



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**Impacto de la tecnología de nanotubos de TiO_2
sobre el proceso de reducción catalítica selectiva
de NO_x con amoníaco en vehículos equipados con
motor diésel**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

LÓPEZ CAMPOS VALERIA

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Luis Alberto Verduzco Mora
Universidad Nacional Autónoma de México

CO-ASESOR:

Dr. Isidro Mejía Centeno
Instituto Mexicano del Petróleo



Cd. Mx. 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A Dios, fuente de fortaleza y guía en cada paso de este camino, te agradezco por bendecirme y por demostrarme tu amor cada día de mi vida.

Queridos padres, Rafael Gerardo López Salcedo y Elvira Campos Suárez,

No existen palabras suficientes para expresar la profunda gratitud que siento hacia ustedes. Su amor, apoyo han sido los pilares que me han sostenido. Cada paso que he dado ha sido impulsado por su amor y confianza en mí. Los amo con todo mi corazón y esta tesis es un testimonio de su amor y dedicación hacia mí.

Queridos hermanos, ustedes han sido parte fundamental de ellos. Su apoyo incondicional y el amor que compartimos han sido un bálsamo que ha aliviado las dificultades. Agradezco a Dios por sus vidas. Los amo profundamente y agradezco por siempre ser mi fuente inagotable de inspiración.

Estimado Dr. Isidro Mejía Centeno,

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su invaluable mentoría a lo largo del desarrollo de este trabajo. Sus consejos sabios y su guía experta han sido cruciales para mi desarrollo académico. Su generosidad al compartir su conocimiento y experiencia ha sido una bendición que ha enriquecido enormemente mi comprensión del tema. Estoy profundamente agradecido por su dedicación y por brindarme la oportunidad de aprender bajo su tutela.

Estimado Dr. Luis Alberto Verduzco Mora,

Quiero extender mi gratitud por su destacado papel como profesor y apoyo constante durante mi carrera. Sus enseñanzas han sido un faro de sabiduría que me ha guiado en la búsqueda del conocimiento. Su compromiso con la educación y su pasión por la materia han sido una fuente de inspiración para mí. Aprecio profundamente su contribución a mi crecimiento académico y personal.

Apreciados sinodales,

Mi sincero agradecimiento por dedicar su tiempo y experiencia en la evaluación y mejora de mi trabajo. Valorizo enormemente su compromiso con la excelencia académica y agradezco por compartir sus perspectivas expertas.

A la Universidad Nacional Autónoma de México,

Me siento honrado y agradecido por haber tenido la oportunidad de formar parte de esta destacada comunidad académica. La UNAM ha sido mi hogar intelectual, donde he encontrado un entorno propicio para crecer, aprender y desafiarme a mí mismo. Mi profundo agradecimiento por brindarme los recursos y la educación de alta calidad que me han permitido alcanzar este logro.

A mis queridos amigos universitarios,

No puedo pasar por alto el apoyo, los momentos de risa, estudio y crecimiento juntos son tesoros invaluable en mi corazón. Agradezco por su amistad sincera, por ser mi red de apoyo y por contribuir a hacer este viaje académico mucho más significativo y memorable.

En gratitud y aprecio sincero,

Valeria López Campos

Contenido

Resumen

Síntesis grafica

Justificación

Revisión bibliográfica

Hipótesis

Objetivo

Resultados

Capítulo 1. Introducción

1.1	Emisión de NOx por vehículos	1
1.2	Química atmosférica de NOx	6
1.2.1	Formación de ozono	7
1.2.2	formación de partículas finas, ultrafinas y nanopartículas	12
1.3	Sistema de Reducción Catalítica Selectiva (RCS)	15
1.3.1	Tipos de catalizadores utilizados por el sistema RCS	18
1.3.2	Catalizadores nanoestructurados	19
1.4	Legislación ambiental mexicana sobre NOx y combustibles	20
1.4.1	Norma Oficial Mexicana NOM-044-SEMARNAT	20
1.4.2	Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016	27
1.4.3	Regulación internacional sobre emisión de NOx para vehículos diésel	29
1.5	Biodiésel y mezclas biodiésel-diésel	31
1.6	Tendencia de la concentración de NOx en la Ciudad de México zona centro	36

Capítulo 2. Antecedentes de experimentación

2.1 Síntesis de nanotubos de Titania	42
2.2 Equipos analizadores	44
2.3 Caracterización	50
2.3.1 Área específica	50
2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	52
2.3.3 Difracción de rayos X (XRD)	53
2.3.4 Acidez superficial	56

Capítulo 3. Experimentación y Resultados

3.1 Síntesis de nanotubos y nanopartículas	59
3.2 Sistema de reacción	59
3.3 Caracterización	60
3.3.1 Área específica	60
3.3.2 HRTEM	65
3.3.3 Difracción de rayos X (XRD)	67
3.3.4 Acidez superficial	72
3.4 Actividad catalítica	76
3.5 Energía de activación	82
3.6 Efecto de compensación	87
3.7 Mecanismo de reacción	90
3.8 Impacto de mezclas biodiésel-diésel sobre el sistema RCS.....	96

Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones

Resumen

La emisión de óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) que genera el parque vehicular es relevante debido a que representa un problema serio de contaminación ambiental. Los NO_x están asociados a la formación de contaminantes secundarios del aire como el ozono. Intervienen también en la compleja red de reacciones que se llevan a cabo en la química atmosférica para formar partículas finas, ultrafinas y nanopartículas de sulfato de amonio, bisulfato de amonio y nitrato de amonio. Estos contaminantes afectan considerablemente la calidad del aire y la salud de la población. En la Ciudad de México, cerca de 53% de emisiones de NO_x son generadas por vehículos con motor diésel. En este sentido, las autoridades ambientales han buscado alternativas primarias para reducir la contaminación, como el programa "Hoy no circula". Sin embargo, la población ha optado por adquirir un vehículo adicional, lo que ha generado un incremento gradual del parque vehicular. La consecuencia inmediata del comportamiento de la población contribuye a generar múltiples contingencias ambientales como las que se han presentado en años recientes.

Una alternativa tecnológica que se ha desarrollado para reducir la emisión de NO_x , en el caso de los vehículos a diésel, es el proceso de Reducción Catalítica Selectiva (SCR) de NO_x con NH_3 . La clave de esta tecnología es el desarrollo del catalizador que activa la reacción de reducción de NO_x con el agente reductor en presencia de oxígeno en exceso. Los catalizadores comerciales que contienen pentóxido de vanadio (V_2O_5) soportado sobre dióxido de titanio (TiO_2), han demostrado alta eficiencia (alrededor de 90%). Sin embargo, el uso de soportes nanoestructurados, como nanopartículas y nanotubos de TiO_2 , mejoran considerablemente el desempeño de los catalizadores para remover NO_x .

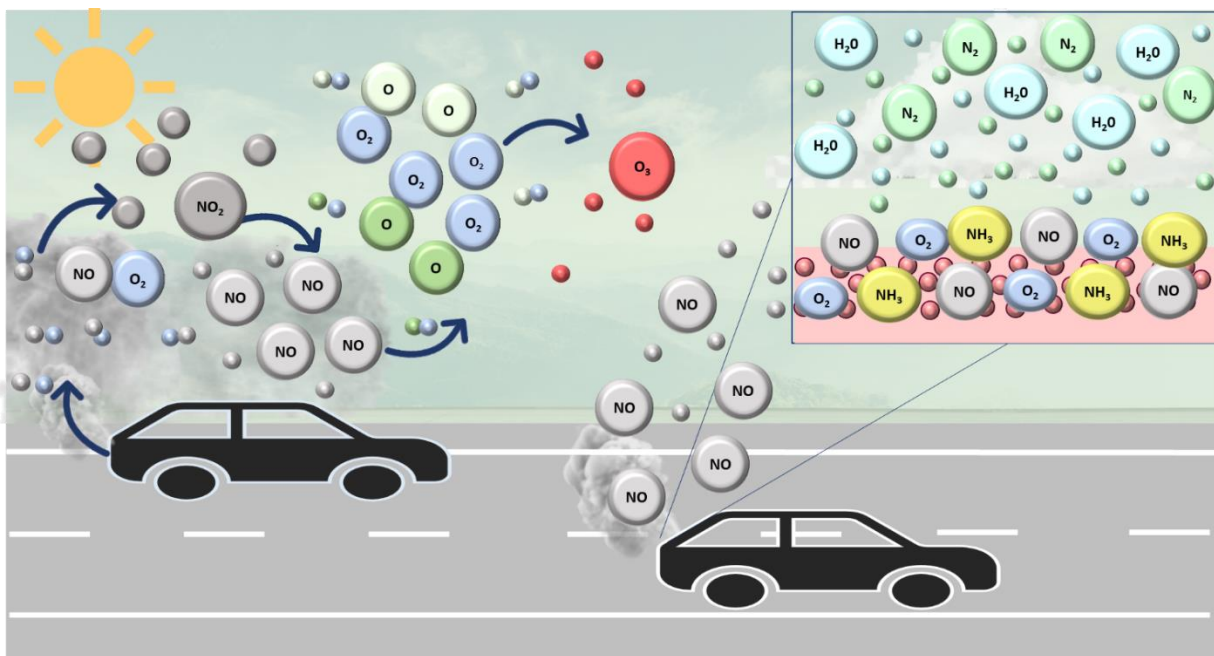
En esta Tesis, presentamos un análisis de los catalizadores nanoestructurados, que incluyen nanotubos y nanopartículas de TiO_2 , que se utilizan para remover NO_x . El análisis incluye el proceso de síntesis de catalizadores, actividad catalítica y caracterización de los materiales. Las técnicas utilizadas para caracterización incluyen área específica, microscopía electrónica para determinar la morfología de los nanotubos, difracción de rayos X (para determinar la estructura) y acidez superficial. El material catalítico activo utilizado para remover NO_x fue pentóxido de vanadio (V_2O_5) y trióxido de tungsteno (WO_3). Un analizador de quimiluminiscencia y un espectrómetro FTIR fueron utilizados para determinar la concentración de NO_x y amoníaco. La síntesis de nanotubos se llevó a cabo por el método hidrotérmico.

El análisis de actividad catalítica muestra que los catalizadores nanoestructurados que contienen V_2O_5 y WO_3 en relación 1:1 (peso/peso) soportado sobre nanotubos de TiO_2 alcanzan mayor conversión (96%) de NO_x a 400°C . Se encontró también una cierta correlación entre la conversión con el área específica, diámetro y volumen de poro, así como con la concentración de sitios ácidos (Brønsted y Lewis). Particularmente, se observó que la actividad catalítica mejora sobre catalizadores que muestran diámetro ($0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$) y volumen de poro grande ($319.34 \text{ }^\circ\text{A}$) y acidez tipo Brønsted, principalmente.

El uso del biodiesel no representa una alternativa real para reducir emisiones debido a que este tipo de combustible promueve la emisión de NO_x . Se concluye que el uso masivo de la tecnología de RCS en vehículos diésel contribuye a reducir la contaminación de NO_x de las grandes ciudades, así como los eventos de contingencia ambiental por exceso de formación

de ozono y partículas en la atmósfera. Los resultados son potencialmente útiles para implementar políticas públicas sobre reducción de contaminantes en la atmósfera.

Síntesis gráfica



Tecnología de nanotubos de TiO₂ sobre el proceso de reducción catalítica selectiva de NOx con amoníaco en vehículos equipados con motor diésel.

Justificación

El aumento constante del parque vehicular en la Ciudad de México y el uso indiscriminado de vehículos de motor de combustión interna, son factores importantes que impactan sobre los índices de contaminación, aunque las autoridades ambientales han buscado y propuesto diferentes alternativas para resolver esta problemática, la frecuencia de las contingencias ambientales, debido a la mala calidad del aire, no ha disminuido en los últimos años.

Las contingencias en la Ciudad de México se presentan cuando la concentración de ozono en la atmósfera rebasa los límites permitidos. Además, la alta concentración de partículas ha contribuido también con el deterioro ambiental. Estos contaminantes secundarios tienen como precursor principal los NO_x. La ruta de reacción para la formación de ozono involucra el proceso de fotocatalisis. Al contacto con la luz solar, los NO_x reaccionan químicamente, en presencia de hidrocarburos, para formar ozono. Sin embargo, el proceso fotocatalítico está limitado por la concentración de NO_x. En presencia de NH₃, el NO_x reacciona para formar NHO₃, el cual precipita en forma de lluvia ácida. Además, la presencia de NO_x, NH₃, NHO₃ y H₂SO₄ en la atmósfera, genera la formación de partículas finas, ultrafinas y nanopartículas de sulfato de amonio, bisulfato de amonio y nitrato de amonio. La alta concentración de ozono y partículas en el aire afecta de manera negativa la salud de la población y disminuye la actividad industrial. En este sentido, es importante analizar y buscar soluciones, así como alternativas tecnológicas para controlar y reducir las emisiones de NO_x. Éste, es un aspecto relevante de investigación que nos ha interesado analizar y estudiar, y que justifica la revisión técnica reportada en esta Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico.

Revisión bibliográfica.

El proceso de reducción catalítica selectiva (SCR) con NH_3 para convertir el NO en nitrógeno y agua es probablemente la mejor tecnología disponible a nivel industrial. Sin embargo, se han investigado también otros agentes reductores como propano, propeno, CO, alcoholes e hidrógeno [36]. La diferencia básica para la selección del agente reductor es el catalizador utilizado en el proceso. Cuando se utiliza amoníaco como agente reductor los catalizadores basados en $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ son los de mayor uso comercial, aunque en el caso de utilizar otro agente reductor los catalizadores basados en metales nobles, zeolitas y $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ son los de mayor uso. [36]

En general, para la RCS se han investigado y reportado diferentes catalizadores. El catalizador Mn/TiO_2 , por ejemplo, presenta alto rendimiento sobre la conversión de NO y alta selectividad (100%) a N_2 a baja temperatura (120°C). De hecho, se ha reportado que la actividad mejora con el aumento de carga de Mn [44]. Por otro lado, el catalizador basado en ceria ($\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$) alcanza la conversión de 98% de NO y presenta alta selectividad (100%) a N_2 . Sin embargo, la presencia de la ceria muestra un efecto negativo en presencia de SO_2 y H_2O [22]. Se han estudiado también otro tipo de catalizadores soportados sobre nanoestructuras, como el catalizador de vanadio soportado en nanotubos de carbono ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNT}$), este tipo de catalizadores muestran alta conversión de NO (92%) entre 100 y 250°C [32]. Los catalizadores de CeO_2 soportados sobre nanopartículas, (NP), nanotubos (NT) nanocables (NW), nanovarillas (NW) y nanofragmentos (FR) también han sido estudiados. En general, los resultados muestran que las estructuras CeO_2/NP , CeO_2/NT y CeO_2/FR son más activas respecto de aquellos catalizados que muestran estructuras

CeO₂/NW y CeO₂/NR [13]. Otro material catalítico activo que se ha investigado ha sido el cobre sobre nanotubos de titania (Cu/NT). Los resultados muestran que la morfología de los nanotubos presenta mayor actividad y selectividad respecto de aquellos catalizadores soportados en nanopartículas y sobre soportes “convencionales” [41].

El proceso de reducción catalítica selectiva representa actualmente un área importante de investigación. A pesar de la enorme cantidad de reportes que se han publicado en este campo, es necesario y se requiere aún más investigación enfocada al desarrollo de nuevos materiales catalíticos que contribuyan a mejorar la calidad del aire urbano. Los catalizadores basados en V₂O₅/TiO₂ son los de mayor uso comercial cuando el agente reductor es amoníaco. Las zeolitas, los metales nobles y los catalizadores basados en Ag/Al₂O₃ son alternativas viables que están en investigación. Sin embargo, el uso cada vez mayor de nanocatalizadores y el desarrollo de nuevos materiales nanométricos con propiedades estructurales y morfológicas mejoradas han permitido reducir drásticamente los límites de emisión de NO_x para vehículos diésel establecidos en la regulación ambiental. Una de las características de mayor importancia para un soporte catalítico es el área específica. Materiales con alta área específica promueven la dispersión del material activo y, en consecuencia, la actividad catalítica mejora. Además de las propiedades estructurales, las propiedades ópticas de los materiales nanoestructurados, como la energía de banda prohibida, también se modifica. Bajo esta consideración, es razonable esperar que las propiedades de los materiales nanoestructurados sean diferentes respecto de los materiales tradicionales.

Hipótesis

- Los catalizadores nanoestructurados de TiO_2 con V_2O_5 y WO_3 como óxidos metálicos tiene el potencial de reducir las emisiones de NO_x .
- La actividad catalítica está directamente relacionada con la estructura, el Área específica, diámetro y volumen de poro, así como la cantidad de sitios ácidos Brønsted y Lewis presentes en los catalizadores.

Objetivo

Analizar el proceso de Reducción Catalítica Selectiva de NO_x con NH_3 utilizando catalizadores sintetizados con V_2O_5 y WO_3 soportados sobre nanotubos de TiO_2 , como alternativa para la reducción de emisiones de NO_x provenientes de automóviles equipados con motor de diésel.

Objetivos particulares

- Realizar la caracterización de los catalizadores sintetizados con V_2O_5 y WO_3 soportados sobre nanotubos de TiO_2 .
- Determinar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados con V_2O_5 y WO_3 soportados sobre nanotubos de TiO_2 .
- Correlacionar la estructura y morfología de los catalizadores con la actividad catalítica.

Resultados

Los resultados de actividad catalítica muestran que la conversión de NO_x inicia a 200°C sobre los nanotubos de Titania (NT) y alcanza 46% de conversión a 400°C. El soporte comercial P25 muestra actividad catalítica a partir de 400°C y alcanza un máximo de 32% de conversión de NO a 500°C. Este resultado muestra que la actividad catalítica de los nanotubos de Titania es mejor que un soporte comercial. El máximo de conversión de NO_x se desplaza también a menor temperatura. Ambos soportes no contienen material catalítico activo y fueron evaluados bajo las mismas condiciones de reacción.

Se encontró que la adición de V₂O₅ al soporte mejora la conversión de NO_x. Con 1% peso de V₂O₅/NT, la conversión de NO_x alcanza alrededor de 60% a 300°C. El incremento gradual de V₂O₅/NT mejora la conversión hasta alcanzar 92% a 400°C con 10% peso de V₂O₅. Este resultado muestra que la adición de V₂O₅ mejora la conversión de NO_x, pero desplaza el máximo de conversión a mayor temperatura.

Los catalizadores ternarios que contienen V₂O₅ y WO₃ soportados sobre NT promueven aún más la conversión de NO_x respecto de los catalizadores binarios. Sin embargo, el mejor catalizador 5V-5W/NT, que contiene 5% peso de V₂O₅ y 5% peso de WO₃, alcanza un máximo de 96% de conversión de NO a 400°C. En este sentido, se puede concluir que la relación 1/1 (peso/peso) de V₂O₅/WO₃ es la mejor proporción para alcanzar la mayor conversión de NO_x. Es importante mencionar, sin embargo, que los catalizadores analizados no reportan conversión de NO_x en la región de baja temperatura (menor a 80°C). Arriba de 440°C, se observa que la conversión de NO_x disminuye paulatinamente.

El análisis sobre la energía de activación de los catalizadores muestra que este parámetro está relacionado directamente con la conversión de NOx. Se encontró que el mejor catalizador 5V-5W/NT presenta un valor de 10.77 kJ/mol. Sin embargo, el catalizador 3V-10W/NT muestra un valor de 9.93 KJ/mol para la energía de activación. La conversión de este catalizador fue de 92% a 360°C. Se encontró también que algunos catalizadores presentan el efecto de compensación, el cual está aparentemente involucrado con la ruta de reacción de reducción de NOx con amoníaco que siguen los catalizadores.

Respecto del área específica, el volumen de poro y diámetro de poro parecen estar involucrados con la conversión de NOx. Se observó que los catalizadores con mayor volumen de poro (0.94 cm³/g) y diámetro de poro (319.34 Å) promueven la conversión de NOx.

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) muestra la estructura tubular de los nanotubos. El diámetro interior promedio es de 4 nm y el diámetro externo es de aproximadamente 9 nm. La longitud es de varios cientos de nanómetros. El espesor de pared es de 2 nm. La adición de V₂O₅ y WO₃ no modifica la estructura inicial de los nanotubos.

La difracción de rayos X muestra que los nanotubos están compuestos por la fase H₂Ti₃O₇, que se conoce como ácido trititanico. La Titania comercial P25 está formada por las fases anatasa y rutilo. En este sentido, los nanotubos como soporte presentan una superficie ácida. Sin embargo, la caracterización por rayos X no muestra el tipo de acidez superficial. Para determinar el tipo y concentración de sitios ácidos, los catalizadores se caracterizaron por FTIR por adsorción de piridina. Se observó que los sitios ácidos correlacionan

directamente con la actividad catalítica. Es importante recordar que los sitios ácidos tipo Lewis son especies que aceptan un par de electrones. Los sitios ácidos tipo Brønsted son especies que donan un protón.

Particularmente, se encontró que los sitios ácidos tipo Brønsted promueven en mayor medida la conversión de NO_x a baja temperatura respecto de los sitios tipo Lewis. Sin embargo, también se observó que los sitios ácidos de Brønsted aumentan en los catalizadores con WO₃. De hecho, la relación 1:1 de V₂O₅ y WO₃ es importante para el equilibrio de sitios Brønsted y Lewis, y como consecuencia se obtiene una mayor capacidad de conversión de NO como en el catalizador 5V-5W/NT, el soporte P25 solo muestra acidez tipo Lewis.

Como conclusión la tecnología de Reducción Catalítica Selectiva que se utiliza para reducir las emisiones de NO_x depende en gran medida del material catalítico utilizado y del agente reductor, pero representa una alternativa real para reducir la concentración de NO_x en la atmósfera y así disminuir la formación de ozono (O₃) y partículas.

El uso masivo de esta tecnología ayuda a reducir las emisiones de NO_x producidas por vehículos diésel y, como consecuencia, es una solución al problema de contaminación y a la mala calidad del aire que perjudica a la población urbana y puede afectar a la población rural. Se encontró que los catalizadores nanoestructurados de TiO₂ tienen el potencial de disminuir las emisiones de NO_x vía el proceso de reducción catalítica selectiva y que la actividad catalítica de los catalizadores correlaciona con las propiedades superficiales y estructurales del material catalítico.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Emisión de NOx por vehículos

El uso de combustibles fósiles por vehículos equipados con tecnología de motor de combustión interna contribuye, en general, con dos tipos de contaminación a la atmósfera.

- Emisiones evaporativas.
- Emisiones por el tubo de escape

Las emisiones evaporativas están compuestas por hidrocarburos ligeros. Este tipo de emisiones se generan por el proceso de evaporación de los hidrocarburos ligeros durante el llenado del tanque de combustible, operación del vehículo y aún en estado estacionario. La temperatura ambiente es la variable principal que determina la tasa de emisión durante el proceso de evaporación. En la medida que incrementa la temperatura ambiente las emisiones evaporativas, en general, también aumentan [38].

El tubo de escape emite los contaminantes primarios que se generan en el motor del vehículo debido a la combustión del combustible. Los productos primarios de combustión incluyen NO, NO₂, CO, hidrocarburos (HC) no quemados, SO₂, CO₂ y partículas, además de N₂, H₂O y O₂. Es importante señalar que la suma de NO + NO₂ se conoce como óxidos de nitrógeno (NOx) [38].

Las emisiones de NOx se generan en el motor debido a la combustión del combustible a altas temperaturas en una atmósfera rica en oxígeno. La emisión de NOx depende de las características particulares y en gran medida de la operación del motor de cada vehículo.

En general, vehículos pesados y de mayor potencia tienden a generar mayor emisión de NOx por kilómetro recorrido. Además, los vehículos equipados con motor diésel generan mayor cantidad de NOx, como subproductos de combustión respecto de los vehículos equipados con motor de gasolina [38].

Inventario de emisiones.

El inventario de emisiones reportado para el Área Metropolitana y Zona del Valle de México (AMyZVM) en 2020 [48], muestra que el sector industrial contribuye con 23,997 ton/año de NOx. La emisión de NOx generada por el parque vehicular con motor a gasolina contribuye con 101,673 ton/año, mientras que los vehículos equipados con motor diésel generan 44,592 ton/año. La flota vehicular, que incluye todos los vehículos que circulan por el AMyZVM, representa la principal fuente de emisión de NOx, la cual genera 146,265 ton/año, que equivale a 85% de la emisión global de NOx.

Además de la emisión de NOx, la Tabla 1 muestra la emisión de PM₁₀, PM_{2.5}, SO₂ y CO que generan las fuentes fijas del sector industrial y la Figura 1 muestra los porcentajes de los contaminantes del sector industrial [33].

Tabla 1. Emisiones producidas por fuentes fijas (ton/año) [48].

Sector	PM ₁₀	PM _{2.5}	SO ₂	CO	NOx
Sector Industrial	6,180	1,108	4,138	8,832	23,997
Sector automotor	3,940	2,845	1,170	1'392,889	101,673

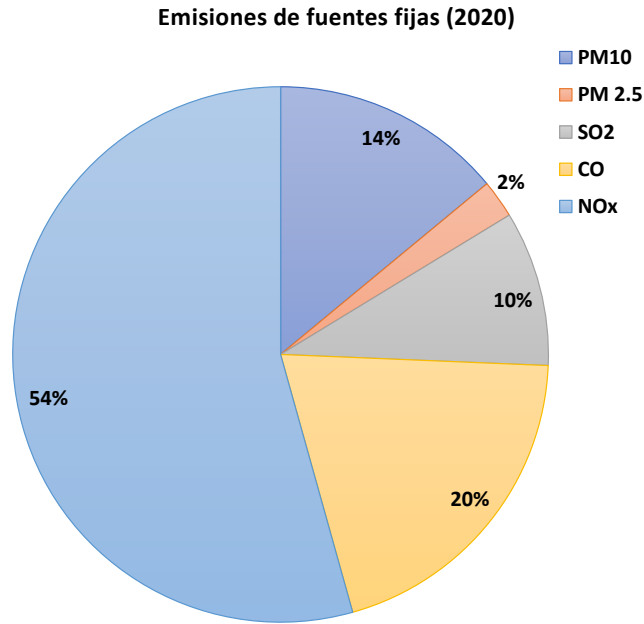


Figura 1. Inventario de emisiones 2020 para fuentes fijas para el Área Metropolitana y Zona del Valle de México (AMyZVM) [33]

Las emisiones de contaminantes de la categoría fuentes móviles abarca las emisiones producidas por vehículos con motores de combustión. La Figura 2 muestra los porcentajes de los contaminantes del sector industrial reportados en la Tabla 1.[33]

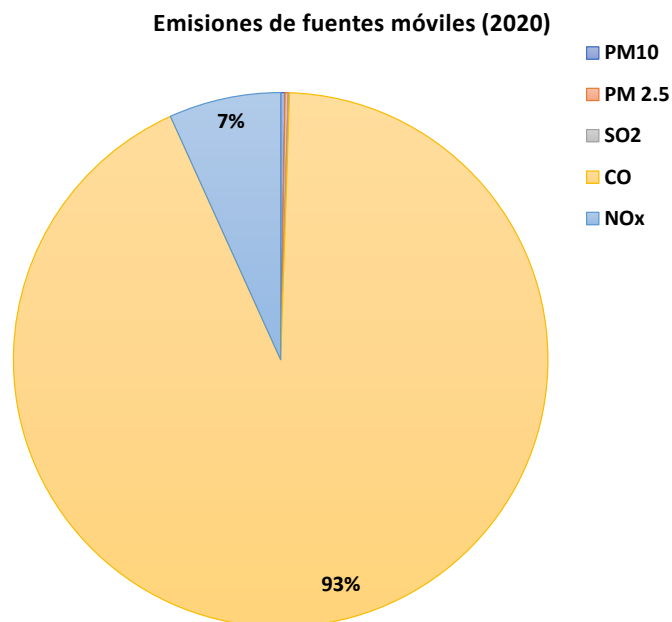


Figura 2. Inventario de emisiones 2020 para fuentes móviles para el Área Metropolitana y Zona del Valle de México (AMyZVM) [33]

Emisión de NOx por vehículos con motor de gasolina.

Los vehículos que utilizan un motor de gasolina son Autos, pick up, taxis, camionetas, motocicletas, vagonetas, combis, microbuses. En el año 2020 se consideró un total de 44,592 toneladas de NOx, la Tabla 2 muestra la cantidad, en Ton/año, emitidas por cada tipo de vehículo con motor de gasolina, considerando que los automóviles particulares son los que suman la mayor cantidad de emisiones por año en el área metropolitana y la zona del Valle de México. [33].

Tabla 2. Emisiones producidas por automóviles con motor de gasolina (ton/año) [33].

Tipo de vehículo	NOx
Autos particulares	24,777
Pick Up	2,237
Taxis	3,968
Motocicletas	4,889
Combis	5,232
Microbuses	5,724
Total	46,827

Emisión de NOx por vehículos con motor de diésel.

Los vehículos que utilizan motor de diésel son autobuses, tractocamiones, vehículos de carga con un peso mayor a 3 toneladas. En 2020, se consideró un total de 52,310 toneladas de NOx. La Tabla 3 muestra la cantidad de Ton/año de NOx emitidas por tipo de vehículo

con motor de diésel, en este caso los autobuses son los vehículos que suman más cantidad de emisiones al año en el área metropolitana y la zona del Valle de México.

Tabla 3. Emisiones producidas por automóviles con motor de diésel (Ton/año) [33].

Tipo de vehículo	NOx
Autobuses	27,035
Tractocamiones	18,390
Vehículos >3 ton	6,885
Total	52,310

La Figura 3 muestra una comparación entre las emisiones de NOx producidas por vehículos de motor de gasolina y vehículos que utilizan motor diésel. Se observa que los vehículos que utilizan motor diésel contribuyen con 53% de emisiones de NOx en 2020. Los vehículos con motor de gasolina contribuyen con un 47%. [33]

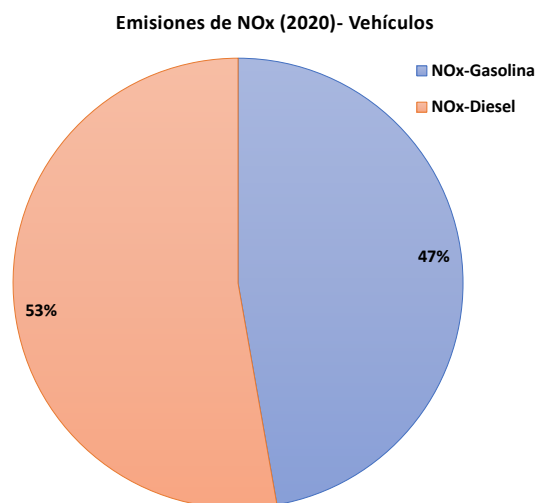


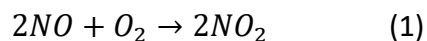
Figura 3. Comparación entre emisiones de NOx Vehiculares. [33]

1.2 Química atmosférica de NOx

Los óxidos de nitrógeno (NOx) son dos gases de nitrógeno diferentes: óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂). El término NOx se refiere a la combinación de los dos gases debido a las facilidades de Inter conversión mutua que presentan en presencia de oxígeno. La forma que predominan los óxidos de nitrógeno en las capas bajas de la atmósfera depende de factores como la intensidad de la luz solar, temperatura, emisiones y tiempo de emisiones contaminantes. [49]

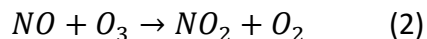
Es por esto por lo que es posible diferenciar la química de los óxidos de nitrógeno entre el día y la noche.

- Química de los óxidos de nitrógeno durante el día.
- La fuente principal de los óxidos de nitrógeno en el aire son los procesos de combustión que mayormente están representados como monóxido de nitrógeno (NO). Este es oxidado a dióxido de nitrógeno.[21].



La tasa de reacción depende de la concentración presente de NO.

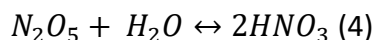
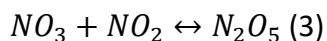
En las condiciones troposféricas, el NO reaccionaria con O₃ que sería la fuente principal de producción de NO₂



- Química de los óxidos de nitrógeno durante la noche.

Debido a que no está presente la luz solar, este proceso genera contaminantes secundarios.

Una vez generado el NO_2 en el ciclo diurno, este reaccionara con el NO_3 ($\text{NO}_2 + \text{O}_3$) para generar pentóxido de dinitrogeno (N_2O_5) que al reaccionar con el agua genera ácido nítrico (HNO_3).[21].



La Figura 4 muestra el ciclo presente en la atmósfera de los óxidos de nitrógeno (NO_x), y como estas emisiones al interactuar con ambiente son capaces de producir HNO_3 y ser parte de lo que se le conoce como “lluvia acida”.

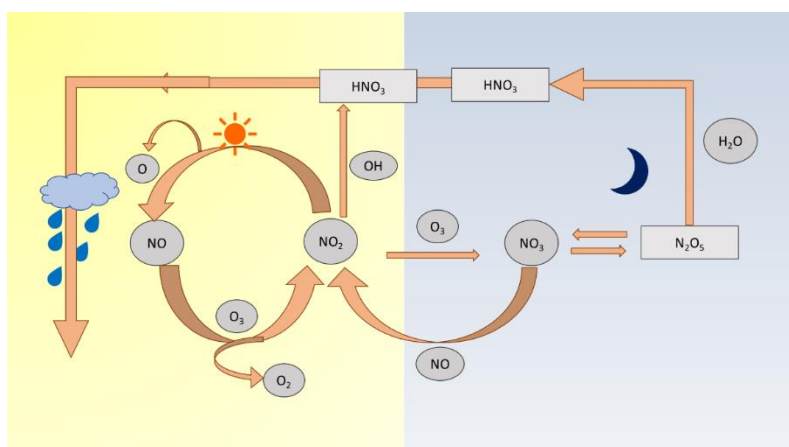
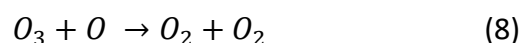
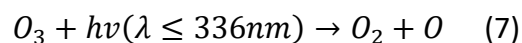
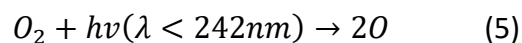


Figura 4. Representación de Química atmosférica NO_x [21].

1.2.1 Formación de ozono.

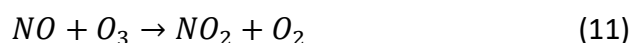
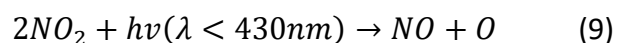
El ozono es una molécula formada por 3 átomos de oxígeno (O_3). Es un compuesto oxidante y en altas concentraciones es inestable. La mayor parte del ozono se encuentra en la parte superior de la atmósfera, a más de 15 km de altitud se presenta el ciclo de Chapman que establece el equilibrio entre las especies formadas por átomos de oxígeno, sin embargo, la

función principal del ozono es filtrar los rayos ultravioletas provenientes del sol hacia la tierra [53]. Las reacciones involucradas en la formación de ozono son las siguientes:



El ozono troposférico se localiza en la parte baja de la atmósfera, no se emite directamente a la atmósfera, sino que se forma a partir de la fotólisis del NOx por esta razón es considerado un contaminante secundario. [25]

El NO₂, al tener contacto con la luz solar reacciona químicamente dando lugar a un ciclo fotoestacionario :

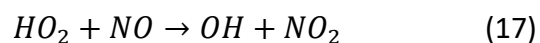
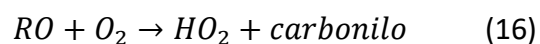
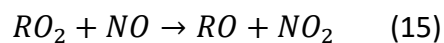
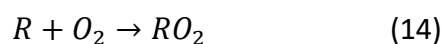
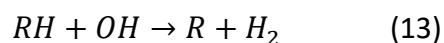


Si se asocia cada ecuación a una velocidad de reacción o de fotólisis, es posible conocer la concentración de algún compuesto de interés en función de los compuestos restantes, esto se conoce como reacción cinética.[53]

$$O_3 = \frac{J_s[NO_2]}{k_T[NO]} \quad (12)$$

La concentración de ozono depende de la relación de concentración de NO_2 y NO , es decir que si esta relación aumenta también lo hará la concentración de ozono. Es importante mencionar la reactividad atmosférica que relaciona la capacidad de los compuestos individuales para reaccionar bajo ciertas condiciones, es decir se correlaciona la concentración y la proporción.[53]

La producción de ozono ocurre por la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV) y CO , en la siguiente secuencia de reacciones:



Donde: RH representa un hidrocarburo, R es una cadena de hidrocarburo, el carbonilo puede continuar con la oxidación hasta producir ozono, se puede apreciar que existe un consumo de COV y los radicales OH/HO_2 y el NO_x actúan como catalizador. [14]

Se concluye que la formación de ozono está limitada por la relación RH/NO_x , si la relación es menor de 8, es necesario reducir las emisiones de hidrocarburos, si la relación es mayor de 8, la mejor opción es reducir las emisiones de NO_x [18] para asegurar inhibir la formación de ozono. La Tabla 4 muestra los parámetros cinéticos de algunas de las ecuaciones que se llevan a cabo en la atmósfera y que están involucradas en la formación de ozono.

Tabla 4. Parámetros cinéticos de ecuaciones involucradas en la formación de ozono [45].

Número de ecuación	Reactivos	Productos	Constante de velocidad	Unidades
2,11	$NO + O_3$	$NO_2 + O_2$	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1400/T)$	$cm^3 mol^{-1} s^{-1}$
6,10	$O_2 + O$	O_3	$6.0 \times 10^{-34} (T/300)^{-2.3}$	$cm^3 mol^{-2} s^{-1}$
7	$O_3 + hv$	$O_2 + O$	Depende de la intensidad de la luz	
9	$2NO_2 + hv$	$NO + O$	Depende de la intensidad de la luz	
13	$RH + OH$	$R + H_2$	2.63×10^{-11}	s^{-1}
15	$RO_2 + NO$	$RO + NO_2$	8.9×10^{-12}	s^{-1}
16	$RO + O_2$	$HO_2 + carbonilo$	1.9×10^{-15}	s^{-1}
17	$HO_2 + NO$	$OH + NO_2$	$3.7 \times 10^{-12} \exp(250/T)$	$cm^3 mol^{-1} s^{-1}$

El ozono en esta capa en altas concentraciones es un contaminante del aire y contribuye al calentamiento global.

Las emisiones vehiculares de NO_x, emisiones industriales y solventes químicos son los precursores más relevantes en la formación de O₃ en zonas urbanas, aunque todas estas emisiones pueden ser arrastradas por los vientos y provocar incremento en concentración de ozono en zonas rurales.[14]

El incremento de las emisiones de NOx provenientes de vehículos afectan directamente la concentración de ozono en la estratosfera, ya que la producción de ozono inicia en presencia de radicales libres de NOx y la luz solar como se aprecia en las reacciones (9), (10) y (11).

Es importante mencionar que permanecer en contacto con una concentración alta de ozono puede afectar de manera negativa la salud de una población, estos podrían ser infecciones respiratorias, daño en el tracto respiratorio, agravar el asma ya que este reduce la función pulmonar teniendo como resultado una respiración rápida y superficial, y empeora las enfermedades pulmonares crónicas.[14]

En caso de niños un daño a corto plazo podría tener como resultado una función pulmonar reducida en la edad adulta. En adultos disminuiría la función pulmonar acelerando el proceso normal de envejecimiento. [14].

1.2.2 Formación de partículas finas, ultrafinas y nanopartículas.

Otro tipo de contaminantes en la atmósfera son las partículas suspendidas y pueden ser clasificadas dependiendo de su tamaño, para ellos se utiliza el diámetro aerodinámico. El tamaño de una partícula suspendida influye en su capacidad para penetrar en áreas más profundas del sistema respiratorio. [39]

Una de las clasificaciones de estas partículas se relaciona con su origen que pueden ser:

- Partículas primarias: Provenientes de escape de coches y camiones, se emiten directamente a la atmósfera.
- Partículas secundarias: Proveniente de gases como; dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, compuestos orgánicos y volátiles y el amoníaco, estas partículas secundarias se forman en la atmósfera como resultado de reacciones químicas.

También pueden ser clasificadas según su tamaño:

- Partículas gruesas: Con diámetros entre 2.5 y 10 μm (PM_{2.5-10}) tienen su proceso de formación a través de procesos mecánicos, suspensión de polvos, evaporación de aerosoles, y reacciones de gases en o sobre partículas.

Los componentes principales de estas partículas son:

- Bacterias, polen, moho, esporas de hongos, etc.
- Óxidos elementales (Si, Al, Ti, Fe)
- HNO₃, HCl, SO₂ en reacción con partículas gruesas.

Las principales fuentes de emisión de estas partículas son: Construcción, cenizas de combustibles, Brisa marina, re-suspensión de partículas depositadas en la calle, suspensión de suelos provenientes de cultivos, minería, y calles pavimentadas.

Estas partículas son muy insolubles, tienen una vida media atmosférica de minutos a horas, su proceso de remoción es a través de precipitación seca y por gotas de lluvia, y la distancia que pueden ser transportadas es de decenas de kilómetros, y cientos de miles de kilómetros en presencia de tormentas de arena.[39]

- Partículas finas: Con diámetros menores a $2.5\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) tienen su proceso de formación debido a condensación de gases, coagulación de partículas pequeñas, reacción de gases en o sobre las partículas, evaporación de neblina y gotas de agua en donde los gases se han disuelto y reaccionado. Los componentes principales de estas partículas son:
 - Sulfato, nitrato, amonio, iones de hidrógeno
 - Carbón elemental
 - Gran variedad de compuestos orgánicos
 - Metales: compuestos de Pb, Cd, V,
 - Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc.
 - Agua ligada a las partículas
 - Bacterias, virus

Las principales fuentes de emisión de estas partículas son: Combustión fósil y combustión de biomasa, oxidación atmosférica de NO_2 , SO_2 y compuestos orgánicos, incluidos especies como terpenos.

Estas partículas son solubles, higroscópicas, tienen una vida media atmosférica aproximadamente de días hasta semanas, el proceso de remoción puede ser por formación de nubes y lluvia, y precipitación seca.[39]

- Partículas ultrafinas y nanopartículas: Con diámetro menores a $1 \mu\text{m}$ (PM_{10}) tienen su proceso de formación debido a la nucleación de gases atmosféricos como H_2SO_4 , NH_3 y condensación de gases. Los componentes principales de estas partículas son:
 - Sulfato
 - Carbón elemental
 - Compuestos metálicos
 - Compuestos orgánicos con baja saturación de presión de vapor a temperatura ambiente.

Las principales fuentes de emisión de estas partículas son: Combustión a altas temperaturas, reacciones atmosféricas de compuestos gaseosos primarios.

Este tipo de partículas no tiene una solubilidad definida, tienen una vida media atmosférica de minutos a horas, el proceso de remoción es su crecimiento en la moda de acumulación y la difusión en gotas de lluvias. [39]

En general, las fuentes emisoras de partículas se divide en dos categorías, las fuentes antrópicas y fuentes naturales.

Las fuentes antrópicas son emisiones generadas por las actividades del ser humano, que a su vez se dividen en fuentes de áreas fijas, estacionarias y móviles.

En el caso de las fuentes móviles son producto de la combustión y evaporación de combustibles de los motores de gasolina o diésel de vehículos. Donde sus principales emisiones son de NOx y que estas presentan aproximadamente un 60% de las emisiones totales de óxidos de nitrógeno los que posteriormente formaran parte de las partículas finas PM_{2.5} y PM₁₀. [39]

El parque vehicular en la Ciudad de México de autos particulares para el año 2020 fue aproximadamente de 6.5 millones y en el caso de vehículos de carga en un escenario tendencial para 2020 fue aproximadamente de 0.5 millones. [33]

Si se toma en cuenta el crecimiento del parque vehicular y se compara con la reducción de emisiones que podría presentarse al realizar un cambio de combustible el cual contenga un bajo contenido de azufre no existiría gran diferencia, ya que influye de mayor manera el tamaño de parque vehicular.

Todo esto se relaciona con el impacto de la contaminación del aire, al disminuir o aumentar influye en la carga de morbilidad, accidentes cerebrovasculares, cáncer de pulmón y neumopatías crónicas y agudas. [24]

1.3 Sistema de Reducción Catalítica Selectiva (RCS)

Un catalizador es una sustancia capaz de acelerar o favorecer una reacción química sin intervenir en ella. El catalizador no modifica el equilibrio de la reacción ni puede producir reacciones químicas que sean termodinámicamente imposibles, pero sí tiene un efecto positivo orientado hacia los productos de interés. [40]

El sistema RCS es un sistema que utiliza un agente reductor selectivo para realizar la conversión de los óxidos de nitrógeno (NOx) en agua y nitrógeno (sin los óxidos), actualmente se utiliza en motores diésel [30]. La reducción catalítica selectiva puede realizarse con agentes reductores como amoníaco, algún hidrocarburo, o un catalizador de tres vías.[51]

En este proceso se inyecta en los ductos corriente a bajo de la cámara de combustión un reactivo a base de nitrógeno que se mezcla con los gases de combustión y entran a un reactor que contiene el catalizador. El reactivo reacciona selectivamente con el NOx en un rango de temperatura específico.

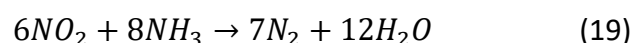
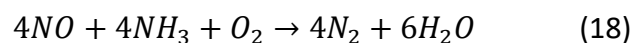
Este sistema tiene como ventajas:

- Mayor reducción de NOx en comparación con el sistema de reducción catalítica no selectiva
- Es aplicable a fuentes con bajas concentraciones de NOx.
- Las reacciones ocurren en un rango de temperatura más bajo y amplio.
- No se requieren modificaciones a la cámara de combustión.[30]

Reducción catalítica selectiva con HN_3

En este caso se utiliza un catalizador para favorecer la reacción entre los NOx y el amoníaco en presencia de O_2 en exceso a una temperatura que puede oscilar desde 150 °C a 450°C.

Las reacciones involucradas en estos procesos se pueden resumir como sigue:



Los catalizadores más utilizados en este proceso son los óxidos de vanadio soportado sobre óxidos de titanio sobre monolitos en ocasiones con WO_3 y MoO_3 . Este proceso tiene como ventaja que reduce las caídas de presión.[55].

Diferencia entre catalizadores del sistema de reducción catalítica selectiva y un catalizador de tres vías.

En el caso de los convertidores catalíticos de tres vías (TWC) favorecen la oxidación de monóxido de carbono e hidrocarburos no quemados durante el proceso de combustión a dióxido de carbono y agua. Simultáneamente, activa también la reacción de reducción de los óxidos de nitrógeno, estos se activan cuando llegan a una temperatura de 250°C alcanzando su mayor eficiencia entre los 400°C a 700°C , este sistema es más utilizado en motores que utilizan gasolina [51]. Cuando las reacciones de oxidación de CO e hidrocarburos se activan simultáneamente con la reacción de reducción de NO, el sistema recibe el nombre de tres vías. De hecho, el convertidor catalítico de tres vías oscila alrededor del punto estequiométrico. Durante la operación en condiciones oxidantes, se activa la oxidación de CO e hidrocarburos. En operación reductora, se activa la reducción de NOx. Sin embargo, en exceso de oxígeno, convertidor de tres vías no es adecuado para remover NOx. En el caso de los catalizadores utilizados en el sistema de reducción catalítica selectiva, el catalizador transforma de forma selectiva los NOx por reducción con el agente reductor en un ambiente oxidante, en nitrógeno y agua. Es obligatorio el uso de catalizadores SCR en los motores diésel de los automóviles en algunos países europeos, en Estados Unidos y en México.

1.3.1 Tipos de catalizadores utilizados en el Sistema de Reducción Catalítica Selectiva con amoniaco

La Figura 5 muestra los tipos principales de catalizadores que se utilizan en el proceso RCS:

1. Catalizador de baja temperatura-LT (Basado en Pt): Poco rango de temperatura de trabajo y bajas temperaturas de reacción, no tolera el azufre.
2. Catalizadores basados en óxidos con metales de transición tales como vanadio y titanio: Catalizador de temperatura intermedia. Toleran el azufre (260°C - 427°C)
3. Zeolitas intercambiadas con metal (Cu-ZSM5): Alta conversión de NOx, poco escape de amonio tolerancia de azufre y operan entre 300°C y 485°C [51].

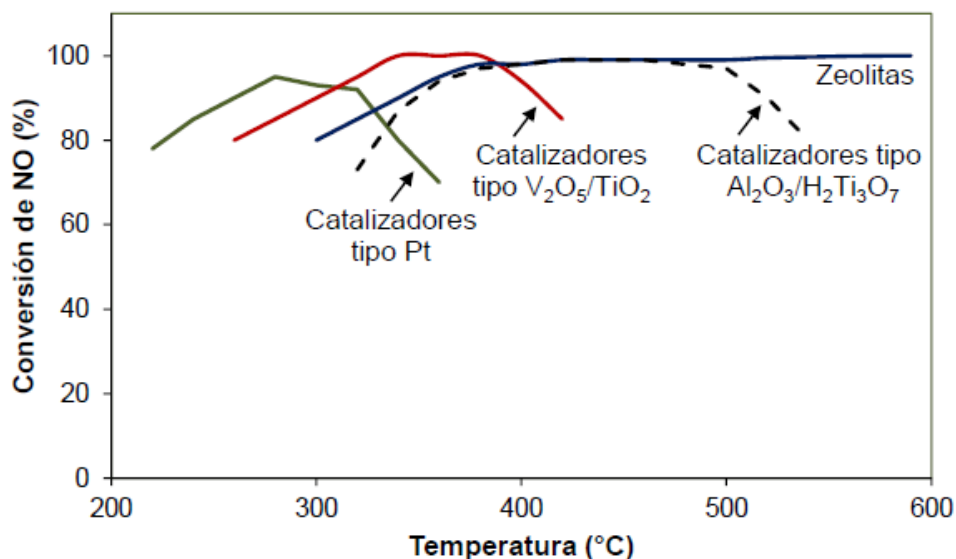


Figura 5. Conversión de NO en función de la temperatura de reacción sobre varios tipos de catalizadores.[36]

Los catalizadores basados en platino son adecuados para remover NO en la región de temperatura de 280°C hasta 300°C. Los catalizadores de V₂O₅ soportados sobre TiO₂ son adecuados para remover el NO en temperatura de 250°C hasta 400 °C, en el caso de

catalizadores tipo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ presentan una ventana de operación entre 300°C hasta 500°C , teniendo una conversión mayor de NO entre las temperaturas de 350°C hasta 500°C .

Los catalizadores basados en zeolitas tienen una ventana de operación mayor que va desde 300°C hasta 600°C teniendo una conversión de NO entre 80% y 100% [36], los cuales son adecuados para reducir NOx en la región de alta temperatura [51].

1.3.2 Catalizadores nanoestructurados

Son catalizadores que están formados de materiales con dimensiones inferiores a 100 nm, y que aun así tienen la capacidad de acelerar una reacción química.

En los catalizadores nanoestructurados, las características de un catalizador convencional se ven mejoradas debido al cambio estructural, por esto la actividad mejora debido al aumento de la superficie específica de los materiales al reducir el tamaño de estos. Los catalizadores nanoestructurados pueden estar constituidos de nanopartículas de metales nobles como Pt, Pd o Au; óxidos metálicos como Co, Mn o Cu.

El uso de nanopartículas metálicas presenta desventajas, por ejemplo, la aplicación en procesos industriales que se lleven a cabo a altas temperaturas, ya que los catalizadores nanoestructurados tienden a sinterizarse, esto hace que su tamaño incremente y como resultado pierden sus propiedades catalíticas iniciales debido a que disminuye el Área específica. La solución para esta desventaja es agregar agentes estabilizadores de fase para el agente catalítico, así como para el soporte. Para el caso de pentóxido de vanadio (V_2O_5), se utiliza el trióxido de tungsteno (WO_3). El WO_3 estabiliza también la fase $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ácido trititanico) de los nanotubos de titania a anatasa y rutilo. Para el caso de los convertidores

de tres vías, que contiene Al_2O_3 como soporte y Pd como material catalítico, los agentes estabilizadores son ceria (Ce_2O_3) y lantano (La_2O_3) principalmente. Sin embargo, es importante considerar que la temperatura de operación del proceso sea menor respecto de aquella a la que se evaporan las nanopartículas del material. Los soportes de mayor uso Al_2O_3 , SiO_2 o TiO_2 . Aunque se pueden emplear soportes de otros materiales se debe asegurar que sean capaces de evitar el sinterizado de las nanopartículas metálicas o de los óxidos metálicos depositados sobre su superficie, presenten resistencia mecánica y térmica y que la estructura proporcione accesibilidad de los reactivos a las nanopartículas.[40].

1.4 Legislación ambiental mexicana sobre NOx y combustibles

La legislación ambiental es un conjunto integral de tratados, convenciones, leyes y reglamentos que regulan de manera muy amplia la interacción de la humanidad y otros componentes biofísicos o el medio ambiente natural, con el fin de reducir los impactos de la actividad humana en el medio natural. En el caso de México, es bien conocido por tener una enorme riqueza natural, especies animales, flora, maderas preciosas, acantilados, etc.

1.4.1 Norma Oficial Mexicana NOM-044-SEMARNAT-2017

Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites máximos permisibles de emisiones contaminantes provenientes del escape de motores nuevos que utilizan diésel como combustible que serán utilizados para la propulsión de vehículos automotores con peso bruto vehicular mayor a 3,857 kilogramos, así como del escape de vehículos automotores nuevos con peso bruto vehicular mayor a 3,857 kilogramos equipados con este tipo de motores.

El campo de aplicación abarca todo el territorio nacional y su cumplimiento es obligatorio para los fabricantes e importadores de los motores nuevos que usan diésel como combustible y que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores nuevos [43].

Es importante mencionar que, para el caso de México, la regulación que limita las emisiones de NOx es exclusiva para vehículos nuevos.

Límites de emisión de NO para vehículos diésel.

Los límites máximos permisibles de emisiones de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno, hidrocarburos no metano (HCNM), hidrocarburos no metano más óxidos de nitrógeno (HCNM + NOx) y partículas (Part), descrito en la Tabla 5 provenientes del escape de los motores y vehículos automotores nuevos con peso bruto vehicular mayor a 3,857 kg certificados mediante los métodos de prueba establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América. [43]

Tabla 5. Límites máximos permisibles establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América.

Estándar	Método de prueba	CO	NOx	HCNM	HCNM+NOx	Part
		g/bhp-hr= Gramos por caballo de fuerza al freno por hora				
1A	CT y CSE	15.5	No aplica	No aplica	2.4	0.10
1AA	CT y CSE	15.5	1.2	0.14	No aplica	0.01
1B	CT y CSE	15.5	0.20	0.14	No aplica	0.01

1A: Representa los límites permisibles para motores nuevos obtenidos con los métodos de prueba de Ciclo Suplementario Estable (CSE) y Ciclo Transición (CT).

1AA: Representa los límites permisibles para motores nuevos obtenidos con los métodos de prueba de Ciclo Suplementario Estable (CSE) y Ciclo Transición (CT). (A partir de 1 de enero 2019 hasta el 31 diciembre de 2020)

1B: Límites máximos permisible para motores nuevos obtenidos con el método de prueba de Ciclo Suplementario Estable (CSE) y Ciclo Transición (CT).

Los límites máximos permisibles de emisión de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NOx), hidrocarburos (HC), hidrocarburos no metano (HCNM), partículas (Part), número de partículas (Núm. Part) y amoníaco (NH₃), descritos en la tabla 6, provenientes del escape de los motores y vehículos automotores nuevos con un peso bruto vehicular mayor a 3,857 kg que los integren, certificados mediante los métodos de prueba establecidos por el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea, así como por la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa.[43]

Tabla 6. Límites máximos permisibles por el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea, así como por la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa

Estándar	Método de Prueba	CO	NOx	HC	HCNM	Part	Num.Part	NH3
		g/kWh=gramos por kilowatt hora					Numero/kWh	ppm
2A	CEEC	1.5	3.5	0.46	No aplica	0.02	No aplica	No aplica
	CET	4.0		No aplica	0.55	0.03	No aplica	No aplica
2AA	CEEC	1.5	2.0	0.46	No aplica	0.02	No aplica	No aplica
	CET	4.0	2.0	No aplica	0.55	0.03	No aplica	No aplica
2B	CEEC	1.5	0.4	0.13	No aplica	0.01	8.0 x10 ¹¹	10
	CET	4.0	0.46	0.16	No aplica	0.01	6.0 x 10 ¹¹	10

2A: Representa los límites permisibles para motores nuevos obtenidos con los métodos de prueba de Ciclo Europeo Continuo (CEEC) y Ciclo Europeo de Transición (CET). (Hasta el 30 de junio de 2019)

2AA: Representa los límites permisibles para motores nuevos obtenidos con los métodos de prueba de Ciclo Europeo Continuo (CEEC) y Ciclo Europeo de Transición (CET). (A partir de 1 de enero 2019 hasta el 31 diciembre de 2020)

2B: Límites máximos permisible para motores nuevos obtenidos con el método de prueba de Ciclo Estado Estable Mundial Armonizado de Prueba (CEEMAP) y Ciclo Estado Transitorio Mundial Armonizado de Prueba (CETMAP).

Los límites máximos permisibles de emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx), hidrocarburos no metano (HCNM) y partículas (Part), descritos en la tabla 7 provenientes del escape de los vehículos automotores nuevos con peso bruto vehicular mayor a 3,857 kg y hasta 6,350 kg que integren motor a diésel.[43]

Tabla 7. Límites permisibles establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América.

Estándar	Peso bruto vehicular (kg)	Método de prueba	NOX	HCNM	Part
			g/km		
3A	3,857 a 4,539	FTP 75	0.311	0.121	0.037
	4,540 a 6,350		0.435	0.143	0.037
3B	3,857 a 4,539	FTP 75	0.124	0.121	0.012
	4,540 a 6,350		0.249	0.143	0.012

3A. Límites máximo permisibles para vehículos Automotores nuevos con peso bruto vehicular mayor a 3,857 kg hasta 6,350 kg, obtenidos con el método de prueba denominado Ciclo en Ciudad FTP (FTP75), establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América.

3B. Límites máximo permisibles para vehículos Automotores nuevos con peso bruto vehicular mayor a 3,857 kg hasta 6,350 kg, obtenidos con el método de prueba denominado Ciclo en Ciudad FTP (FTP75), establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América, Este estándar requiere el uso de diésel automotriz con un contenido máximo de azufre de 15 mg/kg.

Los límites máximos permisibles de emisión de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NOx), hidrocarburos totales más óxidos de nitrógeno (HC+NOx), partículas (Part) y número de partículas (Núm. Part), representados en la tabla 8 provenientes del escape de los vehículos automotores nuevos con peso bruto vehicular mayor a 3,857 kg y masa de referencia menor o igual a 2,840 kg que integren motor nuevo a diésel.[43]

Tabla 8. Límites permisibles establecidos por con el método de prueba Nuevo Ciclo Europeo de Prueba (NCEP).

Estándar	Masa de referencia (kg)	Método de prueba	CO	NOx	HC+NOx g/km	Part	Num.Part Numero/km
4A	2,840	NCEP	0.74	0.39	0.46	0.06	No aplica
4AA	2,840	NCEP	0.74	0.28	0.35	0.005	No aplica
4B	2,840	NCEP	0.74	0.125	0.215	0.005	6.0x10 ¹¹

4A. Límites máximo permisible para vehículos automotores nuevos con peso bruto vehicular mayor a 3,857 kg y masa menos o igual a 2,840kg, con el método de prueba Nuevo Ciclo Europeo de Prueba (NCEP).

4AA. Límites máximo permisibles para motores y vehículos automotores nuevos producidos a partir de 1 de enero de 2019 hasta el 31 de diciembre 2020, obtenidos con el Nuevo Ciclo Europeo de Prueba (NCEP).

4B. Límites máximo permisible para vehículos automotores nuevos con peso bruto vehicular mayor a 3,857 kg y masa menos o igual a 2,840kg, obtenidos con el Nuevo Ciclo Europeo de Prueba (NCEP).

Tabla 9. Comparación de límite de emisiones representados en g/km

Estándar	Método de prueba	CO	NOx	HCNM	HCNM+NOx	Part
		g/km				
1A	CT y CSE	37.4139	No aplica	No aplica	5.79312	0.24138
1AA	CT y CSE	37.4139	2.89656	0.337932	No aplica	0.024138
1B	CT y CSE	37.4139	0.48276	0.337932	No aplica	0.024138
2A	CEEC	2.7	6.3	No aplica	No aplica	0.036
	CET	7.2	6.3	0.99	No aplica	0.054
2AA	CEEC	2.7	3.6	No aplica	No aplica	0.036
	CET	7.2	3.6	0.99	No aplica	0.054
2B	CEEC	2.7	0.72	No aplica	No aplica	0.018
	CET	7.2	0.828	No aplica	No aplica	0.018
3A	FTP 75	No aplica	0.311	0.121	No aplica	0.037
		No aplica	0.435	0.143	No aplica	0.037
3B	FTP 75	No aplica	0.124	0.121	No aplica	0.012
		No aplica	0.249	0.143	No aplica	0.012
4A	NCEP	0.74	0.39	No aplica	0.46	0.06
4AA	NCEP	0.74	0.28	No aplica	0.35	0.005
4B	NCEP	0.74	0.125	No aplica	0.215	0.005

Se utilizaron los siguientes factores de conversión

- 1 g/bhph – 1.341 g/kW-h
- Factor de conversión es 1.8 km por g/kWh

1.4.2 Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016

Esta Norma Oficial Mexicana establece las especificaciones de calidad que deben cumplir los petrolíferos en cada etapa de la cadena de producción y suministros en territorio nacional incluyendo su importación. El campo de aplicación abarca todo el territorio nacional, gasolina, turbosina, diésel automotriz, diésel agrícola y marino, diésel industrial, combustóleo, gasóleo doméstico, gas avión, gasolina de llenado inicial, combustóleo intermedio y gas licuado de petróleo en toda la cadena de producción y suministro, incluyendo su importación, la Tabla 10 se representa las especificaciones para el diésel automotriz.[42]

Tabla 10. Propiedades fisicoquímicas del diésel automotriz.

Propiedad	Unidad	Método de prueba	Valor límite
Temp. inicial de ebullición			
(10% recuperado)	°C	Destilación de productos de petróleo	275 máx.
(90% recuperado)	°C	Destilación de productos de petróleo	345 máx.
Temperatura de inflamación	°C	Prueba Pensky-Martens de copa cerrada (ASTM D93, D7094, D3828)	45.0 mínimo
Temperatura de escurrimiento	°C	Punto de fluidez de productos (ASTM D97)	Marzo a octubre: 0 °C máximo; Noviembre a

			febrero: -5 °C máximo
Temperatura de nublamiento	°C	Punto en el que los combustibles de petróleo se enturbian (ASTM D2500)	
Indicé de cetano	Adimensional	Cálculo del índice de cetano de combustibles destilado	45 máx.
Numero de cetano	Adimensional	Número de cetano del diésel (ASTM D613)	45 mínimo
Azufre	mg/kg (ppm)	Determinación de azufre en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía (ASTM D4294) Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM D5453, D2622, D7039, D7220)	15 máx. 500 máx.
Residuos de carbón (en 10 % del residuo)	% masa	prueba Ramsbottom de productos de petróleo (ASTM D524)	0.35 máx.
Agua y sedimento	% volumen	Agua y sedimento en combustibles de destilación media por centrifugado (ASTM D2709)	0.05 máx.

Viscosidad cinemática a 40 °C	Mm ² /s	Viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (cálculo de viscosidad dinámica, ASTM D445)	1.9 a 4.1
Cenizas	% masa	Cenizas en productos de petróleo (ASTM D482)	0.01 máx.
Color	Adimensional	Color de productos de petróleo/ visual (ASTM D1500)	2.5 máx.
Contenido aromático	% volumen	Tipos de hidrocarburos en productos líquidos de petróleo por absorción de indicador fluorescente (ASTM D1319, ASTM D5186)	35 máx.
Lubricidad	micrones	HFRR Test (ASTM D6079, ASTM D7688)	520 máx.
Conductividad eléctrica	pS/m	Conductividad eléctrica (ASTM D2624, ASTM D4308)	25 mínimo

1.4.3 Regulación internacional sobre emisión de NO_x para vehículos diésel.

Normatividad Estados Unidos.

La agencia de protección ambiental (EPA) desarrolló y estableció normas para proteger la salud de población expuesta a contaminantes presentes en el aire atmosférico. De esta forma y con el paso del tiempo se han restringido paulatinamente los límites permisibles de emisiones de NO_x,

La designación de la normativa es, para el caso de vehículos de carga pesada con motores de encendido por compresión, EPA más los últimos dos dígitos del año en que entra en vigor; por ejemplo, EPA 04, EPA 98 hasta EPA10, siendo esta última la vigente a la fecha.

Para el caso de vehículos ligeros, motocicletas y automóviles con motores de encendido por chispa, la designación comienza por las letras Bin, seguidas por un número consecutivo descendente; ejemplo Bin 11, Bin 10, Bin 9, etc. [20].

Límite establecido por EPA10 para NOx y su vigencia

Para vehículos que utilicen diésel como combustible, la designación correspondiente es “EPA”. Que muestra los valores de límite máximo de emisiones de contaminantes y los requerimientos de calidad del combustible mostrados en la Tabla 11, que representa el límite máximo de emisiones en el año 2010 hasta el año 2013.

Tabla 11. Límite máximo de emisiones permitidos por la EPA 10

Etapa	Año de implementación	Límite de emisiones (g/kW-h)				Combustible (ppm)
		NOx	CO	HC	PM	
EPA	2010	0.20	15.50	1.30	0.01	15

Normativa de la Unión Europea (UE).

Con una política similar, las normas de emisión se definen en una serie de directivas de la Unión Europea con implantación progresiva, cada vez mayormente restrictivas.

Actualmente, las emisiones de óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, monóxido de carbono y partículas están reguladas para la mayoría de los tipos de vehículos, excluyendo barcos y aeronaves, aplicando diferentes estándares a cada uno. El cumplimiento se determina controlando el rendimiento del motor durante un ciclo de prueba estándar, durante el cual se prohíbe la venta de vehículos nuevos no conformes en la Unión Europea, pero no de los vehículos actuales.

La normativa europea tiene en cuenta la categoría de vehículos pesados con motor diésel, que generalmente incluye camiones y autobuses que pesan más de 3,500 kg. Hay 4 categorías de vehículos de menor peso: turismos, vehículos industriales ligeros de 1,305 kg o menos, vehículos industriales ligeros de 1,305 a 1,760 kg y vehículos industriales ligeros de 1,760 a 3,500 kg. Todas estas categorías incluyen límites para el uso de gasolina y diésel. [20].

1.5 Biodiésel y mezclas biodiésel-diésel

El biodiésel es un combustible líquido producido a partir de materias primas renovables, como aceite vegetal o grasa animal, que ahora sustituye parcial o totalmente al diésel en los motores diésel, el cual es equivalente a los motores diésel de petróleo, pero en el conjunto de procesos productivos, logran un balance energético positivo y se comercializan al mismo costo que los motores diésel de petróleo.[6]

El biodiesel se describe químicamente como una mezcla de ésteres de alquilo, con cadenas largas de ácidos grasos. Este combustible puede utilizarse puro o en mezclas de diferentes concentraciones con el diésel de petróleo.

Producción del biodiésel.

Materias primas

Aceite de cultivos alimenticios.

Estos aceites pueden ser Soya, Palma, canola, girasol, cártamo, coco y cacahuate, actualmente la mayor cantidad producida de biodiesel utiliza aceite de cultivos alimenticios para su producción.[47]

- Metanol.

Por su bajo costo el metanol es el alcohol más utilizado para la producción de biodiesel, aunque también se conoce como éster metílico de ácidos grasos.[47]

- Aceites/grasas residuales.

Las grasas como el cebo obtenido de algunos animales son una alternativa viable para la producción de biodiesel por ser una materia prima y por la necesidad de eliminar estos residuos. [47]

- Aceite de cultivos no alimenticios.

El uso de aceites no comestibles se consideran insumos sostenibles, y representa una solución para el uso de aceites comestibles, una de las ventajas es que el uso de estos aceites es más económico que el utilizar aceites comestibles. [47]

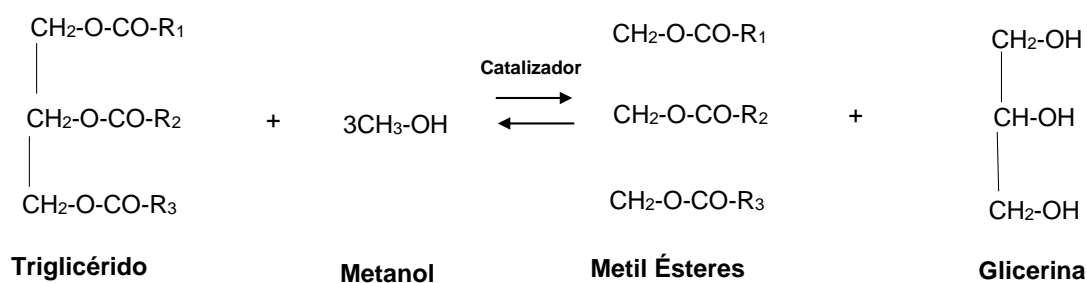
- Aceites de microorganismos (microalgas).

Estos organismos a través de la fotosíntesis producen biomasa, debido a su alta tasa de crecimiento y gran contenido de aceite es considerado como la única materia prima que sería capaz de cubrir la demanda de producción de biodiésel. [47]

Producción de biodiésel

- Transesterificación (catálisis homogénea).

El aceite vegetal se hace reaccionar con metanol en presencia de un catalizador que puede ser hidróxido de sodio (NaOH), metóxido de sodio (NaOCH₃), metóxido de potasio (KOCH₃), hidróxido de potasio (KOH) y bicarbonato de potasio (K₂CO₃) si se habla de catalizadores alcalinos, los catalizadores ácidos incluyen ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorhídrico (HCl), ácido fosfórico (H₃PO₄), Sulfato férrico (FE₂(SO₄)₃). [47]



Esquema 1. Red de reacciones involucradas en el proceso de transesterificación catalítica homogénea.

Este procedimiento consta de las siguientes partes:

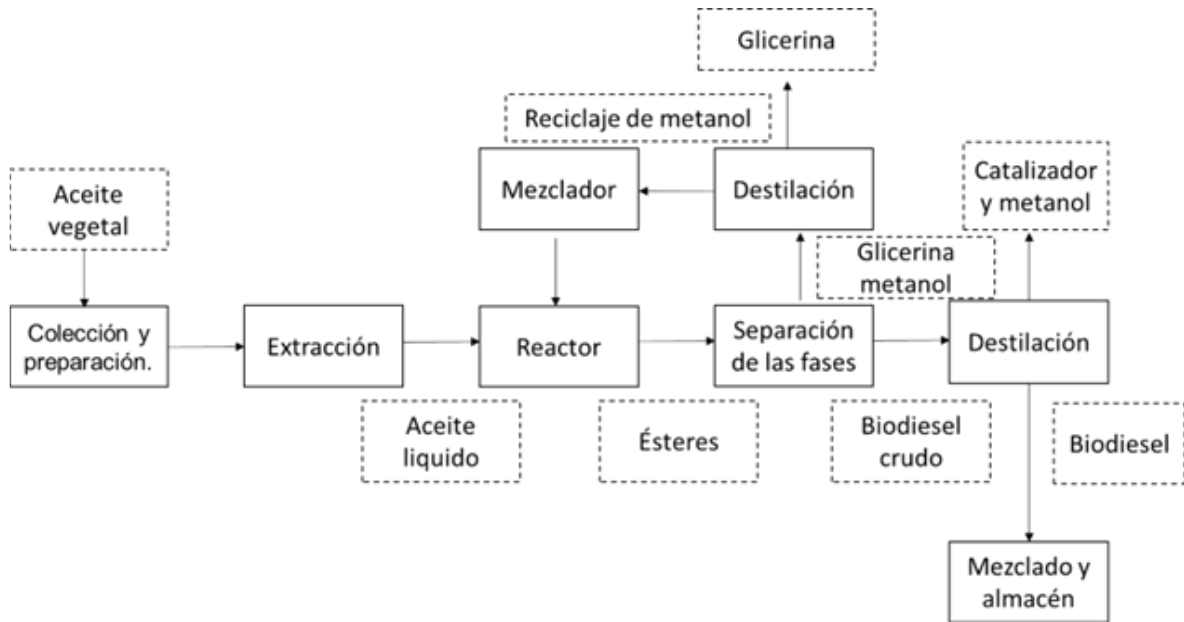
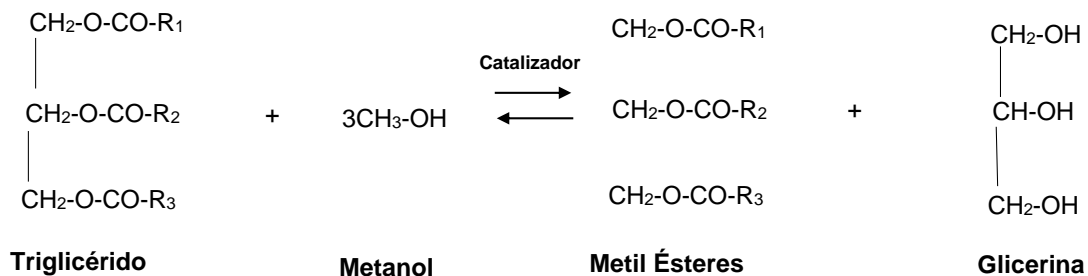


Figura 6. Producción de biodiesel (catálisis homogénea)

- Transesterificación (no catalítica).

El aceite vegetal se hace reaccionar con metal en un estado supercrítico para aprovechar la relación de la temperatura y presión del alcohol, así este actúa en la reacción como un catalizador ácido de la reacción. La etapa fundamental del proceso es donde se involucra el reactor donde se introduce el metanol líquido y el aceite vegetal. [47]



Esquema 2. Reacciones involucradas en el proceso de transesterificación no catalítica

El procedimiento consta de las siguientes partes:

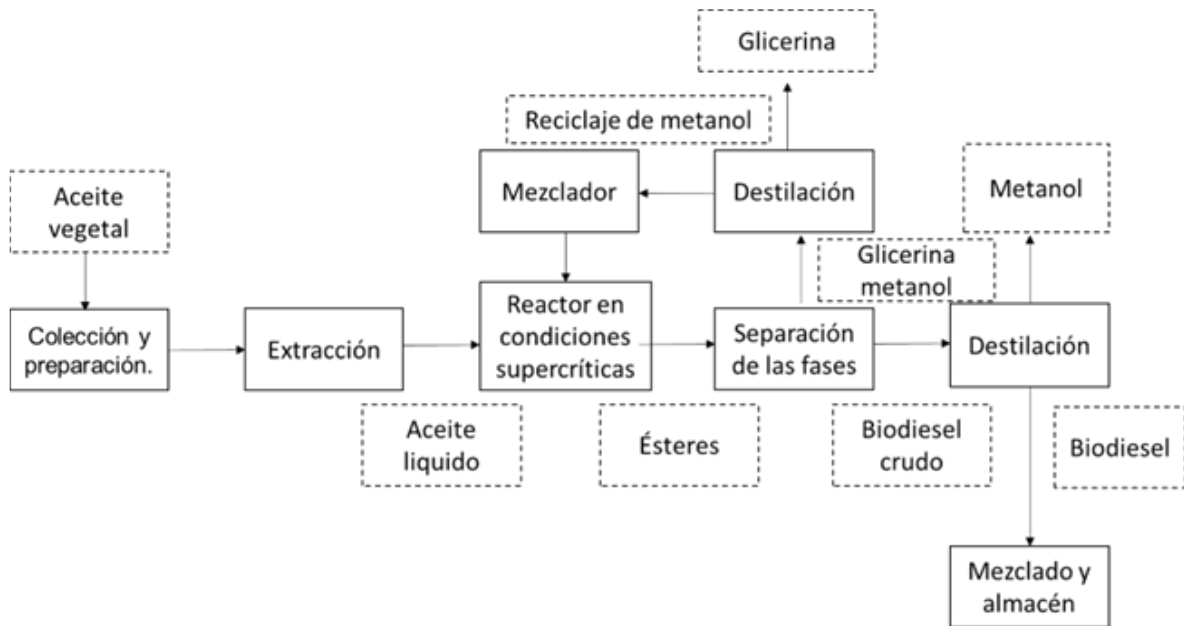
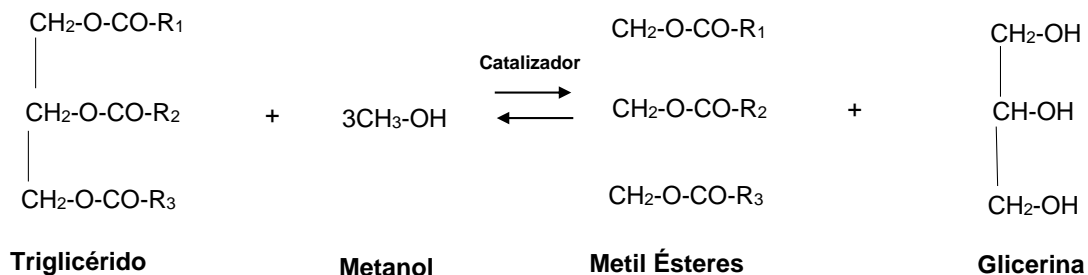


Figura 7. Producción de biodiésel Transesterificación (no catalítica).

- Transesterificación (catálisis heterogénea).

Este método consiste en utilizar catalizadores sólidos para la reacción de transesterificación, algunos de los catalizadores utilizados son alúmina, hidrocalcitas, zeolitas y sílices.

Su característica principal es la producción de biodiésel y glicerina sin rastro de catalizador haciendo la etapa más fácil la etapa de purificación.



Esquema 3. Reacciones involucradas en la catálisis homogénea para producir biodiésel [47].

El procedimiento consta de las siguientes partes:

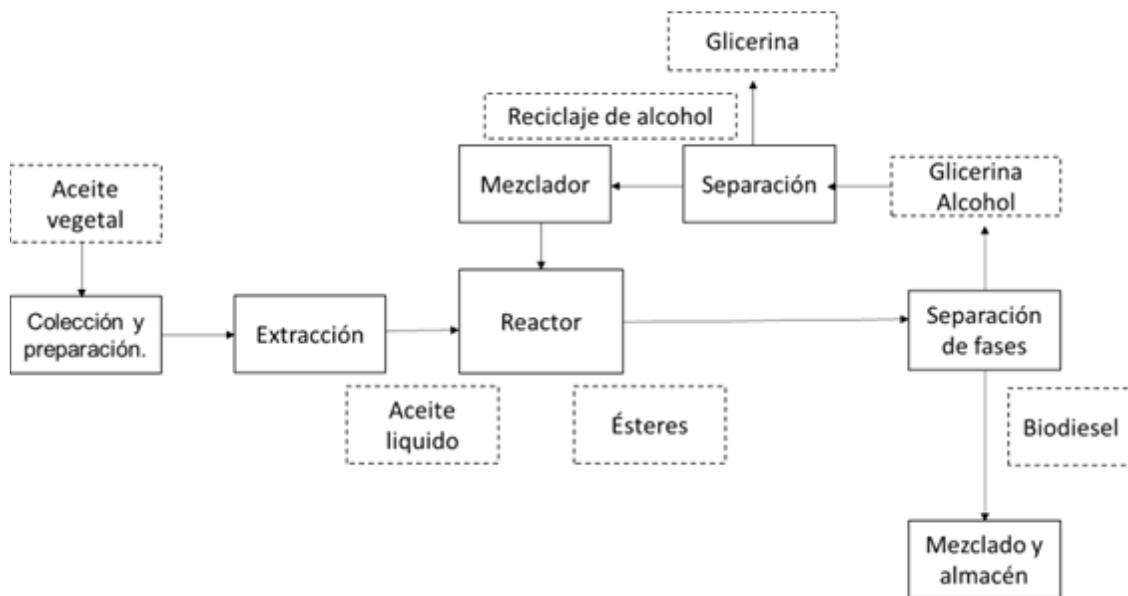


Figura 8. Producción de biodiesel Transesterificación (catálisis heterogénea).

1.6 Tendencia de la concentración de NOx en la Ciudad de México zona centro.

El Gobierno de la Ciudad de México, como una consecuencia del deterioro de la calidad del aire en la década de los 80s, instaló la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA). El objetivo es determinar el posible deterioro progresivo que sufría la calidad del aire. Actualmente, después de 35 años se sigue realizando un monitoreo de 24 horas en las diferentes zonas de la Ciudad de México. [26]

Para llevar a cabo el análisis de la tendencia de la concentración de NOx en la atmósfera de Ciudad de México, se consideraron los informes anuales sobre emisiones de RAMA para un promedio de los últimos 20 años. [26]. La Tabla 12 muestra la concentración promedio anual de la concentración de NOx en la Ciudad de México.

Tabla 12. Promedio de inventario de emisiones de NOx años 2000-2020.

Año de inventario	Estación de monitoreo	Contaminante	Concentración del contaminante
2000	Merced (MER-centro)	NOx	80.4
2001	Merced (MER-centro)	NOx	54.9
2002	Merced (MER-centro)	NOx	85.0
2003	Merced (MER-centro)	NOx	93.3
2004	Merced (MER-centro)	NOx	84.5
2005	Merced (MER-centro)	NOx	80.5
2006	Merced (MER-centro)	NOx	76.3
2007	Merced (MER-centro)	NOx	79.1
2008	Merced (MER-centro)	NOx	78.0
2009	Merced (MER-centro)	NOx	69.5
2010	Merced (MER-centro)	NOx	71.4
2011	Merced (MER-centro)	NOx	69.6
2012	Merced (MER-centro)	NOx	75.0
2013	Merced (MER-centro)	NOx	70.6
2014	Merced (MER-centro)	NOx	73.1
2015	Merced (MER-centro)	NOx	64.6
2016	Merced (MER-centro)	NOx	63.8
2017	Merced (MER-centro)	NOx	61.7
2018	Merced (MER-centro)	NOx	58.1
2019	Merced (MER-centro)	NOx	51.5
2020	Merced (MER-centro)	NOx	43.6
2021	Merced (MER-centro)	NOx	41.2

La figura 9 muestra el comportamiento de emisiones de NOx de la ciudad de México de los últimos 20 años. Los datos obtenidos para los años 2001 y 2002 podrían no representar de manera correcta el total de emisiones de NOx debido a que el inventario de emisiones presentaba más de la mitad de los días del año con una lectura incorrecta que había que descartar a partir del 2003.

Los datos obtenidos para los años 2001 y 2002 podrían no representar de manera correcta el total de emisiones de NOx debido a que el inventario de emisiones presentaba más de la mitad de los días del año con una lectura incorrecta que había que descartar a partir del 2003.

En general, se observa que las emisiones promedio de NOx han ido disminuyendo, entre el año 2010 y 2011. La Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) evaluó la situación de las estaciones de monitoreo presentes retirando 11 que no aseguraban proporcionar información correcta, el proyecto concluyo con 29 estaciones funcionales y de multipropósito. En 2015, la tendencia de disminución de emisiones se ha mantenido constante teniendo al año 2020 como el año que presento un promedio de emisiones menor a años anteriores. Lo anterior se debe probablemente al impacto de la pandemia por COVID-19 que disminuyo el uso de automóvil a causa del aislamiento, si se habla del año 2021 el promedio de emisiones hasta el 30 de agosto de 2021 sigue mostrando una disminución del promedio de emisiones de NOx. [26]

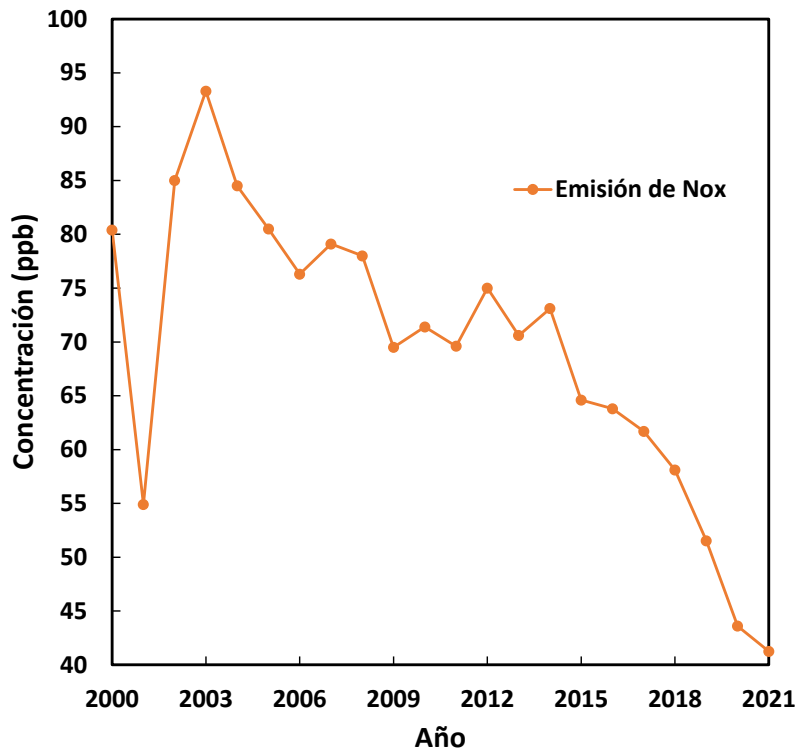


Figura 9. Tendencia de monitoreo de emisiones de NOx en Ciudad de México

En 2009 la Dirección de Monitoreo Atmosférico considero que era necesario analizar los datos obtenidos no solo con la normatividad mexicana sino con valores definidos con información más reciente, es por eso por lo que La Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos con su Comité Científico Asesor para el Aire Limpios (EA) realizan evaluaciones de manera continua sobre el estándar de calidad del aire.

Las Figuras 10 y 11 representan un monitoreo por hora de emisiones de NOx, en un día festivo (Figura 10) y un día común (Figura 11). Se observa en ambas Figuras que las emisiones de NOx tienen una concentración mayor durante la mañana esto debido al claro uso de vehículo de los habitantes de la ciudad para realizar sus actividades cotidianas, mostrando que las emisiones más bajas se presentan durante las 14:00 y 16:00 horas. Si comparamos el registro de emisiones de la figura 10 y la figura 11 se observa que hablando

de un día festivo en el que el programa ambiental “Hoy no circula” se suspende, las emisiones de NOx durante el día son más del doble comparándolas con un día común en el que este programa ambiental si se lleva a cabo. El programa ambiental “Hoy no Circula” inicio en el año de 1989 como una solución a la alta concentración de ozono en el ambiente, con los años fue perfeccionando su ejecución buscando una disminución considerable de emisiones provenientes de motores de vehículos.

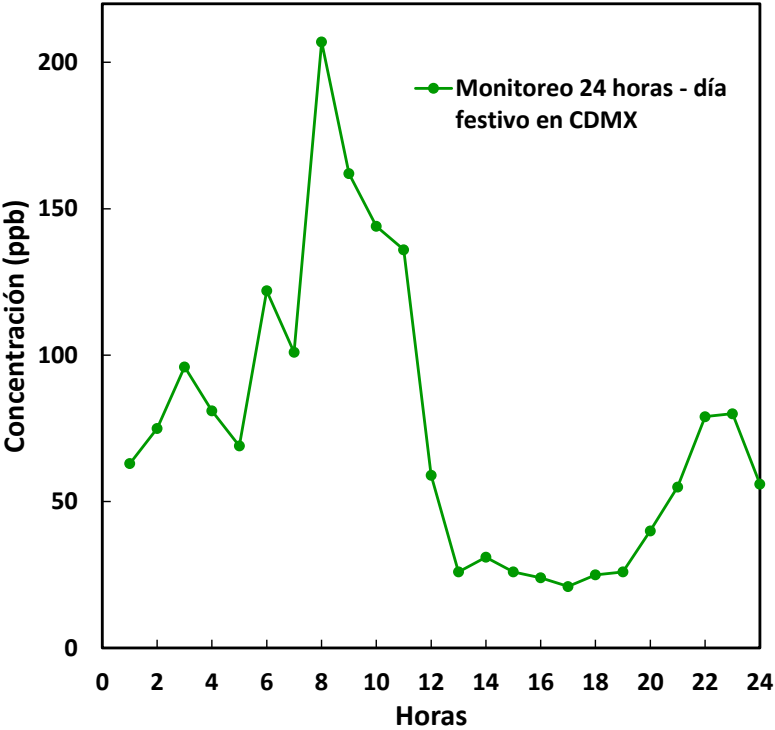


Figura 10. Tendencia de monitoreo de emisiones de NOx en un día festivo (31 de diciembre 2019) en Ciudad de México

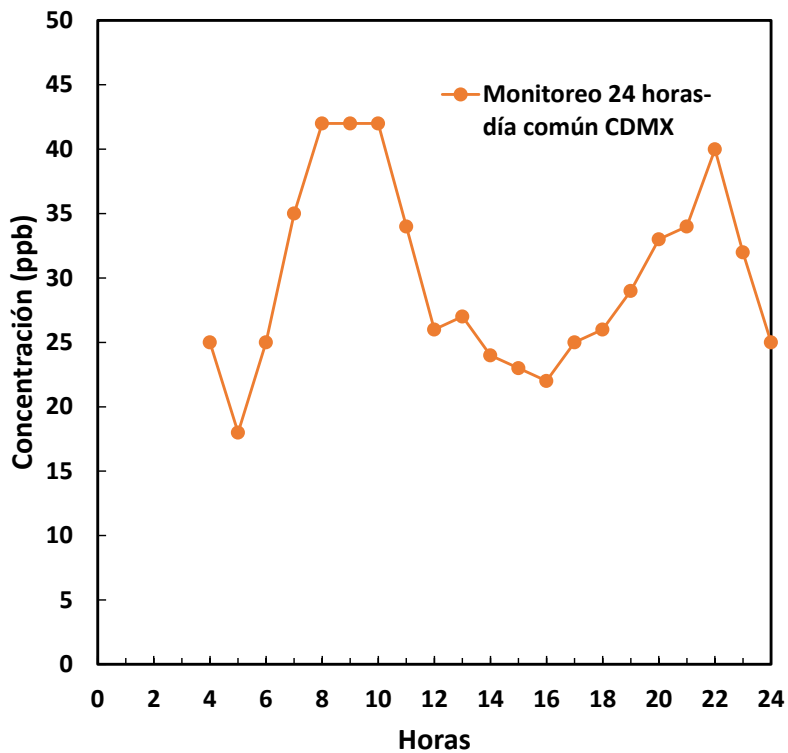


Figura 11. Tendencia de monitoreo de emisiones de NOx de un día común de 2019 en Ciudad de México.

Capítulo 2. Antecedentes de experimentación

2.1 Síntesis de nanotubos de Titania.

El fotocatalizador TiO_2 es actualmente el más estudiado y utilizado en aplicaciones a escala industrial en termino de eficacia, estabilidad y costo.

En la actualidad los métodos utilizados para la fabricación de nanotubos de TiO_2

- Plantilla asistida.
- Sol-gel
- Oxidación anódica electroquímica
- Tratamiento hidrotérmico o hidrotermal.

Cada método de fabricación tiene sus ventajas y desventajas, y el producto final tiene características funcionales únicas. [29]

El método hidrotermal es utilizado para producciones a gran escala. Los nanotubos construidos a través de este método tienen una buena formación cristalina, este método tiene las siguientes ventajas y desventajas.

Ventajas

- Ruta sencilla para obtener la morfología de nanotubos para producción a gran escala.
- Se puede utilizar varias modificaciones para mejorar los atributos de los nanotubos de titanio

- Alta capacidad de intercambio catiónico y relación longitud-diámetro.

Desventajas

- Reacción de larga duración
- Se utiliza NaOH altamente concentrado

Los nanotubos son un producto final que se forma durante el secado y calcinación de titanio sintetizado.[29]

El TiO_2 (precursor) se encuentra disuelto en NaOH y se forma una mezcla que entrara en el reactor autoclave donde tomara una estructura tubular cristalizada (titanato) en un rango de temperatura de 110 a 150 °C, posterior se realiza un lavado con una solución acuosa de HCl hasta un pH 1, y un lavado con agua hasta pH 7

Como paso final se realiza una calcinación que va desde los 140 a 500°C

Es importante tomar en cuenta que, la temperatura, concentración de reactivos y el procedimiento de lavado (concentración del ácido, el tiempo de lavado) influyen en la estructura cristalográfica, morfológica y en las propiedades fisicoquímicas de los nanotubos de Titania. [1]

Solución alcalina y precursores

La concentración de la solución alcalina junto con la elección del precursor influye en la formación de nanobarras, nanoplacas, nanocintas y nano partículas.

Al utilizar NaOH y utilizando TiO_2 se producen nanocintas si se utiliza una concentración de 5 a 15N en un rango de temperatura de 180 a 250°C. [29]

Efecto del lavado con ácido

El lavado con ácido afecta las características finales de los Nanotubos ya que este elimina la repulsión electrostática y da como resultado la formación de nanotubos a partir de las cintas formadas en el proceso hidrotérmal, aunque se ha demostrado que el lavado con ácido también elimina impurezas.

El pH de la solución ácida afecta el estado en la estructura y composición de los tubos. Si se realiza un lavado con una solución con pH 7 muestran mejor actividad de SCR ya que aún conservan agua en la capa intermedia y esto beneficia la estabilidad estructural. [29]

Calcinación

En general, la humedad presente se elimina a 120°C, el aumento de temperatura de calcinación (mayor a 450°C) favorece la formación de la fase anatasa colapsando la estructura nanotubular y formando morfologías irregulares de gran tamaño. [1]

2.2 Equipos analizadores

- **Espectrómetros FTIR (NH₃)**

Los espectrofotómetros FTIR analizan las muestras tomando los datos espectrales de todas las longitudes de onda en un solo intento. La luz infrarroja pasa a través de un interferómetro, que es un instrumento que mide de forma precisa longitudes de onda de una misma luz, primero se obtiene un interferograma que será convertido en un espectro IR.

El interferograma representa la intensidad de luz en función de la posición de un espejo dentro de interferómetro, por eso, la señal debe ser transformada por Fourier (FT) para producir la representación IR

La principal ventaja de obtener espectros FT-IR es que la longitud de onda está calibrada con un láser preciso, tiene una precisión de longitud de onda mayor.

Medición de espectros infrarrojos.

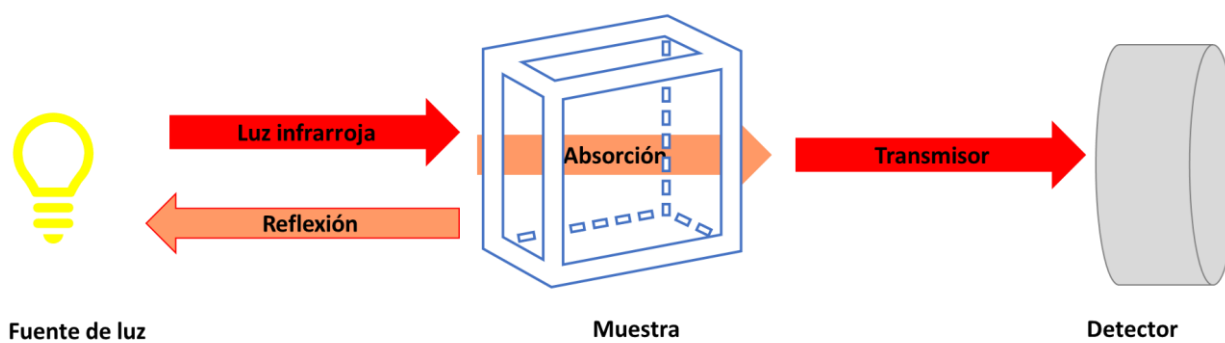


Figura 12. Medición de espectros infrarrojos.

Originalmente, la luz se dirigía primero a una rejilla diferente, dividiéndose en varios haces que viajaban en diferentes direcciones. Estos haces se dirigían mecánicamente a la muestra y cada longitud de onda se examinó individualmente. [27]

Espectrómetro de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR)

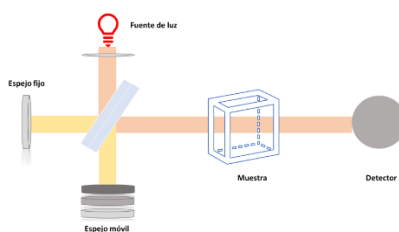


Figura 13. Medición de espectros infrarrojos con transformadas de Fourier

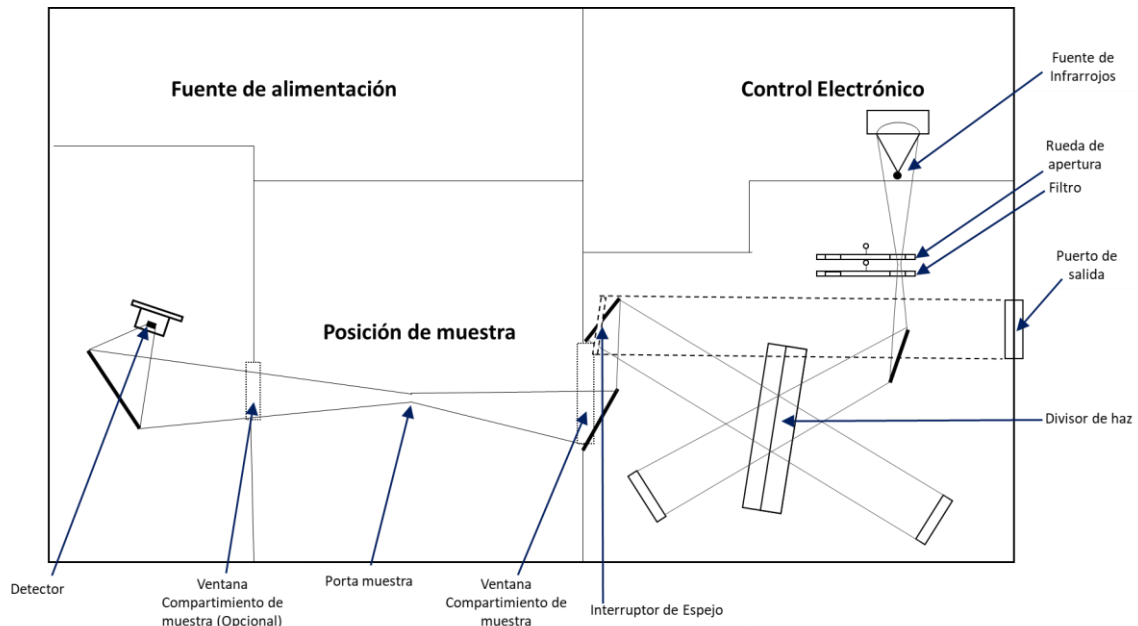


Figura 14. Diagrama de equipo FTIR Bruker Tensor 27

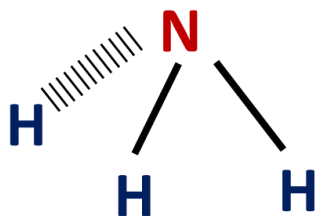
- Durante la medición, el haz de infrarrojos entra en el interferómetro y se dirige a un divisor de haz.
- El rayo luego se divide y se dirige a un espejo fijo y móvil, respectivamente.
- El haz se recombina (provocando interferencias) y finalmente se dirige al material de muestra.
- La información espectral de todas las longitudes de onda se adquiere de forma simultánea, lo que permite ahorrar mucho tiempo. [9]

Ventajas.

- Adquisición más rápida de espectro IR
- Precisión superior del número de onda. [9]

Modelo de vibración de la molécula NH₃

La molécula de NH₃ es piramidal (tetraédrica)



En presencia de luz IR, el amoníaco presenta 6 tipos posibles de vibración que incluyen tres de tensión y tres de flexión [28]

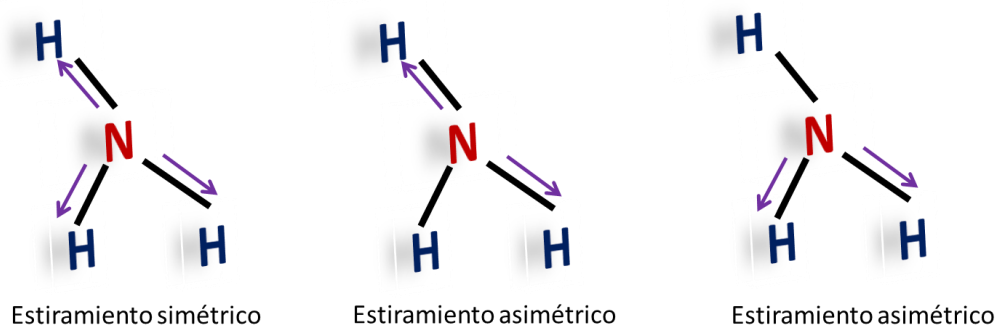


Figura 15. Vibración de tensión de la molécula de NH₃

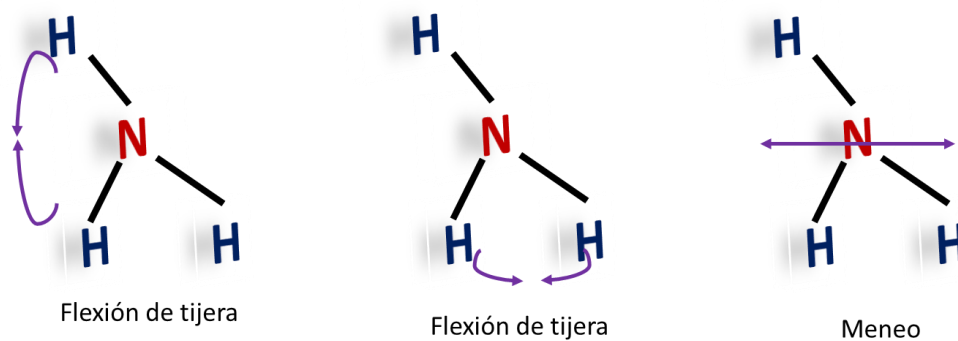


Figura 16. Vibración de flexión de la molécula de NH₃

- **Analizador de NOx por quimioluminiscencia.**

La quimioluminiscencia es la emisión de radiación electromagnética producida por una especie excitada que se forma durante una reacción química.

Para que una reacción pueda emitir luz tiene que reunir algunos de los siguientes requisitos:

- a) Reacción exotérmica, producir suficiente energía para formar un estado electrónicamente excitado.
- b) La reacción deber ser favorable para canalizar la energía hacia la formación de un estado electrónicamente excitado.
- c) La emisión de un fotón deber ser el proceso favorable de desactivación del producto excitado. [23]

Factores que afectan la reacción de quimioluminiscencia.

Los factores que influyen el rendimiento y la velocidad de reacción son:

- Estructura química del precursor quimioluminiscente.
- La presencia de iones metálicos, en especial metales de transición
- La temperatura
- pH y fuerza iónica.
- Carácter hidrofóbico y composición de la disolución. [23]

La técnica de detección de quimioluminiscencia se basa en el principio de que el óxido nítrico (NO) reacciona con el ozono (O₃) para producir dióxido de nitrógeno (NO₂), dióxido de nitrógeno (NO₂ *) excitado electrónicamente al 10% y oxígeno. Después de la reacción de NO-O₃, las moléculas de NO₂* vuelven inmediatamente a NO₂. Este proceso crea una

emisión de luz directamente proporcional a la concentración de NO en la muestra. La intensidad de emisión de luz resultante se mide luego mediante un tubo fotomultiplicador. Se utiliza un convertidor de NO₂ a NO para el análisis de NO_x = (NO + NO₂).[5]

- Reacción de quimioluminiscencia.

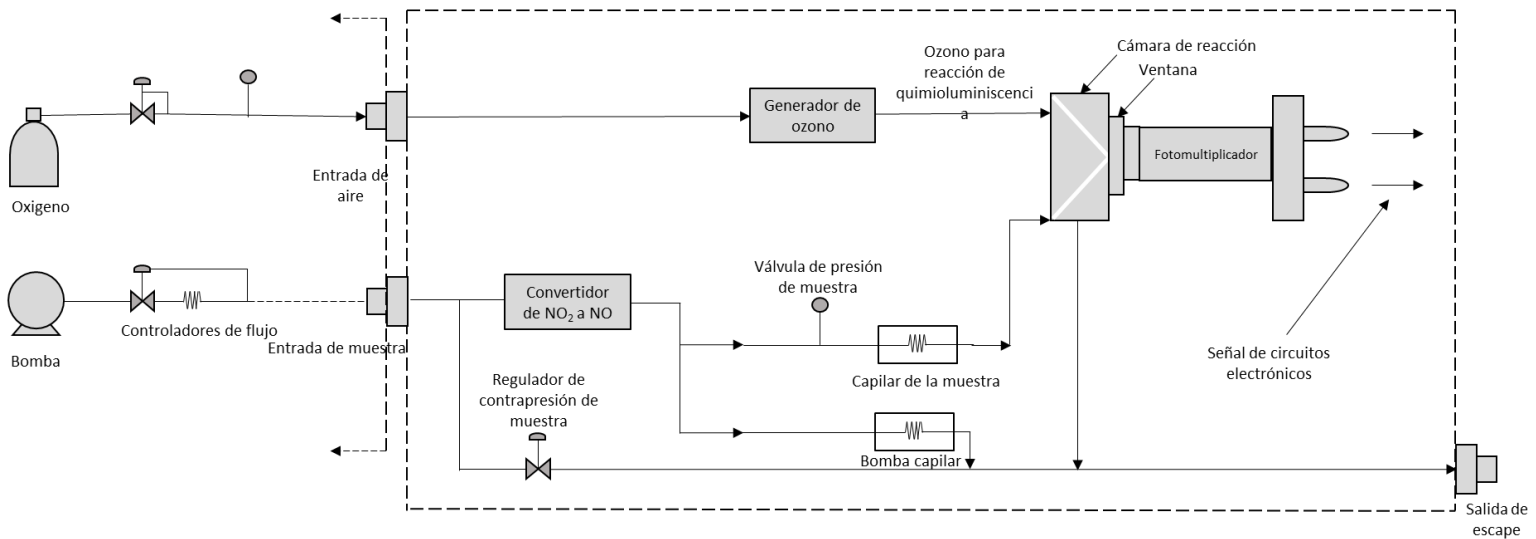
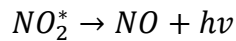
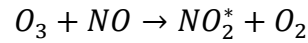
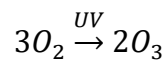


Figura 17. Diagrama de equipo Rosemount™ 951C

Generador de ozono.

El aire se suministra desde un cilindro externo, el ajuste de presión adecuada es de 20 a 25 psig. Dentro del generador de ozono, una parte se convierte en ozono mediante la exposición de una lampara ultravioleta. La reacción es:



Desde el generador, el aire ozonizado fluye hacia la cámara de reacción para su uso en la reacción de quimioluminiscencia. [27]

Fotomultiplicador.

La intensidad de la luz roja emitida se mide un tubo fotomultiplicador, que produce una corriente aproximadamente 3×10^{-9} amperios por partes por millón de NO en la cámara de reacción. [16]

2.3 Caracterización

2.3.1 Área específica

El Área específica de un sólido es la suma de las áreas de todas las caras o superficies que encierran el sólido, esta propiedad controla la interacción química entre sólidos y líquidos o gases, un ejemplo es en que grado un catalizador puede acelerar una reacción química. [52]

En nuestro caso, el área específica de los catalizadores se caracterizó por el método BET. Esta prueba de caracterización se basa en la cantidad de gas (nitrógeno a baja temperatura) necesaria para formar una monocapa de moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido, los tamaños de micro y meso poro pueden calcularse a partir de las isothermas de adsorción y desorción. [11]

Esta adsorción puede ser física (fisorción) o química (quimisorción), en la quimisorción se forman enlaces químicos entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente que también son llamados sitios activos, a diferencia en la fisorción las moléculas del

adsorbato se adhieren a la superficie debido a las fuerzas de Van der Waals y conservan su naturaleza química. [50]

Una isoterma de adsorción es una representación gráfica que muestra el comportamiento de una partícula adsorbida sobre una superficie sólida o líquida cuando se incrementa su concentración. En el caso de que la partícula adsorbida sea un gas la isoterma de adsorción será la relación de la cantidad de gas adsorbido por un sólido y la presión del gas a temperatura constante. [19]

Ecuación de B.E.T

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

$P =$ Presión

$P_0 =$ Presión de saturación

$V_m =$ Volumen del gas adsorbido

$V_m =$ Volumen del gas requerido para formar una monocapa

$C =$ Constante de BET del sistema

Al realizar una isoterma de adsorción teniendo $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ contra $\frac{P}{P_0}$ y realizando una regresión lineal para obtener los valores de la ordenada al origen y la pendiente.

$$y = mx + b$$

Volumen de moléculas adsorbidas:

$$V_m = \frac{1}{m + b}$$

Área cubierta total es:

$$S_g = \left[\frac{V_m * N_o}{V} \right] \alpha$$

$$S_g = 4.35 * 10^4 * Vm \alpha$$

$$N_o = \text{Número de avogadro } 6.023 * 10^{23} \frac{\text{moleculas}}{\text{gmol}}$$

$$\alpha = \text{Área por molecula } 0.162 \text{ nm}^2$$

$$V = \text{Volumen molar } 22,400 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

Área específica:

$$A_s = \frac{S_g}{m}$$

$$m = \text{Masa de la muestra}$$

2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Es una técnica en donde se obtiene una imagen mediante el uso de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) que permite visualizar la imagen de la estructura cristalográfica de una muestra en una escala atómica. Esta técnica se realizó en un microscopio JEOL 2200FS que funciona a 200 kV y está equipado con una pistola de emisión de campo tipo Schottky y una pieza polar de ultra alta resolución ($C_s = 0,5 \text{ mm}$, resolución punto a punto = $0,190 \text{ nm}$). Las muestras se trituraron, se suspendieron en isopropanol a temperatura ambiente y se dispersaron mediante agitación ultrasónica. Luego, se dejó caer

una parte alícuota de la solución sobre una rejilla de encaje de carbono y cobre de 3 mm de diámetro. [37]

2.3.3 Difracción de rayos X (XRD)

Implica el uso de radiaciones electromagnéticas, es decir, rayos X que es una radiación electromagnética de longitud de onda corta para elaborar el espacio interatómico dentro de un cristal que nos permite determinar la geometría tridimensional de un material cristalino. [46]

La difracción es todo cambio en la trayectoria de la luz se basa en la desviación de las ondas al encontrar un obstáculo sólido, es decir, que cuando la luz llega al borde de un objeto se desvía.

Cuando un rayo X alcanza la superficie del cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos en la superficie, la porción no dispersada penetra la capa de átomos donde nuevamente una fracción será dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. La difracción del haz será el efecto acumulativo de la dispersión desde los centros espaciados del cristal, como se observa en la Figura 18. [46]

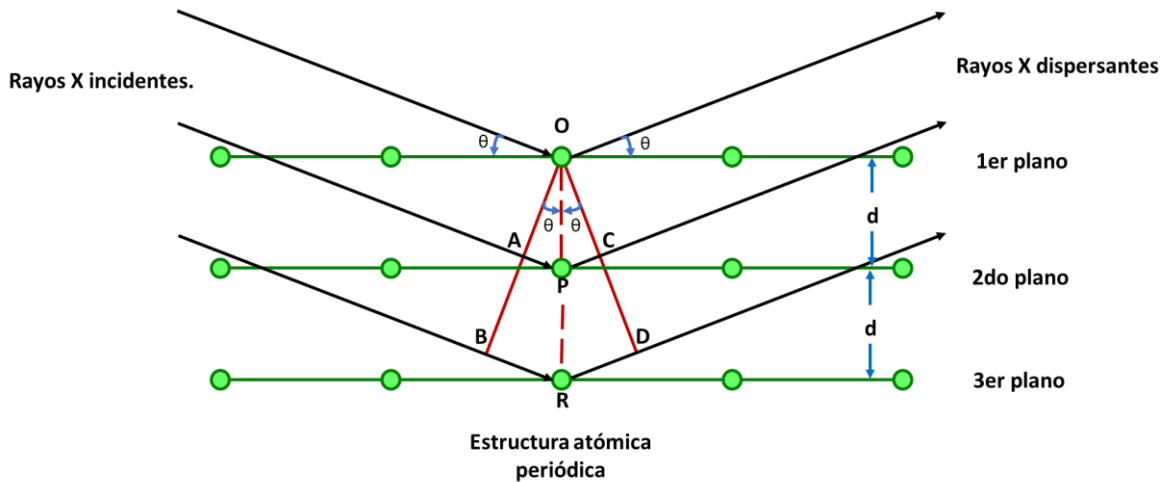


Figura 18. Difracción de rayos X por un cristal

Las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos paralelos de átomos en la red cristalina, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Si las reflexiones procedentes de plano de átomos interfieren constructivamente aparecerán haces difractados.

En la figura 18 se observa que un haz de radiación choca con la superficie cristalina con un ángulo θ , y la dispersión es consecuencia de la interacción de las ondas con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancias $AP+PC = \eta\lambda$ donde η es un numero entero, las ondas dispersadas estarán en fase en OCD y el cristal refleja la radiación X.

Las distancias $AP=PC = d \cdot \text{sen}\theta$ donde d es la distancia que existe entre los planos de la red cristalina. Las condiciones para una interferencia constructiva del haz con ángulo son las que cumplen la ley de Bragg [34]

$$\eta\lambda = 2d \text{sen}\theta$$

Para medir la difracción se utiliza un dispositivo llamado difractómetro, este utiliza el principio de la difracción de rayos X para realizar un análisis cuantitativos y cualitativos de una muestra.

La fuente de rayos X se filtran y luego se dirigen al material muestra cristalina, la difracción que se presenta después de tener contacto con la muestra es recolectada en un detector, como se muestra en la Figura 19.

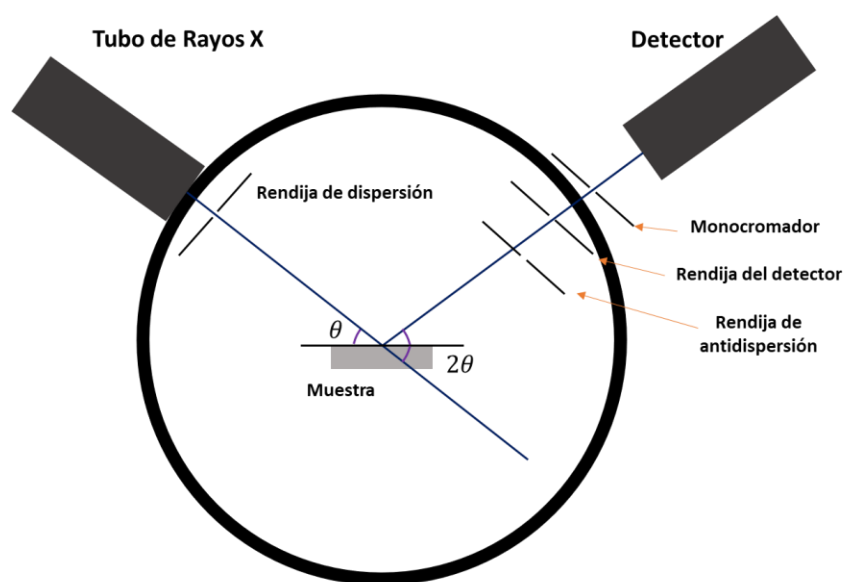


Figura 19. Diagrama de equipo Bruker D8 Advance

La fuente de rayos X está constituida por un tubo de cerámica con ánodo de Cu de 2.2kW, la parte óptica donde se dirigen los rayos X utiliza un sistema de rendijas: rendija de divergencia, rendija antidisipación, rendija de dispersión, rendija del detector y un monocromador que son las encargadas de colimar, comprimir y filtrar de haz de rayos X, también suprime otras longitudes de onda de manera que solo la radiación Cu-K α , este

presente en el haz. Un sistema computarizado controlar la radiación que pasa al detector por lo que es posible atenuar el haz.

Este equipo cuenta con una biblioteca en la que es posible realizar una comparación de los resultados obtenidos, se puede conocer las fases y arreglo de la estructura cristalina, y en el caso de contar con más de una fase muestra el porcentaje de cada fase presente en la muestra. [8]

2.3.4 Acidez superficial

La actividad catalítica se debe en gran parte a la presencia de sitios ácidos en la superficie, los sitios pueden corresponder a ácidos de Brønsted o ácidos de Lewis.

La acidez tipo Brønsted es aquella en la que es posible ceder todos los protones ácidos (H^+) a moléculas de agua en disolución acuosa, la cantidad de hidronio (H_3O^+) es equivalente a la cantidad de ácido añadido. En el caso de un catalizador sólido tendrá presente un sitio Brønsted cuando sea capaz de ceder un protón.

La acidez tipo Lewis es aquella sustancia capaz de aceptar electrones. En el caso de un catalizador, un sitio ácido tipo Lewis es capaz de recibir un electrón y se coordina con agentes nucleofílicos.

La piridina (C_5H_5N) siendo una base débil se absorbe selectivamente sobre los sitios ácidos fuertes y es ampliamente usada en medidas de termodesorción programada.

Cuando la conversión ácida es del tipo Brønsted involucra la transferencia de un protón a la especie adsorbida, en cambio cuando la conversión ácida es de tipo Lewis la especie adsorbida compartirá un par de electrones con la superficie del sólido.

Para distinguir entre acidez Brønsted y Lewis es aplicable la espectroscopia infrarroja ya que la piridina se adsorbe de diferentes formas sobre los sitios ácidos y puede ser identificada y cuantificada, la información acerca de la acidez de los sólidos catalíticos se obtiene observando los cambios en la vibración del anillo de piridina en la región espectral de 1000 a 1700 cm^{-1} se pueden distinguir los iones piridinio formados cuando la piridina interacciona con un protón (ácido de Brønsted) o con un catión (ácido de Lewis) manteniendo un control en la temperatura. [7]

Los sitios ácidos tipo Brønsted se encontrarán en la región espectral alrededor de los 1550 cm^{-1} , alrededor de los 1450 cm^{-1} aparecen los sitios ácidos tipo Lewis, y en la región de 1490 cm^{-1} aparecen los dos tipos de ácidos Brønsted y Lewis. [31]

En nuestro caso, las muestras se trataron al vacío durante 1 hora, posteriormente, se inyectó piridina y se realizó el análisis desde temperatura ambiente hasta 400°C. [37]

Capítulo 3. Experimentación y Resultados

En la siguiente sección se muestran la experimentación, resultados y el análisis de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores con diferentes porcentajes de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y trióxido de tungsteno (WO_3) soportados sobre nanotubos de Titania.

3.1 Síntesis de nanotubos y nanopartículas

Los nanotubos se prepararon mediante el método de tratamiento hidrotérmal a partir de Titania comercial, conocida como P25, la cual se trató térmicamente con una solución acuosa de NaOH 10N en un reactor par tipo autoclave cilíndrico revestido de teflón cerrado a 140°C durante 24 horas. La solución se filtró y la suspensión se lavó con una solución de HCl hasta alcanzar un pH de 1, la suspensión se lavó nuevamente con agua desionizada hasta obtener un pH neutro, finalmente el material se secó a 80°C durante 12 h, después se sometió a un tratamiento de calcinado en aire a 400°C durante 4 horas. El soporte se etiquetó como NT. [2]

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda en cantidades adecuadas de metavanadato de amonio (NH_4VO_3) y ácido wolfrámico (o tungstico) (H_2WO_4), los cuales se agregaron a los nanotubos de ácido trititanico. [2]

Era necesario determinar la relación peso/ peso de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y trióxido de tungsteno (WO_3) que presentara una mejor conversión y ventana de operación.

Se encuentra en la literatura que:

- La adición de WO_3 estabiliza y mantiene constantes las superficies V^{+4} de catalizadores de pentóxido de vanadio (V_2O_5) [35] [56]
- La adición de WO_3 aumenta la acidez superficial del catalizador. [12]
- Los catalizadores ternarios presentan una mayor actividad catalítica para la reacción de SCR ya que aumenta las propiedades redox y aumenta la acidez superficial. [3]
- Ha determinado porcentaje en peso de V_2O_5 se forma una monocapa aumentando la frecuencia de recambio, es decir las moléculas que reaccionan en un sitio por segundo. [54]

3.2 Sistema de reacción

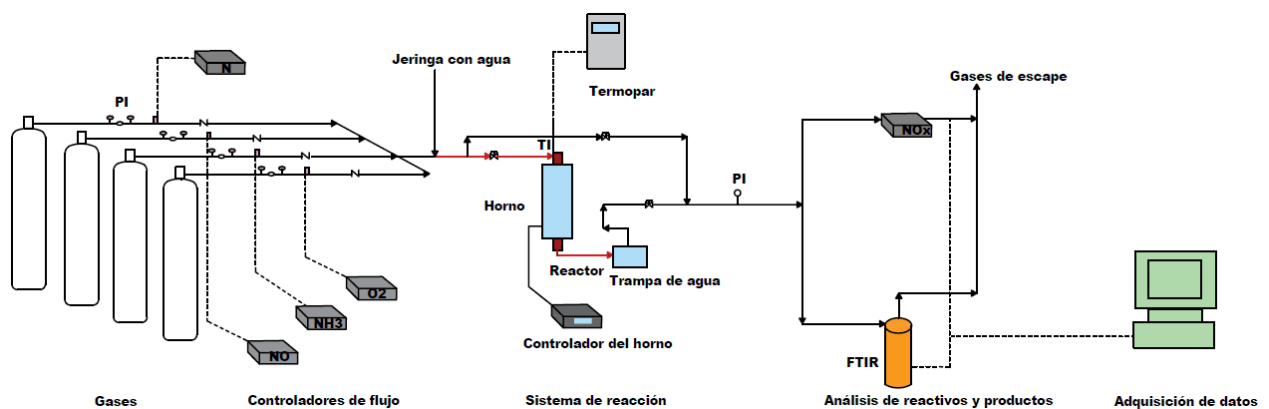


Figura 20. Sistema de reacción.

La figura 20 muestra el sistema de reacción, el cual consta primeramente de un sistema de gases de reacción contenidos en tanques en este caso NO , NH_3 , O_2 , N_2 como gas de balance, estos gases son dirigidos a través de tuberías y midiendo la presión hacia una misma tubería donde se realizará la mezcla para la corriente de alimentación que contenía 500 ppm de NH_3 , 500 ppm de NO y 2% por volumen de O_2 , mediante una jeringa se suministra agua que

se evaporará en las tuberías calentadas a 120°C. El calentamiento de tuberías solo es necesario si se inyecta agua antes de llegar al reactor. Durante la operación catalítica la temperatura se eleva de 25 °C hasta 500°C con una rampa de calentamiento de 4°C/ min.

El análisis de reactivos y productos se realiza mediante un espectrofotómetro FTIR para el NH₃ equipado con una celda gas de 0.75m de longitud de paso calentada a 120°C para evitar la condensación y un analizador de NO_x que opera bajo el principio de quimioluminiscencia. [37]

3.3 Caracterización

3.3.1 Área específica

El Área específica de los catalizadores se calculó utilizando el método de BET de N₂ por fisisorción a -196°C, con los datos obtenidos de presión relativa contra el volumen adsorbido de N₂ por el catalizador se obtuvo la isoterma de adsorción. La Figura 21 muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno para el catalizador 5V-5W/NT. La nomenclatura utilizada en los catalizadores indica primero el contenido de V₂O₅ y WO₃ en por ciento peso. La notación NT se refiere a nanotubos. Para el catalizador 5V-5W/NT implica que el catalizador contiene 5% peso de V₂O₅ y 5% peso de WO₃ soportado sobre nanotubos de Titania. A continuación, se detalla el procedimiento utilizado para calcular el área específica.

Ejemplo de procedimiento.

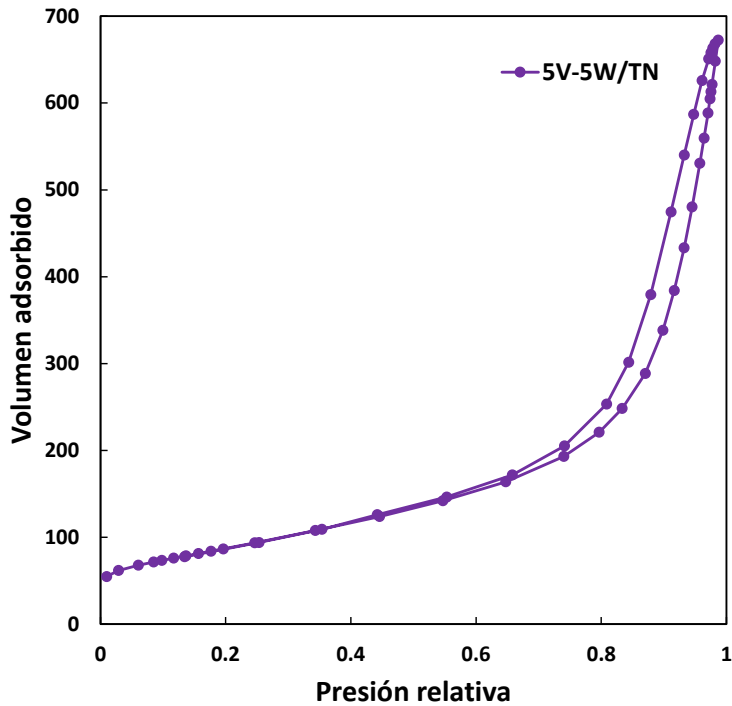


Figura 21. Isoterma de adsorción de catalizador 5V-5W/NT

La parte inicial de la isoterma se asocia a la adsorción en monocapa de N_2 , presentando un valor límite en la cantidad adsorbida mostrado en la figura 21. Para posteriormente iniciar una desorción.

Posterior a esto se graficó $\frac{P}{V(P_0-P)}$ contra $\frac{P}{P_0}$ y con una regresión lineal se obtuvieron los valores correspondientes a la ordenada al origen y la pendiente, mostrado en la figura 22.

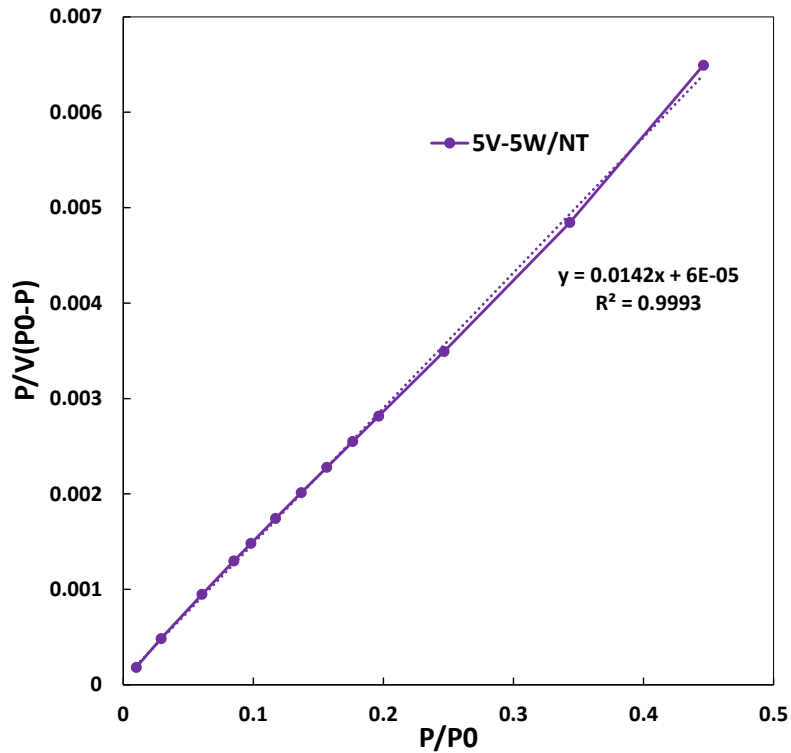


Figura 22. Grafica de BET para determinar Área específica

Para el cálculo del Área específica se tomó de referencia el catalizador 5V-5W/NT debido a que este material catalítico presentó la mayor conversión de NO.

$$y = 0.0142x + 6E^{-5}$$

Volumen de moléculas adsorbidas:

$$V_m = \frac{1}{0.0142 + 6 * 10^{-5}} = 70.3928 \text{ cm}^3$$

Área cubierta total es:

$$S_g = \left[\frac{V_m * N_o}{V} \right] \propto$$

$$N_o = \text{Número de avogadro } 6.023 * 10^{23} \frac{\text{moleculas}}{\text{gmol}}$$

$\alpha = \text{Área por molécula } 0.162 \text{ nm}^2$

$V = \text{Volumen molar } 22,400 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$

$$S_g = 4.35 * 10^4 * 70.3928 \text{ cm}^3$$

$$S_g = 306209 \text{ cm}^2$$

$$S_g = 306.209 \text{ m}^2$$

Área específica:

$$A_s = \frac{S_g}{m}$$

$$A_s = \frac{306.209 \text{ m}^2}{1g}$$

$$A_s = 314 \frac{\text{m}^2}{g}$$

$m = \text{Masa de la muestra (1g)}$

Se calculó el área de superficie utilizando la ecuación de B.E.T con un resultado de 314 m²/g

Se determinó el diámetro de poro con un valor de 319.34 Å. Se aplicó el mismo procedimiento para calcular el área específica para cada uno de los catalizadores utilizados.

Las Tablas 13 y 14 presentan el área específica, volumen de poro y diámetro de poro para los catalizadores analizados en esta Tesis.

Tabla 13. Propiedades de textura de los catalizadores utilizados en SCR-NO con NH₃ con soporte de NT con área de superficie de 335 m²/g

Catalizador	Área de superficie (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
NT	335	0.57	62.80
10V/NT	331	0.48	65.16
5V-3W/NT	314	0.94	120.00
5V-5W/NT	314	0.94	319.34

Tabla 14. Propiedades de textura de los catalizadores utilizados en SCR-NO con NH₃ con soporte de NT con área de superficie de 272 m²/g

Catalizador	Área de superficie (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
P25	52	0.34	56.00
NT	272	0.56	62.80
1V/NT	298	0.44	45.00
2V/NT	290	0.37	45.00
3V/NT	287	0.34	44.00.
3W/NT	269	0.55	41.00
1V-3W/NT	257	0.49	43.00
2V-5W/NT	254	0.49	39.00
3V-10W/NT	243	0.29	45.00

El área específica de los catalizadores no determina la capacidad de conversión de NO por si sola. Es importante conocer estos datos, un área específica y volumen de poro altos indica que existen mayor cantidad de sitios activos para que se lleven a cabo interacciones moleculares y reacciones química.

En este caso los catalizadores con un diámetro de poro mayor junto con un volumen de poro alto tuvieron un porcentaje de conversión de NO mayor en comparación con los que presentan datos más bajos en estos dos parámetros, esto depende que el catalizador utilizado promueva o disminuya el área específica modificando la estructura inicial de los nanotubos.

Utilizando los datos obtenidos de la Figura 22 y Figura 23 en línea con los resultados de actividad catalítica, la cual se muestra más adelante, se determinó que el catalizador 5V-5W/NT alcanza la mayor conversión de NO debido a que el Área específica, volumen y diámetro de poro es mayor cuando se comparan con los demás catalizadores estudiados.

Para cada uno de los catalizadores utilizados se siguió el mismo procedimiento para determinar su área de superficie, volumen y diámetro de poro que el del ejemplo.

3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM

Con la técnica de HRTEM se determinó la presencia de nanopartículas de TiO_2 con un diámetro de 9 nm, como se observa en la Figura 23. Como se mencionó la estructura de nanotubos de TiO_2 se forma como consecuencia del tratamiento termal y el lavado con HCl, que es lo que provoca que las nanocintas o nanolaminas aumente su tamaño con una tendencia a enrollarse y así formar los nanotubos.

Los nanotubos de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ que se observaron con esta técnica presentaron un diámetro interno de 4 nm y un diámetro externo de aproximadamente 9 nm, con un espesor de pared de 2 nm, pueden ser observados en la Figura 24.

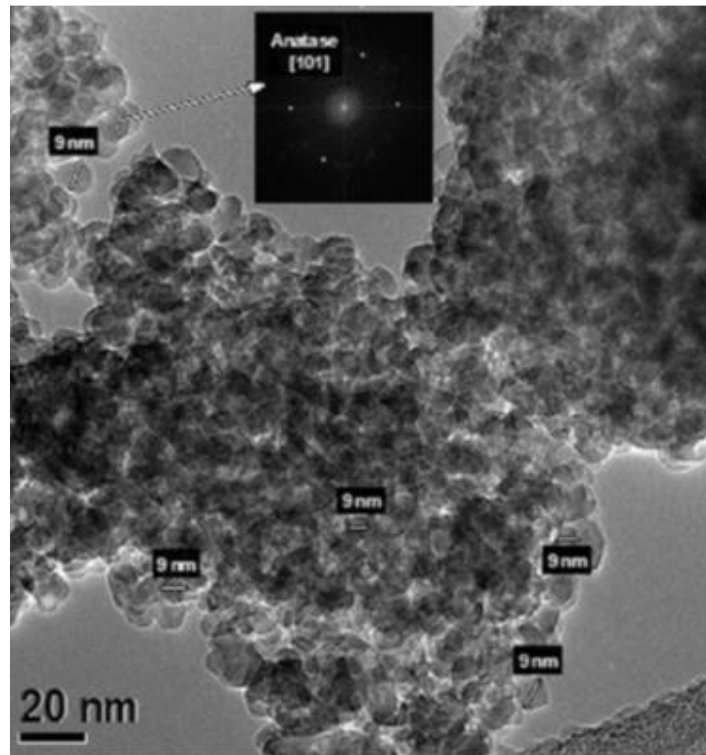


Figura 23. Imagen HRTEM de nanopartículas TiO_2 [36]

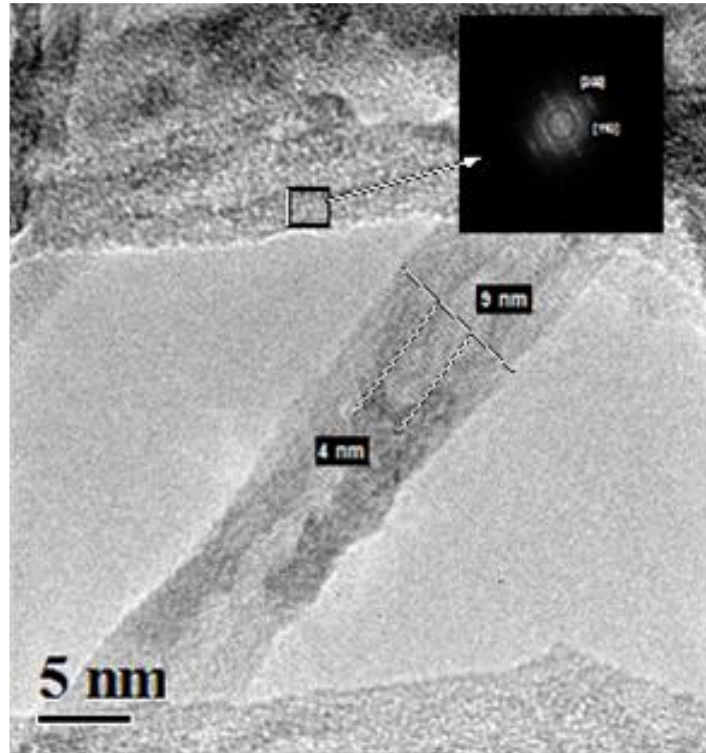


Figura 24. Imagen HRTEM de nanotubos $H_2Ti_3O_7$

3.3.3 Difracción de rayos X (XRD)

Los espectros de difracción de rayos X se presentan en las Figuras 25 y 26. Para efectos de comparación, la Figura 25A muestra el patrón de difracción para TiO_2 comercial o P25. La fase de la Titania comercial corresponde a anatasa. El soporte de nanotubos, etiquetado como NT, presenta la fase $H_2Ti_3O_7$, que corresponde a ácido tritánico.

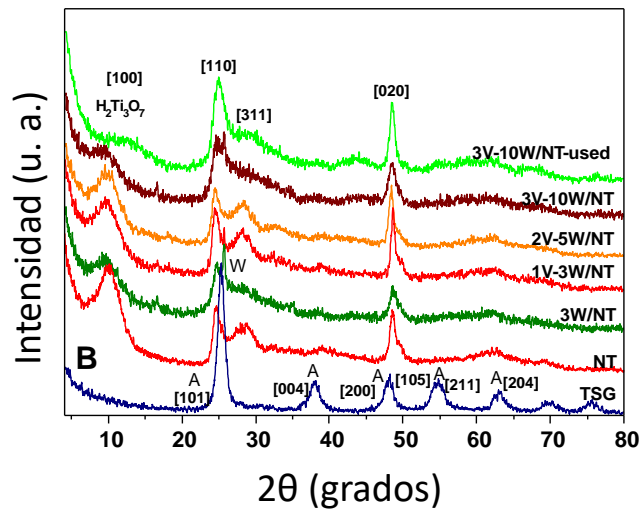
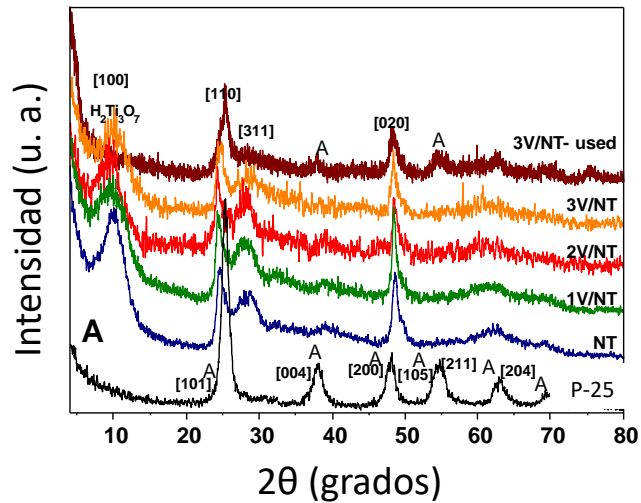


Figura 25. Difracción XDR de catalizadores A) V/NT y B) V-W/NT. Ácido trititanico $H_2Ti_3O_7$, anatasa (A), nanotubos (NT).

Es importante mencionar que la asignación de fases se llevó a cabo comparando los espectros contra la librería del equipo. La Figura 25 muestra que la adición de vanadio y tungsteno no modifica la estructura cristalina del soporte, debido a que sigue conservado la fase cristalina [100] característica de los nanotubos. Sin embargo, por difracción de rayos X no se alcanza a detectar la presencia de vanadio y tungsteno sobre la superficie del soporte, debido probablemente a que el contenido de estos materiales es inferior a límite de detección del equipo.

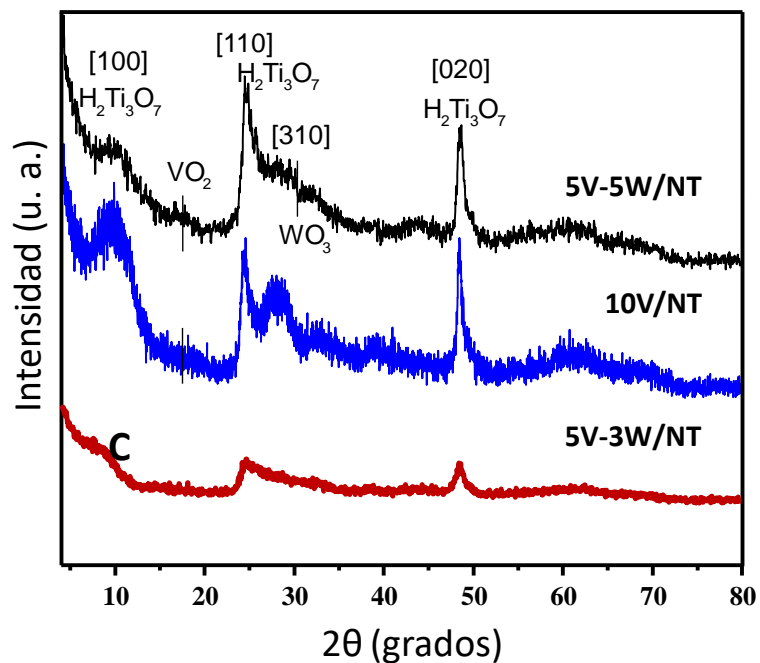


Figura 26. Difracción XDR de catalizadores C) V-W/NT [27]

Para efectos también de comparación, la Figura 25 muestra el difractograma de un catalizador usado, 3V/NT y 3V-10W/NT. En ambos casos se muestra que una parte de la estructura de nanotubos colapsa debido a la temperatura y aparece la fase anatasa, para el caso del catalizador 3V/NT, mientras que la presencia del tungsteno parece estabilizar la fase $H_2Ti_3O_7$.

Tabla 15. ángulo de difracción y distribución de los picos localizados de catalizadores con diferentes proporciones de V_2O_5 y WO_3

Catalizador	$H_2Ti_3O_7$		WO_3		VO_2	
	θ	h k l	θ	h k l	θ	h k l
NT			-	-	-	-
1V/NT	9.7°	[100]				
2V/NT			-	-	-	-
3V/NT						
3W/NT						
1V-3W/NT	9.7°	[100]	26°	[110]	-	-
2V-5W/NT						
3V-10W/NT						
	9.9°	[100]				
10V/NT	24°	[110]				
	48°	[020]				
5V-3W/NT	9.9°	[100]				
	24°	[110]	-	-	28°	-
	48°	[020]				
5V-5W/NT	9.9°	[100]				
	24°	[110]	33°	[310]	28°	-
	48°	[020]				

La Titania comercial P25 está formada por las fases anatasa y rutilo, los nanotubos están compuestos de ácido trititanico ($H_2Ti_3O_7$) como se muestra en la Figura 25 y 26 se localizaron en todos los catalizadores en los valores de 2θ igual a 9.7 , 9.9° , 24° y 48°

Como se mencionó anteriormente, y como se puede observar en la tabla 15 que muestra la difracción y distribución de algunos catalizadores estudiados en este trabajo, los catalizadores que tienen en su estructura un bajo porcentaje de V_2O_5 no se encontró ningún pico característico a excepción de los catalizadores 5V-5W/NT y 10V/NT que en la Figura 26, presentan una concentración mayor de V_2O_5 . Además, la Figura 25 muestra que los catalizadores 3W/NT, 1V-3W/NT, 2V-5W/NT, 3V-10W/NT se detectó óxido de tungsteno en el ángulo $2\theta = 26^\circ$

En el caso de los catalizadores 5V-5W/NT donde la concentración de V_2O_5 y WO_3 es 1:1 en peso el ácido trititanico se observó en los valores de 2θ igual a 9.9° , 24° y 48° . El incremento de ángulos se puede asociar al decrecimiento del espacio en los nanotubos, esto a su vez puede estar asociado al colapso de la estructura debido a las altas temperatura o a la pérdida de la acidez superficial. Para determinar la fase cristalina presente en mayor porcentaje de los nanotubos es necesario llevar a cabo un análisis de refinamiento de Rietveld, el cual está fuera del alcance de este trabajo. Sin embargo, se puede mencionar que la principal fase cristalina corresponde a aquella del ácido trititanico $H_2Ti_3O_7$. Además, no se detectaron estructuras amorfas.

3.3.4 Acidez Superficial

Los resultados de la espectroscopia infrarroja para determinar la presencia de sitios ácidos de Brønsted o sitios ácidos de Lewis a diferentes temperaturas se presentan en las Figuras 27, 28, 29, 30, 31 y 32. La Tabla 1 del anexo 2 muestra los valores de la concentración de sitios ácidos de Brønsted y Lewis para cada uno de los catalizadores.

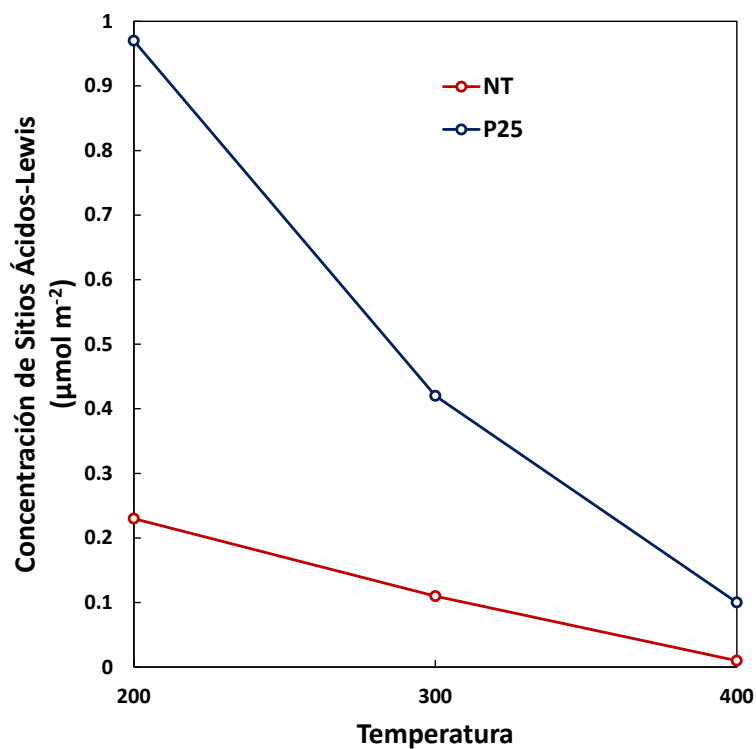


Figura 27. Sitios ácidos de Lewis en catalizadores NT y P-25.

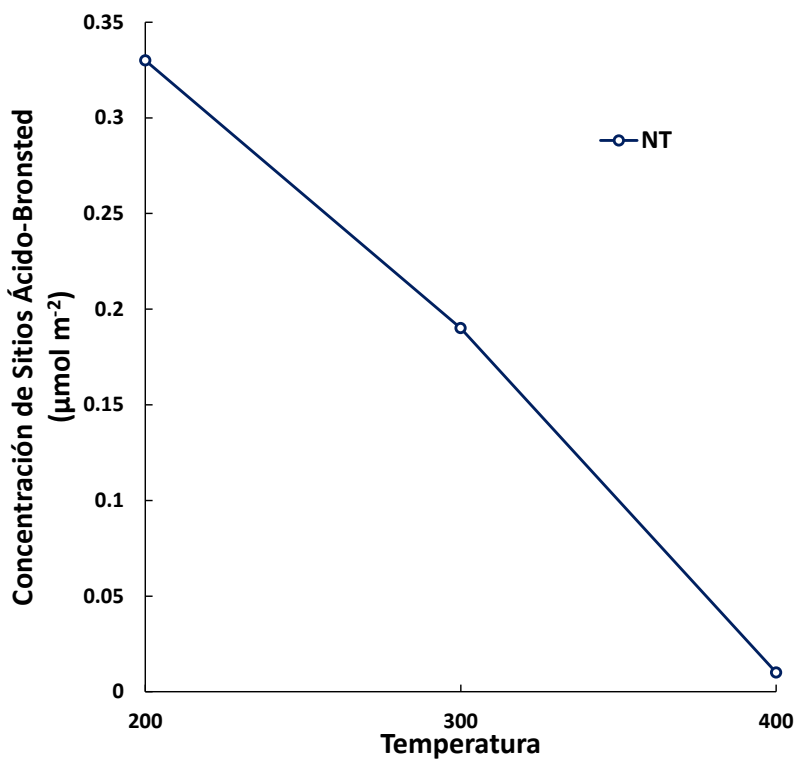


Figura 28. Sitios ácidos de Brønsted en catalizador NT

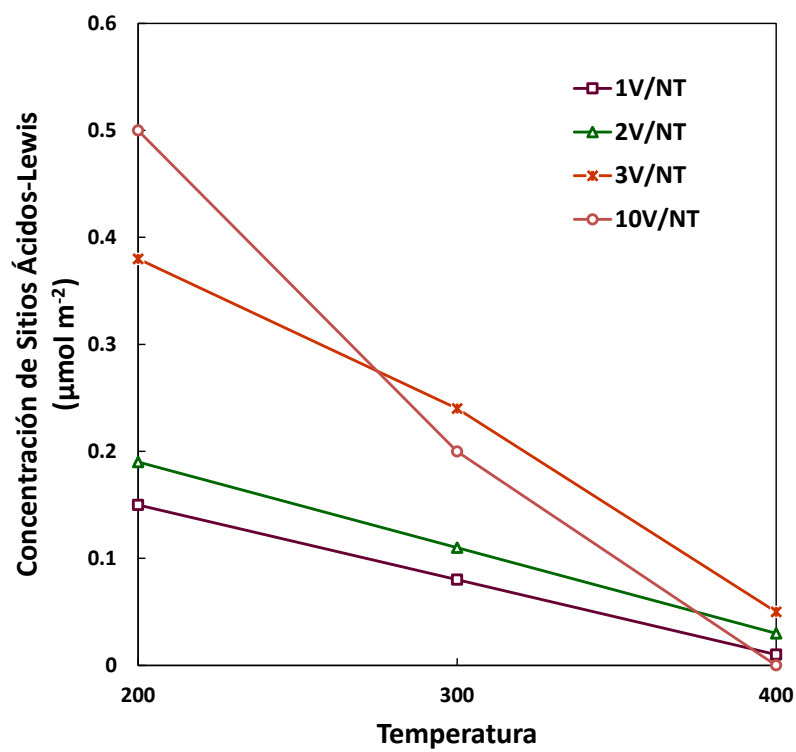


Figura 29. Sitios ácidos de Lewis en catalizadores 1V/NT, 2V/NT, 3V/NT, 10V/NT

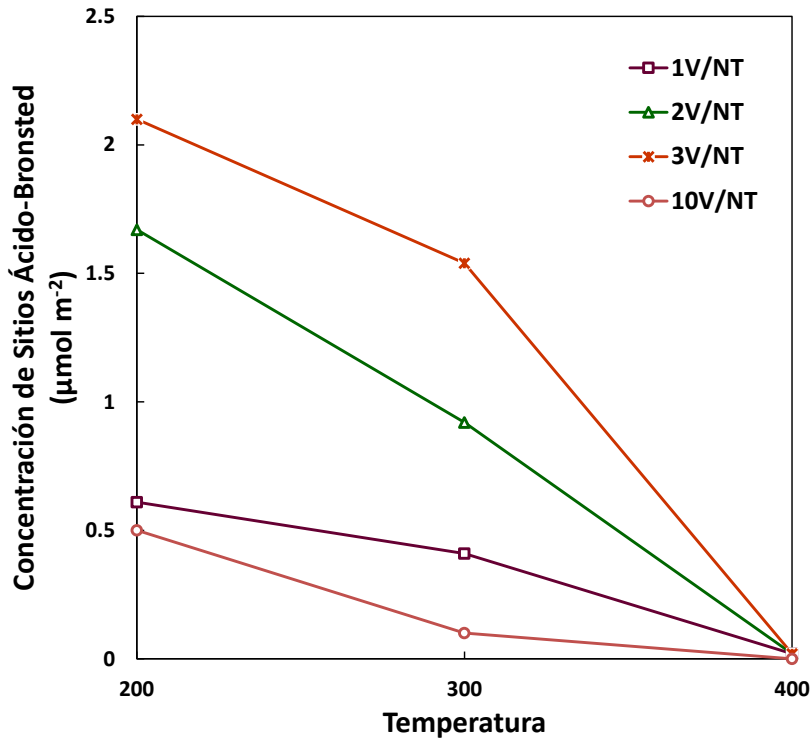


Figura 30. Sitios ácidos de Brønsted en catalizadores 1V/NT, 2V/NT, 3V/NT, 10V/NT

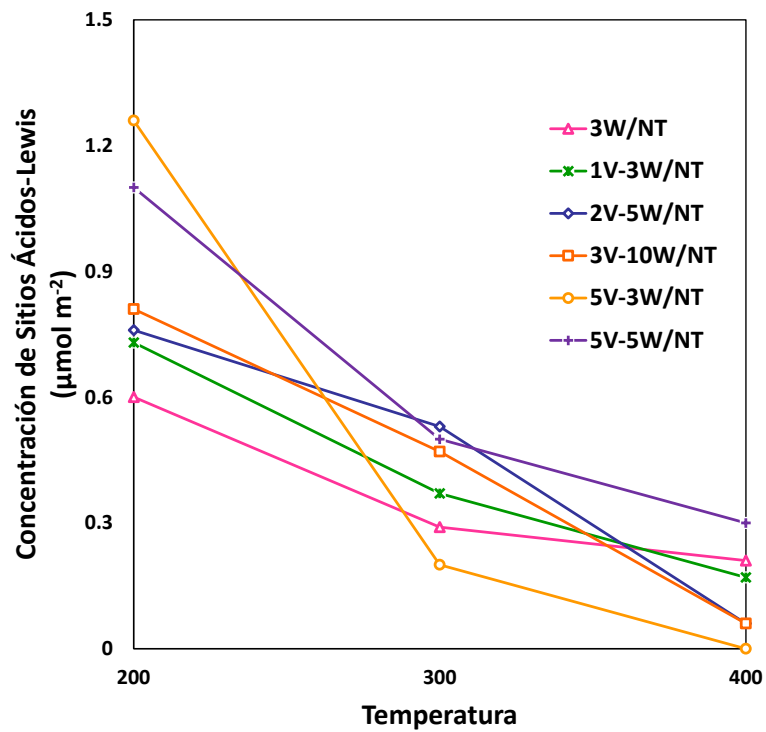


Figura 31. Sitios ácidos de Lewis en catalizadores 3W/NT, 1V-3W/NT, 2V-5W/NT, 3V-10W/NT, 5V-3W/NT, 5V-5W/NT

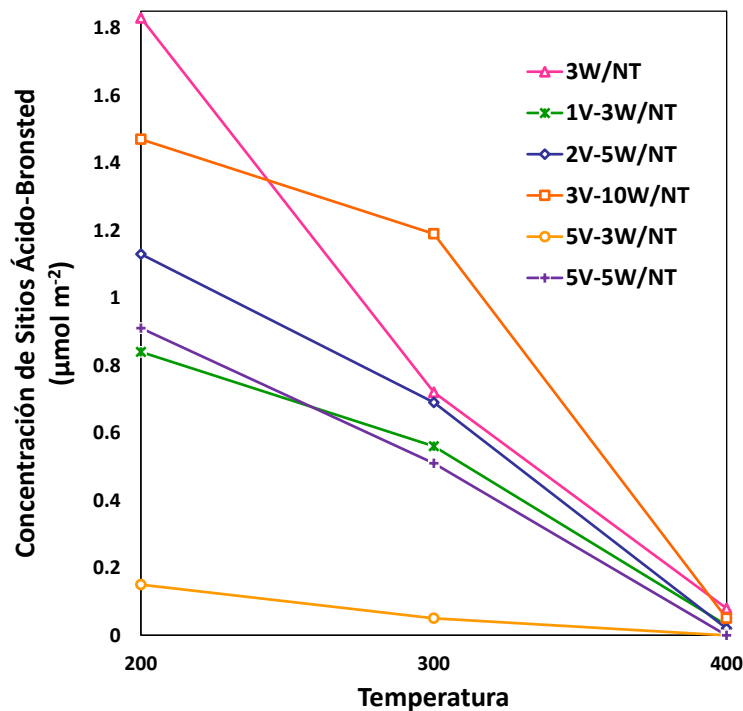


Figura 32. Sitios ácidos de Brønsted en catalizadores 3W/NT, 1V-3W/NT, 2V-5W/NT, 3V-10W/NT, 5V-3W/NT, 5V-5W/NT

El análisis de la acidez de la superficie de los catalizadores muestra que la concentración de sitios ácidos de Brønsted aumenta en los catalizadores a los que se les añadió WO_3 . Se observa también en la Figura 27 que la Titania comercial P-25 no presenta sitios ácidos de Brønsted en el intervalo de temperatura 200°C a 400°C. El catalizador NT a temperatura 400°C (en donde presenta su mayor conversión de NO) presenta la misma concentración de sitios ácidos de Brønsted y Lewis. Como se observa en la Figura 28, a 300 °C la concentración de sitios ácidos de Brønsted es mayor.

En la figura 29 los catalizadores 1V/NT, 2V/NT Y 3V/NT muestran un decrecimiento en sitios ácidos Lewis conforme aumenta de temperatura y la figura 30 muestra que la concentración de sitios ácidos de Brønsted es mayor en el intervalo de temperatura 200°C

a 400°C En la Tabla 1 del anexo 2, se muestra que en este intervalo la concentración de ácidos de Brønsted y Lewis en el catalizador 10V/NT es similar. Al comparar las Figuras 31 y 32, se observa que los catalizadores que contienen WO_3 como 3W/NT, 1V-3W/NT, 2V-5W/NT, 3V-10W/NT, la concentración de sitios ácidos de Brønsted es mayor, en los catalizadores 5V-3W/NT y 5V-5W/NT es mayor la concentración de sitios ácidos de Lewis.

La relación 1:1 de V_2O_5 y WO_3 es importante en el equilibrio de sitios Brønsted y Lewis. Los sitios ácidos de Lewis a altas temperaturas soportan más que los sitios ácidos de Brønsted.

La pérdida de acidez puede estar relacionada con el colapso de la estructura de los nanotubos como consecuencia del incremento de la temperatura. Aunque no se ha comprobado si la acidez superficial está en función de la estructura de los nanotubos, o la estructura de los nanotubos en función de la acidez superficial.

3.4 Actividad catalítica

En la siguiente sección, se presenta un análisis de la actividad catalítica de los catalizadores con diferentes porcentajes de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y trióxido de tungsteno (WO_3) soportados en nanotubos de Titania y como este porcentaje influye sobre el desempeño de conversión del NO.

Conversión de NO en función de la temperatura utilizando material NT y P-25.

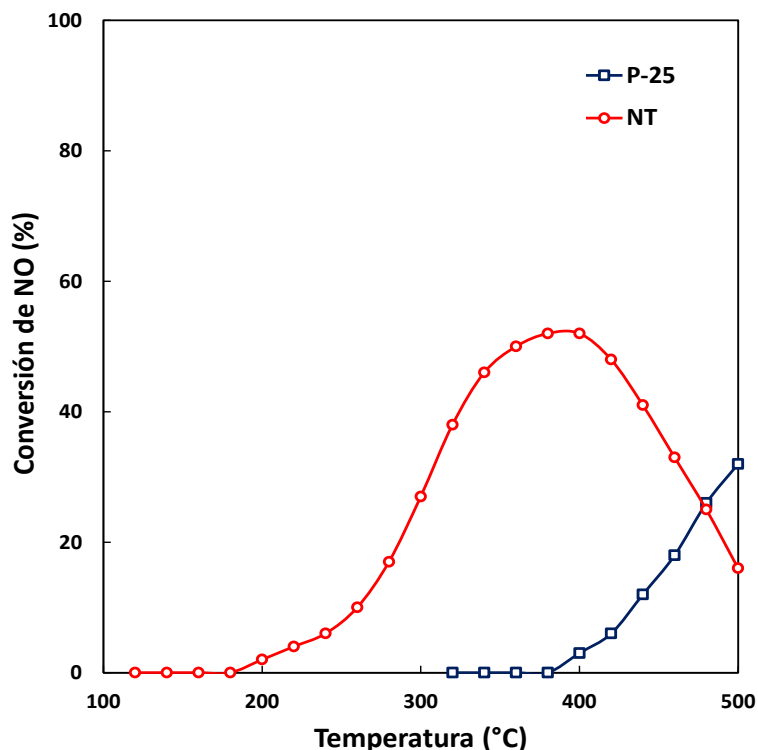


Figura 33. Conversión de NO en función de la temperatura sobre catalizadores NT y P-25. El flujo total fue de $400\text{cm}^3/\text{min}$. La composición de la mezcla de gases fue de 500ppm de NO, 500ppm de NH_3 y 2% por volumen de O_2 . Se utilizaron 200mg de catalizador.

Como se observa la Figura 33, el catalizador de nanotubos de Titania (NT) representado con una curva roja, muestra una ventana de operación a partir de 220°C con una conversión mínima de 4%, hasta 400°C donde tiene un porcentaje de conversión hasta 52%, arriba de 400°C el material disminuye su capacidad para remover el NO presente, disminuyendo la conversión.

El catalizador comercial P-25 que se presenta en la Figura 33 con una curva de color azul, muestra una ventana de operación entre 400°C donde existe una conversión de NO de 3% hasta 500°C donde hay una conversión máxima de 32%. Es importante señalar que ninguno de estos materiales catalíticos remueve el NO a bajas temperaturas. Se espera que en altas

temperaturas la estructura de los nanotubos comienza a colapsar, o se inicia una reacción no deseada como la oxidación del amoníaco.

Efecto del contenido de V_2O_5

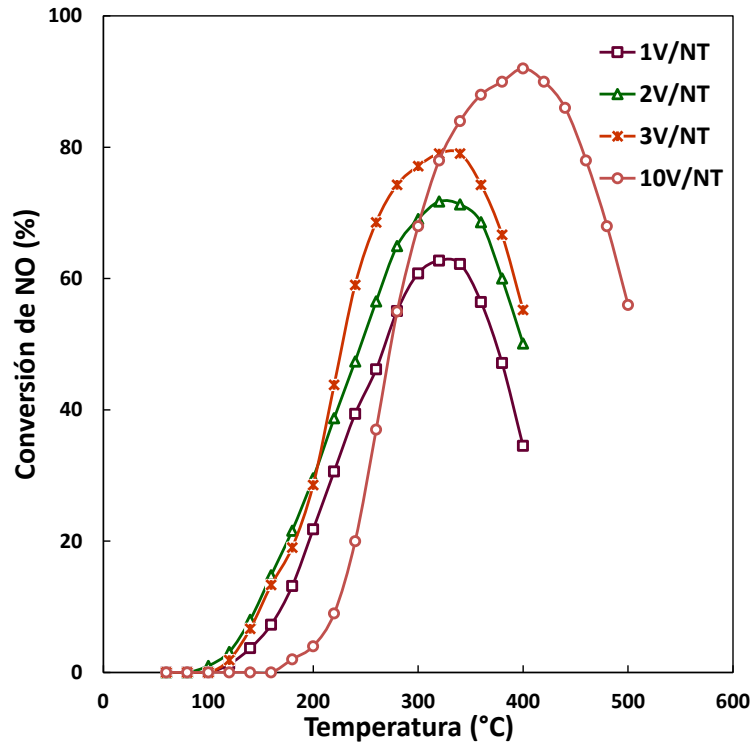


Figura 34. Conversión de NO en función de la temperatura sobre catalizadores 1% en peso V_2O_5 / NT, 2% en peso V_2O_5 / NT, 3% en peso V_2O_5 / NT y 10% en peso V_2O_5 / NT El flujo total fue de $400\text{cm}^3/\text{min}$. La composición de la mezcla de gases fue de 500ppm de NO, 500ppm de NH_3 y 2% por volumen de O_2 . Se utilizaron 200mg de catalizador.

Como se observa en la Figura 34, el catalizador con 1% en peso de V_2O_5 soportados en nanotubos de Titania representado con una curva de color morado, muestra una ventana de operación a partir de 120°C con una conversión mínima de 1% de NO, con una conversión máxima de 62.74% a 320°C , arriba de esta temperatura hasta 400°C la conversión disminuye hasta 34.52%

El catalizador con 2% en peso de V_2O_5 soportados en nanotubos de Titania, representado en la Figura 34 representado con una curva color verde, presenta una ventana de operación a partir de $100^\circ C$ con una conversión mínima de 1.0% de NO, teniendo una conversión máxima de 71.74% a $320^\circ C$, arriba de esta temperatura la conversión de NO disminuye hasta 50.13% a $400^\circ C$.

En la Figura 34, el catalizador con 3% en peso de V_2O_5 soportados en nanotubos de Titania, representado con una curva color naranja presenta a $100^\circ C$ una conversión mínima de 1.9% de NO, teniendo una conversión máxima de 79.047% a $320^\circ C$ y manteniéndose hasta $340^\circ C$, arriba de esta temperatura el material disminuye su capacidad para remover el NO presente, disminuyendo la conversión hasta 55.23% a $400^\circ C$.

El catalizador con 10% en peso de V_2O_5 soportados en nanotubos de Titania, representado en la Figura 34 con una curva color rosa, presenta una ventana de operación a partir de $180^\circ C$ con una conversión mínima de 2.0% de NO, teniendo una conversión máxima de 92.0% a $400^\circ C$, si se analiza curva correspondiente a este catalizador en la Figura 34, arriba de esta temperatura el material disminuye su capacidad para remover el NO presente, disminuyendo la conversión hasta 56.0% a $500^\circ C$.

Los catalizadores que contienen 1%, 2% y 3% de V_2O_5 inician la conversión a partir de los $120^\circ C$, los tres a $320^\circ C$ presentan una conversión máxima de NO. El catalizador con 3% de V_2O_5 tiene mayor capacidad de conversión de NO a esta temperatura, y su capacidad catalítica es la que menos disminuye a los $400^\circ C$.

El Catalizador con 10% de V_2O_5 inicia la conversión a una temperatura más alta de $180^\circ C$, presenta mayor conversión de NO que los otros catalizadores binarios llegando hasta 92% a $400^\circ C$. Ninguno de estos materiales catalíticos remueve NO a bajas temperaturas

Efecto del contenido de WO_3 .

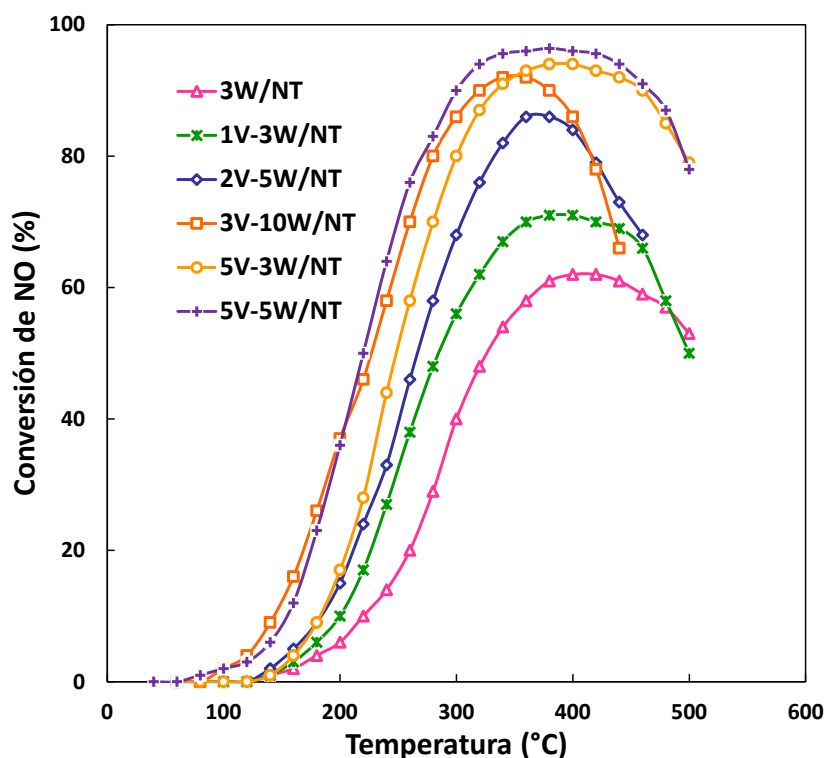


Figura 35. Conversión de NO en función de la temperatura sobre catalizadores 3% WO_3 / NT, 1% en peso V_2O_5 - 3% WO_3 / NT, 2% en peso V_2O_5 - 5% WO_3 / NT, 3% en peso V_2O_5 - 10% WO_3 / NT y 5% en peso V_2O_5 - 3% WO_3 / NT. El flujo total fue de $400\text{cm}^3/\text{min}$. La composición de la mezcla de gases fue de 500ppm de NO, 500ppm de NH_3 y 2% por volumen de O_2 . Se utilizaron 200mg de catalizador.

La tabla 35 presenta que el catalizador 3% en peso WO_3 inicia la conversión de NO a $140^\circ C$ con una conversión mínima de 1%, de $400^\circ C$ hasta $420^\circ C$ presenta una conversión máxima de 62%, arriba de esta temperatura su capacidad para remover el NO disminuye llegando a una conversión de 53% a $500^\circ C$.

El catalizador 1% en peso V_2O_5 - 3% en peso WO_3 presenta una ventana de operación a partir de $140^\circ C$ con una conversión mínima de 1%, de $380^\circ C$ hasta $400^\circ C$ su conversión

máxima es de 71%, arriba de esta temperatura la conversión de NO disminuye llegando a un 50% a 500°C.

El catalizador 2% en peso V_2O_5 - 5% en peso WO_3 inicia la conversión de NO desde 140°C con una conversión mínima de 2%, su conversión máxima es de 86% presente entre 360°C y 380°C.

El catalizador 3% en peso V_2O_5 - 10% en peso WO_3 inicia la conversión de NO desde 100°C con una conversión mínima de 2%, desde 340°C hasta 360°C presenta la mayor conversión de NO de 92%.

El catalizador 5% en peso V_2O_5 - 3% en peso WO_3 presenta una ventana de operación desde 140°C donde la conversión mínima es de 1%, a 380°C hasta 400°C la conversión máxima es de 94% arriba de esta temperatura la conversión de NO disminuye a 500°C la conversión es de 79%. Los catalizadores 3V-10W/NT y 5V-3W/NT presentan mayor conversión de NO a temperaturas mayores de 340°C llegando hasta un máximo de 92% y 94% respectivamente. Ambos catalizadores inician la conversión a temperatura menores de 150°C.

El catalizador 5V-3W/NT tiene una ventana de operación mayor, la conversión inicia en 140°C hasta 500°C.

El catalizador con 5V-5W/NT inicia la conversión de NO en 80°C con 1% llegando a su máximo porcentaje de conversión de NO de 96% a 400°C. Es el catalizador que presenta mayor actividad catalítica puede suponerse que es por la relación de 1:1 en peso que existe entre los catalizadores V_2O_5 y WO_3 , lo que da una mayor estabilidad aumentando las

propiedades redox y aumentando la acidez superficial. Sin embargo, ninguno de los catalizadores inicia la conversión de NO a temperaturas menores a 100°C.

3.5 Energía de activación

En la siguiente sección, se presenta un análisis de la Energía de activación y Efecto de compensación de los catalizadores con diferentes porcentajes de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y trióxido de tungsteno (WO_3) soportados en nanotubos de Titania, y como el porcentaje modifica estos parámetros. Para calcular la energía de activación se utilizó la ecuación de Arrhenius (1).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

Donde: $\ln k$ es la constante de velocidad de reacción, $\ln A$ representa el factor de frecuencia o factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura de reacción.

Energía de activación material NT y P-25.

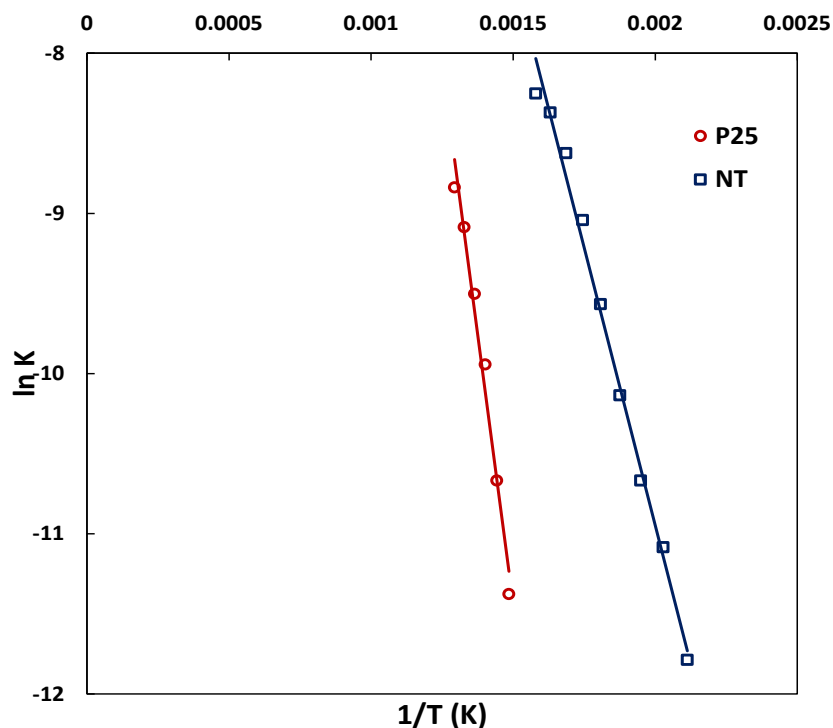


Figura 36. $\ln K$ vs $1/T$, para la determinación de la energía de activación del catalizador NT y P25

La figura 37 muestra que el catalizador de nanotubos de Titania presenta una energía de activación de 13.75 Kcal/mol a comparación con el catalizador comercial P25 presenta una energía de activación de 26.58 Kcal/mol, estos valores se relacionan a la capacidad de conversión de NO, el catalizador NT (Nanotubos de Titania) presentó mayor conversión con un máximo de 52%. En la tabla 36 se muestra que, en ausencia de material catalítico, la energía que se requiere para remover NO sobre los nanotubos de Titania como soporte es la mitad respecto de aquella energía requerida por el soporte del catalizador convencional.

Energía de activación. Efecto del V_2O_5 .

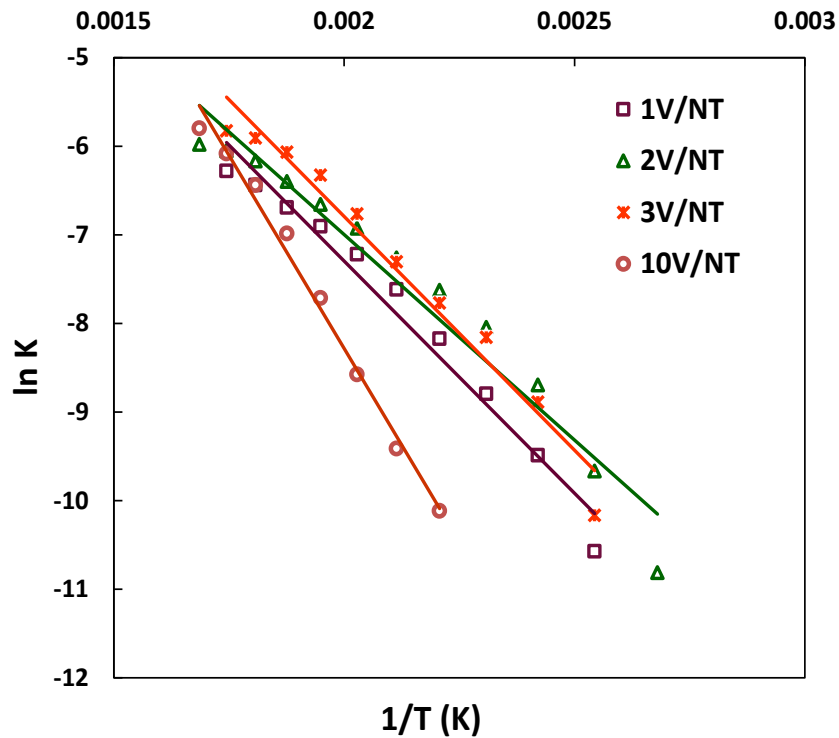


Figura 37. $\ln K$ vs $1/T$, para la determinación de la energía de activación del catalizador 1V/NT, 2V/NT, 3V/NT, 10V/NT.

Los catalizadores 1V/NT y 2V/NT presentan una energía de activación de 13.44 Kcal/mol y 14.95 Kcal/mol respectivamente. Los catalizadores 3V/NT y 10V/NT presenta una energía de activación de 11.60 Kcal/mol y 17.33 Kcal/mol respectivamente.

Estos valores se relacionan con la conversión de NO, los catalizadores 1V/NT y 2V/NT presentaban menor capacidad de conversión y esto puede asociarse a que sus energías de activación son más alta representadas gráficamente en la figura 37.

El catalizador 3V/NT presenta una energía de activación menor al compararlo con este grupo de catalizadores con una conversión máxima de 79.04%

El catalizador 10V/NT con la energía de activación más alta de este grupo de catalizador también logra una conversión máxima de 92%.

Energía de activación. Efecto del WO_3 .

Para el caso de los catalizadores que contienen V_2O_5 y WO_3 , la Figura 38 y Tabla 16 muestran que la energía de activación es menor respecto de los catalizadores que solo contienen V_2O_5 debido a que la presencia de WO_3 activa la reacción de reducción de NO con amoníaco a menor temperatura.

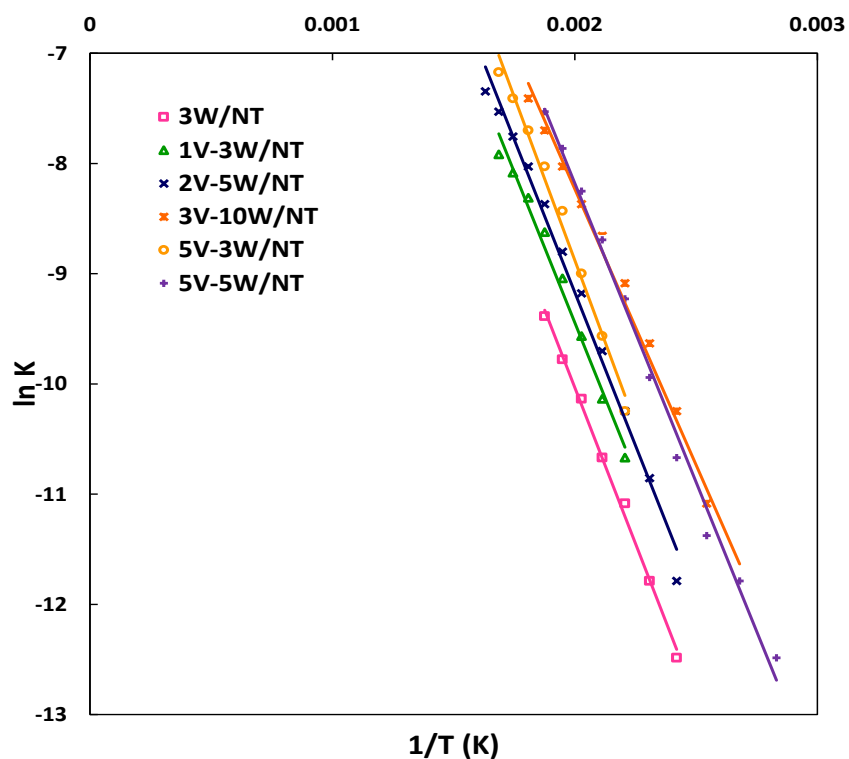


Figura 38. $\ln K$ vs $1/T$, para la determinación de la energía de activación del catalizador 3W/NT, 1V-3W/NT, 2V-5W/NT, 3V-10W/NT, 5V-3W/NT, 5V-5W/NT.

Tabla 16. Energía de activación y conversión máxima de catalizadores con diferentes proporciones de V_2O_5 y WO_3

Catalizadores	Energía de activación Kcal/mol	Conversión de NO máxima
3W/NT	11.23	62% a 420°C
1V-3W/NT	11.16	71% a 400°C
2V-5W/NT	11.02	86% a 360°C
3V-10W/NT	9.93	92% a 360°C
5V-3W/NT	11.77	94% a 400°C
5V-5W/NT	10.77	96% a 400°C

El catalizador 5V-5W/NT tiene mayor capacidad de conversión de NO a mayor temperatura y esto es debido a la estabilidad que representa la relación 1:1 de V_2O_5 y WO_3 y a que presentan una energía de activación más baja que el promedio.

3.6 Efecto de compensación

El efecto de compensación se alcanza cuando la energía de activación y el factor pre-exponencial para diferentes catalizadores del mismo proceso generan una línea recta. Al cambiar la energía de activación para distintos materiales, el factor de frecuencia sufre una “compensación”. No está claro si el efecto de compensación este ligado al tratamiento matemático de las variables involucradas en el proceso. Sin embargo, se considera que el efecto de compensación involucra una ruta particular de mecanismo de reacción, es decir, los materiales catalíticos que forman el efecto de compensación promueven un mecanismo de reacción particular sobre la conversión y selectividad de productos y reactivos.

La Tabla 17 muestra la energía de activación y factor de frecuencia para los catalizadores analizados en este trabajo. La Figura 39 muestra los catalizadores que presentan el efecto de compensación. De hecho, por ejemplo, los catalizadores 1V/NT, 2V/NT y 3V/NT de la Figura 39, presentan el efecto de compensación. Para el catalizador 1V/NT, la energía de activación es de 13.44 kcal/mol y el factor de frecuencia es de 1.91 1/s. Para el catalizador 2V/NT, la energía de activación es de 14.95 Kcal/mol. El factor de frecuencia, el cual debería permanecer constante a 1.91 1/s, se compensa hasta alcanzar 2.24 1/s debido a que se modificó la energía de activación. Para el caso del catalizador 3V/NT, la energía de activación es de 11.60 kcal/mol, el factor de frecuencia se compensa hasta 1.62 1/s. Se observa que, para este tipo de materiales catalíticos, al disminuir la energía activación, la magnitud de compensación del factor de frecuencia también disminuye.

Tabla 17. Energía de activación y factor de frecuencia de catalizadores con diferentes proporciones de V_2O_5 y WO_3

Catalizador	Energía de activación Kcal/mol	Logaritmo natural Factor de frecuencia
P25	13.75	1.06
NT	26.58	2.15
1V/NT	13.44	1.91
2V/NT	14.95	2.24
3V/NT	11.60	1.62
10V/NT	17.33	2.21
3W/NT	11.23	0.24
1V-3W/NT	11.16	0.48
2V-5W/NT	11.02	0.65
3V-10W/NT	9.93	0.57
5V-3W/NT	11.77	1.09
5V-5W/NT	10.77	0.97

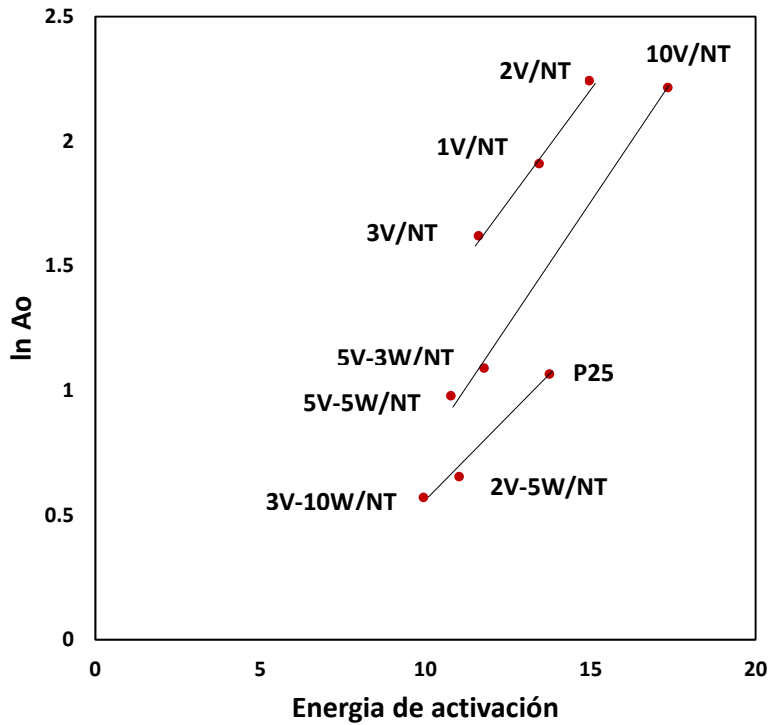


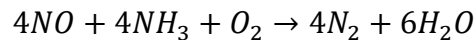
Figura 39 . Efecto de compensación

Se sugiere que los catalizadores que están en una misma línea recta siguen el mismo mecanismo de reacción para la reducción de NO_x, los diferentes mecanismos se deben a la acidez superficial y el contenido metálico de cada catalizador, al cambiar la energía de activación cambia el factor de frecuencia. Sin embargo, no está claro el por qué el factor de frecuencia se compensa cuando se modifica la energía de activación.

3.7 Mecanismo de reacción

En esta sección se muestra de forma gráfica y explícita el mecanismo de reacción del Sistema de Reducción Catalítica Selectiva.

La estequiometría de reacción para el sistema de Reducción catalítica selectiva es la siguiente:



Para determinar un posible mecanismo de reacción para este sistema de reducción catalítica selectiva, se deben tomar en cuenta los siguientes aspectos:

1. Se debe considerar la estequiometría de la reacción principal, es decir, el mecanismo debe cumplir con la estequiometría de la reacción principal.
2. En la reacción, la formación de N_2 se lleva a cabo por un átomo de N que proviene del NO y otro átomo de N del NH_3
3. La formación de N_2O no se considera como especie intermedia.
4. El mecanismo se completa por la oxidación del O_2 de sitios reducidos por otros reactivos. [10]

Para los catalizadores basados en vanadio, en la reacción SCR se involucra una especie de amoníaco activado, el cual está fuertemente adsorbido y una especie de NO débilmente adsorbida o en fase gas, lo cual produce N_2 y H_2O y conducen a la reducción parcial del catalizador, siguiendo un mecanismo de Eley-Rideal [10].

El mecanismo de reducción de NO mayormente aceptado involucra la existencia de un sitio ácido y un sitio redox. A este sistema se le conoce como sitio dual.

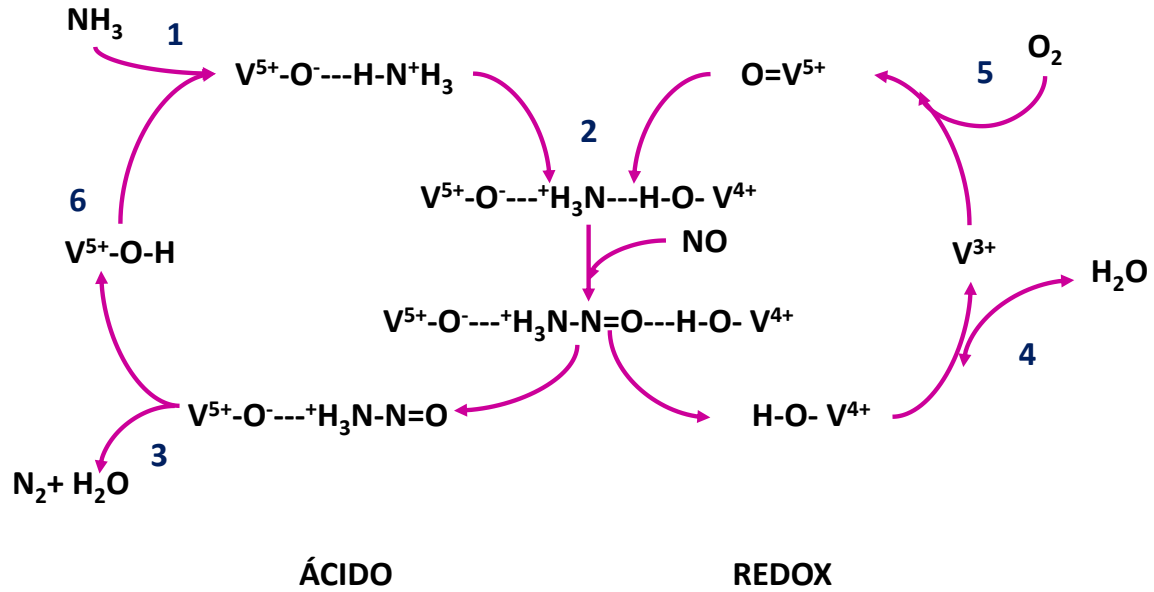
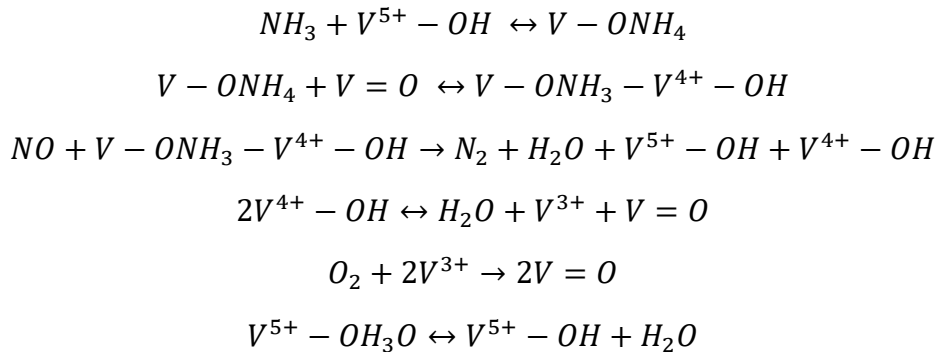


Figura 40. Esquema de ciclo catalítico de la reacción SCR para catalizadores V/NT en presencia de oxígeno

Las reacciones elementales que se activan sobre la superficie del catalizador y que siguen el ciclo catalítico que se muestra en la Figura 40, se describen a continuación:



El mecanismo inicia con la adsorción de amoníaco en los sitios ácidos ($V^{5+}-OH$), y su activación en los sitios redox ($V=O$), para continuar con la reacción del amoníaco activado con el óxido nítrico en fase gas, seguido de la recombinación de los grupos hidroxilo superficiales ($V^{4+}-OH$) para formar agua y reoxidar los cationes de vanadio reducidos (V^{3+}) por O_2 . Los pasos 1 y 6 tiene lugar sobre sitios ácidos ($V^{5+}-OH$) de manera equilibrada , los pasos 3 y 5 ocurren sobre sitios redox ($V=O$), los cuales son irreversibles. El paso 4 es reversible pero no equilibrada, el paso 2 da acoplamiento entre los dos tipos de sitios de manera reversible pero no equilibrada. [15]

La cobertura de la superficie de los sitios ácidos está controlada por la constante de equilibrio del paso 1 y 6, los sitios redox están controlados por las constantes de velocidad de los pasos 2 y 5. [15].

Un análisis del mecanismo y ciclo catalítico que se ha propuesto en la literatura muestra lo siguiente:

- Al añadir WO_3 aumenta la actividad del catalizador debido a que aumenta la concentración de sitios ácidos sobre la superficie del catalizador.
- El soporte de nanotubos de Titania puede actuar como almacenamiento de NH_3 debido a que aumenta el Área específica en línea con el aumento de sitios ácidos del soporte [10].

El mecanismo considera que la reacción SCR ocurre en paralelo con otras reacciones. En consecuencia, la presencia de vapor de agua y SO_2 influyen la actividad y la selectividad de los catalizadores. Sin embargo, los mecanismos actuales no consideran el impacto del contenido de azufre en combustible y el contenido de agua que se genera durante el proceso de combustión. Además, debe evitarse la formación de N_2O como un subproducto de la reacción, debido a que este compuesto está relacionado con el efecto invernadero [10].

3.8 Impacto de mezclas biodiésel-diésel sobre el sistema RCS

El uso de biodiesel como un sustituto del combustible diésel a base de petróleo ha aumentado y continuará en aumento en los próximos años. Investigaciones han encontrado que las emisiones de hidrocarburos (HC) y partículas (PM) se reducen al utilizar mezclas biodiesel-diésel, aunque también se ha demostrado que un impacto directo del uso de biodiésel puede producir un aumento en las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx),

Debido al creciente uso de Biodiesel la EPA ha registrado el impacto de las emisiones producidas. Esto se representa en la figura 41.

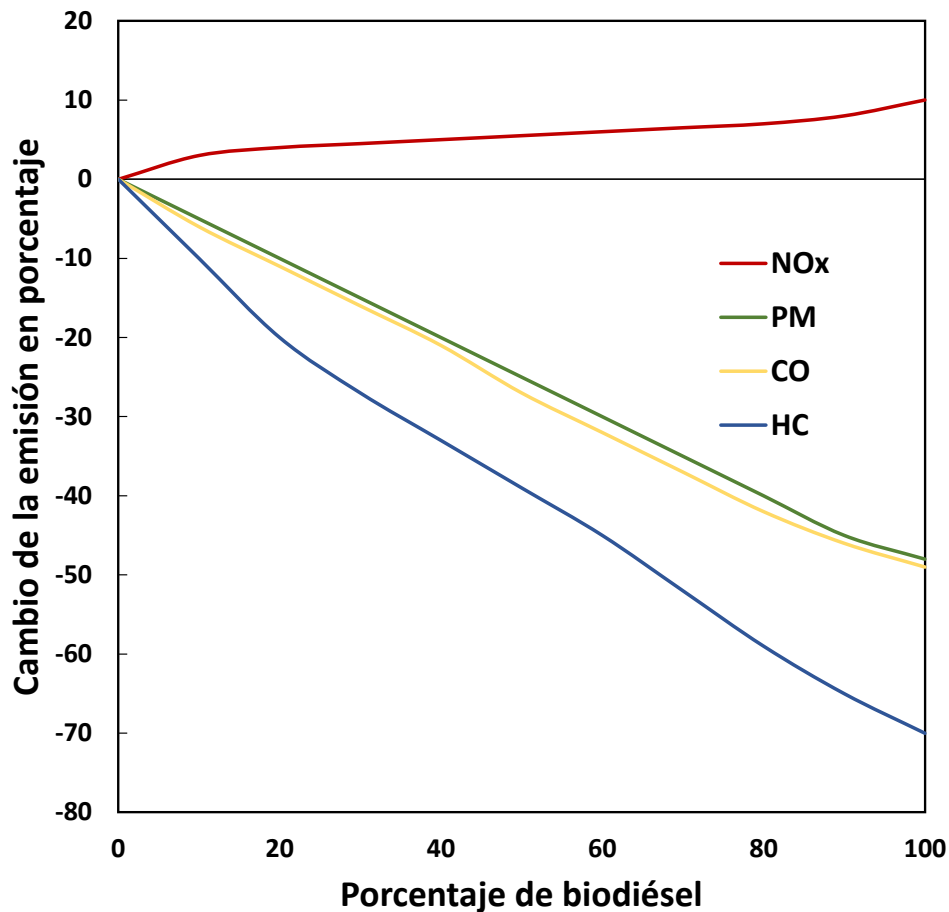


Figura 41. Impacto de emisiones promedio de biodiesel para motores de carretera de servicio pesado.[17]

Como se observa en la Figura 41, con el aumento del contenido de biodiésel en diésel, las emisiones de hidrocarburos (HC), partículas (PM) y óxido de carbono (CO) se reducen considerablemente. Sin embargo, las emisiones de óxido de nitrógeno (NOx) tienden a aumentar entre más alto sea el porcentaje de biodiesel en el combustible.

Esto puede ser como consecuencia del uso de fertilizantes que contienen nitrato y sulfatos en su fórmula. [17]

Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones

La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados con V_2O_5 y WO_3 soportado sobre nanotubos de TiO_2 que se analizaron en este trabajo correlacionan con sus propiedades estructurales, por lo que se concluye lo siguiente:

1. Los catalizadores nanoestructurados aumentan hasta seis veces su superficie de contacto en comparación con catalizadores comerciales.
2. Los catalizadores formados de V_2O_5 y WO_3 presentaron de un 4% hasta 93% más en capacidad de conversión de NO_x que los catalizadores NT, P25 y los catalizadores binarios.
3. El catalizador 5V-5W/NT llega a un máximo de conversión del 96% a 400°C, por la relación 1:1 en peso puede suponerse que da mayor estabilidad a las propiedades redox y aumenta la acidez superficial, también este catalizador presentó una energía de activación menor que el promedio de los demás catalizadores estudiados.
4. Se demostró que en este caso el Área específica no determina la capacidad de conversión de NO_x . Los catalizadores con diámetro y volumen de poro mayor como 10V/NT , 5V-3W/NT y 5V-5W/NT con diámetros de poro de 65.16 Å, 120.00 Å y 319.34 Å con un volumen de poro de 0.48 cm³/g , 0.94 cm³/g y 0.94 cm³/g respectivamente tuvieron un porcentaje mayor de conversión de NO_x .
5. Utilizando la caracterización por rayos X (XDR), se comprobó que la fase de los nanotubos de Titania es $H_2Ti_3O_7$, ácido tri-titanico.
6. La presencia de WO_3 aumenta la concentración de sitios ácidos Brønsted.

7. Los catalizadores binarios que solo contienen V/NT a temperaturas entre 200°C y 400°C presentaron mayor concentración de sitios ácidos de Brønsted.
8. Los catalizadores ternarios V-W/NT con una relación de 1:1 en peso de V₂O₅ y WO₃ o cercana a ella como los catalizadores 5V-3W/NT y 5V-5W/NT presentan mayor concentración de sitios ácidos de Lewis.
9. La relación 1:1 de V₂O₅ y WO₃ es importante en el equilibrio de sitios Brønsted y Lewis.
10. Los sitios ácidos de Lewis soportan mayor temperatura que los sitios ácidos de Brønsted.
11. La pérdida de la acidez superficial en los catalizadores está altamente relacionada con la estabilidad en la estructura de los nanotubos.

El uso de combustibles alternativos como el biodiesel no representa una solución factible para disminuir las emisiones de NO_x a la atmósfera, al contrario entre más alto es el porcentaje de biodiesel en el combustible las emisiones de NO_x aumentan de manera considerable.

Los materiales estudiados en este trabajo representan una opción favorable para ser utilizados en el proceso de SCR, aunque aún falta encontrar materiales que sean capaces de resistir altas temperaturas (más de 400°C) sin sufrir colapsos en su estructura y que de igual forma desde una temperatura ambiente puedan ser activados para iniciar el proceso de SCR con niveles de conversión favorables.

En consecuencia, las hipótesis planteadas inicialmente sobre el potencial de reducir las emisiones de NO_x sobre catalizadores de V₂O₅ y WO₃ soportados sobre nanotubos y la relación de la actividad catalítica con la estructura y acidez superficial fueron comprobadas.

Se cumplió también con el objetivo general y objetivos particulares que se plantearon inicialmente sobre el uso de catalizadores sintetizados con V₂O₅ y WO₃ soportados sobre nanotubos de TiO₂ para reducir emisiones de NO_x provenientes de vehículos diésel. Además de caracterizar los materiales, determinar la actividad catalítica y su correlación con las propiedades estructurales y morfológicas en el proceso de reducción catalítica selectiva de NO_x con amoníaco.

Falta aún por investigar nuevos materiales que presenten actividad catalítica para remover NO_x en la región de baja temperatura, entre temperatura ambiente y 150°, así como en la región de alta temperatura, entre 450 y 700°C, con el fin de reducir la concentración de NO_x en el ambiente y su impacto sobre la salud de la población.

Anexo

1. Procedimiento para la calibración de NH_3 en IR.

A). Calibración del controlador de flujo.

Para esta calibración, se utiliza el controlador de flujo acoplado con la consola y un medidor de flujo primario.

A1. La presión del cilindro de NH_3 se debe ajustar a 40 psi de presión de salida.

A2. Fijar la consola en 20% y cuantificar el flujo de amoníaco a la salida del controlador de flujo

A3. Repetir el paso anterior ajustando la consola a 40, 60, 80 y 100%.

A4. Anotar en una tabla el flujo y el porcentaje de la consola. En nuestro caso, la tabla queda de cómo sigue:

Tabla A1. Calibración del controlador de flujo de NH_3

% de Rango	Flujo (cm^3/min)
20	22.9
40	44.3
60	66.5
80	87.7
90	97.3

A5. Graficar el flujo de gas cuantificado en el equipo primario de medición contra el porcentaje de la consola. En nuestro caso, la gráfica queda de la siguiente forma

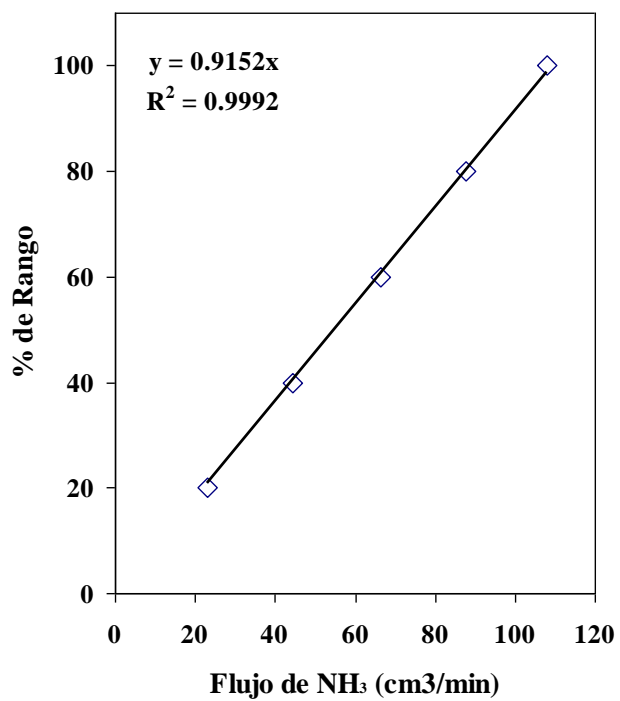


Figura A1. Calibración del controlador de flujo para NH₃.

B). Calibración en IR

B1. La concentración certificada para el cilindro de NH₃ es de 5,000 ppm. El gas de balance es N₂.

B2. El volumen total fue de 400 cm³/min.

B3. Calcular la concentración requerida de amoniaco utilizando la ecuación (2)

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (1)$$

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1} \quad (2)$$

Donde:

V₁= flujo volumétrico del cilindro de NH₃ [cm³/min]

C₁= concentración del cilindro de NH₃ = 5,000 ppm

C₂= concentración requerida de NH₃ en la mezcla de gases [ppm] (100, 200, 300, 400, 500 y 600 ppm)

V₂= volumen total de gas [cm³/min] (flujo de gas de NH₃ + flujo de gas de N₂ = 400 cm³/min)

Por ejemplo: para 100 ppm de NH₃

$$V_{NH_3} = \frac{100ppm * 400 \frac{cm^3}{min}}{5000ppm} = 8 \frac{cm^3}{min},$$

flujo de N₂=392 cm³/min

B4. Introducir la mezcla de gases NH₃ + N₂ a la celda de gases de IR. Esperar 30 min hasta que se establezca la intensidad de IR. Tomar al menos 5 espectros para cada mezcla de gases. Cada espectro se debe corregir con la línea base antes de tomar la intensidad de absorbancia. Para el caso de 100 ppm de NH₃, el promedio de la intensidad de absorbancia de IR fue de 0.0641. Los datos completos se presentan en la Tabla 2.

Tabla A2. Intensidad de absorbancia en IR para NH₃.

Concentración (ppm)	Absorbancia (u.a.)
100	0.0641
200	0.1432
300	0.2198
400	0.2896
500	0.3454
600	0.3957

B5. Graficar el promedio de la intensidad de absorbancia en función de la concentración de NH_3 para cada concentración requerida.

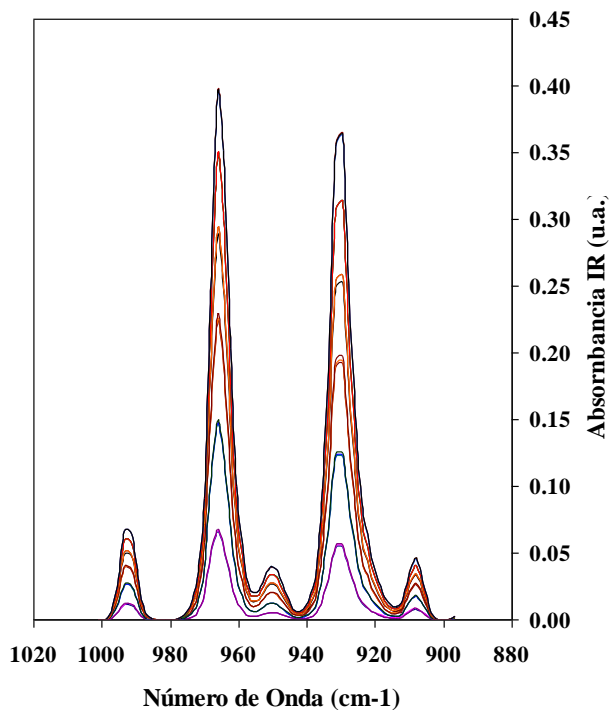


Figura A2. Calibración de NH_3 en IR. Intensidad de absorbancia para 100, 200, 300, 400, 500 y 600 ppm de NH_3 .

B6. Obtener la ecuación de calibración en función de la intensidad de la absorbancia IR.

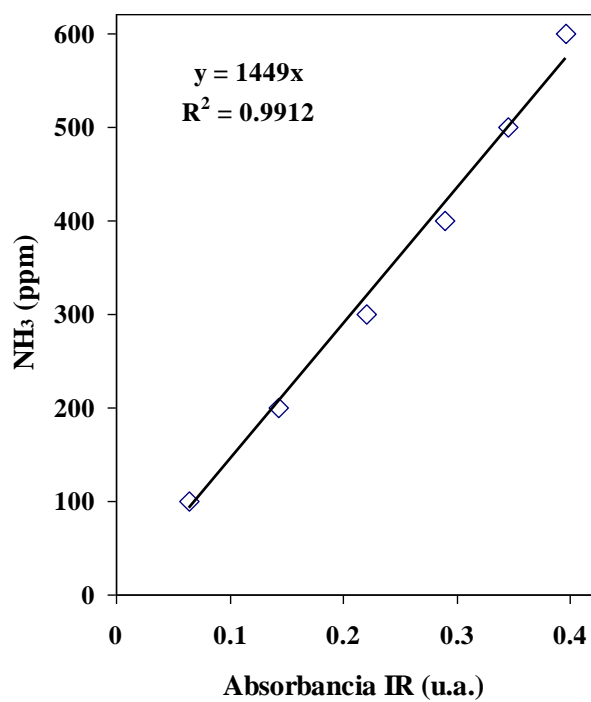


Figura A3. Curva de calibración de NH₃ en función de la intensidad de absorbancia en IR. X representa la intensidad de la señal de NH₃ en IR. Y representa la concentración de NH₃ en ppm.

Procedimiento para la calibración de NO en IR.

A). Calibración del controlador de flujo.

Para esta calibración, se utiliza el controlador de flujo acoplado con la consola y un medidor de flujo primario.

A1. La presión del cilindro de NO se debe ajustar a 40 psi de presión de salida.

A2. Fijar la consola en 20% y cuantificar el flujo de propano a la salida del controlador de flujo

A3. Repetir el paso anterior ajustando la consola a 40, 60, 80 y 100%.

A4. Anotar en una tabla el flujo y el porcentaje de la consola. En nuestro caso, la tabla queda de cómo sigue:

Tabla A3. Calibración del controlador de flujo de NO

% de Rango	Flujo(cm ³ /min)
20	10.0
40	21.6
60	31.8
80	41.5
90	48.5

A5. Graficar el flujo de gas cuantificado en el equipo primario de medición contra el porcentaje de la consola. En nuestro caso, la gráfica queda de la siguiente forma

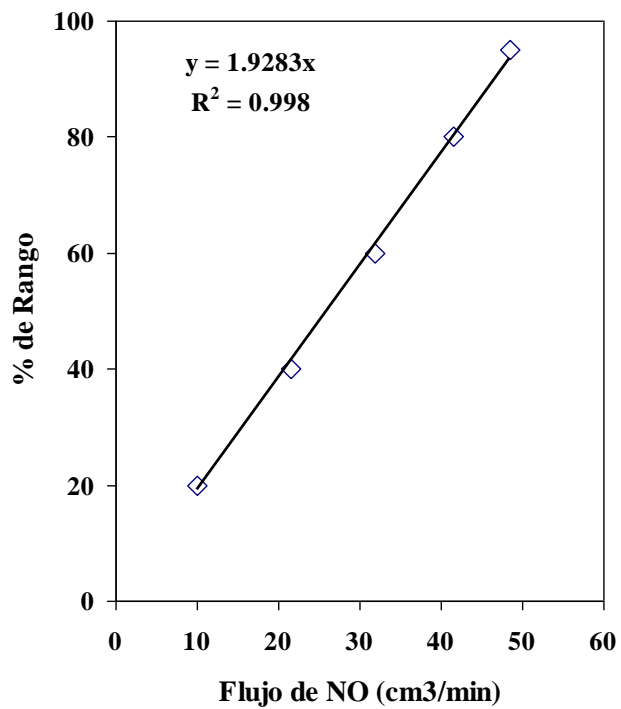


Figura A4. Calibración del controlador de flujo para NO.

B). Calibración en IR

B1. La concentración certificada para el cilindro de NO es de 10,000 ppm. El gas de balance es N₂.

B2. El volumen total fue de 400 cm³/min.

B3. Calcular la concentración requerida de Propano utilizando la ecuación (2)

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (1)$$

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1} \quad (2)$$

Donde

V₁= flujo volumétrico del cilindro de NO [cm³/min]

C₁= concentración del cilindro de NO = 10,000 ppm

C₂= concentración requerida de NO en la mezcla de gases [ppm] (100, 200, 300, 400, 500 y 600 ppm)

V₂= volumen total de gas [cm³/min] (flujo de gas de NO + flujo de gas de N₂ = 400 cm³/min)

Por ejemplo: para 100 ppm de NO

$$V_{NO} = \frac{100ppm * 400 \frac{cm^3}{min}}{10000ppm} = 4 \frac{cm^3}{min},$$

flujo de N₂=396 cm³/min

B4. Introducir la mezcla de gases NO + N₂ a la celda de gases de IR. Esperar 30 min hasta que se establezca la intensidad de IR. Tomar al menos 5 espectros para cada mezcla de gases. Cada espectro se debe corregir con la línea base antes de tomar la intensidad de absorbancia. Para el caso de 100 ppm de NO, el promedio de la intensidad de absorbancia de IR fue de 0.006725. Los datos completos se presentan en la Tabla 2.

Tabla A4. Intensidad de absorbancia en IR para NO.

Concentración (ppm)	Absorbancia (u.a.)
100	0.006725
200	0.015029
300	0.023345
400	0.030953
500	0.037820
600	0.044180

B5. Graficar el promedio de la intensidad de absorbancia en función de la concentración de NO para cada concentración requerida.

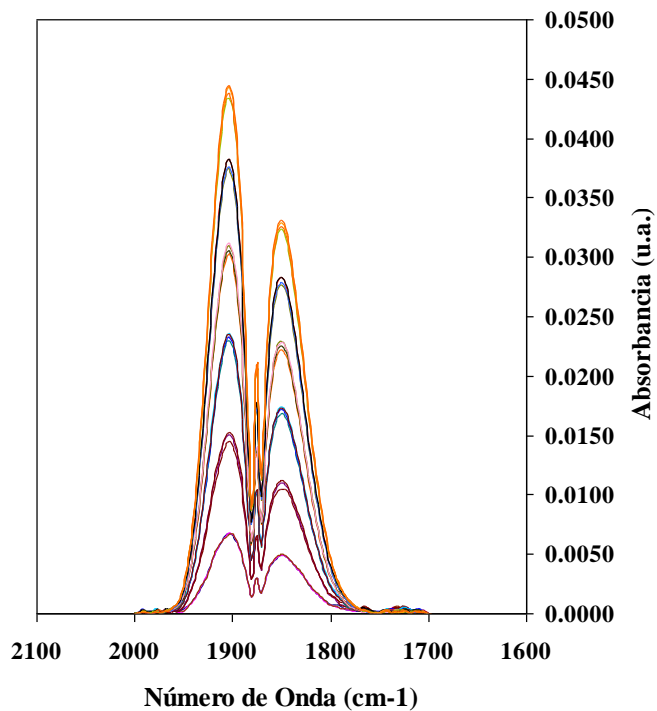


Figura A5. Calibración de NO en IR. Intensidad de absorbancia para 100, 200, 300, 400, 500 y 600 ppm de NO.

B6. Obtener la ecuación de calibración en función de la intensidad de la absorbancia IR.

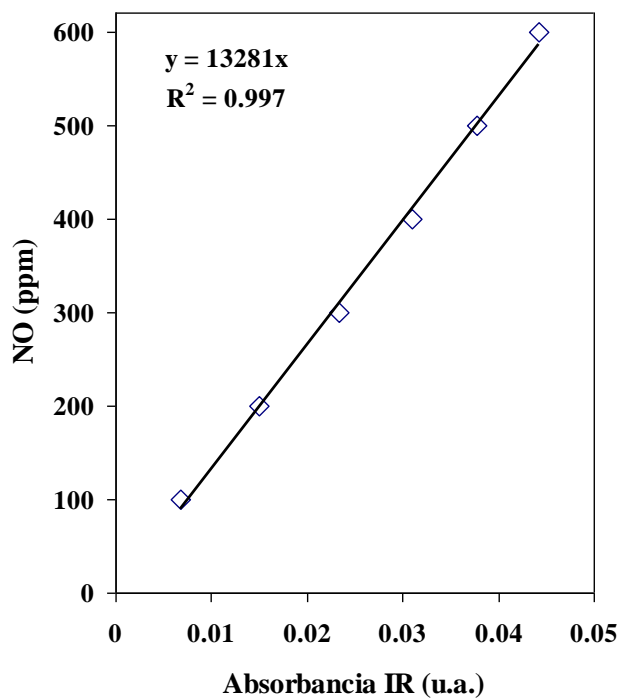


Figura A6. Curva de calibración de NO en función de la intensidad de absorbancia en IR. X representa la intensidad de la señal de NO en IR. Y representa la concentración de NO en ppm.

Anexo 2

Tabla 1. Sitios ácidos de Brønsted y Lewis presentes en catalizadores con diferentes proporciones de V_2O_5 y WO_3

Catalizador	Sitios	Sitios ácidos	Sitios ácidos	Temperatura (°C)
	ácidos Lewis ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	Brønsted ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	totales ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	
P25	0.97	-	0.97	200
	0.42	-	0.42	300
	0.1	-	0.1	400
NT	0.23	0.33	0.56	200
	0.11	0.19	0.30	300
	0.01	0.01	0.02	400
1V/NT	0.15	0.61	0.76	200
	0.08	0.41	0.49	300
	0.01	0.02	0.03	400
2V/NT	0.19	1.67	1.86	200
	0.11	0.92	0.03	300
	0.03	0.02	0.05	400
3V/NT	0.38	2.10	2.48	200
	0.24	1.54	1.78	300

	0.05	0.02	0.07	400
10V/NT	0.5	0.5	1.0	200
	0.2	0.1	0.3	300
	0.0	0.0	0.0	400
3W/NT	0.60	1.83	0.56	200
	0.29	0.72	0.30	300
	0.21	0.08	0.02	400
1V-3W/NT	0.73	0.84	1.57	200
	0.37	0.56	0.93	300
	0.17	0.03	0.21	400
2V-5W/NT	0.76	1.13	1.89	200
	0.53	0.69	1.22	300
	0.06	0.02	0.08	400
3V-10W/NT	0.81	1.47	2.28	200
	0.47	1.18	1.65	300
	0.06	0.05	0.11	400
5V-3W/NT	1.26	0.15	1.41	200
	0.2	0.05	0.25	300
	0	0	0	400
5V-5W/NT	1.1	0.91	2.01	200
	0.5	0.51	1.01	300
	0.3	0	0.3	400

Referencia

1. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. (2014, 15 abril). *Catalysis Today*, 225. Recuperado 2022 de <https://cutt.ly/lZp4bJi>
2. Aguilar-Romero, M., Camposeco, R., Castillo, S., Marín, J., Rodríguez-González, V., García-Serrano, L. A. & Mejía-Centeno, I. (2017, junio). Acidity, surface species, and catalytic activity study on V₂O₅-WO₃/TiO₂ nanotube catalysts for selective NO reduction by NH₃. *Fuel*, 198, 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.090>
3. Alemany, L., Lietti, L., Ferlazzo, N., Forzatti, P., Busca, G., Giamello, E. & Bregani, F. (1995, agosto). Reactivity and Physicochemical Characterization of V₂O₅-WO₃/TiO₂ De-NO Catalysts. *Journal of Catalysis*, 155(1), 117-130. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1193>
4. Alfonso Alvarez, J. A. (2013). Obtención de biodiesel a partir de aceites usados en casa habitación de la comunidad del Refugio. Recuperado de <https://cutt.ly/CEAc2PI>
5. Aparicio, F. V. (2018). Analizadores de proceso en línea: Introducción a sus técnicas analíticas (1.ª ed., Vol. 1). Ediciones Diaz de Santos, S.A.
6. Biodiesel, un combustible renovable. (2012, agosto). *Investigación y ciencia*. Recuperado 30 junio 2021, de <https://cutt.ly/Ymxlosw>
7. Briones Báez, M. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ÁCIDOS Y/O BÁSICOS HETEROGÉNEOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE JATROPHA CURCAS. [Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Recuperado 2022, de <https://cutt.ly/lZiyL7q>

8. Bruker AXS. Bruker D8 ADVANCE. Recuperado 2022, de <https://cutt.ly/rZiry3l>}
9. Bruker. Bruker Tensor 27 FT-IR & OPUS Data Collection Program
10. Busca, G., Lietti, L., Ramis, G. & Berti, F. (1998, septiembre). Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO by ammonia over oxide catalysts: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 18(1-2), 1-36. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(98\)00040-x](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(98)00040-x)
11. Cabello Mendoza, L.P. Investigación y Desarrollo de Óxido de Calcio como Material Sorbente de CO₂, proveniente de la Cáscara de Huevo, de tamaño nanométrico, Dopado con TiO₂, PET y Carbón Activado. [Centro de ingeniería y desarrollo industrial] Recuperado 2022, de <https://cutt.ly/nZfE5lZ>
12. Chen, J. & Yang, R. (1992, enero). Role of WO₃ in mixed V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis A: General*, 80(1), 135-148. [https://doi.org/10.1016/0926-860x\(92\)85113-p](https://doi.org/10.1016/0926-860x(92)85113-p)
13. Chen, X., Cao, S., Weng, X., Wang, H. & Wu, Z. (2012, septiembre). Effects of morphology and structure of titanate supports on the performance of ceria in selective catalytic reduction of NO. *Catalysis Communications*, 26, 178-182. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.05.019>
14. Dirección de Monitoreo Atmosférico. (2016, abril). ¿Qué es el ozono? Recuperado de <https://cutt.ly/wmOeUsH>
15. Dumesic, J., Topsøe, N. Y., Topsøe, H., Chen, Y. & Slabiak, T. (1996, octubre). Kinetics of Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Vanadia/Titania. *Journal of Catalysis*, 163(2), 409-417. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0342>

16. Emerson Process Management. (2009, mayo). Nox Analyzer Model 951C.
17. EPA 420-P-02-001 (2002). A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust.
18. Finlayson-Pitts, B. & Pitts, J. (1993, agosto). Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation: Scientific and Regulatory Implications. *Air & Waste*, 43(8), 1091-1100.
<https://doi.org/10.1080/1073161x.1993.10467187>
19. Flores Velazquez, R. [Roberto Flores]. (2020, 1 octubre). Estimación del Área específica usando el método BET [Vídeo]. YouTube. <https://cutt.ly/FZfOydi>
20. Flores, O., Fabela, M., Blanke, C., Vázquez, D., & Hernandez, R. (2014, julio). Regulación de emisiones contaminantes de los motores de combustión interna. Instituto Mexicano del Transporte. Recuperado 1 julio 2021, de <https://cutt.ly/gmxlzne>
21. Galán Madruga, D. and Fernández Patier, R., 2006. Implicación de los nox en la química atmosférica. [ebook] pp.4-14. Recuperado 1 Julio 2021, de <https://cutt.ly/UmxUV1af>
22. Gao, X., Jiang, Y., Zhong, Y., Luo, Z. & Cen, K. (2010, febrero). The activity and characterization of CeO₂-TiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 734-739.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.112>
23. García Campaña, A. M., Baeyens, W. R. G., Zhang, X., Alés, F., & Gámiz, L. (2001). Quimioluminiscencia: una interesante alternativa para la detección analítica en sistemas de flujo. [Universidad de Granada] Recuperado 2022, de <https://cutt.ly/EZfdbZy>
24. Garibay, V., Blumberg, K. (2021). La verdad sobre la contaminación de los vehículos diésel recuperado de <https://cutt.ly/VmOwMXY>

25. Gases precursores de ozono troposférico. (2003, 12 febrero). Gobierno de España. Recuperado 1 julio 2021, de <https://cutt.ly/smxIHNV>
26. Gobierno de la Ciudad de México. Calidad del aire. Recuperado de <https://cutt.ly/2EAvyeR>
27. Guía sobre espectroscopía FT-IR. (2022). Bruker. Recuperado 2022, de <https://cutt.ly/kZd3S6n>
28. Gutierrez Herrera, B.A. Determinación de columnas totales de amoníaco sobre la Ciudad de México a partir de espectroscopia FTIR de absorción solar. [Universidad Nacional Autónoma de México] Recuperado 2022, de <https://cutt.ly/ZZd77uv>
29. H.-H.O., & S.-L.L. (2007). Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology*, 58. Recuperado 2022 de <https://cutt.ly/QZp8Bmw>
30. Hojas de datos epa, reducción catalítica selectiva (selective-catalytic-reduction) (2005, julio). Recuperado de <https://cutt.ly/pmOeCB5>
31. Hu, W., Wang, H., L, H., Zheng, Y., NG, S., Manlin, S., Zhao, Y., & Xu, R. (2019, 13 diciembre). Catalytic Decomposition of Oleic Acid to Fuels and Chemicals: Roles of Catalyst Acidity and Basicity on Product Distribution and Reaction Pathways. *Catalysts*. Recuperado 2022, de <https://cutt.ly/oZjuvNY>
32. Huang, B., Huang, R., Jin, D. & Ye, D. (2007, agosto). Low temperature SCR of NO with NH₃ over carbon nanotubes supported vanadium oxides. *Catalysis Today*, 126(3-4), 279-283. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.002>

33. Instituto de Ingeniería. UNAM. (2021). Contaminantes criterio, tóxicos y gases de efecto invernadero. Recuperado de <https://cutt.ly/EmOevao>
34. L.C. Eslava Arias. Caracterización de tamaño de cristalita y micro deformación mediante difracción de rayos X de ZnAL2O3 sintetizado por so-gel de citrato. [Instituto Politécnico Nacional] Recuperado 2022, <https://cutt.ly/rZfGvKb>
35. MATRALIS, H. K., CIARDELLI, M., RUWET, M. & GRANGE, P. (2010, 12 agosto). ChemInform Abstract: Vanadia Catalysts Supported on Mixed TiO₂-Al₂O₃ Supports: Effect of Composition on the Structure and Acidity. *ChemInform*, 27(15), no-no. <https://doi.org/10.1002/chin.199615013>
36. Mejía C, I., Fuentes, G. A., Schifter, I., Castillo, S., García, L., & Camposeco, R. (2007). Catálisis ambiental.
37. Mejía Centeno, I., Castillo, S., Camposeco, R., Marín, J., García, L. A., & Fuentes, G. A. (2015, 15 marzo). Activity and selectivity of V₂O₅/H₂Ti₃O₇, V₂O₅-WO₃/H₂Ti₃O₇ and Al₂O₃/H₂Ti₃O₇ model catalysts during the SCR-NO with NH₃. *Chemical Engineering Journal*, 450. Recuperado 2022, de <https://cutt.ly/sZp5nIV>
38. n.d. Los vehículos automotores como fuentes de emisión. [ebook] Recuperado 1 julio 2021, de <https://cutt.ly/hmxUOhx>
39. n.d. Qué son, cómo son y cómo se originan las partículas. Recuperado 1 julio 2021, de <https://cutt.ly/rmxIEzQ>
40. Nanomateriales reactivos (nanocatalizadores). (junio 2020). Instituto de Carboquímica. Recuperado 1 julio 2021, de <https://cutt.ly/HmxIdW7>

41. Nian, J. N., Chen, S. A., Tsai, C. C. & Teng, H. (2006, 30 noviembre). Structural Feature and Catalytic Performance of Cu Species Distributed over TiO₂ Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(51), 25817-25824. <https://doi.org/10.1021/jp064209w>
42. Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016. Recuperado de <https://cutt.ly/3EAX7vY>
43. Norma Oficial Mexicana NOM-044-SEMARNAT-2017. Recuperado de <https://cutt.ly/IEAx9it>
44. Peña, D. A., Uphade, B. S. & Smirniotis, P. G. (2004, 25 enero). TiO₂-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃. Evaluation and characterization of first row transition metals. *Journal of Catalysis*, 221(2), 421-431. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.09.003>
45. Raga, G. & Raga, A. (2000, enero). On the formation of an elevated ozone peak in Mexico City. *Atmospheric Environment*, 34(24), 4097-4102. [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(00\)00070-4](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(00)00070-4)
46. Rodriguez, D. (2020, 20 octubre). ¿Qué es la difracción de rayos X (XRD) y por qué es tan importante para la industria? Espectrometria. Recuperado 2022, de <https://cutt.ly/yZfSgno>
47. Román, M. e. (s.f.). Secretaria de Energía. Recuperado de <https://cutt.ly/RQ6A1H3>
48. S.M.A.R.N. (2019, 22 marzo). Inventario Nacional de Emisiones de Contaminantes Criterio INEM. Gobierno de México. Recuperado de <https://cutt.ly/lmOeyVN>
49. TOYOTA. n.d. ¿QUÉ SON LAS EMISIONES NOX Y CÓMO AFECTAN AL MEDIOAMBIENTE? EL ÓXIDO DE NITRÓGENO ES UN GRAN ENEMIGO DE TU SALUD. Recuperado 1 julio 2021, de <https://cutt.ly/UmxUGBb>

50. Universidad de Valencia. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. Recuperado 2022, de <https://cutt.ly/6ZfRT7T>
51. Uzcátegui Paredes, A. A. (2010). Reducción catalítica de Óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas. Universidad Politécnica de Valencia. Recuperado 1 julio 2021, de <https://cutt.ly/GmxU4X6>
52. Varsity Tutors. Area de superficie. Recuperado 2022, de <https://cutt.ly/wZfEljg>
53. Vega Rangel, E. & Ruiz Santoyo, M. E. (2018, 30 agosto). Formación de ozono y reactividad de la atmósfera en la Ciudad de México. *Educación Química*, 6(3), 179. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.1995.3.66712>
54. Wachs, I. E., Deo, G., Weckhuysen, B. M., Andreini, A., Vuurman, M. A., Boer, M. D. & Amiridis, M. D. (1996, junio). Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Supported Vanadia Catalysts. *Journal of Catalysis*, 161(1), 211-221. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0179>
55. Zayas ramírez, m. L. (2005). Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores ag/al₂o₃-ceo₂ para la eliminación del óxido nítrico". Recuperado de <https://cutt.ly/8mOeFzD>
56. Zhang, S. & Zhong, Q. (2013, julio). Promotional effect of WO₃ on O₂- over V₂O₅/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 373, 108-113. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.011>