

---

**Purificación de corrientes  
de gases que contribuyen al efecto  
invernadero mediante  
descomposición catalítica  
de óxido nitroso**

---

**A. Bueno López  
y col.**

**Ayudas a la investigación 2009**

## Investigador Principal

### **A. Bueno López**

Dr. Ciencias Químicas. Profesor titular de universidad  
Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante

## Equipo Investigador

### **C. Salinas Martínez de Lecea**

Dra. Ciencias Químicas. Catedrática de universidad  
Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante

### **M. J. Illán Gómez**

Dra. Ciencias Químicas. Profesora titular de universidad  
Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante

### **S. Parres Esclapez**

Lda. en Químicas. Estudiante de doctorado  
Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante

### **V. Rico Pérez**

Lda. en Químicas. Estudiante de doctorado  
Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante

## Índice

	Página
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. Problemática de las emisiones de óxido nitroso	4
1.2. Antecedentes recientes de la investigación	4
2. OBJETIVOS DEL PROYECTO	5
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA	5
3.1. Preparación de los catalizadores soportados	5
3.2. Técnicas de caracterización	6
3.3. Ensayos catalíticos	7
3.4. Cronograma de actividades	7
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	7
4.1. Caracterización mediante microscopía SEM-EDS-mapeo químico	7
4.2. Caracterización mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman	9
4.3. Caracterización mediante adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C	9
4.4. Caracterización mediante Reducción a Temperatura Programada con H <sub>2</sub> (RTP-H <sub>2</sub> )	10
4.5. Caracterización mediante microscopía TEM-EDS	10
4.6. Ensayos catalíticos	11
5. CONCLUSIONES	12
6. AGRADECIMIENTOS	13
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13

## RESUMEN

En este estudio se han preparado y caracterizado mediante diferentes técnicas (SEM-EDS-mapeo químico, TEM-EDS, espectroscopia Raman, DRX, adsorción de  $N_2$  y RTP- $H_2$ ) catalizadores de fase activa  $Rh/Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$  soportados en monolitos de cordierita con estructura celular. Estos catalizadores han sido utilizados para llevar a cabo la descomposición catalítica de óxido nitroso, habiendo demostrado su eficacia en mezclas gaseosas complejas que simulan las emisiones generadas en una planta química de producción de ácido nítrico. Se ha concluido que la cantidad óptima de rodio de cara a maximizar la actividad catalítica es del 0,2% en peso, y aumentar la cantidad de Rh por encima de este umbral no tiene un efecto beneficioso en la actividad. Asimismo se ha comprobado que el procedimiento de calcinación afecta en gran medida a las propiedades del catalizador. El procedimiento de calcinación que hemos denominado “flash” permite obtener un recubrimiento de las paredes del monolito con la fase activa mucho más homogéneo que una calcinación convencional en rampa. Asimismo, con la calcinación “flash” se consigue un menor tamaño de partícula de Rh y una mayor sinergia de cara a la reducción entre el metal noble y el óxido mixto Ce-Pr que con la calcinación en rampa, mejorando significativamente la actividad catalítica de cara a la descomposición de  $N_2O$ .

**Palabras clave:** óxido nitroso, calentamiento global, efecto invernadero, descomposición catalítica, catalizador de Rh, óxido de cerio, catalizador soportado, monolito de cordierita.

## 1 INTRODUCCIÓN

### 1.1. Problemática de las emisiones de óxido nitroso

El óxido nitroso ( $N_2O$ ) ha sido considerado durante mucho tiempo como un compuesto inocuo, y ni la comunidad científica ni la legislación medioambiental le han prestado la adecuada atención. Sin embargo, en los últimos años se ha demostrado que contribuye a la destrucción de la capa de ozono así como al calentamiento global del planeta, siendo en este aspecto mucho más dañino que el dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Se ha estimado que cada gramo de  $N_2O$  emitido a la atmósfera contribuye al efecto invernadero de modo equivalente a unos 300 gramos de  $CO_2$ . La emisión anual de  $N_2O$  a la atmósfera debido a actividades humanas se cifra en 4,7-7 millones de toneladas, y hay científicos que apuntan que habría que reducir en un 70-80% las emisiones antropogénicas para conseguir un balance nulo entre el  $N_2O$  emitido a la atmósfera y el que el planeta es capaz de eliminar por medios naturales [1,2]. Evitar la emisión de  $N_2O$  antropogénica equivaldría, desde el punto de vista del efecto invernadero, a eliminar las emisiones de  $CO_2$  acordadas en la cumbre de Kioto.

Las emisiones de  $N_2O$  a la atmósfera debido a actividades humanas proceden principalmente de las plantas de producción de ácido nítrico y adípico, combustión de biomasa y combustibles de origen fósil, actividades agrícolas y vehículos [3,4]. En el caso de los vehículos, el  $N_2O$  es generado como consecuencia de las medidas de control introducidas para la eliminación de otros contaminantes, como los catalizadores de tres vías utilizados en vehículos con motor de gasolina para eliminar NO, CO e hidrocarburos. En este tipo de sistemas catalíticos, la emisión de  $N_2O$  se ha relacionado con el envejecimiento del catalizador.

Para evitar la emisión del  $N_2O$  presente en corrientes gaseosas, la solución más eficaz es emplear un catalizador que acelere su descomposición en nitrógeno ( $N_2$ ) y oxígeno ( $O_2$ ), componentes mayoritarios del aire que no tienen efectos nocivos sobre el medio ambiente. Uno de los retos en el control de las emisiones de  $N_2O$  es desarrollar un catalizador de descomposición capaz de operar en corrientes de gases reales, aspecto que se ha abordado en este proyecto.

### 1.2. Antecedentes recientes de la investigación

Durante los años 2006-2009, nuestro equipo de investigación ha llevado a cabo el proyecto “Catalizadores de rodio soportado en ceria dopada para la eliminación de  $N_2O$ . Estudio mediante metodología Operando y marcaje isotópico”. Este proyecto fue financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia, dentro del plan nacional i+d+i (proyecto MAT2006-12635).

En el marco de dicho proyecto se prepararon catalizadores de rodio soportados en ceria dopada que resultaron ser efectivos para descomponer  $N_2O$  en  $N_2$  y  $O_2$  en corrientes gaseosas complejas que simulan corrientes de gases reales en las que suele encontrarse el  $N_2O$ . Como ya se ha comentado, entre estas corrientes se encuentran las generadas en plantas de producción de ácido nítrico y en los vehículos con motor de combustión. Gran parte del trabajo previo se dedicó dilucidar los mecanismos de reacción mediante los cuales operan estos catalizadores. En dicho estudio se emplearon mezclas gaseosas que, además de  $N_2O$ , contenían oxígeno ( $O_2$ ), óxidos de nitrógeno tipo NOx y vapor de agua ( $H_2O$ ), especies que habitualmente inhiben la actividad de la mayoría de los catalizadores propuestos en la bibliografía para descomponer  $N_2O$ .

Para que estos catalizadores puedan ser aplicados en corrientes de gases reales, las fases activas (en polvo) deben incorporarse a un soporte inerte adecuado, siendo este el siguiente reto que se debe abordar para llevar a cabo el escalado de esta tecnología hasta su aplicación práctica. Se pueden utilizar diversos soportes como monolitos cerámicos con estructura celular (*honeycomb*), pellets o partículas de óxidos inorgánicos, espumas cerámicas, etc.

Como etapa final del proyecto MAT2006-12635 se soportaron las fases activas en pellets comerciales de alúmina y se realizaron ensayos catalíticos de descomposi-

ción de óxido nitroso en planta de producción de ácido nítrico que tiene la compañía de producción de fertilizantes nitrogenados de Pulawy (Polonia). Los prometedores resultados obtenidos dieron pie a la solicitud de una patente [5].

De cara a una aplicación industrial a escala real, entre estos soportes disponibles, los monolitos cerámicos son los de mayor interés ya que permiten un buen contacto entre las fases activas del catalizador y los gases tratados, y no dificultan considerablemente el flujo de gas a través del lecho catalítico [6]. La incorporación de fases activas en estos monolitos no es algo trivial, y requiere de estudios previos de optimización del proceso, siendo esta la finalidad de este proyecto.

## 2. OBJETIVOS DEL PROYECTO

Teniendo en cuenta los antecedentes mencionados, el **objetivo principal** de este proyecto es **preparar un catalizador adecuado para la descomposición catalítica de  $N_2O$  en mezclas gaseosas complejas (con  $NO_x$ ,  $O_2$  y  $H_2O$ )**. Para conseguir este objetivo principal se han planteado los siguientes objetivos concretos:

- Soportar y optimizar las fases activas del catalizador, consistentes en rodio y óxido de cerio dopado, en monolitos de cordierita con estructura *honeycomb*.
- Caracterizar las diferentes propiedades físico-químicas de los catalizadores soportados de interés para la aplicación abordada (detalles mas adelante).
- Realización de ensayos catalíticos en mezclas de gases que simulen las corrientes gaseosas que se desean purificar (detalles mas adelante).

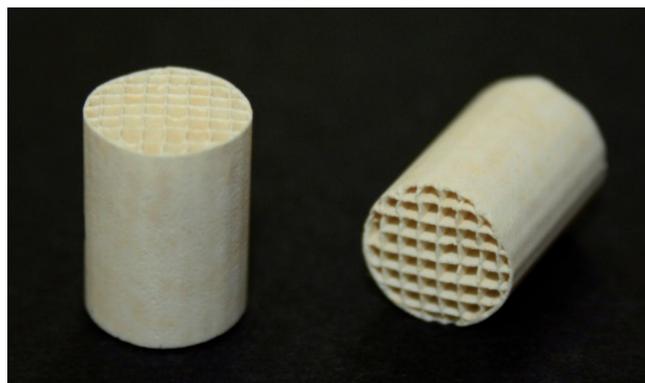
## 3 MATERIALES Y METODOLOGÍA

### 3.1. Preparación de los catalizadores soportados

En la Figura 1 se muestra una fotografía de los monolitos comerciales (suministrados por Corning) empleados como soporte de las fases activas. Los monolitos están hechos de cordierita y tienen estructura celular (también conocida como *honeycomb* o *panal de abeja*), 1 cm de diámetro, 1,4 cm de longitud y 400 cpi (celdas por pulgada cuadrada).

Partiendo de nuestros resultados previos [7,8], las fases activas seleccionadas para preparar los monolitos consisten en un óxido mixto de cerio y praseodimio, de composición nominal  $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ , y Rh. Los precursores empleados para preparar estas fases activas son  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich, 99,9%),  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich, 99,9%) y  $Rh(NO_3)_3$  (Sigma-Aldrich, 99,9%).

Se han preparado un total de ocho muestras, cuya nomenclatura se incluye en la Tabla 1 junto con una breve descripción de las condiciones de síntesis empleadas en cada caso.



**Figura 1.** Monolitos de cordierita empleados como soporte (diámetro 1 cm; longitud 1,4 cm; 400 cpi).

Seis de estas muestras, de nomenclatura  $x\%Rh/CePr/M$ , consisten en fases activas de rodio (Rh) y óxido mixto  $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ , excepto la muestra  $0\%Rh/CePr/M$  que no contiene Rh. Estas seis muestras se han preparado impregnando en una primera etapa los monolitos con una disolución acuosa de los precursores de cerio (Ce) y praseodimio (Pr). A continuación los monolitos se secan a  $80^\circ C$  durante 120 min y se calcinan en aire a  $600^\circ C$  durante 90 min, empleando una velocidad de calentamiento de  $10^\circ C/min$ . Tras la calcinación se elimina el exceso de óxido mixto que obstruye los canales del monolito empleando aire comprimido a presión. Tras este tratamiento se ha determinado gravimétricamente que la cantidad de óxido mixto incorporada al soporte es del  $12,5 \pm 0,5\%$  en peso, siendo esta cantidad reproducible. El Rh se incorpora a los monolitos en una etapa posterior, empleando una disolución acuosa del precursor de Rh de concentración adecuada para conseguir introducir la cantidad de metal noble deseada en cada caso. Finalmente, los monolitos se calcinan de nuevo en aire, calentando en primera instancia a  $10^\circ C/min$  hasta  $230^\circ C$  y a continuación a  $1^\circ C/min$  hasta  $500^\circ C$ .

La muestra  $0,2\%Rh/CePr/M$  (*flash*) se ha preparado siguiendo un procedimiento similar al descrito pero modificando los tratamientos térmicos. En este caso los tratamientos no se han realizado aumentando progresivamente la temperatura, sino que la muestra se introduce en el horno previamente precalentado con el fin de que la evaporación del agua que impregna el monolito sea rápida. Tras impregnar el monolito con una disolución de los precursores de Ce y Pr, el monolito impregnado se introduce en el horno precalentado a  $250^\circ C$ , manteniéndolo a esta temperatura durante 60 min. A continuación, la temperatura se aumenta desde 250 hasta  $600^\circ C$  a razón de  $10^\circ C/min$ , manteniendo la máxima temperatura durante 90 min. Posteriormente se lleva a cabo la impregnación del precursor de Rh. Finalmente, el monolito impregnado se introduce en el horno precalentado a  $250^\circ C$  y, a continuación, se aumenta la temperatura a  $1^\circ C/min$  hasta  $500^\circ C$ . A este procedimiento de calcinación se le ha denominado "flash".

**Tabla 1.** Nomenclatura de las muestras preparadas en este estudio y breve descripción de algunas de las propiedades y condiciones de preparación.

Nomenclatura	Rh (%) <sup>a</sup>	Fase activa y conformación	Calcinación/es a 500°C con...
0%Rh/CePr/M	0	Fase activa Ce <sub>0,9</sub> Pr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> soportada en monolito	calentamiento en rampa
0,001%Rh/CePr/M	0,001	Fase activa Rh/Ce <sub>0,9</sub> Pr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> soportada en monolito	calentamientos en rampa
0,1%Rh/CePr/M	0,1	Fase activa Rh/Ce <sub>0,9</sub> Pr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> soportada en monolito	calentamientos en rampa
0,2%Rh/CePr/M	0,2	Fase activa Rh/Ce <sub>0,9</sub> Pr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> soportada en monolito	calentamientos en rampa
0,6%Rh/CePr/M	0,6	Fase activa Rh/Ce <sub>0,9</sub> Pr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> soportada en monolito	calentamientos en rampa
0,9%Rh/CePr/M	0,9	Fase activa Rh/Ce <sub>0,9</sub> Pr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> soportadas en monolito	calentamientos en rampa
Rh/CePr (flash)	1,0b	Fase activa Rh/Ce <sub>0,9</sub> Pr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> no soportada (en polvo)	calentamientos "flash"
0,2%Rh/CePr/M (flash)	0,2	Fases activa Rh/Ce <sub>0,9</sub> Pr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub> soportada en monolito	calentamientos "flash"

<sup>a</sup> Los porcentajes de Rh están expresados en base total de muestra.

<sup>b</sup> En esta muestra en polvo, la proporción de Rh respecto a la de óxido mixto Ce<sub>0,9</sub>Pr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> es equivalente a la que hay en las muestras soportadas en monolitos 0,2%Rh/CePr/M (flash) y 0,2%Rh/CePr/M.

Por último, se ha preparado una muestra denominada *Rh/CePr (flash)* consistente en una fase activa equivalente a la de la muestra *0,2%Rh/CePr/M (flash)*, pero en este caso la fase activa no está soportada en un monolito sino que se encuentra pura en forma de polvo. En primer lugar se preparó el óxido mixto Ce<sub>0,9</sub>Pr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> en polvo y a continuación se introdujo el Rh mediante impregnación. La cantidad de Rh introducida en la muestra *Rh/CePr (flash)* mantiene la misma proporción respecto al óxido mixto que hay en la muestra *0,2%Rh/CePr/M (flash)*, y las etapas de calcinación se han realizado siguiendo el procedimiento denominado "flash".

### 3.2. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización empleadas han sido microscopía SEM-EDS-mapeo químico, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, ICP-OES, adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C, Reducción a Temperatura Programada con H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>) y microscopía TEM-EDS. Hay que mencionar que los catalizadores soportados en monolitos fueron molidos para llevar a cabo la caracterización mediante todas estas técnicas, excepto para la microscopía SEM-EDS-mapeo químico.

La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de los catalizadores soportados se realizó en un microscopio HITACHI S-3000N. El equipo consta de un detector de electrones secundarios tipo centelleador-fotomultiplicador con resolución de 3,5 nm, un detector de electrones retrodispersados tipo semiconductor con resolución de 5 nm y un detector de rayos X tipo XFlash 3001 de Bruker para microanálisis (EDS) y mapeo químico, capaz de detectar elementos de número atómico comprendido entre los del C y el U.

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores fueron registrados en un difractómetro de polvo 2002 Seifert modelo JSO-DEBYEFLEX 2002, que está provisto de un cátodo de cobre y un filtro de níquel ( $\lambda = 0,15418$  nm). Los difractogramas de rayos X se registraron con una velocidad de barrido de 0,02° y un tiempo de medida de 3 segundos en cada ángulo.

El equipo empleado para obtener los espectros Raman de los catalizadores ha sido un espectrómetro Raman dispersivo (modelo Bruker RFS/100) con microscopio acoplado, que dispone de una fuente de excitación láser en el infrarrojo cercano (1064 nm, Nd-YAG) y un detector de Ge refrigerado por nitrógeno líquido. Las muestras se analizaron de modo que el haz incidente y la dirección de medida de la radiación dispersada formaban un ángulo de 180°, realizándose 64 escaneados para cada espectro y empleando una potencia de láser de 85 mW.

La superficie específica de las muestras fue determinada aplicando la ecuación BET a los datos de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C obtenidas utilizando un método volumétrico estándar. Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> se realizaron en un equipo Autosorb-6B de Quantachrome tras desgasificar las muestras a 150°C durante 4 horas.

Los experimentos de reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>) se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2705, que consiste en un reactor tubular de cuarzo en forma de U (5 mm de diámetro interno) acoplado a un detector de conductividad térmica (DCT). Los experimentos se realizaron empleando 60 mg de muestra y una corriente de gas de 5% vol. de hidrógeno (H<sub>2</sub>) en Ar. Se empleó una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Para cuantificar la cantidad de H<sub>2</sub>

consumida en los experimentos se utilizó un patrón de CuO suministrado por el fabricante del equipo.

Los catalizadores fueron finalmente analizados en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) de marca JEOL, modelo JEM-2010. El microscopio está equipado con una cámara de adquisición de imágenes ORIUS SC600 de la marca GATAN que está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes. Asimismo dispone de una sonda de análisis EDS de la marca OXFORD Instruments (modelo INCA Energy TEM100).

### 3.3. Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos de descomposición de  $N_2O$  se han llevado a cabo en un reactor horizontal de cuarzo ubicado en un horno para el control de la temperatura. El dispositivo experimental cuenta con un sistema de mezclado de gases, que permite preparar la mezcla de reacción requerida a partir de varias entradas de gases independientemente reguladas por controladores de flujo másico. La corriente de gases es analizada continuamente mediante un cromatógrafo HP6890, equipado con un detector de conductividad térmica y un sistema de dos columnas (Porapak Q para  $N_2O$ , y Tamiz Molecular 13X para  $N_2$  y  $O_2$ ) y un analizador de quimiluminiscencia SIGNAL 400VM para NO y  $NO_2$ .

Los ensayos se realizaron a presión atmosférica con un caudal total de gas de 500 ml/min ( $GHSV = 27000 h^{-1}$ ) compuesto por 1000 ppm  $N_2O/He$  o 1000 ppm  $N_2O / 1000 ppm NO / 5\% O_2 / 0,6\%H_2O / He$ . Esta última composición compleja simula una corriente de gases típica de una planta de producción de ácido nítrico.

El protocolo experimental consistió en estabilizar la temperatura a  $200^\circ C$  y prolongar la reacción hasta alcanzar el estado estacionario; a continuación, se aumenta la temperatura en intervalos de  $25^\circ C$  y se mantiene a cada temperatura hasta alcanzar el estado estacionario. Las medidas de descomposición de  $N_2O$  presentadas en este informe son las correspondientes al estado estacionario.

### 3.4. Cronograma de actividades

En el cronograma de la Figura 2 se temporalizan las distintas actividades realizadas durante la ejecución del proyecto.

Tarea	Enero	Febre.	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agos.	Septi.	Octu.	Novi.	Dici.
Soportar y optimizar las fases activas del catalizador.												
Caracterizar los catalizadores soportados.												
Realizar ensayos de descomposición de $N_2O$												
Preparación informe final y artículo.												

Figura 2. Cronograma de actividades del proyecto (año 2010).

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Caracterización mediante microscopía SEM-EDS-mapeo químico

La microscopía de tipo SEM permite obtener información sobre cómo han quedado ancladas las fases activas  $Rh/Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$  sobre el sustrato de cordierita. En este estudio se ha empleado un microscopio SEM que, además de tomar fotografías, permite realizar análisis químicos puntuales de las imágenes (EDS) e identificar los elementos presentes en una determinada imagen (mapeo químico).

En la Figura 3 se muestran dos fotografías tomadas mediante microscopía SEM de los monolitos preparados mediante calcinación en rampa (Figura 3a) y calcinación flash (Figura 3b) a los que se les ha incorporado la fase activa  $0,2\%Rh/Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$  (muestras denominadas  $0,2\%Rh/CePr/M$  y  $0,2\%Rh/CePr/M$  (flash), respectivamente). En ambas figuras se observa que la fase activa, de color blanco, recubre las paredes de los monolitos, de color oscuro.

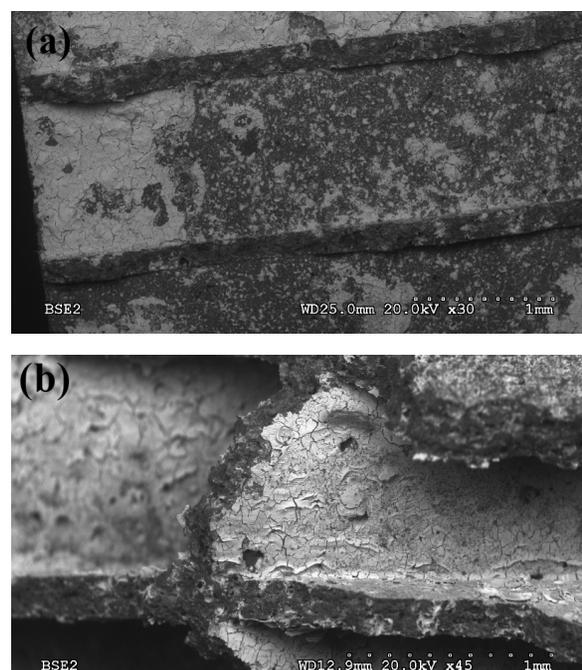


Figura 3. Fotografías tomadas mediante microscopía SEM de monolitos recubiertos con la fase activa  $0,2\%Rh/Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ . (a) Calcinación en rampa; (b) calcinación flash.

Tal y como se deduce de las fotografías SEM, el procedimiento de calcinación "flash" (Figura 3b) permite obtener un recubrimiento de las paredes del monolito con la fase activa mucho más homogéneo que la calcinación en rampa (Figura 3a). Esto se atribuye a que durante la calcinación en rampa la disolución de las sales precursoras que impregna el monolito puede moverse a lo largo de los canales debido a los gradientes de temperatura que se generan, mientras que durante la calcinación "flash" se minimiza este efecto. Esta distribución no homogénea de las fases activas ha sido observada por otros investigadores en monolitos impregnados con diferentes compuestos, como por ejemplo sales de níquel [6].

Para estudiar con más detalle el efecto de las condiciones de calcinación en la homogeneidad del recubrimiento obtenido se ha analizado la composición química de la superficie de los monolitos denominados 0,2%Rh/CePr/M y 0,2%Rh/CePr/M (flash). Para ello se ha empleado la sonda EDS acoplada al microscopio SEM. En la Figura 4 se ha representado la concentración de cerio, seleccionado como elemento representativo del recubrimiento, en función del canal analizado. Se han realizado medidas de la composición en diferentes canales del monolito y en diferentes posiciones (distancias respecto a la entrada del canal) dentro de cada canal, siguiendo el esquema incluido en la Figura 4.

Los datos de la Figura 4 evidencian que la distribución del cerio es más homogénea al emplear calcinación "flash" (Figura 4b) respecto a la calcinación en rampa (Figura 4a). En ambas muestras, los canales que ocupan posiciones centrales en los monolitos (canales 3 y 5) tienen una cantidad de cerio similar a lo largo de todo el canal, es decir, no se observan diferencias significativas en la concentración en función de la posición analizada. Los canales exteriores de los monolitos (canal 1) presentan una mayor acumulación de fase activa que los canales que ocupan posiciones centrales (canales 3 y 5), y la concentración de cerio en los canales exteriores fluctúa en función de la posición analizada. Estas fluctuaciones son mucho más acusadas en el monolito preparado mediante calcinación en rampa (Figura 4b) que en el preparado mediante calcinación "flash" (Figura 4a).

Por último, también se ha empleado una sonda de mapeo químico acoplada al microscopio SEM para estudiar la distribución de los diferentes elementos químicos del recubrimiento una vez incorporados al monolito. En la Figura 5 se muestra uno de los análisis realizados, en los que se ha seleccionado el silicio (en azul) como elemento representativo de la cordierita, el cerio (en verde) como elemento representativo del óxido mixto  $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ , y el Rh (en rojo). En la Figura 5 se observa la fase activa en la

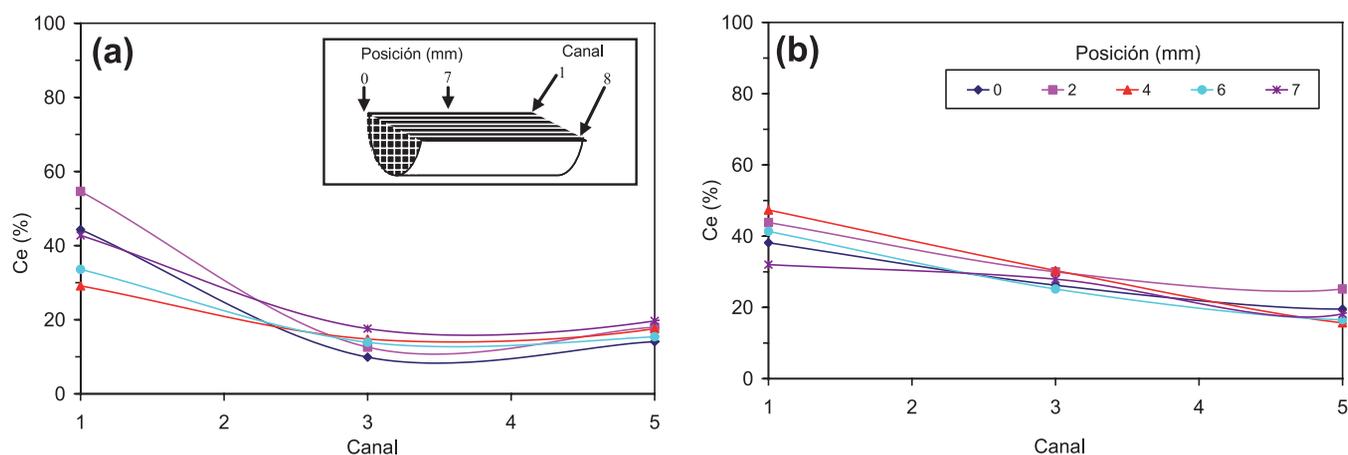


Figura 4. Análisis EDS de la distribución de cerio en los monolitos (fase activa  $0,2\%Rh/Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ ). (a) Calcinación en rampa; (b) Calcinación flash.

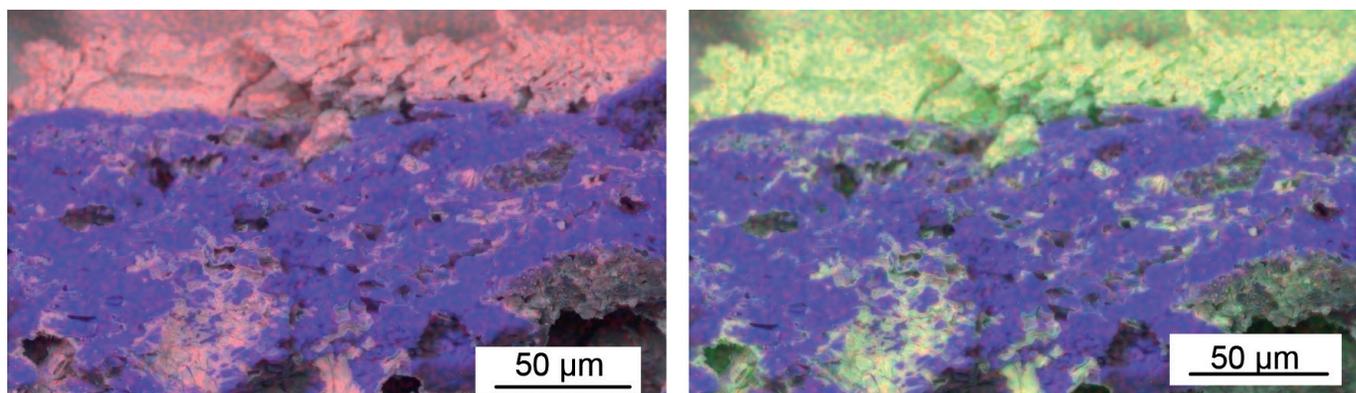


Figura 5. Mapeo químico de la muestra 0,2%Rh/CePr/M (flash); Rh (rojo), Si (azul), Ce (verde).

parte superior de las fotografías (zona roja (izquierda) y verde (derecha)) formando una capa de varias micras sobre el sustrato de cordierita (zona azul). Este análisis pone en evidencia que el rodio se ancla selectivamente al óxido mixto  $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ . En estudios previos de descomposición de óxido nitroso llevados a cabo con catalizadores en polvo [7,8] se observó que la actividad catalítica del rodio depende en gran medida del efecto promotor del óxido mixto de Ce-Pr, por lo que es importante asegurar que en los catalizadores soportados en monolitos existe un buen contacto entre el rodio y el óxido mixto  $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ .

#### 4.2. Caracterización mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman

Las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia Raman aportan información complementaria sobre la estructura del óxido mixto  $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ . La técnica de difracción es sensible a la posición de los cationes en la red cristalina del óxido mixto, mientras que la espectroscopia Raman es sensible a la vibración de los aniones óxido en dicha red.

En la Figura 6 se incluyen los difractogramas de rayos X del monolito original de cordierita (sin fases activas), de las fases activas en polvo sin soportar (Rh/CePr (flash)), y de los monolitos recubiertos con las fases activas 0,2Rh/Ce<sub>0,9</sub>Pr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> introducidas empleando calcinación en rampa y "flash" (muestras 0,2%Rh/CePr/M y 0,2%Rh/CePr/M (flash), respectivamente).

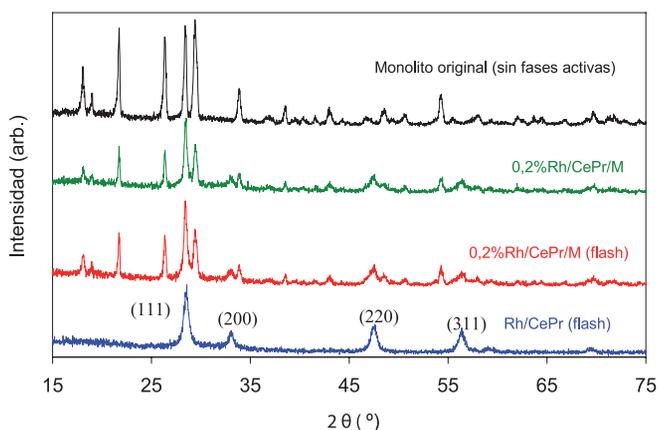


Figura 6. Difractogramas de rayos X de muestras seleccionadas.

Las fases activas en polvo (muestra Rh/CePr (flash)) presentan un patrón de difracción característico de la estructura tipo fluorita del óxido de cerio, con los picos de difracción asignados a los planos (111), (200), (220) y (311) [9]. No se observan picos asignables a fases segregadas de praseodimio.

Los monolitos que contienen fases activas (muestras 0,2%Rh/CePr/M y 0,2%Rh/CePr/M (flash)) también presentan los picos característicos de la estructura tipo fluorita de la ceria, confirmando la incorporación al monolito del óxido de cerio. Estos picos característicos de la ceria aparecen en los difractogramas de los catalizadores soportados

junto a los picos característicos de la cordierita. La superposición de muchos de estos picos dificulta un análisis detallado de la estructura de las fases activas soportadas.

En la Figura 7 se incluyen los espectros Raman de estas mismas muestras, observándose el pico característico del óxido de cerio en torno a  $465\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al modo  $F_{2g}$  de la estructura fluorita, en todas las muestras analizadas excepto en el monolito original. El hecho de que la posición del pico  $F_{2g}$  sea exactamente la misma tanto en la muestra en polvo (Rh/CePr (flash)) como en las soportadas (0,2%Rh/CePr/M y 0,2%Rh/CePr/M flash) sugiere que el óxido mixto de Ce-Pr formado en los monolitos es muy similar al formado cuando las fases activas se preparan en polvo, lo que puede ser relevante de cara a la actividad catalítica.

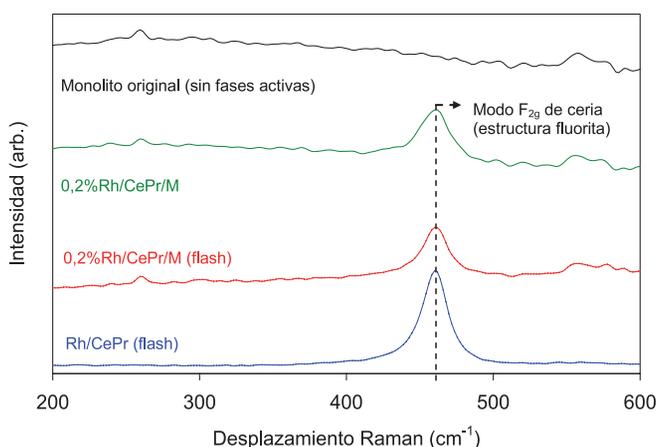


Figura 7. Espectros Raman de muestras seleccionadas.

#### 4.3. Caracterización mediante adsorción de $N_2$ a $-196^\circ\text{C}$

Un aspecto relevante de las reacciones químicas catalizadas por sólidos en las que participan gases es el área superficial del sólido que actúa como catalizador, ya que los procesos químicos catalíticos van a ocurrir en dicha superficie. El área superficial de los catalizadores se ha determinado mediante adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ , y a partir de las isotermas de adsorción se ha determinado el área superficial BET. Los valores obtenidos se incluyen en la Tabla 2.

Tabla 2. Área superficial BET de las muestras.

Muestra	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Monolito original (sin fases activas)	1
Rh/CePr (flash) (muestra en polvo)	57
0%Rh/CePr/M	8
0,001%Rh/CePr/M	7
0,1%Rh/CePr/M	6
0,2%Rh/CePr/M	4
0,6%Rh/CePr/M	8
0,9%Rh/CePr/M	6
0,2%Rh/CePr/M (flash)	6

Los monolitos de cordierita originales tienen un área superficial prácticamente nula ( $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ), y dicha área aumenta hasta  $4\text{-}8 \text{ m}^2/\text{g}$  al incorporar las fases activas. Los valores obtenidos con los catalizadores soportados son los esperados teniendo en cuenta el área de la fase activa en polvo ( $57 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y la cantidad de óxido mixto Ce-Pr introducido en el soporte ( $12,5 \pm 0,5 \%$  en peso). Se puede considerar que no hay diferencias significativas entre las áreas superficiales de los catalizadores soportados, ya que las diferencias entre unos valores y otros ( $4\text{-}8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) son del mismo orden de magnitud que el error experimental de la técnica. Se puede concluir, por lo tanto, que la cantidad de Rh introducida en el catalizador no afecta significativamente a su área superficial, que depende exclusivamente del óxido mixto Ce-Pr.

#### 4.4. Caracterización mediante Reducción a Temperatura Programada con H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>)

En estudios previos realizados con catalizadores en polvo [7,8], de composición similar a la de las fases activas utilizadas en este estudio, se concluyó que la reducibilidad del catalizador juega un papel importante en la descomposición del óxido nitroso. Esta reducibilidad puede estudiarse mediante experimentos de reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub>. Al reducir estos catalizadores con H<sub>2</sub>, las especies que pueden reducirse son los cationes Rh<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup> y Pr<sup>4+</sup>. En concreto, se ha observado que en catalizadores compuestos de metales nobles soportados sobre óxidos de cerio puro o dopado, la descomposición de N<sub>2</sub>O está relacionada con el pico de reducción que aparece a más baja temperatura [7,8]. Este pico se ha atribuido a la reducción del metal noble y/o a la reducción de los cationes Ce<sup>4+</sup> (y Pr<sup>4+</sup>) que se encuentran en la superficie de las partículas de ceria interaccionando intensamente con las partículas de metal noble [7,8,10].

En la Figura 8 se muestran los perfiles de reducción con H<sub>2</sub> obtenidos entre 50 y 200°C, zona donde aparece el pico de reducción de menor temperatura. Se han comparado los catalizadores soportados 0,2Rh/CePr/M y 0,2Rh/CePr/M (flash), preparados mediante calcinación en rampa y "flash" respectivamente.

En el caso de la muestra preparada mediante calcinación "flash" (0,2Rh%/CePr/M (flash)) el pico es bastante simétrico, indicando que la reducción de los distintos cationes (Rh<sup>3+</sup> y/o Ce<sup>4+</sup> y/o Pr<sup>4+</sup>) ocurre de forma simultánea. Esto sugiere una gran homogeneidad en la naturaleza de las especies reducidas y una gran interacción entre el rodio y el óxido mixto Ce-Pr. Por el contrario, en el caso del catalizador soportado preparado mediante calcinación en rampa (0,2%Rh/CePr/M), el pico de reducción es asimétrico, con un hombro acusado a baja temperatura. Esto pone en evidencia la reducción sucesiva de los distintos cationes. Es razonable pensar que en primer lugar se reduzcan los cationes Rh<sup>3+</sup> y a continuación los cationes Pr<sup>4+</sup> y Ce<sup>4+</sup> superficiales que se encuentran más en contacto con el metal noble. Esta reducción consecutiva sugiere una peor interacción entre el rodio y el óxido mixto Ce-Pr

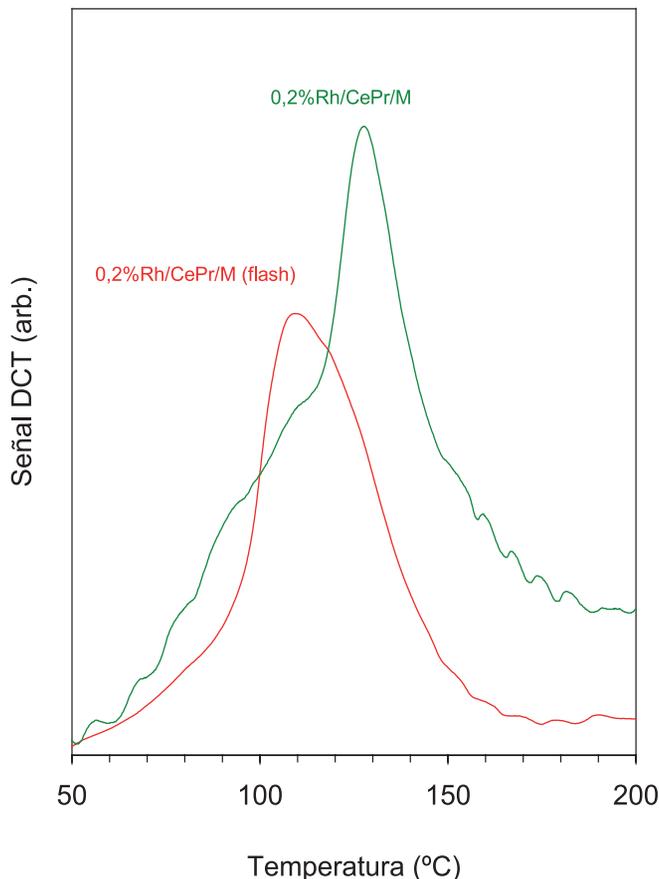


Figura 8. Perfiles de reducción obtenidos en experimentos RTP-H<sub>2</sub>.

al emplear la calcinación en rampa respecto a la calcinación "flash".

#### 4.5. Caracterización mediante microscopía TEM-EDS

Con el fin de analizar con mayor detalle cómo afecta el tipo de calcinación a la interacción entre las partículas de rodio y las del óxido mixto Ce-Pr, se han analizado mediante microscopía TEM los catalizadores soportados 0,2%Rh/CePr/M y 0,2%Rh/CePr/M (flash), preparados mediante calcinación en rampa y "flash" respectivamente. En la Figura 9 se muestra, a modo de ejemplo, una fotografía de cada uno de los catalizadores.

En el catalizador preparado mediante calcinación en rampa (Figura 9a) se observan claramente partículas de rodio de unos 2 nm (círculos rojos) soportadas sobre el óxido mixto Ce-Pr, el cual presenta una estructura cristalina bien definida y claramente apreciable en algunas zonas. Por el contrario, en el catalizador preparado mediante calcinación "flash" (Figura 9b) no se observan con tanta claridad partículas de rodio, lo que sugiere que estas tienen un tamaño mucho más pequeño. Para confirmar que la ausencia de partículas de rodio se debe realmente a su pequeño tamaño (no se observan pero están) y no a que su distribución es heterogénea (en la foto analizada no hay partículas porque están todas en otra zona), se han realizado análisis químicos mediante la sonda EDS acoplada al microscopio TEM de toda el área mostrada en las

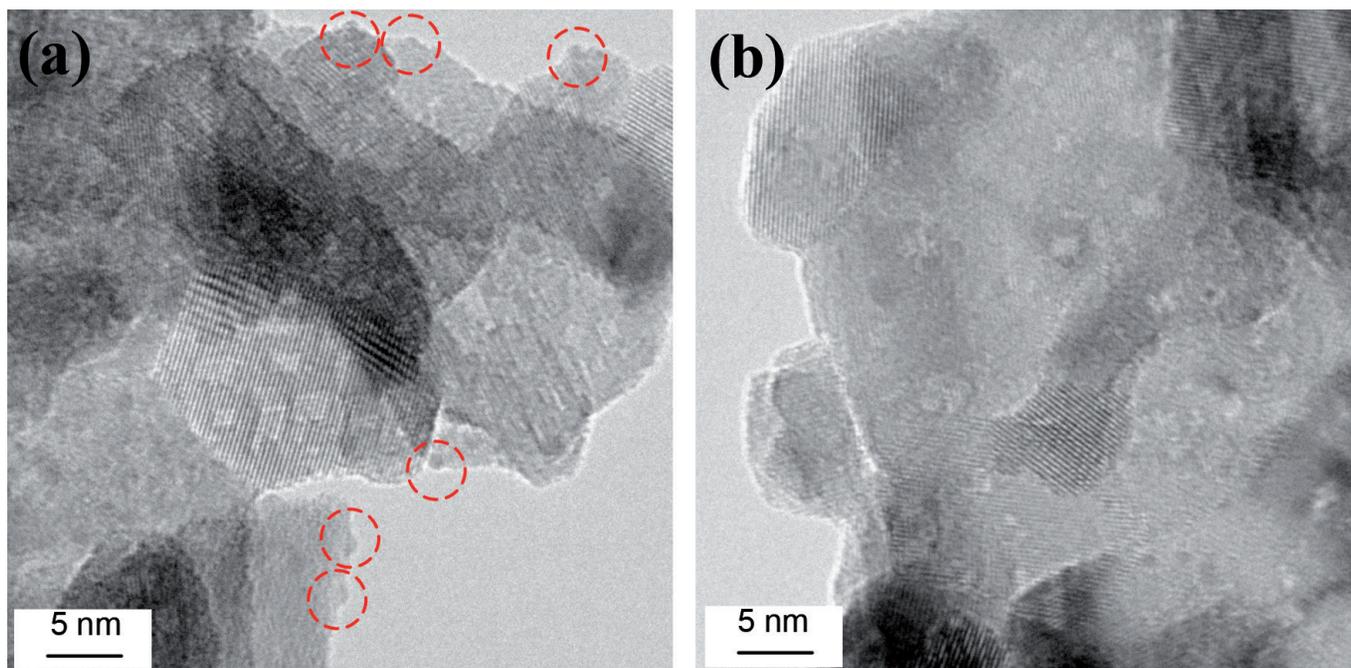


Figura 9. Fotografías TEM de los catalizadores (a) 0,2%Rh/CePr/M y (b) 0,2%Rh/CePr/M (flash). (Los círculos rojos muestran partículas de rodio).

Figuras 9a y 9b. Los resultados de dichos análisis se han incluido en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis químico EDS de las fotografías mostradas en la Figura 9a (catalizador 0,2%Rh/CePr/M) y Figura 9b (catalizador 0,2%Rh/CePr/M (flash)).

Muestra	Rh (%)	Ce (%)	Pr (%)	O (%)
0,2%Rh/CePr/M	2,1	71,5	7,1	19,3
0,2%Rh/CePr/M (flash)	1,7	72,4	8,9	17,0

Los porcentajes están expresados en peso.

En ambos catalizadores se confirma la presencia de rodio en proporciones similares (1,7 y 2,1 % en peso), lo que confirma la presencia de rodio en la Figura 9b aunque las partículas no se distinguen con claridad.

Este menor tamaño de las partículas de rodio en el catalizador preparado mediante calcinación “flash” explica su mejor reducibilidad, observada en los experimentos de reducción a temperatura programada con  $H_2$  (Figura 8).

#### 4.6. Ensayos catalíticos

Con el fin de analizar cómo afectan las distintas variables de preparación estudiadas a la actividad de los catalizadores se ha seleccionado en primera instancia una atmósfera de reacción sencilla (1000 ppm  $N_2O/He$ ) para llevar a cabo los ensayos catalíticos.

En la Figura 10 se muestran resultados obtenidos con la serie de catalizadores  $x\%Rh/CePr/M$ , donde  $0 \leq x \leq 0,9$ , es decir, con los catalizadores soportados preparados mediante calcinación en rampa, los cuales sólo se diferen-

cian en la cantidad de rodio que contienen. En la Figura 10 se muestra el porcentaje de  $N_2O$  descompuesto a diferentes temperaturas en función de la cantidad de rodio en el catalizador.

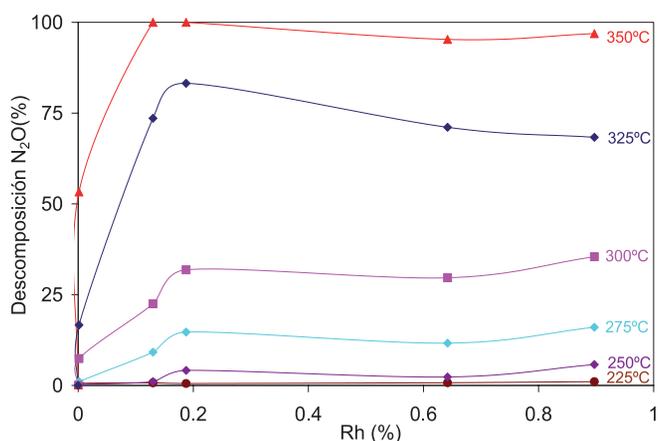
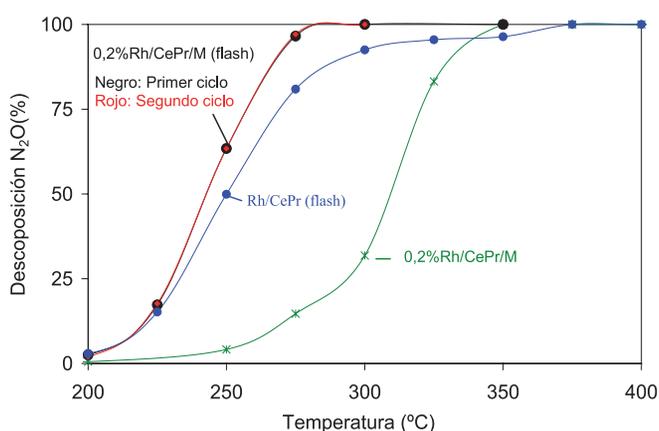


Figura 10. Ensayos catalíticos de descomposición de  $N_2O$  (1000ppm  $N_2O/He$ ) con catalizadores con diferentes cantidades de rodio (Serie  $x\%Rh/CePr/M$  donde  $0 \leq x \leq 0,9$ ).

En concordancia con estudios previos realizados con fases activas en polvo [7,8], el catalizador soportado que no contiene rodio (0%CePr/M) no tiene actividad catalítica en el intervalo de temperaturas estudiados, mientras que todos los catalizadores que contienen rodio sí son capaces de descomponer el  $N_2O$ , incluso el que tiene una proporción muy pequeña de metal noble (0,001%CePr/M). Tal y como es de esperar, la descomposición de  $N_2O$  aumenta con la temperatura, alcanzándose la descomposición completa a 350°C con algunos de los catalizadores.

Según estos resultados, el catalizador 0,2%CePr/M es el óptimo, ya que al aumentar la cantidad de Rh por encima del 0,2% en peso no se consigue aumentar la actividad y sí el precio del catalizador. Estos resultados indican que, por encima del 0,2%, la actividad específica del rodio disminuye.

Una vez seleccionada la cantidad de rodio óptima (0,2% en peso) se han realizado ensayos catalíticos con varios catalizadores que contienen dicha cantidad óptima de rodio. En la Figura 11 se presentan los resultados de estos ensayos catalíticos realizados con la muestra en polvo (Rh/CePr (flash)) y con los catalizadores soportados preparados mediante calcinación en rampa y "flash" (0,2%Rh/CePr/M y 0,2%Rh/CePr (flash), respectivamente).



**Figura 11.** Ensayos catalíticos de descomposición de  $N_2O$  (1000ppm $N_2O$ /He) con catalizadores con cantidades similares de rodio (Rh/CePr (flash) = catalizador en polvo; 0,2%Rh/CePr/M y 0,2%Rh/CePr/M (flash) = catalizadores soportados preparados mediante calcinación en rampa y "flash", respectivamente).

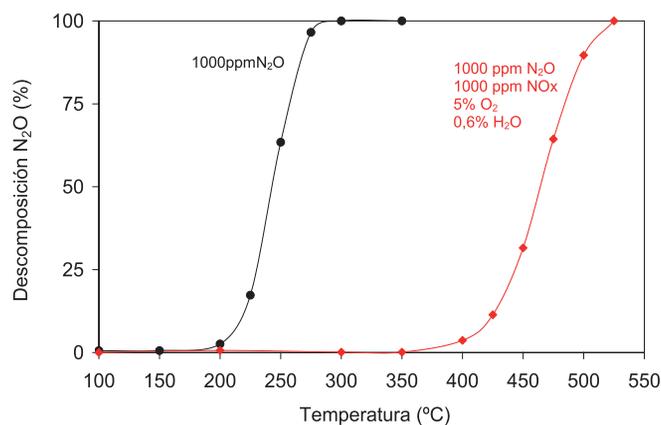
El catalizador preparado mediante calcinación en rampa es mucho menos activo que los preparados mediante calcinación "flash", habiendo una diferencia en la temperatura de descomposición de  $N_2O$  de unos 50°C. Esto puede atribuirse a la mejor interacción conseguida entre las partículas de rodio y el óxido mixto Ce-Pr al realizar la calcinación "flash" (ver secciones 4.4 y 4.5).

Al comparar la descomposición de  $N_2O$  obtenida con los dos catalizadores preparados mediante calcinación "flash" se observa que, a partir de niveles de conversión del 15% aproximadamente, el catalizador soportado (0,2%Rh/CePr/M (flash)) alcanza conversiones superiores a las que se alcanzan con las mismas fases activas en polvo (Rh/CePr (flash)). Esto sugiere que las fases activas en polvo están operando en condiciones de control difusional de la velocidad de reacción, y que al soportar las fases activas en el monolito se mejora dicha difusión. Esto supone un beneficio de cara a la aplicación práctica de los catalizadores soportados en monolitos con estructura celular respecto al empleo de otros soportes con otras conformaciones.

Con el fin de analizar la estabilidad de los catalizadores se han llevado a cabo dos ciclos consecutivos de

ensayos catalíticos con la muestra 0,2%Rh/CePr/M (flash). Tal y como se deduce de la Figura 11, se alcanzan las mismas conversiones de  $N_2O$  en ambos ciclos, poniendo en evidencia que los ciclos de calentamiento y enfriamiento no modifican las prestaciones del catalizador.

El mejor catalizador entre todos los preparados (0,2%Rh/CePr/M (flash)) ha sido seleccionado para estudiar la descomposición de  $N_2O$  en una mezcla de gases compleja que simula la de una planta de producción de ácido nítrico, incluyendo, además de  $N_2O$ , también óxido nítrico (NO), oxígeno ( $O_2$ ) y vapor de agua ( $H_2O$ ). Los resultados catalíticos obtenidos se han representado en la Figura 12.



**Figura 12.** Efecto de la atmósfera de gas reactiva en la actividad catalítica para la descomposición de  $N_2O$  del catalizador 0,2%Rh/CePr/M (flash).

La presencia de especies inhibitoras en la mezcla gaseosa, como  $NO_x$ ,  $O_2$  y  $H_2O$ , desplaza la descomposición de  $N_2O$  a mayores temperaturas respecto a la descomposición en ausencia de dichas especies. En la mezcla compleja seleccionada, la descomposición de  $N_2O$  comienza a partir de 350°C, y la descomposición completa se produce a 525°C. Este intervalo de temperaturas es adecuado para que el catalizador pueda operar en una planta de producción de ácido nítrico sin necesidad de un aporte energético adicional, ya que los gases a tratar ya se encuentran a la temperatura de trabajo del catalizador. Según estos resultados, este catalizador soportado es un candidato prometedor para llevar a cabo la purificación de los gases emitidos en una planta de producción de ácido nítrico, habiéndose alcanzado con éxito el objetivo principal del proyecto.

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio permiten concluir que:

- Se han introducido de modo satisfactorio fases activas de composición  $Rh/Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$  en monolitos de cordierita. Las evidencias experimentales que apoyan esta afirmación son:

- La caracterización mediante difracción de rayos x y espectroscopía Raman de los catalizadores soportados confirma la formación de un óxido con estructura tipo fluorita, característica de la ceria, sin apreciarse evidencias de fases segregadas de praseodimio. La naturaleza del óxido mixto Ce-Pr presente en la fase activa en polvo y en los catalizadores soportados parece similar.
- Los monolitos de cordierita originales tienen un área superficial prácticamente nula ( $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ), y dicha área aumenta al incorporar las fases activas hasta los valores esperados ( $4\text{-}8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) teniendo en cuenta el área de la fase activa en polvo ( $57 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y la cantidad de óxido mixto Ce-Pr introducido en el soporte ( $12,5 \pm 0,5 \%$  en peso). No hay diferencias significativas entre las áreas superficiales de los distintos catalizadores soportados que se han preparado.
- El rodio se ancla selectivamente al óxido mixto  $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ .
- La cantidad óptima de rodio de cara a maximizar la actividad catalítica es del  $0,2\%$  en peso, y aumentar la cantidad de Rh por encima de este umbral no tiene un efecto beneficioso en la actividad.
- El procedimiento de calcinación “flash” permite obtener un recubrimiento de las paredes del monolito con la fase activa mucho más homogéneo que la calcinación en rampa.
- El procedimiento de calcinación afecta en gran medida a las propiedades del catalizador. Con la calcinación “flash” se consigue un menor tamaño de partícula de Rh y una mayor sinergia de cara a la reducción entre el metal noble y el óxido mixto Ce-Pr que con la calcinación en rampa. Esto mejora la actividad catalítica de los catalizadores preparados mediante calcinación “flash” respecto a los calcinados en rampa.
- Los catalizadores soportados tienen una capacidad de descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$  algo superior a las fases activas homólogas en polvo, posiblemente debido a que facilitan la difusión de las especies gaseosas involucradas en la reacción.
- El catalizador denominado  $0,2\%\text{Rh}/\text{CePr}/\text{M}$  (flash) ha demostrado ser capaz de descomponer  $\text{N}_2\text{O}$  en condiciones de reacción que simulan una corriente de gases de una planta de producción de ácido nítrico, habiéndose alcanzado con éxito el objetivo principal del proyecto.

## 6. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a los siguientes organismos la financiación de este estudio:

- FUNDACIÓN MAPFRE: Programa de ayudas a la investigación 2009.
- Ministerio de Ciencia e Innovación: Proyecto MAT2006-12635.

- Generalitat Valenciana: Proyecto PROMETEO/2009/047.
- Comunidad europea (fondos FEDER).

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kapteijn, F.; Rodriguez Mirasol, J.; Moulijn, J.A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 1996; 9:25-64.
- [2] Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Schöffel, K., Moulijn, J.A. Formation and control of  $\text{N}_2\text{O}$  in nitric acid production: Where do we stand today? *Applied Catalysis B: Environmental* 2003; 44:117-151.
- [3] H.S. Gandhi, G.W. Graham, R. McCabe. Automotive exhaust catalysis. *Journal of Catalysis* 2003; 216:433-442.
- [4] G. Garrigós-Pastor, S. Parres-Escaplez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea. Power-bench demonstration of the Pt-catalysed C3H6-SCR of NOx in a diesel exhaust. *Applied Catalysis A: General* 2009; 354:63-71.
- [5] Bueno López, A.; Illán Gómez, M.J.; Parres Escaplez, S.; Salinas Martínez de Lecea, C. Sistemas catalíticos de rodio y óxido de cerio modificado para la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . PATENTE ESPAÑOLA P200901897 (2009).
- [6] T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn. Preparation of monolithic catalysts. *Catalysis Reviews* 2001; 43:345-380.
- [7] A. Bueno-López, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea. Stabilization of active  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  species for catalytic decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  on La-, Pr-doped  $\text{CeO}_2$ . *Journal of Catalysis* 2006; 244:102-112.
- [8] S. Parres-Escaplez, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Bueno-López. On the importance of the catalyst redox properties in the  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition over alumina and ceria supported Rh, Pd and Pt. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010; 96:370-378.
- [9] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti. The preparation of high surface area  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  mixed oxides by a surfactant-assisted approach. *Catalysis Today* 1998; 43:79-88.
- [10] J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Improved Metal-Support Interaction in  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  Catalysts after Zinc Addition. *Journal of Catalysis* 2002; 210:127-136.

### Conflicto de intereses

Los autores hemos recibido ayuda económica de FUNDACIÓN MAPFRE para la realización de este proyecto. No hemos firmado ningún acuerdo por el que vayamos a recibir beneficios u honorarios por parte de alguna entidad comercial o de FUNDACIÓN MAPFRE.