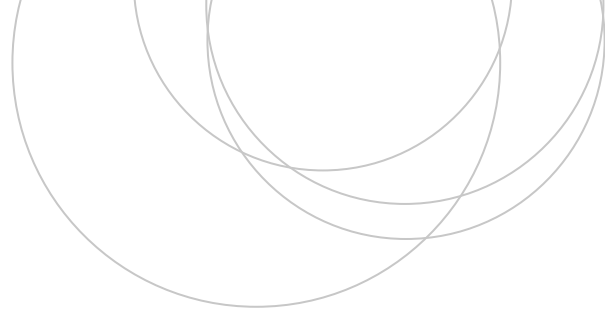




Universidad del País Vasco  
Euskal Herriko Unibertsitatea

ZIENTZIA  
ETA TEKNOLOGIA  
FAKULTATEA  
FACULTAD  
DE CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA



Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado  
Ingeniaritza Kimikoko Gradua / Grado en Ingeniería Química

# Efecto sinérgico Pt-Pd en catalizadores para almacenamiento y reducción de $\text{NO}_x$ y evaluación de resistencia hidrotérmica

Sistemas monometálicos, multimetálicos y en combinación con reducción catalítica selectiva sobre Cu/chabazita

Egilea/Autor:

**Julen Castillo Ruiz de Azua**

Zuzendariak/Directores:

**Unai De La Torre Larrañaga**

**Juan Ramón González Velasco**

© 2018, Julen Castillo Ruiz de Azua

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. PRINCIPALES CONTAMINANTES PROCEDENTES DE FUENTES MÓVILES Y SUS EFECTOS.....	2
1.2. LEGISLACIÓN PARA EL CONTROL DE CONTAMINANTES EMITIDOS POR VEHÍCULOS CON MOTORES DE COMBUSTIÓN .....	3
1.3. TECNOLOGÍAS CATALÍTICAS PARA EL CONTROL DE GASES DE ESCAPE PROVENIENTES DE VEHÍCULOS DE MEZCLA POBRE.....	4
1.3.1. Sistema de almacenamiento y reducción de NO <sub>x</sub> (NSR).....	5
1.3.2. Reducción catalítica selectiva con amoníaco (NH <sub>3</sub> -SCR).....	7
1.3.3. NSR-SCR combinado .....	8
1.4. ENVEJECIMIENTO CATALÍTICO/RESISTENCIA HIDROTÉRMICA.....	9
2. OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	11
3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS .....	12
3.1. MATERIALES Y REACTIVOS.....	12
3.2. MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	13
3.2.1. Catalizadores NSR.....	13
3.2.2. Catalizador SCR.....	16
3.3. EQUIPOS PARA LA PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ENSAYOS DE REACCIÓN.....	16
3.3.1. Equipo para síntesis de los catalizadores (rotavapor).....	16
3.3.2. Técnicas de caracterización de los catalizadores .....	17
3.3.3. Sistema de reacción.....	24
3.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN Y PARÁMETROS PARA LA EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES.....	26
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
4.1. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN .....	29
4.1.1. Estructura cristalina .....	29
4.1.2. Propiedades texturales .....	31
4.1.3. Reducibilidad de los catalizadores.....	34
4.1.4. TPD-NO.....	36
4.2. RESULTADOS REACCIÓN.....	37
4.2.1. Ensayos NSR .....	38

4.2.2. Ensayos NSR-SCR.....	45
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	49
5.1. RESUMEN .....	49
5.2. CONCLUSIONES.....	49
5.3. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS .....	50
6. NOMENCLATURA .....	52
7. BIBLIOGRAFÍA.....	55

## 1. INTRODUCCIÓN

En el estilo de vida actual, el transporte se ha convertido en algo fundamental para el día a día de la economía y la sociedad. La movilidad es vital tanto para el mercado interior como para la calidad de vida que la libertad de viajar aporta a los ciudadanos. Asimismo, el transporte permite el crecimiento de la economía y la creación de puestos de trabajo, por lo que está estrechamente relacionado con el desarrollo económico de los países. Es por esto que en los últimos años el número de vehículos está aumentando en todo el mundo a medida que las economías crecen, sobre todo en países aún en vías de desarrollo.

Uno de los problemas ambientales más importantes que se da actualmente es la contaminación ambiental, siendo el transporte uno de los principales causantes de tal problemática. Como consecuencia del gran número de vehículos existentes, la combustión producida para impulsar estos vehículos provoca un porcentaje bastante alto de las emisiones contaminantes atmosféricas. Por lo tanto, teniendo en cuenta que la tendencia del número de coches seguirá en aumento, si no se establecen políticas para la limitación y control de las emisiones, la contaminación atmosférica podría alcanzar valores insostenibles.

Desde hace unos años a aquí, el control de las emisiones se ha venido centrando en la limitación o eliminación de hidrocarburos parcialmente quemados (HC), monóxido de carbono (CO), como producto de una combustión incompleta, la materia particulada (MP), especialmente materia carbonosa formada en los motores diésel, y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), formados durante la reacción de combustión. Además, en estos últimos años se ha añadido al  $\text{CO}_2$ , formado durante la combustión de combustibles fósiles, a este grupo de control debido a su enorme implicación en el agravamiento del cambio climático.

Recientemente, muchos fabricantes de vehículos han propuesto a la electricidad como la alternativa de futuro, desarrollando vehículos híbridos, eléctricos o eléctricos con pilas de combustible de hidrógeno. Sin embargo, el número de vehículos de este tipo sigue siendo bastante bajo debido principalmente a sus limitaciones. Actualmente, en Europa en torno al 95% de los vehículos tienen un motor de combustión interna, donde los motores diésel y de combustión pobre han adquirido una gran importancia con respecto a los motores de gasolina Otto convencionales, los cuales funcionan a una relación aire combustible estequiométrica ( $\approx 14,7:1$ ). Esto es debido a que los motores diésel proporcionan una mejor economía de combustible y al emplear una menor cantidad de carburante producen menores emisiones de  $\text{CO}_2$  en comparación con los motores gasolina. Sin embargo, debido a que operan con relaciones aire-combustible superiores a las estequiométricas (A/C, de 20:1 a 65:1), los  $\text{NO}_x$  de los gases de escape de los motores de combustión pobre, no pueden ser eliminados eficientemente con los catalizadores TWC clásicos de los motores gasolina.

Por lo tanto, como consecuencia del aumento del número de coches diésel y de mezcla pobre (especialmente en Europa) y debido a la ineficiencia de los catalizadores TWC para la eliminación de los  $\text{NO}_x$  en estos, surge la necesidad de encontrar nuevas vías para la resolución de esta problemática. Para ello, se han propuesto distintas alternativas, siendo los tratamientos catalíticos de postcombustión los más prometedores, entre los que destacan: (1) la tecnología NSR, (2) la tecnología SCR y (3) la tecnología NSR-SCR combinada.

## 1.1. PRINCIPALES CONTAMINANTES PROCEDENTES DE FUENTES MÓVILES Y SUS EFECTOS

Como se ha comentado anteriormente, los principales contaminantes que se generan en los gases de escape de los vehículos, mostrados en la Figura 1, son la materia particulada (MP), hidrocarburos (HC), óxidos de carbono ( $\text{CO}_x$ ) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ). Estos gases son responsables de graves problemas ambientales y de salud (Prasad y Bella, 2010), y es por esto que su limitación ha adquirido un importante interés por parte de las administraciones europeas.

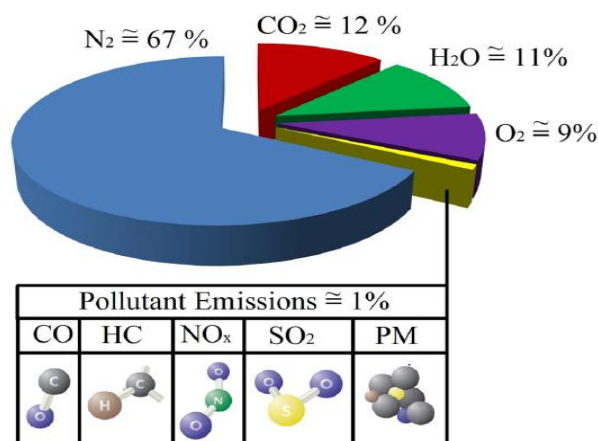


Figura 1.- Composición de los gases de escape de automóviles diésel.

El monóxido de carbono (CO) se une a la hemoglobina e inhibe su capacidad para transferir oxígeno, siendo particularmente peligroso para personas con problemas cardiacos (Kampa y Castanas, 2008). El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), es un gas de efecto invernadero que impide la salida del calor de la tierra, provocando así un aumento de la temperatura media de la misma (Krupa y Kickert, 1989).

Los hidrocarburos, compuestos orgánicos volátiles, son tóxicos con potencial de irritación del tracto respiratorio y pueden causar cáncer (Díaz-Sánchez, 1997). Además, juegan un papel importante en la formación del ozono a nivel del suelo, junto con los óxidos de nitrógeno, al interactuar con la luz solar. El ozono irrita el sistema respiratorio, reduce la función pulmonar y causa ataques severos de asma.

La materia particulada está constituida fundamentalmente por materia carbonosa. Estas finas partículas al ser inhaladas pueden causar importantes problemas de salud, como muerte prematura, asma, cáncer de pulmón y diversos problemas cardiovasculares (Englert, 2004).

Sin embargo, el contaminante más problemático de los vehículos diésel y de combustión pobre son los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ). Estos óxidos se componen de óxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ). El NO es un gas incoloro e inodoro y suele constituir el 85-95% de los  $\text{NO}_x$  en los gases de escape, mientras que el  $\text{NO}_2$  es un gas de color marrón rojizo (Chong y cols., 2010). Ambos son considerados tóxicos, pero el  $\text{NO}_2$  tiene un nivel de toxicidad cinco veces mayor que el NO y es una preocupación directa de la enfermedad pulmonar humana. Las emisiones de  $\text{NO}_x$  contribuyen a la acidificación como consecuencia de la formación de la lluvia ácida, la formación de ozono troposférico, destrucción del ozono atmosférico y la formación de smog, que se han convertido en una grave problemática para la mayoría de las principales ciudades del mundo (Kagawa, 2002).

Por otro lado, como se comentará y desarrollará posteriormente, una de las tecnologías más prometedoras para la eliminación de los  $\text{NO}_x$  es la tecnología NSR. Sin embargo, uno de sus principales inconvenientes son los diferentes subproductos generados durante el periodo de reducción. Durante esta fase, se obtienen como productos secundarios  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , causantes de serios problemas ambientales y de salud.

Por un lado, el  $\text{NH}_3$  contribuye a la deposición ácida y al proceso de eutrofización que conducen a una alteración potencial de la calidad del agua y de la tierra, causando así graves problemas a la biodiversidad y a la salud de los seres vivos. Además, debido a diferentes reacciones fotoquímicas se transforma en materia particulada causando graves problemas en el sistema respiratorio (European Environmental Agency, 2010). Por otro lado, el óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) es un importante gas de efecto invernadero que contribuye a la eliminación del ozono atmosférico y al calentamiento global. Este gas posee un potencial para el calentamiento global 310 veces mayor que el  $\text{CO}_2$  (Zhou y cols., 2016).

## **1.2. LEGISLACIÓN PARA EL CONTROL DE CONTAMINANTES EMITIDOS POR VEHÍCULOS CON MOTORES DE COMBUSTIÓN**

En consecuencia, debido a los impactos negativos generados por estas emisiones sobre la salud, medio ambiente y clima, y a la fuerte concienciación social y administrativa adquirida hacia este tema, se ha visto la necesidad de establecer políticas de control y limitación de las mismas.

A mediados de la década de 1970, la mayoría de los países industrializados fueron implementando programas de control de emisiones de vehículos, siendo EE.UU. y Japón los países pioneros en establecerlos. Aunque hubo un intento de transposición de una normativa francesa a Directiva de la Comunidad Económica Europea en 1970 (Directiva del Consejo 70/220/EEC de 20/03/1970), tuvieron que pasar 22 años hasta que la Unión Europea estableciera sus estándares de emisiones para automóviles propulsados por motores de combustión, denominadas como normas Euro. Hasta el presente, la vía europea ha consistido en seis etapas de crecientes restricciones en los requisitos de control de emisiones, empezando con la Euro 1 en 1992, y avanzando hasta la Euro 6 en 2015 (actualmente en vigor). En la Tabla 1 se pueden ver todos los estándares establecidos hasta el momento.

La primera de las normas, Euro 1 (julio de 1992), anunciaba la instalación de convertidores catalíticos en automóviles de gasolina para reducir las emisiones de monóxido de carbono (CO). Además, requirió el cambio del combustible a gasolina sin plomo (compuesto añadido para aumentar el octanaje de las gasolinas), reduciéndose así la emisión del contaminante CO para el medioambiente. La norma Euro 2 (enero de 1996) redujo aún más el límite para las emisiones de monóxido de carbono y también redujo el límite combinado para hidrocarburos no quemados y óxidos de nitrógeno para vehículos a gasolina y diésel. Esta norma introdujo diferentes límites de emisiones para gasolina y diésel.

La norma Euro 3 (enero de 2000) redujo aún más los límites permitidos de partículas de monóxido de carbono y diésel. Además, introdujo límites separados de HC y  $\text{NO}_x$  tanto para los motores diésel como para los motores de gasolina. La Euro 4 (enero de 2005) se centró en la limpieza de las emisiones de los automóviles diésel, especialmente la reducción de partículas (PM) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ). Algunos vehículos diésel tuvieron que incorporar un filtro de partículas para poder ajustarse a este estándar.

Tabla 1.- Emisiones de contaminantes permitidas en automóviles diésel y gasolina según las regulaciones Euro, g km<sup>-1</sup>.

<b>Etap</b>	<b>Fecha</b>	<b>CO</b>	<b>HC</b>	<b>HC+NO<sub>x</sub></b>	<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>MP</b>
<i>Motores diésel</i>						
Euro 1	07-1992	2,72	-	0,97	-	0,14
Euro 2	01-1996	1,00	-	0,70	-	0,08
Euro 3	01-2000	0,64	-	0,56	0,50	0,05
Euro 4	01-2005	0,50	-	0,30	0,25	0,025
Euro 5	09-2009	0,50	-	0,23	0,18	0,005
Euro 6	09-2014	0,50	-	0,17	0,08	0,005
<i>Motores gasolina</i>						
Euro 1	07-1992	2,72	-	0,97	-	-
Euro 2	01-1996	2,20	-	0,50	-	-
Euro 3	01-2000	2,30	0,20	-	0,15	-
Euro 4	01-2005	1,00	0,10	-	0,08	-
Euro 5	09-2009	1,00	0,10	-	0,06	0,005
Euro 6	09-2014	1,00	0,10	-	0,06	0,005

La norma Euro 5 (septiembre de 2009) redujo aún más los límites a las emisiones de partículas de los motores diésel, siendo necesario el acoplamiento de filtros de partículas en todos los vehículos diésel para cumplir con los nuevos requisitos. Hubo cierto endurecimiento de los límites de NO<sub>x</sub> también (28% de reducción en comparación con Euro 4).

El estándar Euro 6 (Septiembre de 2014), actualmente en vigor, impone una significativa reducción adicional en las emisiones de NO<sub>x</sub> de los motores diésel, reduciendo el límite de emisión de NO<sub>x</sub> desde 180 a 80 mg/km (una reducción del 56% en comparación con la Euro 5) y establece estándares similares para vehículos de gasolina y diésel. Sin embargo, se ha verificado que hoy en día la mayoría de las marcas de automóviles no cumple con la última limitación de emisiones (Euro 6) y que existe una notable diferencia entre los valores de emisión establecidos en las regulaciones y los valores reales emitidos. En consecuencia, la Comisión Europea modificó la normativa inicial, aprobando un segundo paquete de medidas introduciendo factores de conformidad. De esta manera, se acordó que entre 2017 y 2020 se pueda sobrepasar el límite en un 110%, factor de 2,1 (168 mg/km), y a partir de 2020 en un 50%, factor de 1,5 (120 mg/km) (Williams y Minjares, 2016).

Asimismo, los estándares Euro para la limitación de las emisiones se han visto complementados con especificaciones más rigurosas en cuanto al contenido de azufre en los combustibles se refiere. Así, a partir del año 2000 el contenido de azufre no podía superar los 350 ppm, y en 2005 sólo 50 ppm. Finalmente, a partir de 2009, se ha implementado el desarrollo de los denominados combustibles diésel y gasolina libre de azufre ([S]<10 ppm).

### **1.3. TECNOLOGÍAS CATALÍTICAS PARA EL CONTROL DE GASES DE ESCAPE PROVENIENTES DE VEHÍCULOS DE MEZCLA POBRE**

La mayor exigencia establecida en la legislación con referencia a la emisión de contaminantes en los gases de escape de los vehículos, ha dado lugar al desarrollo de sistemas de tratamientos de postcombustión por parte de los grupos de interés (fabricantes de motores de combustión, fabricantes de vehículos, fabricantes de catalizadores y legisladores). Este hecho dio lugar al desarrollo de la tecnología de catalizadores de tres vías (TWC), la cual permite oxidar el CO y HC a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y simultáneamente reduce los NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> de una manera muy

eficiente en los motores de gasolina (Tamaru y cols., 1994). Los motores de gasolina convencionales operan con una relación aire/combustible estequiométrica ( $A/C=14,63$ ), el cual produce un gas de escape con un balance exacto de CO, H<sub>2</sub> y HC (especies reductoras) necesarias para reducir NO<sub>x</sub> y O<sub>2</sub> (especies oxidantes). Como se muestra en la Figura 2, en este sistema de tratamiento de postcombustión, una elevada conversión simultánea de todos los contaminantes se da cerca del punto estequiométrico, llegándose a alcanzar conversiones superiores al 95%. Sin embargo, cuando el ambiente es abundante en oxígeno, como ocurre en los motores diésel ( $A/F > 20$ ), el rendimiento del sistema decae considerablemente, ya que intensifica la oxidación de HC y CO, y por lo tanto, la reducción de NO<sub>x</sub> se ve muy disminuida (Heck y cols., 2009).

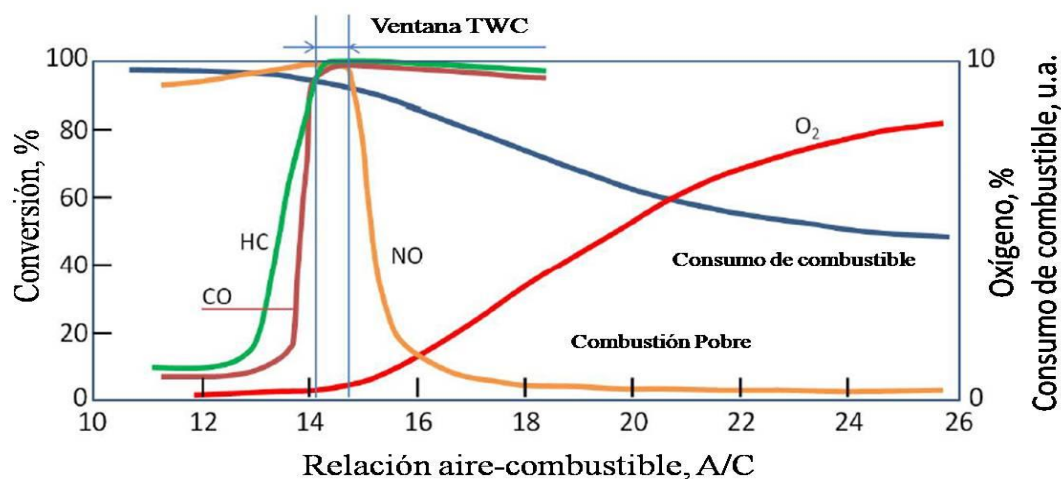


Figura 2.- Efecto de la relación aire/combustible sobre la conversión de los distintos contaminantes presentes en motores diésel.

Por lo tanto, en vista de la ineficiencia de los catalizadores TWC para eliminación de los NO<sub>x</sub> y la mayor limitación de la emisión de estos en vehículos diésel, ha llevado a los ingenieros, investigadores de catálisis y a los científicos a desarrollar diferentes técnicas para la eliminación de NO<sub>x</sub>. Tras numerosos estudios, se ha visto que los sistemas de postratamiento son los métodos más eficaces para la eliminación de los diferentes contaminantes emitidos en los gases de escape de estos vehículos. Las estrategias más prometedoras planteadas han sido las siguientes:

- Tecnología NSR: Almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub> (*NO<sub>x</sub> Storage and Reduction*).
- Tecnología SCR: Reducción catalítica selectiva (*Selective Catalytic Reduction*).
- Sistemas NSR-SCR combinados.

### 1.3.1. Sistema de almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub> (NSR)

Este concepto fue introducido a mediados de los 90 por Toyota (Miyoshi y cols., 1995; Takahashi y cols., 1996), y hoy en día es considerada como una de las tecnologías más prometedoras para la eliminación de los NO<sub>x</sub> de los gases de escape de los motores diésel.

Los catalizadores NSR trabajan en condiciones cíclicas de operación, alternando ambientes pobres (oxidantes) con ambientes ricos (reductores) durante la conducción normal. En



condiciones pobres, cuando el oxígeno está en exceso ( $A/C$  alta), los  $\text{NO}_x$  se adsorben en el catalizador, y luego en condiciones ricas ( $A/C < 14,63$ ) los  $\text{NO}_x$  almacenados en el catalizador se liberan y se reducen (eliminan), mostrado en la Figura 3. Las cinco etapas a través de la cuales se lleva a cabo el mecanismo NSR son las siguientes (Epling y cols., 2004):

- Oxidación de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  (ambiente oxidante, periodo pobre).
- Almacenamiento de los  $\text{NO}_x$  en forma de nitratos o nitritos sobre los centros de almacenamiento (ambiente oxidante, periodo pobre).
- Inyección y evolución de los agentes reductores empleados ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  o  $\text{HC}$ ).
- Liberación de los  $\text{NO}_x$  almacenados en el catalizador a la corriente de gas (ambiente reductor, periodo rico).
- Reducción de los  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$  (ambiente reductor, periodo rico).

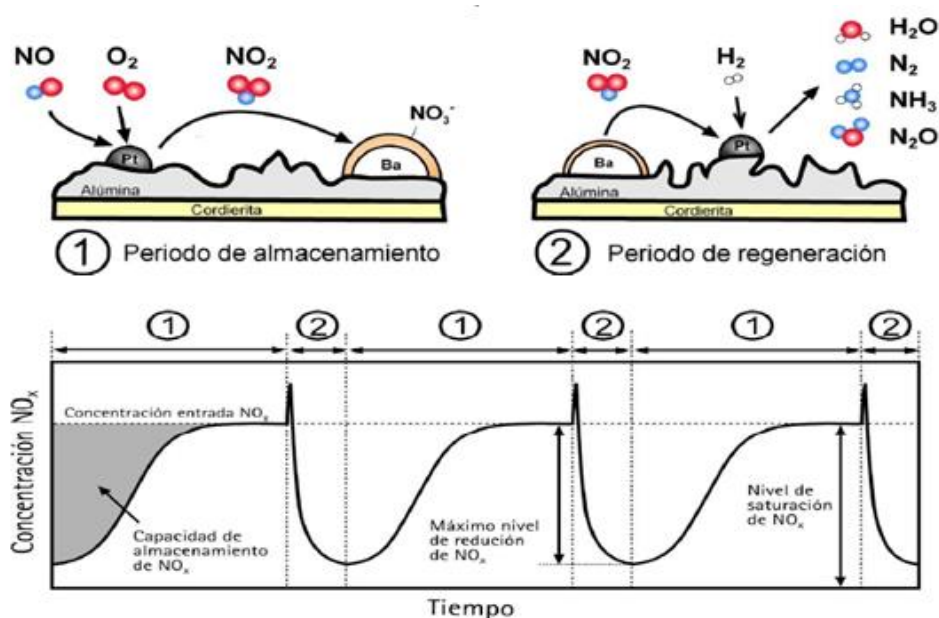


Figura 3.- Mecanismo de almacenamiento (1) y reducción (2) sobre catalizadores NSR.

Por lo tanto, un catalizador NSR debe de estar compuesto de sitios para la adsorción de los  $\text{NO}_x$  (compuestos alcalino y alcalinotérreos) y también de centros para la oxidación y/o reducción de  $\text{NO}_x$  (metales nobles, al igual que en la tecnología TWC). La mayor parte de los estudios realizados han escogido al Ba como material de almacenamiento, generalmente con cargas que varían de 8 a 20% (Kim y cols., 2007). Asimismo, también otros metales alcalinos como Na y K o metales alcalinotérreos como Mg, Sr y Ca han sido utilizados para formulación de los catalizadores. Los datos termodinámicos y cinéticos demostraron que la basicidad de los metales alcalinos y alcalinotérreos está estrechamente relacionada con la capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  de los mismos, por lo que dicha capacidad disminuye de la siguiente forma:  $\text{K} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Li} \geq \text{Mg}$  (Epling y cols., 2004).

En cuanto a los metales nobles, se incorporan con muy bajo porcentaje, 1-2% en peso. El platino, el paladio y el rodio son los metales más utilizados para la formulación de los catalizadores, al igual que ocurría en la tecnología TWC (Abdulhamid y cols., 2006). Estos

forman parte de dos etapas muy importantes del mecanismo NSR: una es la oxidación de NO en condiciones pobres y la otra es la reducción del NO<sub>x</sub> almacenado bajo condiciones ricas. Normalmente, el platino es el metal más utilizado debido a sus buenas condiciones para la etapa de oxidación. Sin embargo, el paladio puede llegar a ser una gran alternativa debido a su mayor actividad para la reducción de los NO<sub>x</sub> y por su buena resistencia hidrotérmica (Salasc y cols., 2002). Por lo tanto, a tenor de lo observado en la bibliografía, la idea de emplear catalizadores bimetalicos compuestos de Pt/Pd hace pensar que pueda mejorar el comportamiento catalítico de estos catalizadores por efectos sinérgicos entre ambos, ya que pueden llegar a complementarse.

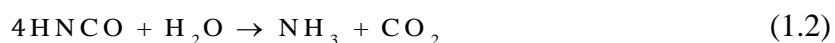
Para mejorar el rendimiento del catalizador es imprescindible que los compuestos de almacenamiento y los metales presenten una buena dispersión, y para ello, se emplean materiales porosos con una gran área superficial y de gran estabilidad térmica (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO). Además, los catalizadores suelen ir recubriendo una estructura monolítica, que generalmente suele ser de cordierita, dada su elevada estabilidad térmica y su bajo coeficiente de expansión. La finalidad de esta estructura es la de minimizar la caída de presión en el convertidor catalítico (Avila y cols., 2005).

Sin embargo, esta tecnología tiene como inconveniente principal la producción de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O, que, como se ha comentado anteriormente, son dos contaminantes problemáticos tanto para la salud humana como para el medioambiente, y cuya emisión está fuertemente restringida.

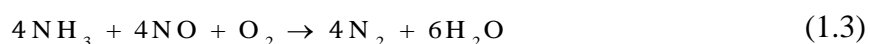
### 1.3.2. Reducción catalítica selectiva con amoníaco (NH<sub>3</sub>-SCR)

La tecnología SCR se introdujo por primera vez en Japón en la década de 1970 para aplicaciones en focos estacionarios, como en centrales eléctricas, y veinte años más tarde se modificó para su uso en vehículos diésel pesados (camiones). Hoy en día, esta tecnología ha madurado lo suficiente como para ser aplicada en todo tipo de vehículos diésel, llegándose a alcanzar reducciones de NO<sub>x</sub> del 90% (Busca y cols., 1998).

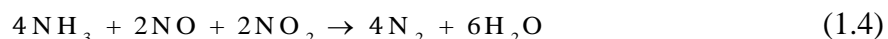
La característica principal de la tecnología SCR es el uso de un agente reductor que reacciona específicamente con los óxidos de nitrógeno, pero no con el exceso de aire de los gases de escape de motores de combustión pobre. Para este cometido, los compuestos que contienen nitrógeno como pueden ser el amoníaco o la urea son especialmente adecuados. Debido a su inherente toxicidad y a su facilidad de almacenamiento, la urea es el compuesto elegido como compuesto de almacenamiento de amoníaco en vehículos diésel. Este amoníaco se consigue obtener mediante la hidrólisis de la urea que está almacenada en un contenedor del propio vehículo, en presencia de agua:



Además, la mayor parte de los óxidos de nitrógeno de los gases de escape de motores diésel están en forma de NO y solo una pequeña parte en forma de NO<sub>2</sub>, por lo tanto, la reacción básica en los catalizadores SCR es (Koebel y cols., 2000):



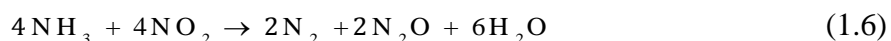
La presencia del  $\text{NO}_2$  en los gases de escape hace que se promocióne la reacción de reducción denominada “reacción SCR rápida”, la cual es la más rápida y favorecida de las reacciones SCR (Devadas y cols., 2006):



Esta reacción se convertirá en una de las más importantes para la reducción de los  $\text{NO}_x$ , y puede promocionarse aumentando la concentración de  $\text{NO}_2$  incorporando un catalizador de oxidación aguas arriba del catalizador SCR. Por último, en el caso de que la concentración de  $\text{NO}_2$  sea elevada, la reacción que se puede promocionar es la siguiente (Koebel y cols., 2000):



Sin embargo, esta última reacción no es recomendable, ya que puede dar lugar a  $\text{N}_2\text{O}$  como principal subproducto, uno de los principales gases que generan el efecto invernadero (De La Torre, 2015):



En cuanto a los catalizadores SCR, inicialmente los primeros en implantarse para su uso en vehículos diésel fueron catalizadores basados en vanadio. Sin embargo, debido al rápido descenso de su actividad y selectividad, su elevada tendencia a volatilizarse a altas temperaturas y su elevada actividad para oxidar el  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  (gran promotor de la lluvia ácida), los investigadores tuvieron que analizar nuevas alternativas. En los últimos años, los catalizadores de metales no nobles como Cu, Fe o Ce, soportados sobre zeolitas han adquirido una especial atención (Brandenberger y cols., 2009). Especialmente el catalizador cobre/zeolita con estructura chabazita, gracias a su gran rendimiento en un amplio rango de temperaturas y a su excelente resistencia hidrotérmica (Kwak y cols., 2010).

### 1.3.3. NSR-SCR combinado

La idea de añadir un adsorbente de  $\text{NH}_3$  a un catalizador de almacenamiento y reducción fue introducida y patentada por primera vez en el año 1998 por Toyota para su aplicación en motores de gasolina (Kinugasa y cols., 1999). Esta idea consistió en añadir un catalizador de Cu/zeolita a un catalizador TWC con el motor trabajando en condiciones cíclicas. Posteriormente, en 2004 fue patentado el acoplamiento de un catalizador NSR y un catalizador SCR ubicado aguas abajo del primero o en una doble capa en el monolito por Ford para su aplicación en vehículos diésel (Chigapov y cols., 2011). Esta alternativa permitiría solventar los inconvenientes, anteriormente comentados, tanto de la tecnología NSR como de la tecnología SCR.

Durante la etapa de regeneración del catalizador NSR se puede producir amoníaco de forma directa y/o por la ruta del isocianato (Breen y cols., 2008). La reducción por  $\text{H}_2$  de los nitratos almacenados se lleva a cabo con un mecanismo de dos etapas en la cual en el primer paso se da la reacción rápida de  $\text{H}_2$  con los nitratos para dar  $\text{NH}_3$ , y una segunda más lenta en la que el  $\text{NH}_3$  reacciona con los nitratos para dar  $\text{N}_2$ . Por lo tanto, mediante un buen ajuste de las condiciones de funcionamiento se puede conducir selectivamente a la formación de  $\text{N}_2$  y/o  $\text{NH}_3$ . Existen fuertes restricciones para la emisión de amoníaco, pero este producto es un reductor de  $\text{NO}_x$  muy eficiente.

Luego, se propuso la adición de un catalizador SCR al catalizador NSR para aumentar la eliminación global de  $\text{NO}_x$  y la selectividad de  $\text{N}_2$ . Como viene ilustrado en la Figura 4, el amoníaco se produce durante la breve etapa de regeneración del catalizador NSR, y gracias al carácter ácido de las zeolitas puede almacenarse en el catalizador SCR. Posteriormente, durante el periodo pobre, el  $\text{NH}_3$  almacenado puede reaccionar con los  $\text{NO}_x$  que no se adsorben sobre catalizador NSR (trampa de  $\text{NO}_x$ ), a través de la reacción SCR. Por lo tanto, una de las características más importantes a tener en cuenta en los catalizadores SCR es la relación Si/Al de las zeolitas, ya que a medida que aumenta la cantidad de aluminio en la estructura se genera una mayor cantidad de centros ácidos Brönsted (Rahkamaa-Tolonen y cols., 2005). En este sentido, la acidez del soporte juega un papel fundamental, puesto que el  $\text{NH}_3$  se adsorbe y activa dichos centros ácidos Brönsted. Por lo tanto, relaciones Si/Al bajas favorecerán la actividad de la reacción SCR y la adsorción de amoníaco, y por consiguiente, el rendimiento global del sistema NSR-SCR combinado.

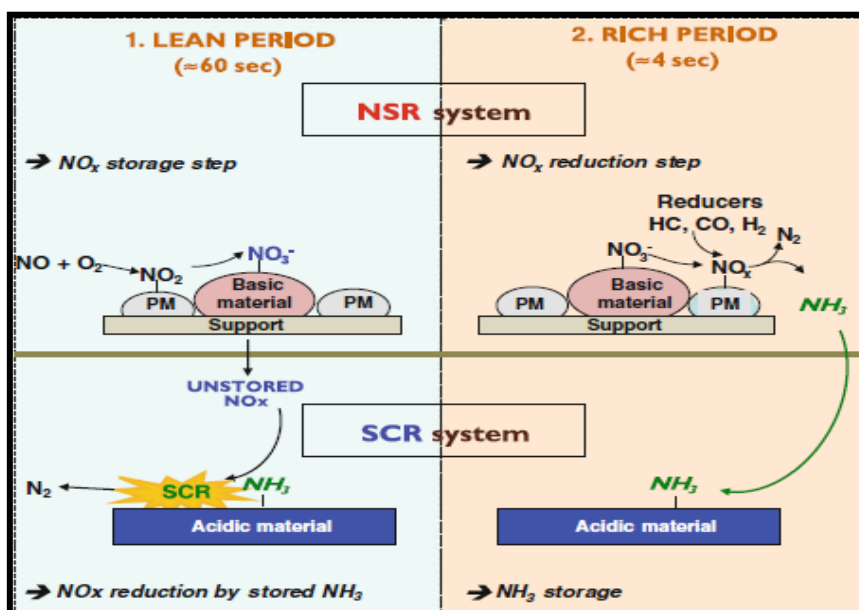


Figura 4.- Representación esquemática del proceso combinado NSR-SCR.

Por consiguiente, el acoplamiento de un catalizador SCR al catalizador NSR es una manera plausible de aumentar la eliminación global de los  $\text{NO}_x$  y poder maximizar así la selectividad hacia el  $\text{N}_2$ , junto con la posibilidad de controlar las emisiones de  $\text{NH}_3$ . De este modo, la tecnología NSR-SCR combinada está siendo considerada como una de las tecnologías más prometedora para la eliminación de los  $\text{NO}_x$  de los vehículos diésel y para poder cumplir con los límites establecidos para los mismos por la Unión Europea en los estándares vigentes (Euro 6).

#### 1.4. ENVEJECIMIENTO CATALÍTICO/RESISTENCIA HIDROTÉRMICA

Un serio inconveniente de los catalizadores NSR actuales es su limitada estabilidad frente a la temperatura. Entre otros factores, causa una disminución general del rendimiento del catalizador NSR por la disminución de la capacidad de almacenamiento durante las condiciones pobres de reacción y una menor reducción de  $\text{NO}_x$  durante las condiciones de alimentación ricas (Ji y cols., 2011). Por otra parte, las selectividades hacia  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante la regeneración también se ven afectadas por el estado de envejecimiento del

catalizador. Se ha observado que este cambio tiende a una mayor selectividad hacia el amoníaco tras el envejecimiento (Massner, 2009).

Asimismo, otro de los efectos causados por el envejecimiento es la sinterización de las partículas metálicas que componen el catalizador. Se ha observado que para un catalizador Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la sinterización de partículas de platino aumenta exponencialmente con el tiempo de envejecimiento y la temperatura (Kim y cols., 2006), provocando una disminución generalizada del rendimiento del catalizador (Graham y cols., 2004). La sinterización de partículas de Pt conduce a una dispersión no homogénea de la fase catalítica y disminuye el número de sitios activos para el almacenamiento de NO<sub>x</sub> (Ji y cols., 2011). Otro de los inconvenientes de la sinterización de Pt es la disminución de la superficie de contacto entre Pt y BaO, lo que da como resultado una actividad más baja para la oxidación de NO, debida en parte a una reducción de la tasa de “spillover” de NO<sub>2</sub> desde el Pt a los centros de adsorción de bario vecinos, lo que a su vez reduce la actividad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> (Clayton y cols., 2009).

Finalmente, se da lugar a la formación de ciertas fases inactivas participes de la desactivación severa que sufre el catalizador NSR. Se ha visto que la formación de fases como el AlPt<sub>3</sub>, generada por la interacción entre el platino y la alúmina (Park y cols., 2008), o la formación de óxidos como el aluminato de bario (BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), formado por la reacción del componente de almacenamiento y el soporte (Casapu, 2007), reducen notablemente el rendimiento del catalizador.

## 2. OBJETIVOS DEL PROYECTO

La problemática principal surgida del uso de vehículos de mezcla pobre y diésel es la dificultad para controlar sus emisiones de  $\text{NO}_x$ , debido a las condiciones oxidantes en las que estos operan. Para ello, se han desarrollado una serie de tratamientos de postcombustión entre los que destacan como alternativas prometedoras la tecnología NSR (*NO<sub>x</sub> Storage and Reduction*) y el sistema combinado NSR-SCR.

En el caso de la tecnología NSR, una de las principales vías de estudio propuestas es la mejora de los diferentes componentes que forman el catalizador con el objetivo de mejorar la actividad catalítica del mismo. En este presente Trabajo de Fin de Grado se evalúa al Pd como alternativa al catalizador tradicional de Pt, así como el estudio del comportamiento de los catalizadores bimetálicos Pt-Pd con diferentes cargas de cada fase metálica. El objetivo fundamental es determinar el efecto de las diferentes cargas metálicas empleadas en la síntesis de los catalizadores en el sistema NSR, en el sistema NSR-SCR y en su resistencia hidrotérmica.

Como consecuencia de dicho objetivo fundamental surgen los siguientes objetivos concretos:

- Analizar las propiedades físico-químicas de los diferentes catalizadores sintetizados y ver el efecto que produce el tratamiento hidrotérmico sobre las mismas.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos NSR con diferentes cargas de Pt y Pd y seleccionar el catalizador óptimo desde el punto de vista de la eficiencia NSR.
- Estudiar el efecto de añadir una segunda fase metálica sobre la resistencia hidrotérmica de los catalizadores.
- Analizar el efecto de la temperatura y de la concentración de agente reductor sobre la actividad y comportamiento de los diferentes catalizadores NSR.
- Analizar el comportamiento de los catalizadores en un sistema combinado NSR-SCR y llevar a cabo una comparativa con los resultados obtenidos en el sistema individual NSR.

### 3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

A continuación, se detallan los materiales, métodos y equipos empleados durante el desarrollo de este Trabajo de Fin de Grado. Inicialmente, se especifican los reactivos empleados para la preparación de los diferentes catalizadores granulados y monolíticos (Pt-Pd)-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, junto con los gases empleados para la evaluación del catalizador. Posteriormente, se describe el fundamento teórico, metodología y procedimiento experimental de las diferentes técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades físico-químicas de los catalizadores. Por último, se describe la bancada de reacción empleada para llevar los diferentes ensayos NSR y NSR-SCR combinados, que simulan el comportamiento de un vehículo diésel. Además, se establecen las condiciones de operación en las cuales se llevan a cabo las reacciones y los diferentes parámetros empleados para evaluar el comportamiento de los catalizadores.

#### 3.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Como soporte de la fase activa de los distintos catalizadores se ha empleado  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la casa *Saint Gobain* con nombre comercial SA6173. La alúmina fue suministrada en forma de pellets de 3 mm de tamaño, una superficie BET de 219 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de poro de 67 Å, según las especificaciones del fabricante.

Para la incorporación del platino, se ha empleado como sal precursora el nitrato de tetraaminplatino (II), Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, de la casa *Alfa Aesar* que presenta un contenido en Pt de 50,4% en peso y una pureza del 99,99%.

En cuanto al Pd, para su incorporación se ha empleado como sal precursora del nitrato de tetraaminpaladio (II), Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>), de la casa *Sigma-Aldrich* que presenta un contenido del 10% en peso de Pd y una pureza del 99,99%.

Se ha empleado el acetato de bario, Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, como sal precursora del componente de almacenamiento empleado para la preparación de los catalizadores NSR. El precursor ha sido suministrado por la casa *Sigma-Aldrich* con una pureza del 99,99% y un contenido en bario del 53,7%. Esta sal es empleada debido a su elevada solubilidad en agua, su fácil descomposición térmica y a que no produce residuos halogenados.

Estos componentes, tras elaborar los catalizadores en forma de polvo y tras una adecuación de su tamaño de partícula son incorporados en una estructura monolítica de cordierita. Los monolitos son suministrados por la casa *Corning Celco* con una densidad de 62 celdas/cm<sup>2</sup>. Los canales poseen una estructura cuadrada con una anchura de 0,18 mm, consiguiendo tener así una superficie frontal abierta del 74%.

Los gases empleados para llevar a cabo las técnicas de caracterización de los catalizadores fueron H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y He de calidad 5.0 y botellas calibradas de 5% O<sub>2</sub>/He y 5% H<sub>2</sub>/Ar suministradas por la empresa Praxair y 10% NO/Ar suministrada por la empresa Air Liquide.

Asimismo, los gases empleados para los ensayos de reacción fueron Ar de 99,999% de pureza, O<sub>2</sub> del 99,999% y NO del 10,02% en Ar, suministrados por Air Liquide, y H<sub>2</sub> del 99,999% suministrado por Praxair.

## 3.2. MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La etapa de preparación es de suma importancia, ya que influye enormemente en las propiedades finales del catalizador, que tienen una relación directa con su comportamiento durante el proceso de reacción. Se ha visto que propiedades tales como la dispersión de las fases activas (Pt-Pd y Ba) resultan trascendentales para el funcionamiento del catalizador durante las fases de almacenamiento y reducción.

Los catalizadores NSR pueden ser sintetizados a partir de diferentes tipos de precursor, teniendo influencia sobre el rendimiento del catalizador (Dawody y cols., 2005). Sin embargo, la importancia no reside únicamente en el tipo de precursor empleado, si no en las condiciones óptimas que proporcionan una elevada dispersión.

En cuanto a la incorporación de las distintas fases del catalizador, existen diferentes métodos: impregnación húmeda, intercambio iónico o deposición-precipitación (Nijhuis y cols., 2001). En este trabajo, los distintos catalizadores se han sintetizado mediante el método de impregnación húmeda.

Otro de los factores a tener en cuenta en la etapa de preparación es el orden en cual se van a llevar a cabo las incorporaciones de las distintas fases. En este trabajo se ha incorporado inicialmente las fases metálicas (Pt y/o Pd) y posteriormente el compuesto de almacenamiento (Ba), ya que este orden proporciona una mejora del comportamiento catalítico (Lindholm y cols., 2009).

### 3.2.1. Catalizadores NSR

#### 3.2.1.1. Acondicionamiento del soporte (alúmina)

La alúmina SA6173 suministrada por la casa *Saint Gobain* fue dispuesta en forma de pellets con un tamaño de 3 mm con un diámetro de poro correspondiente a un sólido mesoporoso. Para su posterior uso es necesario reducir su tamaño de partícula, por lo que se ha llevado a cabo una molienda mecánica sobre un mortero ágata. Una vez molida la alúmina, se ha tamizado para escoger tamaños de partícula comprendidos entre 300 y 500  $\mu\text{m}$ . El motivo de trabajar con estos tamaños es evitar los posibles controles difusionales y grandes pérdidas de carga al pasar el flujo de gas. Por último, una vez tamizada la alúmina, se le ha sometido a un proceso de calcinación en aire a una temperatura de 700  $^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas para conseguir la estabilización térmica de la misma, sin sufrir ninguna penalización de sus propiedades texturales.

#### 3.2.1.2. Incorporación de la fase metálica (Pt y Pd)

La incorporación de la fase metálica es de suma importancia para que el catalizador adquiera las características deseadas, y por consiguiente, un mejor comportamiento en el proceso de almacenamiento y reducción (reacción NSR).

Como se ha comentado previamente, la fase metálica se ha introducido con anterioridad a la fase de almacenamiento. La adsorción electrostática del platino desde disolución requiere una carga neta negativa de la superficie de la alúmina. La presencia de bario altera la carga de la partícula, y por lo tanto, la adsorción de platino se ve desfavorecida, es por esto que se escoge este orden de incorporación (Pereda-Ayo, 2012).



Para el proceso de impregnación, se ha incorporado primeramente el Pt y posteriormente el Pd, siguiendo el siguiente procedimiento:

- En primer lugar, se fija las composiciones del Pt en los distintos catalizadores bimetalicos. Las concentraciones de Pt empleadas para la formulación de los distintos catalizadores han sido desde 1,5%, disminuyéndose progresivamente en un 0,3%.
- Una vez fijada el porcentaje en peso del Pt, se procede a calcular la cantidad de sal precursora ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)$ ) necesaria para obtener dicha composición.
- Tras determinar la cantidad de sal precursora necesaria, se diluye con la mínima cantidad de agua y se procede a pesar la cantidad de alúmina requerida para la síntesis del catalizador.
- Posteriormente, se lleva a cabo el proceso de impregnación explicado más adelante. Para ello, se utiliza un rotavapor modelo B-480 de la casa BÜCHI. La disolución del precursor se ha añadido gota a gota al soporte catalítico a 3 mm Hg y en rotación continua. En esas condiciones se ha dejado evaporar el agua hasta que el platino queda impregnado en la alúmina.
- Finalmente, una vez realizada la impregnación a vacío, se seca la muestra (dispuesta en forma granulada) en la estufa a 115 °C y se calcina a 550 °C en la mufla con una rampa de 1 °C/min para su estabilización térmica. De esta forma se consigue que el Pt se ancle al soporte y se eliminen los restos de sal precursora.

Para la incorporación del Pd se sigue el mismo procedimiento que para el Pt. Se ha incorporado a cada muestra preparada la cantidad de Pd necesaria para que cada catalizador tenga una composición metálica total del 1,5%.

### 3.2.1.3. Incorporación del componente de almacenamiento (Ba)

Para finalizar con la síntesis del catalizador en forma granulada se incorpora el Ba, componente responsable del almacenamiento de los óxidos de nitrógeno durante el periodo de alimentación pobre. Para ello, se ha escogido una concentración del 15% con respecto al peso de la alúmina, ya que se ha determinado que es el valor óptimo para que el catalizador alcance su mejor rendimiento (Piacentini y cols., 2005).

Como precursor se ha empleado el acetato de bario, ya que permite una mejor dispersión y, por lo tanto, un contacto más íntimo entre la fase metálica (Pt y/o Pd) y el Ba siendo fundamental para el eficiente almacenamiento de los  $\text{NO}_x$  (Pereda-Ayo y cols., 2009). Para llevar a cabo el proceso de impregnación del bario, se ha seguido el mismo procedimiento anteriormente expuesto para la incorporación tanto del Pt como del Pd, así como el proceso de calcinación.

### 3.2.1.4. Preparación del monolito

Una vez obtenidos los diferentes catalizadores en forma granulada, es necesario impregnarlos en una estructura monolítica (cordierita), con el objeto de obtener un flujo laminar del gas y minimizar las pérdidas de carga en el convertidor catalítico (Avila y cols., 2005).

Para ello, se crea una suspensión del 15% en peso de catalizador para que, tras una serie de inmersiones, sea posible conseguir la adhesión al soporte monolítico. Se ha escogido un 15%

en peso del catalizador porque a concentraciones mayores la viscosidad de la disolución aumenta exponencialmente, dificultando así la entrada del catalizador en las cavidades del monolito (Pereda-Ayo, 2012).

Además, es necesario llevar a cabo una optimización del tamaño del catalizador en polvo, preparado previamente, para asegurar una buena adherencia al monolito. El tamaño de partícula crítico a partir del cual el rendimiento de adhesión al soporte monolítico decae significativamente es de 5  $\mu\text{m}$ , coincidente con el tamaño de las cavidades de la cordierita (Agrafiotis y Tsetsekou, 2002). Para conseguir este tamaño de partícula se ha empleado una molienda húmeda en un molino de bolas, siguiendo el siguiente procedimiento:

- Se prepara una disolución con 8 g de catalizador y 15 ml de agua miliQ y se procede a la molienda de la misma en el molino de bolas.
- Una vez molida la suspensión, la pasta formada es diluida con agua miliQ (30,3 ml) hasta que la concentración de catalizador sea del 15%.

Tras obtener la suspensión, se realizan las sucesivas inmersiones para incorporar el catalizador al monolito. En este trabajo se han preparado 6 monolitos (Pt-Pd)-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con distintas concentraciones de Pt y Pd, comentadas anteriormente. El procedimiento seguido para realizar las inmersiones es el siguiente:

- Inicialmente, se pesa el monolito sin catalizador para a continuación sumergirlo en la suspensión de catalizador durante 3 minutos. Posteriormente, se extrae de la suspensión y se sopla con aire de forma controlada para eliminar el exceso de suspensión y evitar el taponamiento de los distintos canales del monolito.
- A continuación, se deja secar el monolito en la estufa a 115 °C durante 1 hora favoreciendo el completo secado del mismo. Una vez seco, se procede a pesar el monolito, y se calcula la cantidad de catalizador adherido al monolito por la diferencia de peso con el monolito sin catalizador.

Este procedimiento se repite tantas veces como sea necesario hasta alcanzar un peso de catalizador adherido al monolito de 1 gramo. Una vez conseguido esto, el monolito se calcina a 500 °C durante 4 horas con una rampa de temperatura de 1 °C/min para favorecer la adhesión del catalizador a la cordierita y estabilizar térmicamente el monolito para que pueda así soportar las severas condiciones de operación de las reacciones (Pereda-Ayo, 2012). En la Tabla 2 se muestran los contenidos metálicos nominales para cada uno de los catalizadores monolíticos preparados, así como la cantidad de catalizador que recubre el monolito cerámico.

#### 3.2.1.5. Envejecimiento de los monolitos

Tras obtener los seis catalizadores monolíticos NSR y realizar los correspondientes ensayos de reacción, se les somete a un proceso de envejecimiento térmico acelerado, asimilable a las condiciones de un catalizador usado, con el objeto de evaluar el cambio tanto en sus propiedades texturales como en el rendimiento de almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub>. Para ello, los catalizadores se han envejecido a 750 °C durante 16 horas haciendo pasar a través del catalizador una mezcla gaseosa de composición 5% H<sub>2</sub>O/Ar, y posteriormente enfriada hasta los 100 °C haciéndole pasar Ar, buscado simular la degradación sufrida por los catalizadores NSR tras haber sido utilizados durante 200.000 km. Esta simulación fue realizado con un

catalizador de coche General Motors 2010 Silverado utilizando un motor diésel Duramax de 6,6 l (Schmieg y cols., 2012).

Tabla 2.- Contenido metálico nominal y peso de recubrimiento en los catalizadores monolíticos preparados.

<b>Catalizador</b>	<b>Contenido Pt nominal, %</b>	<b>Contenido Pd nominal, %</b>	<b>Contenido Ba nominal, %</b>	<b>Recubrimiento, g</b>
1,5Pt-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	0	15	1,1680
1,2Pt-0,3Pd-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	0,3	15	1,2341
0,9Pt-0,6Pd-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9	0,6	15	1,2582
0,6Pt-0,9Pd-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	0,9	15	1,2292
0,3Pt-1,2Pd-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	1,2	15	1,1966
1,5Pd-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1,5	15	1,2739

### 3.2.2. Catalizador SCR

Para llevar a cabo las distintas reacciones del proceso combinado NSR-SCR se ha dispuesto de un catalizador SCR ya sintetizado de Cu/CHA con un 4% de cobre en forma de monolito. Asimismo, se le ha sometido al mismo proceso de envejecimiento que el realizado a los catalizadores NSR, para llevar a cabo la reacción NSR-SCR con ambos monolitos envejecidos y así poder comparar los resultados con los obtenidos en fresco.

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

### 3.3.1. Equipo para síntesis de los catalizadores (rotavapor)

Para llevar a cabo la impregnación de la fase metálica (Pt y/o Pd) y el elemento de almacenamiento (Ba) de los distintos catalizadores se ha empleado el rotavapor modelo B-480 de la casa BÜCHI. Este equipo dispone de los siguientes elementos:

- Un motor que permite girar el matraz que contiene la muestra.
- Un conducto de vapor sometido a vacío para extraer el vapor de la mezcla.
- Un sistema de vacío para disminuir la presión en el evaporador.
- Una unidad de calefacción para calentar la muestra y poder controlar la evaporación.
- Un condensador (serpentín refrigerante) por donde circula el agua fría.
- Un balón de colección de condensado para atrapar el disolvente destilado.
- Un mecanismo manual para introducir el matraz de evaporación en el baño de calefacción.

Para llevar a cabo las distintas impregnaciones, se introduce inicialmente en el matraz el soporte granulado (alúmina) sobre el cual se va a realizar la impregnación de los distintos componentes del catalizador y se enciende la unidad de calefacción fijando la temperatura deseada. Seguidamente, se abre el vacío para reducir la presión en el matraz de evaporación junto al sistema de refrigeración. Tras realizar el vacío, se enciende el sistema rotatorio y se

introduce el matraz, que contiene la muestra, en el baño de calefacción al nivel adecuado para conseguir una evaporación lenta. Por último, se añade de forma continua por la parte superior del conducto de evaporación la sal precursora del componente que se quiere impregnar sobre el soporte. El proceso de impregnación finalizará cuando el disolvente se haya evaporado completamente y en el matraz solo quede el material granulado deseado.

### 3.3.2. Técnicas de caracterización de los catalizadores

En esta sección se describen las diferentes técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores, así como los equipos y el procedimiento experimental empleado para ello. A través de estas técnicas se obtiene información relevante sobre las propiedades físico-químicas más importantes de los catalizadores. Las técnicas realizadas son las siguientes:

- Difracción de rayos X (XRD).
- Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).
- Adsorción química de gases (quimisorción).
- Adsorción física de gases (fisisorción).
- Reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>).
- Desorción a temperatura programada con NO (TPD-NO).

#### 3.3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica de caracterización se emplea para conocer y estudiar la estructura interna de los sólidos cristalinos. El fundamento de la misma se basa en las interacciones que sufren los rayos al atravesar la materia, ya que parte se transforma en calor, otra parte es re-irradiada y la restante es dispersada. Es esta última forma de interacción la que es útil para el estudio de la estructura interna de los sólidos cristalinos.

En la materia cristalina, los átomos se encuentran de una forma ordenada y periódica en el espacio formando planos cristalinos. Cada familia de planos cristalinos se encuentra separada entre sí en un valor constante, por lo que cada familia difracta los rayos X con un ángulo de incidencia concreto,  $\theta$ , de acuerdo con la ley de Bragg:

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

donde  $n$  es el múltiplo de la longitud de onda,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  es el espaciamiento entre los planos cristalinos de la misma familia y  $\theta$  es el ángulo de incidencia.

Para realizar el análisis, el método más empleado es el de muestras en polvo, ya que al estar la muestra en forma de finas partículas dispersadas al azar, todas las orientaciones quedan representadas en la superficie, y por tanto expuestas al haz de rayos X. La muestra se somete un movimiento giratorio, variando así el ángulo de incidencia mientras el detector gira un ángulo doble ( $2\theta$ ) durante el barrido. Consecuentemente, se obtiene un espectro llamado difractograma, en el cual se recogen una serie de máximos correspondientes a los rayos X difractados, cuyas intensidades y posiciones  $2\theta$  son específicas de cada fase cristalina.

#### 3.3.2.2. Espectroscopía de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES)

Para determinar el contenido real de cada uno de los componentes de cada catalizador, se ha empleado la técnica de espectroscopia de emisión atómica de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Esta técnica de análisis químico permite la determinación cuantitativa de los elementos presentes en el catalizador, tanto a nivel de traza o ultratrazo, mediante el estudio de la emisión de la radiación emitida por iones libres o en estado excitado.

La técnica ICP-AES se basa en la radiación emitida cuando un átomo o ion excitado por absorción de energía de una fuente caliente se releja a su estado fundamental. Por lo tanto, la longitud de onda de la radiación emitida es específica para cada elemento, lo que permite su identificación. Posteriormente, la cantidad de energía emitida dependerá de la cantidad de átomos presentes del elemento correspondiente, lo que permite determinar la concentración de cada elemento en la muestra. Los átomos de la muestra, tras ser sometido a una serie de procesos consecutivos de disolución, nebulización y ruptura de enlaces, son excitados a partir de la absorción de energía de un plasma. El argón es el gas empleado generalmente para formar el plasma por tratarse de un gas monoatómico que proporciona un espectro de emisión muy simple, por su escasa reactividad y su elevada energía de ionización.

### Procedimiento experimental

El equipo empleado para llevar a cabo los análisis es el modelo ARL FISISONS 3410+, que utiliza Ar para generar el plasma. La preparación de la muestra influye enormemente en los resultados del análisis de un material mediante espectroscopía de emisión atómica. La realización de las determinaciones solo será posible si los elementos a medir se encuentra en disolución o en forma adecuada para ser transportados al plasma, donde se romperían los enlaces quedando los átomos libres. Para ello, las diferentes muestras sólidas se han disgregado en medio ácido con agua regia y con aplicación de calor.

El procedimiento de disgregación ha consistido en añadir el ácido, concretamente 6 ml de HCl al 37% y 2 ml de HNO<sub>3</sub> al 65% (buscando una relación 1:3), a la cantidad de muestra necesaria (0,05 g) en un tubo de teflón, para obtener una concentración que aproximadamente esté en el centro del intervalo lineal de absorbancia y concentración para cada metal. Posteriormente, se colocan los tubos en el carrusel del microondas MARS 5 Versión 194A07 y se calientan hasta los 120 °C. Una vez realizada la disgregación de las muestras sólidas, se procede a cuantificar el contenido metálico real de cada una de las muestras. Los análisis se han realizado en los laboratorios del Servicio Central de Análisis de la Facultad de Ciencia y Tecnología (SGIKER).

#### 3.3.2.3. Adsorción química de gases (quimisorción)

Normalmente, los catalizadores suelen ir soportados sobre óxidos para mejorar la dispersión y estabilidad de la fase activa, al igual que ocurre en el presente Trabajo de Fin de Grado. En este contexto, debido a la calcinación a elevadas temperaturas durante el procedimiento de activación del catalizador, parte del metal activo puede convertirse en inaccesible o inactivo debido a la migración en el bulk del soporte. Por lo tanto, es de gran importancia conocer la relación existente entre en el número de átomos metálicos superficiales ( $N_S$ ) y el número de átomos metálicos totales ( $N_{Tot}$ ), ya que los primeros son los que realmente intervienen en la reacción. Esta relación se conoce a través del parámetro denominado dispersión, D (Splindler, 1974).

Para el conocimiento de la dispersión, la adsorción química de gases (conocida comúnmente como quimisorción) es la técnica más empleada. Las características fundamentales de este

procedimiento son la alta interacción energética entre el gas y el metal, la elevada especificidad de la quimisorción y la compleja reversibilidad del proceso (Lemaitre, 1984). Esta técnica consiste en ir introduciendo progresivamente un gas sobre el catalizador e ir estudiando su quimisorción. La quimisorción consiste en una adsorción selectiva del gas, formándose enlaces químicos entre el gas y la fase metálica. Este proceso se da hasta que se forma una monocapa alrededor del metal. Sin embargo, en condiciones de análisis volumétricas se produce también una adsorción no selectiva debido al fenómeno de la fisisorción, con lo que la isoterma obtenida será una contribución conjunta de la quimisorción y la fisisorción. Para obtener exclusivamente la cantidad quimisorbida, es necesario retirar lo fisisorbido mediante una evacuación a vacío, quedándose así únicamente la isoterma asociada a la quimisorción.

Para la determinación de la dispersión metálica de los catalizadores, primero se determina el número de átomos superficiales accesibles del catalizador ( $N_s$ ):

$$N_s = \frac{V_m N_A \chi}{V_{mol}} \quad (3.2)$$

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

Y por último, a partir del número total de átomos metálicos, se puede conocer la dispersión metálica a través de la siguiente expresión:

$$D = \frac{N_s}{G N_A / M_m} = \frac{N_s}{N_{tot}} \quad (3.3)$$

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

La quimisorción con  $\text{H}_2$  suele ser la opción comúnmente empleada debido a que la adsorción física que tiene tanto en el metal como en el soporte es relativamente baja.

### Procedimiento experimental

Para la determinación de la dispersión de los metales soportados (Pt y/o Pd) de cada uno de los catalizadores preparados se ha empleado la técnica de quimisorción estática de hidrógeno. El equipo empleado para realizar el análisis es el modelo ASAP 2020C de la casa Micromeritics, el cual posee un Chemisorption Controller que permite proporcionar las condiciones necesarias para el pretratamiento y la posterior quimisorción.

Inicialmente, las muestras a analizar (0,65 g) se someten a una etapa de pretratamiento, la cual consiste en una desgasificación a vacío a  $300^\circ\text{C}$  con el objetivo de desprender las moléculas indeseadas adsorbidas en las mismas. Posteriormente, se someten a una reducción con un flujo de 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  a  $350^\circ\text{C}$  con una rampa de subida de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Finalmente, se realiza una evacuación a vacío para eliminar el  $\text{H}_2$  adsorbido de forma física.

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 H<sub>2</sub> quimisorbido o absorbido irreversiblemente.

### 3.3.2.4. Adsorción física de gases

La adsorción física de gases, o más comúnmente conocida como fisisorción, es uno de los métodos de caracterización más empleados para determinar las propiedades texturales (superficie específica y tipo y tamaño de poro) del catalizador. La fisisorción consiste en la acumulación de moléculas o adsorbato en la superficie de un sólido debido a la atracción que la misma ejerce sobre él. Esta atracción se traduce en la formación de enlaces de Van der Waals. La adsorción física del adsorbato produce la formación de una monocapa sobre la superficie del catalizador que dependerá exclusivamente del tamaño de la molécula del adsorbato. El adsorbato comúnmente utilizado es el nitrógeno, con el que se opera a su temperatura normal de ebullición (-196 °C), teniendo así la molécula un área transversal de 0,162 nm<sup>2</sup>.

La representación a temperatura constante de la cantidad total adsorbida una vez alcanzado el equilibrio, frente a la presión parcial del gas a adsorber es conocida como isoterma de adsorción. Su tratamiento matemático permite conocer el volumen de gas necesario para cubrir la superficie del sólido en forma de monocapa, permitiendo así conocer la superficie accesible del sólido. Según el tipo de sólido poroso, las isotermas de adsorción se pueden clasificar en los siguientes seis tipos, mostrados en la Tabla 3 y graficados en la Figura 5.

Tabla 3.- Tipos de isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>.

Tipo	Características
Tipo 1	Dadas por sólidos microporosos que disponen de una superficie externa relativamente pequeña (zeolitas).
Tipo 2	Asociada a sólidos macroporosos o no porosos con tamaño de poro superior a 50 nm (negros de humo).
Tipo 3	No muy común, se da cuando la interacción adsorbato/adsorbente es baja.
Tipo 4	Correspondiente a sólidos mesoporosos con tamaños de poro entre 2 y 50 nm (alúmina).
Tipo 5	Al igual que la de tipo 3, esta isoterma no es muy común y se da cuando la interacción adsorbato/adsorbente es débil
Tipo 6	Ocurre en sólidos con superficie uniforme y no porosa.

El ajuste de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET, es uno de los métodos más empleados para determinar el área superficial del catalizador. Esta ecuación en su forma linealizada y simplificada viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.4)$$

donde  $V_{\text{ads}}$  es el volumen de gas adsorbido por unidad de masa en equilibrio (cm<sup>3</sup>/g),  $V_m$  es el volumen de gas adsorbido en la monocapa (cm<sup>3</sup>/g),  $P$  es la presión (kPa),  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato (kPa) y  $C$  es un parámetro dependiente de las entalpias de adsorción y desorción.

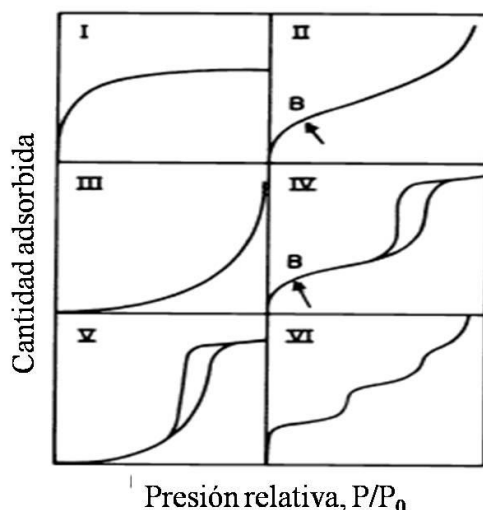


Figura 5.- Tipos de isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>

Aplicando esta ecuación para la zona de la isoterma comprendida entre presiones relativas de 0,05 a 0,2 se pueden obtener los valores de los parámetros  $V_m$  y  $C$  mediante la pendiente y la ordenada en el origen de la misma. Una vez obtenidos estos valores, se puede obtener la superficie específica del catalizador ( $S_{\text{BET}}$ , m<sup>2</sup>/g) a través de la siguiente expresión:

$$S_{\text{BET}} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{\text{mol}}} A_m \quad (3.5)$$

donde  $S_{\text{BET}}$  es la superficie específica (m<sup>2</sup>/g),  $V_m$  es el volumen de gas adsorbido en la monocapa (cm<sup>3</sup>/g),  $V_{\text{mol}}$  es el volumen molar del adsorbato (cm<sup>3</sup>/mol),  $A_m$  es el área de la sección transversal del adsorbato (nm<sup>2</sup>),  $N_A$  es el número de Avogadro (átomos mol<sup>-1</sup>) y  $m$  es la masa de la muestra analizada (g).

En un sólido poroso es posible que las ramas de adsorción y desorción no sean coincidentes, dando lugar al fenómeno conocido como histéresis. Esto es debido a que los procesos de condensación capilar que ocurren en el interior de los poros de sólidos mesoporosos dificultan la desorción del gas adsorbido en los poros de menor tamaño. La forma que presenta la histéresis permite determinar la forma que presentan los poros del sólido en estudio. Según la IUPAC, existen cuatro formas diferentes de poro en función de si su forma es cilíndrica (H1), cuello de botella (H2), de hendidura (H3) o de hendidura estrecha (H4), las cuales se muestran en la Figura 6 (Sing y cols., 1985).

En lo que a la determinación del volumen de poro,  $V_p$ , y a la distribución de tamaño de poro se refiere, para sólidos mesoporosos el método más comúnmente empleado es el propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (método BJH). Este método está basado en la ecuación de Kelvin para la condensación capilar que se aplica en el análisis de la rama de desorción de la isoterma:

$$r_p = 10^3 \frac{2\psi \cos \nu}{RT \ln \frac{P}{P_0}} + e \quad (3.6)$$



donde,  $r_p$  es el radio de poro ( $\text{\AA}$ ),  $\psi$  es la tensión superficial del adsorbato (N/m),  $v$  ángulo de contacto entre la fase condensada y las paredes del sólido,  $T$  la temperatura (K),  $R$  la constante de los gases ideales (J/mol K) y  $e$  el espesor de la capa adsorbida ( $\text{\AA}$ ).

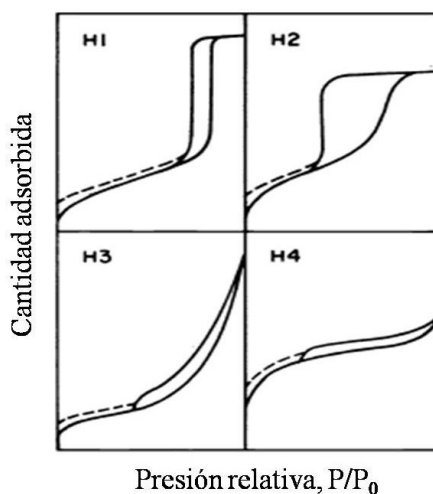


Figura 6.- Tipos de histéresis de acuerdo con la IUPAC.

### Procedimiento experimental

Para determinar las propiedades texturales (superficie específica y tamaño de poro) de cada uno de los catalizadores preparados se ha empleado el equipo Tristar II de la casa Micromeritics. El equipo trabaja en condiciones óptimas cuando el intervalo de área superficial de la muestra analizada se encuentra comprendida entre 20 y 50  $\text{m}^2$ , por lo que la masa de muestra adecuada a analizar se debe estimar teniendo en cuenta los datos de superficie específica. Por lo tanto, como la alúmina tiene unos 200  $\text{m}^2/\text{g}$  y teniendo en cuenta que no toda la muestra analizada está compuesta por alúmina y que parte de dicha superficie específica se pierde durante la preparación del catalizador, la masa de las muestras a analizar será de 0,3 g.

Previo al análisis, a las muestras se les lleva a cabo un proceso de desgasificación a vacío y a 350 °C durante 4 horas con el objeto de que la humedad, aire o posibles condensados que pueden estar adheridos al catalizador no interfieran en las medidas.

Posteriormente, tras la desgasificación, se procede automáticamente a la toma de datos que conforman la isoterma. Para ello, se van añadiendo sucesivamente volúmenes conocidos de  $\text{N}_2$  y se van registrando los valores de presión de equilibrio, desde la presión más baja ( $<1$  Pa) hasta la saturación del  $\text{N}_2$  ( $\approx 101,3$  kPa). Para el cálculo de la  $S_{\text{BET}}$ , se escogen 8 puntos de toda la rama en el intervalo de presiones relativas de  $\text{N}_2$  entre 0,06 y 0,2. Finalmente, se obtiene la rama de desorción, eliminando volúmenes conocidos de  $\text{N}_2$  hasta que se produzca el cierre de las histéresis.

### 3.3.2.3. Reducción a temperatura programada (TPR- $\text{H}_2$ )

La reducción a temperatura programada es un método muy útil para analizar las propiedades redox del catalizador. Este análisis de reducibilidad aporta información acerca del número y naturaleza de las especies reducibles en el catalizador, así como de posibles interacciones entre ellas, tanto de forma cualitativa como cuantitativa. Además, para catalizadores que se

encuentran soportados, aporta información acerca de la interacción entre el metal y el material de soporte (Tiernan, 1996).

El TPR consiste en hacer pasar una corriente gaseosa y constante de un agente reductor, que típicamente suele ser  $H_2$  generalmente diluido con un gas inerte, a través de un reactor tubular (reactor de cuarzo), en el que se encuentra la muestra en forma de lecho fijo. Todo esto se da mientras la temperatura aumenta linealmente. Consecuentemente, se evalúa el consumo de agente reductor y se obtienen una serie de picos de reducción a determinadas temperaturas correspondientes a la reducción de las diferentes especies presentes en el catalizador.

### Procedimiento experimental

El equipo empleado para determinar la reducibilidad de las diferentes especies del catalizador ha sido el Autochem II de la casa Micromeritics, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD). Este equipo utiliza el  $H_2$  como agente reductor además de otra serie de gases para llevar a cabo el pretratamiento y limpieza de las diferentes muestras. Una vez colocada la masa de muestra (0,2 g concretamente), el procedimiento empleado para medir la reducibilidad de las especies es el siguiente:

- Inicialmente, se procede a la limpieza del catalizador, con el objetivo de eliminar las posibles impurezas existentes en la muestra. Para ello, se hace pasar una corriente de 5%  $O_2/He$  de  $50\text{ cm}^3/\text{min}$ , mientras se introduce una rampa de aumento de temperatura de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  desde  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  y se mantiene durante 45 minutos.
- Seguidamente, se enfría hasta los  $30\text{ }^\circ\text{C}$  con una corriente de  $He$  y se deja hasta que el sistema se estabilice.
- Posteriormente, se coloca la trampa de agua, con el objetivo de que el  $H_2O$  formado no interfiera en las medidas. Para ello, se prepara una mezcla de  $N_2$  líquido y alcohol isopropílico, hasta que quede en forma de “hielo roto”.
- Por último, se introduce la corriente de 5%  $H_2/Ar$  con una rampa de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar una temperatura de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 3.3.2.6. Desorción a temperatura programada con NO (TPD-NO)

La basicidad es una de las propiedades catalíticas más importantes en los catalizadores NSR, ya que tiene una enorme influencia sobre de la capacidad de almacenamiento de  $NO_x$  del catalizador durante el periodo pobre. Para llevar a cabo el estudio de la basicidad de los diferentes catalizadores una de las técnicas más empleadas es la desorción a temperatura programada.

La desorción a temperatura programada se basa en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. Con el flujo de gas portador adecuado, la respuesta del detector colocado a la salida del reactor será proporcional a la velocidad de desorción del adsorbato, siempre que la difusión y la readsorción de los gases no sea limitante. Al tratarse de una quimisorción, el adsorbato empleado debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie.

En la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interactúa con el

adsorbato con diferente fuerza. Por tanto, la desorción de los diferentes centros se producirá a diferente temperatura, por lo que la temperatura a la que se desorbe depende de la fuerza básica de estos centros de almacenamiento. Es decir, cuanto mayor sea la temperatura de desorción mayor será la fuerza del enlace establecido, y por lo tanto, mayor será la estabilidad de los nitritos almacenados en el catalizador NSR.

### Procedimiento experimental

El equipo empleado para determinar la basicidad de los diferentes catalizadores ha sido el Autochem II de la casa Micromeritics, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD). En este caso, se ha empleado el NO para determinar la capacidad de almacenamiento, además de otra serie de gases para llevar a cabo el pretratamiento y limpieza de las diferentes muestras. Una vez colocada la masa de muestra (0,1 g concretamente), el procedimiento empleado para medir la capacidad de almacenamiento es el siguiente:

- Inicialmente, se procede a la limpieza del catalizador, con el objetivo de eliminar las posibles impurezas existentes en la muestra. Para ello, se hace pasar una corriente de 5% O<sub>2</sub>/He de 50 cm<sup>3</sup>/min, mientras se introduce una rampa de aumento de temperatura de 10 °C/min desde 25 °C a 500 °C y se mantiene durante 60 minutos.
- Seguidamente, se enfría hasta los 150 °C con una corriente de Ar y se deja hasta que el sistema se estabilice.
- Posteriormente, se produce el cambio de gas, y se introduce un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min de 10% NO/Ar a 150 °C, con el objetivo de que se produzca la adsorción del NO sobre la superficie de la catalizador.
- Por último, se introduce una corriente de Ar con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 900 °C, para llevar a cabo la desorción del NO previamente adsorbido.

### **3.3.3. Sistema de reacción**

El estudio del comportamiento de los catalizadores evaluados requiere la elección de un equipo adecuado que permita llevar a cabo las reacciones y seguir su evolución. Para ello, se ha utilizado la bancada de reacción, ilustrada en la Figura 7, presente en los laboratorios de TQSA, el cual dispone de los siguientes sistemas:

- Sistema de alimentación
- Sistema de reacción
- Sistema de análisis

#### 3.3.3.1. Sistema de alimentación

El sistema está diseñado con el objetivo de simular los gases de escape generados en los automóviles diésel que entran a los convertidores catalíticos, tanto para condiciones cíclicas típicas de los procesos NSR y NSR-SCR combinados como para condiciones continuas típicas del proceso SCR.

El sistema de alimentación consta de 11 líneas por las cuales se pueden introducir los siguientes gases: Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Además, el sistema consta de los siguientes elementos:

- Filtro: para evitar la entrada de partículas o impurezas al sistema de reacción y análisis.
- Electroválvulas de dos vías: para permitir el paso del gas al sistema de reacción.
- Controladores de flujo másico: para controlar el caudal másico de los gases que se alimentan al reactor.
- Electroválvulas de tres vías: para dirigir el flujo de gas a reacción o a venteo, según el ciclo de operación (pobre o rico).
- Válvula anti-retorno: para asegurar que los gases avanza por la línea y no se quedan estancados en la misma

Para los distintos ensayos de reacción, se emplearán dos condiciones diferentes de alimentación según el ciclo en el que se esté operando, es decir, si está en condiciones pobres o ricas. Durante la fase pobre (periodo de oxidación y almacenamiento) se alimenta Ar como carrier (2600 ml/min), 950 ppm NO y 6% O<sub>2</sub>. Posteriormente, al tornar a condiciones ricas (periodo de reducción), el O<sub>2</sub> es sustituido por el H<sub>2</sub> (en concentraciones alternadas de 1,1 y 4%).

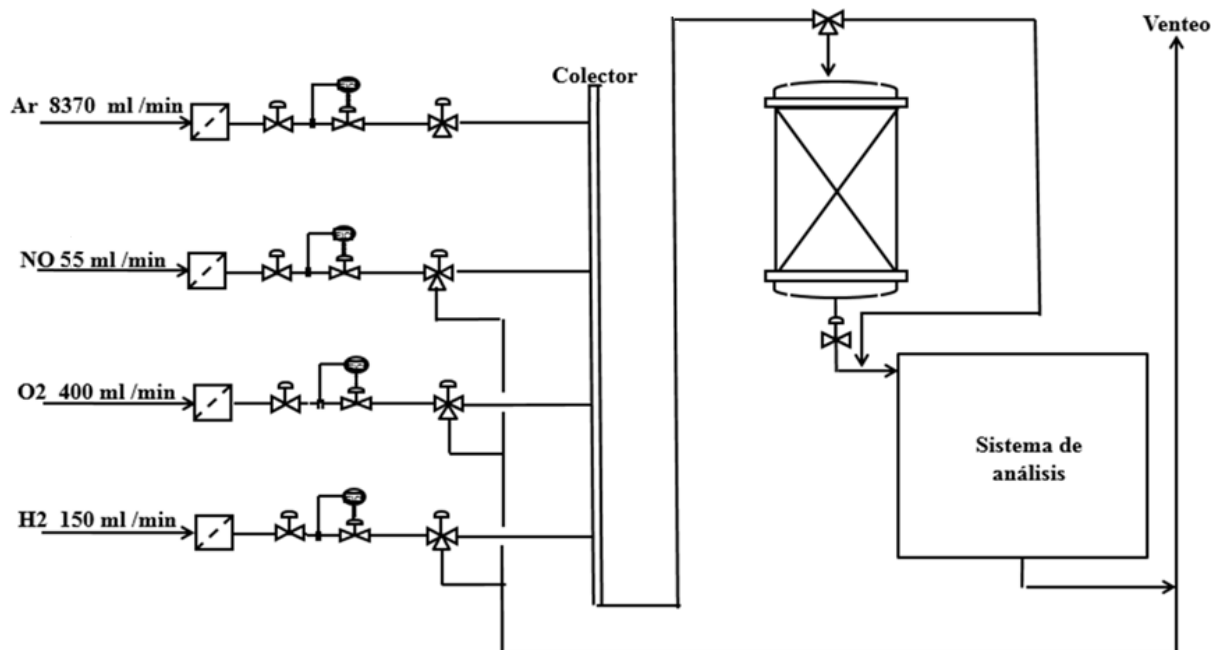


Figura 7.- Diagrama de flujo del sistema de reacción

### 3.3.3.2. Sistema de reacción

Para llevar a cabo los distintos ensayos se ha trabajado con un reactor a escala laboratorio que permite trabajar en las condiciones de temperatura y presión deseadas para llevar a cabo las distintas reacciones, y que consigue que la alimentación llegue de forma estable y homogénea hasta el monolito. Además, dadas sus características mecánicas y operativas se consiguen

evitar gradientes de temperatura y evitar los controles difusionales de transferencia de materia.

El sistema de reacción consiste en un reactor tubular de acero inoxidable con circulación de gases en sentido descendente, y cuyos elementos principales son los siguientes:

- Un horno de geometría cilíndrica ( $D_{ext}=35$  cm,  $D_{int}=9$  cm,  $L=43$ cm), el cual posee tres resistencias colocadas a 7,5, 12,5 y 26 cm de la base y recubiertas por un material aislante de 13 cm de espesor, encargadas de establecer la temperatura de reacción deseada mediante el sistema de control SCADA.
- Un tubo externo ( $D_{ext}=35$  mm,  $L=54$  cm) en el cual se introducirá el tubo de reacción.
- Un tubo de reacción ( $D_{ext}=27$  mm,  $D_{int}=21$  mm,  $L=130$  mm) en cuyo interior se coloca el monolito. Este tubo de acero inoxidable se fija por la parte inferior con una serie de juntas y bridas, consiguiendo así que la cámara de reacción quede herméticamente cerrada.
- Tres termopares, para poder conocer en todo momento la temperatura de las tres zonas del horno (zona superior, zona intermedia y zona inferior). Se trata de termopares de tipo K y el control de la temperatura de las distintas zonas se realiza con el software de control.
- Un termopar, que permite conocer la temperatura a la que se encuentra el monolito a cada instante de tiempo, midiendo la temperatura tanto a la entrada como a la salida del reactor, permitiendo así determinar la temperatura real de reacción.

### 3.3.3.3. Sistema de análisis

Se trata de un sistema de análisis FTIR-QMS que se ha montado en un armario modelo *TEMPETED* de la casa *RETEX*. Este sistema tiene como objetivo principal permitir el seguimiento del transcurso de las reacciones de forma eficaz, repetitiva y lo más rápidamente posible.

El sistema de análisis consta de un sistema de muestra del analizador FTIR, el propio analizador y un espectro de masas situado a continuación del FTIR. Además, el FTIR dispone de una célula de  $ZrO_2$  para el análisis de oxígeno, sirviendo esta señal para la equiparación de los tiempos entre los analizadores FTIR y QMS.

## 3.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN Y PARÁMETROS PARA LA EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES

Las reacciones NSR y NSR-SCR se han llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable por el cual circulan los gases en sentido descendente, tal y como se comentó en el apartado anterior. Los ensayos para cada catalizador se han llevado a cabo a temperaturas de reacción comprendidas entre 140 y 380 °C y tomando datos cada 40 °C. Para cada temperatura se ha dejado evolucionar al sistema hasta que este alcance el estado estacionario, es decir, cuando se da la repetición de un mínimo de tres ciclos consecutivos e iguales de almacenamiento y reducción. Asimismo, para cada temperatura, se han realizado las reacciones con dos concentraciones diferentes de  $H_2$  (1,1% y 4%), con el objetivo de estudiar el efecto que posee la concentración de reductor en el rendimiento del sistema.

Para evaluar el comportamiento NSR de los diferentes catalizadores, se han determinado una serie de parámetros a partir de las curvas de concentración de los  $\text{NO}_x$  medidas a la salida del reactor. Tales parámetros son la capacidad de almacenamiento ( $\mu_{\text{alm}}$ ), conversión global de  $\text{NO}_x$ , rendimiento total del ciclo ( $X_T$ ), y las selectividades de los diferentes productos de la fase de reducción ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ).

La cantidad total de  $\text{NO}_x$  almacenada ( $\text{NO}_x^{\text{alm}}$ ) durante el ciclo pobre se define como:

$$\text{NO}_x^{\text{alm}} (\mu \text{ mol NO}) = (\text{NO}_x^{\text{ent}})_p - (\text{NO}_x^{\text{sal}})_p \quad (3.7)$$

donde  $(\text{NO}_x^{\text{ent}})_p$  es la cantidad de  $\text{NO}_x$  alimentada (correspondiente a la cantidad de NO, ya que el  $\text{NO}_2$  no se alimenta) y  $(\text{NO}_x^{\text{sal}})_p$  es la cantidad de  $\text{NO}_x$  a la salida del reactor (NO y  $\text{NO}_2$ , ya que el  $\text{NO}_2$  se forma en la reacción de oxidación), ambas durante la fase pobre.

Tanto la cantidad de  $\text{NO}_x$  a la entrada como a la salida se calculan a través de la integración de sus expresiones con el tiempo:

$$(\text{NO}_x^{\text{ent}})_p = F_{\text{NO}_x}^{\text{ent}} \cdot t_p \quad (3.8)$$

$$(\text{NO}_x^{\text{sal}})_p = \int_0^{t_p} F_{\text{NO}_x}^{\text{sal}}(t) \cdot dt \quad (3.9)$$

donde  $F_{\text{NO}_x}^{\text{ent}}$  es el flujo molar de  $\text{NO}_x$  (correspondiente al flujo molar de NO),  $t_p$  es la duración de la fase pobre (en este caso 120 segundos) y  $F_{\text{NO}_x}^{\text{sal}}(t)$  es la función del flujo molar de  $\text{NO}_x$  a la salida en función del tiempo.

Por lo tanto, la capacidad de almacenamiento se puede definir de la siguiente forma:

$$\mu_{\text{alm}} = \frac{\text{NO}_x^{\text{alm}}}{\text{NO}_x^{\text{ent}}} \cdot 100 \quad (3.10)$$

Asimismo, la selectividad de cada producto se define como la cantidad total de cada uno de ellos detectada a la salida del reactor con respecto a la cantidad total de productos nitrogenados formados en la fase rica:

$$S_{\text{NH}_3} = \frac{\text{NH}_3^{\text{sal}}}{\text{NH}_3^{\text{sal}} + 2\text{N}_2^{\text{sal}} + 2\text{N}_2\text{O}^{\text{sal}}} \cdot 100 \quad (3.11)$$

$$S_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{2\text{N}_2\text{O}^{\text{sal}}}{\text{NH}_3^{\text{sal}} + 2\text{N}_2^{\text{sal}} + 2\text{N}_2\text{O}^{\text{sal}}} \cdot 100 \quad (3.12)$$

La técnica FTIR no es capaz de analizar el  $\text{N}_2$ , por lo que su cantidad a la salida del reactor se calculará a partir de un balance molar de nitrógeno durante la fase rica:

$$\text{NO}_x^{\text{alm}} + (\text{NO}_x^{\text{ent}})_R = \text{NH}_3^{\text{sal}} + 2\text{N}_2^{\text{sal}} + 2\text{N}_2\text{O}^{\text{sal}} + (\text{NO}_x^{\text{sal}})_R \quad (3.13)$$

Y por lo tanto, la selectividad del nitrógeno será:

$$S_{N_2} = \frac{2 N_2^{\text{sal}}}{NH_3^{\text{sal}} + 2 N_2^{\text{sal}} + 2 N_2 O^{\text{sal}}} \cdot 100 \quad (3.14)$$

Además, con el objetivo de dar una visión general de la eficiencia del ciclo, se define un parámetro que tiene en cuenta la capacidad de almacenamiento, la conversión de reducción y la selectividad de la reacción. Este parámetro ( $X_T$ ) viene dado por la relación de la cantidad total de  $NO_x$  eliminado durante el ciclo con respecto a la cantidad total de  $NO_x$  alimentado durante el ciclo completo:

$$X_T = \frac{(NO_x^{\text{ent}})_P + (NO_x^{\text{ent}})_R - ((NO_x^{\text{sal}})_P + (NO_x^{\text{sal}})_R)}{(NO_x^{\text{ent}})_P + (NO_x^{\text{ent}})_R} \cdot 100 \quad (3.15)$$

Asimismo, se definen las producciones de cada uno de los productos de la reacción NSR, que tiene en cuenta tanto la conversión global de  $NO_x$  como las selectividades de cada uno de los productos. Este parámetro se define como la relación entre la cantidad de cada uno de los productos a la salida del reactor con respecto a la cantidad de  $NO_x$  alimentada durante el ciclo completo:

$$P_{NH_3} = X_T \cdot S_{NH_3} \cdot 100 = \frac{NH_3^{\text{sal}}}{(NO_x^{\text{ent}})_P + (NO_x^{\text{ent}})_R} \cdot 100 \quad (3.16)$$

$$P_{N_2O} = X_T \cdot S_{N_2O} \cdot 100 = \frac{2 N_2 O^{\text{sal}}}{(NO_x^{\text{ent}})_P + (NO_x^{\text{ent}})_R} \cdot 100 \quad (3.17)$$

$$P_{N_2} = X_T \cdot S_{N_2} \cdot 100 = \frac{2 N_2^{\text{sal}}}{(NO_x^{\text{ent}})_P + (NO_x^{\text{ent}})_R} \cdot 100 \quad (3.18)$$

Por último, para evaluar comportamiento de la tecnología NSR-SCR combinada es necesario definir nuevos parámetros. Para el sistema NSR se utiliza la capacidad de almacenamiento como medida de la eliminación de  $NO_x$  durante el periodo pobre. Sin embargo, en el sistema combinado existe una ruta adicional por la cual los  $NO_x$  pueden ser eliminados, además del almacenamiento en el catalizador NSR. Esta ruta se refiere a la reacción de los  $NO_x$ , que no han sido atrapados por el catalizador NSR, y el  $NH_3$  adsorbido en el catalizador SCR situado aguas abajo. Por lo tanto, se va a definir el rendimiento de eliminación de  $NO_x$  como parámetro para cuantificar la eliminación tanto por el almacenamiento en el NSR como por la reacción con el catalizador SCR:

$$(\eta_{NO_x})_{NSR-SCR} = \frac{F_{NO}^{\text{ent}}(t_P + t_R) - \int_0^{(t_P + t_R)} F_{NO_x}^{\text{sal}}(t) dt}{F_{NO}^{\text{ent}}(t_P + t_R)} \cdot 100 \quad (3.19)$$

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se detallan los diferentes resultados obtenidos durante el presente Trabajo de Fin de Grado, divididos en dos apartados. En primer lugar se exponen los resultados de la caracterización de los diferentes catalizadores obtenidos tras realizar las técnicas anteriormente explicadas. En segundo lugar se exponen los resultados obtenidos durante los diferentes ensayos de reacción, que a su vez también se desglosan en dos grandes bloques:

- 1) Resultados de los catalizadores preparados en el sistema NSR.
- 2) Resultados de los catalizadores preparados en el sistema doble NSR-SCR.

### 4.1. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se detallan los resultados obtenidos tras la caracterización de los diferentes catalizadores, tanto frescos como envejecidos tras ser sometidos al tratamiento hidrotérmico explicado en la Sección 3.2.1.5. La caracterización del catalizador tiene como objetivo determinar las propiedades físico-químicas más significativas del mismo, que son de suma importancia para su posterior actividad catalítica.

#### 4.1.1. Estructura cristalina

Mediante la difracción de rayos X (XRD) se pretende identificar de forma cualitativa las fases cristalinas presentes en los diferentes catalizadores sintetizados, así como posibles impurezas o segregaciones. La Figura 8 muestra los diferentes difractogramas obtenidos para cada una de las muestras frescas de los 6 catalizadores preparados.

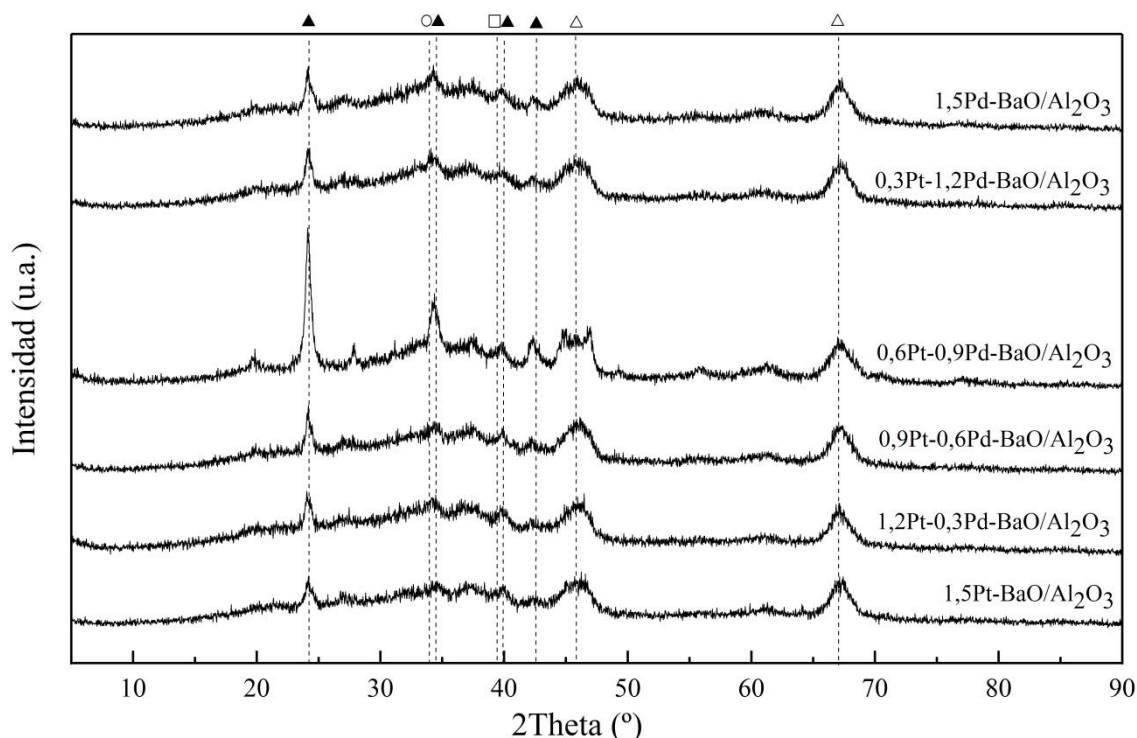


Figura 8.- Difractogramas de los 6 catalizadores preparados en su estado fresco. Fases presentes:  $\Delta$   $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\blacktriangle$   $\text{BaCO}_3$ ,  $\square$   $\text{PtO}_2$ ,  $\circ$   $\text{PdO}$ .



Se puede observar como en cada uno de los difractogramas se da la presencia de los picos de difracción característicos de la alúmina (reflejados con un triángulo vacío),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  cristalizada en un sistema cúbico, en las posiciones  $45,8^\circ$  y  $66,9^\circ$ . La baja intensidad de los picos junto con la anchura de los mismos refleja una fase poco cristalina o amorfa.

Asimismo, la incorporación del bario da lugar a un gran número de picos de difracción debido principalmente a la presencia del carbonato de bario ( $\text{BaCO}_3$ ), whiterita cristalizada en un sistema ortorrómbico (representados con triángulos negros), pudiéndose observar sus picos a  $24,3^\circ$ ,  $34,1^\circ$ ,  $39,5^\circ$  y  $42^\circ$ . La presencia de esta fase es debida a que durante el proceso de calcinación, llevado a cabo para la estabilización térmica de los catalizadores, la descomposición del acetato de bario se da de manera mayoritaria en forma de carbonato de bario, no pudiéndose descartar la presencia de barita (óxido de bario,  $\text{BaO}$ ).

Por otro lado, el pico de difracción más intenso del platino se encuentra situado a  $39,9^\circ$ , quedando solapado por uno de los picos del carbonato de bario. Sin embargo, en los difractogramas se puede observar como a medida que crece la concentración de Pt, la intensidad de dicho pico también aumenta. Esto es debido a la contribución del óxido de platino ( $\text{PtO}_2$ ) cristalizado en un sistema hexagonal (simbolizado con un cuadrado vacío).

Asimismo, el pico de difracción más intenso de paladio se da a  $33,8^\circ$ , viéndose solapado por uno de los picos del carbonato de bario. Aun así, al igual que ocurría con el Pt, a medida que se analizan los difractogramas de las muestras con mayor contenido en Pd (especialmente para aquella de 1,5%), puede verse como la magnitud del pico situado a  $33,8^\circ$  aumenta, fruto de la contribución del óxido de paladio ( $\text{PdO}$ ), paladinita cristalizada en forma tetragonal (representado con un círculo vacío).

La Figura 9 muestra los diferentes difractogramas obtenidos para cada una de las muestras envejecidas de los 6 catalizadores preparados.

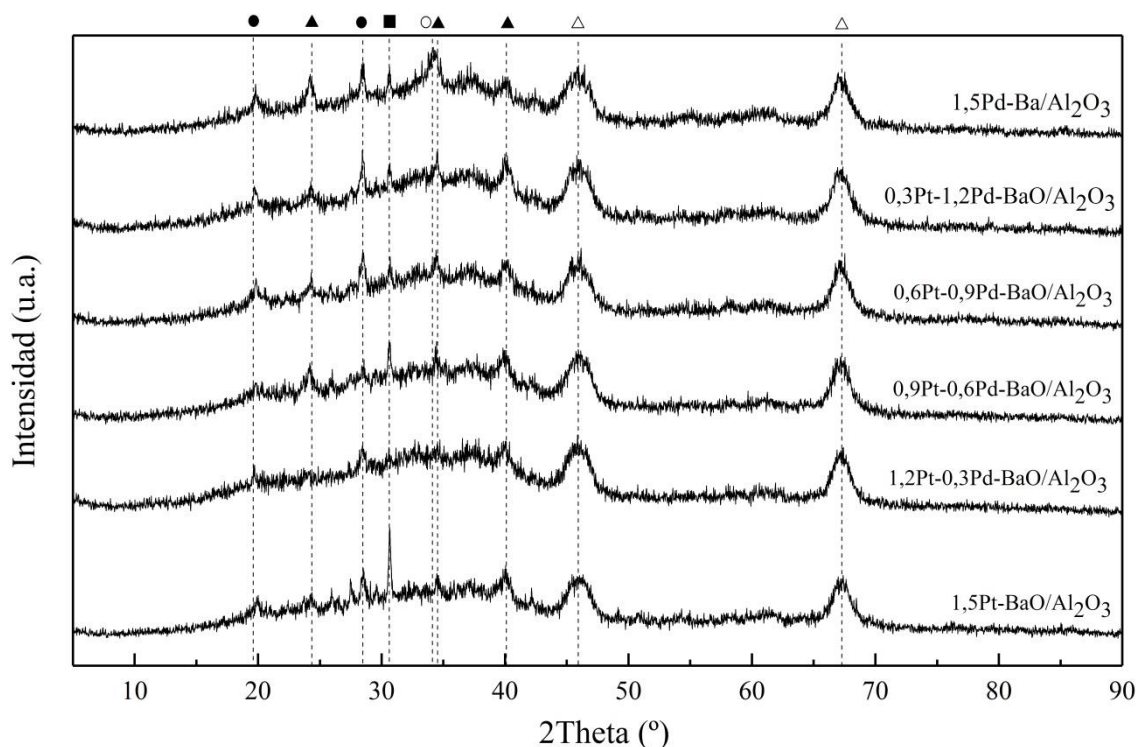


Figura 9.- Difractogramas de los 6 catalizadores preparados en su estado envejecido. Fases presentes:  $\Delta$   $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\blacktriangle$   $\text{BaCO}_3$ ,  $\bullet$   $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\circ$   $\text{PdO}$ ,  $\blacksquare$  bustamita.

Analizando la Figura 9, en comparación con la figura anterior, se puede apreciar un aumento del fondo de los difractogramas indicativo de la pérdida de cristalinidad de las muestras tras el tratamiento hidrotérmico. Asimismo, se pueden apreciar los picos de difracción característicos de la alúmina y del carbonato de bario comentados anteriormente para las muestras frescas. Sin embargo, se produce una disminución en la intensidad de sus picos y la desaparición de algunos de ellos, como sucede con el pico a  $42^\circ$  del  $\text{BaCO}_3$ . Esta situación es debida a la formación de la fase inactiva  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  (representados con círculos negros), cuyos picos de difracción característicos se pueden apreciar a  $19,6^\circ$  y  $28,3^\circ$  en cada uno de los difractogramas de las muestras envejecidas. Esta fase se forma como consecuencia de la interacción entre el bario y la alúmina en las condiciones de operación a las que son sometidas durante el proceso de envejecimiento (Jang y cols., 2001). Por lo tanto, la presencia de esta fase afecta al rendimiento del catalizador, más concretamente a la fase de almacenamiento, ya que disminuye el número de centros de Ba disponibles para llevar a cabo el almacenamiento de los  $\text{NO}_x$  (Fekete y cols., 1997).

Por otro lado, dado que tras el proceso de envejecimiento uno de los efectos esperados es la sinterización de la fase metálica, cabría esperar la presencia tanto de Pt como de Pd en su forma elemental. Sin embargo, en los difractogramas no son claramente distinguibles, pudiendo ser debido a la buena dispersión de la fase metálica o a la baja concentración metálica empleada para la síntesis de los catalizadores. Asimismo, se produce la desaparición del pico de difracción característico del óxido de platino ( $\text{PtO}_2$ ) visto en los difractogramas de las muestras frescas, mostrando así su completa reducción tras el proceso de envejecimiento. No obstante, no sucede lo mismo con el óxido de paladio ( $\text{PdO}$ ), el cual es de nuevo detectado a  $33,8^\circ$ , especialmente en la muestra del catalizador monometálico de Pd, indicando que su reducción tras someterse al envejecimiento no ha sido completa.

Por último, cabe destacar la presencia de lana de vidrio (simbolizada con un cuadrado negro), bustamita cristalizada en forma anórtica, situada a  $30,6^\circ$  en cada una de las muestras envejecidas. El motivo de la presencia de esta fase son las impurezas remanentes de la lana de vidrio empleada para compactar el lecho de catalizador empleado durante el proceso de envejecimiento.

#### **4.1.2. Propiedades texturales**

En la Tabla 4 se muestran los contenidos metálicos (Pt, Pd y BaO) y la dispersión metálica de los diferentes catalizadores, obtenidos a partir de las técnicas ICP-AES y de la quimisorción respectivamente. En cuanto a los contenidos en peso reales de Pt, Pd y BaO, se puede observar como para el BaO estos se mantienen constantes en torno a valores del 10-12% para los catalizadores frescos y del 8-11% para los catalizadores envejecidos, mientras que, las relaciones de Pt/Pd siguen la tendencia esperada entre ambos. Asimismo, cabe destacar que en todos los casos los valores reales obtenidos se encuentran por debajo de los valores nominales prefijados, consecuencia de la incorporación incompleta de los diferentes compuestos a partir de los correspondientes precursores en la preparación de los catalizadores.

En la última columna de la Tabla 4, se muestran los valores de dispersión metálica de los diferentes catalizadores frescos y envejecidos. Todos los catalizadores frescos analizados presentan dispersiones entre 23 y 33%. Sin embargo, tras someter a los catalizadores al tratamiento hidrotérmico, se puede observar como su dispersión metálica sufre un descenso acusado debido fundamentalmente al proceso de sinterización que sufren las partículas metálicas distribuidas a lo largo de la superficie de catalizador. La fase metálica, debido a las altas temperaturas a las que son sometidas durante el proceso de envejecimiento, tienden a

aglomerarse en partículas metálicas de mayor tamaño, afectando negativamente a su posterior actividad catalítica. Asimismo, puede observarse como el catalizador monometálico de Pd tiene una dispersión metálica más elevada para sus muestras frescas en comparación con el catalizador monometálico de Pt. No obstante, este sufre un descenso más acusado para sus muestras envejecidas, mostrando así una peor resistencia hidrotérmica.

Tabla 4.- Contenidos metálicos de los catalizadores preparados medidos por ICP-AES y su dispersión metálica medida por quimisorción.

Muestra	Catalizador	Estado	Pt (%)	Pd (%)	BaO (%)	Disp. Metálica (%)
1	1,5Pt-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	0,97	0	10,96	28,87
		E	0,74	0	8,61	5,17
2	1,2Pt-0,3Pd-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	0,67	0,22	10,67	31,24
		E	0,65	0,24	11,78	-
3	0,9Pt-0,6Pd-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	0,53	0,44	11,92	32,89
		E	0,51	0,49	9,64	9,86
4	0,6Pt-0,9Pd-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	0,37	0,67	12,12	23,37
		E	0,34	0,63	10,92	-
5	0,3Pt-1,2Pd-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	0,2	0,96	11,33	30,40
		E	0,03	0,78	8,30	-
6	1,5Pd-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	0	1,18	12,40	30,50
		E	0	0,96	11,67	3,66

Por otro lado, para conocer las propiedades texturales de los catalizadores, tanto frescos como envejecidos, se ha realizado una adsorción física y una adsorción química de gases. La fisisorción se ha realizado con N<sub>2</sub> a 77 K con el propósito de determinar la superficie específica y las características estructurales de los poros de los diferentes catalizadores sintetizados. En la Figura 10 se muestran las isotermas de adsorción-desorción obtenidas para cada uno de ellos. Según la clasificación llevada a cabo por la IUPAC existen varios tipos de isotermas en función de la estructura porosa del soporte definidas por su forma característica, que en este caso se corresponde con la isoterma tipo IV, correspondiente a sólidos mesoporosos, característico de la alúmina.

Asimismo, en la Figura 10 se puede observar como a presiones relativas bajas, el proceso predominante es la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido. Y a presiones relativas superiores, el llenado de los mesoporos se da por un proceso de adsorción en multicapa que se traduce en un aumento significativo de volumen adsorbido, mientras que a presiones relativas cercanas a la unidad se da el fenómeno de condensación del adsorbato en los poros del sólido.

Por otro lado, se puede observar como la rama de adsorción difiere de la rama de desorción debido a los procesos de condensación capilar que tienen lugar en el interior de los poros que dificultan la retirada del gas adsorbido en los poros de menor tamaño. En este caso, el ciclo de histéresis se corresponde al ciclo H1, característico de poros cilíndricos uniformes.

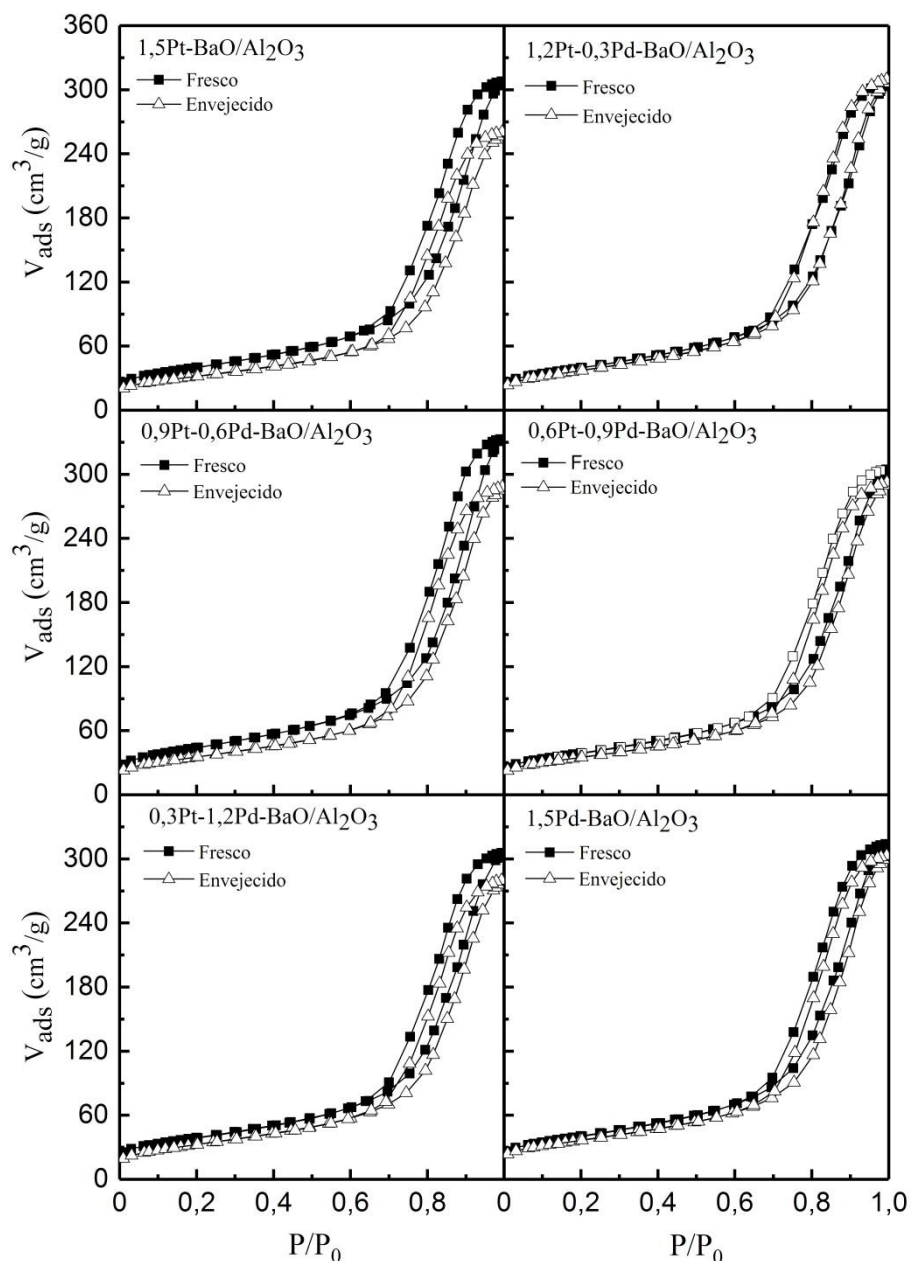


Figura 10.- Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para los catalizadores preparados en sus formas frescas y envejecidas.

En la Tabla 5 se recogen los valores de las distintas propiedades obtenidos tras llevar a cabo el análisis de las diferentes isothermas. En ella se puede observar el impacto negativo que sufren las propiedades texturales de los diferentes catalizadores como consecuencia del envejecimiento térmico. Para cada una de las muestras envejecidas, con respecto a las frescas, se puede ver como la superficie específica y el volumen de poro disminuyen y el tamaño de poro aumenta, todo ello debido a los procesos de sinterización de las partículas metálicas y taponamiento de poros. El aumento del tamaño de poro se da por que los poros de menor tamaño quedan ocluidos por las partículas sinterizadas o aglomeradas de Pt y/o Pd, quedando libre únicamente los poros de mayor tamaño (Bellebuono y cols., 2017). El descenso del volumen de poro es debido al taponamiento de los poros por parte de las partículas de Pt y/o Pd sinterizadas tras el proceso de envejecimiento, disminuyendo así el número de poros, y por ende el volumen de poro. Asimismo, la disminución de la superficie específica se atribuye a

que debido a la obstrucción de los poros por las partículas metálicas sinterizadas, se produce una disminución de la superficie disponible del catalizador. Este hecho también se puede observar en la Figura 10, donde las isotermas de las muestras envejecidas quedan siempre por debajo de las isotermas de las muestras frescas indicando que un menor volumen de gas ha sido adsorbido como consecuencia de la disminución de la superficie disponible del catalizador.

Tabla 5.- Propiedades texturales de los catalizadores preparados.

Muestra	Estado *	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_p$ ( $mm^3 g^{-1}$ )	$d_p$ (Å)	$V_{microporo}$ ( $mm^3 g^{-1}$ )
1	F	143,2	458	128	5,80
	E	113,8	388	136	4,45
2	F	141,7	458	129	6,03
	E	133,8	460	138	2,35
3	F	157,5	496	126	7,18
	E	126,7	430	136	4,81
4	F	139,3	454	130	5,75
	E	125,2	435	139	4,85
5	F	139,0	462	133	5,65
	E	118,5	419	141	4,17
6	F	144,6	475	131	4,68
	E	130,9	451	138	4,05

\*F: Fresco; E: Envejecido

#### 4.1.3. Reducibilidad de los catalizadores

La Figura 11 muestra los perfiles de consumo de hidrógeno para temperaturas crecientes correspondientes a cada uno de los catalizadores sintetizados, tanto para sus muestras frescas como para las envejecidas. Esta representación permite conocer, en función de la temperatura a la que se han obtenido los diferentes picos de reducción, la forma en la que las fases metálicas se encuentran sobre los catalizadores.

En lo que a las muestras frescas se refiere, para el catalizador monometálico de platino, se puede observar la presencia de dos picos principales de consumo de  $H_2$ , teniendo un máximo local a 260 °C y un valor máximo a 440 °C. Dado que ni la alúmina ni el bario presentan consumos de hidrógeno en este rango de temperaturas, estos dos picos de reducción han sido asignados a la reducción de los óxidos de platino ( $PtO_2$  o  $PtO$ ) hasta platino elemental o metálico  $Pt^0$ . El pico de consumo de  $H_2$  situado a temperaturas más bajas puede ser atribuido a la reducción a las partículas de platino menos dispersas (mayor tamaño de partícula); en cambio, el pico de consumo situado a mayores temperaturas puede ser asignado a la reducción de las partículas de platino más dispersas, es decir, de menor tamaño de partícula (Pereda-Ayo y cols., 2015). Además, el hecho de que el máximo más ancho y pronunciado se dé a altas temperaturas implica que una mayor cantidad del platino se encuentra bien disperso sobre el soporte del catalizador, dificultando así la posibilidad de ser reducido.

Por otro lado, para la muestra del catalizador monometálico de Pd, se puede observar también la presencia de dos picos de consumo de hidrógeno a 90 °C y 400 °C, como consecuencia de la reducción del óxido de paladio ( $PdO$ ) a paladio metálico  $Pd^0$ . El primero de ellos es asignado a la presencia de Pd superficial dispuesto en grandes partículas lo cual posibilita su

reducción a temperaturas más bajas, y el segundo corresponde al Pd más disperso con fuerte interacción con la alúmina lo cual dificulta su reducción y explica que se dé a una mayor temperatura (Babu y cols., 2007). Asimismo, cabe destacar que la extensión del pico a alta temperatura es mayor que el correspondiente al paladio de partículas de mayor tamaño, lo cual indica una predominancia en la incorporación del paladio de forma dispersa.

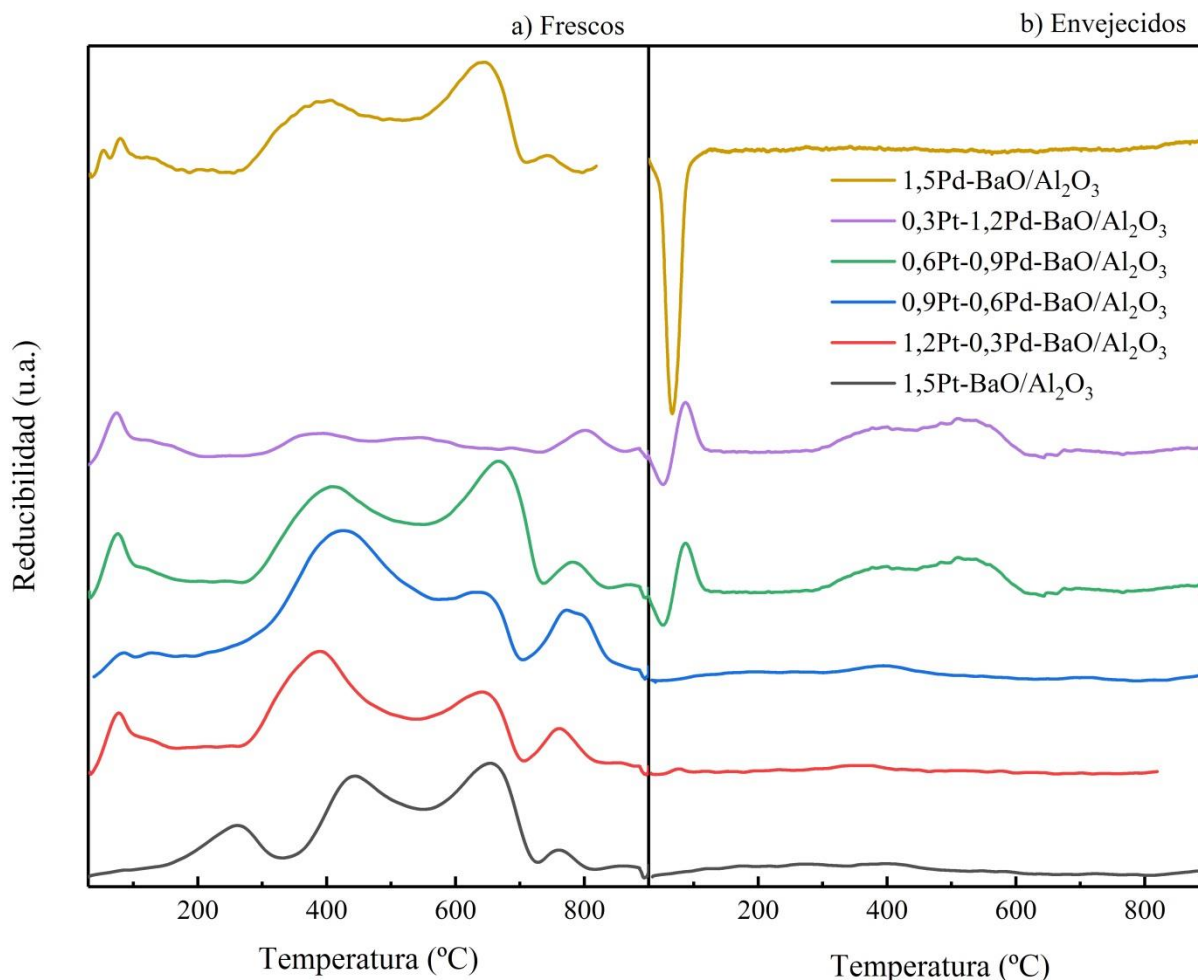


Figura 11.- Reducibilidad de los catalizadores preparados: a) frescos y b) envejecidos

En cuanto a los diferentes perfiles de consumo de hidrógeno de las muestras de los catalizadores bimetálicos (Pt y Pd), aunque poseen diferentes concentraciones de Pt y Pd, se puede ver que todos ellos siguen un mismo patrón. En cada uno de ellos puede observarse el pico de consumo de hidrógeno a bajas temperaturas (unos 80 °C), correspondiente a la reducción del óxido de paladio (PdO), correspondiente al paladio menos disperso, y un segundo pico en el que se produce una reducción conjunta del Pt y Pd en torno a los 400 °C, como consecuencia de la interacción producida entre ambos (Navarro y cols., 2000).

Por último, en los perfiles de consumo de hidrógeno de cada una de las muestras frescas puede observarse la existencia de un pico de reducción a elevadas temperaturas, en torno a los 650 °C. Este pico de consumo de hidrógeno es asignado a la reducción del óxido de bario (BaO) presente en la superficie (Luo y cols., 2008).

Por otro lado, para los perfiles de consumo de hidrógeno de las muestras envejecidas, en comparación con las muestras frescas, se puede apreciar como en cada una de ellas el

consumo global de hidrógeno disminuye notablemente. Esto es debido a que tras el tratamiento hidrotérmico se da la reducción de la mayor parte de las fases oxidadas de los diferentes catalizadores. Sin embargo, se puede observar como en las muestras con un mayor contenido en Pd se sigue dando el pico de reducción a bajas temperaturas correspondiente a la reducción del óxido de paladio (PdO) menos disperso (Zheng y cols., 2015). Al tratarse de partículas de PdO más aglomeradas, puede ser que la reducción durante el proceso de envejecimiento se haya dado únicamente en su parte externa quedando en su interior parte del óxido sin reducir. Además, se puede observar cómo, para cada una de las muestras, el pico de reducción correspondiente al óxido de bario ya no es apreciable. Esto es debido, también, a la reducción del mismo tras el proceso de envejecimiento y a la formación de la fase inactiva aluminato de bario ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ), acorde con lo predicho en los difractogramas de XRD.

Además, para las muestras con mayor contenido en Pd (especialmente la de 1,5%) se puede observar como inicialmente se produce una desorción de hidrógeno a temperaturas en torno a los 40 °C. La causa de esta desorción es que el Pd en condiciones atmosféricas se reduce fácilmente debido a la descomposición del Pd- $\beta$ -hidruro (Benedetti y cols., 1991). Este hidruro fue formado durante el proceso de purga con  $\text{H}_2$  previo al TPR donde el  $\text{H}_2$  es absorbido por partículas cristalizadas metaestables de Pd a temperatura ambiente (Zheng y cols., 2015).

#### 4.1.4. TPD-NO

Mediante esta técnica se pretende determinar la capacidad y la fuerza del almacenamiento de los  $\text{NO}_x$  en forma de nitritos que se da en los centros de adsorción de Ba durante el periodo pobre. A partir de la temperatura a la que se produce la desorción de los diferentes nitritos almacenados se puede conocer la estabilidad de los mismos y asociarlo a una mejor o peor capacidad de almacenamiento. Asimismo, se pretende estudiar el efecto que el proceso de envejecimiento tiene sobre la estabilidad de los nitritos formados y la cantidad de NO adsorbida, así como llevar a cabo una comparación entre catalizadores con diferentes cargas metálicas asociándolo con su capacidad de almacenamiento.

En la Figura 12 se puede ver en el perfil del catalizador monometálico de Pt que se produce un único pico de desorción de NO con un máximo en torno a los 410 °C. Este pico de desorción está asociado a la descomposición de los nitritos formados sobre centros de elevada basicidad, como son los del  $\text{BaCO}_3$  o del BaO. A este pico también pudo contribuir la descomposición de los nitritos formados sobre la superficie de la alúmina (Pereda-Ayo, 2012). Por otro lado, al analizar el perfil de desorción del catalizador envejecido, se puede ver que aparecen dos picos de desorción, a diferencia del único pico que se daba en el catalizador fresco. En los catalizadores envejecidos aparece la fase  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , cuya presencia ha sido ratificada por los difractogramas de XRD, formada de la interacción del Ba con la alúmina a las condiciones de operación del proceso de envejecimiento. De modo que el primer pico está asociado a la desorción de los nitritos superficiales de baja estabilidad formados sobre la superficie de esta fase (Szanyi y cols., 2013). El segundo de los picos, corresponde al  $\text{BaCO}_3$  remanente en el catalizador envejecido, donde los nitritos formados poseen una mayor estabilidad, comprobado por su mayor temperatura de desorción.

Asimismo, también se puede apreciar que la cantidad de NO desorbida en el catalizador envejecido es notablemente más baja que para el catalizador fresco. Esta disminución viene dada por: 1) La sustitución de parte del  $\text{BaCO}_3$  presente en el catalizador por la fase  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , la cual posee una actividad de almacenamiento de NO considerablemente menor; y 2) tras el proceso de envejecimiento se produce el fenómeno de la sinterización de la fase metálica del

catalizador. De esta forma, la interacción con el BaO y/o BaCO<sub>3</sub> disminuye reduciéndose la tasa de derramamiento de NO<sub>x</sub> y, por lo tanto, disminuyendo la cantidad de NO almacenada.

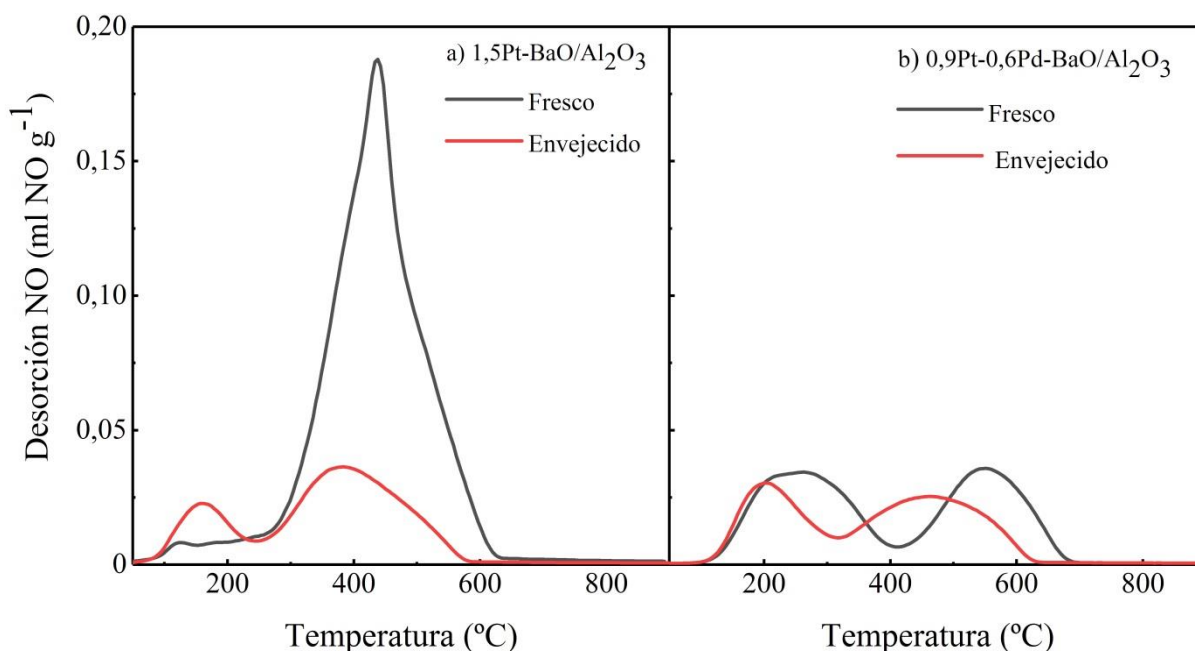


Figura 12.- Desorción de NO en los catalizadores frescos y envejecidos a) Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y b) 0,9Pt-0,6Pd-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En cuanto al catalizador fresco de 0,9% Pt-0,6% Pd, a diferencia de lo que ocurría en el catalizador monometálico de Pt, se puede apreciar que posee dos picos de desorción de NO, uno situado a bajas temperaturas (200 °C) y otro a temperaturas más elevadas (550 °C). Tras la inclusión de Pd surgen una serie de interacciones a nivel electrónico con el Pt, las cuales producen un cambio positivo en la energía de enlace del Pd, asociado a las permutas en la energía electrónica de relajación del Pd como consecuencia de la transferencia de electrones desde el Pd al Pt (Navarro y cols., 2000). Esto provoca la aparición del pico de desorción a bajas temperaturas, debido a la formación de nitritos menos estables que los que se formaban en el catalizador monometálico. Asimismo, se puede observar como la cantidad de NO desorbida en el catalizador bimetalico (1,19 ml/min) es notablemente inferior a la cantidad desorbida por el catalizador monometálico (2,80 ml/min), debido principalmente al efecto negativo de las interacciones producidas entre los metales.

Por otro lado, en el catalizador bimetalico envejecido se produce también una disminución de la temperatura de desorción de los diferentes picos principalmente como consecuencia de la formación de los nitritos superficiales de menor estabilidad sobre el BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, como se ha comentado anteriormente. Además, también se produce una caída de la cantidad de NO desorbida en comparación con el catalizador fresco, debida al descenso de la tasa de derrame de NO desde la fase metálica al BaO y a la menor cantidad de NO adsorbido sobre el BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## 4.2. RESULTADOS REACCIÓN

En este apartado se muestran los resultados obtenidos tras los diferentes ensayos de reacción realizados con cada uno de los catalizadores NSR y NSR-SCR combinados, tanto frescos como envejecidos.



### 4.2.1. Ensayos NSR

Los diferentes ensayos de almacenamiento y reducción (reacción NSR) se llevaron a cabo en un reactor vertical de acero inoxidable con flujo de gas descendente. El catalizador monolítico se posicionó en la parte inferior del reactor y el conjunto se introdujo en un horno con tres resistencias, donde la temperatura fue registrada en todo momento tanto a la entrada como a la salida del catalizador.

Los ensayos para cada catalizador se han llevado a cabo a temperaturas de reacción comprendidas entre 140 y 380 °C, tomando datos cada 40 °C. Para cada temperatura se ha dejado evolucionar al sistema hasta que este alcance el estado estacionario, es decir, cuando se da la repetición de al menos tres ciclos consecutivos iguales de almacenamiento y reducción. Asimismo, para cada temperatura, se han realizado las reacciones con dos concentraciones diferentes de H<sub>2</sub> (1,1% y 4%), con el objeto de estudiar el comportamiento del catalizador empleando una cantidad de H<sub>2</sub> que ha mostrado buenos resultados en cuanto a eficiencia NSR (1,1%) y una cantidad de agente reductor en exceso (4%) para favorecer la formación de NH<sub>3</sub>. En la Tabla 6 se resumen las condiciones de operación empleadas en los diferentes experimentos de reacción.

Tabla 6.- Condiciones experimentales en los ensayos NSR.

Parámetros de Operación	Valores
Temperatura	140-380 °C
Caudal (ml/min)	2.900
Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )	27.693
Tiempo periodo pobre (s)	120
Tiempo periodo rico (s)	20
Composición gases periodo pobre	950 ppm NO, 6% O <sub>2</sub>
Composición gases periodo rico	950 ppm NO, 1,1 o 4% H <sub>2</sub>

Los gases se alimentaron a través de controladores de flujo másico con un caudal total de 2.900 ml min<sup>-1</sup> que corresponde con una velocidad espacial de 27.693 h<sup>-1</sup>.

#### 4.2.1.1. Resultados para concentración 1,1% H<sub>2</sub>

En este apartado se muestran los resultados obtenidos por los diferentes catalizadores NSR, tanto frescos como envejecidos, empleando 1,1% como concentración de agente reductor. El objetivo es analizar el comportamiento, a diferentes temperaturas, de los catalizadores con una concentración en la que en trabajos previos ha mostrado una mayor eficiencia NSR para la etapa reducción de los NO<sub>x</sub>. La Figura 12 muestra la conversión total de NO<sub>x</sub> y las producciones de los compuestos nitrogenados en función de la temperatura para los 6 catalizadores NSR preparados, tanto frescos como envejecidos.

En lo referente a la conversión de NO<sub>x</sub>, se puede ver como en cada uno de los catalizadores esta crece a medida que aumenta la temperatura hasta alcanzar un valor máximo en torno a los 220 °C y, posteriormente, para valores superiores de temperatura tiende a disminuir adquiriendo así la forma de tipo volcán característica de los sistemas NSR (Epling y cols., 2004). La causa principal de esta tendencia es la evolución de la capacidad de almacenamiento con la temperatura. Los catalizadores NSR son generalmente más activos en la adsorción de la especie NO<sub>2</sub> que de la especie NO. Por lo tanto, el aumento de la capacidad de almacenamiento se debe a la activación de la reacción de oxidación de NO a NO<sub>2</sub>, que

posibilita la promoción de la ruta de almacenamiento en forma de nitratos en detrimento de la ruta de los nitritos:



Sin embargo, para temperaturas superiores a 300 °C la capacidad de almacenamiento se ve disminuida. Este descenso está relacionado, por un lado, con una disminución de la estabilidad de los nitratos almacenados consecuencia de las elevadas temperaturas, y por otro lado, con una menor extensión de la reacción de oxidación de NO a NO<sub>2</sub> debido a limitaciones termodinámicas.

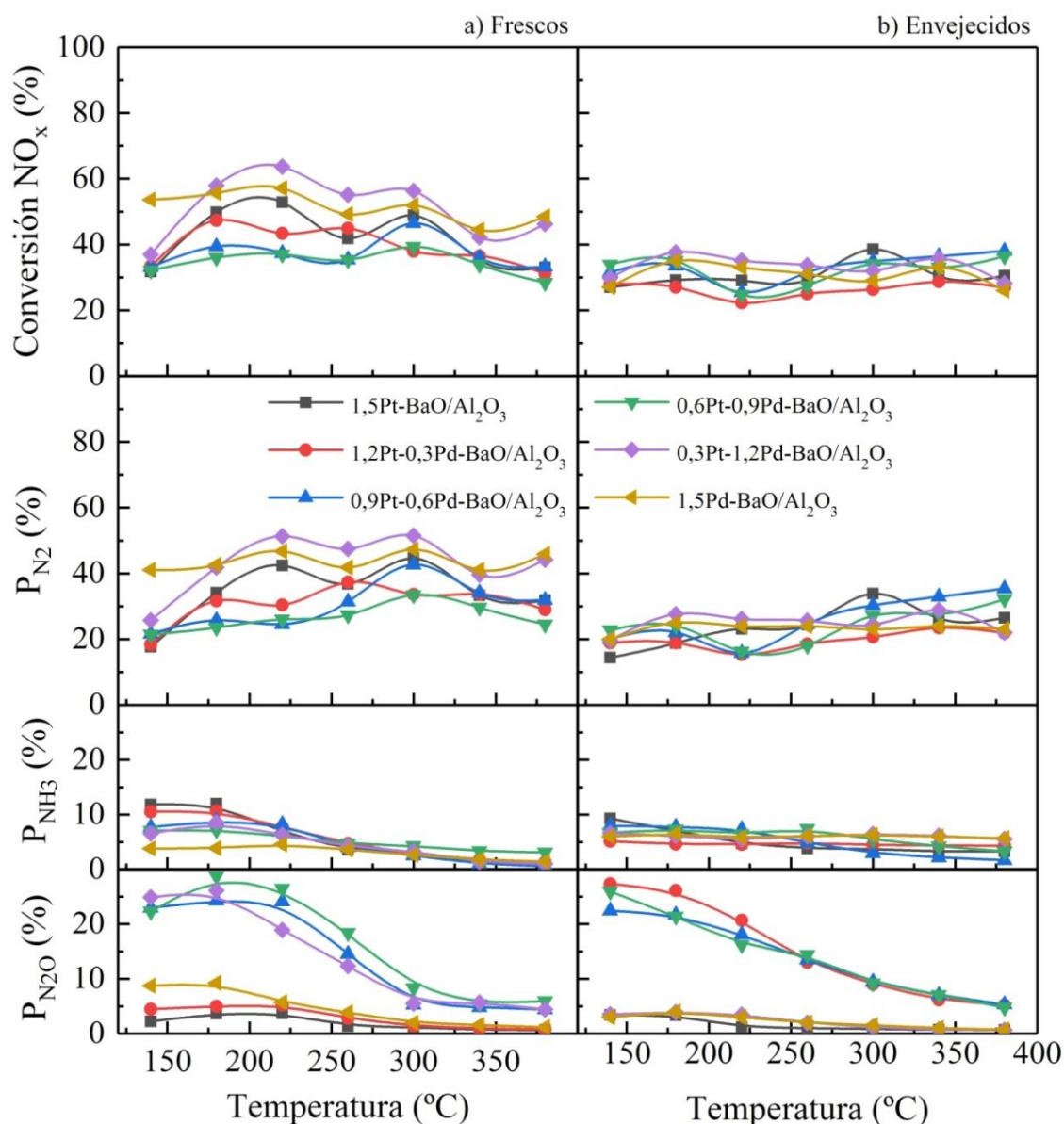
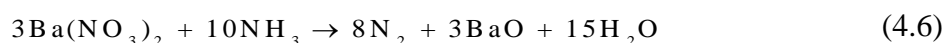
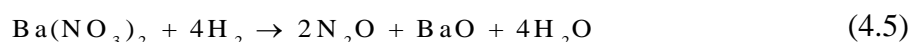
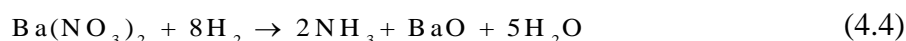
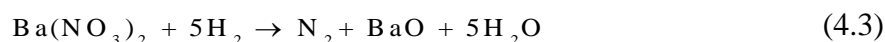


Figura 13.- Evolución de la conversión de NO<sub>x</sub>, producción de N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O durante los ensayos de reacción de los catalizadores NSR a) frescos y b) envejecidos para las diferentes temperaturas con una concentración de 1,1% H<sub>2</sub> durante el periodo rico.

Asimismo, realizando una comparativa de la conversión de  $\text{NO}_x$  de los catalizadores frescos y los catalizadores envejecidos, se puede ver como estos últimos tienen un peor comportamiento para cualquier temperatura de operación. Esta caída de rendimiento se debe a la degradación de las propiedades físico-químicas de los catalizadores tras el envejecimiento que afecta principalmente a la capacidad de almacenamiento de estos. Tras el tratamiento hidrotérmico, se produce la disminución de la dispersión metálica como consecuencia de la aglomeración de la fase metálica del catalizador, que se traduce en una menor superficie de contacto con el BaO. Este hecho da como resultado una actividad más baja para la oxidación de NO, debida en parte a una reducción de la tasa de derrame de  $\text{NO}_2$  desde el metal noble a los centros de adsorción de Ba vecinos, lo que a su vez reduce la actividad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  (Clayton y cols., 2009). Además, como se ha podido comprobar en la técnica XRD, tras el proceso de envejecimiento se da la formación de la fase inactiva aluminato de bario ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ). Esto provoca la disminución los centros de Ba disponibles para llevar a cabo la adsorción de los  $\text{NO}_x$ , reduciéndose así su capacidad de almacenamiento.

Por otro lado, se puede ver como catalizadores envejecidos no siguen la evolución de tipo volcán esperada en los catalizadores NSR, sufriendo una disminución de su conversión a 220-260 °C. Como se pudo observar en los perfiles de desorción de NO, para los dos catalizadores envejecidos estudiados se daba un primer pico de desorción a baja temperatura asociado a la adsorción de NO en forma de nitritos superficiales sobre la superficie del  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ . Sin embargo, la baja temperatura a la que se produce su desorción indica que la estabilidad de dichos nitritos es débil. Por lo tanto, a temperaturas superiores a 200 °C los nitritos que podrían almacenarse sobre el aluminato se descomponen y no quedan adsorbidos. Esto, junto con la poca extensión de la reacción de oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  a estas temperaturas, provocan esa caída de conversión de  $\text{NO}_x$  característica de los catalizadores envejecidos a temperaturas de operación comprendidas entre 220 y 260 °C. No obstante, a medida que aumenta la temperatura de operación, se promueve la reacción de oxidación permitiendo una mayor adsorción de  $\text{NO}_x$  sobre los centros de BaO remanentes del catalizador envejecido. De esta forma, se consigue contrarrestar el efecto negativo del aluminato y aumentar la conversión total de  $\text{NO}_x$  para temperaturas altas.

Por otra parte, los compuestos nitrogenados son originados durante el periodo de alimentación rico como consecuencia de la reacción de reducción de los nitratos o nitritos almacenados en los centros de Ba durante el periodo pobre. Debido a la descomposición térmica de los nitratos, estos se desorben del bario y reaccionan con el agente reductor ( $\text{H}_2$ ) sobre la fase metálica (Pt y/o Pd) pudiendo ocurrir las siguientes reacciones:



En la Figura 13 se puede ver como la producción de amoníaco tiene una subida inicial hasta los 180 °C y, posteriormente, con el aumento de temperatura su producción disminuye. Esta tendencia se debe a la diferencia de velocidades entre la reacción de los nitratos y nitritos con el hidrógeno para formar amoníaco (Reacción 4.4) y la reacción entre el  $\text{NH}_3$  formado y los nitratos y nitritos para formar nitrógeno (Reacción 4.6). De modo que a temperaturas por

debajo de los 180 °C, la primera de las reacciones (Reacción 4.4) es más rápida que la segunda (Reacción 4.6), aumentando así la producción de  $\text{NH}_3$  durante estas condiciones de operación. Sin embargo, a mayores temperaturas se promueve la Reacción 4.6, produciéndose así una disminución progresiva en la producción final de  $\text{NH}_3$  (Lietti y cols., 2008).

Realizando una comparativa entre los catalizadores frescos y envejecidos, se puede observar como en estos últimos el descenso de la producción de  $\text{NH}_3$  no es tan acusado como en el caso de los frescos, siendo mayor su producción para temperaturas superiores a 260 °C (Massner, 2009). Tal y como se ha comentado anteriormente, la capacidad de almacenamiento disminuye tras el proceso de envejecimiento. De modo que al ser menor la cantidad de nitratos almacenados, y teniendo en cuenta que el  $\text{NH}_3$  tiene una mayor tendencia a reaccionar con los nitratos que con el  $\text{NO}$  o  $\text{NO}_2$ , la extensión de la Reacción 6 se ve reducida. Por ello, el descenso en la producción de amoníaco para los catalizadores envejecidos es menos pronunciado (Seo y cols., 2011).

En cuanto la producción de  $\text{N}_2$ , su evolución sigue la misma tendencia con la temperatura que la evolución de la producción de  $\text{NH}_3$  pero de forma opuesta. Como se ha comentado anteriormente, a bajas temperaturas la velocidad de la reacción de formación del  $\text{NH}_3$  es superior a la reacción entre el  $\text{NH}_3$  formado y los nitratos almacenados, viéndose desfavorecida la producción  $\text{N}_2$ . Sin embargo, a mayor temperatura la tendencia de las velocidades de las reacciones cambia viéndose favorecida la producción de  $\text{N}_2$ .

Asimismo, se puede ver como la producción de  $\text{N}_2$  en los catalizadores envejecidos es menor que en los catalizadores frescos. Esto es debido fundamentalmente al descenso menos acusado de la producción de  $\text{NH}_3$  como consecuencia de la menor promoción de la Reacción 6, por la disminución de la cantidad de nitratos almacenados, comentado anteriormente.

En lo referente a la producción de  $\text{N}_2\text{O}$ , sigue una tendencia decreciente con la temperatura y es prácticamente nula para temperaturas superiores a 300 °C. Sin embargo, se puede ver como a temperaturas bajas su valor de producción es relativamente alto, lo que es debido a que en esta franja de temperaturas las especies  $\text{NH}_x$ , resultantes de la reducción de los nitratos y nitritos, quedan retenidas en la superficie de la alúmina y, posteriormente, con el inicio del periodo pobre en oxígeno favorece la reacción de oxidación del  $\text{NH}_3$  formando  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ . Posteriormente, con el aumento de la temperatura se promueve la Reacción 6, en la que el  $\text{NH}_3$  formado se consume en la reducción de los nitratos reduciéndose así la cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$  producida (Pereda-Ayo y cols., 2010). Asimismo, no existe prácticamente diferencia entre los catalizadores frescos y los catalizadores envejecidos en cuanto a la producción de  $\text{N}_2\text{O}$  se refiere. Sin embargo, cabe destacar la elevada producción de  $\text{N}_2\text{O}$  por parte de los catalizadores bimetálicos, especialmente para bajas temperaturas, lo cual se da fundamentalmente por las diferentes interacciones electrónicas que se producen entre el Pt y Pd cuando la carga metálica de ambos es cercana al 50%. Estas interacciones provocan que las producciones de  $\text{N}_2$  disminuyan, aumentando así la formación de productos indeseados como es el  $\text{N}_2\text{O}$ .

Finalmente, realizando una comparativa de los resultados obtenidos por los diferentes catalizadores frescos, se puede observar como aquellos con mayor contenido en Pd, en especial 1,2% y 1,5%, tienen los mejores resultados para todo el rango de temperaturas de operación. Esto es fundamentalmente debido a una mejor capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  por parte del catalizador de Pd para este rango de temperaturas y a su mayor dispersión metálica (Salasc y cols., 2002). Asimismo, esta misma tendencia se repite en los resultados de

producción de  $N_2$ , en la cual los catalizadores con mayores contenidos en Pd son los que mejores resultados han ofrecido. Por otro lado, comparando los resultados de los catalizadores tras el tratamiento hidrotérmico, los resultados no ofrecen tantas diferencias como ocurría con los frescos, pudiéndose apreciar que el catalizador 0,3%Pt-1,2% Pd es el que tiene los mejores resultados para bajas temperaturas y el catalizador 0,6% Pd-0,9% Pt para altas temperaturas. Por lo tanto, el catalizador óptimo para estas condiciones de operación, sería un catalizador monometálico de Pd o bimetálico pero con una baja incorporación de Pt, visto los malos resultados ofrecido por los catalizadores bimetálicos con cargas similares de ambos metales, debidas a las enormes y contraproducentes interacciones electrónicas producidas entre ambos metales.

#### 4.2.1.2. Resultados para concentración 4% $H_2$

En este apartado se muestran los resultados obtenidos por los diferentes catalizadores NSR, tanto frescos como envejecidos, empleando un 4% como concentración de agente reductor. El objetivo es analizar el comportamiento, a diferentes temperaturas, de los catalizadores con una concentración en exceso de agente reductor y poder comparar los resultados con los obtenidos para una concentración de 1,1%  $H_2$ . La Figura 14 muestra la conversión total de  $NO_x$ , y producciones hacia los compuestos nitrogenados en función de la temperatura para los 6 catalizadores preparados, tanto frescos como envejecidos.

En relación a la conversión de  $NO_x$ , se observa como todos los catalizadores tienen un progresivo aumento de la misma a medida que aumenta la temperatura. Esto se debe a la promoción de la reacción de oxidación de NO a  $NO_2$ , el cual posee una mayor capacidad para ser almacenado por el catalizador NSR mediante la ruta nitrato, al igual que ocurría para 1,1%  $H_2$ . Sin embargo, no se aprecia esa disminución de la conversión a altas temperaturas como así ocurría en el caso anterior. Al disponer de agente reductor en exceso, se consigue una regeneración completa del catalizador, dando lugar así a un mayor número de centros de adsorción disponibles para acometer el almacenamiento de los  $NO_x$  para el siguiente ciclo. De esta forma se consigue contrarrestar el efecto negativo de la desestabilización térmica de los nitratos, logrando evitar la caída de conversión a altas temperaturas.

Asimismo, realizando una comparativa de la conversión de  $NO_x$  de los catalizadores frescos y los catalizadores envejecidos, se puede ver como estos últimos tienen un peor comportamiento que los primeros para cualquier temperatura de operación. Esto se debe principalmente a la pérdida de la dispersión de la fase metálica fruto del proceso de sinterización y a la formación de fases inactivas ( $BaAl_2O_4$ ) tras el proceso de envejecimiento. Por un lado, la primera provoca una menor extensión de la reacción de oxidación de NO y de la reacción de reducción, y por otro lado, la segunda provoca la disminución del número de centros de Ba disponibles para el almacenamiento de  $NO_x$ , como se ha comentado anteriormente.

Por otro lado, se puede apreciar como el catalizador monometálico de Pd tiene una amplia ventana de conversión (rango de temperaturas con conversiones superiores a 70%) durante un mayor rango de temperaturas, especialmente para bajas temperaturas, mientras que el Pt llega a alcanzar los mismos valores de conversión pero en una ventana más estrecha. Esto se debe fundamentalmente a una mejor capacidad de almacenamiento de  $NO_x$  para este rango de temperaturas por parte del catalizador de Pd (Salasc y cols., 2002). Asimismo, como se puede ver en los resultados obtenidos de la quimisorción, la mayor dispersión metálica que posee el catalizador fresco de Pd le otorga una mayor superficie de contacto con el BaO, aumentando así su capacidad de almacenamiento debido a la mayor tasa de “spillover” de  $NO_2$ .

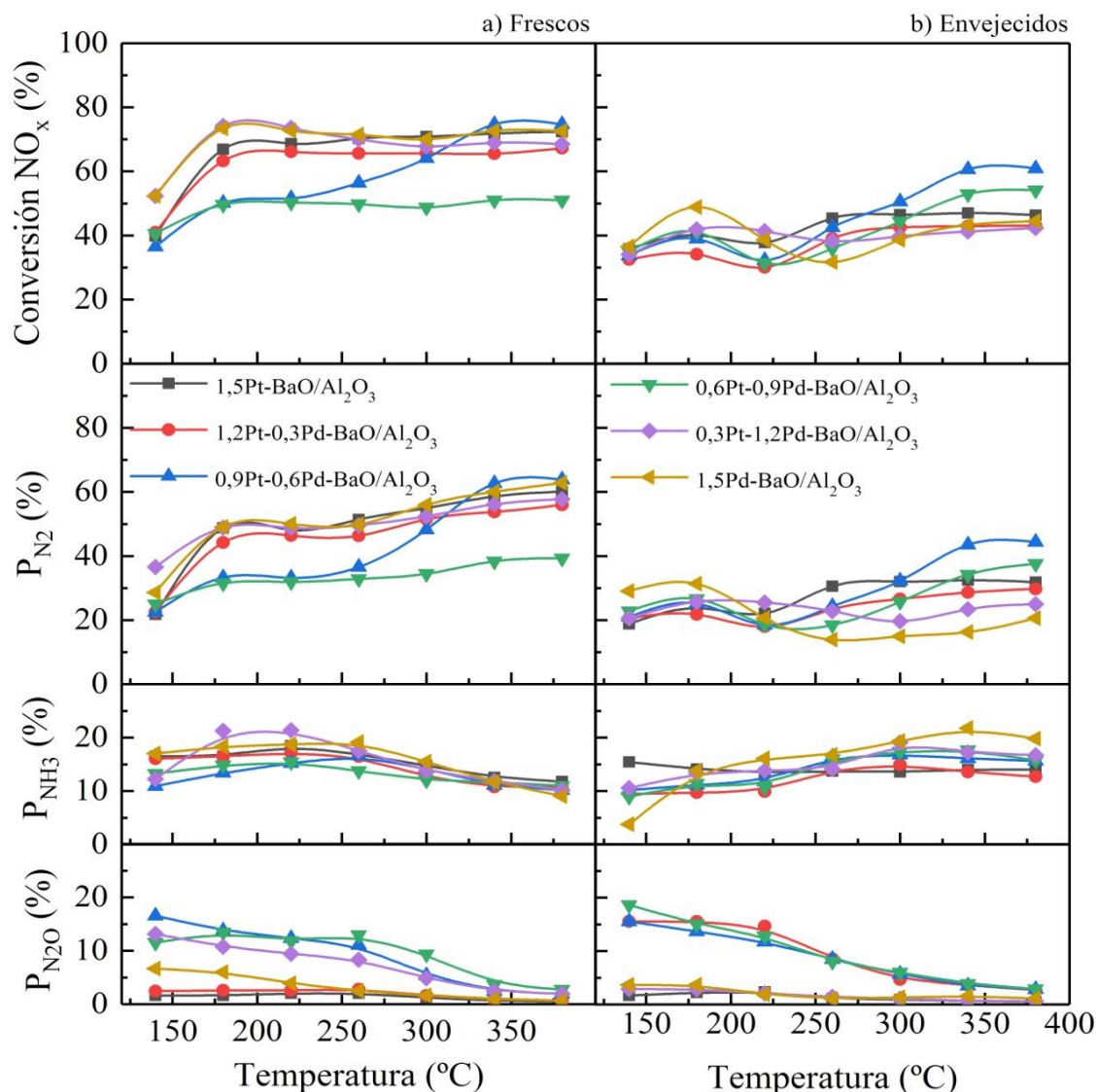


Figura 14.- Evolución de la conversión de  $\text{NO}_x$ , producción de  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante los ensayos de reacción de los catalizadores NSR a) frescos y b) envejecidos para las diferentes temperaturas con una concentración de 4% de  $\text{H}_2$  durante el periodo rico.

En cuanto a la producción de  $\text{NH}_3$ , se puede observar como esta aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo en torno a los 220-260 °C y posteriormente tiende a disminuir a medida que aumenta la temperatura. A bajas temperaturas, la reacción de formación de  $\text{NH}_3$  se ve más favorecida; sin embargo, al aumentar la temperatura se produce la activación de la reacción entre el  $\text{NH}_3$  formado y los nitratos almacenados, disminuyendo así la producción de amoníaco. Este hecho también favorece la producción de nitrógeno, el cual aumenta con la temperatura.

Asimismo, en el caso de los catalizadores envejecidos, se produce un cambio de tendencia. La producción de  $\text{NH}_3$  aumenta con la temperatura, en detrimento de una menor producción de nitrógeno, tal y como se ha observado en otros estudios (Massner, 2009), lo que se debe al descenso de la capacidad de almacenamiento tras el proceso de envejecimiento. De modo que se disponen de un menor número de nitratos para reaccionar con el  $\text{NH}_3$ , aumentando así su producción.

Analizando las Figuras 13 y 14, se puede observar como la producción de  $\text{NH}_3$  es mayor para una concentración de 4%  $\text{H}_2$ , y por lo tanto, su producción de  $\text{N}_2$  es menor. Al disponer de una mayor cantidad de  $\text{H}_2$  la mayor parte de los nitratos/nitritos almacenados son reducidos principalmente por el  $\text{H}_2$ , de modo que el  $\text{NH}_3$  formado reacciona en menor medida con dichos nitratos, favoreciendo así la producción de  $\text{NH}_3$  y minimizando la producción de  $\text{N}_2$ . Es decir, cuando la regeneración del catalizador se lleva a cabo con defecto de hidrógeno la producción de  $\text{N}_2$  se ve favorecida, mientras que cuando la regeneración se lleva a cabo con exceso de  $\text{H}_2$  la producción de  $\text{N}_2$  disminuye en favor de la formación de  $\text{NH}_3$ .

En cuanto a la producción de  $\text{N}_2\text{O}$ , al igual que ocurría para concentraciones de  $\text{H}_2$  del 1,1%, esta disminuye con el aumento de temperatura, siendo despreciable para temperaturas superiores a los 220 °C, excepto para los catalizadores bimetálicos, dado que a mayores temperaturas la reacción de oxidación del  $\text{NH}_3$  retenido en la alúmina que se da durante el periodo pobre no se ve favorecida, traduciéndose en una menor producción de  $\text{N}_2\text{O}$ . Asimismo, no se aprecian diferencias reseñables entre los catalizadores frescos y los catalizadores envejecidos en lo que a la producción de  $\text{N}_2\text{O}$  se refiere.

Por otro lado, realizando una comparativa entre los diferentes catalizadores empleados en su forma fresca, se puede apreciar que los catalizadores con mayor contenido en Pd son los que muestran los mejores resultados para todo el rango de temperaturas de operación. Esta misma situación se repite para los resultados de producción de  $\text{N}_2$ . Sin embargo, para los catalizadores envejecidos, los resultados obtenidos cambian ostensiblemente debido al desplome del rendimiento ofrecido por los catalizadores con mayor contenido en Pd, dada la menor resistencia hidrotérmica del Pd, produciéndose un descenso más acusado de su dispersión metálica, como pudo verse en la Sección 4.1.2. Aun así, al igual que para una concentración de 1,1%  $\text{H}_2$ , el catalizador óptimo sería un catalizador monometálico de Pd o bimetálico pero con una baja incorporación de Pt.

Finalmente, a tenor de los resultados obtenidos por los catalizadores NSR para las diferentes concentraciones de  $\text{H}_2$  empleadas, se ha podido comprobar lo siguiente:

Empleando un 1,1% como concentración de  $\text{H}_2$  se ha observado que la reducción de  $\text{NO}_x$  durante la fase de regeneración no ha sido completa, indicando que la cantidad de agente reductor alimentado se encontraba en defecto. De esta forma el frente de hidrógeno que avanza a través del monolito regenerando los centros de almacenamiento es totalmente consumido antes de alcanzar la parte final del catalizador. Así, una parte del monolito no es regenerada y sus centros de Ba no se encuentran disponibles para llevar a cabo el almacenamiento del siguiente ciclo, traduciéndose en una conversión de  $\text{NO}_x$  relativamente baja. Asimismo, la presencia de los nitratos y nitritos sin reducir durante la fase de regeneración hacen que el  $\text{NH}_3$  generado se consuma en un mayor grado por la reacción de los nitritos y nitratos, formándose selectivamente  $\text{N}_2$ .

Para una concentración de 4%  $\text{H}_2$ , se ha podido observar que la regeneración del catalizador durante la fase de reducción se daba de forma completa. Esto hace que se disponga de un mayor número de centros de adsorción de nitratos y nitritos, resultando en una mayor conversión de los  $\text{NO}_x$  durante el ciclo completo. Además, como la mayor parte de los nitratos y nitritos son reducidos por el  $\text{H}_2$ , la reacción de estos con el  $\text{NH}_3$  formado disminuye, aumentando la producción de  $\text{NH}_3$ .

Asimismo, la tecnología NSR busca la eliminación de  $\text{NO}_x$  en forma de  $\text{N}_2$ , limitando al máximo la producción de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ . Por lo tanto, aunque la conversión obtenida empleando

un 4% de  $H_2$  sea mayor, la concentración de 1,1% de  $H_2$  es la más adecuada desde el punto de vista de la eficiencia NSR debido a su enorme selectividad hacia la producción de  $N_2$ . No obstante, la mayor conversión y sobre todo la elevada producción de  $NH_3$  con 4%  $H_2$ , puede ser muy interesante para su acoplamiento en un sistema NSR-SCR combinado, como se estudiará a continuación.

#### 4.2.2. Ensayos NSR-SCR

Actualmente, el sistema NSR-SCR es una de las tecnologías más prometedoras y eficaces para el cumplimiento de la normativa europea en materia de eliminación de  $NO_x$  de vehículos diésel o de mezcla pobre. Este sistema se fundamenta en la sinergia ofrecida por un catalizador NSR y un catalizador SCR, disponiendo así de dos rutas para la eliminación de  $NO_x$ :

- Almacenamiento y reducción en el catalizador NSR.
- Reacción de los  $NO_x$  que no han sido eliminados por el catalizador NSR con el  $NH_3$  adsorbido en el catalizador SCR.

En este sistema, es de suma importancia disponer de  $NH_3$  suficiente para llevar a cabo la reacción con los  $NO_x$  (reacción SCR), con el objetivo de aumentar la conversión global. Por lo tanto, debido a la escasa producción de  $NH_3$  y a la baja capacidad de almacenamiento mostrada por los catalizadores NSR con una concentración de 1,1%  $H_2$ , todos los ensayos NSR-SCR se llevaron a cabo con una concentración de 4% de  $H_2$  durante la fase de reducción.

Los ensayos NSR-SCR se han llevado a cabo con los monolitos de 1,5% Pt y 1,5% Pd empleados para los ensayos NSR y como catalizador SCR se empleó un monolito de Cu/CHA con un 4% de cobre. Las reacciones se realizaron con los catalizadores tanto en su forma fresca como envejecida.

Al igual que la tecnología NSR, la tecnología NSR-SCR también trabaja en condiciones de operación cíclicas, alimentando una corriente de 950 ppm NO y 6%  $O_2$  durante el periodo pobre (120 s) y 950 ppm y 4%  $H_2$  durante el periodo rico (20 s) utilizando Ar como gas conductor. Además, los ensayos se han realizado en un rango de temperaturas de 140-380 °C, tomando datos de reacción cada 40 °C. En la Figura 15 se ha representado la evolución de la temperatura de los siguientes parámetros: conversión de  $NO_x$ , producción de  $N_2$ , producción de  $NH_3$  y producción de  $N_2O$ .

Analizando la evolución de la conversión con la temperatura representada en la Figura 15, se observa como esta aumenta a medida que la temperatura es mayor, hasta alcanzar un máximo en torno a los 220-300 °C, y como para valores altos de temperatura comienza a descender. Como se vio en el apartado anterior, la mayor producción de amoníaco durante la fase de reducción del catalizador NSR se da a bajas temperaturas. De modo que esta mayor cantidad de  $NH_3$  queda adsorbida en el catalizador SCR, y por lo tanto, se dispone de suficiente  $NH_3$  para reaccionar con los  $NO_x$  no almacenados en el catalizador NSR durante el periodo pobre, alcanzando así los valores máximos de conversión. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura la producción de  $NH_3$  en el catalizador NSR disminuye, y con esta la cantidad de  $NH_3$  adsorbido en el catalizador SCR. Esto hace que no se disponga del suficiente  $NH_3$  para que se dé la reacción SCR de forma completa, y por lo tanto, que la conversión disminuya.



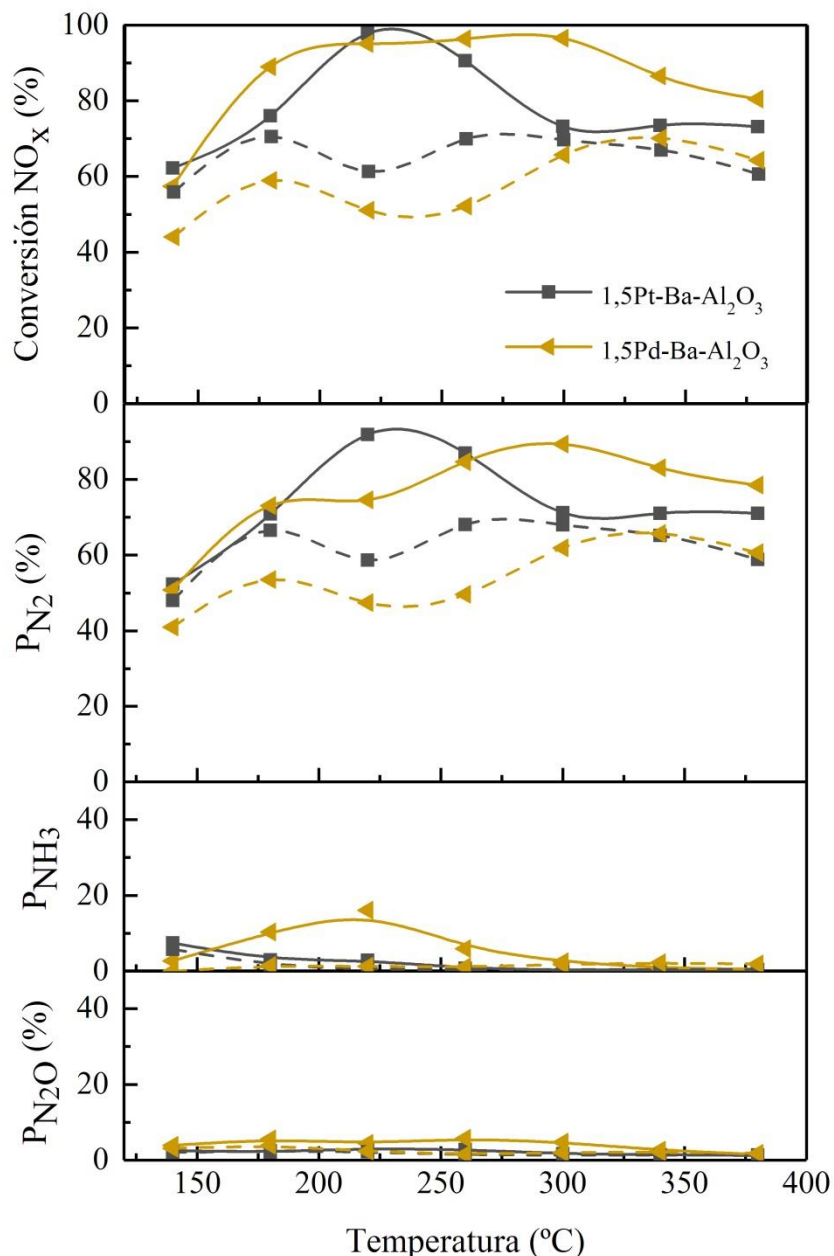


Figura 15.- Evolución con la temperatura de la conversión de NO<sub>x</sub>, producción de N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O durante los ensayos de reacción de los catalizadores NSR-SCR frescos y envejecidos con una concentración 4% de H<sub>2</sub>. Línea continua: fresco. Línea discontinua: envejecido

Asimismo, se puede ver cómo, al igual que ocurría con los catalizadores NSR, los catalizadores envejecidos tienen una menor conversión que los catalizadores frescos para todo el rango de temperaturas. Esto es debido, principalmente, a la degradación de las propiedades físico-químicas del catalizador NSR. Como se ha comentado anteriormente, el catalizador NSR sufre la disminución de la dispersión metálica traduciéndose en una menor interacción de la fase metálica con el BaO y la formación de fases inactivas (BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), efectos que suponen un descenso en la capacidad de almacenamiento del catalizador. Esta menor capacidad de almacenamiento se traduce en una mayor cantidad de NO<sub>x</sub> que llegan al catalizador SCR, y como la producción de NH<sub>3</sub> no es suficiente, la extensión de la reacción SCR es menor. Por su parte, el catalizador SCR no sufre una degradación tan aparente de su

rendimiento tras el proceso de envejecimiento, debido a la buena resistencia hidrotérmica de la zeolita con estructura chabazita (De La Torre, 2015).

En cuanto a la producción de  $\text{NH}_3$ , se puede observar como prácticamente es despreciable para cualquier valor de temperatura. Esto es debido a que para temperaturas bajas, cuando la capacidad de producción de  $\text{NH}_3$  del catalizador NSR es alta, el catalizador SCR es capaz de adsorber todo el  $\text{NH}_3$  generado y no reaccionado con los  $\text{NO}_x$ , mientras que a altas temperaturas, cuando la capacidad de producción de  $\text{NH}_3$  disminuye, se produce el consumo total del  $\text{NH}_3$  en la reacción con los  $\text{NO}_x$  no almacenados en el catalizador SCR. De esta forma se consigue solventar el problema de la emisión de  $\text{NH}_3$  por parte del catalizador NSR, el cual se había convertido en una de sus principales desventajas por su no cumplimiento con la normativa europea.

En relación a la producción de  $\text{N}_2$ , puede observarse como aumenta a medida que la temperatura lo hace hasta alcanzar un valor máximo, y posteriormente comienza a caer para valores altos de temperatura. A temperaturas bajas la producción de amoníaco se ve favorecida; sin embargo, a estas temperaturas la reacción SCR no se ve favorecida en el convertidor SCR aguas abajo. Y a altas temperaturas la activación de la reacción SCR es elevada pero se ve reducida la disponibilidad de  $\text{NH}_3$ , penalizando en ambos casos la producción de  $\text{N}_2$ . Es por esto que la producción de  $\text{N}_2$  alcanza su valor máximo a valores de temperatura intermedios de 220-300 °C.

En la Figura 15 se puede apreciar que la producción de  $\text{N}_2$  de los catalizadores envejecidos es inferior a la de los catalizadores frescos, debido fundamentalmente a la degradación de las propiedades del catalizador NSR. La disminución de la dispersión metálica y el crecimiento de partícula experimentado tras el proceso de envejecimiento provoca que durante la fase de regeneración el catalizador NSR pierda actividad para la reducción de los  $\text{NO}_x$  en forma de  $\text{N}_2$  y, además, no se disponga de suficiente  $\text{NH}_3$  para eliminar los  $\text{NO}_x$  en forma de  $\text{N}_2$ , viéndose afectada su producción.

Posteriormente, analizando la producción de  $\text{N}_2\text{O}$  de los catalizadores frescos y envejecidos, se puede ver que es prácticamente despreciable para cualquier rango de temperaturas. De modo que con esta tecnología se evita la emisión de un potente y perjudicial gas de efecto invernadero como es el  $\text{N}_2\text{O}$ , y se cumple así con su normativa de emisión en vehículos.

Por otro lado, realizando una comparativa de los resultados obtenidos por los diferentes catalizadores NSR-SCR, se puede ver que el catalizador de Pd tiene una conversión superior en todo el rango de temperaturas al catalizador de Pt cuando las muestras son frescas, debido principalmente a su mayor producción de  $\text{NH}_3$  (como se pudo observar en los ensayos NSR). Asimismo, el catalizador de Pd también tiene mejores resultados de producción de  $\text{N}_2$  especialmente a altas temperaturas, aunque puntualmente el catalizador de Pt alcanza el valor producción máximo. Sin embargo, con los catalizadores envejecidos, la tendencia cambia y el catalizador de Pd sufre un mayor descenso en su actividad catalítica, debida fundamentalmente a la mayor pérdida de dispersión metálica tras el proceso de envejecimiento térmico.

Finalmente, una vez obtenidos los resultados de los catalizadores NSR y NSR-SCR combinados, se ha procedido a mostrar en la Tabla 7 el rendimiento de eliminación de  $\text{NO}_x$  de los catalizadores NSR y NSR-SCR para una concentración de 4%  $\text{H}_2$ , permitiendo comparar el comportamiento de ambos sistemas.

Tabla 7.- Conversiones de  $\text{NO}_x$  de los sistemas NSR y NSR-SCR frescos y envejecidos en función de la temperatura.

T ( °C)	1,5Pt-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				1,5Pd-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	Frescos		Envejecidos		Frescos		Envejecidos	
	NSR	NSR-SCR	NSR	NSR-SCR	NSR	NSR-SCR	NSR	NSR-SCR
140	39,83	62,25	35,86	55,85	70,84	57,39	36,51	44,00
180	66,86	76,00	40,02	70,57	73,38	89,00	48,86	58,92
220	68,64	97,80	37,79	61,32	72,71	95,11	38,6	51,09
260	70,28	90,57	45,40	69,96	71,49	96,37	31,67	52,19
300	70,86	73,21	46,48	69,67	70,04	96,57	38,57	65,71
340	71,83	73,47	47,03	66,96	72,61	86,51	43,31	70,15
380	72,36	73,20	46,32	60,64	72,57	80,48	44,49	64,27

La Tabla 7 revela que en todos los casos, tanto para los catalizadores frescos como envejecidos de Pt o Pd, los valores de conversión de  $\text{NO}_x$  obtenidos en el sistema combinado son muy superiores, llegando a alcanzar conversiones del 98%. Esta enorme diferencia es debida a la incorporación de una nueva ruta de reducción de  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$  mediante la reacción de estos con el  $\text{NH}_3$  adsorbido sobre el catalizador SCR. Esto permite la eliminación de  $\text{NO}_x$  no solo durante la fase de regeneración si no que también durante la fase de almacenamiento. Además, estos resultados de conversión se obtienen con una formación de productos no deseados,  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , prácticamente nula, es decir, presentando una selectividad prácticamente total hacia  $\text{N}_2$ . Operando con el sistema NSR-SCR la producción de  $\text{NH}_3$  se mantiene prácticamente inapreciable durante todos los ensayos. Esto confirma que el  $\text{NH}_3$  se almacena en el catalizador Cu/CHA situado aguas abajo del catalizador NSR, promoviendo la reacción  $\text{NH}_3$ -SCR. Asimismo, esto provoca un aumento de la producción de  $\text{N}_2$  con respecto al catalizador NSR individual. De esta forma, la producción de  $\text{N}_2$  no solo se da durante la fase de regeneración si no que también en la fase de almacenamiento, en la cual los  $\text{NO}_x$  no almacenados en el catalizador NSR reaccionan con el  $\text{NH}_3$  adsorbido en el catalizador SCR.

## 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

### 5.1. RESUMEN

Durante el presente Trabajo de Fin de Grado se han sintetizado una serie de catalizadores NSR empleando Ba como componente del almacenamiento y la incorporación diferentes cargas de Pt y Pd soportados sobre alúmina y recubriendo una estructura monolítica de cordierita. Uno de los objetivos es comprobar cómo influye la impregnación de diferentes contenidos de ambos metales en la actividad final de los catalizadores, pudiendo seleccionar el catalizador ideal. Asimismo, cada uno de los catalizadores sintetizados ha sido sometido a un tratamiento hidrotérmico simulando así las condiciones del catalizador transcurridos 200.000 km de uso, para estudiar el efecto que provocan las condiciones de operación que se dan en un vehículo extendidas en el tiempo sobre el comportamiento del catalizador. Además, se trata de analizar la resistencia hidrotérmica que posee cada catalizador y ver si los efectos sinérgicos de incorporar dos metales nobles favorecen dicha resistencia.

Para alcanzar los diversos objetivos se ha realizado la caracterización que determinan las propiedades físico-químicas de los catalizadores y predecir así su posterior comportamiento durante los ensayos de reacción, así como analizar el efecto del tratamiento de envejecimiento sobre las propiedades texturales de los catalizadores.

Finalmente se realizaron ensayos en bancada de reacción de los catalizadores NSR, y el sistema combinado NSR-SCR, tanto para catalizadores frescos como para envejecidos, estudiando su rendimiento de eliminación de  $\text{NO}_x$ .

### 5.2. CONCLUSIONES

Después de realizar los correspondientes experimentos y analizar los resultados obtenidos, se han extraído una serie de conclusiones generales, entre las que destacan las siguientes:

- Las propiedades físico-químicas de los catalizadores NSR se ven enormemente perjudicadas tras ser sometidos al tratamiento hidrotérmico. Se produce una disminución de la superficie específica de los catalizadores, un aumento del tamaño de poro y una disminución del volumen de poro, entre ellos. No obstante, la dispersión de la fase metálica es una de las propiedades que más padecen su efecto, obteniéndose pérdidas cercanas al 80%, debido al proceso de sinterización de la fase metálica. En este caso, se ha comprobado que los catalizadores con mayor contenido de paladio son los que peor resistencia hidrotérmica han ofrecido.
- En cuanto a la actividad catalítica NSR empleando diferentes concentraciones de agente reductor, se ha podido comprobar que con una concentración en exceso (4%  $\text{H}_2$ ) se obtienen mejores resultados en cuanto a la conversión global de  $\text{NO}_x$  se refiere. Sin embargo, se alcanzan mejores resultados desde el punto de vista de la eficiencia NSR para concentraciones de agente reductor más bajas (1,1%  $\text{H}_2$ ), ya que la mayor parte de los  $\text{NO}_x$  transformados lo hacen hacia  $\text{N}_2$ , aumentando así su selectividad y disminuyendo la formación de productos contaminantes como son el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{N}_2\text{O}$ . La utilización de concentraciones elevadas de hidrógeno son especialmente interesante para su uso en sistemas NSR-SCR dada su buena conversión y elevada producción de  $\text{NH}_3$ .
- La temperatura de operación afecta enormemente a la actividad catalítica del catalizador NSR. Para 1,1%  $\text{H}_2$  se ha observado una evolución en forma de volcán típica del sistema

NSR. Con el aumento de la temperatura se promociona el almacenamiento a través de la ruta nitrato y se da una mayor conversión hasta alcanzar un máximo a 220-260 °C. Posteriormente, decrece debido a la menor estabilidad de los nitratos y a limitaciones termodinámicas de la reacción de oxidación. En cambio, para 4% H<sub>2</sub> la tendencia es continuamente creciente hasta los 380 °C debido a que los efectos negativos que aparecen a altas temperaturas se ven contrarrestados por un mayor número de centros de Ba para el almacenamiento por su mayor grado de regeneración durante la etapa de reducción. Asimismo, a altas temperaturas se favorece la producción de N<sub>2</sub> en detrimento de la producción de NH<sub>3</sub>. Por lo tanto, para 1,1% H<sub>2</sub> se ha comprobado que su temperatura óptima de operación sería de 220-260 °C, mientras que para 4% H<sub>2</sub> sería de 380 °C.

- En cuanto a los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores sintetizados, tanto con 1,1% H<sub>2</sub> como para 4% H<sub>2</sub>, se ha observado que los que mejores resultados han aportado son los catalizadores con mayor contenido en Pd (1,5% Pd y 1,2% Pd-0,3% Pt). Por lo tanto, el catalizador óptimo sería un catalizador monometálico de Pd o bimetálico con baja incorporación de Pt. No obstante, es importante tener cuenta la bajada de rendimiento que sufren estos catalizadores tras el tratamiento hidrotérmico. Asimismo, es de mencionar los bajos rendimiento ofrecidos por los catalizadores bimetálicos con cargas similares de ambos metales, debido fundamentalmente a las fuertes interacciones electrónicas que se establecen entre ambos metales y que perjudican la actividad del catalizador.
- La utilización del sistema NSR-SCR permite aumentar el grado de eliminación de NO<sub>x</sub>, teniendo una selectividad prácticamente total hacia N<sub>2</sub>. Con una concentración de hidrógeno del 4% se consigue producir la cantidad de NH<sub>3</sub> necesaria, que se adsorbe sobre el catalizador Cu/CHA y luego reacciona con los NO<sub>x</sub> que no han sido atrapados en el NSR. Con este sistema se consiguen alcanzar conversiones de NO<sub>x</sub> del 98% con elevadas producciones de N<sub>2</sub>. Asimismo, este sistema permite controlar las emisiones de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> y que sus valores sean prácticamente nulos.
- En cuanto a los diferentes catalizadores probados en el sistema NSR-SCR, aunque la mayor conversión de NO<sub>x</sub> la alcanza el catalizador de 1,5% de Pt (98%), este valor es únicamente puntual y su rendimiento tanto a altas como a bajas temperaturas no es el ideal. El catalizador óptimo es el catalizador de 1,5% de Pd debido a que posee una mayor ventana de conversiones con valores del 93% para casi todo el rango de temperaturas. Sin embargo, como ocurría en el catalizador de Pd en NSR, este tiene una menor resistencia hidrotérmica y su rendimiento decae de manera ostensible tras el tratamiento hidrotérmico.

### 5.3. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Una vez llevado a cabo este estudio y tras evaluar los resultados obtenidos, se presentan algunas sugerencias para la realización de trabajos futuros:

- Realizar ensayos de reacción con una composición de gases que se asemejen a los gases de escape de un coche diésel, es decir, introduciendo CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y analizar cómo influyen en la actividad final de los catalizadores.
- Acometer un estudio más profundo de los mecanismos a través de los cuales se da el almacenamiento de nitritos y nitratos en los catalizadores NSR envejecidos.

- Mejorar la resistencia hidrotérmica de los catalizadores NSR a través de la incorporación de elementos o de diferentes métodos de incorporación de las fases que promuevan dicha resistencia.
- Analizar de forma más detallada el efecto de las interacciones electrónicas entre el Pt y el Pd sobre la actividad y el rendimiento de los catalizadores bimetálicos.

## 6. NOMENCLATURA

### Abreviaturas

BET	Brunauer, Emmett y Teller.
BJH	Barrett, Joyner y Halenda.
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier).
HC	Hidrocarburos.
ICP-AES	<i>Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i> (Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma de Acoplamiento Inductivo).
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> .
MP	Materia Particulada.
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno (NO+NO <sub>2</sub> ).
NSR	<i>NO<sub>x</sub> Storage and Reduction</i> (Almacenamiento y Reducción de NO <sub>x</sub> )
SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i> (Reducción Catalítica Selectiva).
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i> (Detector de Conductividad Térmica).
TPD	<i>Temperature Programmed Desorption</i> (Desorción a Temperatura Programada).
TPR	<i>Temperature Programmed Reduction</i> (Reducción a Temperatura Programada).
TWC	<i>Three Way Catalyst</i> (Catalizador de Tres Vías).
UE	Unión Europea.
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (Difracción de Rayos X).

### Variables y constantes físicas

A/C	Relación aire/combustible.
A <sub>m</sub>	Área de la sección transversal del adsorbato (nm <sup>2</sup> ).
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 <sub>NO</sub> <sup>ent</sup>	Caudal molar de NO a la entrada del reactor (mol s <sup>-1</sup> ).

$F_{NO_x}^{sal}(t)$	Caudal molar de $NO_x$ a la salida del reactor en el momento $t$ ( $mol\ s^{-1}$ ).
G	Contenido metálico del catalizador ( $g_{metal}/g$ ).
m	Masa de la muestra (g).
n	Múltiplo de la longitud de onda.
$M_m$	Masa molecular del metal ( $g\ mol^{-1}$ ).
N	Múltiplo de la longitud de onda.
$N_A$	Número de Avogadro, $6,023 \times 10^{23}$ (átomos $mol^{-1}$ ).
$(NO_x^{alm})$	Cantidad de $NO_x$ almacenada (mol).
$(NO^{ent})_p$	Cantidad total de NO alimentada durante el periodo pobre (mol).
$(NO_x^{sal})_p$	Cantidad total de $NO_x$ a la salida del reactor durante el ciclo pobre (mol).
$(NO^{ent})_R$	Cantidad total de NO alimentada durante el periodo rico (mol).
$(NO_x^{sal})_R$	Cantidad total de $NO_x$ a la salida del reactor durante el periodo rico (mol).
$N_S$	Átomos superficiales metálicos por unidad de masa de catalizador.
$N_{tot}$	Número de átomos metálicos totales por unidad de masa de catalizador.
P	Presión (kPa).
$P_{N_2}$	Producción de $N_2$ (%).
$P_{NH_3}$	Producción de amoníaco $NH_3$ (%).
$P_{N_2O}$	Producción de $N_2O$ (%).
$P_0$	Presión de saturación del adsorbato (kPa).
R	Constante de los gases, $8,314$ ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ).
$r_p$	Radio de poro (nm).
$S_{BET}$	Superficie específica ( $m^2\ g^{-1}$ ).
T	Temperatura ( $^{\circ}C$ o K).
$t_p$	Duración del periodo pobre (s).
$t_R$	Duración del periodo rico (s).



$V_{\text{ads}}$	Volumen de gas adsorbido por unidad de masa en el equilibrio ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ).
$V_{\text{m}}$	Volumen molar del adsorbato ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ).
$V_{\text{mol}}$	Volumen molar de gas ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ).
$X_{\text{T}}$	Conversión total de $\text{NO}_x$ durante el ciclo completo (%).

### Símbolos griegos

$\lambda$	Longitud de onda (nm).
$\theta$	Ángulo de incidencia de la radiación X ( $^\circ$ ).
$\psi$	Tensión superficial del adsorbato ( $\text{N m}^{-1}$ ).
$\nu$	Ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido.
$\chi$	Factor estequiométrico de adsorción del gas sobre el metal.
$(\eta_{\text{NO}_x})_{\text{NSR-SCR}}$	Rendimiento de la eliminación de $\text{NO}_x$ en el sistema combinado NSR-SCR (%) (Equivale a la capacidad de almacenamiento de $\text{NO}_x$ en el sistema simple NSR).
$\mu_{\text{alm}}$	Capacidad de almacenamiento del catalizador (%).

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Abdulhamid, H., Fridell, E., Skoglundh, M., 2006. The reduction phase in NO<sub>x</sub> storage catalysis: Effect of type of precious metal and reducing agent. *Appl. Catal. B: Environ.* 62, 319–328.

Agrafiotis, C., Tsetsekou, A., 2002. Deposition of meso-porous gamma-alumina coatings on ceramic honeycombs by sol-gel methods. *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 423–434.

Avila, P., Montes, M., Miro, E., 2005. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *Chem. Eng. J.* 109, 11–36.

Babu, N.S., Lingaiah, N., Gopinath, R., Reddy, P.S.S., Prasad, P.S.S., 2007. Characterization and reactivity of alumina-supported Pd catalysts for the room-temperature hydrodechlorination of chlorobenzene. *J. Phys. Chem. C.* 111, 6447–6453.

Benedetti, A., Fagherazzi, G., Pinna, F., Rampazzo, G., Selva, M., Strukul, G., 1991. The influence of a second metal component (Cu, Sn, Fe) on Pd/SiO<sub>2</sub> activity in the hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene. *Catal. Lett.* 10, 215–224.

Bellebuono, L., Annese, C., Catucci, L., Colafemmina, G., Comparelli, R., Cotugno, P., Fracassi, F., Fusco, C., D'Accolti A.L., 2017. Evaluating the NO<sub>x</sub> storage catalysts (NSC) aging: a preliminary analytical study with electronic microscopy. *App. Sci.* 7, 1059–1069.

Brandenberger, S., Kröcher, O., Tissler, A., Althoff, R., 2009. The state of the art in selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts. *Catal. Rev.* 50, 492–531.

Breen, J.P., Burch, R., Fontaine-Gautrelet C., Hardacre, C., Rioche, C., 2008. Insight into the key aspects of the regeneration process in the NO<sub>x</sub> storage reduction (NSR) reaction probed using fast transient kinetics coupled with isotopically labelled <sup>15</sup>NO over Pt and Rh-containing Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 81, 150–159.

Busca, G., Lietti, L., Ramis, G., Berti, F., 1998. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review. *Appl. Catal. B: Environ.* 18, 1–36.

Casapu, M.C., 2007. NO<sub>x</sub> storage-reduction catalyst: material aspects, thermal ageing and reactivation. Tesis Doctoral, Universidad de Timisoara.

Chigapov, A., Carberry, B., Ukropec, R., 2011. LNT and SCR catalysts for combined LNT-SCR applications. Patent EP 2481473 A2 and EP 2481473 A3 (26 Jan. 2011).

Chong, J.J., Tsolakis, A., Gill, S.S., Theinnoi, K., Golunski, S.E., 2010. Enhancing the NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio in compression ignition engines by hydrogen and reformat combustion, for improved aftertreatment performance. *Int. J. Hydrog. Energy* 35, 8723–8732.

Clayton, R., Harold, M., Balakotaiah, V., Wan, C., 2009. Pt dispersion effects during NO<sub>x</sub> storage and reduction on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 90, 662–676.

Council Directive 70/220/EEC, EU Official Journal L 076, 06-04-1970.

- Dawody, J., Skoglundh, M., Wall, S., Fridell, E., 2005. Role of Pt-precursor on the performance of Pt/BaCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> storage catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 225, 259–269.
- De La Torre, U., 2015. Sistemas NSR y NSR-SCR para DeNO<sub>x</sub> en corrientes de escape diésel: Formulaciones, cinética y modelización. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco.
- Devadas, M., Kröcher, O., Elsener, M., Wokaun, A., Söger, N., Pfeifer, M., Demel, Y., Mussmann, L., 2006. Influence of NO<sub>2</sub> on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5. *Appl. Catal. B: Environ.* 67, 187–196.
- Diaz-Sanchez, D., 1997. The role of diesel exhaust particles and their associated polyaromatic hydrocarbons in the induction of allergic airway disease. *Allergy* 52, 52–56.
- Englert, N., 2004. Fine particles and human health: A review of epidemiological studies. *Toxicol Lett.* 149, 235–242.
- Epling, W., Campbell, L.E., Yezerets, A., Currier, N.W., Parks, J-E., 2004. Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO<sub>x</sub> storage/reduction catalysts. *Catal Rev.* 46, 163–245.
- European Environment Agency (EEA), 2010. Ammonia (NH<sub>3</sub>) emissions. Copenhagen.
- Fekete, N., Kemmler, R., Voigtlander, D., Krutzsch, B., Zimmer, E., Wenninger, G., Strehlau, W., Van den Tillaart, J.A.A., Leyrer, J., Lox, E.S., Muller, W., 1997. Evaluation of NO<sub>x</sub> storage catalysts for lean burn gasoline fueled passenger cars. SAE 970746.
- Graham, G., Jen, H-W., Chun, W., Sun, H., Pan, X., McCabe, R., 2004. Coarsening of Pt particles in a model NO<sub>x</sub> trap. *Catal. Lett.* 93, 129–134.
- Heck, R.M., Farrauto, R.J., Gulati, S., 2009. *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Jang, B-H., Yeon, T-H., Han, H-S., Park, Y-K., Yie, J-E., 2001. Deterioration mode of barium-containing NO<sub>x</sub> storage catalyst. *Catal. Lett.* 77, 21–28.
- Ji, Y., Easterling, V., Graham, U., Fisk, C., Crocker, M., Choi, J.-S., 2011. Effect of aging on the NO<sub>x</sub> storage and regeneration characteristics of fully formulated lean NO<sub>x</sub> trap catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 103, 413–427.
- Kagawa, J., 2002. Health effects of diesel exhaust emissions—a mixture of air pollutants of worldwide concern. *Toxicology* 181–182, 349–353.
- Kampa, M., Castanas, E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* 151, 362–367.
- Kim, D., Chin, Y., Muntean, G., Yezeretz, A., Currier, N., Epling, W., Chen, H., Hess, H., Peden, C., 2006. Relationship of Pt particle size to the NO<sub>x</sub> storage performance of thermally aged Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> trap catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 8815–8821.
- Kim, D-H., Chin, Y-H., Muntean, G., Yezerets, A., Currier, N., Epling, W., Chen, H. Y., Hess, H., Peden, C. H. F., 2007. Design of a reaction protocol for decoupling sulfur removal

and thermal aging effects during desulfation of Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> trap catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2735–2740.

Kinugasa, Y., Itou, T., Hoshi, K., Suzuki, N., Yaegashi, T., Igarashi, K., 1999. Device for purifying exhaust gas from engine. US Patent 5964088 (Oct. 12, 1999).

Krupa, S.V., Kickert, R.N., 1989. The greenhouse effect-impacts of ultraviolet-B (Uv-B) radiation, carbon-dioxide (CO<sub>2</sub>) and ozone (O<sub>3</sub>) on vegetation. *Environ. Poll.* 61, 263–393.

Koebel, M., Elsener, M., Kleemann, M., 2000. Urea-SCR: a promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive diesel engines. *Catal. Today.* 59, 335–345.

Kwak, J.H., Tonkyn, G.R., Kim, D., Szanyi, J., Charles, H.F., 2010. Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *J. Catal.* 275, 187–190.

Lemaitre, J. L., Menon, P. G., Delannay, F., 1984. The measurement of catalyst dispersion, characterization of heterogeneous catalysts. Ed. Delannay, Dekker, Nueva York, 299–365.

Lietti, L., Nova, I., Forzatti, P., 2008. Role of ammonia in the reduction by hydrogen of NO<sub>x</sub> stored over Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> storage and reduction catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 88, 240–248.

Luo, J-Y., Meng, M., Zha, Y-Q., Xie, Y-N., Hu, T-D., Zhang, J., Liu, T., 2008. A comparative study of Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Fe-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NSR catalysts: New insights into the interaction of Pt–Ba and the function of Fe. *Appl. Catal. B: Environ.* 78, 38–52.

Massner, A., 2009. NO<sub>x</sub>-minderung bei Dieselnutzfahrzeugen mittels kombination von NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysator und SCR-katalysator. Ph.D. Thesis, Universidad de Stuttgart.

Miyoshi, N., Matsumoto, S., Katoh, T., Tanaka, T., Harada, J., Takahashi, N., Yokota, K., Sugiara, M., Kasahara, K., 1995. Development of new concept three-way catalyst for automotive lean burn engines. SAE Tech. Paper Series 950809.

Navarro, R.M., Pawelec, B., Trejo, J.M., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., 2000. Hydrogenation of aromatics on sulfur-resistant PtPd bimetallic catalysts. *J. Catal.* 189, 184–194.

Nijhuis, T. A., Beers, A. E. W., Vergunst, T., Hoek, I., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., 2001. Preparation of monolithic catalysts. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 43, 345–380.

Park, J-W., Park, S-M., Yoo, Y-S., Han, H-S., Seo, G., 2008. Deactivation of barium oxide-based NO<sub>x</sub> storage and reduction catalyst by hydrothermal treatment. *Korean J. Chem. Eng.* 25, 239–244.

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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoliths for lean-burn engines. *Catal. Today* 147, 244–249.

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<sub>x</sub> storage and reduction over a Pt–Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith catalyst. *Appl. Catal B: Environ.* 96, 329–337.

Pereda-Ayo, B., 2012. Almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub> [NSR] para motores diésel. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco.

Pereda-Ayo, B., De La Torre, U., González-Marcos, M.P., González-Velasco, J.R., 2015. Influence of ceria loading on the NO<sub>x</sub> storage and reduction performance of model Pt–Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NSR catalyst. *Catal. Today* 241, 133–142.

Piacentini, M., Maciejewski, M., Baiker, A., 2005. Pt-Ba/alumina NO<sub>x</sub> storage reduction catalysts: Influence of Ba loading on NO<sub>x</sub> storage behavior. *Appl. Catal. B: Environ.* 60, 265–275.

Prasad, R., Bella, V.R., 2010. A review on diesel soot emission, its effect and control. *Bull Chem. React. Eng. Catal.* 5, 69–86.

Rahkamaa-Tolonen, K., Maunula, T., Lomma, M., Huuhtanen, M., Keiski, R. L., 2005. The effect of NO<sub>2</sub> on the activity of fresh and aged zeolite catalysts in the NH<sub>3</sub>-SCR reaction. *Catal. Today* 100, 217–222.

Salasc, S., Skoglundh, M., Fridell, E., 2002. A comparison between Pt and Pd in NO<sub>x</sub> storage catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 36, 145–160.

Schmiege, 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 NH<sub>3</sub>-SCR catalysts for diesel NO<sub>x</sub> reduction. *Catal. Today* 184, 252–261.

Seo, C-K., Kimb, H., Choi, B., Lim, M-T., Lee, C-H., Lee, C-B. 2011. De-NO<sub>x</sub> characteristics of a combined system of LNT and SCR catalysts according to hydrothermal aging and sulfur poisoning. *Catal. Today.* 164, 507–514.

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & App. Chem.* 57, 603–619.

Spindler, H. 1974. Dispersion of metals on catalyst supports. *Int. Chem. Eng.* 24, 75–736.

Szanyi, J., Yi, C.W., Mudiyansele, K., Kwak, J.H., 2013. Understanding automotive exhaust catalysts using a surface approach: model NO<sub>x</sub> storage materials. *Top Catal.* 56, 1420–1440.

Takahashi, N., Shinjoh, H., Iijima, T., Suzuki, T., Yamazaki, K., Yokota, K., Suzuki, H., Miyoshi, N., Matsumoto, S., Tanizawa, T., Tanaka, T., Tateishi, S., Kasahara, K., 1996. The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO<sub>x</sub> storage and reduction catalyst. *Catal. Today* 27, 63–69.

Tamaru, K., Mills G.A., 1994. Catalysts for control of exhaust emissions. *Catal. Today* 22, 349–360.

Tiernan, J.M., 1996. An investigation of supported platinum and bimetallic oxidation catalysts. Tesis Doctoral, Universidad de Dublín.

Williams, M., Minjares, R., 2016. A technical summary of Euro 6/VI vehicle emission standards. Briefing ICCT.

Zheng, Q., Farrauto, R., Deeba, M., 2015. Oxidative thermal aging of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-ZrO<sub>2</sub> in automotive three way catalysts: the effects of fuel shutoff and attempted fuel rich regeneration. *Catalysts* 5, 1797–1814.

Zhou, W.-J., Ji, H.L., Zhu, J., Zhang, Y.-P., Sha, L.-Q., Liu, Y.-T., Zhang, X., Zhao, W., Dong, Y.-X., Bai, X.-L., Lin, Y.-X., Zhang, J.-H., Zheng, X.-H., 2016. The effects of nitrogen fertilization on N<sub>2</sub>O emissions from a rubber plantation. *Sci. Rep.* 6:28230, 1–12.