciones cardíacas, ancianos, infantes y personas con problemas respiratorios, el CO puede causar dolor de cabeza, fatiga, somnolencia, fallas respiratorias y hasta la muerte.

Una combustión incompleta es el resultado de motores fuera de punto, carburadores de funcionamiento defectuoso, períodos de arranque con cebador (se limita el flujo de oxígeno) y viajes por lugares de mucha altura (cuando el vehículo no cuenta con una computadora capaz de hacer ajustes altimétricos). Se calcula que las dos terceras partes del monóxido de carbono emitido en los Estados Unidos provienen de los gases de escape de los vehículos que manejamos a diario. En las zonas urbanas este porcentaje asciende al 90%. Una forma de revertir la formación de CO es a través del uso de los convertidores catalíticos, que transforman el CO en CO₂. Pero, si bien los automóviles actuales producen un 90% menos de CO que sus antecesores de los años 60, el creciente aumento del parque automotriz mundial genera un continuo aumento de los niveles de emisión de CO.

Dióxido de carbono (CO₂):

Si bien este gas no afecta la salud de los seres humanos, debido a sus propiedades de atrapar calor en la atmósfera es un factor contribuyente del efecto invernadero, por lo cual su exceso debe ser considerado como un factor contaminante.

Óxidos de azufre:

La contaminación por óxido de azufre proviene principalmente de la industria y de la combustión de los motores diesel, algunos de estos óxidos se combinan con el vapor de agua del aire y forman H_2SO_4 , este ácido es sumamente corrosivo y su concentración en el aire puede causar daños graves en la salud. En general los SO_x contribuyen a la lluvia ácida.

Partículas suspendidas:

Una gran cantidad de partículas sólidas son arrojadas al medio ambiente como producto de las emisiones industriales no controladas, estas partículas incluyen diversos compuestos químicos y metales, el tamaño de las partículas varía de 0.001 a 100 μm , encontrándose mayormente partículas entre 0.1 y 10 μm . Las partículas dentro de este intervalo se llaman partículas menores a 10 μm (PM_{10}). Dentro de las PM_{10} se encuentra otro grupo llamado partículas menores a 2.5 μm ($PM_{2.5}$).

A diferencia de las partículas mayores a 10 μm las PM_{10} penetran al aparato respiratorio sin ser capturados y pueden acumularse en diferentes sitios dentro del aparato respiratorio. Entre las partículas más peligrosas se encuentran los residuos de plomo, las cuales pueden causar envenenamiento; otras partículas como el carbón y el hollín pueden dañar los pulmones y el sistema respiratorio [1 y 28].

C18. EFECTO DEL SO₂ EN LA ACTIVIDAD DE OXIDACION DE C₃H₈ Y REDUCCION DE NO DE LOS CONVERTIDORES CATALITICOS DE TRES VIAS EN EL PUNTO ESTEQUIOMETRICO

M. Eugenia Hernández-Terán, Angel Martínez Hernández y Gustavo A. Fuentes*
Depto. de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, UAM-Iztapalapa, Av. Michoacan y la Purisima S/N, Col. Vicentina, Iztapalapa, 09340, México D. F.
E-mail: gfuentes@xanum.uam.mx

INTRODUCCIÓN

Las gasolinas comerciales utilizadas en los vehículos contienen compuestos organosulfurados. Se ha reportado que concentraciones bajas de azufre en el combustible influyen en el funcionamiento de los convertidores catalíticos de los automotores. Los compuestos de azufre son convertidos durante la combustión en SO₂ y SO₃. Dependiendo de las condiciones de operación pueden reaccionar con el convertidor catalítico y formar H₂S, COS, sulfuros y H₂SO₄. Se ha reportado que en condiciones oxidantes, el SO₂ tiene poco impacto sobre la oxidación de CO y HC ligeros. En condiciones reductoras el impacto del SO₂ es más serio, dado que inhibe las reacciones de oxidación sobre Pt y Pd. Asimismo se ha encontrado que también inhiben las reacciones de reformado de vapor y la de transferencia de vapor de agua debido a la presencia de SO₂ adsorbido sobre los sitios activos, por lo cual el CO y los HC no son eliminados eficientemente en el catalizador. Por otro lado la reducción de NO_x se ve poco afectada en condiciones oxidantes mientras que bajo condiciones reductoras las emisiones de NO_x se incrementan. También se ha reportado que el SO₂ en condiciones oxidantes forma sulfatos y sulfitos de cerio y aluminio, lo cual disminuye el almacenamiento de O₂ para oxidar HC y CO en condiciones reductoras. Por otro lado, se ha reportado que estas reacciones son ligeramente afectadas en el punto estequiométrico en presencia de SO₂. En este trabajo se reporta el efecto de varias concentraciones de SO₂ en la temperatura de encendido de la reducción de NO y oxidación de C₃H₈ de un convertidor catalítico utilizado en nuestro país.

METODOLOGÍA

Los experimentos fueron realizados utilizando un convertidor catalítico comercial de Pt-Rh. La concentración de los gases utilizados en la alimentación al reactor fue: NO (1050 ppm), C₃H₈ (750 ppm), O₂ (3225 ppm), 10% de H₂O y SO₂ 0-68 ppm lo cual es equivalente a tener 0-1000 ppm de azufre en la gasolina. El espacio velocidad utilizado fue de 59, 800h⁻¹. Las pruebas fueron realizadas en el punto estequiométrico. La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 500°C. La rampa utilizada fue de 5°C/min. La actividad en la temperatura de encendido de la oxidación de C₃H₈ y NO fue obtenida con y sin SO₂ en la alimentación. El análisis de alimentación al reactor y de los productos de reacción se hizo en línea mediante cromatografía de gases y un analizador continuo de NO_x.

RESULTADOS

El efecto del SO₂ sobre la temperatura de encendido en la oxidación de C₃H₈ y reducción de NO_x en el punto estequiométrico del CCTV fresco, se muestra en la Figura 1. Para efectos de comparación la actividad se define como la temperatura a la cual se alcanza el 50% de la conversión. Se encontró que la oxidación de C₃H₈ y reducción de NO no se ven afectadas por la presencia de SO₂ en el intervalo de

50% de la conversión. Se encontró que la oxidación de C_3H_8 y reducción de NO no se ven afectadas por la presencia de SO_2 en el intervalo de concentraciones y tiempo de operación estudiados. La temperatura de encendido en la oxidación de C_3H_8 es de $308^\circ C$; el 100% de conversión se alcanza a $400^\circ C$. En el caso de la reducción de NO la temperatura de encendido se alcanza a $325^\circ C$, mientras que la conversión máxima se obtuvo a $325^\circ C$.

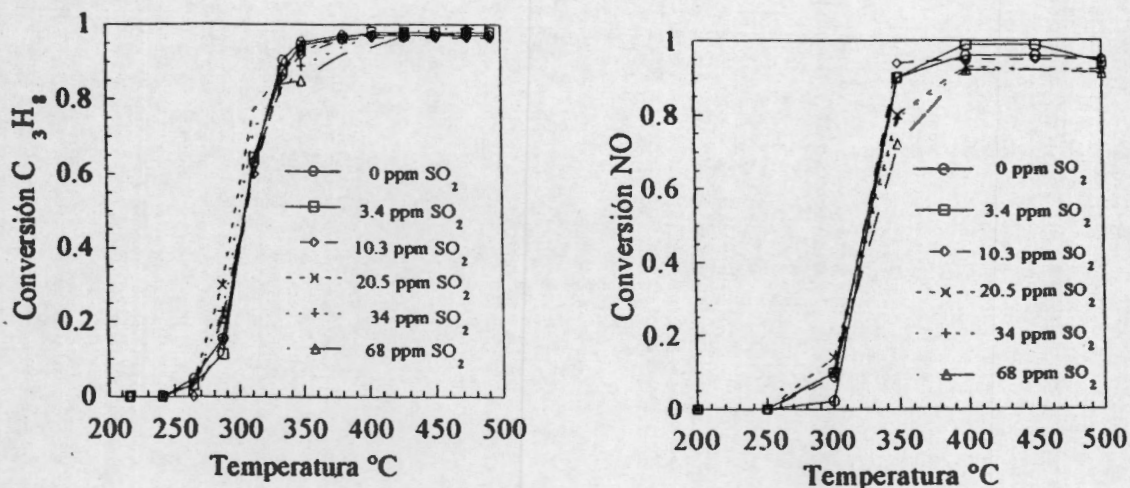


Figura 1. efecto del SO_2 sobre la oxidación de C_3H_8 y la reducción de NO a $59,800 h^{-1}$

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es financiado por el proyecto "Impacto del Nivel de Azufre en la Gasolina Mexicana sobre el Desempeño de Convertidores Catalíticos Comerciales" (UAM2115-31997) financiado por el programa Redes de Investigación de CONACYT.

REFERENCIAS

1. EPA Staff Paper on Gasoline Sulfur Issues, 1998.
2. D. D. Beck, Catalyst Deactivation, Stud. surf. Sci. Catal., Vol. 111, C. H. Bartholomew and G. A. Fuentes, (eds), (1997), pp. 21-38
3. D. D. Beck, J. W. Sommers and C. L. DiMaggio, Appl. Catal. B: Environ, 3 (1994) 205-227
4. H. S. Gandhi and M. Shelef, Appl. Catal. 77 (1991) 175-186
5. K. Taylor, Catal. Rev. Sci. Eng., 35 (1993) 457



ACADEMIA MEXICANA DE INVESTIGACIÓN
Y DOCENCIA EN INGENIERÍA QUÍMICA, A.C

AMIDIQ
ACADEMIA MEXICANA DE INVESTIGACION
Y DOCENCIA EN INGENIERIA QUÍMICA, A.C.

EN SU

XXIII ENCUENTRO NACIONAL

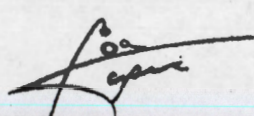
Otorga la presente constancia a:

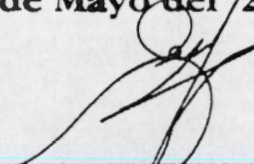
M. EUGENIA HERNANDEZ-TERAN, ANGEL MARTINEZ-HERNANDEZ, GUSTAVO A. FUENTES

por la presentación del trabajo:

IMPACTO DEL SO₂ SOBRE LA ACTIVIDAD DE LOS CONVERTIDORES CATALITICOS COMERCIALES

del 30 de Abril al 3 de Mayo del 2002, Pátzcuaro, Mich.


Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia
PRESIDENTE COMITE TECNICO


Dr. J. Antonio de los Reyes Heredia
PRESIDENTE AMIDIQ

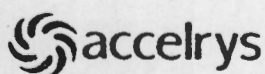
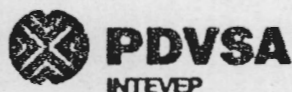

Dr. Medardo Serna González
PRESIDENTE DEL COMITE ORGANIZADOR



Sociedad Venezolana de Catálisis

XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis

Porlamar, Isla de Margarita,
Edo. Nueva Esparta, Venezuela
15 al 21 de Septiembre 2002



CERTIFICADO DE ASISTENCIA

SE OTORGA EL PRESENTE CERTIFICADO A:

Hernández T. Maria

Como constancia de su asistencia como expositor al
XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis.

Dr. Trino Romero

Presidente del Comité Organizador

AMB-20

DESACTIVACIÓN POR SO₂ DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS DE TRES VÍAS

M. Eugenia Hernández-Terán, Angel Martínez-Hernández y Gustavo A. Fuentes*

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, UAM-Iztapalapa, A.P. 55-534, 09340, México D. F. MEXICO
e-mail: gfuentes@xanum.uam.mx

Resumen

Se estudió el efecto del SO₂ sobre la actividad de dos convertidores catalíticos comerciales de Pt-Rh nuevos. Las pruebas fueron realizadas con concentraciones de SO₂ equivalentes al rango 0-500 ppm de azufre en el combustible. Mediante la determinación de la temperatura de encendido para la reducción del NO o la oxidación del C₃H₈ se observó que aún concentraciones bajas de SO₂ tienen un efecto considerable sobre el convertidor de repuesto. Por un lado, disminuye la temperatura de encendido de la reducción de NO, pero también disminuye la conversión máxima posible. La oxidación de C₃H₈ se ve favorecida en este caso, disminuyendo casi 40 °C. La desactivación por SO₂ fue reversible, ya que calentando a 700 °C se recuperó la actividad del convertidor fresco. El convertidor original no fue afectado de manera importante por el SO₂ en estos experimentos, aparentemente por su mayor contenido de componentes activos, por lo que enciende casi 100°C antes que el convertidor de repuesto.

Abstract

We studied the effect of SO₂ upon the activity of two fresh commercial 3-way catalytic converters based on Pt-Rh (original and replacement models). The range of SO₂ used was equivalent to having 0-500 ppm sulfur in gasoline. In the case of the replacement converter, even small SO₂ concentrations had a significant impact, as the light-off

temperature for NO reduction decreased, but its maximum conversion also decreased. The light-off temperature for C₃H₈ oxidation decreased almost 40°C, probably due to the increased acidity of the catalyst. The effect of SO₂ was reversible, though, as the fresh activity was regained after heating to 700°C. The original converter was not very sensitive to SO₂, apparently due to its higher noble metal content. Its light-off temperature was practically 100°C lower than that of the replacement converter for NO reduction.

AMB-21

MECHANISTIC INSIGHTS INTO THE CO+N₂O REACTION ON A SINTERED PT-RH/AL₂O₃ THREE-WAY CATALYST

P. Granger*, L. Leclercq, and G. Leclercq

Université des Sciences et Technologies de Lille, Laboratoire de Catalyse UMR N°8010, Bât. C3, 59655 – Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Phone number : +33 3 20 33 61 21, Fax number : +33 3 20 43 65 61,

Email : Pascal.Granger@univ-lille1.fr

Abstract

The kinetics of the CO+N₂O reaction has been investigated on a sintered bimetallic Pt-Rh catalyst supported on alumina in the range 200-400°C. It is found that the mechanism earlier selected on Pt/Al₂O₃ and Pt-Rh/Al₂O₃, involving the dissociation of adsorbed N₂O molecules on a nearest-neighbour vacant site, is still valid. However, significant changes occur in the kinetic behaviour of noble metals mainly related to surface modifications during the thermal sintering.



The Organizing Committee of the

18th North American Catalysis Society Meeting

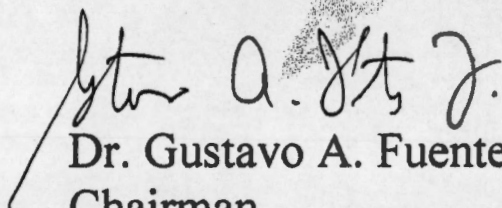
certifies that

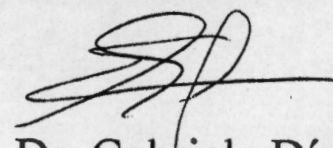
María E. Hernández-Terán - Angel Martínez-Hernández - Gustavo A. Fuentes

contributed with the paper

The effect of SO₂ on the NO reduction activity of three-way catalytic converters

Cancun, Mexico, June 6, 2003


Dr. Gustavo A. Fuentes
Chairman


Dr. Gabriela Díaz
Secretary

The effect of SO₂ on the NO reduction activity of three-way catalytic converters

María E. Hernández-Terán, Angel Martínez-Hernández, Gustavo A. Fuentes
Área de Ing. Química, Universidad A. Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55-534, 09340
México, DF; México. Email: gfuentes@xanum.uam.mx

Introduction

Three-way catalytic converters (TWC) are key in the control of air pollution. TWC simultaneously oxidize carbon monoxide (CO) and hydrocarbons (HC), and reduce nitrogen oxides (NO) present in the exhaust gases from automobile engines.

SO₂ produced during combustion in the engine of organo-sulfur compounds present in gasoline has a complex effect upon TWC because it interacts both with the noble metals and the transition metal oxides present on the surface. Besides affecting the main and secondary reactions directly, SO₂ decreases the oxygen storage capacity of TWC (1,4). There are indications that TWC containing metals such as Pt and Rh are poisoned reversibly by SO₂ at temperatures up to 700 °C, while in Pd-TWC the effect is irreversible. In both cases there are increased emissions of CO, HC and NO to the atmosphere. The information about NO emissions is scant, however, particularly in what concerns commercial TWC used as original equipment and as part of replacement programs in Mexico City. Given the close relationship between NO_x emissions and smog formation, there is increased awareness about the relevance of that information in public policy matters.

In the present work, we report the effect of SO₂ upon the reduction activity of NO over commercial three-way catalytic converters operating with effluents mimicking stoichiometric combustion in the engine.

Experimental

The studies focused on the impact of SO₂ upon the light-off temperature of commercial TWC converters containing Pt-Rh when the engine operates under stoichiometric conditions (Air/Fuel = 14.7). The reaction mixture consisted of 1050 ppm NO, 750 ppm C₃H₈, 3325 ppm O₂, 0-34 ppm SO₂ and 10 % H₂O. The space velocities used were 59,800 h⁻¹ and 215,000 h⁻¹, and the reactor temperature was programmed from 25 to 500 °C at 5 °C/min. Reaction products were analyzed by G.C. and with a NO_x detector connected in-line with the tubular quartz reactor.

Results and discussion

Figure 1 shows the NO conversion as a function of temperature for various SO₂ concentrations at 59,800 h⁻¹. The original converter was not affected by SO₂ up to a concentration equivalent to 500-ppm sulfur in the fuel. When the replacement converter was used, the light-off temperature for NO reduction was delayed 50 °C and the conversion decreased significantly compared to the fresh operation. The original activity of the replacement TWC was recovered when SO₂ was suppressed from the feed stream and the TWC temperature was increased to 700 °C, in agreement with reports in the literature [1-4]. Constant temperature experiments

(Figure 2) confirmed the reversible poisoning effect when the feed stream with 34 ppm SO₂ was switched on and off. At 215,000 h⁻¹, the deNO_x activity of the converter decreased 12 %.

The different resistance of the TWC to SO₂ seems to be primarily caused by the lower noble metal loading in the replacement converters. We are investigating the long-term behavior of these TWC as well as the effect of SO₂ upon Pd-TWC.

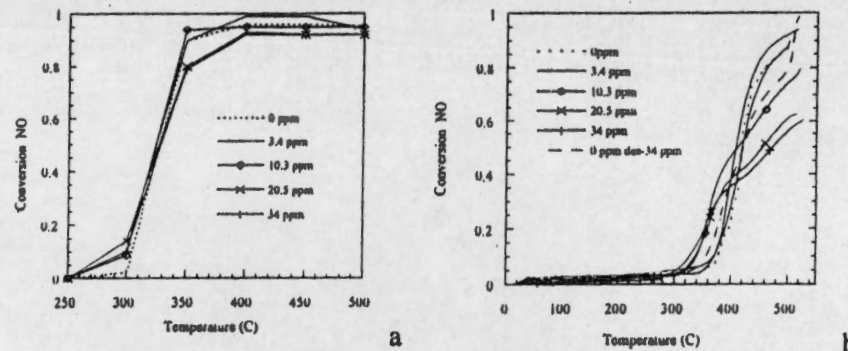


Figure 1. NO conversion as a function of temperature for various SO₂ concentrations. a) Original TWC; b) Replacement TWC.

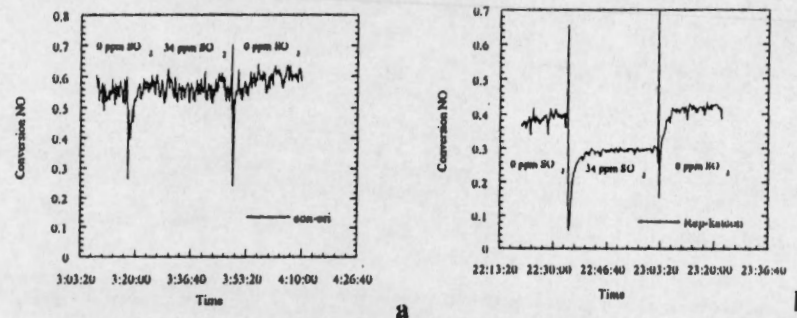


Figure 2. Effect of SO₂ at constant T. a) Original TWC; b) Replacement TWC.

Acknowledgements

We acknowledge the financial support of CONACYT and of Red de Investigación y Desarrollo de Calidad del Aire en Grandes Ciudades.

References

1. J. Barbier Jr, *Appl. Catal. B: Environ.*, 4 (1994) 105
2. D. D. Beck, *Appl. Catal. B: Environ.*, 6 (1995) 185
3. D. D. Beck, in *Catalyst Deactivation 1997*, C. H. Bartholomew and G. A. Fuentes (eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 111, Elsevier, p. 21
4. H. S. Gandhi, *Appl. Catal.*, 77 (1991) 175-186

13th International Congress on Catalysis

Programme

Schedule tables of plenary, keynote and oral communications

Thematic sessions

International Catalysis Award Conference

1. Catalyst preparation and characterisation
2. Catalytic reaction mechanisms
3. Catalytic reaction engineering: multi-scale approach
4. Fuels and energy for the future
5. Synthesis of chemicals and polymers: towards cleaner processes and atom economy
6. Pollution, prevention and remediation

Authors

A • B • C • D • E • F • G • H • I • J • K • L • M • N • O • P • Q • R • S • T • U • V • W • X • Y • Z •



HATTORI T.	P1-044
HAUKKA M.	P1-403
HAUSMANN R.	P6-051
HÄVECKER M.	P1-226, P1-339
HAYEK K.	P1-309, O2-023
HE C.	P1-394, P2-191
HE D.	P1-055, P4-046, P5-019
HE H.	O2-026, P6-082, P6-138
HE J.	P1-176
HE M.	P4-067
HEDOUIN C.	O6-014
HEIDENREICH R.	P3-010
HEIJBOER W.	P1-087, P1-482
HEINRICHS B.	P1-295, P1-439
HELLGARDT K.	P1-040, P1-485, P4-103
HELVEG S.	O1-050, P1-315, P1-489
HEMS W.	P5-007
HENDERSHOT R.	O3-012
HENDERSON M.	P2-003
HENRIQUES C.	P5-062, P6-029
HENRY C.	P1-332, O2-005
HENSEN E.	P1-166
HENSEN E. J. M.	P2-197
HERACLEOUS E.	P2-115
HERAS MUÑOZ F.	P6-026
HERBST M.	P1-077
HEREIN D.	P1-491
HERLIN-BOIME N.	P1-162
HERMANS S.	O1-030
HERNANDEZ CORTAZAR M. D. A.	P4-012
HERNÁNDEZ CORTEZ J. G.	P1-157, P1-426
HERNÁNDEZ I.	P1-095
HERNANDEZ TERAN M. E.	P6-116
HERNÁNDEZ-ALONSO M. D.	P3-072, P6-023
HERNANDEZ-BELTRAN F.	P1-134
HERNANDEZ-FERNANDEZ J.	P6-005
HERRANZ T.	P1-365
HERRERA J.	O1-001, P4-001
HERRERÍAS C. I.	O5-008
HERRMANN J.	O6-016
HERSKOWITZ M.	P1-296
HERVÉ G.	P1-417
HESSEL V.	KN3-1, P3-020
HEYDEN A.	O2-006
HIDAKA I.	P6-011
HIGUCHI T.	O1-014
HILDEBRANDT D.	P1-060
HILL C.	P2-088, P2-101
HINCHEY R.	P1-258
HINRICHSEN O.	P2-178
HIROMITSU I.	P1-186
HISHITA S.	P6-007
HO K. Y.	P6-139
HOCINE S.	P2-096
HODNETT K.	P1-213, P5-020
HOEBINK J.	P6-130
HOEHN M.	P4-153
HOEJRUP-HANSEN K.	O2-005
HOEK I.	O3-015
HOELDERICH W.	P3-011

Effect of SO₂ upon the reduction of NO with C₃H₈ using a fresh commercial Pt-Pd-Rh three-way catalytic converter

María E. Hernández-Terán, Ángel Martínez-Hernández, Fernando Rodríguez-Hernández and Gustavo A. Fuentes

Área de Ing. Química, Universidad A. Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55-534, 09340 México, D. F.; México. E-mail: gfuentes@xanum.uam.mx

Three-way catalytic converters (TWCC) are the technological mainstay for removing residual hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO) and nitrogen oxides (NO_x) from gasoline engines emissions. They generally consist of a cordierite honeycomb covered by a washcoat of alumina modified with oxides of La, Ba, Ce, among others, on top of which a combination of Pt, Pd and Rh crystallites are present. Because of the need to optimize the conversion for all contaminants, TWCC have a narrow window of operation around the stoichiometric air to fuel ratio. The composition of these converters varies widely depending on the manufacturer, and, although they are very stable, there are questions concerning their sensitivity towards pollutants such as sulfur dioxide.

Sulfur dioxide (SO₂) is formed during the combustion of sulfur-containing compounds present in the gasoline. Its effect upon the activity and selectivity of TWCC is complex because it forms surface compounds that affect to different degrees both noble metals and transition metal oxides composing the active layer. This issue has been one of the driving forces for removing sulfur from gasoline, although the actual impact upon emissions is difficult to estimate given the lack of controlled experiments in the open literature.

Of particular interest to us in this report is the fact that SO₂ may have a positive effect upon the activity of TWCC when light hydrocarbons are oxidized [1-4]. However, it has been indicated that under reducing conditions the effect of SO₂ is negative because the formation of sulfates and sulfites decreases oxygen storage and inhibits reforming and synthesis gas reactions. In what concerns NO reduction, there are reports indicating that SO₂ poisons that reaction because sulfates are adsorbed on the sites where reduction occurs. The problem is compounded by the different sensitivities to SO₂ of the noble metals used, in particular Pd.

In this work we studied the effect of SO₂ upon the activity for oxidation of C₃H₈ and NO reduction under stoichiometric conditions using a commercial Pt-Pd-Rh TWCC, a generic converter, employed to replace factory-installed TWCC that fail the statutory twice-yearly evaluation in Mexico City. There is hardly any information regarding the sensitivity of generic converters towards sulfur in gasoline, and that clearly is an issue when establishing city or nationwide plans to reformulate gasoline.

Experimental

The commercial TWCC was provided by the PIREC program in Mexico City. Laboratory tests were done with sections of the commercial monolith placed in a quartz tubular reactor whose temperature was programmed from ambient to 500 °C at 5 °C/min. The space velocity used was 59,900 h⁻¹. The reaction feed was stoichiometric and had the following composition: 1050 ppm NO, 750 ppm C₃H₈, 3325 ppm O₂, 0-34 ppm SO₂ and 10% de H₂O with N₂ as the balance. The product stream was analyzed via G.C. and with a NO_x detector, both connected on-line with the reactor.

Results and discussion

The effect of SO₂ upon C₃H₈ y NO light-off using a fresh Pt-Pd-Rh converter is given in Figures 1 and 2. The SO₂ concentrations used were equivalent to having 0, 50, 150, 300 y 500 ppm sulfur in the fuel. After testing at each concentration the converter was heated to 700 °C

and kept at that temperature for 30 minutes. This was done in order to recover the original activity, as previous experiments had shown that the effect of SO_2 was reversible. We found that both C_3H_8 oxidation and NO reduction were positively affected by the presence of SO_2 , and that the effect increased when the concentration of SO_2 in the feed was also increased, but the effect leveled off at concentrations equivalent to 300 ppm sulfur in fuel. T_{50} for C_3H_8 oxidation decreased about 60°C with 34 ppm of SO_2 in the feed, whereas T_{50} for NO reduction decreased roughly 90°C .

To test for the effect of SO_2 upon C_3H_8 reforming and oxidation, we ran oxygen-free experiments, first with 10% H_2O and 0 ppm SO_2 , and then with 10% H_2O and 34 ppm SO_2 . They were compared with a third experiment where H_2O was removed and O_2 added to the feed to reach the stoichiometric point. As Figure 3 shows, SO_2 promoted C_3H_8 reforming and slightly promoted oxidation light-off, although the maximum conversion of the latter was strongly inhibited. This was apparently caused by the formation of surface sulfates and sulfites that increased the acidity of the catalysts. A similar pathway has been reported in the case of C_3H_8 oxidation on $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [4].

Our results show that addition of SO_2 affected NO reduction in a rather complex manner because its effect was different upon each of the reactions occurring in parallel on TWCC. Somewhat surprisingly, fresh TWCC were positively affected by SO_2 addition. This observations have important implications while trying to lower sulfur in gasoline, as the goal of zero-sulfur may not be adequate for the operation of TWCC and the control of urban smog.

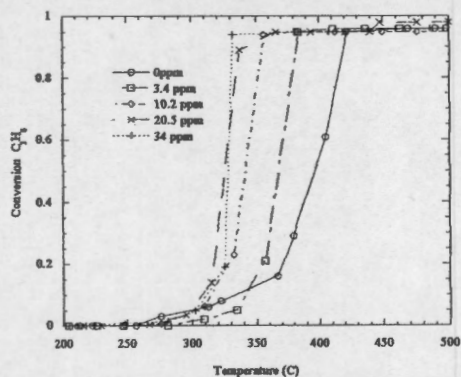


Figure 1. Effect of SO_2 upon C_3H_8 oxidation light-off at $59,900\text{ h}^{-1}$

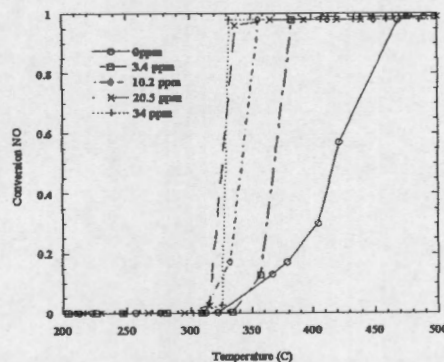


Figure 2. Effect of SO_2 upon NO reduction light-off at $59,900\text{ h}^{-1}$

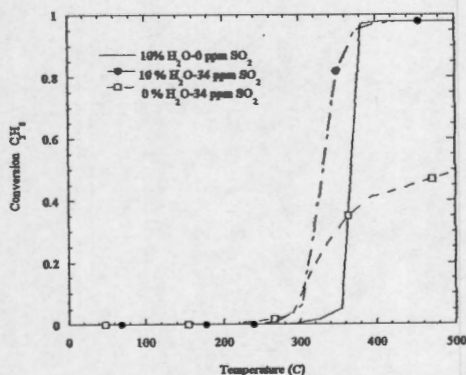


Figure 3. Effect of SO_2 upon C_3H_8 reforming and oxidation light-off at $59,900\text{ h}^{-1}$

Acknowledgements

This work was supported by a grant from Conacyt (UAM2115-31997) within the program Red de Investigación y Desarrollo de Calidad del Aire en Grandes Ciudades. MEHT, AMH and FRH acknowledge scholarships from Conacyt.

Bibliography

1. J. Barbier, *Appl. Catal. B: Environ.*, 4 (1994) 105
2. H. S. Gandhi, *Appl. Catal.*, 77(1991) 175-186
3. D.D. Beck, in *Catalyst Deactivation 1997*, C. H. Bartholomew and G. A. Fuentes (eds.) Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 111, Elsevier, p.21
4. J.M. Bart, A. Pentenero and M. Prigent, in R.C. Silver, J.E. Sawyer and J.C. Summers (Editors) *Catalytic control of Air Pollution, Mobile and stationary Sources*, ACS Symp. Series, Vol. 495, Am. Chem. Soc., Washington, 1992, p.42.



LA ACADEMIA MEXICANA DE INVESTIGACION Y
DOCENCIA EN INGENIERIA QUIMICA

EN SU

AMIDIO
ACADEMIA MEXICANA DE INVESTIGACIÓN
Y DOCENCIA EN LA INGENIERIA QUÍMICA A.C.

XXII ENCUENTRO NACIONAL

Otorga la presente constancia a:

HERNÁNDEZ TERÁN, M.E.; MARTÍNEZ HERNÁNDEZ, A. Y
FUENTES, G.A.

Por la presentación del trabajo:

EFECTO DEL SO_2 SOBRE LA ACTIVIDAD DE
CONVERTIDORES CATALÍTICOS DE TRES VÍAS

Del 1 al 4 de Mayo del 2001, Mazatlán, Sin.

Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia
Presidente Comité tecnico

Dr. J. Antonio de los Reyes Heredia
Presidente AMIDIO

M.C. Juan Homero Soto Zúñiga.
Presidente Comité Organizador

EFFECTO DEL SO₂ SOBRE LA ACTIVIDAD DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS DE TRES VÍAS.

M. Eugenia Hernández -Terán, Angel Martínez Hernández y Gustavo A. Fuentes*

Depto. de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, UAM-Iztapalapa

Av. Michoacán y la Purísima S/N, Col. Vicentina, Iztapalapa, 09340, México D.F.

e-mail: gfuentes@xanum.uam.mx

Introducción

Las gasolinas comerciales utilizadas en los vehículos contienen compuestos organosulfurados. Estos se oxidan durante la combustión formando predominantemente el dióxido de azufre (SO₂). Este además de envenenar el convertidor de tres vías (CTV) puede reaccionar en el mismo formando H₂S, COS, sulfuros y H₂SO₄, dependiendo de las condiciones de operación. Por su parte el SO₂ reacciona con la ceria y la alúmina del CTV formando sulfitos y sulfatos, lo que inhibe la actividad, particularmente en condiciones de mezcla reductora (relación Aire/Combustible <1) para los CTV que contienen Pd y Pt. Este efecto es menor cuando la relación A/C es cercana al punto estequiométrico [1-5]. El efecto global de la desactivación de los CTV por SO₂ es el permitir una mayor emisión de contaminantes a la atmósfera, como son el CO, HC y NO, con el consiguiente incremento en la formación del smog fotoquímico. En este trabajo se reporta el efecto de diversas concentraciones de SO₂ sobre la actividad en la reducción de NO y oxidación de C₃H₈ de un convertidor catalítico comercial utilizado en nuestro país, incluyendo datos sobre la reversibilidad del envenenamiento.

Metodología

Los experimentos fueron realizados utilizando un convertidor catalítico comercial de Pt-Rh. La concentración de los gases utilizados en la alimentación al reactor fue: O₂ 0.51%, 1652 ppm de C₃H₈, 1050 ppm de NO, y 10% de H₂O. Se alimentaron además 0-68 ppm de SO₂, lo cual es equivalente a tener 0-1000 ppm de azufre en la gasolina. Se mantuvo en todos los casos una relación A/C estequiométrica. Las pruebas aquí reportadas fueron realizadas a un espacio velocidad de ~9500 h⁻¹. La actividad en la reducción de NO y oxidación de C₃H₈ se evaluó a 500°C durante una hora para cada concentración de SO₂. El análisis de alimentación al reactor y de los productos de reacción se hizo por cromatografía de gases y un analizador continuo de NOx. Ambos equipos están conectados en línea con el reactor.

Resultados

El efecto del SO₂ sobre la oxidación del C₃H₈ y la reducción de NO se presenta en las Figuras 1 y 2 respectivamente. Se encontró que las reacciones de oxidación del C₃H₈ no son inhibidas por la presencia de SO₂ en el intervalo de concentraciones y tiempo de operación estudiados. Por otro lado, la reducción de NO si se ve afectada, pero solo al llegar a una concentración de 68 ppm de SO₂ en la alimentación (equivalentes a 1000 ppm de S en la gasolina). De manera general, estos resultados coinciden con reportes en la literatura [2]. Para estudiar la reversibilidad del efecto de SO₂ en la disminución de la actividad en la reducción de NO, el catalizador fue sometido a un tratamiento térmico hasta

700°C. Con esto se trató de eliminar el SO₂ quimisorbido y la posible presencia de sulfatos y sulfitos en la superficie del catalizador, los resultados se muestran en la Figura 3.

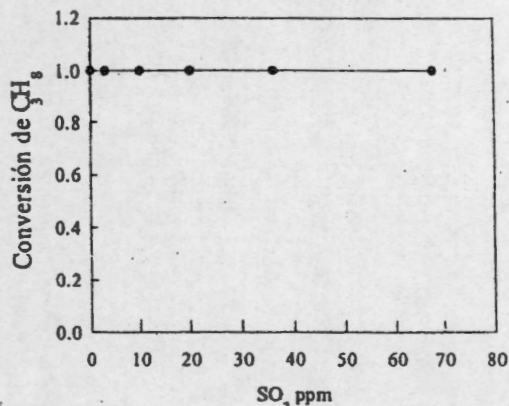


Figura 1. Efecto del SO₂ sobre la oxidación del C₃H₈

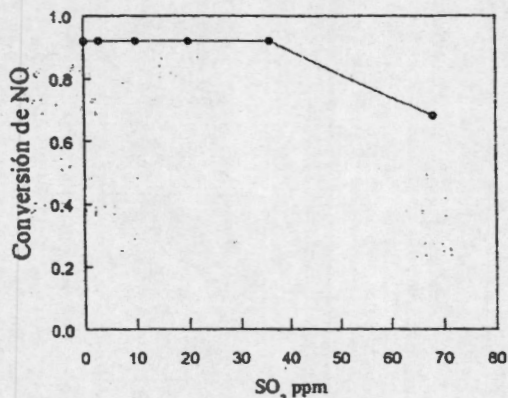


Figura 2. Efecto del SO₂ sobre la reducción de NO

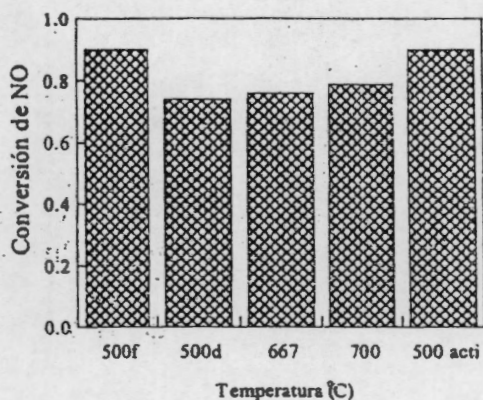


Figura 3. Efecto del tratamiento térmico sobre la reducción de NO en ausencia de SO₂. f-catalizador fresco, d-catalizador desactivado, acti-catalizador reactivado.

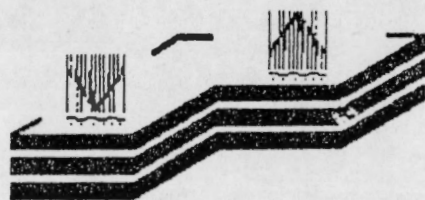
Se encontró que al someter el CTV a alta temperatura se recupera la actividad original en la reducción de NO, por lo que el efecto del SO₂ en este catalizador a las condiciones evaluadas es reversible. Estos resultados son comparables a los reportados para CTV de Pt-Rh [2]

Agradecimientos

Este trabajo es resultado del proyecto "Impacto del Nivel de Azufre en la Gasolina Mexicana sobre el Desempeño de Convertidores Catalíticos Comerciales" (UAM2115-31997) financiado por el programa Redes de Investigación de CONACYT.

Referencias

1. J.C. Summer and K. Baron, *J. Catal.* 57 (1979) 380.
2. D.D. Beck, *Catalyst Deactivation 1997*, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 111, C.H. Bartholomew and G.A. Fuentes, (eds), pp. 21-38
3. D.D. Beck, J.W. Sommers and C.L. DiMaggio, *Appl. Catal. B: Environ.* 3 (1994) 205-227
4. K. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35 (1993) 457
5. EPA Staff paper on gasoline sulfur issues, (1998).



LA ACADEMIA DE CATALISIS, A.C.
otorga la presente:

CONSTANCIA

a: M. Eugenia Hernández-Terán, Angel Martínez Hernández y Gustavo A. Fuentes

Por su participación en el *VIII Congreso Mexicano de Catálisis*

México, D. F., 30 de noviembre de 2001

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jorge Ramírez Solís', written over a horizontal line.

Dr. Jorge Ramírez Solís
Presidente de la Academia de Catálisis, A.C.