

Eliminación de carbonilla en gases de escape con catalizadores DeNO_x. Determinación de parámetros cinéticos

Soot removal from exhaust using DeNO_x catalysts. Kinetic parameters estimation

Remoção de carvão nos gases de escape com catalisadores DeNO_x. Determinação de parâmetros cinéticos

Marina Cortés-Reyes*; Concepción Herrera; M. Ángeles Larrubia; Luis J. Alemany*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias
Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, Málaga E-29071, Spain

*marinacr@uma.es, lujjo@uma.es

Fecha de recepción: 16 de septiembre de 2019

Fecha de aceptación: 27 de noviembre de 2019

Resumen

Los catalizadores DeNO_x se emplean en la eliminación de los óxidos de nitrógeno en vehículos diésel y, también, puede que entren en contacto con carbonilla o incluso sean utilizados como sistemas de reducción de NO_x y soot simultáneamente (DPNR-Diesel Particulate NO_x Reduction). Por ello, es importante profundizar en el mecanismo de interacción entre el Soot y el catalizador. Se ha utilizado un Soot Printex U modelo y un catalizador Pt-K/Al₂O₃, con el potasio en forma de óxido e hidroxicarbonato hidratado. Se ha estudiado mediante TG-MS el proceso de eliminación en diferentes atmósferas oxidantes. Los procesos han sido desacoplados mediante el establecimiento de la función de distribución de energía de activación. En ausencia de catalizador, se produce la combustión del carbonilla con el oxígeno molecular en fase gas a temperaturas alrededor de los 1100 K. En presencia de NO, la reducción tiene lugar a menor temperatura debido a su carácter más oxidante y a las especies de óxidos de nitrógeno retenidas y en fase gas. Si la carbonilla se encuentra en contacto con el catalizador Pt-K/Al₂O₃, los centros Pt-OH-K son los responsables de la eliminación vía gasificación a 780 K con una energía de activación alrededor de 85 kJ mol⁻¹.

Palabras clave: Trampas de NO_x; Reactividad Intrínseca; Eliminación de Soot; Experimentos TG-MS.

Abstract

DeNO_x catalysts eliminate nitrogen oxides in diesel vehicles and, in addition, can come in contact with soot or, even, be used as Diesel Particulate NO_x Reduction (DPNR) material. Therefore, the understanding of the interaction mechanism between soot and catalyst is of high interest. The Printex U model soot and a Pt-K/Al₂O₃ catalyst have been used, with potassium in the form of oxide and hydrated hydroxycarbonate. The process of elimination in different oxidizing atmospheres has been studied by TG-MS. The processes have been decoupled by establishing the distribution function of activation energy. In the absence of catalyst, the combustion of the soot with the molecular oxygen in the gas phase occurs at temperatures around 1100K. In presence of NO, the reduction takes place at a lower temperature due to its more oxidizing character and the species of nitrogen oxides retained and in the gas phase. If the Soot is in contact with the Pt-K/Al₂O₃ catalyst, the Pt-OH-K centers are responsible for the elimination via gasification at 780 K with an activation energy around 85 kJ mol⁻¹.

Keywords: LNT Catalysts; Intrinsic Reactivity; Soot Removal; TG-MS Runs.

Resumo

Os catalisadores do tipo DeNO_x eliminam óxidos de nitrogênio em veículos a diesel e, também, podem entrar em contato com partículas ou até mesmo serem usados como sistemas de redução de NO_x e carvão simultaneamente (DPNR-Diesel Particulate NO_x Reduction); portanto, é importante aprofundar o mecanismo de interação entre o carvão e o catalisador. Carvão modelo Printex U e um catalisador Pt-K/Al₂O₃ foram utilizados, com potássio na forma de óxido e hidroxicarbonato hidratado. O processo de eliminação em diferentes atmosferas oxidantes foi estudado mediante TG-MS. Os processos foram dissociados, estabelecendo a função de distribuição de energia de ativação. Na ausência de um catalisador, a combustão do carvão com o oxigênio molecular na fase gasosa ocorre a temperaturas em torno de 1100K. Na presença de NO, a redução ocorre a uma temperatura inferior devido ao seu caráter mais oxidante e às espécies de óxidos de nitrogênio retidos e na fase gasosa. Se o carbono estiver em contato com o catalisador Pt-K/Al₂O₃, os centros de Pt-OH-K são responsáveis pela eliminação via gaseificação a 780 K com uma energia de ativação em torno de 85 kJ mol⁻¹.

Palavras-chave: Catalisadores LNT; Reatividade Intrínseca; Remoção de Carvão; Ensaio de TG-MS.

Introducción

En la actualidad, el sector del transporte es uno de los principales causantes de la contaminación atmosférica, siendo los vehículos con motorizaciones diésel los que contribuyen en mayor proporción a las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) y material particulado (PM). A pesar de los intentos por reducir la venta de este tipo de vehículos o modificar el combustible de partida para evitar el origen de fuentes fósiles, el número de automóviles que circulan en la actualidad y que lo seguirán haciendo a corto y medio plazo es elevado [1–5]. Por ello, es necesario la reducción de la emisión de esos compuestos contaminantes por debajo de los niveles establecidos por las cada vez más restrictivas normativas que, en el caso de Europa, se regula por la Euro 6 que en la actualidad impone como límite máximo para la emisión de NO_x y carbonilla unos valores de 0,08 y 0,005 g km⁻¹.

Para la eliminación de NO_x existen dos tecnologías catalíticas ampliamente desarrolladas, la de Almacenamiento y Reducción de óxidos de nitrógeno (NSR) y la Reducción Catalítica Selectiva (SCR), requiriendo esta última el aporte de un agente reductor como el amoníaco y necesitando *a priori* la colocación de un depósito con una solución de urea, que descomponga proporcionando el amoníaco involucrado en la reacción. La tecnología NSR está basada en el funcionamiento cíclico del motor, ya que considera la alternancia de etapas ricas y pobres en combustible. Los catalisadores empleados, tipo LNT (del inglés Lean NO_x Trap), actúan como trampa almacenadora de los óxidos de nitrógeno en la etapa oxidante y, posteriormente, son liberados en la fase rica en combustible con reacción y

formación de nitrógeno y agua. Principalmente, estos catalisadores están compuestos por un soporte de alta área superficial, como la alúmina, un metal noble como el Pt o el Pd y un elemento almacenador, que suele ser un alcalino o alcalinotérreo, siendo el catalizador modelo el Pt-Ba/Al₂O₃. Algunos autores [6–9] han demostrado que la sustitución parcial o total de bario por potasio, aunque disminuye la capacidad de retención, aumenta la selectividad del proceso y mejora la resistencia del catalizador a la presencia de carbonilla. En los últimos años, las investigaciones han estado enfocadas al acoplamiento de ambas tecnologías, ya que el amoníaco que se produce disminuyendo la selectividad del proceso NSR puede ser empleado aguas abajo en un lecho catalítico SCR. De esta forma, la conversión global aumenta, así como la selectividad a nitrógeno, y se evita el problema de necesitar un depósito de amoníaco, con las desventajas de seguridad y espacio que conlleva [10,11].

La carbonilla o *soot* está formada por partículas de carbón de pequeñas dimensiones producidas en la combustión y presentan graves problemas de salud en el sistema respiratorio. Para su eliminación, la técnica más eficaz es la utilización de filtros de partículas (DPF) que consisten en dispositivos monolíticos de paredes porosas, a través de las cuales el gas proveniente del motor puede circular, quedando retenidas las partículas [12–14]. El principal problema de esta tecnología es que requiere la regeneración del filtro, una vez alcanzado el punto de saturación y, para ello, normalmente se aumenta la temperatura con inyección adicional de combustible permitiendo la combustión de las partículas retenidas. Este proceso puede provocar daños en el sistema

catalítico de post-tratamiento que debe ser resistente a la exposición a altas temperaturas. Por ello, los estudios actuales se centran en mejorar el proceso de regeneración o buscar materiales nuevos con una mayor eficiencia del proceso, como el óxido de cerio con modificaciones [5,15–17]. No obstante, tanto la mejora de este tipo de dispositivo y la reducción de las emisiones de NO_x , motivaron la aparición del concepto DPNR (acrónimo inglés de *Diesel Particulate-NO_x Reduction*) que pretende la eliminación simultánea de NO_x y carbonilla y emplea un filtro cerámico poroso recubierto de una capa catalítica con formulación similar a los catalizadores tipo LNT, ya que trabaja basándose en las mismas condiciones de operación.

Tanto en el caso de la tecnología DPNR, en la que la carbonilla queda retenida sobre el catalizador LNT, como para el uso de un sistema catalítico compuesto por un DPF y posteriormente un lecho LNT, al que le pueden llegar partículas no retenidas en el filtro, la interacción entre el carbonilla y estos materiales es de gran interés para reducir las emisiones y mejorar los sistemas de post-tratamiento. Por ello, en este trabajo, se propone el estudio de la eliminación de carbonilla en diferentes atmósferas oxidantes empleando catalizadores LNT, como el Pt-K/ Al_2O_3 .

Experimental

Se ha empleado un catalizador modelo, Pt-K soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Puralox TH de Sasol, sintetizado mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Acetato de potasio, $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$, y diamindinitroplatino II, $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2)$, fueron utilizados como precursores de las fases activas y suministrados por Fluka y Sigma Aldrich, respectivamente. El soporte, con un área específica BET de $144 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, fue impregnado con la solución que contenía el metal noble en una concentración correspondiente a una densidad atómica de $0,4 \text{ át nm}^{-2}$ y, después de un secado de 12 horas a 363 K, fue calcinado a 623 K. Posteriormente, se incorporó la solución precursora del alcalino, con 10 átomos de potasio por nm^2 , se secó a la misma temperatura y se calcinó a 773 K durante 2 horas con una rampa de 5 K min^{-1} , de la misma forma que se ha realizado en trabajos previos [8,10].

Para el estudio del proceso de eliminación de la carbonilla se empleó Printex U como carbonilla modelo, suministrado por Degussa, con un área específica de $97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y una composición de C, H,

N y S de 97,2, 1,2, 0,2 y 0,3 %, respectivamente. La mezcla del catalizador, Pt-K, con un 10% en peso de carbonilla fue realizada mediante el método de *tight contact* (contacto fuerte), que permite el estudio del comportamiento intrínseco [18,19], en el que se adiciona una pequeña cantidad de agua (la relación catalizador:agua en peso es 2000:1) y se deja secar durante 12 horas a 363 K. A efectos comparativos, la muestra nombrada como carbonilla corresponde a una mezcla del 10% de carbón con cuarzo para la dilución, con el mismo tamaño de partícula.

La caracterización de este tipo de materiales se encuentra ampliamente desarrollada en trabajos previos [8,9], destacándose en este trabajo las micrografías obtenidas mediante un equipo Philips CM 200, de 200 kV, que permite registrar imágenes de alta resolución (HRTEM) y además incorpora una sonda EDX que permite el análisis elemental puntual.

El estudio cinético de la eliminación de soot se realizó mediante las técnicas acopladas de análisis termogravimétrico y espectrometría de masas (TG-MS); para ello, se utilizó la termobalanza SDT Q600 de T.A. Instrument y el Espectrómetro de Masas QMS200 de Pfeiffer, sirviendo el primero para registrar las variaciones de masa y flujo de calor y el último para adquirir la distribución de gases a la salida. Se estabilizaron las señales a temperatura ambiente y, posteriormente, se subió la temperatura de la muestra hasta 1273 K a una velocidad de calentamiento constante de 10 K min^{-1} en atmósfera de O_2 (3% O_2 en Helio) o $\text{NO}+\text{O}_2$ (1000ppm de $\text{NO} + 3\%$ de O_2 en He), manteniendo un caudal total de gas de 100 ml min^{-1} . En todos los experimentos, la masa de muestra empleada fue 10 mg, con una velocidad espacial de $2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$, y se controlaron las condiciones de manera que se pudiera asegurar el control cinético, estando este procedimiento ya justificado en trabajos previos [18].

Resultados y discusión

Las características estructurales y morfológicas de estos materiales son bien conocidas [8,20,21]; no obstante, cabe resaltar las especies activas y los datos más relevantes que están relacionados con la actividad catalítica y el proceso de eliminación de carbonilla. La carbonilla *Printex U* empleado como modelo en gran variedad de estudios, debido a las características similares a las de la carbonilla real, está formado por partículas esféricas de entre 20 y 50 nm, tal y como se observa en la Figura 1.

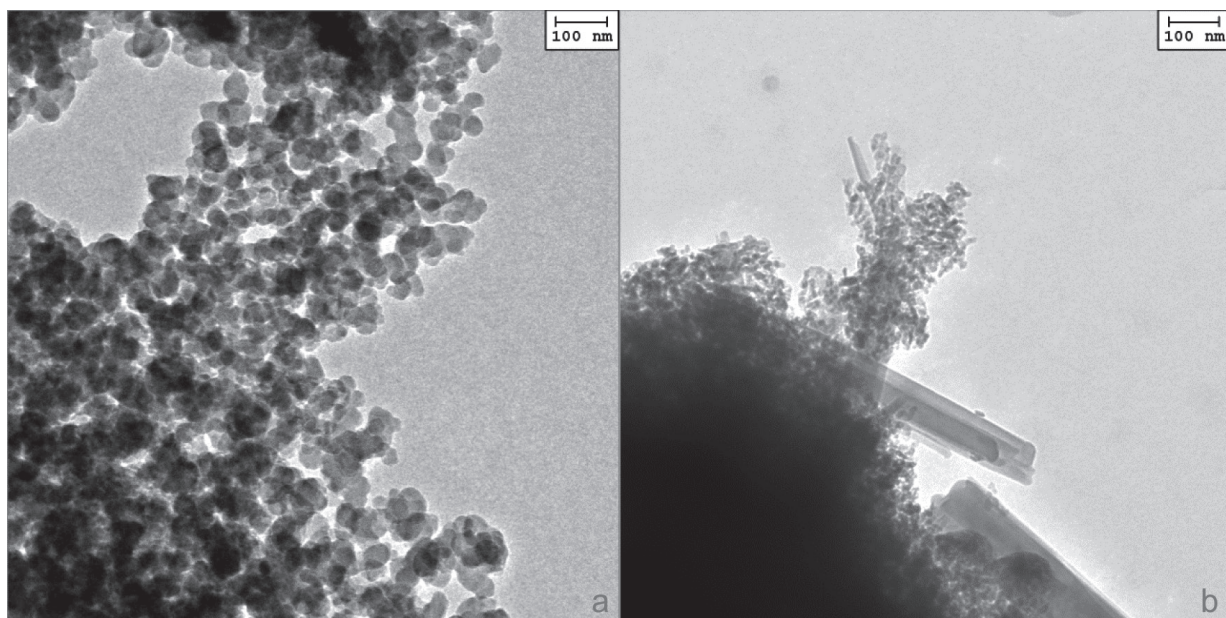


Figura 1. Imágenes TEM de a) carbonilla y b) el catalizador Pt-K.

En la imagen del catalizador Pt-K (Figura 1b) se distingue la morfología del soporte junto con la presencia de estructuras globulares y agujas transparentes que están asociadas con el potasio presente en la estructura. Además, se pueden apreciar regiones difusas debidas al agua retenida por el potasio [9]. El platino no se detecta en la figura; sin embargo, el análisis elemental realizado con microsonda EDX en diferentes puntos del catalizador indica la presencia de platino bien disperso en toda la superficie. Esas estructuras características del potasio coinciden con las especies detectadas por otras técnicas, que se encuentran ampliamente desarrolladas en trabajos previos [9,21], y son principalmente óxido e hidroxicarbonato hidratado, K_2O y $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1,5H_2O$, respectivamente.

Para abordar el proceso y profundizar en el estudio del mecanismo de eliminación de carbonilla, se realizaron experimentos de combustión asistida en régimen no isotermo; en los que las muestras Pt-K (Pt-K+soot) y carbonilla (cuarzo+carbonilla) fueron sometidas a una rampa de temperatura de $10K\ min^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $1273\ K$ en presencia de atmósferas oxidantes, O_2 (3% en He) y $NO+O_2$ (1000ppm+3% en He). En la Figura 2 se presentan los datos de los termogramas obtenidos en atmósfera de oxígeno.

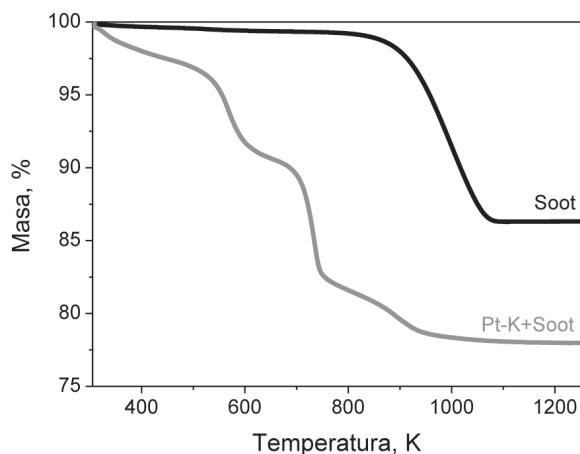


Figura 2. Perfil de la pérdida de masa en función de la temperatura en presencia de un 3% de O_2 .

Tal y como se observa, la pérdida de masa es completamente diferente en presencia o ausencia de catalizador. Para el caso de la muestra de carbonilla, la combustión tiene lugar en una única etapa, en el intervalo de temperatura comprendido entre 900 y $1100\ K$, en la que se elimina toda la carbonilla, que representa aproximadamente un 10%, en consonancia con lo detectado por otros autores que emplean carbonilla comercial de

referencia [22,23]. La eliminación catalítica de carbón tiene lugar en un intervalo de temperatura inferior y la velocidad debe ser diferente, ya que se aprecian distintas pendientes en cada tramo.

En el caso de que el proceso ocurra en presencia del catalizador compuesto por Pt y K, se observa una serie de etapas consecutivas en un intervalo más estrecho de temperaturas que parece indicar que existen diferentes procesos acoplados. En una primera etapa, hasta los 450 K aproximadamente, se pierde alrededor de un 3% de la masa inicial, que al ser a tan baja temperatura debe estar asociada a la deshidratación del catalizador. En un segundo tramo, entre los 450 y los 650 K se reduce un 7% la masa de muestra y, junto con el

tramo hasta los 750 K, constituyen los procesos en los que la velocidad de eliminación es mayor. Por último, se encuentra un tramo de pérdida de un 4% de masa a alta temperatura, que debe estar relacionada con la combustión de la carbonilla en zonas de menor contacto.

Para poder identificar mejor los procesos que tienen lugar y conseguir proponer un mecanismo, se registró la distribución de productos a la salida; siendo CO_2 y agua los principales compuestos detectados. En la figura 3 se representan los perfiles obtenidos en función de la temperatura para los experimentos TG-MS en presencia de oxígeno.

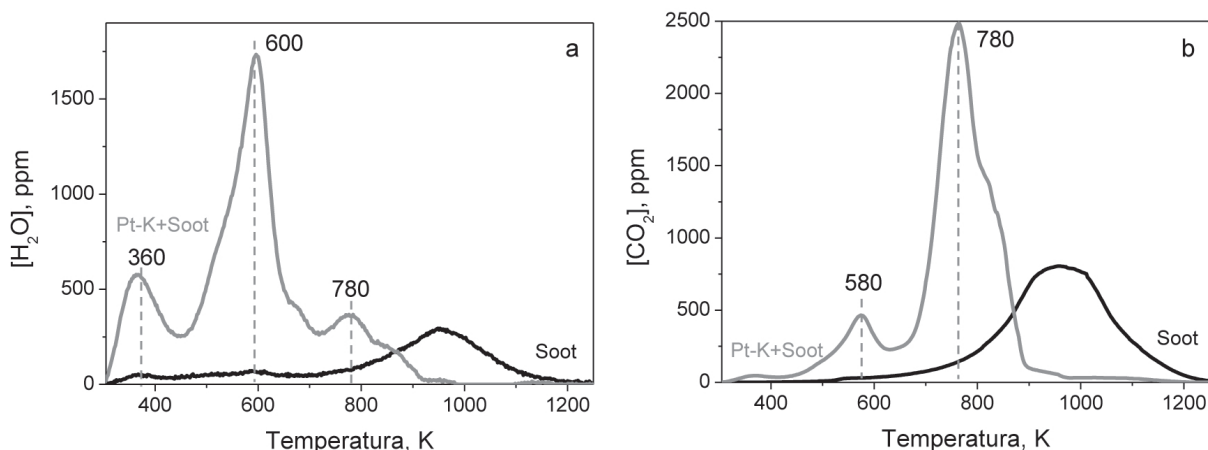


Figura 3. Curvas de concentración de (a) H_2O y (b) CO_2 para la eliminación de carbonilla en atmósfera de 3% de O_2 .

De la misma forma que los termogramas son diferentes, también la distribución de productos depende de la formulación catalítica que se encuentre en contacto con la carbonilla. En la eliminación de material particulado en ausencia de catalizador, tanto agua como CO_2 son detectados en el intervalo de temperatura entre 800 y 1200 K y, aunque en diferentes concentraciones, con una única curva de forma simultánea; además, coincide con el intervalo de temperatura en el que se detecta la pérdida de un 10% de masa. El dióxido de carbono producido es resultado de la combustión directa del carbón, que va acompañado de una ligera formación de agua consecuencia del bajo contenido en H de la carbonilla. El mecanismo de combustión de carbonilla está basado en la interacción de la molécula de oxígeno quimisorbida en un centro activado de carbón a alta temperatura, con formación de especies superficiales $-\text{CO}$ que se liberan en forma de CO

o CO_2 que, tal y como han mostrado otros autores [18,24] es el proceso generalmente aceptado por el que se produce la eliminación no catalítica de la carbonilla, y depende del carácter oxidante de la corriente, que en este caso es suficientemente alto para que no se detecte CO a la salida y el CO_2 sea el único producto de reacción.

Para el caso de la eliminación de carbonilla en contacto con el catalizador Pt-K, la reducción del intervalo de temperatura en el que se produce y la ocurrencia de una serie de procesos secuenciales son confirmadas en base al perfil de los productos detectados. Esto puede estar relacionado con la mejora en la actividad catalítica de eliminación de carbonilla que presenta el potasio y que ha sido detectada también por otros autores [7,25]. En el perfil del agua se detectan tres máximos bien definidos a 360, 600 y 780 K, solo coincidiendo este último con el máximo global de producción de CO_2 . Hasta los 450 K, se registra únicamente

formación de agua relacionada con el 3% de pérdida de masa inicial, consecuencia de la eliminación de agua fisisorbida, principalmente sobre la alúmina empleada como soporte. El siguiente tramo, hasta los 600 K aproximadamente, transcurre con el acoplamiento de dos procesos, ya que se observa formación de agua y CO_2 , pero con perfiles diferentes, siendo debidos a la eliminación del agua estructural de las especies de potasio y a la descarbonatación del material. A continuación, se detecta una pérdida de masa que de nuevo tiene lugar con producción de agua y CO_2 de forma simultánea, por lo que debe tener lugar un proceso de eliminación de carbón vía gasificación y en que intervengan las especies hidroxiladas de potasio [18]. Este proceso a más baja temperatura que la combustión de carbonilla es el responsable del buen comportamiento que presentan los catalizadores que contienen potasio en la formulación en la eliminación de materia particulada. A temperaturas superiores a 750 K, el 4% de pérdida de masa que se detecta conlleva formación de CO_2 con una escasa formación de agua. En este intervalo, procesos adicionales en los que interaccionen tanto los centros de óxido de potasio como el oxígeno en fase gas con la carbonilla presente tienen lugar, consiguiendo así su completa reducción.

La atmósfera de reacción está relacionada con la actividad catalítica y en los motores de vehículos diésel suele encontrarse más tiempo en condiciones oxidantes que en condiciones ricas en combustible. Además, la presencia de óxidos de nitrógeno en el gas de escape debido a su formación en el motor es inevitable e, incluso, puede aumentar con el uso de biocombustibles [26]. Por ello, el comportamiento de estos materiales en atmósfera de $\text{NO}+\text{O}_2$ es de interés para poder entender el funcionamiento y mejorar las prestaciones de los sistemas catalíticos de post-tratamiento. Realizando el mismo experimento en régimen no isoterma detallado anteriormente, pero en presencia de la atmósfera de $\text{NO}+\text{O}_2$, se obtienen los termogramas que se representan en la Figura 4.

De la misma forma que en atmósfera de oxígeno, el perfil obtenido en presencia de catalizador es diferente de la combustión no catalítica de la carbonilla y depende de la formulación empleada [27,28]. A su vez, las curvas difieren dependiendo de la atmósfera utilizada, como observaron *Wang*

et al. [29] al variar la concentración de NO en la fase gas de alimentación. Para la eliminación de carbón en ausencia de catalizador, se observa una pérdida de masa de aproximadamente un 10% en una sola etapa en el intervalo de temperatura entre 800 y 1100 K, que es ligeramente inferior a la combustión en oxígeno, como consecuencia de la presencia de NO en la atmósfera de reacción.

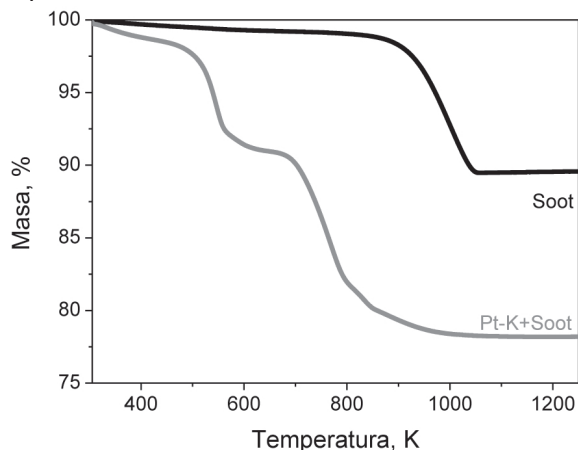


Figura 4. Perfil de la pérdida de masa en función de la temperatura en presencia de 1000 ppm NO + 3% de O_2 .

Cuando la carbonilla se encuentra en contacto con el potasio, las temperaturas de eliminación también se reducen y, aunque sigue siendo un proceso secuencial, los tramos y pérdidas de masa son diferentes. Existe una pérdida de masa inicial, hasta los 450 K, de alrededor de un 2%, asociada a la pérdida de agua por deshidratación de la muestra. Entre 450 y 650 K, la masa se reduce en un 8%, aumentando en un 1% con respecto a la atmósfera de oxígeno. A temperaturas mayores, se detecta una pérdida total de masa de un 12% en la que se pueden distinguir hasta tres pendientes distintas. Por lo tanto, en atmósfera de $\text{NO}+\text{O}_2$, existen procesos adicionales a los detectados en presencia de oxígeno que hacen que se distingan menos las zonas de reducción, en las que el NO/NO_2 estaría involucrado y que reduce la temperatura de operación, por el mayor poder oxidante de la corriente [30]. Para poder confirmar los procesos que tienen lugar, se estudia también la distribución de gases a la salida, que se representan en la Figura 5.

Las diferencias más notables debido a la atmósfera de reacción son la reducción de la temperatura de eliminación, debido al carácter más oxidante, y la

aparición de procesos adicionales que involucran a las especies de los óxidos de nitrógeno. Para la carbonilla, se detectan perfiles de agua y CO₂

similares, con un aumento en la pendiente de producción de CO₂, asociado con la reacción del NO/NO₂ con el carbón.

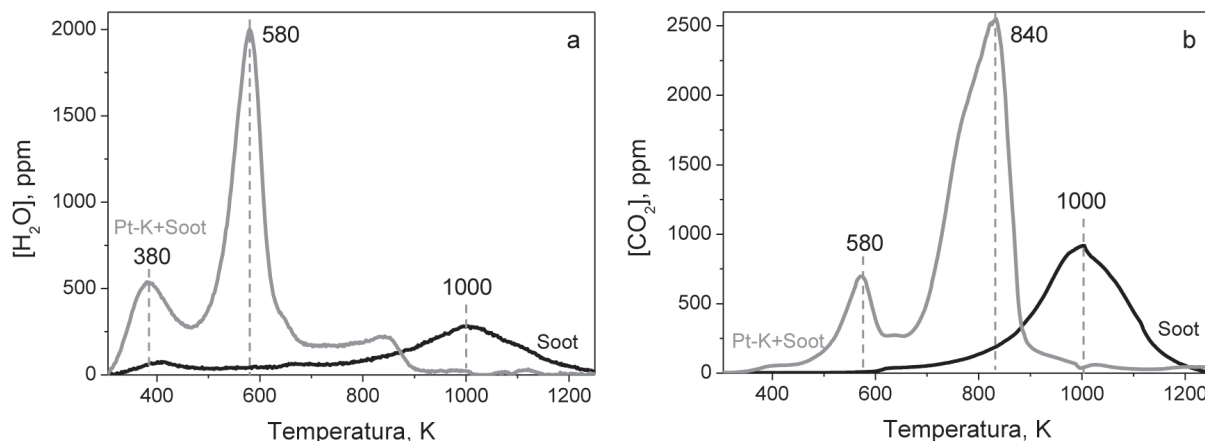


Figura 5. Curvas de concentración de (a) H₂O y (b) CO₂ para la eliminación de carbonilla en atmósfera de 1000 ppm de NO + 3% de O₂.

En presencia del catalizador Pt-K, a baja temperatura, se detecta una formación de agua con un máximo a 380 K, seguido de una intensa banda centrada a 580 K con un hombro entre 600 y 700 K y una banda final alrededor de los 840 K. Para el CO₂, en el perfil se aprecian dos bandas principales, una de ellas con máximo a 580 K y la segunda que tiene una anchura mayor con la máxima intensidad a 840 K. Por lo tanto, a temperaturas próximas a los 600 K, la formación de agua y dióxido de carbono a velocidades diferentes está asociada con la eliminación del agua estructural y la descarbonatación del material. Posteriormente, hay un proceso con producción de agua y CO₂ al mismo tiempo, con intervención de los grupos hidroxilo de los centros metálicos del catalizador, que reduce la cantidad de carbón vía gasificación, adelantando la temperatura del proceso a una temperatura alrededor de los 750 K. Este proceso se da casi simultáneamente con otro, que no se detecta en ausencia de monóxido de nitrógeno y está asociado con la eliminación de carbonilla por intervención de los NO_x adsorbidos en el catalizador en forma de nitratos; además, con experimentos adicionales (no mostrados) en régimen no isoterma, en los que se han empleado nitratos de potasio en diferentes atmósferas, se ha comprobado que en esta región de temperatura tiene lugar la descomposición de estas especies. A temperaturas superiores, tanto los centros óxidos de metal, como el NO y el O₂ en fase gas son

los responsables de reducir el carbón que queda presente.

Con la intención de desarrollar un análisis intrínseco del proceso de eliminación de carbonilla durante la etapa oxidante, tanto para la aplicación del catalizador Pt-K, como sistema DPNR, como para comprender su evolución en caso de formar parte del sistema LNT y que se deposite carbonilla en su superficie, se aborda la obtención de las funciones de distribución de energías de activación para los distintos procesos que ocurren en la superficie catalítica. Para ello, se supone que la superficie catalítica tiene una distribución heterogénea de sitios en los que pueden tener lugar reacciones con distinta frecuencia en función de la temperatura de operación. Además, se considera que cada uno de los procesos de regeneración está representado por una reacción de carácter irreversible y de primer orden, con una energía de activación diferente.

El proceso de obtención de la función de distribución de energía de activación ha sido detallado en trabajos previos del grupo [18,31]. A partir de los datos experimentales registrados mediante análisis termogravimétrico, se puede expresar la pérdida de masa registrada a lo largo del tiempo tal y como se representa con la ecuación 1.

$$-\frac{dm_j}{dt} = k_{oj} \cdot e^{-E_j/RT} \cdot m_j \quad (1)$$

Donde m_j representa el valor de masa en cada punto en mg, E_j es la energía de activación en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y k_{oj} es el factor de frecuencia en s^{-1} , y se asume que la ecuación de velocidad es de tipo Arrhenius. Además, se puede definir $q(t)$ como la fracción de masa inicial que queda en cada instante, a la que le corresponde una temperatura y que está relacionado la función de distribución de energía de activación ($f(E)$) según la siguiente ecuación.

$$q(t) = \frac{m(t)}{m_o} = \int_0^\infty \exp \left[-k_o \int_0^t e^{-E_j/RT} dt \right] f(E) dE \quad (2)$$

En donde se debe cumplir que la integral en todo el intervalo de tiempo de $f(E)dE$ debe ser igual a 1. Algunos autores [32] han demostrado que el factor de frecuencia varía con la energía de activación en lo que se conoce como “efecto de compensación” y que se representa por la ecuación 3.

$$k_o = \alpha \cdot e^{\beta E} \quad (3)$$

Donde α y β son parámetros empíricos que varían dependiendo de la naturaleza del proceso. En concreto, para la regeneración de catalizadores por eliminación de carbonilla, se han considerado estudios previos [18,31] y se ha considerado que los valores de α y β son 10^7 s^{-1} y $0,043 \text{ mol kJ}^{-1}$,

respectivamente.

Teniendo todo esto en cuenta, se puede obtener una expresión en función de la temperatura y la energía de activación que permita obtener la función de distribución de energía de activación a partir de los datos del termograma, mediante el siguiente procedimiento. Primero, se calculan los valores de la fracción de masa inicial remanente (q) para cada uno de los valores de temperatura. A continuación, se calcula la derivada de esa curva (dq/dT) mediante ajustes parabólicos cada tres puntos y, junto con los parámetros de la tangente en el punto de inflexión, se estiman los parámetros cinéticos de la función de distribución.

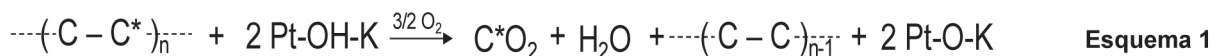
La función de distribución de energía de activación representa la frecuencia de ocurrencia de cada energía de activación. De esta forma, se puede identificar la energía a la que se dan los procesos que tienen lugar en más ocasiones y permite desacoplar los procesos involucrados en el mecanismo de eliminación de carbonilla. Una vez obtenidos los perfiles, es posible hacer la deconvolución de las curvas y obtener la frecuencia máxima de cada proceso individualizado, tal y como se presenta en la Tabla 1. Además, es posible relacionar esos valores con el rango de temperatura en el que tiene lugar y, en base a la distribución de productos detectada a la salida, con los mecanismos de reacción propuestos.

Tabla 1. Valores máximos de los factores de ocurrencia, $f(E)\cdot 10^3$, según energía de activación, proceso, catalizador y atmósfera.

T, K	Ea, kJ mol^{-1}	Proceso	$f(E)\cdot 10^3$ – carbonilla		$f(E)\cdot 10^3$ – Pt-K	
			O_2	$\text{NO}+\text{O}_2$	O_2	$\text{NO}+\text{O}_2$
473-673	45-70	Desorción de H_2O y descarbonatación	-	-	8	11
673-773	70-90	C + Pt-OH-K	-	-	15	5
773-873	90-105	C + NO_x (ads)	-	-	-	5
873-973	105-120	C + Pt-O-K C + NO_x (g)	-	1	2	3
973-1073	120-140	C + O_2 (g)	4	3	-	1

A baja temperatura, ocurre el proceso de desorción de agua fisisorbida o quimisorbida en la estructura del catalizador junto con la descarbonatación del mismo, con valores de energía de activación entre 45 y 70 kJ mol^{-1} , y que no tiene lugar sobre el carbón. Este proceso se ve favorecido en presencia de NO, ya que los nitratos al adsorberse en la superficie pueden desplazar a otras especies permitiendo así una mayor eliminación [8]. En torno a 80 kJ mol^{-1} tiene lugar la eliminación de

carbón vía gasificación por intervención de los centros hidroxilados superficiales, tal y como se muestra en el esquema 1, en el que el carbono más accesible, representado como C^* , y el adyacente interaccionan con los centros hidroxilados del potasio y en atmósfera oxidante producen CO_2 y H_2O , cuya aparición simultánea ha sido registrada mediante espectrometría de masas, reduciendo la cadena de carbono y recuperando los centros de forma oxidada.



Para este proceso la frecuencia de ocurrencia es superior en el caso de la ausencia de NO en la corriente de alimentación, debido a que los centros no se encuentran ocupados por especies asociadas a los óxidos de nitrógeno, permitiendo una mayor accesibilidad de los mismos para la eliminación de carbón, aunque cabe destacar que en atmósfera más oxidante el máximo es desplazado a más baja temperatura. Solo en el caso de que se formen especies nitrito o nitrato, siendo más probables la segunda [9], sobre el catalizador, los nitratos adsorbidos podrán reaccionar con la carbonilla, permitiendo su eliminación en un intervalo más amplio de temperatura, con valores de energía de activación en torno a 100 kJ mol⁻¹. A partir de los 850 K, la reacción mediante interacción de los centros óxidos del catalizador se superpone con la reacción entre los óxidos de nitrógeno en fase gas y la carbonilla, estando la energía de activación entre 105 y 120 kJ mol⁻¹, lo que provoca que para el Pt-K en esa región aumente la frecuencia de ocurrencia y para la eliminación no catalítica se distinga una señal en ese intervalo a temperatura más baja que la combustión con oxígeno en fase gas, que eliminará el material particulado que quede a temperaturas alrededor de 1000 K. Por lo tanto, si se utiliza la formulación del catalizador Pt-K soportado sobre alúmina como catalizador DPNR o si le llega cierta cantidad de carbonilla que no haya sido eliminado en el filtro de partículas a este lecho catalítico usado como trampa de óxidos de nitrógeno, sería posible que la carbonilla fuera eliminada a una temperatura alrededor de 700 K mediante un proceso de gasificación debido a los centros Pt-OH-K, mejorado con la reacción de los nitratos superficiales.

Conclusiones

Se han desacoplado los procesos involucrados en la eliminación de carbonilla a partir de la obtención de la función de distribución de energía de activación. En ausencia de catalizador, se produce la combustión del carbonilla con el oxígeno molecular en fase gas a temperaturas alrededor de los 1100 K y con valores de energía de activación alrededor de 130 kJ mol⁻¹. Si se emplea una atmósfera más oxidante, con NO y O₂, la reducción tiene lugar a temperaturas más bajas con intervención del NO₂ en fase gas,

disminuyendo la energía de activación en torno a 15 kJ mol⁻¹. Si el material particulado entra en contacto con un catalizador tipo LNT modelo, Pt-K/Al₂O₃, la eliminación tiene lugar a más baja temperatura, mediante una combinación de procesos que son la gasificación por intervención de los centros Pt-OH-K, de los hidroxicarbonatos de potasio superficiales, la reacción con los nitratos adsorbidos y la intervención de los centros óxidos del potasio, con valores de energía de activación alrededor de 80, 100 y 110 kJ mol⁻¹, respectivamente, siendo el principal mecanismo la gasificación debido a su mayor frecuencia de ocurrencia.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Proyecto CTQ2017-87909R por el soporte financiero.

Referencias bibliográficas

- [1] Suárez-Vázquez SI, Cruz-López A, Molina-Guerrero CE, Sánchez-Vázquez AI, Macías-Sotelo C. Effect of Dopant Loading on the Structural and Catalytic Properties of Mn-Doped SrTiO₃ Catalysts for Catalytic Soot Combustion. *Catalysts*. 2018;8:71. <https://doi.org/10.3390/catal8020071>.
- [2] Grabchenko M V, Mikheeva NN, Mamontov G V, Salaev MA, Liotta LF, Vodyankina OV. Ag/CeO₂ Composites for Catalytic Abatement of CO, Soot and VOCs. *Catalysts*. 2018;8:285. <https://doi.org/10.3390/catal8070285>.
- [3] Montaña M, Leguizamón Aparicio MS, Ocsachoque MA, Navas MB, de C. L. Barros I, Rodríguez-Castellón E, *et al.* Zirconia-Supported Silver Nanoparticles for the Catalytic Combustion of Pollutants Originating from Mobile Sources. *Catalysts*. 2019;9:297. <https://doi.org/10.3390/catal9030297>.
- [4] Piumetti M, Bensaid S, Russo N, Fino D. Nanostructured ceria-based catalysts for soot combustion: Investigations on the surface sensitivity. *Appl Catal B Environ*. 2015;165:742–51. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.062>.
- [5] Soler L, Casanovas A, Escudero C, Pérez-Dieste V, Aneggi E, Trovarelli A, *et al.* Ambient Pressure Photoemission Spectroscopy

- Reveals the Mechanism of Carbon Soot Oxidation in Ceria-Based Catalysts. *Chem Cat Chem*. 2016;8:2735. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601038>.
- [6] Peralta MA, Zanuttini MS, Ulla MA, Querini CA. Diesel soot and NO_x abatement on K/La₂O₃ catalyst: Influence of K precursor on soot combustion. *Appl Catal A Gen*. 2011;399:161–71. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.046>.
- [7] Matarrese R, Castoldi L, Artioli N, Finocchio E, Busca G, Lietti L. On the activity and stability of Pt-K/Al₂O₃ LNT catalysts for diesel soot and NO_x abatement. *Appl Catal B Environ*. 2014;144:783–91. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.012>.
- [8] Cortés-Reyes M, Herrera MC, Pieta IS, Larrubia MA, Alemany LJ. In situ TG-MS study of NO_x and soot removal over LNT model catalysts. *Appl Catal A Gen*. 2016;523:193–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.004>.
- [9] Pieta IS, García-Diéguez M, Herrera C, Larrubia MA, Alemany LJ. In situ DRIFT-TRM study of simultaneous NO_x and soot removal over Pt-Ba and Pt-K NSR catalysts. *J Catal*. 2010;270:256–67. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.01.003>.
- [10] Cortés-Reyes M, Herrera C, Larrubia MÁ, Alemany LJ. Advance in the scaling up of a hybrid catalyst for NSR-SCR coupled systems under H₂O + CO₂ atmosphere. *Catal Today*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.010>.
- [11] Zheng Y, Li M, Wang D, Harold MP, Luss D. Rapid propylene pulsing for enhanced low temperature NO_x conversion on combined LNT-SCR catalysts. *Catal Today*. 2016;267:192–201. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.029>.
- [12] Matti Maricq M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *J Aerosol Sci*. 2007;38:1079–118. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.08.001>.
- [13] Schejbal M, Marek M, Kubíček M, Kočí P. Modelling of diesel filters for particulates removal. *Chem Eng J*. 2009;154:219–30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.056>.
- [14] Palma V, Meloni E. Microwave assisted regeneration of a catalytic diesel soot trap. *Fuel*. 2016;181:421–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.016>.
- [15] Atribak I, López-Suárez FE, Bueno-López A, García-García A. New insights into the performance of ceria-zirconia mixed oxides as soot combustion catalysts. Identification of the role of “active oxygen” production. *Catal Today*. 2011;176:404–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.023>.
- [16] Giménez-Mañogil J, García-García A. Opportunities for ceria-based mixed oxides versus commercial platinum-based catalysts in the soot combustion reaction. Mechanistic implications. *Fuel Process Technol*. 2015;129:227–35. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.018>.
- [17] Giménez-Mañogil J, García-García A. Identifying the nature of the copper entities over ceria-based supports to promote diesel soot combustion: Synergistic effects. *Appl Catal A Gen*. 2017;542:226–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.031>.
- [18] Cortés-Reyes M, Herrera C, Larrubia MÁ, Alemany LJ. Intrinsic reactivity analysis of soot removal in LNT-catalysts. *Appl Catal B Environ*. 2016;193:110–20. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.014>.
- [19] Zhang H, Yuan S, Wang JL, Gong M, Chen Y. Effects of contact model and NO_x on soot oxidation activity over Pt/MnO_x-CeO₂ and the reaction mechanisms. *Chem Eng J*. 2017;327:1066–76. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.013>.
- [20] Pieta IS, Epling WS, García-Diéguez M, Luo JY, Larrubia MA, Herrera MC, et al. Nanofibrous Pt-Ba Lean NO_x trap catalyst with improved sulfur resistance and thermal durability. *Catal Today*. 2011;175:55–64. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.045>.
- [21] Pieta IS, García-Diéguez M, Larrubia MA, Alemany LJ, Epling WS. Nanofiber alumina supported lean NO_x Trap: Improved Sulfur Tolerance and NO_x Reduction. *Top Catal*. 2013;56:50–5. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-9928-1>.
- [22] López-Fonseca R, Landa I, Elizundia U, Gutiérrez-Ortiz MA, González-Velasco JR. Thermokinetic modeling of the combustion of carbonaceous particulate matter. *Combust Flame*. 2006;144:398–406. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.08.012>.
- [23] Atribak I, Bueno-López A, García-García A. Uncatalysed and catalysed soot combustion under NO_x+O₂: Real diesel versus model soots. *Combust Flame*. 2010;157:2086–94. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.04.018>.
- [24] Castoldi L, Matarrese R, Lietti L, Forzatti P.

- Intrinsic reactivity of alkaline and alkaline-earth metal oxide catalysts for oxidation of soot. *Appl Catal B Environ.* 2009;90:278–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.022>.
- [25] Gálvez ME, Ascaso S, Stelmachowski P, Legutko P, Kotarba A, Moliner R, et al. Influence of the surface potassium species in Fe–K/Al₂O₃ catalysts on the soot oxidation activity in the presence of NO_x. *Appl Catal B Environ.* 2014;152–153:88–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.041>.
- [26] Cortés-Reyes M, Herrera C, Larrubia MA, Auñón JA, González M, Alemany LJ. Impact of new biofuels on pollutant production and motor performance and study of DeNO_x technologies to achieve zero emission in real conditions. *Int J Innov Res Sci Eng Technol.* 2016;5:13082–8. <https://doi.org/10.15680/IJIRSET.2016.0507177>.
- [27] Wu S, Song C, Bin F, Lv G, Song J, Gong C. La_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO₃ perovskite oxides: Preparation, physico-chemical properties and catalytic activity for the reduction of diesel soot. *Mater Chem Phys.* 2014;148:181–9. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.029>.
- [28] Shimokawa H, Kurihara Y, Kusaba H, Einaga H, Teraoka Y. Comparison of catalytic performance of Ag- and K-based catalysts for diesel soot combustion. *Catal Today.* 2012;185:99–103. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.030>.
- [29] Wang Y, Wang J, Chen H, Yao M, Li Y. Preparation and NO_x-assisted soot oxidation activity of a CuO–CeO₂ mixed oxide catalyst. *Chem Eng Sci.* 2015;135:294–300. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.03.024>.
- [30] Müller J-O, Frank B, Jentoft RE, Schlögl R, Su DS. The oxidation of soot particulate in the presence of NO₂. *Catal Today.* 2012;191:106–11. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.010>.
- [31] Matarrese R, Castoldi L, Cortés-Reyes M, Alemany LJ, Lietti L. LNT Catalysts for the Simultaneous Removal of NO_x and Soot: The DPNR Concept. In: *NO_x Trap Catalysts and Technologies*. United Kingdom: Royal Society of Chemistry; 2018. p. 353–83.
- [32] López-Fonseca R, Elizundia U, Landa I, Gutiérrez-Ortiz MA, González-Velasco JR. Kinetic analysis of non-catalytic and Mn-catalysed combustion of diesel soot surrogates. *Appl Catal B Environ.* 2005;61:150–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.04.016>.