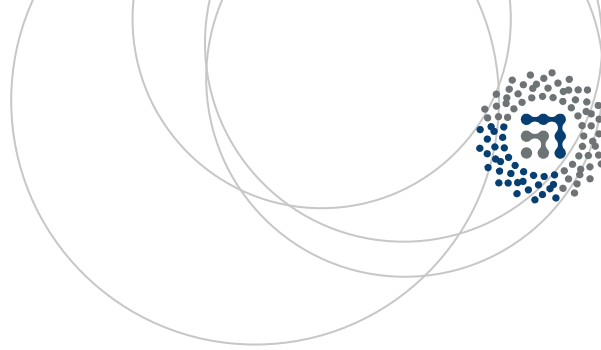


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Envejecimiento hidrotérmico de sistemas híbridos NSR-SCR para aplicaciones DeNO_x

Autor/a:

Yasmina Portilla Nieto

Director/a:

Juan Ramón González Velasco

Unai De La Torre Larrañaga

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. EFECTOS DE LOS CONTAMINANTES PROCEDENTES DE LAS FUENTES MÓVILES Y LEGISLACIÓN PARA SU CONTROL	1
1.2. SISTEMAS DE CONTROL DE EMISIONES EN LOS VEHÍCULOS MÓVILES EN LA ACTUALIDAD.....	4
1.3. EVOLUCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS CATALÍTICAS PARA EL CONTROL DE LOS GASES DE ESCAPE DE LOS AUTOMÓVILES DE MEZCLA RICA.....	7
1.4. TECNOLOGÍAS CATALÍTICAS PARA EL TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE PROVENIENTES DE MOTORES DE MEZCLA POBRE	9
1.4.1. Reducción catalítica selectiva con amoníaco (NH ₃ -SCR).....	9
1.4.2. Almacenamiento y reducción de NO _x (NSR)	10
1.4.3 Tecnología combinada NSR-SCR	11
1.5. ENVEJECIMIENTO CATALÍTICO/RESISTENCIA HIDROTÉRMICA.....	13
2. OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	15
3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS	16
3.1. MATERIALES Y REACTIVOS.....	16
3.2. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	17
3.2.1. Catalizadores NSR	17
3.2.2. Catalizadores SCR	20
3.3. EQUIPOS PARA LA PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ENSAYOS DE REACCIÓN.....	21
3.3.1. Equipo para la impregnación (rotavapor)	21
3.3.2. Técnicas de caracterización de los catalizadores	22
3.3.3. Sistemas de reacción y análisis	28
4. RESULTADOS	30
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS	30
4.1.1. Estructura cristalina	30
4.1.2. Propiedades texturales	32
4.1.3. Reducibilidad	34
4.1.4. Acidez	36
4.2. ENSAYOS DE REACCIÓN DE CATALIZADORES FRESCOS Y ENVEJECIDOS.....	38
4.2.1. Ensayos SCR.....	38

4.2.2. Ensayos NSR	40
4.2.3. Ensayos NSR-SCR.....	41
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES	45
5.1. CONCLUSIONES.....	45
5.2. RESUMEN	46
5.3. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS	47
6. NOMENCLATURA	48
7. BIBLIOGRAFÍA.....	50

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la existencia de transporte se ha convertido en un hecho indispensable para la vida cotidiana de los seres humanos y para el desarrollo de la sociedad, habiendo aumentado el número de vehículos considerablemente en los últimos años, especialmente en países en vías de desarrollo.

Como consecuencia del incremento del número de vehículos circulantes, los problemas derivados de éstos han ido aumentando proporcionalmente (Kahn-Ribeiro y cols., 2007). Uno de los problemas más destacados de su uso es la contaminación del aire (García y Varela, 1966), ya que una gran proporción de las emisiones globales de contaminantes del aire provienen de la combustión incompleta que se desarrolla en los motores empleados para la impulsión de estos vehículos.

Inicialmente, el control de estas emisiones se centraba en la reducción o eliminación de hidrocarburos parcialmente quemados (HC), monóxido de carbono (CO) como producto de la combustión parcial, los óxidos de nitrógeno (NO_x) formados a partir del nitrógeno atmosférico durante la combustión y la materia particulada (MP), generalmente materia carbonosa formada en los motores diésel. Actualmente también se controlan las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) por su relación directa con el calentamiento global (European Environmental Agency, 2007).

Como resultado de este concienciamiento en el control de las emisiones de gases provenientes de vehículos, se han ido desarrollando diversos sistemas basados en catalizadores como elemento para el control de las emisiones. Los países pioneros en implementar estos sistemas en los vehículos comercializados fueron Estados Unidos (1975) y Japón. Más tarde, tras observarse efectos positivos, Europa comenzó a implantarlos (1986).

En la actualidad, estas tecnologías ya consolidadas, siguen en vías de desarrollo puesto que el concienciamiento en aspectos medioambientales es cada vez mayor. Por esto, los organismos reguladores implantan leyes cada vez más estrictas para el control de emisiones, siendo necesario el desarrollo de estas tecnologías para el cumplimiento de los estándares fijados.

1.1. EFECTOS DE LOS CONTAMINANTES PROCEDENTES DE LAS FUENTES MÓVILES Y LEGISLACIÓN PARA SU CONTROL

Los principales contaminantes de los gases de escape de los vehículos de transporte son los CO_x , NO_x , HC y MP. El interés en el control de su emisión reside en el conocimiento de los efectos negativos que estos tienen a medio y largo plazo sobre la salud humana (Folinsbee, 1993) y el medio ambiente (Rodríguez, 1992). Los principales efectos negativos de cada sustancia citada con anterioridad se citan seguidamente:

- Óxidos de carbono (CO_x): El CO tiene una afinidad mucho mayor que el oxígeno por la hemoglobina, lo que implica un desplazamiento del segundo, provocando una deficiente aportación de éste a los tejidos. mientras que el dióxido de carbono es uno de los principales gases de efecto invernadero, manteniendo el calor de la Tierra al absorber la energía del Sol y dirigirla hacia la superficie terrestre, ocasionando el denominado calentamiento global.

- Óxidos de nitrógeno (NO_x): Son precursores de la formación de ozono, además el NO_2 tiene un efecto pronunciado en la formación de la lluvia ácida. Concentraciones altas, especialmente en ambientes cerrados, pueden llegar a originar irritaciones oculares y respiratorias (Mazarella y cols., 2007). Por otro lado, aunque el NO sea más abundante, resulta menos problemático que el NO_2 , dada su menor toxicidad.
- Hidrocarburos (HC): Son los principales responsables de la niebla de ozono a nivel del suelo cuando, junto con los óxidos de nitrógeno, interactúan con la luz solar. Además los hidrocarburos pueden causar cáncer.
- Materia particulada (MP): Es materia carbonosa procedente de los motores y, según su tamaño, puede llegar hasta los pulmones de las personas y animales causando enfermedades respiratorias y cardiovasculares. También tiene importante efecto contaminante en la vegetación, puesto que al depositarse en las hojas, taponan las estomas impidiendo que se lleve a cabo la fotosíntesis. Además acarrear problemas de visibilidad, fenómenos de condensación cuando la humedad relativa es alta, con aparición de nieblas.

Como consecuencia del mayor conocimiento de los efectos negativos de los distintos compuestos de emisión de los motores de los vehículos, se han ido introduciendo una serie de legislaciones para controlarlos y limitarlos.

En Europa, las normas (normativa 70/220/ECC) se definen en una serie de directivas de la Unión Europea, que regulan las emisiones de los gases anteriormente citados. Las cantidades permitidas varían en función del tipo de vehículo.

Las normas sobre emisiones para turismos y vehículos industriales ligeros se muestran en la Tabla 1.1. Desde la etapa Euro 2, los reglamentos de la UE introducen diferentes límites de emisiones para los vehículos diésel y gasolina. Los diésel tienen normas más estrictas de CO , pero se les permiten mayores emisiones de NO_x . Los vehículos de gasolina estuvieron exentos de las normas de MP hasta la llegada de la etapa Euro 4. Todas las fechas que figuran en la Tabla 1.1 se refieren a nuevas homologaciones.

Tabla 1.1. Normas europeas sobre emisiones para turismos, en g/km

MOTORES DE GASOLINA						
Etapa	Fecha	CO	HC	HC+NO_x	NO_x	MP
Euro 1	Julio 92	2,7	-	0,97	-	-
Euro 2	Enero 96	2,2	-	0,50	-	-
Euro 3	Enero 00	2,3	0,2	-	0,15	-
Euro 4	Enero 05	1,0	0,1	-	0,08	-
Euro 5	Sept. 09	1,0	0,1	-	0,06	0,005
Euro 6	Sept. 14	1,0	0,1	-	0,06	0,005
MOTORES DIESEL						
Etapa	Fecha	CO	HC	HC+NO_x	NO_x	MP
Euro 1	Julio 92	2,7	-	0,97	-	0,140
Euro 2	Enero 96	1,0	-	0,70	-	0,080
Euro 3	Enero 00	0,6	-	0,56	0,50	0,050
Euro 4	Enero 05	0,5	-	0,30	0,25	0,025
Euro 5	Sept. 09	0,5	-	0,23	0,18	0,005
Euro 6	Sept. 14	0,5	-	0,17	0,08	0,005

Nótese que en el caso del CO₂ no existe una normativa vigente que limite su nivel de emisión. La Comisión Europea, al ver que los fabricantes no reducían voluntariamente las emisiones de esta sustancia, decidió en 2009 obligar a una reducción de emisiones progresiva que persigue alcanzar los 95 g/km de media por coche producido por cada fabricante. Este valor se acerca a las emisiones promedio de algunos fabricantes de vehículos de gama media-baja.

Además, simultáneamente a las limitaciones de emisiones fijadas en las distintas normas Euro para los compuestos correspondientes se han ido implementando una serie de especificaciones cada vez más exigentes para el resto de los problemas más importantes derivados de la combustión en los motores de los vehículos. Un ejemplo de ello es la composición de azufre (S) en los combustibles, la cual se ha ido reduciendo progresivamente. Además, se suprimieron los 40 segundos de calentamiento previo, lo que potenció la reducción de las emisiones (principalmente de HC) tras el arranque en frío y también se especificó la durabilidad del catalizador.

También pueden observarse representaciones gráficas como la de la Figura 1.1, que permiten tener una visión más clara de las restricciones en la emisión de contaminantes a la atmósfera. En ella puede observarse la evolución en las restricciones de las sucesivas normas con el avance de los años, tanto para NO_x como para materia particulada. Estas restricciones son las responsables de los nuevos avances tecnológicos para poder satisfacer los límites de emisión. Por ello también se incluyen algunos adelantos importantes implantados en los vehículos.

Asimismo, una importante mejora en el control de las emisiones derivó del equipamiento de los vehículos con un sistema de diagnóstico a bordo (OBD, *On Board Diagnostic*), encargado de notificar al conductor cualquier mal funcionamiento en el sistema de control de emisiones que pudiera sobrepasar los límites establecidos.

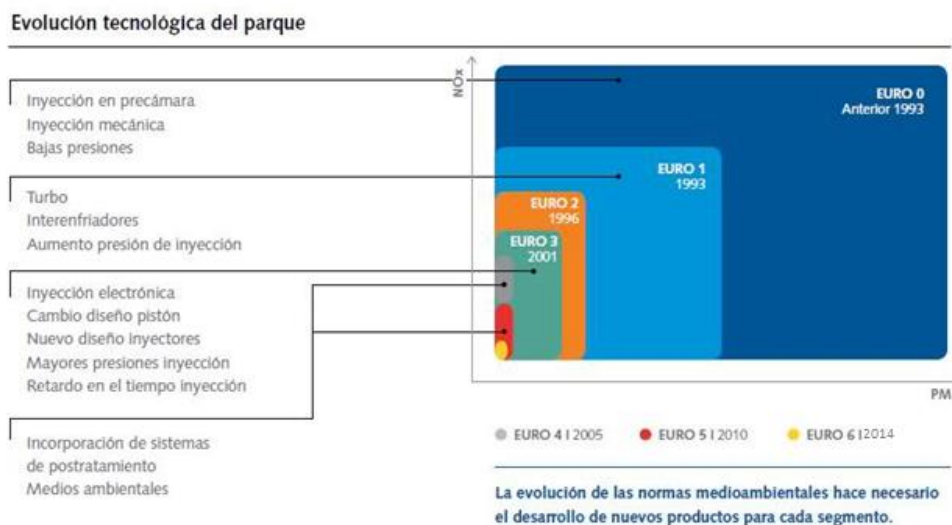


Figura 1.1.- Evolución de las normas medioambientales para las emisiones de NO_x y PM. Tecnologías desarrolladas para cumplir la normativa.

1.2. SISTEMAS DE CONTROL DE EMISIONES EN LOS VEHÍCULOS MÓVILES EN LA ACTUALIDAD

Debido a todas las imposiciones de emisiones y una vez admitida la necesidad de control de los gases de escape, los fabricantes de los motores de combustión, fabricantes de automóviles, fabricantes de catalizadores, usuarios y legisladores han ido actuando como impulsores de la tecnología correspondiente a su propio campo de actuación. Como resultado, se han ido introduciendo una serie de cambios en los sistemas de control de emisiones, siendo estos cambios más patentes en el desarrollo de sistemas de tratamiento de post-combustión (Heck y cols., 2009).

En el caso de los motores de gasolina, la ciencia de la catálisis puede considerarse una tecnología madura, gracias a los catalizadores de tres vías (Three Way Catalyst, TWC), eficaces en la eliminación de sustancias perjudiciales, como CO, HC y NO_x, convirtiéndolas en CO₂, H₂O y N₂, respectivamente. Estos catalizadores operan con una relación aire a combustible estequiométrica, de 14,63 en peso (Kubsh, 2006), produciéndose un gas de escape que contiene el balance exacto de especies oxidantes y reductoras (Engler y cols., 1995).

Los motores diésel, a diferencia de los gasolina, trabajan con una relación aire a combustible de entre 20 y 65 en peso, muy superior al estequiométrico de 14,63 de los motores gasolina, lo que provoca que el gas de escape tenga un elevado exceso de oxígeno, tal como se muestra en la Figura 1.2 (Seijger, 2002).

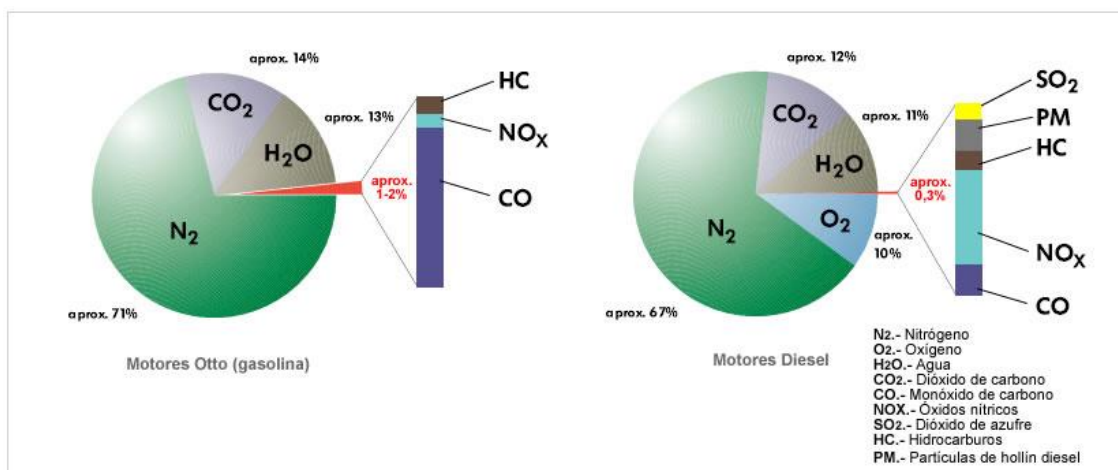


Figura 1.2.- Composición de los gases de escape en motores Otto y Diesel.

El exceso de oxígeno presente en el gas de salida de los motores diésel posibilita la oxidación de CO a CO₂, así como la de los hidrocarburos, pero dificulta la transformación de los NO_x en N₂. Debido a esto, los catalizadores TWC no son adecuados para los motores con este tipo de combustible.

En la Figura 1.3 se indican las curvas de conversión de cada uno de los contaminantes en función de la relación aire/combustible del funcionamiento del motor, para un TWC. Como se puede apreciar en la figura, alrededor del punto estequiométrico ($A/C=14,63$, valor propio de los motores de gasolina) se observa una conversión coincidente para los tres contaminantes (HC, CO y NO_x) con valores superiores al 95%. Sin embargo, para motores de mezcla pobre y como consecuencia del carácter muy oxidante, la reducción de NO_x es prácticamente despreciable, por lo que la tecnología TWC no puede usarse para este tipo de mezclas (González-Velasco y cols., 2006).

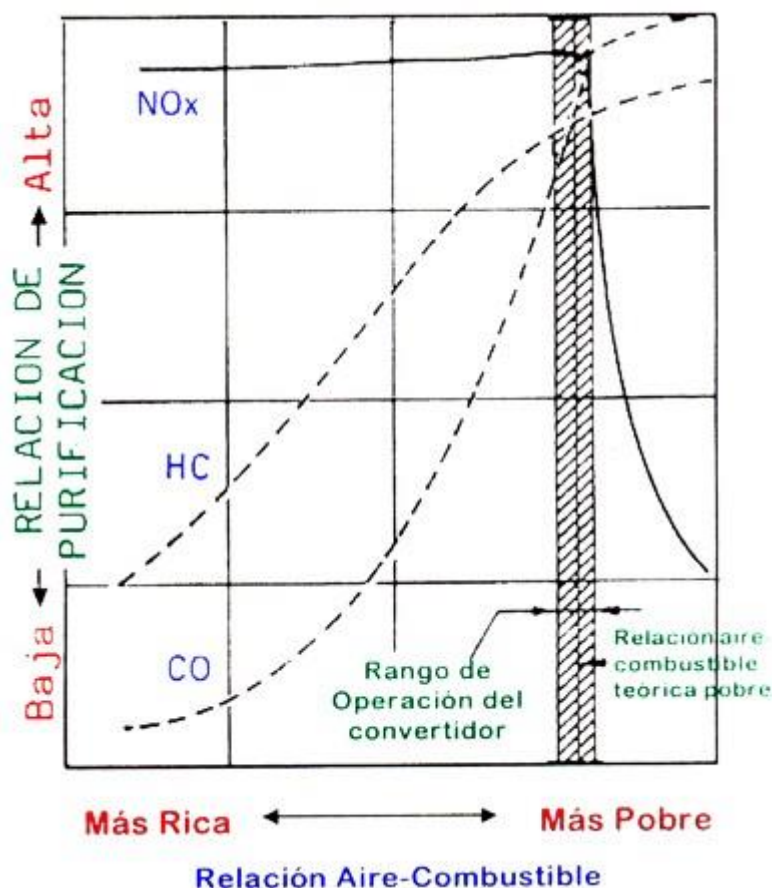
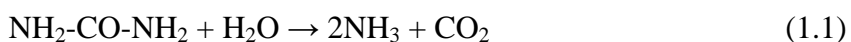


Figura 1.3.- Eficiencia del catalizador en la eliminación de los principales contaminantes para distintas relaciones aire combustible.

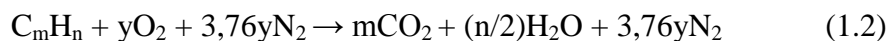
Para paliar este problema se están estudiando diferentes alternativas que aumenten la conversión de NO_x en el gas de escape de los motores diésel. En vehículos pesados, como camiones, ya se están empleando técnicas de reducción catalítica selectiva con amoníaco generado a partir de un depósito de urea (Koebel y cols., 2000). La descomposición de urea (NH₂-CO-NH₂) por hidrólisis, para la obtención del amoníaco, puede describirse globalmente mediante la siguiente reacción:



Sin embargo, la implantación de un depósito de urea en vehículos ligeros, como automóviles, es más complicada, y por lo tanto, no se puede aplicar dicha solución en éstos. Por este motivo, se están estudiando otras configuraciones, como el almacenamiento y reducción de NO_x (NSR, *NO_x Storage and Reduction*) y la reducción catalítica selectiva con amoníaco contenido en la corriente (SCR, *Selective Catalytic Reduction*) (Olsson y cols., 2008; Colombo y cols., 2012).

1.3. EVOLUCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS CATALÍTICAS PARA EL CONTROL DE LOS GASES DE ESCAPE DE LOS AUTOMÓVILES DE MEZCLA RICA

Como se ha comentado anteriormente, los gases de escape originados en los motores de los automóviles son resultado de la combustión de la gasolina o diésel en los cilindros:

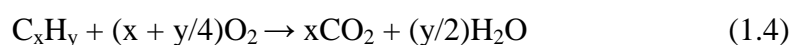


para $y = m + (n/4)$

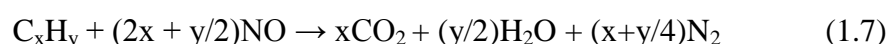
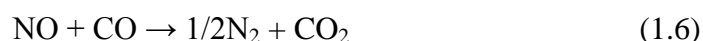
La Ecuación 1.2 corresponde al proceso ideal de combustión asumiendo que la conversión del hidrocarburo es total y para una cantidad estequiométrica de O_2 . Sin embargo, en el proceso real aparecen compuestos adicionales procedentes de la combustión incompleta (HC, CO y partículas de hollín) y por las altas temperaturas de los gases se produce NO_x , que procede del nitrógeno del aire, además de SO_x , procedente del azufre de los combustibles. Además, pueden producirse cantidades traza de otros compuestos como pueden ser las cenizas inorgánicas y metales.

Por esto, la tecnología catalítica intenta eliminar de los gases que se emiten a la atmósfera estos compuestos contaminantes mediante una serie de reacciones competitivas de oxidación-reducción para la conversión de CO, HC y NO_x .

Oxidación:



Reducción:



Por lo tanto, las distintas formulaciones catalíticas se han ido desarrollando con el objetivo de mejorar la eficiencia en la eliminación de estos compuestos. Inicialmente, se emplearon configuraciones constituidas por pastillas (pellets) de catalizador empaquetadas en pequeños depósitos con metales nobles (Pt, Pd y finalmente Rh) como especies catalíticas para favorecer estas reacciones (Heck y cols., 2009). El problema de estos catalizadores es que presentaban inconvenientes de conducción preferencial, atricción etc. que se trataron de solucionar posteriormente con el desarrollo de los monolitos cerámicos, siendo el elemento cerámico más habitual la cordierita de baja porosidad, para proporcionar una mayor resistencia (Farrauto, 2001).

El proceso de fabricación consiste en la realización de forma consecutiva de una extrusión, secado, calcinación de una mezcla apropiada de arcilla, talco, alúmina y agua con distintos aditivos orgánicos. Sobre la alúmina de elevada porosidad se depositan los metales activos (generalmente Pt, Pd y Rh) altamente dispersos (Tomasic y Jovic, 2006).

Inicialmente, los motores estaban diseñados para su funcionamiento con mezclas ricas (relaciones A/C bajas), siendo uno de los primeros convertidores los denominados “de dos vías”, cuyo nombre deriva de su actuación sobre los dos contaminantes principales producidos para este tipo de mezclas (CO y HC). Estos catalizadores, se equiparon con catalizadores para promover las reacciones de oxidación (Pt/Pd en relación 5/2), para lo cual necesitaban inyección de aire sobre la corriente reductora (Acres y Cooper, 1972).

Debido a la necesidad del control de la variable A/C en un valor próximo al estequiométrico y del desarrollo de nuevas formulaciones estequiométricas capaces de realizar, de forma conjunta para estas condiciones las reacciones de oxidación-reducción, surgieron los catalizadores de tres vías o TWC (*Three-Way Catalyst*) cuyo esquema general de funcionamiento se corresponde a la Figura 1.4.

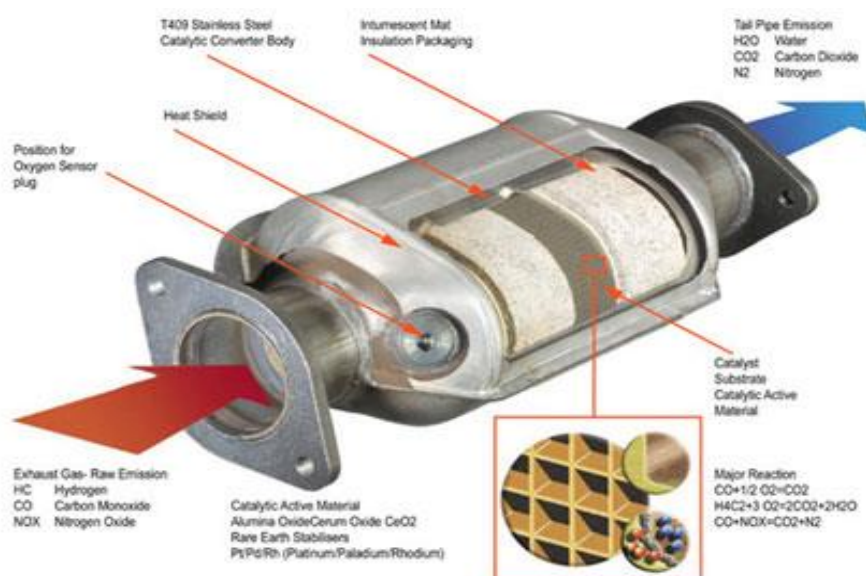


Figura 1.4.- Funcionamiento de un catalizador de tres vías (TWC).

Este sistema será más activo a medida que trabaje en amplitudes más reducidas alrededor de la mezcla estequiométrica, siendo el objetivo final como consecuencia, el proporcionar la mezcla correcta de aire y combustible a cada cilindro en el momento correcto para la obtención de la combustión estequiométrica (Kaspar y cols., 2003).

Su objetivo fundamental es la obtención de elevadas conversiones de los componentes (CO, HC y NO_x) en intervalos mayores de A/C. En este sentido, la combinación de Pt y Rh da una eliminación casi completa de los tres contaminantes.

Una notable innovación comercializada a principios de los años 80 consistió en la incorporación de compuestos de Ce con propiedades redox a los mismos (Trovarelli, 1996). Estos compuestos son capaces de captar el O₂ en condiciones oxidantes y liberarlo cuando las condiciones se tornan reductoras (Ecuación 1.7) confiriendo al catalizador la propiedad conocida como capacidad de almacenamiento de oxígeno (*OSC, Oxygen Storage Capacity*).



Después fueron surgiendo nuevas mejoras tanto en el diseño como en la formulación de los TWC, como son:

- Incorporación de lantánidos para mejorar la estabilidad térmica de las partículas dispersas de CeO₂.
- Inclusión de especies de Fe, Ni y Mn capaces de capturar especies reducidas de S, que pudieran originar emisiones de H₂S durante el periodo rico.
- El desarrollo de óxidos mixtos ceria-circonia, que mejoran notablemente la OSC del CeO₂.
- Utilización de óxidos de tierras raras como promotores de la ceria-circonia, puesto que mejoraban su estabilidad a altas temperaturas.

Como se puede apreciar, la tecnología TWC aplicada a los motores de mezclas estequiométricas ha evolucionado notablemente y está muy consolidada, aunque todavía pueden realizarse nuevos desarrollos para la mejora de la composición del catalizador o en la mejora de la baja eficiencia durante el periodo de arranque.

1.4. TECNOLOGÍAS CATALÍTICAS PARA EL TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE PROVENIENTES DE MOTORES DE MEZCLA POBRE

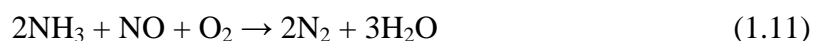
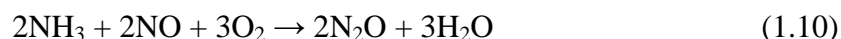
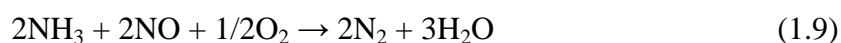
Como se ha comentado en anteriores apartados, estos motores trabajan con una relación aire combustible superior a la estequiométrica (A/C=20-60). Esto implica un exceso de aire, lográndose mayor economía de combustible y emisiones más limpias.

Sin embargo, si se emplean los convertidores catalíticos utilizados para las mezclas ricas (TWC), surge el inconveniente de una mayor emisión de NO_x debido al mayor carácter oxidante del que disponen, tal y como se dedujo de las menores conversiones obtenidas para el mismo en la Figura 1.3.

Las causas de esta mayor emisión de NO_x son las altas temperaturas alcanzadas en la cámara de combustión, el calor generado, la presión en el cilindro y el funcionamiento a menores revoluciones por minuto (rpm) por la menor velocidad de quemado de la mezcla, lo que provoca, como consecuencia, que la tecnología TWC no pueda usarse para este tipo de mezclas. Esto, unido a las restricciones impuestas en la emisión de contaminantes, hace necesario el desarrollo de otras tecnologías para este tipo de motores.

1.4.1. Reducción catalítica selectiva con amoníaco (NH₃-SCR)

Este proceso se desarrolla industrialmente desde 1957. Las principales reacciones que conforman el proceso son:



La ventaja de este proceso es que el amoníaco es un reductor muy selectivo, reaccionando preferiblemente con NO y NO_x para dar N₂, surgiendo como producto no deseado el N₂O.

Como consecuencia de este mecanismo, los sistemas NH₃-SCR han sido únicamente implementados para el control de emisiones en vehículos diésel pesados, puesto que necesitan una fuente de NH₃ (normalmente urea en solución acuosa, dada su nula toxicidad).

Para ello, es necesario el empleo de catalizadores que a bajas temperaturas (inferiores a 200 °C) absorben y almacenan el amoníaco, mientras que a altas lo desorben (200-800 °C) (Koebel y cols., 1996). El catalizador más común es el monolito de composición 2% V₂O₅/7% WO₃/TiO₂, operando con relaciones molares de NH₃/NO de 0,85 para que la reacción entre ambos sea completa, ya que en caso contrario serían necesarias temperaturas muy elevadas.

Otra opción menos extendida que la comentada se basa en zeolitas intercambiadas con metales de transición (normalmente Cr, Fe, Cu, Ce, Pr y Tb o sus mezclas) en los que se favorece la oxidación, de forma que el gas de escape contenga 30-70% de NO₂ antes de su contacto con el catalizador SCR. Sin embargo, esta alternativa ha visto frenado su desarrollo por la incapacidad de muchos vehículos para albergar el depósito de almacenamiento de NH₃.

1.4.2. Almacenamiento y reducción de NO_x (NSR)

Esta es la tecnología más prometedora para la eliminación de los NO_x de los motores diésel de mezcla pobre. Esta tecnología catalítica ha sido sometida a diversas mejoras desde su introducción a mediados de los años 90 por la empresa Toyota (Takahashi y cols., 1996) hasta la actualidad. El proceso opera de forma cíclica entre mezclas pobres (oxidantes) y ricas (reductoras) de combustible con aire. Es por ello que, durante el periodo pobre, los NO_x se adsorben sobre el catalizador para posteriormente, cuando las condiciones se tornan ricas, liberarse para a continuación reducirse.

Las etapas que conforman el mecanismo del proceso NSR son (Roy y Baiker, 2009):

1. Oxidación de NO a NO₂ (atmósfera oxidante, periodo pobre).
2. Adsorción de NO_x como nitritos o nitratos sobre los centros de almacenamiento (atmosfera oxidante, periodo pobre).
3. Inyección y evolución de los agente reductores utilizados (H₂, CO ó HC).
4. Liberación de los óxidos de nitrógeno almacenados en la superficie a la corriente (atmosfera reductora, periodo rico).
5. Reducción de NO_x a N₂ (atmosfera reductora, periodo rico).

Un esquema representativo de las 5 etapas es el mostrado en la Figura 1.5.

Estos aspectos delimitan los compuestos que forman el catalizador NSR puesto que es necesario tener centros para la adsorción de los NO_x (los cuales estarán compuestos por metales alcalinos o alcalino-térreos) y centros para su oxidación/reducción (metales nobles similares a los empleados en los TWCs).

Para almacenar los NO_x, se suelen utilizar compuestos de Ba (Epling y cols., 2004) en porcentajes entre 8-20%, aunque también pueden usarse Na, K, Mg, Sr y Ca. La causa de la selección del Ba ha sido proporcionada por un mejor compromiso entre basicidad y coste.

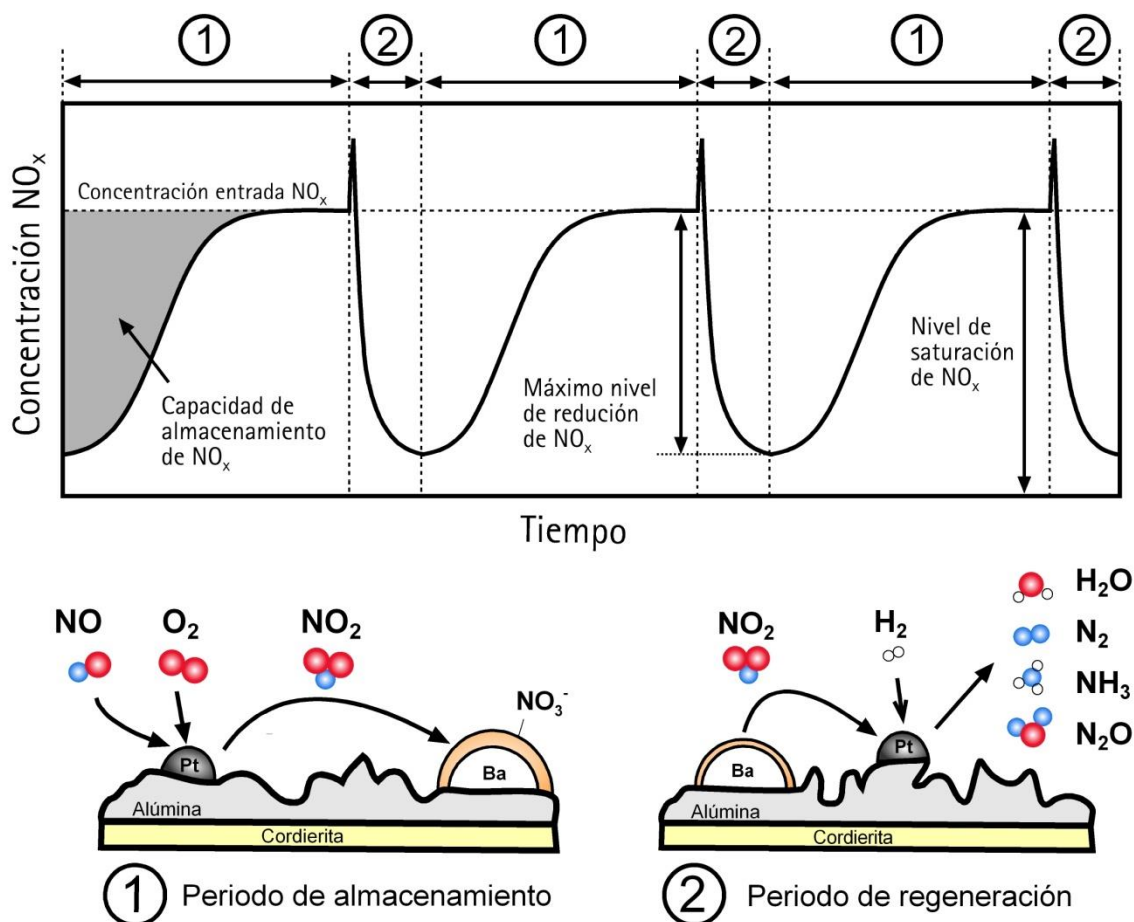


Figura 1.5.- Esquema representativo del mecanismo propuesto del proceso NSR.

Los metales nobles más utilizados son el Pt, Rh y Pd con contenidos bajos entre 1-2% de modo análogo a los TWCs. Tienen un papel fundamental en el proceso ya que intervienen en las etapas de oxidación del NO a NO_2 durante el periodo pobre y la reducción del NO_x durante el periodo rico. El Pt proporciona unas mejores propiedades para la oxidación del NO, mientras que el Rh es más adecuado para la reducción del NO_x (Roy y cols., 2009)

Estos compuestos deberán ser dispuestos de manera lo más dispersa posible para así mejorar su efecto en el proceso NSR, por lo que se incorporan sobre materiales porosos con elevada área superficial (Al_2O_3 , ZrO_3 , CeO_2 , MgO). El catalizador más empleado en los procesos NSR, según la literatura, es el Pt-Ba/ Al_2O_3 .

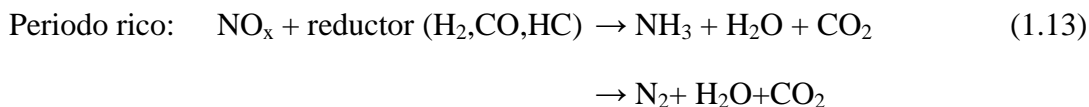
1.4.3 Tecnología combinada NSR-SCR

El concepto de añadir materiales adsorbentes de NH_3 a un catalizador de reducción de NO_x proviene de una patente de Toyota de 1998 para su aplicación en motores gasolina, añadiéndole un catalizador Cu/ZSM-5 a un catalizador TWC con el motor trabajando en condiciones cíclicas. Después de una serie de mejoras en el sistema, se sustituyó el catalizador TWC por un material capaz de atrapar NO_x (NO_x -Oclusing and Reducing, NO_x -OR), (Kinugasa y cols., 2000). Esta configuración propuesta es muy cercana al sistema acoplado NSR-SCR para la eliminación de NO_x , reivindicado en posteriores patentes de Toyota (Sakurai y cols., 2011).

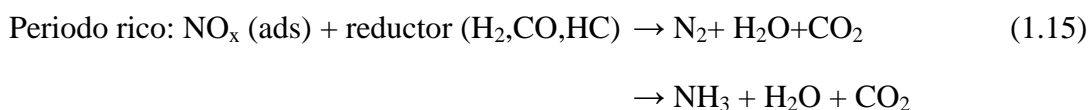
En 2002 Daimler-Chrysler reivindicó bajo el nombre de “convertidor catalítico inteligente (*smart catalytic converter*)” una configuración compuesta por un catalizador generador de NH_3 acoplado con un catalizador NSR. En los periodos de operación con mezcla pobre, los NO_x se almacenan intermitentemente en el catalizador de adsorción de óxidos de nitrógeno, mientras que en los periodos de operación con mezcla rica se genera NH_3 a partir de los NO_x del gas de escape del catalizador NSR. El NH_3 generado causa después la reducción de los NO_x a N_2 en el catalizador de adsorción.

El acoplamiento de un catalizador NSR y un catalizador NH_3 -SCR localizado después del primero o en una doble capa sobre un monolito, fue patentado por Ford en el año 2004 (Guenther y cols., 2002). El NH_3 generado en el periodo rico del catalizador NSR se almacena sobre el catalizador SCR y se utiliza para reducir NO_x durante el periodo pobre. Dependiendo de la temperatura, una fracción significativa de los óxidos de nitrógeno puede no ser atrapada y pasar a través del catalizador NSR. Recientemente, Ford-Alemania ha publicado una patente con composiciones específicas del catalizador NSR (basados sobre óxidos de tierras raras y alcalinotérreos) y del catalizador SCR (Cu-Ce/zeolita) para un mejor aprovechamiento del acoplamiento NSR-SCR (Chigapov y cols., 2011).

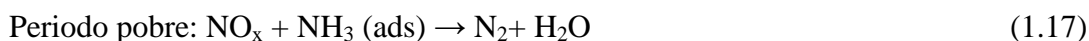
Shinjoh y cols. en 2007 estudiaron el sistema acoplado NSR-SCR con Cu/ZSM-5 como catalizador SCR en un reactor de tres lechos sucesivos: un catalizador 2,4% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el catalizador NSR (1,6% Pt-0,16% Rh-BaO/ Al_2O_3) y el catalizador SCR (5% Cu/ZSM-5). El comportamiento de este sistema se investigó en condiciones cíclicas pobre-rico. El catalizador de Pd permite la oxidación de NO a NO_2 en el periodo pobre, además, incrementa la formación de NH_3 en el periodo rico.



El catalizador NSR almacena NO_x durante el periodo pobre y forma NO o NH_3 durante el periodo rico:



Finalmente, el catalizador SCR almacena el NH_3 durante el periodo rico y permite la reacción de NH_3 adsorbido con NO no convertido en el periodo pobre:



Es necesaria una proximidad del catalizador NSR con el catalizador NH_3 -SCR para lograr el mejor comportamiento mediante la utilización del NH_3 producido durante la fase rica (Corbos y cols., 2009).

En la Figura 1.6 puede apreciarse un esquema de las reacciones que se dan en el sistema combinado NSR-SCR.

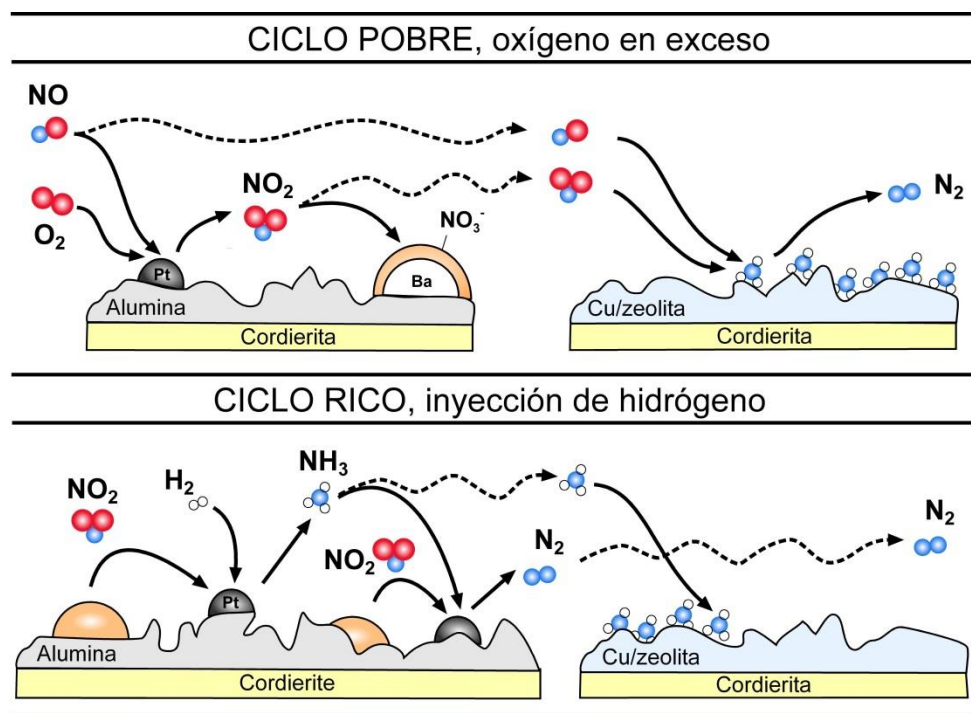


Figura 1.6.- Esquema de las reacciones que ocurren en un sistema combinado conformado por un catalizador NSR (Pt-BaO/Al₂O₃) seguido de un catalizador SCR (Cu/zeolita), denominado sistema combinado, híbrido o acoplado NSR-SCR.

El sistema NSR-SCR es más eficiente que el catalizador NSR hasta temperaturas de 425 °C; por encima de esta temperatura, el catalizador SCR no tiene efecto y es ventajoso incrementar la carga de catalizador NSR. Sin embargo, temperaturas tan altas no suelen encontrarse en la operación normal de un motor diésel.

1.5. ENVEJECIMIENTO CATALÍTICO/RESISTENCIA HIDROTÉRMICA

Claramente, para aplicaciones NSR-SCR es extremadamente importante comprender el envejecimiento térmico de los catalizadores a lo largo de toda la vida del vehículo y desarrollar formulaciones NSR-SCR que puedan resistir condiciones de temperatura elevada.

Se ha publicado que la eficiencia de reducción de NO_x de catalizadores SCR Cu/zeolita se degrada gradualmente después de largos periodos sometidos a altas temperaturas, especialmente en presencia de vapor de agua (Castagnola y cols., 2011). Generalmente, la desactivación por envejecimiento hidrotérmico de los catalizadores SCR basados en zeolita puede ocurrir a través de tres mecanismos principales: desaluminización, sinterización y colapso térmico. La pérdida de capacidad de almacenamiento de NH₃ debida a la desaluminización de la zeolita suele identificarse como la mayor causa de degradación del catalizador (Fedeyko y cols., 2009).

Recientemente, se ha sintetizado una nueva zeolita SSZ-13 con estructura chabazita (CHA), con un diámetro de poro relativamente pequeño (3,8 Å) formado por un anillo de 8 elementos. Esta zeolita mejora la estabilidad térmica (Kwak y cols., 2012). Estos autores demuestran que el catalizador Cu/SSZ-13 logra conversiones de NO_x próximas al 100% en un amplio rango

de temperaturas (160-550 °C). Además su actividad supera el 80% incluso después del tratamiento hidrotérmico a alta temperatura y envenenamiento por HC. Asimismo, este catalizador es más selectivo hacia la formación de N_2 , produciendo sólo pequeñas cantidades de subproductos indeseables, tales como N_2O .

En cambio, en el caso de los catalizadores NSR, se produce una disminución de la actividad en un amplio rango de temperaturas (160-460 °C). Esto puede atribuirse a la segregación de las especies de Ba y Pt. Curiosamente, incluso después del envejecimiento, los catalizadores NSR mantienen un razonable equilibrio entre el almacenamiento de NO_x y la reducción, es decir, el catalizador mantiene buena actividad para la reducción de NO_x (Wang y cols., 2013).

Después del envejecimiento, se observan pérdidas de área superficial tanto para catalizadores NSR como para los SCR. En el caso de los NSR se observa un incremento en el tamaño de poro promedio, siendo esto indicativo de un colapso de algunos de los poros más pequeños. Además, el envejecimiento produce una severa sinterización de los metales preciosos (Pt), provocando una disminución en su dispersión (Graham y cols., 1999). Para lograr un almacenamiento y reducción de NO_x eficiente, es necesaria una estrecha proximidad entre el Pt y el Ba, pero la sinterización del Pt reduce el grado de contacto entre estos, reduciendo la actividad del catalizador NSR (Ji y cols., 2011).

2. OBJETIVOS DEL PROYECTO

Tanto la tecnología de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR) como la reducción catalítica selectiva (SCR) son dos de las más prometedoras para el control de las emisiones de NO_x de los motores diesel.

En el caso de la tecnología NSR, una de las principales vías de desarrollo propuestas para dicho proceso es la incorporación de compuestos con capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) sobre los catalizadores de Pt-Ba/ Al_2O_3 , los más comúnmente utilizados. El compuesto OSC seleccionado ha sido el CeO_2 , planteando como objetivo fundamental la influencia de la ceria sobre el comportamiento de los catalizadores NSR.

En el caso de la tecnología SCR y también de la NSR, es necesario observar el comportamiento del catalizador envejecido, para predecir la utilidad que este pueda tener en un vehículo cuando ha estado periodos largos de tiempo en funcionamiento.

Como consecuencia de estos objetivos principales surgen los siguientes objetivos concretos:

- Determinación de las características físico-químicas de los catalizadores frescos y envejecidos, para poder analizar cómo influye el tratamiento de envejecimiento hidrotérmico en las propiedades texturales de estos, pudiendo así predecir su posterior comportamiento catalítico.
- Estudio de la influencia que provoca la adición de un compuesto con capacidad de almacenamiento de oxígeno (CeO_2) en las propiedades y el comportamiento de los catalizadores NSR
- Identificación de la influencia de la temperatura sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores NSR y SCR.
- Estudio del comportamiento catalítico de los catalizadores monolíticos, tanto frescos como envejecidos, NSR y SCR por separado, para observar su comportamiento individual.
- Estudio del comportamiento catalítico de los catalizadores en un sistema combinado NSR-SCR para poder comparar el funcionamiento del sistema combinado en comparación con el comportamiento individual.

3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

A continuación se describen los materiales, métodos y equipos empleados durante el presente Trabajo Fin de Grado. Primeramente, se detallan los reactivos utilizados y sus principales propiedades. Seguidamente, se detallan los métodos de preparación empleados para la obtención de los catalizadores utilizados durante la experimentación. Además se hace una descripción de las principales técnicas de caracterización empleadas durante el proyecto, conjuntamente con la metodología y los equipos empleados para llevar a cabo dichas técnicas de caracterización de los catalizadores durante las sucesivas etapas de preparación. Finalmente, se realiza una descripción de los equipos de reacción empleados para el estudio del comportamiento de estos catalizadores en el proceso de almacenamiento y reducción de NO_x simulado de manera análoga al que ocurre en los motores diésel.

3.1. MATERIALES Y REACTIVOS

En la preparación de los catalizadores NSR, el soporte utilizado para las fases activas ha sido la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de la casa *Saint Gobain*, cuyo nombre comercial es *SA6173*. La alúmina fue suministrada en forma de pellets con un tamaño de unos 3 mm. Su superficie BET es de $219 \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$ y un diámetro de poro medio de 67 \AA , según las especificaciones proporcionadas por el fabricante.

La sal precursora de la fase activa (Pt) utilizada es el nitrato de tetraaminplatino (III), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)$, de la casa *Alfa Aesar* la cual presenta una pureza del 99,99% y un contenido en Pt del 50,4% en peso.

Para la obtención del Ba se ha utilizado como sal precursora el $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, proporcionando el componente de almacenamiento requerido para el proceso NSR en los motores diésel. Se utiliza esta sal precursora por su alta solubilidad en agua (590 g l^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) y una sencilla descomposición térmica, sin generación de residuos aniónicos halogenados. Esta sal se ha suministrado por la casa *Sigma-Aldrich* con una pureza del 99,99% y un contenido en bario del 53,7% en peso.

Como sal precursora del Ce, se ha empleado el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una pureza del 99,99% y con un contenido en Ce del 32,3% suministrada por la casa *Sigma-Aldrich*.

Para los catalizadores SCR se ha utilizado Cu/CHA. Primeramente se prepara N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda) para su uso como agente director de la estructura orgánica (OSDA) en la síntesis de chabazita. Para esto, se mezclan 29,6 g de 1-Adamantamina (*Sigma-Aldrich*) y 64 g de carbonato de potasio (*Sigma-Aldrich*) con 320 mL de cloroformo. Seguidamente, se añaden 75 g de yoduro de metilo, gota a gota, mientras que la reacción se agita en un baño de hielo. Esta reacción se mantiene durante 5 días bajo agitación a temperatura ambiente. La mezcla se filtra y se lava con éter dietílico y el sólido resultante se extrae con cloroformo, obteniéndose así yoduro de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio. A esta sal se le realiza un proceso de intercambio iónico con una resina, lográndose una solución acuosa de hidróxido de TMAda (7,6% en peso).

Para la preparación de la zeolita chabazita se disuelven 1,45 g de hidróxido de sodio (*Sigma-Aldrich*, 98%) en 99,9 g de una solución acuosa de hidróxido de TMAda y se mantiene bajo agitación durante 15 min. Después, se introduce 1 g de hidróxido de aluminio (66% en peso, *Sigma-Aldrich*) y 10,9 g de sílice ahumada (*Aerosil*) en la mezcla, se mantiene bajo agitación el tiempo necesario para que se evapore el disolvente hasta que la concentración del gel sea la

deseada. La composición final es de 0,037% de SiO_2 , 0,2% de Al_2O_3 , 0,2% de TMA, 18,3% de NaOH y el resto H_2O . Este gel se transfiere a un autoclave con un revestimiento de teflón, y se calienta a 150 °C durante 5 días bajo condiciones dinámicas. Después de una cristalización hidrotermal, la muestra se filtra y lava con abundante agua destilada, siendo finalmente secada a 100 °C. Por último, la chabazita se calcina a 580 °C durante 4 horas. A continuación, la chabazita calcinada se lava con una disolución de NaNO_3 (0,04M) y se intercambia a temperatura ambiente con una solución de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (relación líquido/sólido de 10 g l⁻¹). Finalmente, la muestra se lava con agua desionizada y se calcina a 550 °C en aire durante 4 horas (Martínez y cols., 2015)

Por otro lado, los monolitos de cordierita utilizados han sido suministrados por *Corning Celcor*, con una densidad de celdas de 62 celdas cm⁻² (400 celdas in⁻²). La forma geométrica de los canales es cuadrada, con una anchura de pared de 0,18 mm, haciendo que la estructura monolítica presente un área frontal abierta del 74%. Los monolitos fueron calcinados a una temperatura de 700 °C durante 4 horas para eliminar posibles impurezas antes de comenzar con la síntesis del catalizador.

Los gases utilizados en las técnicas de caracterización de los catalizadores llevadas a cabo fueron H_2 , N_2 y He de calidad 5.0 y botellas calibradas 5% O_2/He , 5% H_2/Ar y 10% NH_3/He , suministrados por la empresa *Praxair*.

En los ensayos de reacción se ha utilizado Ar del 99,8% de pureza, O_2 del 99,99% y NO del 99,9%, suministrados por *Air Liquide*, y NH_3 del 99,999% e H_2 del 99,999% proporcionados por *Praxair*.

3.2. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

El método y las condiciones de preparación de los catalizadores en polvo son de vital importancia para su posterior comportamiento en las reacciones de interés del proceso.

3.2.1. Catalizadores NSR

En el caso de los catalizadores NSR, la dispersión del Pt, Ce y Ba tienen una gran influencia sobre el almacenamiento y reducción de NO_x , que es uno de sus objetivos finales.

En el caso de los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se presta especial atención al tipo de precursor de Pt, según sus propiedades para el proceso que se va a llevar a cabo. Cuando se añade el componente de almacenamiento (BaO), hay que tener en cuenta la interacción que ocurre entre el Pt y el soporte, que se puede ver afectada. Además hay que controlar la distribución del componente de almacenamiento sobre el catalizador para que sea lo más homogénea posible. Para el componente con propiedades redox (CeO_2) es importante conseguir una distribución homogénea, así como estudiar su interacción con el resto de componentes del catalizador NSR.

Los compuestos metálicos involucrados en este procedimiento pueden depositarse mediante impregnación húmeda o adsorción. El componente de almacenamiento se deposita por impregnación en todos los casos y el compuesto redox por impregnación o humedad incipiente. Durante la realización de este trabajo se depositan todos los compuestos por impregnación húmeda.

Una etapa importante del procedimiento es el orden de deposición de los distintos compuestos, ya que cuando se añaden el Ce, Pt y Ba por este orden, la capacidad de

almacenamiento y posterior reducción aumentan notablemente. En el caso de la ceria, la principal causa de su incorporación en primer lugar es la limitación que supondría la incorporación de la misma sobre el resto de los componentes del catalizador por un solapamiento parcial de los mismos.

Por lo tanto, el modo y el orden en el que se realicen las distintas etapas de preparación de los catalizadores tienen mucha importancia en la actividad de estos en el proceso de almacenamiento y reducción de NO_x .

3.2.1.1. Pretratamiento de la alúmina

La alúmina suministrada por la casa *Saint Gobain* se ha dispuesto en forma de pellets de 3 mm de tamaño con un diámetro de poro correspondiente a un sólido mesoporoso, por lo que para su posterior uso como soporte ha sido necesario someterla a una molienda mecánica con la utilización de un mortero ágata. La alúmina molida se ha tamizado separando las partículas con un diámetro de entre 300-500 μm . Se trabaja con estos tamaños para evitar grandes pérdidas de carga en el lecho. Una vez tamizada, la alúmina ha sido sometida a un tratamiento de calcinación en aire a 700 °C durante 4 h para conseguir su estabilización térmica sin una penalización en sus propiedades texturales (disminución del área específica).

3.2.1.2. Incorporación del compuesto con propiedades redox (CeO_2)

Para la incorporación del compuesto con propiedades redox (ceria) se ha empleado el método de impregnación húmeda. Se ha preparado un catalizador $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un contenido en Ce del 5%. El procedimiento llevado a cabo para la obtención del mismo consta de las siguientes etapas:

- Primeramente, se ha calculado la cantidad de sal precursora del compuesto de Ce [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] necesaria para obtener el 5% en peso del catalizador partiendo de una cantidad de soporte prefijada en base a las necesidades estimadas de catalizador para los sucesivos experimentos.
- Una vez calculada la cantidad necesaria para el catalizador, se procede al pesaje de la muestra necesaria, tanto de precursor de Ce como del soporte de alúmina. Además se procede a la disolución de la sal precursora con la cantidad mínima de agua.
- Posteriormente, se procede a llevar a cabo el proceso de impregnación descrito más adelante en la sección 3.3.1. Para ello se emplea el rotavapor modelo B-480 de la casa *BÜCHI*. En el mismo, se coloca el soporte (alúmina) en el matraz de evaporación y al que se alimenta la disolución contenedora de la sal precursora del compuesto de Ce en vacío.
- Una vez llevada a cabo la impregnación, se seca la muestra de catalizador, otra vez en polvo, a 110 °C y se calcina a 500 °C durante 4 h con una rampa de 1 °C min^{-1} , para la consecución de la estabilización del mismo.

Durante este trabajo se trabaja con dos catalizadores NSR diferentes, uno de los cuales no lleva esta fase.

3.2.1.3. Incorporación del metal noble (Pt)

La incorporación de la fase metálica sobre el catalizador de $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es importante para el posterior comportamiento del catalizador NSR en el proceso de almacenamiento y reducción

de NO_x . En el caso del catalizador sin la fase de Ce, la impregnación se hace directamente sobre la alúmina.

La impregnación del Pt se realiza antes que la del Ba puesto que en caso contrario la adición inicial de Ba provoca una alteración de la carga de la partícula y, como consecuencia, un desfavorecimiento de la adsorción electrostática del Pt (Lindholm y cols., 2009).

Para la ejecución de la impregnación, primeramente, se ha fijado el porcentaje en peso del metal noble que se quiere incorporar para el catalizador a preparar. Se ha fijado un porcentaje en peso del 1% de Pt. Una vez fijado este porcentaje, se ha procedido al cálculo de la sal precursora ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) necesaria para conseguir ese porcentaje según la cantidad de catalizador a preparar de acuerdo con las necesidades estimadas.

Una vez pesada esa cantidad de sal precursora, se ha seguido el mismo proceso que para la adición del CeO_2 . En este caso a la disolución que contiene el Pt se le añaden 2 mL de NH_3 por cada 25 mL de disolución para favorecer la impregnación del Pt (Pereda-Ayo, 2012). Una vez terminado el proceso de impregnación, el metal noble se encontrará en el soporte con una dispersión aceptable.

3.2.1.4. Incorporación de la fase de almacenamiento (Ba)

Para conseguir el catalizador NSR completo, todavía falta la adición de una fase, el Ba, para que el almacenamiento y la reducción de los NO_x se produzcan de manera adecuada durante los periodos pobres-ricos que se dan en los motores diésel.

Se ha seleccionado el Ba como componente de almacenamiento para conseguir una elevada dispersión y, como consecuencia, un almacenamiento eficiente del NO_x durante el periodo pobre. Se ha utilizado como precursor el acetato de bario puesto que ofrece una mayor dispersión y por lo tanto, un mejor contacto entre las fases Pt y Ba (Pereda-Ayo y cols., 2009).

Una vez elegido el precursor, se ha elegido el porcentaje en peso óptimo del componente de almacenamiento. Por norma general, se utiliza un 15% en peso referido a la alúmina, puesto que proporciona las mayores eficiencias de catalizador (Maeda y cols., 2011).

Para llevar a cabo la impregnación del Ba se siguió un proceso análogo al del resto de componentes del catalizador NSR:

- Se calcula la cantidad de precursor necesaria para obtener el porcentaje de Ba deseado para una cantidad de catalizador fijada por las necesidades posteriores.
- Se pesa la cantidad de sal precursora necesaria y se disuelve para añadirla al rotavapor, donde se lleva a cabo el proceso de impregnación en presencia de vacío.
- Una vez terminado el proceso, se retira el catalizador del matraz de evaporación y se calcina en la mufla a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h con una rampa de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.2.1.5. Preparación monolitos NSR

Una vez obtenidos los catalizadores NSR en polvo, es necesario impregnarlos en una estructura monolítica, para favorecer un flujo laminar a través del catalizador.

Para ello es necesario crear una disolución con el 15% en peso de catalizador para poder llevar a cabo una serie de inmersiones de los respectivos monolitos. Se utiliza un 15% en peso

de catalizador puesto que para concentraciones mayores, la viscosidad de la disolución aumenta exponencialmente, impidiendo la entrada de la suspensión por los canales (Pereda-Ayo, 2012). Esta suspensión se obtiene mediante una molienda húmeda en el molino de bolas.

- Se prepara una suspensión de 8 g de catalizador con 15 mL de H₂O miliQ y se agita en el molino de bolas durante una hora al 90% de potencia.
- La pasta formada se diluye hasta un 15% en peso, obteniéndose la suspensión necesaria para realizar las inmersiones.

Una vez obtenida la suspensión, se procede a realizar las inmersiones de los monolitos. Durante este trabajo se han impregnado cuatro monolitos NSR, dos con un catalizador de Pt-Ba/Al₂O₃ y otros dos con un catalizador de Ce-Pt-Ba/Al₂O₃.

El proceso de las inmersiones es el siguiente:

- Se pesa el monolito libre de catalizador y después se sumerge el monolito en la suspensión de catalizador durante 10 s. Una vez extraído de la suspensión, se sopla con aire comprimido para retirar el exceso de suspensión retenido y así evitar el taponamiento de alguno de los canales que constituyen la estructura monolítica, evitando la reducción de superficie de contacto.
- Se deja secar en la estufa a 110 °C durante 30 min en las primeras 4 inmersiones y durante 1 h en las posteriores, para favorecer el completo secado, hasta alcanzar un peso de catalizador de 1,4 g. Durante el secado del monolito, la suspensión se mantiene en agitación con la ayuda de una mosca magnética, además de taponarla con parafilm.
- Una vez obtenido el peso buscado de catalizador, se calcina a 550 °C durante 4 h con una rampa de 1 °C min⁻¹ para favorecer la adhesión de la capa de catalizador al monolito de cordierita y así soportar adecuadamente las severas condiciones de operación de los convertidores catalíticos (Pereda-Ayo, 2012).

3.2.1.6. Envejecimiento monolitos NSR

Después de obtener los cuatro catalizadores NSR por este proceso, se seleccionan dos de ellos (uno de cada tipo) y se les aplica un tratamiento de envejecimiento hidrotérmico. Los catalizadores han sido envejecidos a 750 °C durante 16 horas haciendo pasar a través del catalizador una mezcla cuya composición es 5% de H₂O y Ar, y enfriada haciendo pasar una corriente de Ar hasta los 100 °C, persiguiendo simular el envejecimiento de un sistema NSR-SCR que haya sido utilizado durante 135000 millas de recorrido. La comparación se ha realizado concretamente con un catalizador de un coche General Motors 2010 Silverado utilizando un motor diésel Duramax 6.6 L (Schmieg y cols., 2011).

3.2.2. Catalizadores SCR

Para la síntesis de los catalizadores SCR en una estructura monolítica se ha seguido el mismo proceso de inmersiones. Para ello ha sido necesaria la preparación de una solución de Cu/CHA y H₂O miliQ y una posterior molienda húmeda en el molino de bolas.

Se ha preparado una suspensión con 4 g de Cu/CHA y 24 mL de H₂O miliQ, y se ha introducido en el molino de bolas a una potencia del 65% durante 16 h.

Una vez preparada la solución de Cu/CHA se ha procedido a la realización de las inmersiones:

- Se pesa el monolito de cordierita libre de catalizador, y después se sumerge en la solución de Cu/CHA durante 3 minutos. Una vez sacado el monolito de la solución, ésta se mantiene en agitación y se protege con parafilm.
- Se sopla el monolito con aire comprimido para eliminar el exceso de solución en sus canales y se seca a 110 °C durante media hora.
- Se repite el proceso hasta que se alcanza una masa de 1,4 g de catalizador adheridos a las paredes del monolito de cordierita.

Durante este trabajo se han preparado dos monolitos Cu/CHA, de los cuales uno se ha envejecido con las mismas condiciones detalladas para el caso de los monolitos NSR.

3.3. EQUIPOS PARA LA PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ENSAYOS DE REACCIÓN

En este apartado se detallan las principales propiedades de los equipos empleados durante la realización del trabajo según las distintas etapas de preparación, caracterización y ensayos de reacción llevados a cabo para la obtención de los objetivos del trabajo. Además se detalla una breve descripción de su manejo durante su uso a lo largo de los procesos experimentales en los que intervienen.

3.3.1. Equipo para la impregnación (rotavapor)

Para la realización de las impregnaciones se ha empleado un rotavapor modelo B-480 de la casa *BÜCHI*. Este equipo dispone de:

1. Una unidad motor que produce el giro del matraz de evaporación o el vial que contiene la muestra del usuario.
2. Un conducto de vapor que es el eje de rotación de la muestra y es un conducto de prueba de vacío para el vapor que se extrae de la muestra.
3. Un sistema de vacío, para reducir la presión en el evaporador.
4. Una unidad de calefacción (baño maría) para calentar la muestra y controlar la evaporación.
5. Un condensador (serpentin refrigerante) por donde circula agua corriente como refrigerante.
6. Un recipiente colector de condensado en la parte inferior del condensador, para atrapar el disolvente destilado una vez recondensado.
7. Un mecanismo mecánico para levantar el matraz de evaporación del baño de calefacción.

Procedimiento experimental

Para usar el rotavapor, se ha llevado a cabo un proceso común independientemente de cuales fueran los compuestos a impregnar:

- Primeramente se introduce en el matraz de evaporación la mezcla granulada sobre la que se va a llevar a cabo la impregnación. Una vez introducida, se fija a la parte inferior del rotavapor de manera que el conducto de vapor quede en su interior.

- Después se abre el sistema de succión para conseguir vacío en el evaporador y se hace pasar fluido refrigerante (agua corriente).
- Se enciende la unidad de calefacción y se fija la temperatura deseada para llevar a cabo la impregnación.
- Una vez se ha conseguido el vacío, se introduce el matraz de evaporación hasta el nivel adecuado de la unidad de calefacción para conseguir la evaporación deseada con la ayuda del mecanismo mecánico. Además, se enciende el sistema rotatorio para homogeneizar bien la muestra que se quiere obtener.
- Seguidamente, se introduce suavemente la disolución que contiene la sal precursora que se quiere impregnar sobre el catalizador granulado por la parte superior del conducto de evaporación.
- Por último, el disolvente (agua destilada) se va evaporando poco a poco ascendiendo por el conducto evaporador y condensándose a su paso por el condensador, siendo recogido en el frasco de recolección.

Este proceso concluye cuando se ha evaporado todo el disolvente y se obtiene el catalizador granulado en el matraz de evaporación.

3.3.2. Técnicas de caracterización de los catalizadores

Para la obtención de las características relevantes de los distintos catalizadores se han empleado diversas técnicas de caracterización. Las principales son las siguientes:

- Difracción de rayos X
- Adsorción física de gases
- Adsorción química de gases
- Reducción a temperatura programada con H₂ (H₂-TPR)
- Desorción a temperatura programada con NH₃ (NH₃-TPD)

3.3.2.1. Difracción de rayos X

Esta técnica de caracterización se basa en las interacciones que sufren los rayos al atravesar la materia, ya que la energía puede ser transmitida, transformada en calor, re-irradiada o dispersada, siendo la radiación dispersada la que es más útil para esta técnica y su estudio de la estructura interna de los sólidos cristalinos (Klugg y Alexander, 1977).

Es necesario especificar que este tipo de análisis es cualitativo, no cuantitativo, puesto que muestra los tipos de especies cristalinas que se encuentran en una muestra a analizar, pero no hace referencia a la proporción en la que están.

Esta técnica se basa en la propiedad que tienen los rayos de difractarse por las redes cristalinas (átomos dispuestos de manera ordenada y periódica en el espacio, que forman los planos cristalinos). Cada familia de planos cristalinos difracta con un ángulo de incidencia θ característico. Este ángulo puede obtenerse según la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

donde λ es la longitud de onda, n es un múltiplo de la longitud de onda, d es el espaciado entre planos cristalinos de una misma familia y θ es el ángulo de incidencia.

Para llevar a cabo el análisis, el método más común es el de las muestras en polvo, puesto que al presentar partículas finas dispuestas al azar, permite que todas las orientaciones queden representadas en la superficie. La muestra en polvo va girando, el ángulo de incidencia también lo hace y a su vez el detector gira con un ángulo 2θ . Como resultado se originan una serie de máximos, que corresponden a los rayos X difractados, formándose un espectro de picos denominado difractograma.

Para la realización de los análisis se ha hecho una molienda de una pequeña muestra de catalizador para conseguir polvo fino, como se precisa para el análisis. Se han hecho muestras en polvo de los seis tipos de catalizador con los que se ha experimentado en el trabajo. Posteriormente, estas muestras han sido llevadas a la Unidad de Análisis de Rocas y Minerales del Servicio General de Rayos X de la Universidad del País Vasco. Se ha seguido el procedimiento explicado en el apartado 4.1.1 de este trabajo.

3.3.2.2. Adsorción física de gases

Esta es la técnica más usual para la obtención de las propiedades texturales de los catalizadores. Esta técnica, conocida comúnmente como fisorción, proporciona información sobre el área superficial del catalizador, así como de la estructura de los poros (volumen y tamaño).

La adsorción física de gases se basa en el principio de que los sólidos presentan fuerzas a escala molecular en la superficie exterior, haciendo que se generen fuerzas de atracción respecto a moléculas gaseosas (adsorbato), creándose fuerzas de Van der Waals (Brunauer y cols., 1938). Durante el proceso, se forma una monocapa de moléculas de adsorbato sobre la superficie del sólido, que depende de la cantidad de moléculas en la monocapa y del tamaño de la molécula gaseosa. El adsorbato más usado es el N_2 cuyo valor de sección transversal es $0,162 \text{ nm}^2$, operando en ensayos isoterms a su temperatura normal de ebullición, $-196 \text{ }^\circ\text{C}$.

La representación de la cantidad de volumen de gas adsorbido una vez alcanzado el equilibrio en función de la presión relativa del gas a adsorber recibe el nombre de isoterma. Su análisis matemático permite obtener el volumen necesario para alcanzar un recubrimiento del sólido en forma de monocapa, y como resultado, el cálculo de la superficie accesible del sólido. La forma típica de las isotermas más comunes es la mostrada a continuación (Unger y cols., 1988):

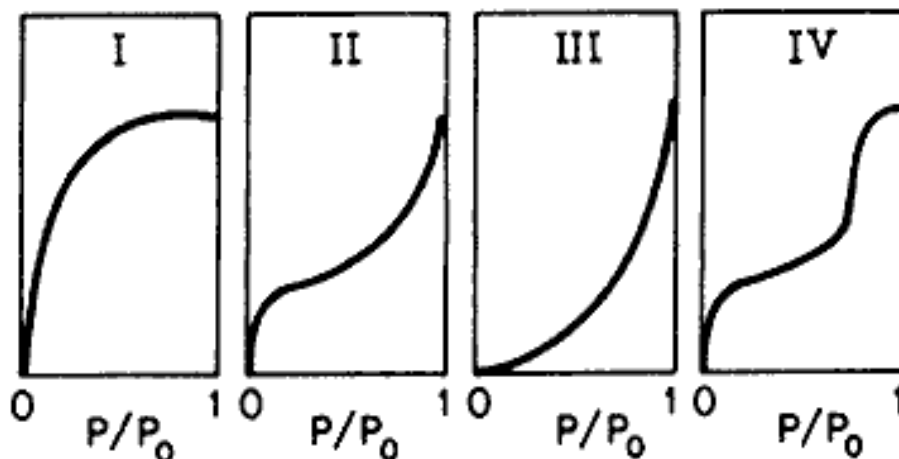


Figura 3.1.- Representación típica de las 4 isothermas más comunes.

Para la caracterización de los catalizadores hay cuatro modelos de isothermas de las cinco mostradas en la Figura 3.1. Según el tamaño de poro, en orden creciente en tamaño, se encuentra:

- Isotherma tipo VI: Sólidos ultramicroporosos con tamaños de poro regulares.
- Isotherma tipo I: Sólidos microporosos, con tamaños de poro menores a 2 nm.
- Isotherma tipo IV: Sólidos mesoporosos con tamaño de poro entre 2 y 50 nm. En este grupo se encuentra la alúmina utilizada durante este trabajo.
- Isotherma tipo II: Sólidos macroporosos o no porosos con tamaño de poro mayor a 50 nm. La aplicación de esta isotherma en catálisis es prácticamente despreciable.

El ajuste a la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (ecuación BET) es el método más común para el cálculo del área superficial. En su forma linealizada y simplificada, la isotherma BET se expresa mediante:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.2)$$

donde V_{ads} es el volumen de gas adsorbido por unidad de masa en el equilibrio ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), P es la presión (KPa), P_0 es la presión de saturación del adsorbato (KPa) y C es un parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.

El ajuste de los datos de la isotherma a la Ecuación 3.2, entre presiones relativas desde 0,05 a 0,2 permite el cálculo de V_m y C a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. A partir de estos valores se puede obtener la superficie específica según la ecuación:

$$S_{BET} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{mol}} A_m \quad (3.3)$$

donde S_{BET} es la superficie específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), V_m es el volumen molar del adsorbato ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), A_m es el área de la sección transversal del adsorbato (nm^2), N_A es el número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$) y m es la masa de la muestra (g).

Cuando se produce la retirada de gas puede producirse histéresis, es decir, que las ramas de adsorción y desorción no coincidan. La forma y la presión relativa a la que aparece la histéresis permite determinar las distribuciones de los tamaños de poro. Para ello se usa el método BJH (Barret, Joyner y Halenda, 1951) que se determina con la siguiente ecuación:

$$r_p = 10^3 \frac{2\psi \cos \nu}{RT \ln \frac{P}{P_0}} + e \quad (3.4)$$

donde r_p es el radio de poro (nm), T es la temperatura (K), R es la constante de los gases, 8,314 (J mol⁻¹ K⁻¹), e es el espesor de la capa adsorbida (nm), ψ es la tensión superficial del adsorbato (nm) y ν es el ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido

Se ha empleado el método BET para conocer la superficie específica tanto de los catalizadores NSR como de los SCR. El volumen de poro se ha estimado a partir del volumen de gas adsorbido a presiones relativas inferiores a 0,99 y el tamaño medio de poro y la distribución de tamaños se ha determinado por el método BJH.

Procedimiento experimental

Para la obtención de las isotermas de adsorción y desorción de N₂ a su temperatura normal de ebullición se ha utilizado un equipo de la casa *Micromeritics*. El modelo es el *TRISTAR II*, capaz de obtener las principales propiedades texturales de las muestras de catalizador analizadas.

Este equipo trabaja en unas condiciones óptimas en un intervalo de área superficial comprendido entre 20 y 50 m², por lo que se han seleccionado masas de muestra que proporcionen valores de aproximadamente 30 m². Así, como la alúmina posee unos 200 m² g⁻¹, teniendo en cuenta que parte de su superficie específica se pierde al añadirle los diferentes compuestos soportados de un catalizador NSR, se han cogido muestras de 0,3 g. Para las muestras de los catalizadores SCR también se ha cogido la misma masa de muestra.

Una vez preparadas y pesadas las muestras a analizar e introducidas en el reactor se lanza el protocolo diseñado para todas ellas, constando de las siguientes etapas:

- Desgasificación de la muestra a vacío a 350 °C durante 4 h, con el objetivo de eliminar la humedad, el aire y los posibles condensados susceptibles de interferir en la medida.
- Después de la desgasificación se pone una camisa porosa a lo largo del reactor para favorecer una distribución del N₂ homogénea.
- Finalmente, comienza la toma de medida de forma automática creándose así la isoterma. Para ello, el sistema suministra sucesivos volúmenes conocidos de N₂ a la muestra y va registrando los valores de presión de equilibrio, desde la presión más baja (< 1 Pa) hasta la de saturación del N₂ (101,3 Pa), originándose así 8 valores de presiones relativas entre 0,06 y 0,2 para la obtención de S_{BET}. Después se obtiene la isoterma de desorción de manera análoga, eliminando sucesivos volúmenes, hasta alcanzarse el cierre por histéresis.

3.3.2.3. Adsorción química de gases

Normalmente, los catalizadores están constituidos por metales soportados sobre óxidos. Como durante la reacción solo intervienen los átomos superficiales del metal, es muy importante la

relación entre éstos (N_s) y el número de átomos metálicos totales del catalizador (N_{tot}). Esta relación se conoce como dispersión metálica (D), que viene expresada en forma de porcentaje (Spindler, 1974).

La adsorción química de gases (quimisorción) es la técnica más habitual para medir la dispersión metálica. Sus características fundamentales son la alta interacción energética entre el gas y el metal, la elevada especificidad de la quimisorción y la difícil reversibilidad del proceso, incluidas las condiciones de alto vacío (Lemaitre y cols., 1984).

Durante el estudio se aumenta la presión de un gas progresivamente sobre el catalizador, y se estudia la cantidad quimisorbida. La quimisorción consiste en una adsorción selectiva del gas, llegando a formarse enlaces químicos entre el gas y el metal. La adsorción tiene lugar hasta que se forma una monocapa alrededor de la superficie del metal. En condiciones de análisis volumétrico se generan también capas de adsorbato fisisorbido no selectivamente, por lo que después de una primera adsorción, la isoterma muestra los procesos de fisisorción y quimisorción. Para evitar esto hay que evacuar la muestra después y retirar el gas fisisorbido, así en la segunda isoterma solo aparecerá el asociado a la quimisorción.

Para la determinación del número de átomos de metal superficiales (N_s) se aplica la siguiente ecuación:

$$N_s = \frac{V_m N_A \chi}{V_{mol}} \quad (3.5)$$

donde χ es el factor estequiométrico de adsorción del gas sobre el metal, V_{mol} es el volumen molar de gas, N_A es el número de Avogadro y V_m es el volumen molar del gas ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).

La dispersión metálica se calcula como:

$$D = \frac{N_s}{\frac{GN_A}{M_m}} = \frac{N_s}{N_{tot}} \quad (3.6)$$

donde G es el contenido metálico del catalizador ($\text{g}_{\text{metal}} \text{g}^{-1}$) y M_m es la masa molecular del metal (g mol^{-1}).

Procedimiento experimental

Se ha empleado la técnica de quimisorción estática de hidrógeno evaluada mediante volumetría para determinar la dispersión de las partículas de Pt metálicas soportadas en los catalizadores NSR sintetizados durante la experimentación de este trabajo. Los ensayos se han realizado en un equipo *ASAP 2020* de la casa *Micromeritics*, el cual dispone de un accesorio denominado *Chemisorption Controller* que permite proporcionar las condiciones requeridas para el pretratamiento de las muestras y las posteriores quimisorciones.

El acondicionamiento de las muestras es:

- Desgasificación de la muestra a 300 °C en vacío, durante 2 horas.
- Reducción en flujo de H_2 a 450 °C durante 4 horas.
- Evacuación en vacío a 400 °C durante 4 horas.
- Disminución de la temperatura hasta 30 °C (temperatura de quimisorción).

El ensayo consiste en la realización de dos isotermas, con una evacuación intermedia, así, por diferencia entre los valores obtenidos en cada isoterma, se evalúa el H₂ quimisorbido o absorbido irreversiblemente.

3.3.2.4. Reducción a temperatura programada con H₂ (H₂-TPR)

Esta es una técnica de caracterización que se basa en la detección de las distintas especies reducibles que pueden originarse en una muestra después de un tratamiento con un agente reductor. Tras este tratamiento, se obtiene información acerca del número y la naturaleza de las especies reducibles presentes en la muestra, cualitativa y cuantitativamente.

Para el caso de catalizadores soportados, da información sobre la interacción entre las especies reducibles y el soporte (Hurst y cols., 1982). Esta información es valiosa para conocer la actividad del catalizador, puesto que ésta depende del estado de oxidación en el que se presentan los óxidos que conforman el catalizador.

Para llevar a cabo el análisis TPR (*Temperature Programmed Reduction*), la muestra se pone en un reactor tubular en forma de lecho fijo. En el caso de este trabajo, se usa H₂ como agente reductor. Durante el proceso de circulación de este agente a través de la muestra, la temperatura va aumentando de una manera constante. Así se obtiene una serie de picos de reducción a diferentes temperaturas, correspondientes a las distintas especies presentes en el catalizador.

Procedimiento experimental

Para llevar a cabo esta técnica de caracterización se ha usado el equipo de la casa *Micromeritics* modelo *AutoChem II*. Este equipo utiliza hidrógeno como agente reductor, además de otra serie de gases para el pretratamiento de la muestra y dispone de un detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*). Una vez colocada la muestra (0,2 g) en un reactor de cuarzo en forma de "U", el protocolo diseñado para la obtención de datos deseados es:

- Primeramente se produce la limpieza del catalizador, para ello, una corriente de He de 50 cm³ min⁻¹ atraviesa el catalizador.
- Seguidamente, se coloca la trampa para agua, de modo que el posible H₂O formado no interfiera en las medidas posteriores. Para esto, se prepara una mezcla de N₂ líquido con alcohol isopropílico, hasta que quede como hielo roto.
- Para finalizar el proceso, se hace pasar un flujo de 5% H₂/Ar por la muestra a medida que se aumenta la temperatura hasta 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

3.3.2.5. Desorción a temperatura programada con NH₃ (NH₃-TPD)

La acidez superficial es una propiedad catalítica muy importante de los sólidos ácidos, puesto que es responsable de un gran número de reacciones químicas de interés industrial, tales como el craqueo de hidrocarburos. Para caracterizar la acidez se determina la naturaleza de los centros ácidos (Brösted o Lewis), su fuerza y densidad. Para ello, durante este trabajo se ha usado la desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD, *Temperature Programmed Desorption*).

Un ensayo de TPD consiste en someter a una muestra, previamente colocada en un reactor y en la que se ha adsorbido un gas activo, a una rampa de temperatura mientras se barre la

muestra con un gas inerte (Aranzabal y cols., 2010). Usando un flujo de gas portador adecuado, la respuesta del detector de la salida del reactor será proporcional a la velocidad de desorción del adsorbato si la difusión o readsorción no es limitante, generándose un perfil de cantidad desorbida en función de la temperatura. La forma de este perfil está relacionada con el proceso de desorción, proporcionando información sobre la interacción entre el compuesto activo y la muestra analizada.

El adsorbato empleado suele ser el amoníaco, puesto que es una molécula de carácter básico, de pequeño tamaño y que tiene una alta estabilidad térmica. Debido a su alta basicidad, el amoníaco se adsorbe sobre todos los centros ácidos, pero la temperatura a la que se lleva a cabo su desorción depende de la fuerza de los centros de la muestra.

Procedimiento experimental

Para realizar estos ensayos se ha usado un equipo de la casa *Micromeritics* modelo *AutoChem II* provisto de un detector de conductividad térmica. La muestra (0,2 g) se coloca en el reactor de cuarzo con forma de “U” y se somete al siguiente protocolo:

- Primeramente, se procede a limpiar la muestra catalítica bajo una corriente de N_2 de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y una rampa de temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $500 \text{ }^\circ\text{C}$, manteniendo esta temperatura media hora. Después se disminuye la temperatura hasta $100 \text{ }^\circ\text{C}$.
- La adsorción se realiza introduciendo pequeños pulsos de amoníaco en helio ($5\text{-}6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ medidos en condiciones normales) a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta la saturación de la muestra.
- Para la eliminación de las moléculas de amoníaco fisisorbidas, se expone la muestra a una corriente de helio de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ durante 2 horas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Finalmente, la desorción del amoníaco quimisorbido en la muestra se realiza subiendo la temperatura hasta $550 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ en una corriente de helio de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Para lograr desorber totalmente el amoníaco residual, se mantiene la muestra a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos.
- Durante las dos últimas etapas, el detector TCD cuantifica la cantidad de amoníaco desorbida en cada momento del experimento, permitiendo obtener un registro de amoníaco desorbido en función del tiempo y la temperatura.

3.3.3. Sistemas de reacción y análisis

Para llevar a cabo un estudio de la estabilidad y la durabilidad de los catalizadores es necesario un equipo que permita llevar a cabo las reacciones y además muestre su evolución. El reactor debe permitir un control adecuado de las condiciones de operación y el trabajo de forma repetitiva. Además, el sistema de análisis debe permitir el seguimiento del curso de la reacción de manera fiable, repetitiva e inmediata.

Por todo esto, se ha trabajado con un reactor a escala de laboratorio que permite trabajar en las condiciones de presión y temperatura necesarias para llevar a cabo las reacciones y que consigue que la alimentación llegue al monolito o lecho catalítico de una forma homogénea y estable. Además, las características mecánicas y operativas del reactor evitan gradientes de temperatura y permiten reducir los controles de transferencia de materia.

Así, los diferentes experimentos de reducción catalítica selectiva (SCR), almacenamiento y reducción de NO_x (NSR) y el sistema combinado NSR-SCR se han realizado en una bancada de reacción con control automatizado de las variables de proceso y diseñada para el

tratamiento de corrientes de hasta 6 l min^{-1} disponible en los laboratorios del grupo TQSA (Departamento de Ingeniería Química, UPV/EHU, Leioa).

3.3.3.1. Bancada de reacción para catalizadores monolíticos

La bancada de reacción ha sido construida bajo diseño propio en el grupo TQSA. Este equipo funciona con poco consumo de catalizador, reduce al mínimo el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario y permite la obtención rápida de los datos experimentales. Para la descripción de este equipo se distinguen las tres secciones que conforman el equipo: el sistema de alimentación, el sistema de reacción y el sistema de análisis.

Sistema de alimentación

Este sistema está diseñado para simular los gases de escape de los automóviles en condiciones cíclicas de operación, típicas del proceso NSR y NSR-SCR, y continuas, típicas del proceso SCR. También permite el estudio individualizado de distintos procesos químicos en condiciones estacionarias, que pueden resultar claves en el funcionamiento de los catalizadores NSR, como la reacción de oxidación de NO a NO_2 .

El sistema de alimentación está compuesto por 11 líneas por las que puede alimentarse: N_2 , Ar, CO, CO_2 , SO_2 , C_3H_6 , NO, O_2 y H_2 .

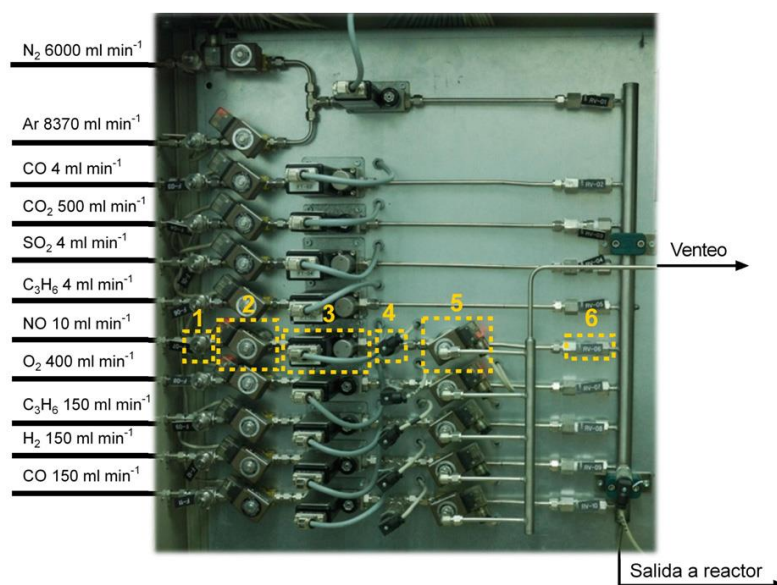


Figura 3.2.- Sistema de alimentación utilizado para simular los gases de escape provenientes de motores de mezcla pobre.

Como se observa en la Figura 3.2 se ha colocado un filtro (1) a la entrada de cada línea, para evitar la entrada de partículas al sistema de reacción y análisis. Seguidamente, una electroválvula de dos vías *Parker Lucifer* (2) permite la entrada de gas al sistema, y el caudal se regula mediante controladores de flujo másico *Brooks, MFC 5850 TR* (3). Un transductor de presión *Nuova Fima Bravo* (4), mide la presión de la línea antes de una electroválvula de tres vías, de la marca *Parker Lucifer* (5), que dirige el flujo de gas al colector que conduce los gases al reactor o bien al colector de venteo. Por último, antes del colector de reacción, se ha colocado una válvula anti-retorno (6).

4. RESULTADOS

Este apartado detalla los resultados obtenidos durante la experimentación para la realización de este trabajo. En primer lugar se muestra la caracterización de los catalizadores preparados, tanto NSR como SCR. Posteriormente se analizan los resultados de reacción de cada uno de los catalizadores NSR y SCR, además de su actividad trabajando conjuntamente en el sistema NSR-SCR. Las muestras analizadas han sido:

1. Cu/CHA
2. Cu/CHA envejecido
3. Pt-Ba/Al₂O₃
4. Pt-Ba/Al₂O₃ envejecido
5. Ce-Pt-Ba/Al₂O₃
6. Ce-Pt-Ba/Al₂O₃ envejecido

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS

Durante este apartado se detalla la caracterización de los catalizadores tanto frescos como envejecidos con un tratamiento hidrotérmico. El objetivo de esta caracterización es determinar las propiedades físico-químicas más significativas, tales como la superficie específica disponible o la acidez de cada catalizador.

4.1.1. Estructura cristalina

Para la obtención de una información cualitativa sobre la composición de los catalizadores sintetizados y utilizados durante la experimentación se ha realizado la técnica DRX (Difracción de Rayos X).

Una porción de cada muestra se ha analizado mediante DRX de polvo, en un difractor PANalytical Xpert PRO, equipado con un tubo de cobre ($\lambda_{CuK_{\alpha}media}=1,5418\text{\AA}$, $\lambda_{CuK_{\alpha}1}=1,54060\text{\AA}$ y $\lambda_{CuK_{\alpha}2}=1,54439\text{\AA}$), goniómetro vertical (geometría Bragg-Brentano), rendija programable de divergencia, intercambiador automático de muestras, monocromador secundario de grafito y detector PixCel. Las condiciones de medida han sido 40 KV y 40 mA, con un barrido comprendido entre 5 y 70° 2theta. El software utilizado durante el análisis ha sido el PANalytical X'pert HighScore, en combinación con la base de datos PDF2 del ICDD.

Comenzando por los catalizadores NSR, en la Figura 4.1 se pueden observar picos correspondientes a la muestra de Pt-Ba/Al₂O₃, referentes a la alúmina cúbica, de baja cristalinidad en ángulos 2theta: 45,845 y 66,846 °. También se pueden observar picos de mayor intensidad que los de la alúmina para el carbonato de bario (BaCO₃) a ángulos 2theta: 23,901 y 24,299 °.

En la muestra envejecida sin embargo a parte de estos mismos picos de intensidad de alúmina, se encuentra el aluminato de bario, BaAl₂O₄, cuyos picos de cristalinidad se encuentran en ángulos 2theta: 19,603 y 28,282 °. También puede que se encuentre alguna cantidad de carbonato de bario, cuyos picos característicos están en ángulos 2theta: 23,901 y 24,299 °.

En el caso de las muestras de Ce-Pt-Ba/Al₂O₃, también hay cambios entre la muestra fresca y la envejecida. La muestra fresca contiene alúmina cúbica de baja cristalinidad, carbonato de

bario y ceria (CeO_2), cuyos picos de intensidad se encuentran en los ángulos 2θ : 28,555 y 47,479 °.

Sin embargo, la muestra envejecida contiene alúmina cúbica, ceria y puede que también se aprecie BaAl_2O_4 . Además hay una fase cristalina adicional que no ha podido ser identificada con seguridad a un ángulo 2θ de 31 °.

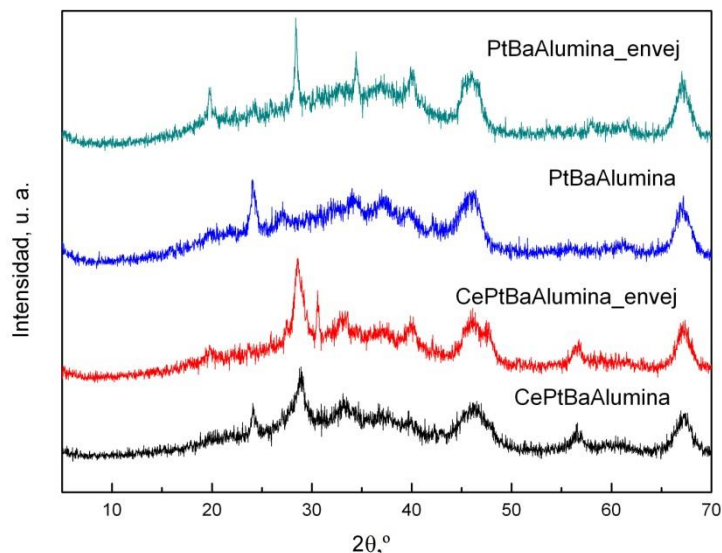


Figura 4.1.- Difractograma de catalizadores NSR, tanto frescos como envejecidos.

En cambio, en cuanto a las muestras de catalizador SCR de Cu/CHA, no se observan cambios de composición entre la muestra fresca y la envejecida, a diferencia de los catalizadores NSR. Es necesario especificar que todos los picos que muestra el difractograma pertenecen a la chabazita (SiO_2), como única fase cristalina, puesto que el cobre no se encuentra libre ni oxidado. Los principales picos de intensidad, como se muestra en la Figura 4.2, corresponden a ángulos 2θ : 9,633, 13,077 y 20,928 °.

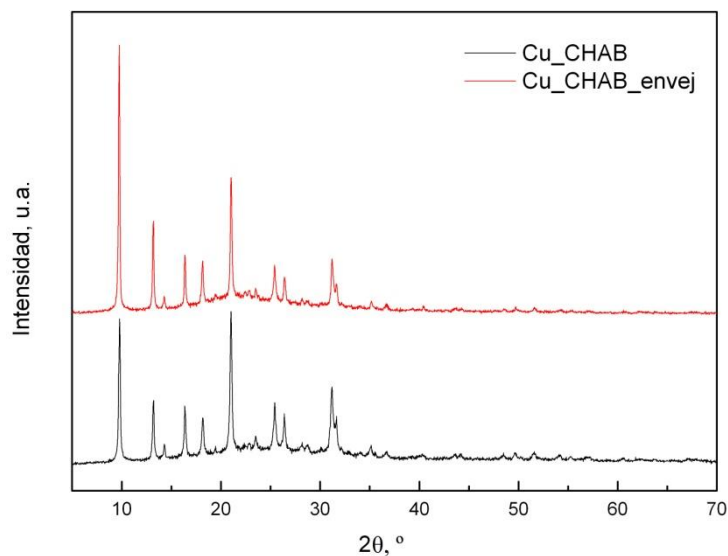


Figura 4.2.- Difractograma de catalizadores SCR, tanto frescos como envejecidos.

4.1.2. Propiedades texturales

Para conocer las propiedades texturales de los diferentes catalizadores se ha realizado una adsorción física y una adsorción química de gases, de las cuales se han obtenido las distintas propiedades tanto de los NSR como de los SCR.

Para conocer el área superficial y la estructura de los poros de los catalizadores NSR sintetizados durante la experimentación se ha realizado una fisisorción, obteniendo las isothermas de adsorción-desorción características de los catalizadores analizados. Estas isothermas (tipo IV) son propias de sólidos mesoporosos, con tamaño de poro comprendido entre 2 y 50 nm, como es el caso de la alúmina utilizada para la síntesis (Barrer y cols., 1956).

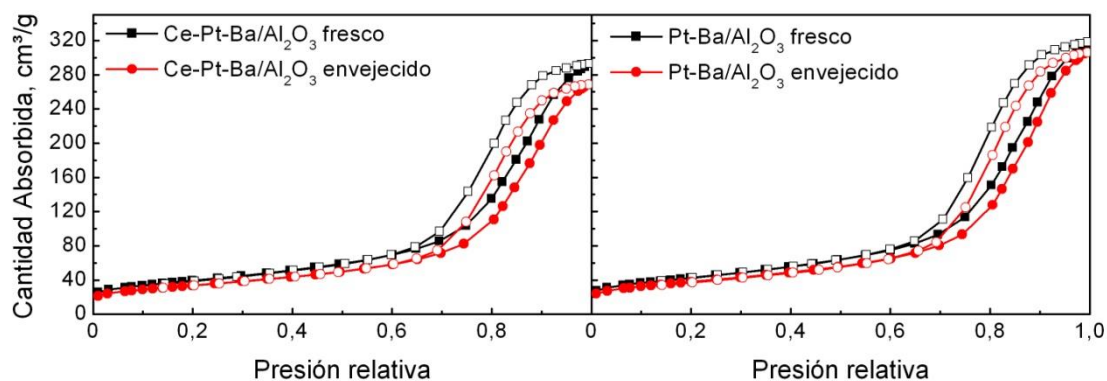


Figura 4.3.- Isothermas de adsorción-desorción obtenidas en el TriStar de los catalizadores NSR, tanto frescos como envejecidos.

Como se puede observar en la Figura 4.3, a bajas presiones relativas, el proceso predominante es la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido. A presiones relativas mayores, el llenado de los mesoporos se realiza a través de un proceso de adsorción en multicapa que se traduce en un aumento significativo del volumen adsorbido, mientras que a presiones cercanas a la unidad se produce el fenómeno de condensación del adsorbato en los poros del sólido.

Durante la desorción, la evaporación del adsorbato de los mesoporos del sólido se encuentra retardada con respecto a la rama de adsorción, produciéndose un ciclo de histéresis. Este ciclo de histéresis es característico de sólidos con poros regulares en forma y tamaño, como es el caso de la alúmina utilizada (Pereda-Ayo, 2012).

Como se puede apreciar en la Figura 4.3, el catalizador NSR de Pt-Ba/Al₂O₃, tiene ligeramente un mayor volumen adsorbido para cada presión relativa que el de Ce-Pt-Ba/Al₂O₃, haciendo que su superficie específica, volumen de poro y tamaño de poro sea mayor. También se puede apreciar que el tratamiento de envejecimiento hidrotérmico ha obstruido algunos poros, disminuyendo los niveles de volumen adsorbido, reduciéndose así los resultados de superficie específica y volumen de poro, mientras que el tamaño de poro y el volumen de microporo medios han aumentado.

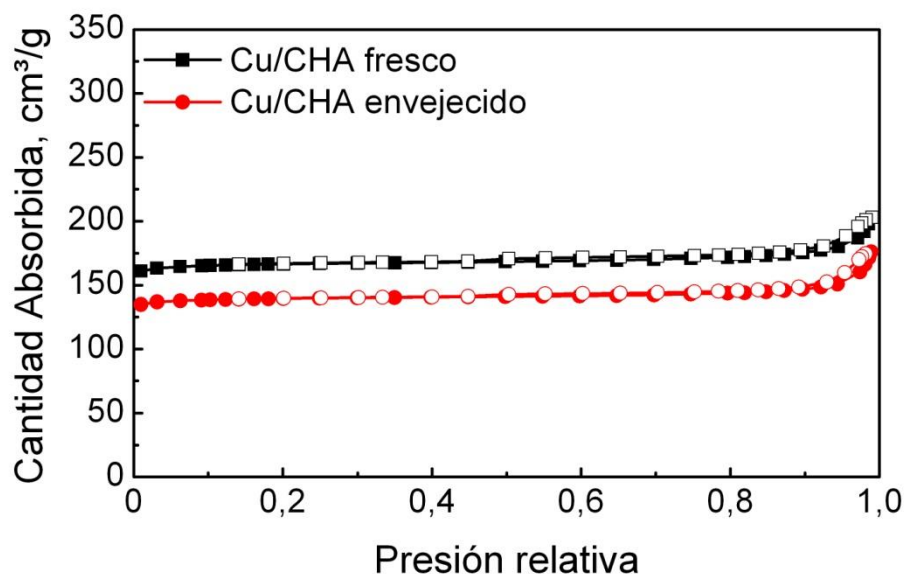


Figura 4.4.- Isotermas de adsorción-desorción del catalizador SCR, tanto fresco como envejecido, obtenidas en el TriStar.

En el caso de los catalizadores SCR, la isoterma obtenida es de tipo I según la IUPAC, asignada a sólidos microporosos que se caracterizan por un rápido aumento del volumen adsorbido a bajas presiones relativas, relacionado con el llenado de los microporos. Como la chabazita es totalmente microporosa, no se observa incremento en el volumen adsorbido a medida que aumenta la presión relativa (Pinna, 1998). La histéresis presente entre las ramas de adsorción y desorción es indicativa de que la chabazita es un material con poros uniformes.

Cabe destacar que el catalizador SCR presenta el mayor valor de área superficial y volumen de microporo en comparación con los catalizadores NSR. Además se puede observar que el tratamiento de envejecimiento no le afecta en gran medida debido a su alta resistencia hidrotérmica. Esto hace que su actividad catalítica se vea poco afectada con respecto a los catalizadores frescos.

Una vez analizadas las isotermas de adsorción y desorción obtenidas durante la experimentación tanto para los catalizadores NSR como para los SCR, se resumen las propiedades texturales de todos ellos en las siguientes tablas:

Tabla 4.1. Propiedades texturales de los catalizadores NSR y SCR.

Muestra	Composición	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)	Volumen de Microporo (μL/g)
1	Ce-Pt-Ba/Al ₂ O ₃ fresca	0,439	124,82	2,83
2	Ce-Pt/BaAl ₂ O ₃ envej	0,404	133,54	3,90
3	Pt-Ba/Al ₂ O ₃ fresca	0,477	125,13	4,78
4	Pt-Ba/Al ₂ O ₃ envej	0,459	134,70	4,81
5	Cu/CHA fresca	0,246	19,88	245,20
6	Cu/CHA envej	0,206	20,34	206,80

Tabla 4.2. Área superficial, dispersión de Pt, acidez y reducibilidad de los catalizadores NSR y SCR

Muestra	Composición	Área superficial (m ² /g)	Dispersión de Pt (%)	Acidez (mL NH ₃)	Reducibilidad (mL H ₂)
1	Ce-Pt-Ba/Al ₂ O ₃ fresca	140,75	35,56	3,14	2,51
2	Ce-Pt/BaAl ₂ O ₃ envej	120,86	2,59	2,21	0,76
3	Pt-Ba/Al ₂ O ₃ fresca	152,38	18,41	2,58	2,02
4	Pt-Ba/Al ₂ O ₃ envej	136,36	6,15	1,85	0,61
5	Cu/CHA fresca	579,00	-	3,26	1,61
6	Cu/CHA envej	481,00	-	2,69	1,20

Como se puede observar en las Tablas 4.1 y 4.2, el tratamiento de envejecimiento hidrotérmico empeora las propiedades texturales de los catalizadores. En el caso de los catalizadores NSR, el volumen de poro y el área superficial disminuyen, puesto que parte de estos poros quedan obstruidos por el envejecimiento. El volumen de microporo se mantiene constante y el tamaño de poro aumenta, como consecuencia del envejecimiento hidrotérmico.

Comparando ambos tipos de catalizadores NSR, se observa que la adición de Ce disminuye el área superficial de los catalizadores (Pereda-Ayo y cols., 2014), lo que puede deberse a la sustitución parcial de la alúmina por Ce, cuya superficie específica es menor (Le Phuc y cols., 2010)

Los catalizadores SCR de Cu/CHA pierden volumen de poro, de microporo y área superficial de una forma muy acusada durante el envejecimiento, lo que sugiere que los poros de la zeolita están obstruidos, mientras que el tamaño de poro aumenta ligeramente, lo que se puede deber al colapso de algunos poros de pequeño tamaño, haciendo que el tamaño medio de poro aumente (Wang y cols., 2013).

En cuanto a la acidez y la reducibilidad se puede apreciar en la Tabla 4.2, que tanto los catalizadores NSR como los SCR pierden parte de ambas con el tratamiento de envejecimiento hidrotérmico, puesto que al obstruirse algunos poros quedan menos centros activos disponibles.

4.1.3. Reducibilidad

Para conocer la reducibilidad de los catalizadores utilizados durante la experimentación se ha realizado un TPR-H₂. En el caso de las muestras de Pt-Ba/Al₂O₃ fresca y envejecida, se han obtenido los siguientes resultados representados en la Figura 4.5. Como se puede observar, en la muestra fresca, se observa un pico a una temperatura de 200 °C y un hombro a una temperatura de unos 350 °C que se atribuye a la reducción de los óxidos de platino (PtO o PtO₂) a Pt⁰ (Duarte y cols., 2011). La existencia de dos picos de reducción se debe a los distintos tipos de óxidos de platino presentes en la muestra analizada, interactuando en diferente grado con la alúmina. El pico de menor temperatura se puede asignar a las partículas de Pt menos dispersas (tamaño de cristal grande) mientras que la contribución a mayor temperatura se asigna a las partículas más dispersas (tamaño de cristal pequeño) (Pereda-Ayo y cols., 2014). Así, en la muestra envejecida este pico no aparece, mientras que la reducción de los picos en la muestra envejecida se debe a la sinterización del material de almacenamiento (Ba), desplazándose además a menores temperaturas (Elbouazzaoui y cols., 2004).

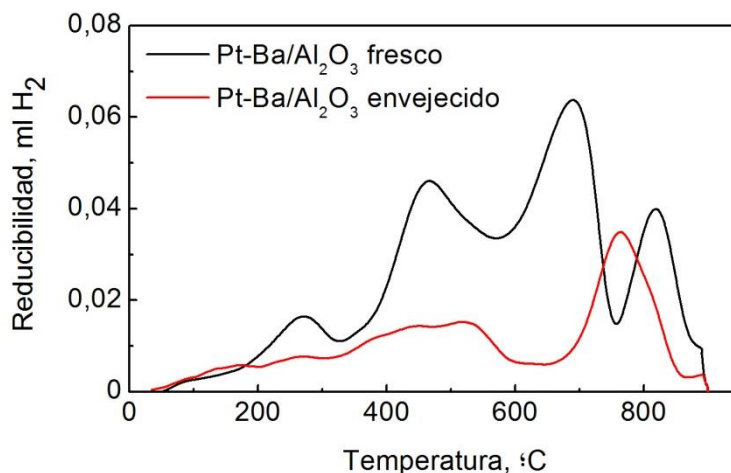


Figura 4.5.- H₂-TPR de los catalizadores de Pt-Ba/Al₂O₃ fresco y envejecido.

Por otro lado, en el caso de las muestras de Ce-Pt-Ba/Al₂O₃, los resultados de las muestras fresca y envejecida se presentan en la Figura 4.6. Como se puede observar, en el caso de la muestra fresca, aparecen dos contribuciones características del CeO₂. La reducción del Ce⁴⁺ superficial ocurre antes, a unos 300 °C sin presencia de Pt y a 170 °C cuando el Pt está presente. El metal favorece la reducción del Ce superficial por la adsorción disociativa del hidrógeno en los centros activos del metal y la migración de este hidrógeno a la superficie del Ce (Rogemond y cols., 1997). En el caso de la muestra envejecida, el pico correspondiente a la reducción del Pt y el Ce en estrecho contacto no aparece. Por último, el pico que se sitúa a una temperatura de 800 °C aproximadamente es una reducción de Ce bulk (Yao y Yao,1983)

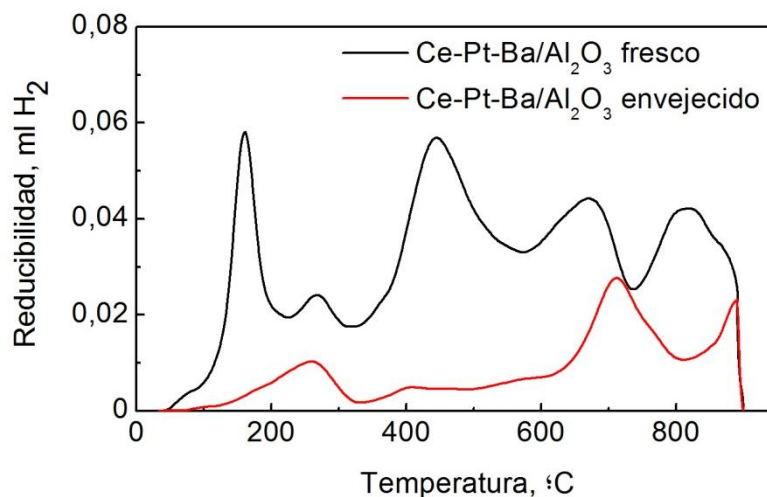


Figura 4.6.- H₂-TPR de los catalizadores de Ce-Pt-Ba/Al₂O₃ fresco y envejecido.

Por otro lado, en el caso de los catalizadores SCR, (Figura 4.7), para la muestra fresca de Cu/CHA se observan dos contribuciones. El primer pico situado a unos 200 °C se asocia a la reducción de Cu²⁺ a Cu⁺ en la estructura de la chabazita (Kwak y cols., 2012). El segundo pico que se aprecia en la figura se sitúa a 500 °C, que se atribuye a una reducción de Cu⁺ a Cu (Ren y cols., 2012). En la muestra envejecida, estos picos se encuentran desplazados, ya que el pico que en la muestra fresca se situaba a unos 200 °C, en la envejecida, se sitúa a unos 300 °C. Este cambio de temperatura se asocia a una migración de los iones Cu²⁺ de un sitio a otro,

pero también a la reducción de cristales de CuO en diferentes estructuras de zeolita (Xue y cols., 2013). Por otro lado, el segundo pico se encuentra a la misma temperatura que para la muestra fresca pero es menos pronunciado.

:

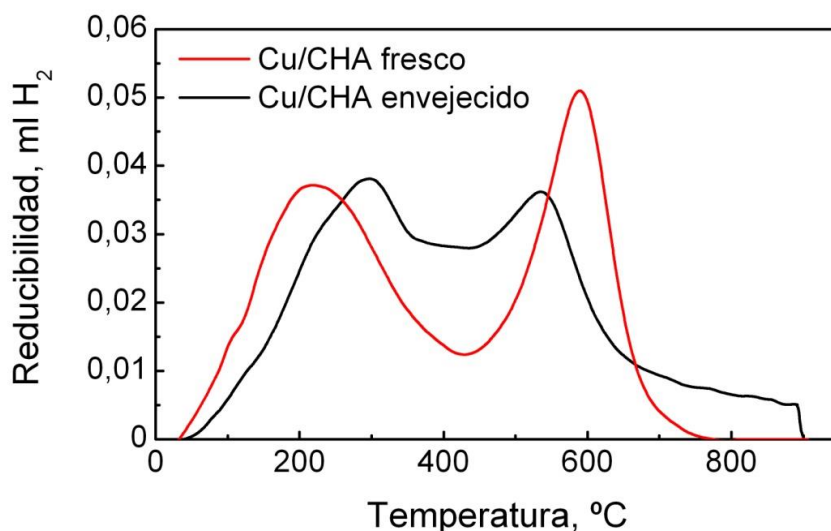


Figura 4.7.- H₂-TPR de los catalizadores SCR de Cu/CHA fresco y envejecido.

4.1.4. Acidez

Para conocer la acidez de las distintas muestras de catalizadores NSR y SCR se ha llevado a cabo una desorción a temperatura programada con NH₃. Los resultados para los catalizadores de Pt-Ba/Al₂O₃ se muestran en la Figura 4.8.

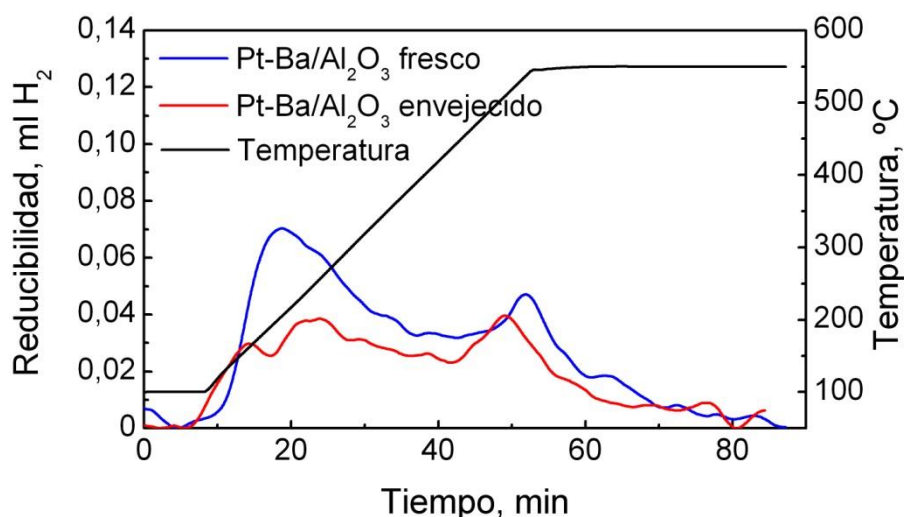


Figura 4.8.- NH₃-TPD de los catalizadores NSR de Pt-Ba/Al₂O₃.

Como se puede observar, en la muestra fresca, hay dos picos principales correspondientes a dos desorciones. El primer pico, situado a unos 200 °C se atribuye a centros con acidez débil, mientras que el segundo pico, situado a 500°C se corresponde con centros de acidez fuerte (Pereda-Ayo y cols., 2014), siendo la acidez débil notablemente superior a la fuerte. Sin embargo, para la muestra envejecida se puede observar cómo el envejecimiento ha reducido todos los tipos de acidez.

En la Figura 4.9, se muestran los resultados de los NH_3 -TPD para las muestras de Ce-Pt-Ba/ Al_2O_3 . Como se puede observar, se aprecian dos picos, el primero, a una temperatura de 200 °C se atribuye a centros con una acidez débil, mientras que el que se encuentra a unos 500 °C es representativo de una acidez fuerte. Como se puede observar, hay mayor número de centros con acidez débil a centros de acidez fuerte. En la muestra envejecida también aparecen esos picos, aunque la acidez se ha visto reducida por el tratamiento de envejecimiento.

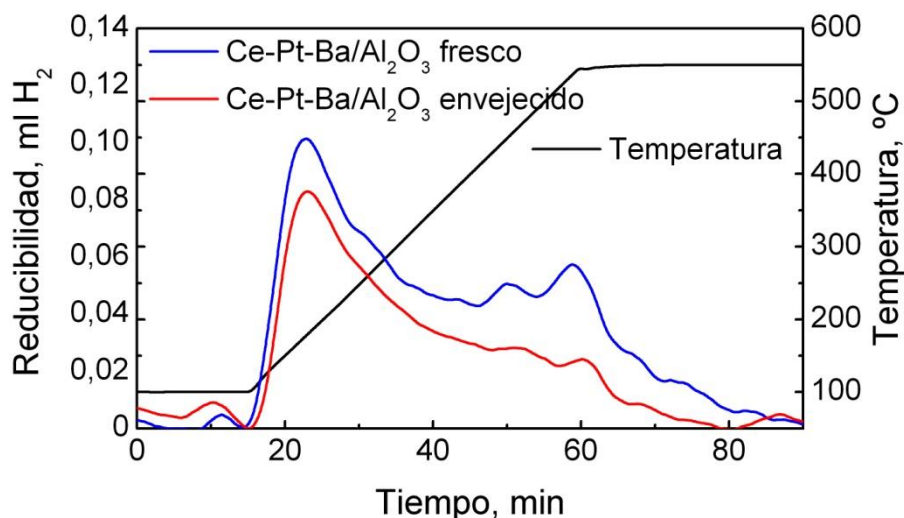


Figura 4.9.- NH_3 -TPD de los catalizadores NSR de Ce-Pt-Ba/ Al_2O_3 fresco y envejecido.

En la Figura 4.10 se presentan los NH_3 -TPD para las muestras SCR, donde para el catalizador Cu/CHA fresco encontramos tres picos, a 185, 300 y 450 °C respectivamente. El primer y el tercer pico pueden deberse a la desorción de especies de amoniaco de los centros de Lewis (acidez débil) y de los centros Brönsted (acidez fuerte), respectivamente (Jeon y cols., 2006). El pico intermedio se atribuye a la desorción de amoniaco de centros de Cu con una acidez intermedia, dada la inclinación del Cu a coordinarse con el amoniaco.

Se puede observar que para la muestra de Cu/CHA envejecida, los picos tienen menos intensidad, siendo más acusado el cambio para los centros Brönsted. Esto sugiere que los tres tipos de centros que se encuentran han sido convertidos durante el envejecimiento en centros que no absorben amoniaco. En el caso de los sitios con una acidez intermedia, (centros Cu^{2+} , ácidos de Lewis), después del envejecimiento se han visto reducidos en número debido a la formación de nanopartículas de CuO. Por otro lado, según el perfil generado durante el análisis NH_3 -TPD, se puede esperar un ligero deterioro en la actividad del catalizador (Ren y cols., 2012).

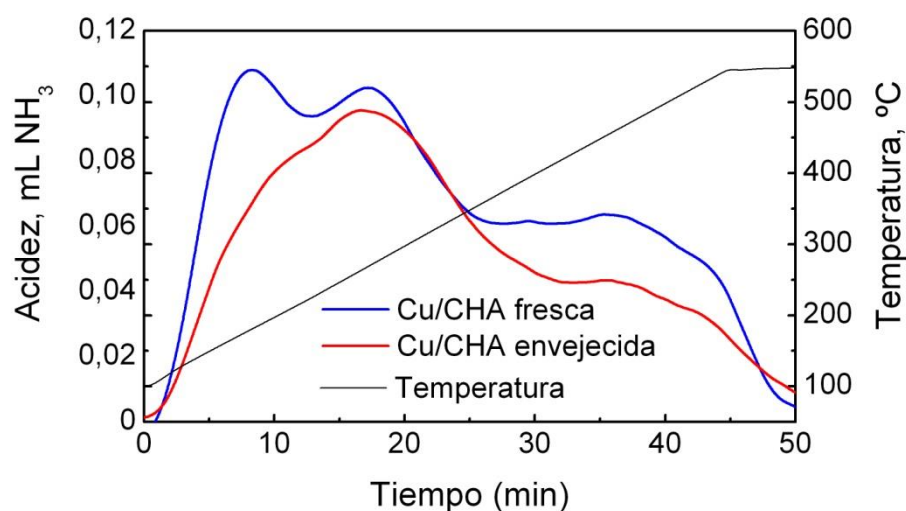


Figura 4.10.- NH₃-TPD de los catalizadores SCR de Cu/CHA fresco y envejecido.

4.2. ENSAYOS DE REACCIÓN DE CATALIZADORES FRESCOS Y ENVEJECIDOS

En este apartado se detalla la serie de reacciones que se han llevado a cabo con los catalizadores sintetizados durante la experimentación previa. Se han llevado a cabo ensayos NSR, SCR y NSR-SCR tanto con catalizadores frescos como con envejecidos, a diferentes temperaturas de operación, para conseguir ver el comportamiento del catalizador.

4.2.1. Ensayos SCR

Los ensayos de reacción SCR se han realizado con catalizadores monolíticos de Cu/CHA, puesto que es uno de los catalizadores más novedosos y activos para el proceso NH₃-SCR (Korhonen y cols., 2011; Schmiege y cols., 2012).

Los catalizadores preparados, tanto frescos como envejecidos hidrotérmicamente, se someten al proceso SCR en un reactor de flujo de acero inoxidable con alimentación equimolecular NO+NH₃, evaluándose su comportamiento DeNO_x y la distribución de productos a la salida, en experimentos realizados en estado estacionario.

Los experimentos se han realizado alimentando al reactor de forma continua una corriente compuesta por 750 ppm NO, 750 ppm NH₃, 6% O₂ y Ar como gas de balance. Los ensayos de reacción se han realizado en el intervalo de temperaturas 140-380 °C, cada 40 °C.

Como se puede apreciar en la Figura 4.11, para el catalizador de Cu/CHA fresco, la temperatura a la que hay mayor conversión es a 340 °C, mientras que para el catalizador envejecido, ésta se encuentra a 260 °C. La conversión de NO aumenta con la temperatura porque se promueven las reacciones SCR NH₃ + NO_x, llegando a un máximo a temperaturas intermedias y decreciendo a continuación a medida que la disponibilidad de NH₃ disminuye con la temperatura (Kwak y cols., 2008; Li y cols., 2011). Como se puede apreciar en la figura, el envejecimiento no afecta en gran medida al catalizador SCR, puesto que tiene una alta resistencia hidrotérmica, como se ha podido comprobar con la caracterización de sus propiedades físico-químicas. La disminución en la actividad de este catalizador se observa a temperaturas intermedias y altas, mientras que a temperaturas bajas mantiene el nivel de conversión de NO del catalizador fresco.

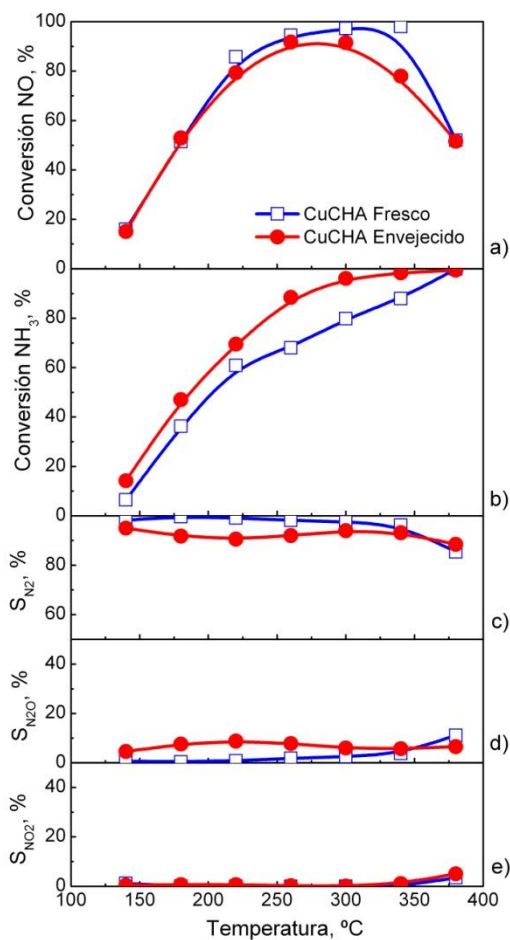


Figura 4.11.- Resultados de conversión de NO (a), NH₃ (b) y selectividades a N₂ (c), N₂O (d) y NO₂ (e) de los ensayos de reacción de los catalizadores SCR.

La conversión de NH₃ aumenta con la temperatura hasta reaccionar completamente, desde donde la conversión es siempre total. Además se puede observar que la temperatura a la cual se obtiene la máxima conversión de NO es la próxima a la que se produce una conversión total de NH₃. Así, a partir de esta temperatura, la reacción de oxidación de NH₃ ocurre en mayor extensión, reduciéndose la disponibilidad para participar en la reducción de NO_x durante las reacciones SCR (De La Torre, 2015). Esto explica la disminución de la conversión de NO observada a temperaturas elevadas.

Como se puede observar en la Figura 4.11c, 4.11d y 4.11e, el principal producto de reacción es N₂, manteniendo una selectividad superior al 80 % en todo el intervalo de temperaturas estudiadas. También se detecta una pequeña cantidad de N₂O (selectividad inferior al 20%) y de NO₂ (selectividad inferior al 10%). La formación de NO₂ solo es evidente a alta temperatura, cuando prevalecen las reacciones de oxidación frente a las de reducción, puesto que a temperaturas bajas el NO₂ formado reacciona con el NH₃, con lo que no se detecta a la salida del reactor. Esto ocurre tanto para el catalizador fresco como para el envejecido, aunque éste último reduce ligeramente la selectividad a N₂, debido a la promoción de la producción de N₂O a temperaturas intermedias.

4.2.2. Ensayos NSR

Los resultados mostrados durante este apartado se han obtenido con unos catalizadores monolíticos Pt-Ba/Al₂O₃ y Ce-Pt-Ba/Al₂O₃ una vez se ha alcanzado el estado estacionario, cuando se logra un comportamiento repetitivo en los sucesivos ciclos de almacenamiento y reducción. Cuando se realiza algún cambio en alguna variable de operación (temperatura), el sistema necesita un tiempo para evolucionar y volver a alcanzar el estado estacionario. Por analogía con la aplicación real, la alimentación de NO se ha realizado de forma continua durante los ciclos de almacenamiento y reducción.

Los experimentos de almacenamiento y reducción de NO_x se realizaron en un reactor vertical de acero con flujo de gas descendente, situándose el catalizador monolítico en la parte inferior de este. El conjunto se introdujo en un horno con tres resistencias, siendo registrada la temperatura tanto a la entrada como a la salida del catalizador. Las reacciones se llevaron a cabo a en el mismo rango de temperatura de los catalizadores SCR.

El sistema de análisis que se utilizó para el estudio del comportamiento de estos catalizadores fue: quimiluminiscencia para NO_x, infrarrojo para NH₃ y N₂O y paramagnético para O₂. La formación de N₂ durante el periodo de regeneración no fue registrada y por tanto, se calculó por balance.

Como se ha comentado anteriormente, la tecnología NSR opera en condiciones alternas de entornos oxidantes y reductores. En condiciones pobres de combustible, con oxígeno en exceso, el Pt oxida el NO a una mezcla de NO y NO₂ (NO_x) que se adsorbe (almacena) sobre Ba en forma de diferentes especies (nitrito/nitrato). Durante el siguiente periodo corto, en el que el entorno se vuelve reductor mediante la inyección del correspondiente agente (H₂), las especies de NO_x se liberan de la superficie del catalizador y se reducen sobre los centros de Pt, pudiendo dar lugar a una mezcla compleja de N₂O, NH₃ y N₂. Se ha comprobado que la distribución de productos a la salida del catalizador depende fundamentalmente de la temperatura. (Clayton y cols., 2009). La composición del gas durante el ciclo pobre (150 s) fue 750 ppm NO, 6% O₂ y argón hasta balance. Durante el periodo rico (de regeneración), cuya duración fue de 20 s, la alimentación estuvo compuesta por 750 ppm de NO, 4% H₂ y argón hasta balance.

Los resultados obtenidos durante la experimentación se muestran en la Figura 4.12. Como se puede apreciar, el catalizador de Ce-Pt-Ba/Al₂O₃ fresco muestra una mayor conversión de NO_x para todas las temperaturas a las que se ha hecho el estudio. Sin embargo, el tratamiento de envejecimiento hidrotérmico le afecta más que al catalizador de Pt-Ba/Al₂O₃. Como puede observarse, los niveles de conversión de los catalizadores se muestran en línea el nivel de dispersión del Pt medido durante los ensayos de caracterización realizados con anterioridad.

Para los catalizadores NSR frescos el máximo nivel de conversión se sitúa a altas temperaturas, obteniéndose una mayor producción de N₂, haciendo que las producciones de NH₃ y N₂O a estas temperaturas sean más bajas. Los mayores niveles de producción de NH₃ (que será necesario en el sistema NSR-SCR) y de N₂O se encuentran a temperaturas intermedias.

A temperaturas inferiores a 250 °C la reducción de los nitritos y nitratos con H₂ para dar lugar a la formación de NH₃ es más rápida que la reacción entre este NH₃ formado y los nitratos almacenados corriente abajo para formar nitrógeno (Lietti y cols., 2008), traduciéndose en que el producto que se encuentra mayoritariamente a la salida del reactor sea NH₃. El aumento de

la velocidad de reacción con la temperatura entre el amoníaco y los nitratos almacenados provoca un mayor consumo de NH_3 y una mayor formación de nitrógeno, aumentando la producción de este último considerablemente.

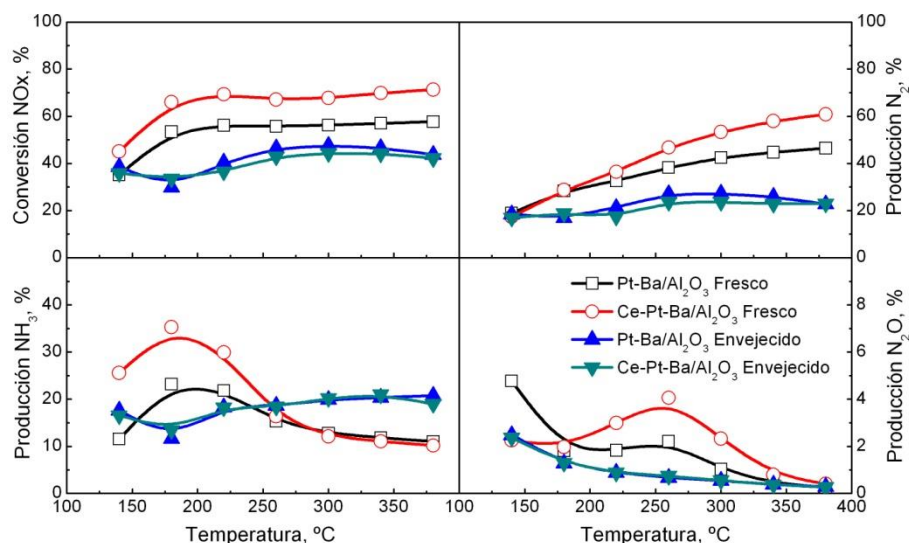


Figura 4.12.- Evolución de la conversión, la producción de NH_3 , N_2 y N_2O durante los ensayos de reacción de los catalizadores NSR frescos y envejecidos para las diferentes temperaturas.

La producción de N_2O sigue una tendencia decreciente con la temperatura, a pesar de aumentar a temperaturas intermedias. Así, para temperaturas de operación bajas, esta producción aumenta exponencialmente, debido a que la alúmina absorbe los productos formados a partir de la reducción de los nitritos y nitratos (especies NH_x) que posteriormente son oxidados a N_2O con el inicio del periodo pobre del ciclo posterior (Pereda-Ayo, 2012).

El envejecimiento hidrotérmico, como ha quedado demostrado con los ensayos de caracterización realizados durante la experimentación, ha empeorado las propiedades texturales de los catalizadores NSR, influyendo así en su comportamiento durante las reacciones. Así, para los catalizadores NSR envejecidos el máximo nivel de conversión y de producción de N_2 se sitúa a temperaturas intermedias, produciéndose a temperaturas más elevadas una ligera disminución. La máxima producción de NH_3 se produce a temperaturas elevadas, mientras que la máxima producción de N_2O se sitúa a bajas temperaturas.

Como se puede observar en la Figura 4.12, la conversión de NO_x alcanzada por el catalizador con CeO_2 es mayor que en el caso de los que no tienen este compuesto, este hecho era predecible observando los datos de dispersión de Pt contenidos en la Tabla 4.2, así con una mayor dispersión de Pt en el caso del catalizador de Ce-Pt-Ba/ Al_2O_3 se favorece la etapa de oxidación del NO a NO_2 durante el periodo pobre y la reducción del NO_x durante el periodo rico, además, este catalizador favorece la producción de N_2 a todas las temperaturas, mientras que los niveles de producción de NH_3 son superiores a bajas temperaturas mientras que a altas se iguala al nivel de producción del catalizador de Pt-Ba/ Al_2O_3 .

4.2.3. Ensayos NSR-SCR

El sistema NSR-SCR es una de las tecnologías más prometedoras para el tratamiento de NO_x emitido en los escapes de motores de mezcla pobre y diésel.

En este sistema existen dos rutas por las que los NO_x pueden ser eliminados de la corriente de gas.

1. Almacenamiento y reducción en el catalizador NSR.
2. Reacción entre los NO_x que no han sido eliminados en el catalizador NSR y el NH_3 adsorbido en el catalizador SCR situado corriente abajo del catalizador NSR.

Para que se dé la reacción entre el NO_x y el NH_3 , se requiere el aporte de amoníaco que actúe como agente reductor de NO_x , por lo que es necesario determinar la producción de NH_3 durante la etapa de regeneración del catalizador NSR.

Los ensayos NSR-SCR se han llevado a cabo con dos monolitos NSR, uno de $\text{Ce-Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$ y otro de $\text{Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$. El monolito SCR utilizado ha sido de Cu/chabazita . Estos ensayos se han llevado a cabo tanto con los catalizadores frescos como con los envejecidos.

La actividad de este proceso se ha evaluado en bancada de reacción en serie, alimentando alternativamente una corriente compuesta por 750 ppm NO y 6% O_2 durante el periodo pobre (150 s) y 750 ppm NO y 4% H_2 durante el periodo rico (20 s), utilizando Ar como gas portados en ambos casos. Los ensayos se han realizado en el intervalo de temperaturas 140-380 °C, cada 40 °C.

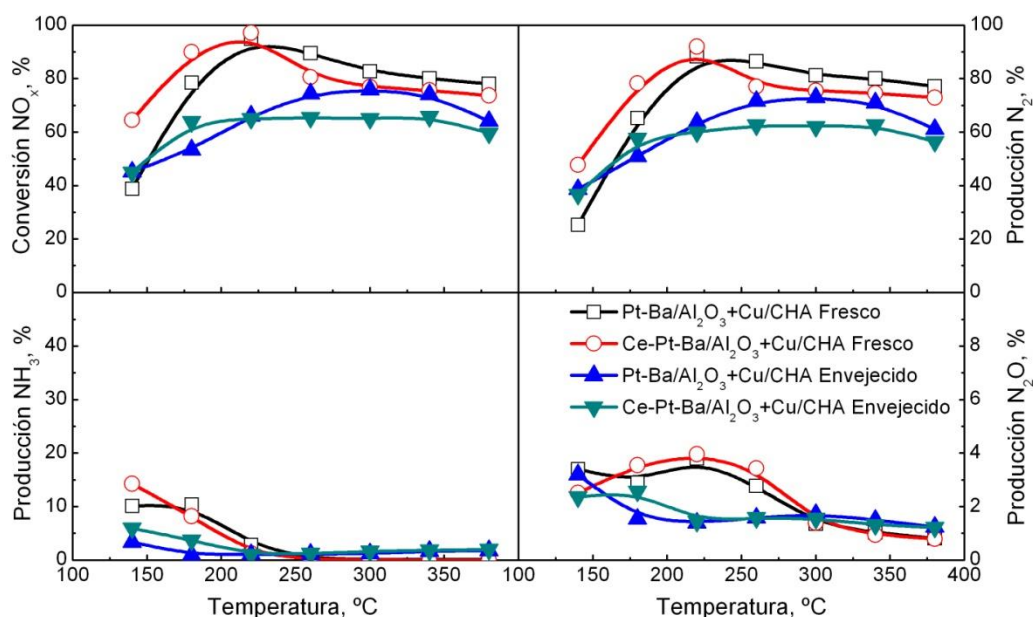


Figura 4.13.- Resultados de los ensayos de reacción NSR-SCR de conversión de NO_x , producción de NH_3 , N_2 y N_2O para diferentes temperaturas.

Como se puede observar en la Figura 4.13, la conversión de NO_x en el proceso NSR-SCR es elevada, situándose cercana al 95% a temperatura intermedias para los catalizadores frescos, mientras que para los catalizadores envejecidos se sitúa cercana al 70 % para temperaturas altas. Como la mayoría del NH_3 formado durante la etapa del ciclo regeneración NSR se adsorbe en el catalizador SCR, donde en la siguiente etapa del ciclo pobre reaccionará con el NO_x no atrapados por el catalizador NSR, se consiguen concentraciones muy pequeñas de NO_x a la salida del sistema NSR-SCR, aumentando así la producción de N_2 .

En este sistema combinado la producción de NH_3 y N_2O a la salida es muy pequeña, siempre que la temperatura sea suficiente, mayor de $200\text{ }^\circ\text{C}$, para que la reacción SCR se produzca con apreciable extensión. Como se puede apreciar en la Figura 4.13, a temperaturas intermedias, la producción de N_2O es mayor a la de NH_3 , esto se debe a que en este intervalo de temperaturas, la selectividad del N_2O es mayor a la del NH_3 .

En cuanto a la influencia de la ceria en el catalizador NSR, en este sistema combinado, el catalizador de $\text{Ce-Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$ demuestra un mejor comportamiento que el de $\text{Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$, excepto a altas temperaturas, donde la actividad catalítica de este último tiene un ligero mejor comportamiento que el anterior, compensado por la mayor extensión de la reacción SCR.

Por último, para diferenciar la evolución de un sistema NSR con un sistema combinado NSR-SCR se ha medido la evolución de la concentración de NO_x durante la reacción llevada a cabo a $260\text{ }^\circ\text{C}$. La Figura 4.14 se ha obtenido a partir de los resultados del catalizador NSR de $\text{Ce-Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$ fresco y de los catalizadores NSR-SCR de $\text{Ce-Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$ y Cu/CHA frescos.

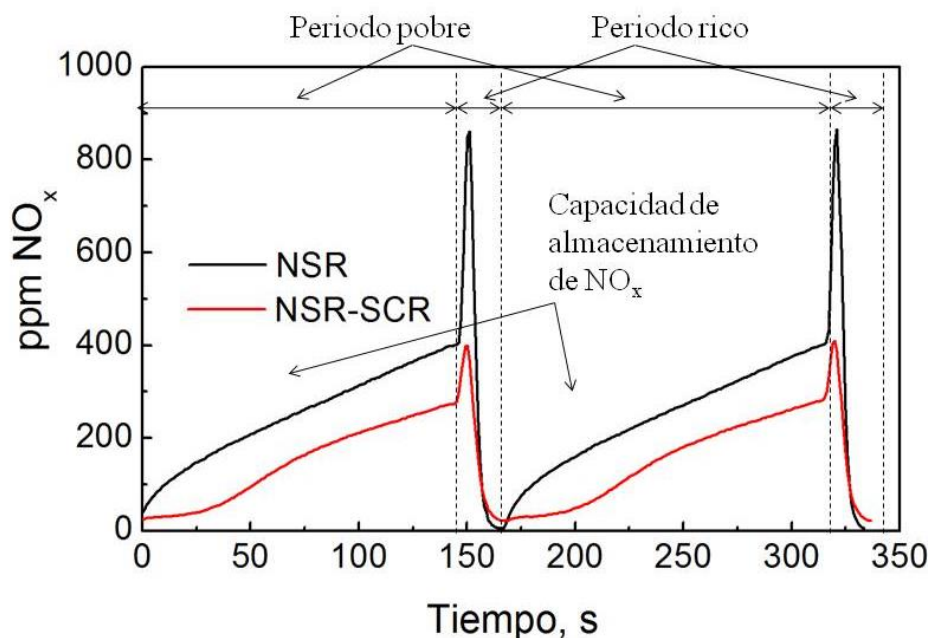


Figura 4.14.- Evolución de la concentración de NO_x a la salida del reactor durante dos ciclos (pobre y rico) consecutivos para sistemas NSR y NSR-SCR.

Como se puede observar, cuando se realiza la reacción con el sistema simple NSR se obtiene el perfil típico de evolución de la concentración de NO_x a la salida del reactor (Pereda Ayo y cols., 2010). Al inicio del periodo pobre, la gran mayoría del NO alimentado se almacena en el catalizador $\text{Ce-Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$ en forma de nitritos y nitratos (Elizundia y cols., 2007), así, la concentración a la salida del reactor es muy pequeña. La capacidad de almacenamiento, gráficamente, está relacionada con el área situada entre la concentración de entrada de NO y la detectada a la salida del reactor. Según avanza el periodo pobre, los centros de adsorción se van saturando y la concentración de NO_x aumenta progresivamente a la salida del reactor. Cuando empieza el periodo rico, el H_2 inyectado produce la liberación y reducción de los NO_x almacenados en una mezcla de N_2 , NH_3 y N_2O (Pereda-Ayo y cols., 2011).

A diferencia del proceso NSR, cuando se opera con la doble configuración NSR-SCR con el catalizador Cu/CHA, la concentración de NO decrece notablemente a la salida del reactor. El catalizador SCR adsorbe de una manera eficaz el NH_3 producido durante la regeneración del catalizador NSR. Después, en el siguiente periodo pobre, el NO_x que no es almacenado en el catalizador NSR reacciona con el amoníaco adsorbido llevando a cabo la reacción SCR. Este es el motivo por el que la concentración a la salida del reactor es más baja en la configuración NSR-SCR.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1. CONCLUSIONES

Una vez realizados los experimentos y valorados los resultados obtenidos, se han extraído una serie de conclusiones, entre las que destacan las siguientes:

- Los catalizadores sufren una pérdida en sus propiedades físico-químicas debido al tratamiento de envejecimiento hidrotérmico, siendo esta pérdida más notable en el caso de los catalizadores NSR, produciéndose reducciones en el área superficial, acidez o reducibilidad, una pérdida considerable de la dispersión de Pt (propiedad más afectada) en los catalizadores NSR, que en el caso de los de Ce-Pt-Ba/Al₂O₃ varió de un 35,6% en el catalizador fresco, a un 2,6% en el catalizador envejecido. También se produjeron ligeros aumentos en el tamaño de poro, volumen de poro y de microporo.
- La adición de un compuesto con capacidad de almacenamiento de oxígeno (CeO₂) mejora la mayoría de las propiedades físico-químicas del catalizador NSR, con respecto al catalizador base Pt-Ba/Al₂O₃, como es el caso del volumen de microporo, que disminuye a 2,83 μL/g, de los 4,78 μL/g que presentaba el catalizador de Pt-Ba/Al₂O₃. La única propiedad analizada que empeora con la adición de la ceria al catalizador NSR es el área superficial que de 152,36 m²/g pasa a 140,75 m²/g en el catalizador de Ce-Pt-Ba/Al₂O₃. Además, este compuesto mejora las propiedades catalíticas de los catalizadores, obteniéndose conversiones de NO_x superiores, llegando a ser del 75% aproximadamente, mientras que sin este compuesto son inferiores al 60% para una misma temperatura de reacción. Además favorece la formación de N₂ y NH₃.
- Los ensayos de reacción realizados a diferentes temperaturas demuestran que la temperatura óptima para realizar ensayos NSR es de unos 300 °C, como para el caso de los ensayos SCR, además se ha observado que para que la reacción SCR pueda tener una notable extensión, la temperatura no debe ser inferior a 200 °C.
- Los catalizadores monolíticos NSR favorecen la conversión de NO_x y la producción de N₂ a altas temperaturas, mientras que la producción de NH₃ se ve potenciada a temperaturas inferiores a 200 °C, y la de N₂O a temperaturas intermedias. En el caso de los catalizadores monolíticos SCR, la conversión de NO es máxima a temperaturas próximas a los 300 °C, alcanzándose conversiones superiores al 80%. Además a partir de ese nivel de temperatura, la conversión de NH₃ es próxima al 100%. Para todo el rango de temperaturas estudiado, la selectividad de N₂ es superior al 80%, mientras que la del N₂O y el NO₂ es inferior al 10%.
- El sistema combinado NSR-SCR presenta una mayor conversión de NO_x y producción de N₂ a temperaturas de 200 °C. La conversión de NO_x es superior al 40% en todo el intervalo de temperaturas estudiado, la máxima se sitúa en un 90%, mientras que la producción de N₂ se mantiene por encima del 40%, alcanzando su punto máximo a 200 °C. La producción de NH₃ cae a partir de 200 °C a niveles inferiores al 10%, puesto que a esta temperatura la reacción SCR se hace notable, mientras que la producción de N₂O se mantiene por debajo del 20% en todo el intervalo de temperaturas. Así, se observa que el sistema combinado NSR-SCR es más eficiente que el sistema NSR, puesto que reduce considerablemente la producción de amoníaco.

Además evita la necesidad de alimentar al sistema SCR este compuesto ya se suministra a partir de la etapa NSR.

5.2. RESUMEN

Actualmente, el transporte es un hecho indispensable en la vida cotidiana de los seres humanos, provocando que el número de vehículos haya aumentado sensiblemente en los últimos tiempos. Estos vehículos, debido a sus motores de combustión interna, emiten óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos inquemados (HC) y materia particulada (MP), produciendo contaminación atmosférica.

Para eliminar esta contaminación, potenciado por una gran toma de conciencia social en aspectos medioambientales y las restricciones impuestas por las administraciones en temas de emisiones contaminantes, se han desarrollado tecnologías para controlar las emisiones procedentes de los motores de combustión interna.

Una de las tecnologías más desarrolladas y eficientes es la TWC (*Three Way Catalyst*), que se usa para reducir las emisiones de contaminantes procedentes de motores que trabajan con mezclas aire/combustible estequiométricas. El problema es que esta tecnología no se puede aplicar a los motores de diésel o gasolina con mezcla pobre, ya que utilizan relaciones aire/combustible mayores, siendo poco efectiva la reducción de NO_x producida. Así se usan otras tecnologías para la eliminación de NO_x , como es el caso del almacenamiento y reducción de NO_x (*NO_x Storage and Reduction*, NSR), siendo ésta una de las más prometedoras, utilizando catalizadores compuestos por platino y bario soportados sobre alúmina. En este estudio también se han usado catalizadores compuestos por cerio, platino y bario soportados en alúmina. Otra de las tecnologías utilizadas es la reducción catalítica selectiva con amoníaco (*Selective Catalytic Reduction*, SCR), utilizándose en ésta catalizadores con contenido de cobre soportado sobre zeolitas de tipo chabazita. Durante el estudio, un catalizador de cada tipo (dos NSR y un SCR) ha sido envejecido hidrotérmicamente para estudiar su comportamiento.

Inicialmente, el estudio se centró en la síntesis de los catalizadores monolíticos NSR, con contenido en cerio y sin él, para estudiar cómo influye la adición de cerio durante el proceso catalítico de eliminación de óxidos de nitrógeno. Además, también se comenzó el proceso de impregnación de los monolitos SCR con Cu/CHA, sintetizado previamente en la Universidad Politécnica de Valencia. Seguidamente se procedió a envejecer hidrotérmicamente un catalizador de cada tipo para estudiar su comportamiento, simulando unas condiciones de uso de un catalizador de coche que haya recorrido 135000 millas.

Después se llevaron a cabo ensayos de caracterización para determinar las propiedades físico-químicas de los catalizadores y predecir así su posterior comportamiento durante los ensayos de reacción, además de averiguar cómo influye el tratamiento de envejecimiento a las propiedades texturales de los catalizadores.

Finalmente se realizaron ensayos de bancada de reacción de los catalizadores NSR, SCR y el sistema combinado NSR-SCR, tanto para catalizadores frescos como para envejecidos, estudiando su capacidad de eliminación de NO_x .

5.3. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Una vez llevado a cabo este estudio y analizados los resultados obtenidos, se presentan una serie de sugerencias para la realización de trabajos futuros:

Búsqueda de alternativas en la composición de los catalizadores NSR, puesto que compuestos como el platino hace que el precio de éstos aumente considerablemente. Una alternativa interesante supone la sustitución de este metal por el paladio, dado que estudios previos realizados en los laboratorios del grupo TQSA, han demostrado su alta actividad catalítica cuando se encuentra depositado en un catalizador Pt-Pa-Ba/Al₂O₃.

6. NOMENCLATURA

Abreviaturas

FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier)
HC	Hidrocarburo
MP	Materia Particulada
NO _x -OR	NO _x - Ocluding and Reducing
NSR	NO _x Storage and Reduction (Almacenamiento y Reducción de NO _x)
OSC	Oxygen Storage Capacity (Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno)
SCR	Selective Catalytic Reduction (Reducción Catalítica Selectiva)
TPD	Temperature Programmed Desorption (Desorción a Temperatura Programada)
TPR	Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada)
TWC	Three Way Catalyst
UE	Unión Europea

Variables y constantes físicas

A/C	Relación aire/combustible.
A _m	Área de la sección transversal del adsorbato (nm ²)
C	Parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción
d	Espaciado entre planos cristalinos de una misma familia (nm)
D	Dispersión metálica (%)
e	Espesor de la capa adsorbida (nm)
F_{NO}^{ent}	Flujo molar de NO a la entrada del reactor (μmol min ⁻¹)
$F_{NO_x}^{sal}(t)$	Flujo molar de NO _x a la salida del reactor (μmol min ⁻¹)
G	Contenido metálico del catalizador (g _{metal} g ⁻¹)
m	Masa de la muestra (g)
M _m	Masa molecular del metal (g mol ⁻¹)
N	Múltiplo de la longitud de onda
N _A	Número de Avogadro (mol ⁻¹)

N_s	Relación entre los átomos superficiales de un metal
N_{tot}	Número de átomos metálicos totales del catalizador
P	Presión (kPa)
$P_{N_2}^{sistema}$	Producción de N_2 (% molar)
P_0	Presión de saturación del adsorbato (kPa)
R	Constante de los gases, $8,314 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$
r_p	Radio de poro (nm)
S_{BET}	Superficie específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
S_{N_2}	Selectividad de N_2 (%)
T	Temperatura (K)
t_p	Duración del periodo de almacenamiento (min)
t_R	Duración del periodo de regeneración (min)
V_{ads}	Volumen de gas adsorbido por unidad de masa en el equilibrio ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_m	Volumen molar del adsorbato ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
V_{mol}	Volumen molar de gas ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
X_R	Conversión de reducción (%)

Símbolos griegos

λ	Longitud de onda (nm)
θ	Ángulo de incidencia de la radiación X ($^\circ$)
ψ	Tensión superficial del adsorbato (Nm^{-1})
ν	Ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido
χ	Factor estequiométrico de adsorción del gas sobre el metal

7. BIBLIOGRAFÍA

- Acres, G. J. K., Cooper, & B. J., 1972. Automobile emission control systems. *Platinum, Met. Rev.* 16, 74-86.
- Aranzabal, A., Iturbe, D., Romero-Sáez, M., González-Marcos, M.P., González Velasco, J.R., González-Marcos, J.A. 2010 Optimization of process parameters on the extrusion of honeycomb shaped monolith of H-ZSM-5 zeolite. *Chem. Eng. J.* 162, 415–423.
- Barrer, R. M. , McKenzie, N., Reay, J. S. S. 1956. Capillary condensation in single pores. *J. Colloid Sci.* 11, 479-495.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. 1. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373-380.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319.
- Castagnola, M., Caserta, J., Chatterjee, S., Chen, H., Conway, R., Fedeyko, J., Klink, W., Markatou, P., Shah, S., Walker, A. 2011. Engine performance of Cu- and Fe- based SCR emission control systems for heavy duty diesel applications. SAE technical paper 2011-01-1329.
- Chigapov, A., Carberry, B., Ukropec, R. 2011. LNT and SCR catalysts for combined LNT-SCR applications. Patent EP 2 481 473 A2 and EP 2 481 473 A3.
- Clayton, R.D., Harold, M.P., Balakotaiah, V. 2009. Performance Features of Pt/BaO Lean NO_x Trap with Hydrogen as Reductant. *Aiche J.* 55 687-700.
- Colombo, M., Nova, I., Tronconi, E., 2012. Detailed kinetic modeling of the NH₃-NO/NO₂ reactions over a commercial Cu-zeolite catalyst for Diesel exhausts after treatment. *Catal. Today* 197, 243-255.
- Corbos, E.C., Haneda, M., Courtois, X., Marecot, P., Duprez, D., Hamada, H. 2009. NO_x abatement for lean-burn engines under lean-rich atmosphere over mixed NSR-SCR catalysts: Influences of the addition of a SCR catalyst and of the operational conditions. *Appl. Catal. A: Gen.* 365, 187-193.
- De La Torre, Unai 2015. Sistemas NSR y NSR-SCR para DeNO_x en corrientes de escape diésel: Formulaciones, cinética y modelización. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco.
- Duarte, R.B., Damyanova, S., de Oliveira, D.C., Marques, C.M.P., Bueno, J.M.C. 2011. Study of Sm₂O₃-doped CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts for partial CH₄ oxidation. *Appl. Catal. A: Gen.* 399, 134-145.
- EEA, 2007. Transport and environmental: on the way to a new common transport public policy. European Environmental Agency, Copenhagen.
- Elbouazzaoui, S., Courtois, X., Marecot, P., Duprez, D. 2004. Characterisation by TPR, XRD and NO_x storage capacity measurements of the ageing by thermal treatment and SO₂ poisoning of a Pt/Ba/Al NO_x-trap model catalyst. *Top. Catal.* 30-31, 493-493.

- Elizundia, U., López-Fonseca, R., Landa, I., Gutiérrez-Ortiz, M.A., González-Velasco, J.R. 2007. FTIR study of NO_x storage mechanisms over Pt–BaO/Al₂O₃ catalysts. Effect of the Pt–BaO interaction. *Top. Catal.* 42-43, 37-41.
- Engler, B. H., Lindner, D., Lox, E. S., Schäfer-Sindinger, A., & Ostagtte, K., 1995. Developmet of improved Pd-Only and Pd/Rh three way catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 96, 441-460.
- Epling, W. S., Campbell, L. E., Yezerets, A., Currier, N. W., & Parks, J. E. 2004. Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO_x storage/reduction catalysts. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 46, 163-245.
- Farrauto, R.J, 2001. New application of monoliths for gas phase catalytic reaction. *Chem. Eng. J.* 82, 149-156.
- Fedeyko, J., Chen, H., Ballinger, T., Weigert, E., Chang, H., Cox, J.P., Andersen, P.J. 2009. Development of thermally durable Cu/SCR catalyst. SAE technical paper 2009-01-0899.
- Folinsbee, L. J., 1993. Human health effects of air pollution. *Environ. Health Perspect.* 100, 45-56.
- García Colín, L. & Varela Ham, J.R. 1966. Contaminación atmosférica, El Colegio Nacional, México.
- Guenther, J., Konrad, B., Krutzsch, B., Nolte, A., Voiglaender, D., Weibel, M., Wenninger, G. 2002. Exhaust gas purification process and aparatus with internal generation of ammonia for reducing nitrogen oxide. US Patent 6338244 B1.
- Heck, R. M., Farrauto, R. J., & Galuti, S., 2009. *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology.* John Wiley & Sons, New Jersey.
- Hurst, N. W., Gentry, S. J., Jones, A., & Mcnicol, B. D., 1982. Temperature programmed Reduction. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 24, 233-309.
- Jeon, H.Y., Shin, C.H., Jung, H.J., Hong, S.B. 2006. Catalytic evaluation of small-pore molecular sieves with different framework topologies for the synthesis of methylamines. *Appl. Catal. A: Gen.* 305, 70-78.
- Ji, Y., Easterling, V., Graham, U., Fisk, C., Crocker, M., Choi, J.S. 2011. Effect of aging on the NO_x storage and regeneration characteristics of fully formulated lean NO_x trap catalysts. *App. Catal. B: Environ.* 103, 413-427.
- Kahn-Ribeiro, S., Kobayadhi, S., Beuthe, M., Gasca, J., Greene, D., Lee, D. S., Muromachi, Y., Newton, P.J., Plotkin, S., Sperling, D., Wit, R., & Zhou, P. J., 2007. Transport and its infrastructure, en *Climate Change 2007: Mitigation*, eds. B. Metz, O. R Davidson, P.R. Bosch, R.Dave, L.A. Meyer, Cambridge University Press, Cambridge.
- Kaspar, J., Fornasiero, P., & Hickey, N., 2003. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, *Catal. Today* 77, 419-449.
- Kinugasa, Y., Igarashi, K., Itou, T., Suzuki, N., Yaegashi, T., Tanaka, T. 2000. Device for purifying an exhaust gas of an engine. US Patent 5782087

- Koebel, M., Elsener, M., & Marti, T., 1996. NO_x-reduction in diesel exhaust gas with urea and selective catalytic reduction, *Comb. Sci. Technol.* 121, 85-102.
- Koebel, M., Elsener, M., Kleemann, M., 2000. Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive Diesel engines. *Catal. Today* 59, 335-345.
- Korhonen, S.T., Fickel, D.W., Lobo, R.F., Weckhuysen, B.M., Beale, A.M. 2011. Isolated Cu²⁺ ions: active sites for selective catalytic reduction of NO. *Chem. Commun.* 47, 800-802.
- Klugg, H. P., & Alexander, L. E., 1977. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. John Wiley, Nueva York.
- Kubsh, J.E., 2006. Advanced Three Way Catalysts. Society of Automotive Engineers, Warrendale.
- Kwak, J.H., Tran, D., Burton, S.D., Szanyi, J., Lee, J.H., Peden, C. 2012. Effects of hydrothermal aging on NH₃-SCR reaction over Cu/zeolites. *J. Catal.* 287, 203-209.
- Lemaitre, J. L., Menon, P. G., & Delannay, F., 1984. The measurement of catalyst dispersion, En: Characterization of Heterogeneous Catalysts. Ed. Delannay, Dekker, Nueva York, 299-365.
- Le Phuc, N., Courtois, X., Can, F., Royer, S., Marecot, P., Duprez, D. 2010. NO_x removal efficiency and selectivity during the NO_x storage-reduction process over Pt/BaO(Fe, Mn, Ce)/Al₂O₃ model catalyst. Part II: Influence of Ce and Mn-Ce addition. *Catal. Today* 102, 362-371
- Li, J., Chang, H., Ma, L., Hao, J., Yang, R.T. 2011. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts-A review. *Catal. Today* 175, 147-156.
- Lietti, L., Nova, I., Forzatti, P. 2008. Role of ammonia in the reduction by hydrogen of NO_x stored over Pt-Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap catalysts. *J. Catal.* 257, 270-282.
- Lindholm, A., Currier, N. W., Dawody, J., Hidayat, A., Li, J., Yezerets, A., & Olsson, L., 2009. The influence of the preparation procedure on the storage and regeneration behavior of Pt and Ba based NO_x storage and reduction catalyst. *Appl. Catal. Environ.* 88, 240-248.
- Maeda, N., Urakawa, A., Sharma, R., & Baiker, A. 2011. Influence of Ba precursor on structural and catalytic properties of Pt-Ba/alumina NO_x storage-reduction catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 103, 154-162.
- Mazarella, G., Ferraraccio, F., Prati, M. V., Annunziata, S., Bianco, A., Mezzogiorno, A., Liguori, G., Angelillo, I. F., & Cazzola, M. 2007. Effects of diesel exhaust particles on human lung epithelial cells: An in vitro study. *Respir. Med.* 101, 1155-1162.
- Olsson, L., Sjövall, H., Blint, R.J. 2008. A kinetic model for ammonia selective catalytic reduction over Cu-ZSM-5. *Appl. Catal. B: Environ.* 81, 203-217.

- Pereda-Ayo, B., Divakar, D., López-Fonseca, R., & González-Velasco, J. R. 2009. Influence of platinum and barium precursors on the NSR behavior of Pt-Ba/Al₂O₃ monoliths for lean-burn engines. *Catal. Today* 147, S244-S249.
- Pereda-Ayo, Beñat 2012. Almacenamiento y reducción de NO_x [NSR] para motores diesel. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco.
- Pereda-Ayo, B., De La Torre, U., González-Marcos, M.P., González-Velasco, J.R. 2014. Influence of ceria loading on the NO_x storage and reduction performance of model Pt-Ba/Al₂O₃ NSR catalyst. *Catal. Today* 241, 133-142.
- Pereda-Ayo, B., Duraiswami, D., Delgado, J.J., López-Fonseca, R., Calvino, J.J., Bernal, S., González-Velasco, J.R. 2010. Tuning operational conditions for efficient NO_x storage and reduction over Pt-Ba/Al₂O₃ monolith catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 96, 329-337.
- Pereda-Ayo, B., Duraiswami, D., González-Marcos, J.A., González-Velasco, J.R. 2011. Performance of NO_x storage-reduction catalyst in the temperature-reductant concentration domain by response surface methodology. *Chem. Eng. J.* 169, 58-67.
- Pinna, F. 1998. Supported metal catalysts preparation. *Catal. Today* 41, 129-137
- Ren, L., Zhang, Y., Zeng, S., Zhu, L., Sun, Q., Zhang, H., Yang, C., Meng, X., Yang, X., Xiao, F-S. 2012. Design and Synthesis of a Catalytically Active Cu-SSZ-13 Zeolite from a Copper-Amine Complex Template. *Chinese J. Catal.* 33, 92-105
- Rodríguez, M. N. 1992. Las gasolinas, sus características, su impacto en la operación de los vehículos y en el medio ambiente. *Revista del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos*, noviembre-diciembre.
- Rogemond, E., Fréty, R., Perrichon, V., Primet, M., Salasc, S., Chevrier, M., Gauthier, C., Mathis, F. 1997. Preparation of Alumina- Supported Ceria.II. Measurement of Ceria Surface Area after Impregnation with Platinum or Rhodium. *J. Catal.* 169, 120-131.
- Roy, S., Baiker, A., 2009. NO_x Storage-Reduction catalysis: from mechanism and material properties to storage-reduction performance. *Chem. Rev.* 109, 4054-4091.
- Sakurai, K., Miyashita, Y., Katumata, Y. 2011. Exhaust purifying system for internal combustion engine. US Patent Appl. 2011/0214417 A1.
- Schmieg, S.J., Se, H. Chang, H.K., Brown, D.B., Lee, J.H., Peden, C.H.F., Heui Kim, D. 2012. Thermal durability of Cu/CHA NH₃-SCR catalysts for diesel NO_x reduction. *Catal. Today* 184, 252-261.
- Seijger, B.F., 2002. Cerium-Ferrierite catalyst systems for reduction of NO_x in lean burn engine exhaust gas. PhD thesis, Technical University Delft.
- Spindler, H. 1974. Dispersion of metals on catalyst supports. *Int. Chem. Eng.* 14, 75-736.
- Takahashi, N., Shinjoh, H., Lijima, T., Suzuki, T., Yamazaki, K., Yokota, K., Suzuki, H., Miyoshi, N., Matsumoto, S., Tanizawa, T., Tanaka, T., Tateishi, S., & Kasahar, K. 1996.

- The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst. *Catal. Today* 27, 63-69.
- Tomasic, V., & Jovic, F. 2006. State of the art in the monolithic catalysts/reactors. *Appl. Catal. A: Gen.* 311, 112-121.
- Trovarelli, A., 1996. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catal. Rev.Sci. Eng.* 38, 439-520.
- Unger, K. K., Roquerol, J., Sing, K. S. W., & Kral, H. 1988. *Characterization of Porous Solids*. Elsevier, Amsterdam.
- Wang, J., Ji, Y., Jacobs, G., Jones, S., Jung Kim, D., Crocker, M. 2013. Effect of aging on NO_x reduction in coupled LNT-SCR systems. *Appl. Catal. B: Environ.* 148-149, 51-61.
- Xue, J., Wang, X., Qi, G, Wang, J., Shen, M., Li, W. 2013. Characterization of copper species over Cu/SAPO-34 in selective catalytic reduction of NO_x with ammonia: Relationships between active Cu sites and de-NO_x performance at low temperature. *J. Catal.* 297, 56-64
- Yao, H.C., Yu Yao, Y.F. 1983. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage. *J. Catal.* 86, 254-265