



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Eliminación de carbonilla generada por motores diésel mediante combustión catalizada por óxidos mixtos basados en cerio.

Noelia Guillén Hurtado



Tesis

Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

UNIVERSIDAD DE ALICANTE



*Departamento de Química Inorgánica
Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente (MCMA)*

Eliminación de carbonilla generada por motores diésel mediante combustión catalizada por óxidos mixtos basados en cerio.

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Noelia Guillén Hurtado

Directores del trabajo:

Avelina García García
Profesora Titular de
Química Inorgánica

Agustín Bueno López
Profesor Titular de
Química Inorgánica

Alicante, Marzo 2013

Avelina García García y **Agustín Bueno López**, Profesores Titulares de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante,

CERTIFICAN QUE:

Dña. Noelia Guillén Hurtado, Licenciada en Química, ha realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante, bajo nuestra dirección, el trabajo titulado **“Eliminación de carbonilla generada por motores diésel mediante combustión catalizada por óxidos mixtos basados en cerio”** que constituye su Memoria para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Alicante reuniendo, a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Alicante, a 13 de Febrero de 2013.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Fdo. Avelina García García

Fdo. Agustín Bueno López

Agradecimientos

Con estas líneas quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a mis directores de Tesis, la Dra. Avelina García García y el Dr. Agustín Bueno López por la dedicación y el apoyo durante estos años, por la confianza que depositaron en mí para la realización de la Beca de Colaboración cuando todavía era alumna de la Licenciatura en Químicas en la Universidad de Alicante y por supuesto por seguir apostando por mí desde entonces. A ambos gracias por vuestros ánimos constantes sobre todo en la recta final de este trabajo y por enseñarme a confiar más en mí.

Debo agradecer de forma muy especial a los doctores Idriss Atribak y Franz E. López Suárez los buenos consejos y el tiempo que me dedicaron a explicarme tantas cosas en mis inicios como becaria en el Departamento de Química Inorgánica. Para mí siempre será todo un honor haberos conocido y haber tenido vuestra amistad en aquellos momentos y siempre.

Debo agradecer también a todos mis compañeros de Departamento los momentos vividos y la amistad que me han ofrecido. A las chicas de química fina: Cristina, Mayer, Mónica, Bouchra; a Saray, Minerva, Sonia, Ana, Carolina, Laura, Sole, Zinab, Ivonne, M^a Jesús. A los chicos: Paco Varela, Aroldo, Mohammed, Juan Pablo, Mirko, David San José, Ángel, David Salinas, Guido, Vicente, Javi, Jaime, Robi, Mateus. A todos gracias. También me gustaría mencionar a Tatiana y a Gabriela. Fue un placer conocerlos y compartir con vosotras momentos muy entrañables.

No quiero olvidar dar las gracias a las personas de secretaría, Esther, Concha y Elisa, y a los profesores y técnicos que forman parte del Departamento de Química

Inorgánica de la Universidad de Alicante. Especialmente agradezco al Dr. Ángel Linares Solano y al Dr. Diego Cazorla Amorós la labor desarrollada durante años en el grupo de investigación MCMA, del que he tenido la oportunidad de formar parte.

Quisiera dedicar unas palabras a tres chicas muy especiales: Vero, Iza y Miriam. Chicas, gracias por vuestro apoyo incondicional sobre todo este último año. Gracias por hacerme saber y demostrarme que estáis ahí y por estar dispuestas a ayudarme en todo momento. Siempre recordaré vuestra visita a Dublín (Vero, te echábamos en falta en cada momento). Fue muy especial para mí aquella visita y tener la oportunidad de compartir todo aquello con vosotras. Mil gracias por todo y por ser como sois.

I would like to express my sincere gratitude to Professor James A. Sullivan for letting me work in his research group of UCD School of Chemistry & Chemical Biology of University College Dublin. Also I would like to thank the support and the help I received from Julie and from the Ph D students of this group: Elaine, Sarah, Niamh and Rory.

Agradezco a mis amigos Fani, Alex, Laura, Óscar, Bea, Luis, Isra, Aida, Bernardo y Paqui por haber estado dispuestos en todo momento a animarme, recibiendo siempre palabras de apoyo que me han sido de gran ayuda. Especialmente doy las gracias a Fani por su comprensión, porque siempre ha estado ahí, preocupándose por mí.

Agradezco de todo corazón a mi familia por quererme y apoyarme siempre. A mis hermanos Verónica y Sergio y a Jorge por escucharme y comprenderme durante esta andadura. Especialmente agradezco a las personas más importantes de mi vida, mis padres, Mari Loli y Marcelino, porque gracias a ellos soy lo que soy. Gracias por enseñarme a no rendirme y a luchar por un futuro mejor.

También agradecer a mi segunda familia, Loli, Sergio y Loli por brindarme su apoyo y animarme en los momentos difíciles.

A Jose por su cariño incondicional y su infinita comprensión. No me imagino todos estos años sin ti. Me siento muy afortunada teniéndote a mi lado y quiero que sepas que parte de este trabajo es tanto tuyo como mío.

Por último quisiera expresar el profundo cariño que siento por dos princesitas que tienen completamente gobernado mi corazón, mis sobrinas Sofía y Paula. De las cosas que más feliz me hacen es poder jugar con vosotras y veros reír. Sin embargo, muchas veces he tenido que sacrificar mi tiempo con vosotras, sobre todo en la última etapa de este trabajo. Por ello esta Tesis os la dedico a vosotras.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



A mis dos pequeñas

Universitat d'Alacant *Sofía y Paula*
Universidad de Alicante

Índice abreviado

Summary of contents		1
Capítulo 1	Introducción general	5
Capítulo 2	Materiales y técnicas experimentales	55
Chapter 3	Surface and structural characterisation of co-precipitated $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) oxides	105
Capítulo 4	Catalizadores $Ce_xZr_{1-x}O_2$ para la combustión de carbonilla en $NO_x/O_2/N_2$ y en O_2/N_2 . Importancia de la sal precursora de cerio	139
Capítulo 5	Catalizadores $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ para la combustión de carbonilla en $NO_x/O_2/N_2$ y en O_2/N_2 . Efecto del contenido en praseodimio	173
Capítulo 6	Catalizadores de distinta naturaleza para la combustión de carbonilla en $NO_x/O_2/N_2$. Importancia del contacto catalizador-carbonilla	229
Capítulo 7	Estudio isotópico de la combustión de carbonilla catalizada por CeO_2 en presencia de NO_x	261
Capítulo 8	Demostración en un banco de pruebas de la regeneración de filtros de partículas diésel catalizada por $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$	293
Capítulo 9 / Chapter 9	Conclusiones generales / General conclusions	315 / 321
Currículum Vitae		327

Índice

Summary of contents	1
Capítulo 1. Introducción General	5
1.1. Introducción	7
1.2. Principales contaminantes emitidos por motores diésel	10
1.2.1. Formación de la carbonilla en motores diésel	11
1.2.2. Formación de NO _x en motores diésel	13
1.2.3. Efectos perjudiciales de los contaminantes emitidos por motores diésel	15
1.3. Legislación europea sobre límite de emisiones para automóviles diésel	18
1.4. Sistemas de post-combustión para emisiones procedentes de motores diésel	22
1.4.1. Oxidación catalítica de HC y CO	23
1.4.2. Eliminación de NO _x	26
1.4.2.1. Reducción catalítica selectiva de NO _x (SCR)	27
1.4.2.2. Almacenamiento y reducción de NO _x (NSR)	31
1.4.3. Eliminación de carbonilla	33
1.4.3.1. Utilización de filtros de partículas	33
1.4.3.2. Trampa de regeneración continua (CRT y CCRT)	39
1.4.3.3. Reducción simultánea de NO _x y carbonilla (DPNR)	41
1.5. Antecedentes de la presente Tesis Doctoral	42
1.6. Objetivos generales	45
1.7. Bibliografía	47
Capítulo 2. Materiales y técnicas experimentales	55
2.1. Introducción	57
2.2. Preparación de los catalizadores en polvo	57
2.3. Incorporación del óxido mixto Ce _{0,5} Pr _{0,5} O _{2-δ} en dos sustratos monolíticos comerciales	62
2.4. Técnicas de caracterización	64
2.4.1. Adsorción de N ₂ a -196°C	65
2.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)	68
2.4.3. Espectroscopia Raman	74
2.4.4. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	77

2.4.5. Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)	82
2.4.6. Reducción a temperatura programada con H ₂ (RTP-H ₂)	84
2.5. Ensayos de actividad	85
2.5.1. Ensayos de combustión de carbonilla	86
2.5.2. Ensayos de oxidación de NO a NO ₂	90
2.5.3. Ensayos con pulsos de oxígeno molecular marcado isotópicamente	92
2.5.4. Ensayos en un banco de pruebas bajo condiciones reales de un escape diésel	97
2.6. Bibliografía	100

Chapter 3. Surface and structural characterisation of co-precipitated Ce_xZr_{1-x}O₂ (0 ≤ x ≤ 1) oxides

3.1. Introduction	107
3.2. Experimental	109
3.2.1. Catalyst preparation	109
3.2.2. Characterisation techniques	109
3.3. Results and discussion	110
3.3.1. Textural and structural characterisation by N ₂ adsorption at -196°C, XRD and Raman spectroscopy	110
3.3.2. XPS characterisation	124
3.3.3. H ₂ -TPR characterisation	130
3.4. Conclusions	134
3.5. References	135

Capítulo 4. Catalizadores Ce_xZr_{1-x}O₂ para la combustión de carbonilla en NO_x/O₂/N₂ y en O₂/N₂. Importancia de la sal precursora de cerio

4.1. Introducción	141
4.2. Experimental	144
4.2.1. Preparación de los catalizadores	144
4.2.2. Técnicas de caracterización y ensayos de actividad	144
4.3. Resultados y discusión	145
4.3.1. Resumen de la caracterización físico-química de los catalizadores	145
4.3.2. Ensayos catalíticos de oxidación de NO a NO ₂	147
4.3.3. Ensayos catalíticos de combustión de carbonilla en NO _x /O ₂ /N ₂	150
4.3.4. Ensayos catalíticos de combustión de carbonilla en O ₂ /N ₂ . Importancia del tipo de atmósfera	152
4.3.5. Implicaciones mecánicas en la combustión de carbonilla con	162

óxidos basados en cerio según el tipo de contacto catalizador-carbonilla	
4.4. Conclusiones	167
4.5. Bibliografía	168
Capítulo 5. Catalizadores $Ce_xPr_{1-x}O_{2-s}$ para la combustión de carbonilla en $NO_x/O_2/N_2$ y en O_2/N_2. Efecto del contenido en praseodimio	173
5.1. Introducción	175
5.2. Experimental	178
5.2.1. Preparación de los catalizadores	178
5.2.2. Técnicas de caracterización y ensayos de actividad	178
5.3. Resultados y discusión	179
5.3.1. Caracterización estructural y textural de los óxidos	179
5.3.2. Caracterización superficial mediante XPS	196
5.3.3. Caracterización mediante RTP- H_2	202
5.3.4. Ensayos catalíticos de oxidación de NO a NO_2	206
5.3.5. Ensayos catalíticos de combustión de carbonilla en $NO_x/O_2/N_2$ y en O_2/N_2	211
5.4. Conclusiones	221
5.5. Bibliografía	223
Capítulo 6. Catalizadores de distinta naturaleza para la combustión de carbonilla en $NO_x/O_2/N_2$. Importancia del contacto catalizador-carbonilla	229
6.1. Introducción	231
6.2. Experimental	233
6.2.1. Preparación y caracterización de los catalizadores	233
6.2.2. Ensayos de actividad	235
6.3. Resultados y discusión	237
6.3.1. Ensayos catalíticos de oxidación de NO a NO_2	237
6.3.2. Ensayos catalíticos de combustión de carbonilla bajo las configuraciones en lecho doble y lecho único	241
6.3.3. Estudio del NO_2 sobrante en los ensayos catalíticos de combustión de carbonilla en $NO_x/O_2/N_2$ bajo las configuraciones en lecho doble y lecho único	245
6.3.4. Impacto en los productos de combustión emitidos e implicaciones mecánicas derivadas	251
6.4. Conclusiones	256
6.5. Bibliografía	258

Capítulo 7. Estudio isotópico de la combustión de carbonilla catalizada por CeO₂ en presencia de NO_x	261
7.1. Introducción	263
7.2. Experimental	267
7.2.1. Preparación del catalizador	267
7.2.2. Técnicas de caracterización y ensayos de actividad	267
7.3. Resultados y discusión	269
7.3.1. Ensayos catalíticos realizados en el sistema experimental convencional	269
7.3.2. Pulsos de ¹⁸ O ₂ sobre Ce(3+)O ₂ -500 en He y 1% NO/He	272
7.3.3. Pulsos de ¹⁸ O ₂ sobre carbonilla en He y 1% NO/He	277
7.3.4. Pulsos de ¹⁸ O ₂ sobre la mezcla Ce(3+)O ₂ -500-carbonilla, en modo de contacto débil, en He y 1% NO/He	283
7.4. Conclusiones	288
7.5. Bibliografía	289
Capítulo 8. Demostración en un banco de pruebas de la regeneración de filtros de partículas diésel catalizada por Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}	293
8.1. Introducción	295
8.2. Experimental	296
8.2.1. Preparación de los materiales	296
8.2.2. Ensayos de actividad	297
8.3. Resultados y discusión	298
8.3.1. Caracterización de las emisiones del motor diésel	298
8.3.2. Estudio de la regeneración de los filtros DPF en condiciones reales	301
8.3.3. Análisis del mecanismo de combustión de carbonilla en condiciones reales empleando el óxido Ce _{0,5} Pr _{0,5} O _{2-δ}	305
8.4. Conclusiones	310
8.5. Bibliografía	311
Capítulo 9. Conclusiones generales	315
Chapter 9. General conclusions	321
Currículum vitae	327

Summary of contents

This Thesis deals with the synthesis, the characterisation and the catalytic activity of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ and $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$ materials towards diesel soot combustion under $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ and O_2/N_2 atmospheres. The most relevant contribution of this work is the analysis done in the way of achieving a major understanding of the catalytic role of these materials in the soot combustion in order to design an appropriate cerium-based catalyst for accelerating the soot combustion in real diesel exhausts.

The Thesis is structured in nine chapters. **Chapter 1** describes the environmental problems associated with the emission of pollutants from diesel engines, the health hazards of these pollutants and the European legislation on diesel engines emissions. The different post-combustion strategies for diesel pollutants abatement are also commented, highlighting how catalysis is a key technology for pollution control. Finally, the background of this study and the general objectives are exposed in this chapter as well.

Chapter 2 describes the procedure to prepare the catalysts studied in this work, the different characterisation techniques employed to analyse their physico-chemical properties and the experimental devices used to carry out the catalytic tests.

Chapters 3 to 8 are dedicated to the presentation and discussion of experimental results. **Chapter 3** presents a complete structural, surface and reducibility analysis of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) oxides prepared by a co-precipitation method using two different cerium precursor salts. The aim is to reveal the influence of the cerium precursor chosen on the physico-chemical properties of these materials. The thermal stability and phase homogeneity are also evaluated by means of testing two different calcination

temperatures (500°C and 1000°C) in the preparation process. This study has been published in the article: N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García. **Surface and structural characterisation of co-precipitated $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) mixed oxides.** Journal of Materials Science 47 (2012) 3204-3213.

The catalytic activity for NO oxidation in the presence of O₂ and for soot combustion both under NO_x/O₂/N₂ and O₂/N₂ atmospheres of the Ce_xZr_{1-x}O₂ oxides characterised in Chapter 3 is analysed in **Chapter 4**. The approach of using two different atmospheres along with soot combustion experiments performed under different catalyst-soot contacts have allowed us to split the relevance of the NO₂-assisted soot combustion mechanism from the contribution of the active oxygen-assisted pathway. Besides, the results obtained in this chapter have led to shed some light on the properties involved in the performance of these materials as efficient active oxygen producers. The following publication describes the results of this study: N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García. **Catalytic performances of ceria and ceria-zirconia materials for the combustion of diesel soot under NO_x/O₂ and O₂. Importance of the cerium precursor salt.** Applied Catalysis A: General 437-438 (2012) 166-172.

Chapter 5 is a detailed study of the effect of the composition of Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} ($0 \leq x \leq 1$) oxides on the structural and surface features and on the reducibility of these materials. The catalytic activity for NO oxidation in the presence of O₂ and the soot combustion activity both under NO_x/O₂/N₂ and O₂/N₂ atmospheres are tried to correlate with the physico-chemical features of these catalysts. The oxides analysed in this study have been prepared by a co-precipitation method using two different calcination temperatures (500°C and 1000°C). Furthermore, the Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2-δ} composition has been prepared by the procedure of calcination of the nitrate precursors mixture with the additional

purpose of evaluating the influence of the synthesis route on the physico-chemical properties and on the catalytic activity of this mixed oxide.

Chapter 6 presents a comparative study of the effectiveness of four different catalysts for soot combustion, showing each catalyst a distinct NO oxidation capacity due to a different NO₂ generation mechanism. These catalysts are a Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ mixed oxide, a PrO_{2-δ} oxide, a SrTi_{0.89}Cu_{0.11}O_{3-δ} perovskite and a Pt/Al₂O₃ catalyst. Two different configurations of catalyst and soot have been used to conduct the soot combustion experiments of this study, with the aim of simulating in a laboratory scale the real situation found in the Continuously Regenerating Trap (CRT) technology (dual-bed configuration of catalyst and soot) or in the Catalytic Coating Filter (CCF) system (single-bed configuration of both components mixed). The contents of this chapter are included in the article “**Behaviour of different soot combustion catalysts under NO_x/O₂. Importance of the catalyst-soot contact**” which will be submitted for publication.

In **Chapter 7**, a mechanistic study of the ceria-catalysed soot combustion reaction is described. This mechanistic study has been conducted by a pulse technique with labelled O₂ in the absence and presence of NO, injecting pulses at different temperatures. The results obtained in this chapter have led to a better understanding of the ceria-oxygen role in both the catalytic oxidation of NO to NO₂ and the catalytic combustion of soot. The paper concerning these results has been published in: N. Guillén-Hurtado, A. García-García, A. Bueno-López. **Isotopic study of ceria-catalyzed soot oxidation in the presence of NO_x**. Journal of Catalysis 299 (2013) 181-187.

In **Chapter 8**, the active phase Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2-δ} has been loaded onto two commercial substrates: a SiC Diesel Particulate Filter (DPF) and a cordierite honeycomb monolith, and DPF regeneration experiments have been carried out in a diesel engine test bench.

The main goal of this study is to demonstrate that a ceria-based catalyst loaded onto a DPF filter is able to promote soot combustion in a real diesel exhaust. Besides, the results of this work have shown that the mechanistic implications in $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ -catalysed soot combustion are not the same at laboratory scale than at real scale. The results of this chapter have been recently accepted for publication: M. Valencia, E. López, S. Andrade, Iris M.L., N. Guillén-Hurtado, V. Rico-Pérez, A. García-García, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Bueno-López. **Evidences of the cerium oxide-catalysed DPF regeneration in a real diesel engine exhaust**. Topics in Catalysis. In press (2013).

Finally, **Chapter 9** summarises the most relevant conclusions obtained in this Thesis, with the conclusions presented both in Spanish and English.

Since this Thesis applies for the **International Doctorate** mention, this summary of contents, **Chapter 3** and the general conclusions have been written in English to fulfil the requirements of this mention. The rest of this work is presented in Spanish.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 1

Introducción general.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Resumen.

En este capítulo se discute la problemática medioambiental motivada por la emisión de contaminantes de motores diésel, los efectos de estos contaminantes sobre la salud y los límites de emisión establecidos por la legislación europea. Además, se describen los fundamentos de las estrategias de post-combustión para la eliminación de los principales contaminantes generados por motores diésel, poniéndose de relieve cómo la catálisis es una tecnología clave en el control de la contaminación. Por último, se presentan los antecedentes de este estudio así como los objetivos generales.

1.1. Introducción.

El incremento del consumo de los combustibles fósiles a partir del siglo XIX debido a la industria, a las grandes concentraciones humanas en las áreas urbanas y a la aparición del motor de combustión interna ha desencadenado que la contaminación atmosférica sea un problema medioambiental, empeorándose la situación año tras año [1].

En las zonas urbanas, los automóviles son una de las principales fuentes de contaminación del aire [2], ocasionando importantes emisiones de óxidos de azufre (SO_x), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x¹), hidrocarburos no quemados (HC), y partículas de carbonilla [3]. Teniendo en cuenta que en 2012 se fabricaron 60 millones de coches a nivel mundial [4] y que en los últimos años el parque automovilístico mundial ha aumentado desde aproximadamente 40 millones a 750 millones de vehículos [4, 5], la contaminación atmosférica generada por las fuentes móviles es un problema de interés general al que debe enfrentarse la sociedad actual.

El alto precio de los combustibles fósiles, como consecuencia de la escasez del petróleo, ha conducido a una mayor predilección, en algunos países, por automóviles con motor diésel debido al menor consumo de combustible y a la mayor eficiencia que presentan respecto a los motores de gasolina [6]. Este tipo de motor de combustión interna, patentado por el alemán Rudolf Diesel en 1893, ha sufrido una evolución constante desde su invención hasta nuestros días. Su funcionamiento se basa en la compresión de aire en los cilindros y en la posterior inyección, a alta presión, del combustible muy pulverizado.

¹ El término NO_x se utiliza para representar la suma de los dos óxidos NO y NO₂.



Figura 1.1 Representación de un motor diésel.

Como resultado de la alta temperatura y presión alcanzada en los cilindros, la mezcla aire/combustible se inflama muy rápidamente sin necesidad de chispa, teniendo lugar la auto-ignición del combustible. Debido a la gran compresión que se produce en los cilindros, un motor diésel presenta una estructura más robusta que un motor de gasolina [3]. En la Figura 1.1 se muestra una representación de un motor diésel.

Por el contrario, en el motor de gasolina, desarrollado por el alemán August Otto, se necesita una chispa eléctrica, que genera una bujía, para que se inicie la reacción de combustión exotérmica del combustible. Además, en este tipo de motor, el combustible es previamente mezclado con aire antes de ser introducido al cilindro [3]. Como consecuencia del aspecto anterior, otra diferencia relevante entre el funcionamiento de estos dos tipos de motores es la relación aire/combustible empleada, la cual tiene una repercusión importante en el tipo y cantidad de contaminantes generados.

En un motor de gasolina, la relación aire/combustible (parámetro λ^2) se intenta mantener constante ($\lambda = 0,9 - 1,1$), por lo que la mezcla de combustión se ajusta empleando la cantidad de aire necesaria para quemar todo el combustible. Bajo estas condiciones estequiométricas aire/combustible se comprobó que un catalizador basado en Pt/Rh sobre alúmina permitía la reducción de NOx procedente del proceso de combustión y la oxidación de HC y CO al mismo tiempo [7]. Debido a la conversión conjunta de estos tres contaminantes a N₂, CO₂ y H₂O, estos catalizadores, conocidos en

² En condiciones estequiométricas, $\lambda = 1$ corresponde a 14,7 kg de aire por 1 kg de gasolina.

la actualidad como TWC³, han sido universalmente integrados en el escape de los vehículos de gasolina [7, 8]. Posteriormente se ha mejorado la formulación del catalizador con la incorporación de óxidos basados en cerio, permitiendo este componente una actuación apropiada del catalizador TWC en un intervalo de λ mayor.

Sin embargo, debido al proceso de ignición a alta presión que tiene lugar en el motor diésel, los gases de escape siempre contienen un exceso de oxígeno, con un valor de λ siempre mayor a 1 (entre 1,1 y 6). Esto es ventajoso para la oxidación de HC y CO, pero hace extremadamente difícil el control de las emisiones de NOx. Además, el tipo de combustión que tiene lugar en el motor diésel favorece una alta formación de partículas de carbonilla [8].

En estas condiciones, la eliminación de NOx de corrientes de escape en condiciones de exceso de oxígeno continúa siendo uno de los mayores desafíos en el área de la catálisis medioambiental [9]. Por ello, uno de los retos actuales en la investigación científica y tecnológica es el desarrollo de un dispositivo catalítico adecuado para la eliminación de la carbonilla emitida por los motores diésel así como de NOx ya que, desafortunadamente, los catalizadores TWC no pueden ser empleados en los motores de tipo diésel, debido principalmente a estos dos motivos [9]:

- (i) La elevada concentración de oxígeno, dificultando la reducción directa de NOx.
- (ii) La necesidad de un sistema específico para la eliminación de la carbonilla basado en un filtro, que debe ser regenerado.

³ Del inglés “Three Way Catalysts”.

1.2. Principales contaminantes emitidos por motores diésel.

La composición de los gases emitidos por motores diésel y de gasolina difiere considerablemente debido a las diferencias existentes en el proceso de combustión comentadas en el apartado anterior.

Los componentes mayoritarios de un escape diésel son O₂, CO₂, H₂O y N₂, con unos porcentajes en volumen entre el 2 y el 15% excepto el N₂ que presenta un porcentaje mayor (entre el 70 y 75%) [10]. Estos componentes no suponen un riesgo para la salud, aunque el CO₂ contribuye al efecto invernadero.

El resto de componentes de los gases del escape diésel sí presentan efectos negativos sobre la salud y también sobre el medioambiente. Estos componentes se pueden dividir en dos grupos, dependiendo de que los niveles de emisión se encuentren o no regulados:

(i) **Componentes nocivos y con niveles de emisión regulados:** CO, hidrocarburos no quemados (HC), NO_x, carbonilla y SO_x. Los HC incluyen principalmente hidrocarburos de peso molecular bajo como metano, eteno y acetileno [3, 11].

(ii) **Componentes nocivos y con niveles de emisión no regulados:** incluyen aldehídos, amoníaco, cianuros, benceno, tolueno y compuestos poliaromáticos (PAHs). Su emisión no está regulada explícitamente por la legislación, sólo controlándose la emisión total de hidrocarburos [3].

Concretamente, la carbonilla y los óxidos de nitrógeno (NO_x) son los contaminantes diésel que presentan un mayor reto a la hora de su control y eliminación [3, 8, 12].

1.2.1. Formación de la carbonilla en motores diésel.

La formación de la carbonilla comienza en el centro de las finas gotas de combustible pulverizadas en el cilindro cuando tiene lugar la ignición, ya que en dichos puntos, la relación aire/combustible es baja [3, 13, 14].

Estas partículas de carbonilla emitidas por motores diésel están constituidas principalmente de un núcleo carbonoso, que supone entre un 50 y un 75% del peso de las partículas. Dicho porcentaje de carbono depende de las características del motor, del combustible y del régimen de conducción. Estos núcleos carbonosos tienen adsorbidos compuestos orgánicos, que se denominan como fracción orgánica soluble (SOF⁴) y está compuesta por hidrocarburos no quemados y aceite lubricante del motor. Además, también hay adsorbidos compuestos de azufre y agua [3, 14-16].

En la Figura 1.2 se presenta un esquema de estas partículas de carbonilla y los componentes adsorbidos.

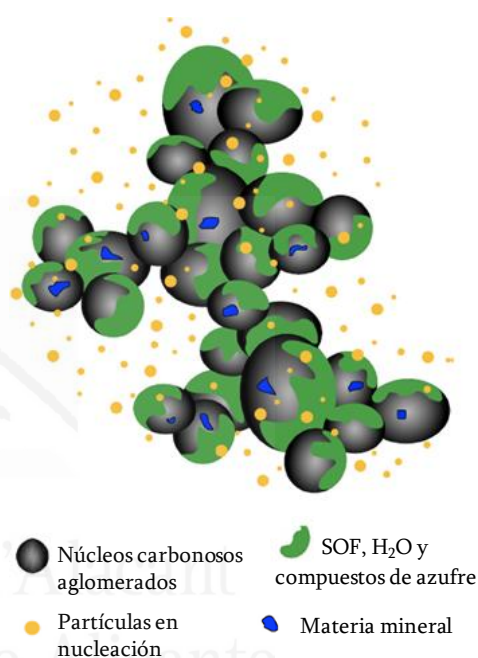


Figura 1.2. Representación esquemática de la carbonilla generada por motores diésel y de las especies adsorbidas [15].

La formación de carbonilla en un motor diésel tiene lugar mediante un mecanismo complejo con diversos procesos paralelos. Smith y col. [17] esquematizaron este

⁴ Del inglés “Soluble Organic Fraction”.

mecanismo mediante una serie de etapas básicas, las cuales se representan en la Figura

1.3. A continuación se detallan las etapas más importantes:

- (i) En el proceso de ignición del combustible tiene lugar la combustión incompleta de determinadas gotas que no se han mezclado completamente con el oxígeno, produciéndose la pirólisis de algunas moléculas. Esta pirólisis conduce a moléculas insaturadas más pequeñas, donde el constituyente principal es el etino (C_2H_2).
- (ii) Polimerización del etino y formación de compuestos poliaromáticos de mayor peso molecular.
- (iii) Formación de pequeñas láminas, denominadas *grafenos*, que se pueden considerar como estructuras primarias de carbón.
- (iv) Unión de estas láminas de *grafenos* formando pequeñas estructuras cristalinas que, posteriormente, dan lugar a partículas con estructura turboestrática, consideradas como los núcleos primarios de carbonilla.
- (v) Aumento del tamaño de las partículas mediante el proceso de coagulación. Además, las moléculas en fase gas se adicionan incrementando así la superficie de las partículas mediante el llenado del espacio existente entre las mismas.
- (vi) Etapa final de agregación de las partículas primarias de carbonilla, que ahora son del orden de 10-30 nm, formando cadenas de agregados de varios centenares de nanómetros. El proceso de agregación empieza tras 0,02-0,07 ms después de la nucleación y tiene lugar fuera del cilindro.

Ishiguro y col. [18] demostraron que durante la etapa de crecimiento superficial, las láminas gráficas no se orientan al azar sino que lo hacen perpendicularmente al radio de partícula. Esto origina que las partículas de carbonilla posean una cubierta

exterior rígida con estructura grafitica ordenada, la cual es termodinámicamente más estable que el centro de la partícula con estructura turboestrática.

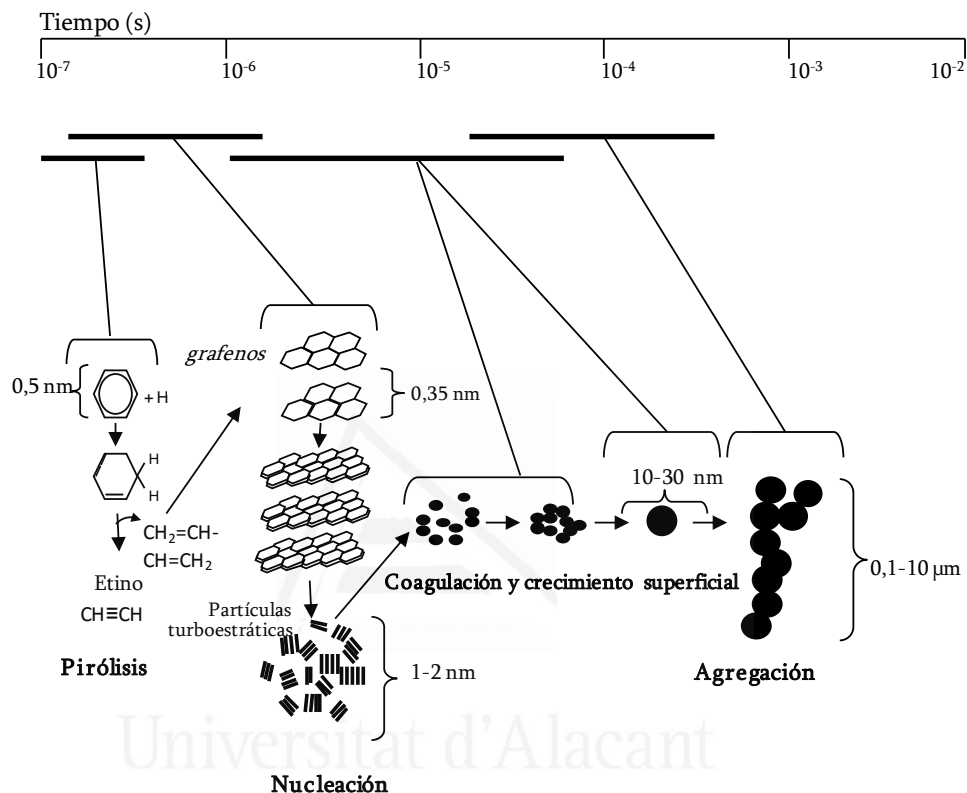


Figura 1.3. Esquema del mecanismo de formación de la carbonilla [14].

1.2.2. Formación de NOx en motores diésel.

El término NOx hace alusión a una mezcla de gases cuyos constituyentes son el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂), los cuales se producen durante un proceso de combustión, principalmente en las zonas con más altas temperaturas [19]. A temperatura ambiente no tiene lugar la reacción entre el N₂ y el O₂ del aire. Sin embargo, las altas temperaturas alcanzadas en los motores de combustión interna conducen a la reacción entre estos dos componentes, formando NO (reacción (1),

$\Delta H_f^{\circ 25^{\circ}\text{C}} = 90,3 \text{ kJ/mol}_{\text{NO}}$). En presencia de exceso de O_2 y una vez que se enfría el gas, este NO puede oxidarse a NO_2 ya que ambos óxidos están relacionados por el equilibrio representado en la reacción (2) ($\Delta H_r^{\circ 25^{\circ}\text{C}} = -56,5 \text{ kJ/mol}_{\text{NO}_2}$), siendo el NO el componente mayoritario en la mezcla NO_x emitida en el escape del motor [19]:



El NO formado por la reacción 1 se conoce como *NO térmico*. Esta reacción tiene lugar a temperaturas superiores a 1200°C [20] y sigue un mecanismo de reacción en cadena que implica radicales $\text{O}\cdot$ y $\text{N}\cdot$ generados térmicamente [19]:



La velocidad de formación de NO está principalmente controlada por la reacción (3), viéndose incrementada exponencialmente con la temperatura [21].

Además de la formación del *NO térmico*, existen dos mecanismos de formación de NO adicionales, aunque mucho menos relevantes. Uno de ellos se conoce como *NO estructural*, y se forma a partir de la oxidación del nitrógeno presente en la estructura molecular del combustible [22]. El tercer mecanismo de formación es el denominado *NO "prompt"*, el cual se forma por la reacción de fragmentos de hidrocarburos con N_2 , produciéndose compuestos tipo cianuros como HCN y H_2CN . Estos compuestos se oxidan posteriormente a NO [23, 24]. La formación de NO "prompt" es proporcional al número de átomos de carbono presentes en el cilindro por unidad de volumen, siendo

independiente del tipo de hidrocarburo. Además, este tipo de NO puede formarse en una cantidad significativa a bajas temperaturas, condiciones ricas en combustible y tiempos de residencia cortos [19].

Así, la formación y emisión de óxidos de nitrógeno se ve afectada por diversas variables, siendo los parámetros más importantes la disponibilidad de oxígeno y la temperatura de combustión [24].

1.2.3. Efectos perjudiciales de los contaminantes emitidos por motores diésel.

Las partículas de carbonilla emitidas por motores diésel suponen un riesgo elevado para la salud humana y de animales debido, por un lado, a su pequeño tamaño y, por otro, a que llevan adsorbidos compuestos cancerígenos y mutágenos como hidrocarburos poliaromáticos [3]. En la Tabla 1.1 se muestra una clasificación de las partículas de carbonilla según su tamaño, indicando el riesgo más importante que suponen para la salud.

Cuanto menor tamaño, mayor tiempo pueden permanecer este tipo de partículas en el aire suponiendo, por tanto, mayores riesgos tanto para la salud como para el medioambiente. Por ejemplo, las partículas más grandes (entre PM_{100} y PM_{10}) tienden a depositarse en el suelo por gravedad en cuestión de horas, mientras que las partículas más pequeñas (entre $PM_{2.5}$ y UFPM) pueden permanecer en la atmósfera durante semanas, siendo eliminadas en muchas ocasiones por precipitaciones [25].

Tabla 1.1. Clasificación de las partículas de carbonilla en función de su tamaño, indicando el riesgo que suponen para la salud [25].

Tipo de partículas de carbonilla	Tamaño	Riesgo para la salud
PM ₁₀₀	≤ 100 μm	Sistema respiratorio (tráquea)
PM ₁₀	≤ 10 μm	Sistema respiratorio (pulmones)
PM _{2,5}	≤ 2,5 μm	Sistema circulatorio (sangre)
PM ₁	≤ 1 μm	Órganos internos
UFPM	≤ 0,1 μm (100 nm)	Nivel intracelular

PM: del inglés “Particulate Matter”.

UFPM: del inglés “Ultrafine Particulate Matter”.

Como se indica en la Tabla 1.1, las partículas con un diámetro entre 100 y 10 μm (PM₁₀₀ y PM₁₀) pueden acceder a la parte superior del tracto respiratorio, mientras que las partículas PM_{2,5} y PM₁ son potencialmente más peligrosas porque pueden penetrar en los pulmones y llegar incluso a los alveolos donde se produce el intercambio gaseoso clave en el proceso de la respiración [26]. Por ello, estas partículas parecen jugar un papel importante en las enfermedades respiratorias y alérgicas como el asma, incrementando el riesgo de cáncer de pulmón [27].

Respecto a las partículas UFPM, con un diámetro menor a 100 nm, diversas publicaciones han apuntado que este tipo de partículas de tamaño tan pequeño pueden incluso atravesar membranas celulares y llegar a diferentes órganos, como por ejemplo el cerebro [28-30].

Además de los efectos directos sobre la salud, las partículas de carbonilla también participan en procesos relacionados con el calentamiento global por la capacidad de absorber radiación solar [25, 31, 32]. Por otro lado, la visibilidad, la cual puede definirse como el grado de transparencia de la atmósfera a la luz visible, puede verse afectada por las partículas emitidas por los motores diésel [33].

Los óxidos de nitrógeno y los óxidos de azufre contribuyen al problema medioambiental de la deposición ácida, o lluvia ácida como es normalmente conocido [34]. Estos óxidos reaccionan en la atmósfera con O_2 y vapor de agua para formar compuestos ácidos. Las consecuencias de este tipo de deposiciones ácidas son muy variadas acelerando, por ejemplo, el deterioro de los edificios construidos con materiales calcáreos y dolomíticos (afectando de este modo al patrimonio histórico de las ciudades) y aumentando la velocidad de corrosión de los metales. La acidificación de suelos y aguas tiene graves consecuencias sobre la vegetación y la fauna pues modifica la solubilidad tanto de nutrientes como de sustancias tóxicas, afectando al equilibrio delicado de los ecosistemas [35]. Los ecosistemas acuáticos también se ven afectados puesto que muchas especies de peces y anfibios no pueden subsistir en aguas con pH inferior a 5,5 [36].

Otro problema originado por las emisiones de NO_x es el fenómeno atmosférico denominado “smog” fotoquímico, detectable visualmente porque la atmósfera adquiere un color marrón rojizo. Este fenómeno se produce, principalmente, cuando los COVs (compuestos orgánicos volátiles) y los óxidos de nitrógeno, que son emitidos a la atmósfera, son atrapados por una inversión térmica, situación que se origina cuando la temperatura atmosférica aumenta con la altura, lo que provoca que el aire de las capas inferiores en contacto con la superficie terrestre esté más frío y por tanto no se eleve, al ser este aire más denso que el de las capas superiores. Estos compuestos atrapados son irradiados por la luz solar, lo que origina un complejo sistema de reacciones fotoquímicas que acaba generando ozono, peroxiacetilnitrato (PAN) y NO_2 [37], entre otros contaminantes, siendo este último compuesto el causante del color marrón rojizo del “smog”.

Los contaminantes del “smog” fotoquímico, especialmente el ozono y el NO_2 , producen irritación de las mucosas, los ojos, la nariz y la garganta [36]. El NO_2 , además

de ser tóxico, es corrosivo y altamente oxidante. Enfermedades como bronquitis y neumonía, al igual que otras alteraciones del sistema inmunológico, también están relacionadas con los niveles atmosféricos de NO_x [35].

Las emisiones de CO y HC provienen de la combustión incompleta en el motor diésel, pero como en este tipo de motor el oxígeno siempre está en exceso, estos gases contaminantes son generados en menor proporción que en un motor de gasolina. Los efectos del CO sobre la salud dependen de la concentración del gas, así como del período de exposición. La molécula de CO afecta al transporte de oxígeno en los tejidos debido a su asociación con la hemoglobina de la sangre, reduciéndose inevitablemente la oxigenación ya que el CO presenta una afinidad mucho mayor por el grupo “hemo” que el oxígeno. Esto puede causar fatiga, pérdida de reflejos, dolor de cabeza, problemas cardíacos y pulmonares e incluso provocar la muerte [35].

1.3. Legislación europea sobre límite de emisiones para automóviles diésel.

La creciente conciencia de los efectos perjudiciales sobre el medioambiente y sobre la salud de los contaminantes emitidos por los motores de combustión ha conducido a la implantación de legislaciones cada vez más estrictas en diferentes países [3]. En la Comunidad Europea, la primera legislación para motores diésel fue implantada en el año 1992, denominándose a este estándar como **Euro 1**. Estos primeros estándares eran rigurosos respecto al CO pero más permisivos con los demás compuestos contaminantes generados. Con el tiempo, los estándares europeos han ido evolucionando hacia regulaciones más severas, estableciéndose distintos límites en función del tipo de

vehículo (vehículos de carga ligera de pasajeros, vehículos comerciales dedicados al transporte, vehículos de carga pesada y autobuses entre otros).

En la Tabla 1.2 se recogen los estándares europeos de emisión para vehículos diésel de carga ligera de pasajeros, con un máximo de 9 plazas (vehículos de clase M₁ [38]), correspondientes a las tres últimas normativas establecidas, la pasada normativa **Euro 4**, la normativa actualmente en vigor, **Euro 5**, y la normativa futura **Euro 6**.

Tabla 1.2. Estándares europeos de emisión para vehículos diésel de carga ligera de pasajeros (máximo 9 plazas, vehículos de clase M₁) [38].

Norma	Fecha	CO	HC+NO _x	NO _x	PM ^a	PN ^b
		g/km				unidades/km
Euro 4	Enero 2005	0,5	0,30	0,25	0,025	-
Euro 5	Septiembre 2011	0,5	0,23	0,18	0,005	6·10 ¹¹
Euro 6	Septiembre 2014	0,5	0,17	0,08	0,005	6·10 ¹¹

^aPM: del inglés “Particulate Matter”.

^bPN: del inglés “Particle Number”.

Este tipo de legislaciones establece una serie de ensayos o pruebas para la certificación del cumplimiento de los estándares de emisión, aplicándose pruebas diferentes a vehículos de carga ligera y de carga pesada. En la legislación **Euro 5** y **Euro 6**, las emisiones diésel de vehículos de carga ligera se evalúan mediante el procedimiento de 15 ciclos UDC (“urban driving cycle”, también conocido como ciclo ECE) y un ciclo EUDC (“extra urban driving cycle”). Estos dos tipos de ciclos están diseñados para representar tanto las condiciones de conducción en una ciudad como unas condiciones de conducción más agresivas, con velocidades de hasta 120 km/h [38].

Por otro lado, en la Tabla 1.2 se observa que a partir de la norma **Euro 5** la regulación de las partículas de carbonilla emitidas es más rigurosa, no sólo midiendo la masa emitida de este tipo de contaminante por kilómetro (método gravimétrico), sino

regulando además el número de partículas por kilómetro ($6 \cdot 10^{11}$ unidades/km). Este nuevo parámetro surge debido a que las modificaciones en el motor de combustión diésel y los tratamientos de post-combustión de los gases de escape están generando emisión de partículas de carbonilla cada vez de menor tamaño, las cuales suponen riesgos mucho más graves para la salud (Tabla 1.1). Como consecuencia de este problema, se ha establecido la medición del número de partículas de carbonilla como un indicativo inicial de que, además de la masa emitida, el tamaño de este contaminante es de importancia relevante [39].

En la Tabla 1.3 se presentan también los estándares europeos de emisión **Euro 4**, **Euro 5** y **Euro 6** para vehículos diésel de carga pesada. A diferencia de la regulación para vehículos de carga ligera, los vehículos de carga pesada se someten a dos regulaciones: los estándares europeos de emisión en condiciones de estado estacionario (Tabla 1.3.a) y en condiciones transitorias (Tabla 1.3.b) [38].

Tabla 1.3.a. Estándares europeos de emisión para vehículos diésel de carga pesada en condiciones de estado estacionario [38].

Norma	Fecha	CO	HC	NO _x	PM ^c	PN ^d	Humo
			g/kWh			1/kWh	1/m
Euro 4 ^a	Octubre 2005	1,5	0,46	3,5	0,02	-	0,5
Euro 5 ^a	Octubre 2008	1,5	0,46	2,0	0,02	-	0,5
Euro 6 ^b	Enero 2013	1,5	0,13	0,4	0,01	$8 \cdot 10^{11}$	-

^a Procedimiento de medida ESC (“European Stationary Cycle”) y ELR (“European Load Response”).

^b Procedimiento de medida WHSC (“World-Harmonized heavy vehicle Stationary Cycle”).

^cPM: del inglés “Particulate Matter”.

^dPN: del inglés “Particle Number”.

Tabla 1.3.b. Estándares europeos de emisión para vehículos diésel de carga pesada en condiciones transitorias [38].

Norma	Fecha	CO	HC	NO _x	PM ^c	PN ^d
			g/kWh			1/kWh
Euro 4 ^a	Octubre 2005	4,0	0,55	3,5	0,3	-
Euro 5 ^a	Octubre 2008	4,0	0,55	2,0	0,3	-
Euro 6 ^b	Enero 2013	4,0	0,55	0,46	0,01	6·10 ¹¹

^a Procedimiento de medida ETC (“European Transient Cycle”).

^b Procedimiento de medida WHTC (“World-Harmonized heavy vehicle Transient Cycle”).

^cPM: del inglés “Particulate Matter”.

^dPN: del inglés “Particle Number”.

En la Tabla 1.3 se observa que, según el año de la normativa y las condiciones de operación del motor (estado estacionario o transitorio), las pruebas establecidas para la certificación del cumplimiento de dicha normativa cambian. En las normas **Euro 4** y **Euro 5** se aplica el procedimiento ESC (“European Stationary Cycle”) que consiste en una secuencia de modos en estado estacionario, caracterizándose este test por valores promedio de carga altos y muy altas temperaturas de los gases de escape. Junto a este procedimiento se aplica el procedimiento ELR (“European Load Response”), también en estado estacionario, para la medición de la opacidad del humo de este tipo de motores diésel. En condiciones transitorias se establece el procedimiento ETC (“European Transient Cycle”), cuyo diseño está basado en mediciones reales de vehículos de carga pesada en carretera. Este procedimiento consta de tres partes que simulan condiciones de conducción urbana, rural y en autopista, siendo la duración de cada parte de 10 minutos [38]. En cambio, en la norma **Euro 6** se establecen otros procedimientos de certificación. En lo que respecta a la normativa en estado estacionario, se aplica el procedimiento WHSC (“World-Harmonized heavy vehicle Stationary Cycle”) basado en diferentes secuencias en estado estacionario, con velocidades y par motor definidos y con etapas en rampa entre secuencias. Y en condiciones transitorias se aplica el procedimiento WHTC (“World-Harmonized heavy vehicle Transient Cycle”), basado en el patrón mundial del uso real de un vehículo de carga pesada comercial, el cual consiste en una prueba en

estado transitorio de 30 minutos de duración con valores de velocidad y par motor variables [38]. La regulación del número de partículas de carbonilla emitidas (PN) también se aplica por primera vez en vehículos diésel de carga pesada a partir de la norma **Euro 6**.

1.4. Sistemas de post-combustión para emisiones procedentes de motores diésel.

Debido a la introducción a nivel mundial de legislaciones para la regulación de los contaminantes generados por motores de combustión, el control de las emisiones producidas por motores diésel pasó a ser un reto tanto ingenieril como tecnológico. Las diferentes estrategias desarrolladas para el control de los contaminantes generados por estos motores se pueden clasificar básicamente en:

- (i) Modificaciones del motor.
- (ii) Reformulación del combustible (mediante aditivos).
- (iii) Técnicas de post-combustión para el tratamiento de los contaminantes generados tras el proceso de combustión.

Como consecuencia de unos estándares de emisión cada vez más estrictos, las dos estrategias primeras no consiguen reducir los contaminantes a los niveles impuestos por las normativas **Euro 5** y **Euro 6** [8, 40], siendo necesario el uso de procesos de post-combustión.

Por ello, en este apartado se va a dar una visión global de las estrategias de post-combustión desarrolladas en los últimos años para motores diésel, destacando el papel clave de la catálisis en el control de los contaminantes emitidos, ya que este trabajo de

investigación se encuadra dentro de esta problemática, es decir, en el desarrollo y en la mejora de sistemas de post-combustión para este tipo de motores. Así, para la eliminación de los contaminantes de los gases de escape de motores diésel se requiere llevar a cabo tres procesos: oxidación catalítica de HC y CO, reducción de NOx en exceso de oxígeno y retención y eliminación de partículas de carbonilla [8].

1.4.1. Oxidación catalítica de HC y CO.

El uso de un catalizador de oxidación diésel, también conocido como DOC⁵, se hizo obligatorio en Estados Unidos en el año 1996, y en 1998 en Europa, para nuevos automóviles diésel [40]. Esta tecnología se basa en la oxidación catalítica de CO e hidrocarburos, oxidándose también la fracción orgánica soluble de las partículas de carbonilla (SOF) [41], aunque las partículas no quedan atrapadas en este sistema. En la Figura 1.4 se ilustra la actuación de un catalizador de oxidación diésel de forma esquemática.

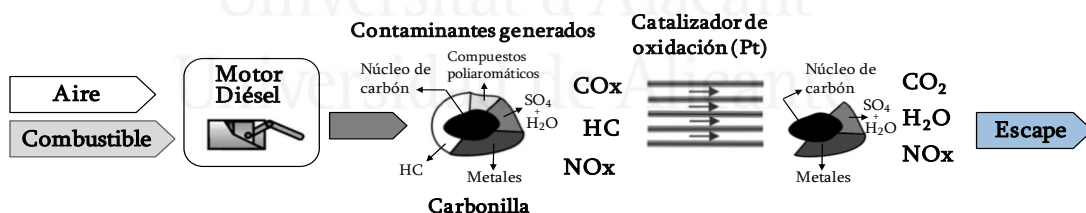


Figura 1.4. Esquema de la actuación de un catalizador de oxidación diésel [40].

Para este fin se emplea un monolito con estructura de panal de abeja, normalmente hecho de un material cerámico como la cordierita (con fórmula química $2MgO:5SiO_2:2Al_2O_3$). También pueden ser metálicos, aunque este material se usa con menor frecuencia [42]. Como la cordierita tiene una superficie específica muy baja, el

⁵ Del inglés “Diesel Oxidation catalyst”.

sustrato monolítico se recubre de una alúmina de elevada superficie, la cual incorpora diferentes aditivos para mejorar sus prestaciones (estabilidad térmica, capacidad de dispersar los metales nobles, etc). Sobre este revestimiento se soporta la fase activa, que por lo general es platino, paladio o una aleación de platino y paladio, permitiendo el componente de alta superficie específica una mejor dispersión y una atenuación del efecto de la sinterización de las partículas del metal noble [42]. En la Figura 1.5 se muestra un ejemplo de un catalizador de oxidación diésel, en el cual se observa la estructura monolítica de panal de abeja. El monolito está encajado en una carcasa metálica que permite acoplar este dispositivo al tubo de escape del vehículo. Además, en esta figura se incluye un esquema de una sección ampliada de la pared de uno de los canales del monolito, donde se observa el recubrimiento con el material de elevada superficie específica y las partículas de fase activa.

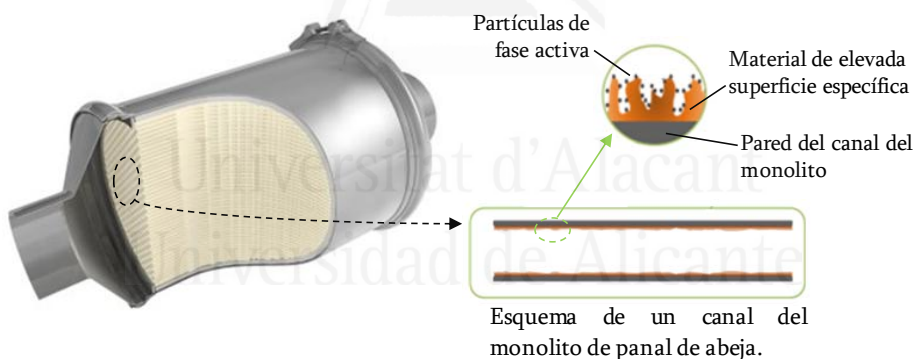


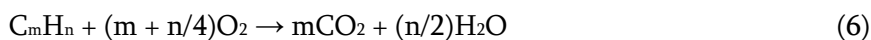
Figura 1.5. Estructura monolítica de panal de abeja de un catalizador de oxidación diésel y representación esquemática del recubrimiento de las paredes de los canales del monolito.

Las principales reacciones que tienen lugar en un catalizador de oxidación diésel son las siguientes [41]:

Oxidación de CO:



Oxidación de HC:



Oxidación de SOF:



Al arrancar el motor, el catalizador de oxidación diésel no tiene la temperatura necesaria para oxidar los hidrocarburos que se emiten en estas condiciones, por lo que se introducen zeolitas en la formulación del catalizador para adsorber estos hidrocarburos durante el periodo conocido como “cold start” [8, 42], evitando además la inhibición de los sitios activos del metal noble. Cuando la temperatura aumenta lo suficiente, los hidrocarburos se desorben de la zeolita y se oxidan en los sitios activos.

El comportamiento catalítico de este sistema depende de diversos parámetros. Por un lado, de las características del metal noble, entre las que destacan el estado de oxidación del metal y la dispersión y el tamaño de las partículas [42]. Por otro lado también depende del contenido en azufre del combustible, ya que el catalizador oxida el SO_2 a SO_3 , envenenando este producto la fase activa, especialmente al paladio [8, 42]. Además, el SO_3 puede reaccionar con gotas de agua condensadas, formando H_2SO_4 después de apagar el motor [40]. Para evitar estos problemas y los propios relacionados con la contaminación por compuestos de azufre, en los últimos años se está reduciendo considerablemente el contenido en azufre de los combustibles [42].

1.4.2. Eliminación de NO_x.

El NO es termodinámicamente inestable (entalpía de formación $AH_f = 90$ kJ/mol), pero la descomposición directa a N₂ y O₂ es cinéticamente lenta. Esto haría pensar en una posible descomposición catalítica, pero ésta no se puede realizar en presencia de O₂ [19]. Este hecho se debe a la alta afinidad de la superficie de los catalizadores metálicos por el O₂ en comparación con la del N₂, produciéndose el envenenamiento de la superficie metálica por oxígeno (especialmente con el metal rodio, que es uno de los metales más efectivos para la disociación de NO [43]). Al quedar la superficie cubierta por oxígeno fuertemente adsorbido, la adsorción de NO queda impedida, por lo que es necesaria una especie reductora para la eliminación del oxígeno adsorbido en la superficie del catalizador y permitir así la adsorción y la disociación de NO [19]. Por otro lado, en condiciones oxidantes, la formación de NO₂ según la reacción (2) sólo llega a ser significativa a temperaturas moderadas [44].

Para reducir la cantidad de NO_x en los gases de escape diésel se han introducido mejoras en el proceso de combustión y un sistema de recirculación de gases (EGR⁶) [41]. Sin embargo, para cumplir con los estándares de emisión en condiciones de exceso de oxígeno, se requiere el uso de sistemas de post-combustión, para lo cual se han propuestos dos procesos: la reducción catalítica selectiva (SCR⁷), y las trampas de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR⁸) [8, 19].

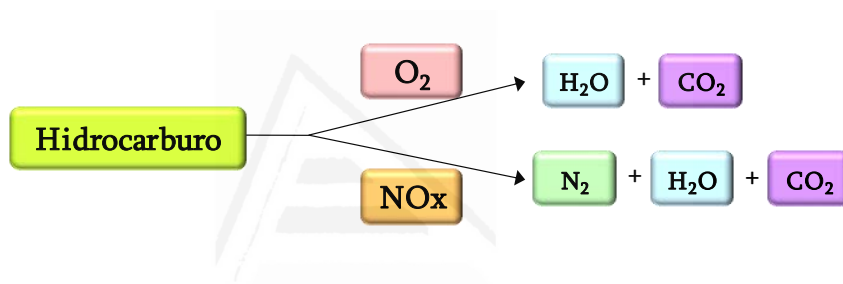
⁶ Del inglés “Exhaust Gas Recirculation”.

⁷ Del inglés “Selective Catalytic Reduction”.

⁸ Del inglés “NO_x Storage Reduction”.

1.4.2.1. Reducción catalítica selectiva de NOx (SCR).

Para reducir NOx en condiciones ricas en oxígeno pueden emplearse diferentes agentes reductores como hidrocarburos, amoníaco (NH₃), urea ((NH₂)₂CO), H₂ o alcoholes [19]. Como el O₂ está en exceso, la reducción de NOx compite con la reducción de O₂, por lo que se requieren catalizadores selectivos a la reducción de NOx [45]. La competencia por el agente reductor entre el NOx y el O₂ presente en los gases de escape diésel se ilustra en el siguiente esquema, siendo en este ejemplo el reductor un hidrocarburo.



Uno de los primeros catalizadores que mostró una interesante capacidad de reducción de NOx con hidrocarburos fue la zeolita intercambiada con cobre Cu/ZSM-5 [46]. Otras zeolitas intercambiadas también han sido estudiadas como catalizadores en esta reacción, tales como Co/ZSM-5 y Fe/ZSM-5 [47]. En este tipo de catalizadores, la reducción de NOx se ve mejorada debido a que el hidrocarburo queda atrapado en la porosidad de la zeolita, incrementándose su concentración local.

Los catalizadores basados en metales de transición como cobre, níquel y cobalto entre otros, soportados sobre óxidos tales como SiO₂, ZrO₂ y Al₂O₃ también han sido probados en esta reacción [48]. Sin embargo, muchos de estos catalizadores muestran una baja estabilidad en presencia de vapor de agua [49]. En los últimos años se ha estudiado el comportamiento de la plata soportada sobre alúmina (Ag/Al₂O₃) como catalizador en el proceso SCR con hidrocarburos [50], demostrando que uno de los inconvenientes de este

tipo de catalizadores es su pobre actividad por debajo de 300°C, además de una formación considerable de CO [19].

La reducción de NOx con hidrocarburos en presencia de O₂ depende de diversos factores como, por ejemplo, la naturaleza del hidrocarburo, el catalizador empleado y la temperatura [9]. Respecto a este último factor, a temperaturas altas, la oxidación del hidrocarburo con O₂ toma una considerable importancia, lo que resulta en una menor cantidad de reductor para el proceso SCR y en una peor eficiencia de la reducción de NOx. Como resultado de esto, la reducción de NOx se ve restringida a un intervalo o ventana de temperatura determinada. La máxima conversión en dicho intervalo de temperatura puede aumentarse al incrementarse la concentración del hidrocarburo. Por ello, mientras que por un lado el uso de hidrocarburos como agente reductor supone una ventaja comparada con otros reductores, ya que puede emplearse el propio combustible, por otro lado esta tecnología presenta el inconveniente del alto consumo en hidrocarburo requerido para alcanzar conversiones de NOx aceptables [45].

La reducción catalítica selectiva de NOx con amoníaco o con urea en condiciones ricas en oxígeno es una tecnología ampliamente comercializada para la eliminación de NOx en fuentes estacionarias, como por ejemplo en centrales térmicas de combustión. Dicha tecnología también ha sido empleada en fuentes móviles como camiones [9, 51]. Los catalizadores industriales SCR para fuentes estacionarias se basan principalmente en óxidos metálicos como V₂O₅, WO₃ y MoO₃ soportados sobre titania, mientras que para sistemas móviles se emplean catalizadores basados en zeolitas [52-55]. Se prefiere la titania en su forma anatasa debido su mayor resistencia al envenenamiento por SO₂ [56]. En los catalizadores SCR industriales de composición V₂O₅-WO₃/TiO₂ y V₂O₅-MoO₃/TiO₂, el componente activo es el óxido de vanadio [57] y los óxidos WO₃ y MoO₃ estabilizan la titania [45]. El sistema SCR con amoníaco empleando catalizadores basados

en vanadio presenta una buena selectividad en la conversión de NO a N₂, con una baja formación del producto N₂O, siendo éste un producto no deseado por su contribución al efecto invernadero [45]. Por otro lado, se ha desarrollado una importante investigación en catalizadores SCR basados en zeolitas intercambiadas, especialmente las que contienen hierro, cobre, cobalto y cerio [58], debido a la toxicidad que implica el vanadio [19] y a que las formulaciones basadas en vanadio operan a temperaturas mayores que las que normalmente se obtienen en un escape diésel.

En fuentes móviles como los vehículos, el transporte de NH₃ dificulta la implantación de esta tecnología debido a que este compuesto es corrosivo. El uso de urea es una alternativa a los problemas que acarrea el empleo de NH₃, ya que su transporte es más seguro [51]. Cuando se emplea urea como reductor, es necesario un primer paso de hidrólisis de este compuesto para generar amoníaco y CO₂, de acuerdo con la siguiente reacción:



Una vez generado el amoníaco, se produce la reducción de NO_x con este compuesto mediante las siguientes reacciones [8, 19]:



La reacción de NH₃ con una cantidad igual de NO y NO₂ (reacción (10)) es un orden de magnitud más rápida que la reacción con NO (ecuación (9)) o NO₂ sólo, siendo más apropiado conseguir una relación NO/NO₂ ≈ 1 antes del sistema SCR. Esta mezcla

NO/NO₂ puede obtenerse por la actuación previa del catalizador de oxidación (DOC) colocado antes del sistema SCR [51].

La dosificación de urea es compleja debido a la potencia variable requerida en los vehículos. Además, como el amoníaco es un gas tóxico e irritante, no puede ser emitido en el escape, por lo que se requiere una mezcla urea/NO_x significativamente menor a la estequiométrica y/o la instalación de un catalizador después del sistema SCR para el tratamiento del amoníaco sobrante [51]. Estos inconvenientes, junto con el control de diversas variables relacionadas con el almacenamiento e inyección de la urea (temperatura, nivel y calidad de la urea) conducen a un sistema SCR con una tecnología complicada [51]. En la Figura 1.6 se ilustra un esquema del sistema SCR con urea.

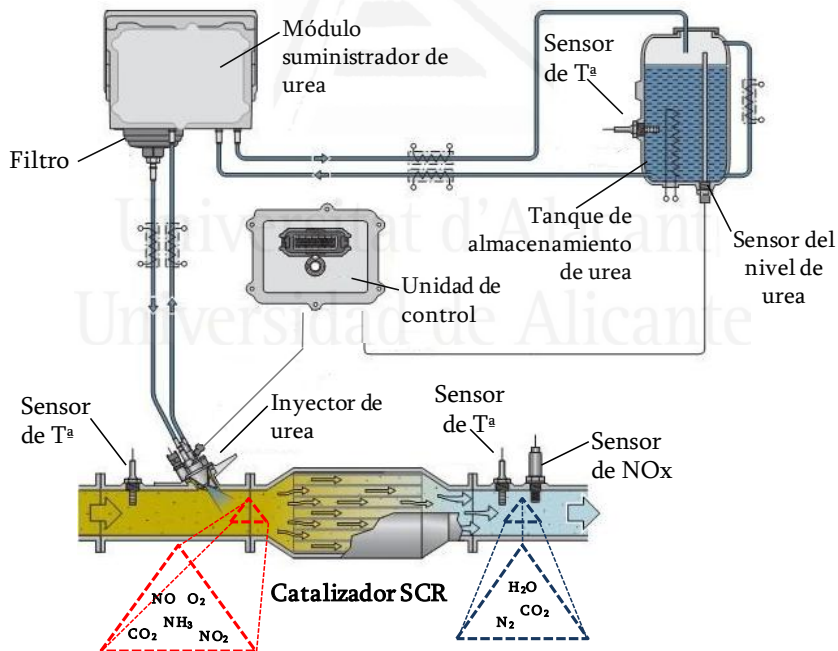


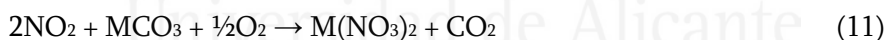
Figura 1.6. Representación esquemática del sistema SCR con urea.

1.4.2.2. Almacenamiento y reducción de NO_x (NSR).

Este sistema, que fue desarrollado por Toyota en la década de los 90 para el control de las emisiones de NO_x [59, 60], consta de dos etapas de operación. En una primera etapa, que ocurre en condiciones ricas en oxígeno (periodo de conducción habitual), los NO_x son retenidos sobre un óxido metálico básico en forma de nitratos. En la segunda etapa, que tiene lugar cuando el material adsorbente está saturado, el motor opera en condiciones ricas en combustible durante un corto periodo de tiempo para descomponer los nitratos previamente retenidos y reducirlos a N₂ mediante los hidrocarburos, CO e H₂ generados bajo dichas condiciones de combustión [61].

El siguiente esquema de reacciones y la Figura 1.7 ofrecen una visión general de las dos etapas que tienen lugar en el sistema NSR.

-Condiciones ricas en oxígeno [45]:



-Condiciones pobres en oxígeno [45] (se ha considerado la reducción con CO a modo de ejemplo):



En la reacción (11), (12) y (14) M representa a un metal del grupo de los alcalino-térreos que forma óxidos y carbonatos básicos, como por ejemplo Ba o Sr [19]. También han sido empleados metales alcalinos como K [62]. La oxidación de NO a NO₂ (reacción (2)) es una de las etapas clave de este proceso y para ello se emplea un metal noble, generalmente Pt.

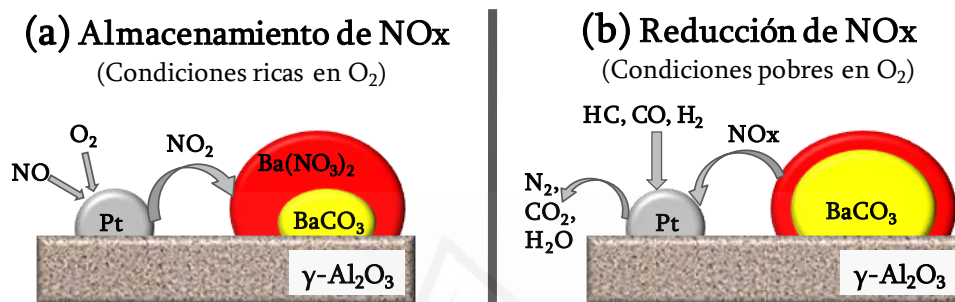


Figura 1.7. Posible mecanismo de almacenamiento y reducción de NO_x de un catalizador NSR de formulación Pt/BaO, (a) en condiciones ricas en oxígeno y (b) en condiciones pobres en oxígeno [9].

El principal problema de los catalizadores NSR es el envenenamiento por azufre. Los óxidos de azufre presentes en los gases de escape diésel reaccionan con este catalizador de la misma forma que los NO_x pero de forma irreversible. Se han distinguido dos tipos de envenenamiento por azufre [19]. Uno de ellos es consecuencia de la reacción de SO₂ con la alúmina, formando sulfato de aluminio que disminuye la reactividad del catalizador, y el segundo tipo se debe a la competencia de SO₂ y NO_x por los sitios de BaO formándose sulfato de bario. La presencia de TiO₂ parece impedir la formación del sulfato del metal alcalino o alcalino-térreo, mejorándose significativamente la capacidad de almacenamiento de NO_x [63].

Además de los problemas causados por el óxido de azufre, logrando una atenuación de este efecto con las nuevas reformulaciones de combustible con bajos niveles de azufre,

también se produce un deterioro térmico del catalizador por las temperaturas relativamente altas que requiere la etapa de regeneración [61]. Finalmente, para una aplicación de esta tecnología en el escape diésel es necesario una selectividad muy baja o nula a N_2O y a NH_3 por parte del metal noble [19].

1.4.3. Eliminación de carbonilla.

1.4.3.1. Utilización de filtros de partículas.

El método más adecuado para reducir las emisiones de partículas de carbonilla en un motor diésel es el uso de un filtro [64], el cual retiene (filtra) las partículas de los gases de escape y, posteriormente, se procede a la eliminación de estas partículas mediante combustión para regenerar el filtro. De esta manera, se está llevando a cabo la instalación de estos filtros de partículas en el escape tanto de automóviles diésel de carga ligera como de carga pesada [51].

Una de las estructuras más comunes de los filtros para la retención de la carbonilla es la estructura monolítica tipo panal de abeja, con los canales cerrados alternativamente a la entrada y a la salida y con paredes permeables a los gases (conocida como “wall-flow monolith”) [14], aunque también se pueden utilizar espumas cerámicas o metálicas [40]. En los filtros “wall-flow”, los gases entran en los canales abiertos del filtro, atraviesan las paredes porosas de los canales y salen por un canal contiguo al de entrada. Cuando el gas atraviesa las paredes del canal, las partículas quedan retenidas. En la Figura 1.8 se puede observar la trayectoria seguida por el gas en un filtro de partículas.

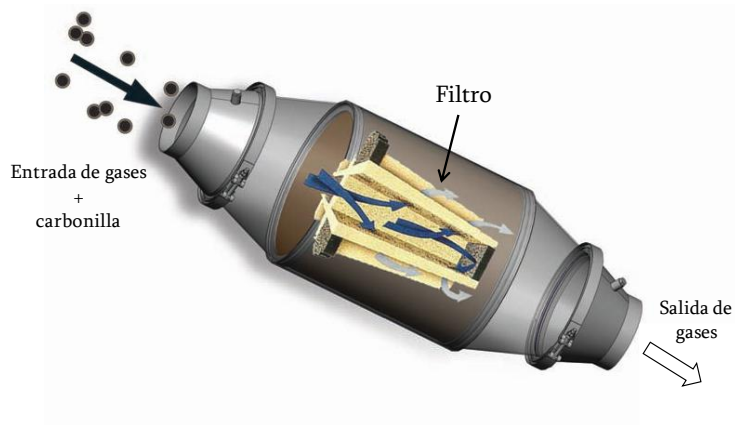


Figura 1.8. Filtro monolítico de partículas tipo “wall-flow”.

Estos filtros, que normalmente son de carburo de silicio por presentar este material una alta resistencia al choque térmico, muestran una eficacia de captura de partículas superior al 90% [40, 51]. Al quedar retenidas las partículas en el filtro, la presión de los gases de combustión aumenta. Para evitar caídas de presión excesivas en el sistema que impliquen una disminución del rendimiento del motor o incluso la parada de éste, se instalan sensores de presión que advierten cuándo debe ser regenerado el filtro [3, 14].

En vehículos diésel de carga ligera no se alcanzan temperaturas lo suficientemente altas durante un intervalo de tiempo conveniente para que tenga lugar la auto-regeneración del filtro, teniendo lugar la combustión espontánea de las partículas de carbonilla en aire alrededor de 550-600°C [65, 66]. Se han planteado diversas alternativas que posibilitan la regeneración del filtro, clasificándose éstas como activas o pasivas [14].

En la regeneración activa se requiere un aporte externo de energía, por ejemplo mediante el uso de resistencias eléctricas [67], por microondas (si el material del filtro lo permite) [68] o por la post-inyección de combustible. En lo que respecta a esta última alternativa, el combustible extra inyectado en el motor se quema en un catalizador de oxidación colocado justo antes del filtro, generándose calor que a su vez aumenta la

temperatura de los gases que llegan al filtro [14]. Estos procesos suponen un coste económico por requerir una fuente alternativa de energía o un consumo adicional de combustible. Además, estos procesos pueden derivar a una auto-combustión incontrolada de la carbonilla, lo que provoca un deterioro del filtro al alcanzarse, de forma puntual, temperaturas por encima del punto de fusión del material del filtro [14, 65].

En cambio, en la regeneración pasiva, el objetivo es disminuir la temperatura a la que tiene lugar la combustión de carbonilla, para que el proceso pueda ocurrir a la temperatura de los gases de escape. Como la temperatura de los gases de escape diésel es relativamente baja para la combustión de carbonilla, se requiere la incorporación de aditivos catalíticos al combustible y/o la incorporación de catalizadores en el propio filtro de partículas [40, 41, 45]. Frente a estas dos alternativas, los fabricantes de automóviles se están inclinando por el uso combinado de catalizadores y filtros de partículas [40].

El mayor problema que plantea la tecnología basada en un filtro con catalizador incorporado es el pobre contacto entre la superficie externa del catalizador y las partículas de carbonilla [69]. Una posible solución a este problema son los catalizadores basados en compuestos con bajos puntos de fusión, como por ejemplo $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{CsVO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ (con un punto de fusión de 350°C y 362°C respectivamente) [70], los cuales presentan una interesante actividad en la oxidación de carbonilla al mostrar cierta movilidad a las temperaturas de los gases del escape diésel. En esta línea, en las décadas de los ochenta y noventa, muchas investigaciones se enfocaron en el estudio de los sistemas $\text{Cu}/\text{K}/\text{Mo}/\text{Cl}$ [71] y $\text{Cu}/\text{K}/\text{V}/\text{Cl}$ [72]. Sin embargo, este tipo de catalizadores puede plantear una serie de problemas debido, por un lado, a la baja estabilidad que generalmente presentan estas formulaciones por la emisión de sustancias volátiles, como por ejemplo potasio [73]. Por otro lado, la fase líquida que pueden formar estos

catalizadores (por encima de 400°C) se adsorbería en la porosidad del filtro, taponando el dispositivo [40].

Otros estudios realizados a nivel de laboratorio han revelado que determinados catalizadores basados en perovskitas y espinelas ofrecen una actividad catalítica interesante y una estabilidad térmica apropiada [74, 75]. En este contexto, los autores López-Suárez y col. [76] han probado perovskitas $MgTiO_3$ y $SrTiO_3$ y espinelas $ZrAl_2O_4$ [77] dopadas con cobre, observando que tanto las características del óxido como el método de adición del cobre son factores determinantes en la actividad para la oxidación de carbonilla de este tipo de catalizadores. Otros autores como Fino y col. [40] han estudiado diversos óxidos con estructura espinela tipo AB_2O_4 (donde $A = Co$ y Mn y $B = Cr$ y Fe), probando la efectividad de estos óxidos en la eliminación simultánea de carbonilla y NO_x . Estos mismos autores han publicado estudios con catalizadores $La_yCr_xLi_{1-x}O_3$ [78], apuntando que la alta actividad de estos óxidos parece deberse a la presencia de oxígeno débilmente quimisorbido en el proceso de combustión.

Esta vía alternativa consistente en la catálisis de la combustión de carbonilla con especies de oxígeno procedentes del propio catalizador está siendo ampliamente estudiada por ofrecer una alternativa al problema que plantea el débil contacto entre el catalizador y la carbonilla en el filtro. En este sentido, existe un gran número de publicaciones que revelan que las formulaciones basadas en el óxido de cerio puro así como dopado con diferentes metales [79-83] exhiben propiedades interesantes como catalizadores de combustión de carbonilla debido a la alta disponibilidad de oxígeno superficial y a la capacidad del cerio de cambiar su estado de oxidación durante la reacción [84].

Además, se conoce la mejora en la actividad catalítica de estos óxidos basados en cerio cuando se añade una pequeña cantidad de metal noble como platino [85, 86], lo que permite oxidar la carbonilla a temperaturas más bajas.

Relacionado con el comportamiento interesante de los catalizadores basados en cerio [79-83], los fabricantes de automóviles del grupo PSA (*Peugeot-Citroën Societé d'Automobiles*) han desarrollado y aplicado la tecnología de regeneración del filtro de partículas basada en añadir aditivos organometálicos de cerio al combustible [87]. Este aditivo se transforma a su forma de óxido en el proceso de combustión, de modo que las partículas de carbonilla crecen incorporando el catalizador en su estructura [88]. De esta forma, el contacto que se consigue entre el catalizador y la carbonilla es mejor que el que se establece cuando el catalizador es incorporado directamente en el filtro, lo que provoca una disminución en la temperatura de ignición de la carbonilla.

Hay que indicar que esta tecnología también requiere una inyección extra de combustible cuando los sensores de presión advierten que el filtro debe ser regenerado. La tecnología de inyección “common-rail” con la que se consigue mejorar el rendimiento del motor, permite además conseguir un mayor control del suministro del combustible, inyectando menores cantidades a mayores presiones. En la Figura 1.9 se muestra un esquema de este sistema PSA basado en la incorporación de aditivos al combustible.

El combustible extra inyectado cuando se necesita que tenga lugar la regeneración del filtro de partículas se quema en un catalizador de oxidación (DOC), previo al filtro de partículas, lo que provoca un aumento de temperatura en el filtro que permite la combustión de la carbonilla catalizada por las partículas de ceria previamente incorporadas a la carbonilla [40].

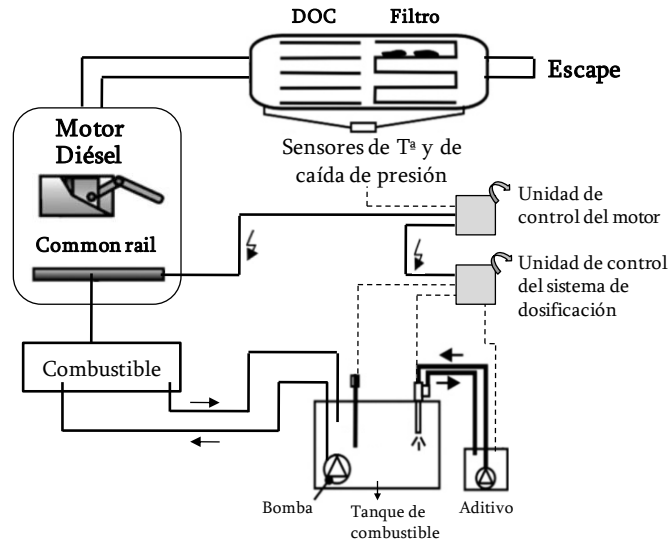


Figura 1.9. Representación esquemática del sistema PSA basado en la incorporación de aditivos al combustible [40].

Aunque el grupo PSA ha instalado esta tecnología en más de 1.000.000 vehículos sin aparentes problemas [40], se plantean algunos inconvenientes, como son:

- (i) Necesidad de limpiar periódicamente el filtro de partículas para eliminar la acumulación excesiva de catalizador en este dispositivo.
- (ii) Instalación de sensores de presión y temperatura, tanque de almacenamiento y bomba de suministro del aditivo, lo que conduce a un coste elevado de esta tecnología.
- (iii) Un consumo de combustible extra en los periodos de regeneración del filtro de partículas.

Además de aditivos de cerio, también se han estudiado aditivos organometálicos basados en hierro, cobre y manganeso [89, 90].

Con el propósito de lograr la regeneración pasiva del filtro de partículas y evitar un consumo adicional de combustible o dispositivos auxiliares para incrementar la

temperatura del filtro, se ha desarrollado un sistema alternativo que se basa en el uso de NO_2 para la oxidación de la carbonilla, ya que este gas es más oxidante que el O_2 y el NO , y puede oxidar la carbonilla a una temperatura menor [12]. En este sentido, numerosos autores han centrado sus investigaciones en la búsqueda de materiales que presenten capacidades catalíticas adecuadas para oxidar el NO a NO_2 y conseguir así una regeneración pasiva del filtro. Los catalizadores más empleados para este fin son los basados en metales nobles, generalmente utilizándose platino [91]. Una alternativa es depositar este catalizador de oxidación en el propio filtro (lo que se conoce como CCF⁹), lo que deriva en un ahorro de espacio y costes [8]. El mayor inconveniente de este sistema es que la incorporación del catalizador no debe bloquear la porosidad del filtro, para que la función de filtrado no se vea obstaculizada. Por otro lado, la opción de que el catalizador que oxida el NO a NO_2 (además de HC y CO) se encuentre en un monolito previo al filtro es una tecnología bien desarrollada, que ya ha sido implantada en autobuses y camiones. Esta tecnología se conoce como el sistema CRT¹⁰ y se detalla en el siguiente apartado.

1.4.3.2. Trampa de regeneración continua (CRT y CCRT¹¹).

Una de las tecnologías de post-combustión que se basan en la capacidad oxidante del NO_2 es la denominada trampa de regeneración continua (CRT). Este sistema dispone de un catalizador de oxidación, generalmente de platino, para convertir HC y CO a CO_2 y H_2O , así como también oxidar NO a NO_2 [91]. Esta unidad catalítica está situada antes del filtro de partículas, y por lo tanto, el NO_2 producido oxida continuamente la carbonilla. En la Figura 1.10 se muestra un esquema de esta trampa de regeneración continua, patentada por la compañía Johnson Matthey [92].

⁹ Del inglés “Catalytic Coating Filter”.

¹⁰ Del inglés “Continuously Regenerating Trap”.

¹¹ Del inglés “Catalysed Continuously Regenerating Trap”

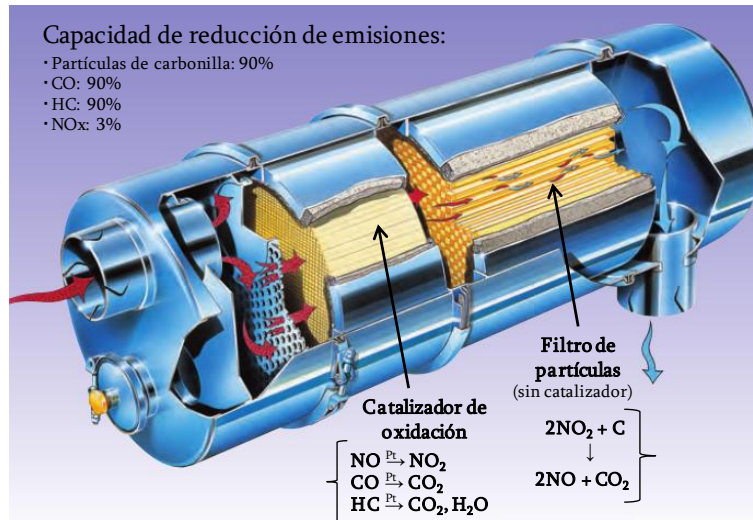


Figura 1.10. Sistema CRT (trampa de regeneración continua).

El sistema CRT está siendo aplicado con éxito en vehículos de alto tonelaje (camiones y autobuses) [45]. Sin embargo, en vehículos de carga ligera es difícil la eliminación de partículas usando esta tecnología debido a que los gases de escape tienen temperaturas menores que la de los gases de escape de vehículos pesados, lo que conlleva a una actividad baja del catalizador.

Una solución al problema anterior ha sido la incorporación al filtro de partículas de un catalizador de oxidación adecuado, con el objetivo de que el NO se oxide cíclicamente en dicho dispositivo, mejorando así la eficiencia global del sistema. Estos sistemas son llamados trampas catalíticas de regeneración continua (CCRT) y su uso a nivel comercial se limita a sistemas donde no se alcanza la temperatura suficiente para funcionar con el sistema CRT [93].

1.4.3.3. Reducción simultánea de NO_x y carbonilla (DPNR¹²).

La compañía Toyota ha desarrollado recientemente un innovador sistema catalítico que recibe el nombre de DPNR, donde por primera vez se eliminan de forma simultánea la carbonilla y los óxidos de nitrógeno, objetivo que fue considerado durante mucho tiempo imposible de lograr [94, 95].

El sistema DPNR, que se basa en un catalizador NSR, consiste en un óxido metálico alcalino o alcalino-térreo que recubre la superficie de un filtro altamente poroso, depositándose también un metal noble, generalmente platino. En condiciones de exceso de oxígeno, el NO es oxidado a NO₂ y retenido como nitrato por el óxido básico [12]. Al depositarse carbonilla sobre estos nitratos adsorbidos tiene lugar la descomposición de los nitratos de la interfase, produciéndose átomos de oxígeno que asisten la combustión de la carbonilla a partir de 300°C y NO, que puede ser reoxidado de nuevo a nitrato [40].

Cuando el sistema no puede convertir toda la carbonilla retenida, la caída de presión en el filtro aumenta y se activa un periodo de regeneración del filtro mediante un aumento de temperatura. Este aumento de temperatura se consigue inyectando una mayor cantidad de combustible para conseguir una atmósfera reductora en el filtro. Así, cuando la atmósfera cambia a rica en combustible en un periodo de tiempo corto, las especies retenidas como nitrato descomponen a NO_x, que son entonces reducidas a N₂ mediante el hidrocarburo, el CO y la carbonilla, sobre los sitios de platino [9, 94]. En esta tecnología, el contacto entre la carbonilla y el catalizador es un factor clave [9].

¹² Del inglés “Diesel Particulate NO_x Reduction”

De esta manera, se consigue la reducción de los cuatro contaminantes del escape diésel en un único filtro (CO, HC, carbonilla y NO_x) [94]. En la actualidad, la compañía Toyota está tratando de optimizar el sistema de inyección de combustible para que no suponga un consumo elevado extra. Sin embargo, esta tecnología tiene una serie de inconvenientes, que son [40]:

- (i) El depósito de cenizas en el filtro.
- (ii) La baja eficiencia en la reducción de NO_x a N₂,
- (iii) Requisito de nula o muy baja presencia de azufre en el combustible para evitar los problemas que causa este componente sobre el catalizador.
- (iv) Un deterioro térmico del catalizador por las etapas de regeneración.

Aun considerando estos inconvenientes, se trata de un sistema prometedor por lo que muchos autores están desarrollando estudios con el objeto de comprender cómo afecta la presencia de carbonilla a la estabilidad de los nitratos retenidos y cómo mejorar el contacto entre el catalizador y la carbonilla [96, 97].

1.5. Antecedentes de la presente Tesis Doctoral.

El grupo MCMA (Materiales Carbonosos y Medio Ambiente) del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, en el que se ha desarrollado este trabajo de investigación, posee una amplia experiencia en el área de la catálisis medioambiental. Desde hace varios años, la eliminación de contaminantes procedentes de motores diésel, especialmente NO_x y carbonilla, es una línea destacada de investigación de este grupo, cuyos estudios se han encauzado a la búsqueda de nuevos materiales para la reducción de estos contaminantes.

En lo que respecta a la eliminación de NO_x, es de destacar la Tesis Doctoral del Dr. J.M. García-Cortés [98], defendida en 2003 y titulada “Solución a la problemática contaminante de motores diésel. Estudio fundamental de la reducción de óxidos de nitrógeno con propeno sobre catalizadores de platino”. En este trabajo de investigación se analizaron carbones activos con propiedades físico-químicas diferentes así como las zeolitas ZSM-5, USY y beta como soportes de platino para llevar a cabo la reducción de NO con propeno en condiciones oxidantes [99-101]. También se estudiaron otras fases activas distintas de platino, como por ejemplo rodio, paladio, cobre, hierro y níquel entre otras [102]. Sin embargo, estas fases activas no permitieron combinar una elevada conversión de NO con una elevada selectividad a N₂. Además, en esta Tesis Doctoral se desarrolló un sistema basado en dos lechos catalíticos conectados en serie para la eliminación conjunta de NO y N₂O, como solución a la baja selectividad a N₂ mostrada por los catalizadores de platino en la reacción NO/C₃H₆/O₂ [103].

Por otro lado, las investigaciones llevadas a cabo por el grupo MCMA en el contexto de la eliminación de carbonilla han dado como fruto tres Tesis Doctorales [104-106]. La primera de ellas, defendida por la Dr. N. Nejar en el año 2007, lleva por título “Catalizadores bimetalicos basados en potasio para la eliminación de NO_x y carbonilla procedente de motores diésel” [104]. En este estudio se analizó la actuación catalítica de materiales basados en las combinaciones bimetalicas K/Co y K/Cu para la reducción selectiva de NO_x con carbonilla en condiciones simuladas del escape diésel, mostrando estos catalizadores una gran efectividad para dicho proceso [107-109]. De los resultados obtenidos se concluyó que la formulación K/Cu soportada sobre alúmina y sobre zeolita presentaba mejores actividades catalíticas en la eliminación de NO_x y carbonilla que la basada en K/Co.

En base a estas conclusiones, la Tesis Doctoral del Dr. F.E. López-Suárez [106], defendida en 2010 y titulada “Catalizadores de cobre para la combustión de carbonilla en atmósferas con NO_x y O₂”, tuvo como principal objetivo el estudio detallado de diferentes catalizadores basados en cobre para la eliminación de carbonilla de los gases de escape de los motores diésel. Concretamente se evaluó la influencia de diferentes variables en la actividad catalítica hacia la combustión de carbonilla, siendo estas variables el contenido en cobre en catalizadores soportados en alúmina [110], el efecto del soporte incluyendo óxidos mixtos tipo perovskitas (SrTiO₃ y MgTiO₃) [111] y espinelas (ZnAl₂O₄) [77], el efecto de la localización del cobre en el catalizador [76] y el efecto de la adición de potasio en catalizadores de formulación SrTiCuO₃ [112].

Por otro lado, diversos óxidos metálicos han demostrado ser eficaces para la combustión de carbonilla, entre los que destaca el óxido de cerio [84] debido a la interesante capacidad de este material de generar especies de oxígeno activo, las cuales juegan un papel decisivo en la oxidación de las partículas de carbonilla [113]. Es por ello que en el grupo de investigación MCMA se ha llevado a cabo una labor investigadora significativa en este tema, dando lugar en el año 2009 a la Tesis Doctoral del Dr. I. Atribak con título “CeO₂ y óxidos mixtos CeO₂-ZrO₂ como catalizadores de la combustión de carbonilla en corrientes gaseosas con NO_x y O₂” [105]. En este estudio se confirmó que la adición del dopante zirconio al óxido CeO₂ mejora las propiedades del óxido de partida para la combustión de carbonilla en NO_x/O₂/N₂ y la estabilidad térmica, siendo Ce_{0,76}Zr_{0,24}O₂ la mejor formulación preparada [80]. Además, los ensayos catalíticos revelaron la capacidad de estos óxidos basados en cerio para producir NO₂ a partir de NO y O₂, y la implicación del NO₂ generado en la combustión de la carbonilla [80].

Otro aspecto importante abordado en este trabajo de Tesis Doctoral fue el efecto del método de preparación en las propiedades estructurales y superficiales del óxido

$Ce_{0,76}Zr_{0,24}O_2$, correlacionando las propiedades físico-químicas de estos óxidos mixtos con la actividad catalítica hacia la combustión de carbonilla y hacia la oxidación de NO a NO_2 [114, 115]. Las principales conclusiones de este estudio son que la actividad de los catalizadores $Ce_{0,76}Zr_{0,24}O_2$ para la oxidación de carbonilla en $NO_x/O_2/N_2$ depende de sus propiedades superficiales, concretamente del área BET y de la relación Ce/Zr superficial, obteniéndose el mayor área BET y la mayor actividad en la combustión de carbonilla con el óxido preparado por el método denominado de micro-emulsión inversa [114, 115]. Finalmente, en la última parte de este trabajo de investigación se analizó la combustión catalizada y no catalizada de diferentes carbonillas (carbonillas modelo y carbonillas reales obtenidas de escape diésel) concluyéndose que la combustión no catalizada de carbonilla depende de sus propiedades físico-químicas, y que las diferencias entre unas carbonillas y otras se hacen menos acusadas con el empleo de un catalizador [116].

Las conclusiones obtenidas en la Tesis Doctoral del Dr. I. Atribak han mostrado el potencial de los óxidos mixtos CeO_2-ZrO_2 como catalizadores para la combustión de carbonilla con NO_x y O_2 . Por esta razón, la presente Tesis Doctoral es la continuación de dicho trabajo de investigación, siendo el principal vector la mejora de las propiedades físico-químicas de óxidos mixtos CeO_2-ZrO_2 mediante una ruta de síntesis sencilla, el estudio del dopado de la ceria con un catión alternativo al zirconio que pueda reducirse, como es el praseodimio, y el análisis de tales óxidos en la combustión de carbonilla en $NO_x/O_2/N_2$ y en O_2/N_2 .

1.6. Objetivos generales.

Teniendo en cuenta los antecedentes descritos, el principal objetivo de este trabajo de investigación es alcanzar una mayor comprensión del papel catalítico de los óxidos

basados en cerio, concretamente de los óxidos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$, en la combustión de carbonilla tanto en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ como en O_2/N_2 , con el fin de diseñar un catalizador basado en cerio apropiado para acelerar la combustión de carbonilla en el escape de motores diésel. Así, los objetivos concretos que se plantean son:

- Estudiar la influencia de la naturaleza del precursor de cerio empleado en la síntesis por co-precipitación de óxidos mixtos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ tanto en las propiedades estructurales y superficiales como en las propiedades redox de estos materiales.

- Analizar la actividad catalítica de estos óxidos mixtos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, junto con el óxido puro CeO_2 , en la combustión de carbonilla en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ y en O_2/N_2 , llevando a cabo ensayos bajo diferentes condiciones experimentales que permitan separar la implicación del mecanismo de combustión de carbonilla asistido por NO_2 del mecanismo basado en el oxígeno activo. Con estos ensayos también se pretende determinar qué propiedades de los óxidos mixtos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y del óxido puro CeO_2 están involucradas en la actuación de estos materiales como productores eficaces de oxígeno activo.

- Evaluar la actividad catalítica de una serie de óxidos mixtos $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$ con diferente contenido nominal en praseodimio, junto con los óxidos puros de cerio y praseodimio, en la oxidación de NO a NO_2 y en la combustión de carbonilla en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ y en O_2/N_2 , tratando de relacionar la actividad con las propiedades físico-químicas de los catalizadores.

- Realizar un estudio comparativo de la actividad catalítica en la combustión de carbonilla de cuatro catalizadores de diferente naturaleza, con capacidades de oxidación de NO a NO_2 distintas, bajo dos disposiciones experimentales diferentes entre el catalizador y la carbonilla.

■ Profundizar en el mecanismo de combustión de carbonilla catalizado por el óxido puro de cerio tanto en ausencia como en presencia de NO_x mediante el uso de oxígeno marcado isotópicamente.

■ Estudiar el comportamiento catalítico de la formulación Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ} en la combustión de carbonilla y en la oxidación de NO a NO₂ en condiciones reales de un escape diésel.

1.7. Bibliografía.

- [1] J. Fenger, Atmos. Environ. 33 (1999) 4877-4900.
- [2] J.-H. Tsai, S.-Y. Chang, H.-L. Chiang, Atmos. Environ. 61 (2012) 499-506.
- [3] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, Fuel Process. Technol. 47 (1996) 1-69.
- [4] R.D. Reitz, Combust. Flame 160 (2013) 1-8.
- [5] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, Catal. Today 77 (2003) 419-449.
- [6] K. Tsuneyoshi, K. Yamamoto, Energy 48 (2012) 492-499.
- [7] H.S. Gandhi, G.W. Graham, R.W. McCabe, J. Catal. 216 (2003) 433-442.
- [8] M.V. Twigg, Catal. Today 163 (2011) 33-41.
- [9] Z. Liu, S.I. Woo, Catal. Rev. 48 (2006) 43-89.
- [10] N. Des Courtils, D. Durand, G. Mabilon, M. Prigent, Sci. Total Environ. 134 (1993) 295-304.
- [11] R.O. McClellan, T.W. Hesterberg, J.C. Wall, Regul. Toxicol. Pharm. 63 (2012) 225-258.

- [12] J. Suzuki, S. Matsumoto, *Top. Catal.* 28 (2004) 171-176.
- [13] J. Yanowitz, R.L. McCormic, M.S. Graboski, *Env. Sci. Tech.* 34 (2000) 729-740.
- [14] B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Rev.* 44 (2001) 489-564.
- [15] M.M. Maricq, *J. Aerosol Sci.* 38 (2007) 1079-1118.
- [16] K.A. Bérubé, T.P. Jones, B.J. Williamson, C. Winters, A.J. Morgan, R.J. Richards, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 1599-1614.
- [17] O.I. Smith, *Prog. Energy Combust. Sci.* 7 (1981) 275-291.
- [18] T. Ishiguro, Y. Takatori, K. Akihama, *Combust. Flame* 108 (1997) 231-234.
- [19] S. Roy, M.S. Hegde, G. Madras, *Appl. Energy* 86 (2009) 2283-2297.
- [20] M.A. Gómez-García, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Environ. Int.* 31 (2005) 445-467.
- [21] S. Saravanan, G. Nagarajan, S. Anand, S. Sampath, *Energy* 42 (2012) 401-410.
- [22] F. Garin, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 183-219.
- [23] M.C. Drake, S.M. Correa, R.W. Pitz, W. Shyy, C.P. Fenimore, *Combust. Flame* 69 (1987) 347-365.
- [24] S.C. Hill, L. Douglas Smoot, *Prog. Energy Combust. Sci.* 26 (2000) 417-458.
- [25] R.M. Harrison, *Airborne particulate matter in the United Kingdom*, The University of Birmingham, England (1996).
- [26] H.S. Adams, M.J. Nieuwenhuijsen, R.N. Colvile, M.J. Older, M. Kendall, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 5335-5342.
- [27] T.R. Barfknecht, *Prog. Energy Combust. Sci.* 9 (1983) 199-237.
- [28] D. Chalupa, P.E. Morrow, G. Oberdörter, M.J. Utell, M.W. Frampton, *Environ. Health Perspect.* 112 (2004) 879-882.

- [29] M.W. Frampton, J.C. Stewart, G. Oberdörter, P.E. Morrow, D. Chalupa, A.P. Pietropaoli, L.M. Frasier, D.M. Speers, C. Cox, L.-S. Huang, M.J. Utell, *Environ. Health Perspect.* 114 (2006) 51-58.
- [30] G. Oberdörter, Z. Sharp, V. Atudorei, A. Elder, R. Gelein, W. Kreyling, C. Cox, *Inhalation Toxicol.* 16 (2004) 437-445.
- [31] S. Menon, J. Hansen, L. Nazarenko, Y.F. Luo, *Science.* 297 (2002) 2250-2253.
- [32] T.P. Ackerman, O.B. Toon, *Appl. Optics* 20 (1981) 3661-3667.
- [33] Office of Transportation and Air Quality. Final Regulatory Analysis: Control of Emissions from Non road Diesel Engines. EPA420-R-04-007 (2004).
- [34] P. Harter, Acidic deposition-ecological effects on surface waters. IEA Coal Research. London (1989).
- [35] A.C. Lloyd, T.A. Cackette, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 51 (2001) 809-847.
- [36] J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath, H.J. King, *Fuel* 72 (1993) 1363- 1380.
- [37] D.S. Wratt, M.G. Hadfield, M.T. Jones, G.M. Johnson, I. McBurney, *Ecol. Modell.* 64 (1992) 185-203.
- [38] <http://www.dieselnet.com>; Acceso en Diciembre de 2012.
- [39] A. Mamakos, G. Martini, U. Manfredi, *J. Aerosol Sci.* 55 (2013) 31-47.
- [40] D. Fino, V. Specchia, *Powder Technol.* 180 (2008) 64-73.
- [41] P. Zelenka, W. Cartellieri, P. Herzog, *Appl. Catal. B* 10 (1996) 3-28.
- [42] A. Russell, W.S. Epling, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 53 (2011) 337-423.
- [43] K.C. Taylor, J.C. Schlatter, *J. Catal.* 63 (1980) 53-71.
- [44] C.T. Goralski, W.F. Schneider, *Appl. Catal. B* 37 (2002) 263-277.
- [45] M.V. Twigg, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 2-15.

- [46] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3727-3730.
- [47] E.A. Lombardo, G.A. Sill, J.L. d'Itri, W.K. Hall, *J. Catal.* 173 (1998) 440-449.
- [48] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, *Appl. Catal. B* 39 (2002) 283-303.
- [49] V.I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today* 46 (1998) 233-316.
- [50] F. Klingstedt, K. Eranen, L.E. Lindfors, S. Andersson, L. Cider, C. Landberg, E. Jobson, L. Eriksson, T. Ilkenhans, D. Webster, *Top. Catal.* 30-31 (2004) 27-30.
- [51] J.M. Trichard, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 171 (2007) 211-233.
- [52] S.C. Wood, *Chem. Eng. Prog.* 90 (1994) 32-38.
- [53] H. Bosch, F.J. Janssen, *Catal. Today* 2 (1998) 5-8.
- [54] S.M. Cho, *Chem. Eng. Prog.* 90 (1994) 39-44.
- [55] P. Forzatti, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 221-236.
- [56] L.J. Alemany, F. Berti, G. Busca, G. Ramis, D. Robba, G. Pietro Toledo, M. Trombetta, *Appl. Catal. B* 10 (1996) 299-311.
- [57] G.T. Went, L.J. Leu, A.T. Bell, *J. Catal.* 134 (1992) 479-491.
- [58] D. Berthomieu, N. Jardillier, G. Delahay, B. Coq, A. Goursot, *Catal. Today* 110 (2005) 294-302.
- [59] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, *Catal. Today* 27 (1996) 63-69.
- [60] S. Matsumoto, *Catal. Today* 29 (1996) 43-45.
- [61] W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, J.E. Parks, *Catal. Rev.* 46 (2004) 163-245.
- [62] I. Malpartida, M.O. Guerrero-Pérez, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, *Catal. Today* 126 (2007) 162-168.

- [63] N. Takahashi, A. Suda, I. Hachisuka, M. Sugiura, H. Sobukawa, H. Shinjoh, *Appl. Catal. B* 72 (2007) 187-195.
- [64] D. Fino, *Sci. Technol. Adv. Mat.* 8 (2007) 93-100.
- [65] K.N. Pattas, A.M. Stamatelos, K.N. Kougiannos, G.C. Koltsakis, P.K. Pistikopoulos, Trap protection by limiting A/F ratio during regeneration, SAE Paper Vol. 950366 (1995).
- [66] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, *Carbon* 39 (2001) 2247-2268.
- [67] R. Shirk, R.L. Bloom, Y. Kitahara, M. Shinzawa, Fiber wound electrically regenerable diesel particulate filter cartridge for small diesel engines, SAE Paper Vol. 950153 (1995).
- [68] J. Ma, M. Fang, P. Li, B. Zhu, X. Lu, N.T. Lau, *Appl. Catal. A* 159 (1997) 211-228.
- [69] K. Yamazaki, T. Kayama, F. Dong, H. Shinjoh, *J. Catal.* 282 (2011) 289-298.
- [70] S.J. Jelles, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 21 (1999) 35-49.
- [71] Y. Watabe, C. Yamada, K. Irako, Y. Murakami, European Patent application EP 0092023 (1983).
- [72] P. Ciambelli, M. D'Amore, V. Palma, S. Vaccaro, *Combust. Flame* 99 (1994) 413-421.
- [73] G. Mul, J.P.A. Neeft, F. Kapteijn, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 6 (1995) 339-352.
- [74] Y. Teraoka, K. Kanada, S. Kagawa, *Appl. Catal. B* 34 (2001) 73-78.
- [75] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* 217 (2003) 367-375.
- [76] F.E. López-Suárez, S. Parres-Esclapez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, B. Ura, J. Trawczynski, *Appl. Catal. B* 93 (2009) 82-89.
- [77] M. Zawadzki, W. Staszak, F.E. López-Suárez, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, *Appl. Catal. A* 371 (2009) 92-98.

- [78] D. Fino, N. Russo, E. Cauda, G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Today* 114 (2006) 31-39.
- [79] M.L. Pisarello, V. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró, *Catal. Today* 75 (2002) 465-470.
- [80] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Catal.* 259 (2008) 123-132.
- [81] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, *J. Catal.* 220 (2003) 424-432.
- [82] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* 112 (2006) 94-98.
- [83] X. Wu, D. Liu, K. Li, J. Li, D. Weng, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1274-1278.
- [84] M.A. Malecka, L. Kepinski, W. Mista, *Appl. Catal. B* 74 (2007) 290-298.
- [85] A. Bueno-López, K. Krishna, B. van der Linden, G. Mul, J.A. Moulijn, M. Makkee, *Catal. Today* 121 (2007) 237-245.
- [86] B. Azambre, S. Collura, P. Darcy, J.M. Trichard, P. Da Costa, A. García-García, A. Bueno-López, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 363-371.
- [87] O. Savat, P. Marez, G. Belot, Passenger car serial application of a particulate filter system on a common-rail, direct-injection diesel engine, *SAE Paper Vol. 010473* (2000).
- [88] G. Lepperhoff, H. Lüders, P. Barthe, J. Lemaire, Quasi-continuous particle trap regeneration by cerium-additives, *SAE Paper Vol. 950369* (1995).
- [89] G. Hüthwohl, F. Pischinger, G. Lepperhoff, Self-supporting regeneration of diesel particulate traps, *SAE Paper Vol. 870017* (1987).
- [90] R.L. Bloom, N.R. Brunner, S.C. Schroeer, Fiber wound diesel particulate filter durability experience with metal based additives, *SAE Paper Vol. 970180* (1997).
- [91] B.J. Cooper, J.E. Thoss, Role of NO in diesel particulate emission control, *SAE Paper Vol. 890404* (1989).
- [92] B.J. Cooper, H.J. Jung, J.E. Thoss, U.S. Patent 4,902,487 (1990).

- [93] R. Allansson, C. Goersmann, M. Lavenius, P.R. Phillips, A.J. Uusimaki, A.P. Walker, The development and in-field performance of highly durable particulate control systems, SAE Paper Vol. 010072 (2004).
- [94] K. Nakatani, S. Hirota, S. Takeshima, K. Itoh, T. Tanaka, Simultaneous PM and NOx reduction system for diesel engines, SAE Paper Vol. 010957 (2002).
- [95] K. Itoh, T. Tanaka, S. Hirota, T. Asanuma, K. Kimura, K. Nakatani, U.S. Patent 6,594,911 (2003).
- [96] J.A. Sullivan, P. Dulgheru, Appl. Catal. B 99 (2010) 235-241.
- [97] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, Catal. Today 197 (2012) 228-235.
- [98] J.M. García-Cortés, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alicante (2003).
- [99] J.M. García-Cortés, M.J. Illán-Gómez, A. Linares Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, Appl. Catal. B 25 (2000) 39-48.
- [100] J. Pérez-Ramírez, J.M. García-Cortés, F. Kapteijn, G. Mul, J.A. Moulijn, C. Salinas-Martínez de Lecea, Appl. Catal. B 29 (2001) 285-298.
- [101] J.M. García-Cortés, J. Pérez-Ramírez, M.J. Illán-Gómez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, C. Salinas-Martínez de Lecea, Appl. Catal. B 30 (2001) 399-408.
- [102] J.M. García-Cortés, J. Pérez-Ramírez, M.J. Illán-Gómez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, C. Salinas-Martínez de Lecea, React. Kinet. Catal. Lett. 70 (2000) 199-206.
- [103] J. Pérez-Ramírez, J.M. García-Cortés, F. Kapteijn, M.J. Illán-Gómez, A. Ribera, C. Salinas-Martínez de Lecea, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 25 (2000) 191-203.
- [104] N. Nejar, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alicante (2007).
- [105] I. Atribak, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alicante (2009).
- [106] F.E. López-Suárez, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alicante (2010).
- [107] N. Nejar, J.M. García-Cortés, C. Salinas-Martínez de Lecea, M.J. Illán-Gómez, Catal. Commun. 6 (2005) 263-267.
- [108] N. Nejar, M.J. Illán-Gómez, Appl. Catal. B 70 (2007) 261-268.

- [109] N. Nejar, M.J. Illán-Gómez, *Catal. Today* 119 (2007) 262-266.
- [110] F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. B* 84 (2008) 651-658.
- [111] F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, A. Adamski, B. Ura, J. Trawczynski, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7670-7675.
- [112] F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, A. Adamski, B. Ura, J. Trawczynski, *Top. Catal.* 55 (2009) 2097-2100.
- [113] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Lett.* 99 (2005) 203-205.
- [114] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Top. Catal.* 52 (2009) 2088-2091.
- [115] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, B. Azambre, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13770-13779.
- [116] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Combust. Flame* 157 (2010) 2086-2094.

Capítulo 2

Materiales y técnicas experimentales.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Resumen.

En este capítulo se detalla el proceso de preparación de los catalizadores estudiados en este trabajo de investigación, así como las técnicas de caracterización empleadas para obtener información sobre las propiedades físico-químicas de los mismos. Estas técnicas son adsorción de N_2 a $-196^\circ C$, DRX, espectroscopia Raman, XPS, ICP-OES y RTP- H_2 . Además se describen los distintos dispositivos experimentales empleados en los ensayos catalíticos y las condiciones utilizadas.

2.1. Introducción.

En este capítulo se presentan, en primer lugar, los catalizadores empleados en este trabajo de investigación, detallando el método de preparación de los mismos. En segundo lugar, se indican las técnicas de caracterización empleadas en el estudio de las propiedades físico-químicas de estos materiales. Por último, se describen los distintos sistemas experimentales utilizados en el estudio de la actividad catalítica tanto en la combustión de carbonilla como en la oxidación de NO a NO₂.

2.2. Preparación de los catalizadores en polvo.

En este trabajo de investigación se han empleado diversos catalizadores en polvo. La mayoría de los catalizadores estudiados consisten en óxidos de cerio dopados con zirconio o con praseodimio. Además, en el Capítulo 6 de esta Memoria se emplea una perovskita consistente en un titanato de estroncio dopado con cobre, de composición SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_{3-δ} y un catalizador de platino soportado en alúmina.

A continuación, se describen en detalle los procesos seguidos en la preparación de estos catalizadores en polvo así como los precursores empleados.

■ Síntesis por co-precipitación de los óxidos mixtos Ce_xZr_{1-x}O₂ y Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ}.

En primer lugar se pesaron las cantidades requeridas de cada precursor y se disolvieron en el volumen de agua necesario para que el cerio quedara en una concentración de 0,2 mol/l aproximadamente. Una vez disueltos los precursores, la disolución se mantuvo en agitación magnética y se llevó a cabo la etapa de co-precipitación de los hidróxidos de cerio y zirconio o de cerio y praseodimio mediante la

adición, gota a gota, de una disolución acuosa amoniacal, hasta alcanzar un pH de 9. Esta disolución amoniacal utilizada se preparó a su vez a partir de una disolución al 30% en NH_3 (suministrada por Panreac, pureza para análisis), la cual fue diluida en un factor de 4. Después de alcanzar pH 9, se paró la agitación magnética y se realizó la filtración a vacío del precipitado obtenido. El precipitado fue lavado sucesivas veces con agua destilada hasta que las aguas de lavado alcanzaron un pH neutro. Posteriormente se secó el precipitado en una estufa a 110°C durante 12 horas. Antes de llevar a cabo el paso final de calcinación, los sólidos, tras el secado, fueron molturados en un mortero de ágata. Finalmente, las muestras pulverulentas fueron calcinadas en aire a 500°C o a 1000°C durante 1 hora, utilizando una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, obteniendo los óxidos mixtos correspondientes.

Tanto para óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ como para $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, se prepararon tres composiciones molares diferentes, correspondientes a $x = 0,8, 0,5$ y $0,2$.

Respecto a los precursores empleados, en la síntesis de los óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ se utilizaron dos precursores de cerio distintos, preparando una familia de óxidos mixtos con la sal precursora $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (precursor de $\text{Ce}(4+)$, suministrado por Panreac, 99,0% de pureza) y una segunda familia con la sal $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (precursor de $\text{Ce}(3+)$, suministrado por Aldrich, 99,99% de pureza). En ambas familias, el precursor de zirconio fue el mismo, la sal $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (suministrada por Aldrich, $x \approx 6$, grado técnico). Por el contrario, en la síntesis de óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ se empleó únicamente un precursor de cerio, siendo éste la sal $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y como precursor de praseodimio se utilizó la sal $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (suministrada por Aldrich, 99,9% de pureza).

La nomenclatura empleada para designar a estos catalizadores es: $\text{Ce}(4+)_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-T}^a$, $\text{Ce}(3+)_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-T}^a$ y $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}\text{-T}^a$, donde x hace referencia a la composición molar en

cerio, y T^a es la temperatura de calcinación en °C (500°C o 1000°C). $Ce(4+)$ y $Ce(3+)$ en los óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ indica el tipo de precursor de cerio empleado en la síntesis.

En la bibliografía es habitual utilizar el coeficiente estequiométrico “2” para el oxígeno en la nomenclatura de los óxidos de cerio dopados con zirconio así como en los óxidos de cerio puro [1-3], aunque en este tipo de óxidos es habitual que exista cierto déficit de oxígeno en la red. Sin embargo, en la nomenclatura de los óxidos de cerio dopados con praseodimio, diversos autores utilizan un coeficiente menor a “2” para el oxígeno [4-6], debido a que el dopado con praseodimio genera un déficit de oxígeno significativo en la red respecto a la estequiometría MO_2 . Por ello, en este trabajo de investigación se ha decidido emplear el coeficiente “2” para el oxígeno en la nomenclatura de los óxidos de cerio puro y dopados con zirconio, y “2- δ ” para óxidos que contienen praseodimio.

Los óxidos mixtos $Ce_{(n+)}Zr_{1-x}O_{2-T^a}$ son estudiados en los Capítulos 3 y 4 de esta Memoria, empleándose además el catalizador $Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O_2-500$ en el Capítulo 6. Por otro lado, en el Capítulo 5 se estudian los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-T^a$.

■ Síntesis por calcinación directa de los nitratos precursores del óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$.

Se decidió preparar el óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ por un segundo método, todavía más simple que el método de co-precipitación, siendo éste el método de calcinación directa de los nitratos precursores. Los pasos seguidos en esta síntesis son la mezcla y la molturación en un mortero de ágata de las cantidades necesarias de cada precursor, empleando los mismos precursores que en la síntesis anterior, es decir, las sales $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Después, la mezcla obtenida se calcina en aire a 500°C

durante 1 hora, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, obteniéndose el óxido mixto.

Para indicar que este óxido mixto fue preparado por un método distinto al método de co-precipitación se añade el término “-CAL” al final de la nomenclatura, siendo la nomenclatura de este óxido $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_{2-8}$ -500-CAL. Este óxido mixto se estudia en los Capítulos 5 y 8 de esta Memoria.

■ Síntesis por precipitación de los óxidos puros CeO_2 , ZrO_2 y PrO_{2-8} .

Junto con los óxidos mixtos comentados anteriormente se prepararon los óxidos puros correspondientes mediante el método de precipitación de los hidróxidos en medio básico. Los pasos seguidos en esta síntesis son los mismos que los indicados en la preparación de los óxidos mixtos mediante co-precipitación, con la diferencia que en este caso sólo precipita un tipo de hidróxido al tratarse de óxidos puros.

El óxido puro de cerio se preparó empleando tanto el precursor $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ como el precursor $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nombrándose a estos óxidos como $\text{Ce}(4+)\text{O}_2\text{-T}^a$ y $\text{Ce}(3+)\text{O}_2\text{-T}^a$. Ambos óxidos puros son analizados en los Capítulos 3 y 4. Además, en los Capítulos 5 y 7 también se estudia el óxido puro $\text{Ce}(3+)\text{O}_2\text{-T}^a$.

El óxido puro de zirconio se preparó a partir del precursor $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, siendo estudiado este óxido en los Capítulos 3 y 4.

Y el tercer tipo de óxido puro, preparado a partir de la sal $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y con la nomenclatura $\text{PrO}_{2-8}\text{-T}^a$, se estudia en los Capítulos 5 y 6.

■ Síntesis por el método sol-gel de la perovskita denominada SrTiCuO₃.

La preparación de la perovskita consistente en un titanato de estroncio dopado con cobre fue realizada por el grupo de investigación del profesor J. Trawczynski (University of Technology of Wrocław, Division of Chemistry and Technology Fuels, Wrocław, Polonia) [7], mediante el método sol-gel. El primer paso en esta síntesis fue disolver el precursor de titanio, siendo éste el isopropóxido de titanio (IV) (C₁₂H₂₈O₄Ti, 0,4M) en alcohol isopropílico (C₃H₈O). Seguidamente se adicionó una disolución de ácido cítrico (C₆H₈O₇) a 50°C, formándose un precipitado blanco por la hidrólisis del precursor de titanio. Al precipitado formado se le agregó peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y ácido cítrico, gota a gota, hasta conseguir su completa disolución, añadiendo posteriormente la cantidad necesaria del precursor de estroncio (Sr(NO₃)₂) y de cobre (Cu(NO₃)₂·3H₂O). Se empleó una relación molar titanio:ácido cítrico de 1:2,5 y unas cantidades de los nitratos de estroncio y cobre ajustadas para obtener un óxido mixto con una relación estequiométrica SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_{3-δ}. La disolución obtenida se calentó hasta obtener un gel. Finalmente este gel se secó en estufa y se calcinó el sólido seco en aire a 850°C durante 6 horas, utilizando una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

En lugar de utilizar su fórmula estequiométrica, esta perovskita será nombrada como SrTiCuO₃. Este catalizador es estudiado en el Capítulo 6 de esta Memoria.

■ Síntesis por impregnación en exceso de volumen del catalizador de platino soportado en alúmina:

La preparación del catalizador de platino soportado en alúmina se realizó a partir de una γ -Al₂O₃ (suministrada por Alfa-Aesar, 99% de pureza, con BET = 95 m²/g). El platino se introdujo en el soporte mediante impregnación en exceso de volumen utilizando una disolución acuosa de [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ (suministrado por Aldrich, 99,995% de pureza), eliminando el disolvente por arrastre con aire. Posteriormente el

catalizador se secó en estufa a 110°C durante 12 horas y se calcinó a 700°C en aire durante 5 horas, empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min.

El porcentaje en peso real de platino, analizado por ICP-OES, fue de 0,5%, por lo que la nomenclatura de este catalizador será 0,5%Pt/Al₂O₃. Dicho catalizador se estudia en el Capítulo 6.

2.3. Incorporación del óxido mixto Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ} en dos sustratos monolíticos comerciales.

En el Capítulo 8 de esta Memoria se emplean dos sustratos comerciales en los que hemos incorporado el óxido mixto Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ} con el objetivo de probar dicha fase activa en condiciones reales de operación en el escape de un motor diésel.

Estos sustratos comerciales son:

- (i) Un filtro de partículas DPF comercial de SiC, suministrado por la compañía CTISA (Francia), con unas dimensiones de 14,4 cm de diámetro y 25,4 cm de longitud, y con 300 cpsi¹.
- (ii) Un monolito de cordierita de tipo panal de abeja, suministrado por la compañía Corning Incorporated (Estados Unidos), con unas dimensiones del monolito de 14,4 cm de diámetro y 14 cm de longitud, y con 400 cpsi.

La incorporación del óxido mixto Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ} tanto en el filtro DPF como en el monolito de cordierita se ha llevado a cabo mediante la impregnación de ambos sustratos con una disolución acuosa de los nitratos precursores de cerio y praseodimio

¹ Del inglés “Cell Per Square Inch”.

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A continuación los sustratos fueron sometidos a una etapa de secado, calcinándose finalmente a 500°C en aire con el fin de descomponer los nitratos precursores. Las concentraciones de los nitratos precursores de cerio y praseodimio en las disoluciones acuosas empleadas en las impregnaciones de los sustratos fueron ajustadas para conseguir una carga del 0,7% en peso del óxido mixto en el filtro DPF y del 10% en peso en el monolito de cordierita.

En la Figura 2.1 se muestran las fotografías de los dos sustratos comerciales antes de ser impregnados y en la Figura 2.2 se presentan las fotografías de estos mismos sustratos tras incorporar la fase activa $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_{2-8}$.

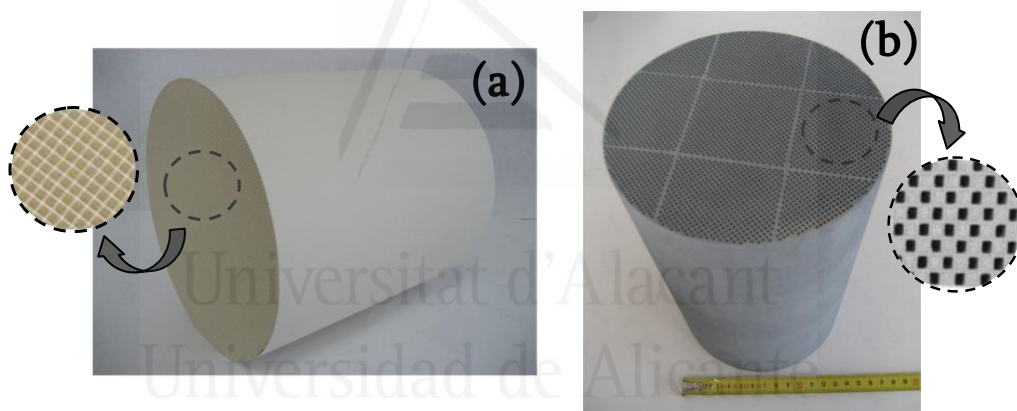


Figura 2.1. Sustratos comerciales sin impregnar: (a) monolito de cordierita tipo panel de abeja, (b) filtro de partículas DPF de SiC.

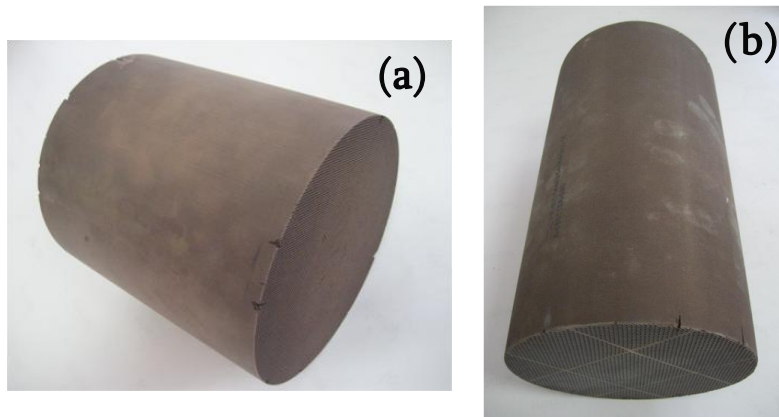


Figura 2.2. Sustratos comerciales tras incorporar la fase activa: (a) monolito de cordierita con un 10% en peso del óxido $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$, (b) filtro de partículas DPF con un 0,7% en peso del óxido $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$.

2.4. Técnicas de caracterización.

Las principales propiedades que definen a los catalizadores sólidos y de las que depende en gran medida el comportamiento catalítico de éstos son la composición química y las propiedades texturales, estructurales y superficiales. Por ello, se han utilizado varias técnicas de caracterización en este estudio, tales como adsorción de N_2 a $-196^\circ C$, difracción de Rayos X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS), espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) y reducción a temperatura programada con hidrógeno (RTP- H_2). A continuación se describe el principio físico-químico en el que se basan las técnicas mencionadas y se indican las condiciones de operación particulares empleadas en este estudio.

2.4.1. Adsorción de N₂ a -196°C.

Las técnicas de adsorción (o fisorción) de gases son las más utilizadas en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos.

Cuando un gas (adsorbato) se pone en contacto con un sólido poroso (adsorbente) en un espacio cerrado a una determinada presión y temperatura, el sólido adsorbe el gas incrementando su peso y disminuyendo la presión de gas en el recipiente. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión se hace constante. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción [8]. Estas isotermas de adsorción nos dan información sobre el volumen de gas adsorbido a una determinada presión y nos permiten también calcular el área superficial del sólido.

Uno de los métodos más utilizados para la determinación de áreas superficiales de sólidos a partir de una isoterma de adsorción es el denominado BET, cuyo nombre procede de las iniciales de los investigadores que lo desarrollaron: Brunauer, Emmett y Teller [9]. La ecuación BET está basada en el modelo cinético de adsorción propuesto por Langmuir, el cual asume las siguientes hipótesis:

- (i) La superficie del adsorbente está constituida por sitios localizados de adsorción equivalentes e independientes.
- (ii) Se alcanza un equilibrio dinámico en el cual la velocidad con que las moléculas de adsorbato se condensan en los sitios vacíos es igual a la velocidad con que se evaporan de los sitios ocupados.
- (iii) Sólo se forma una capa de moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido.

En el modelo BET se extiende la teoría cinética de Langmuir anterior a la adsorción en multicapa mediante las dos primeras suposiciones propuestas por Langmuir y las siguientes suposiciones adicionales:

- (i) No existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
- (ii) En todas las capas, salvo en la primera, el adsorbato se condensa como líquido, siendo su energía de adsorción igual a su energía de licuefacción.
- (iii) Cuando $P/P_0 = 1$ (P es la presión de gas y P_0 es la presión de vapor de saturación) el número de capas es infinito.

Con las hipótesis anteriores, y suponiendo que el número de capas formadas tiende a infinito, se obtiene la ecuación BET, la cual se cumple en un intervalo de presiones relativas que usualmente está entre $0,05 < P/P_0 < 0,3$ [10]:

$$\frac{P/P_0}{n \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \left(\frac{C-1}{n_m \cdot C} \right) \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

donde: P es la presión del gas,

P_0 es la presión de vapor de saturación,

n es el número de moléculas de gas adsorbidas a una presión relativa P/P_0 ,

n_m es el número de moléculas necesarias para la formación de una monocapa y,

C es la constante BET.

Representando gráficamente la ecuación (1), es decir,

$$\frac{P/P_0}{n \cdot (1 - P/P_0)} \text{ frente a } \frac{P}{P_0}$$

se obtiene una recta, a partir de la cual se determinan los parámetros característicos de la ecuación BET: n_m y C . A partir del término n_m se puede obtener el valor de la superficie específica del sólido aplicando la siguiente expresión:

$$S = n_m \cdot a_m \cdot N_a \cdot 10^{-21} \quad (2)$$

donde: S es la superficie aparente del sólido adsorbente expresada en m^2/g ,

a_m es el área media ocupada por la molécula de adsorbato, que para el caso del N_2 a $-196^\circ C$ es de $0,162 \text{ nm}^2$ [11] y

N_a es el número de Avogadro.

En este trabajo se ha determinado el área superficial de los catalizadores estudiados aplicando la ecuación BET a los datos de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$, obtenidas utilizando el equipo volumétrico Quantachrome (modelo Autosorb-6B), disponible en los laboratorios del grupo MCMA de la Universidad de Alicante. Este equipo, que se muestra en la Figura 2.3, consta de dos unidades, una de desgasificación y otra de adsorción. La unidad de desgasificación consiste en un sistema de vacío y seis hornos independientes cuya temperatura es regulable. Antes de realizar la isoterma de adsorción, los catalizadores fueron desgasificados durante 4 horas a $250^\circ C$. Una vez que la muestra



Figura 2.3. Equipo volumétrico Quantachrome (Autosorb-6B) empleado para realizar las isothermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$.

está desgasificada, se traslada a la unidad de adsorción física de N₂, donde todas las operaciones realizadas durante el proceso experimental están controladas por ordenador. Estas operaciones incluyen un proceso de vacío y posterior llenado con el gas adsorbato a distintas presiones relativas ($0 < P/P_0 < 1$). El sistema, mediante detectores de presión, registra la presión una vez alcanzado el equilibrio y, por diferencia respecto a la presión introducida, es capaz de calcular el volumen de gas adsorbido a esa presión relativa.

2.4.2. Difracción de Rayos X (DRX).

Los Rayos X son una radiación electromagnética de elevada energía y longitud de onda corta comprendida entre 10^{-5} Å y 100 Å aproximadamente. La espectroscopia de Rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de 0,1 Å a 25 Å [12]. Al ser longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, se puede utilizar esta técnica para explorar la naturaleza de la estructura cristalina.

La técnica de difracción de Rayos X está basada en el fenómeno de la dispersión, por el cual una parte de la radiación incidente es desviada de su dirección original por la interacción con el material irradiado [11].

Para generar los Rayos X se emplea un dispositivo instrumental que se conoce con el nombre de tubo de Rayos X. La producción de Rayos X se origina cuando electrones a gran velocidad y con una energía cinética suficiente, acelerados mediante diferencias de potencial de unas decenas de miles de voltios, golpean sobre un ánodo metálico originando dicho impacto la producción de Rayos X que se emiten en todas direcciones. Sólo una mínima parte de la energía de los electrones se transforma en Rayos X, por lo

que más del 99% del total de la energía cinética del electrón se disipa en forma de calor [11], siendo necesario refrigerar el ánodo.

Cuando un haz de Rayos X incide sobre un material sólido, parte del haz se dispersa en todas direcciones por la interacción con los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de Rayos X, si existe una disposición ordenada de átomos o iones. En el caso de sólidos cristalinos, el solapamiento de los diferentes frentes de onda difractados por las sucesivas capas de átomos o iones puede dar lugar a interacciones constructivas y destructivas, en función de las distancias interplanares de la red (d_{hkl}), de la longitud de onda de la radiación empleada (λ) y del ángulo de incidencia de dicha radiación sobre la superficie del sólido (θ). Las condiciones necesarias para que se produzca difracción vienen determinadas por la ley de Bragg [11, 13], mediante la que se establece que una interacción es constructiva si se cumplen las condiciones representadas por la relación siguiente:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (3)$$

donde: λ es la longitud de onda de la radiación empleada,

d_{hkl} es el espaciado cristalino (distancia entre dos planos paralelos consecutivos),

n es un número entero denominado orden de difracción y,

θ es el ángulo de incidencia del haz de Rayos X difractado.

En la Figura 2.4 se muestra de forma esquemática la interacción de dos ondas sobre una superficie ordenada y la diferencia de caminos entre ambas ondas, estando este parámetro relacionado con el espaciado cristalino d_{hkl} [11].

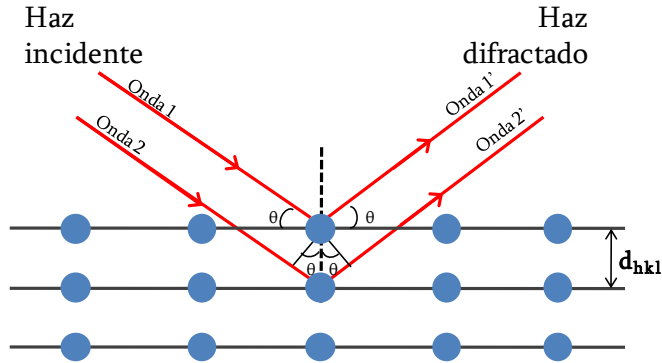


Figura 2.4. Interacción de los Rayos X con un sólido cristalino ordenado. Las ondas 1 y 2 recorren una diferencia de caminos proporcional a d_{hkl} .

La representación de la intensidad de la radiación tras interactuar con la muestra en función del ángulo de incidencia (habitualmente 2θ) se denomina difractograma y es característico de cada cristal. Esta técnica es capaz de suministrar información tanto cualitativa como cuantitativa de materiales sólidos cristalinos, aportando información sobre la estructura de cristales y la posición de los átomos en la red [13].

A partir de la posición de las reflexiones que se recogen en el difractograma de Rayos X y la ley de Bragg (ecuación (3)), se puede calcular el valor del espaciado cristalino (d_{hkl}). El parámetro d_{hkl} depende del sistema cristalino y está relacionado a su vez con los parámetros de red a través de diversas fórmulas. Concretamente, para un sistema cúbico tipo fluorita, en el cual cristaliza el óxido de cerio (CeO_2), se suele emplear el pico de difracción correspondiente al plano (111), por ser la reflexión más intensa, para el cálculo del parámetro de red. Para este fin se calcula en primer lugar el espaciado cristalino d_{111} con la fórmula siguiente:

$$d_{111} = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}\theta_{(111)}} \quad (4)$$

A partir del valor de d_{111} obtenido se puede calcular el tamaño experimental de la arista de celdilla cúbica (a) mediante la siguiente relación cristalográfica [13]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \rightarrow a = \sqrt{d_{hkl}^2 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)} = \sqrt{3} \cdot d_{111} \quad (5)$$

donde: a es el tamaño de arista de la celdilla cúbica y

h, k, l son los índices de Miller del plano cristalográfico determinado.

El tamaño de los cristales también puede determinarse mediante esta técnica gracias a que la anchura de los picos de difracción a mitad de altura se ve disminuida al aumentar el tamaño de cristal en el caso de cristales con pocos defectos en su estructura. La ecuación de Scherrer (ecuación (6)) permite determinar el diámetro medio de los cristales (D) de un sólido cristalino a partir de la anchura del pico de difracción a mitad de altura [13]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (6)$$

donde: λ es la longitud de onda de la radiación empleada para obtener el difractograma,

K es la constante de Scherrer o factor de forma,

B es la anchura del pico a mitad de altura expresada en radianes y,

θ es el ángulo de difracción.

El parámetro K puede variar entre 0,89 y 1,39 [13], y para los óxidos de cerio y los óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ y $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ se ha propuesto el valor de 0,94 [14].

Sin embargo, la ecuación de Scherrer, aunque muy extendida, no tiene en cuenta factores como la perfección cristalina, curvatura del cristal, tensiones, etc., que también afectan a la anchura de los picos de difracción [13, 14]. Debido a esto, en determinadas ocasiones es necesario recurrir a otros métodos que permitan obtener tamaños de cristal más precisos, como es el método de Williamson-Hall [14] cuya expresión se detalla a continuación:

$$\beta_{\text{Total}} = \beta_{\text{Tamaño}} + \beta_{\text{Tensión}} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{D \cdot \cos\theta} + \frac{4 \cdot (\Delta d) \cdot \text{sen}\theta}{d \cdot \cos\theta} \quad (7)$$

donde: β_{Total} es la anchura del pico a mitad de altura,

λ es la longitud de onda de la radiación incidente,

θ es el ángulo de difracción,

D es el tamaño de cristal y,

$\Delta d/d$ es la tensión heterogénea, definida como la deformación dividida entre el tamaño ideal del cristal.

La aplicación del método de Williamson-Hall permite discernir entre la contribución a la anchura a mitad de altura de los picos de difracción del tamaño de cristal (D) y de la tensión heterogénea ($\Delta d/d$) [14]. Ambas contribuciones pueden separarse porque el ensanchamiento de los picos debido a “tamaño” o a “tensión” muestra una dependencia con θ diferente. La representación de $\beta_{\text{Total}} \cdot \cos\theta$ frente a $4 \cdot \text{sen}\theta$ permite obtener el tamaño del cristal a partir de la ordenada en el origen y la tensión a partir de la pendiente de la recta representada [15].

La técnica DRX se ha empleado para analizar la estructura cristalina de los diferentes catalizadores estudiados, para calcular la arista de celdilla cúbica de óxidos basados en cerio con estructura fluorita y para determinar los tamaños medios de cristal.

Relacionado con este último parámetro, y para el caso concreto del óxido de cerio (CeO_2), Zhang y col. [14] observaron que cuando el tamaño de cristal de este óxido es igual o menor a 20 nm, no existe contribución apreciable de tensión heterogénea, por lo que el tamaño de cristal se puede determinar con la ecuación de Scherrer. En concordancia con dicho trabajo, en el presente estudio se ha tomado como criterio calcular el tamaño de cristal de los óxidos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, con $0 \leq x \leq 1$, mediante la ecuación de Scherrer aplicada al pico principal del difractograma cuando el tamaño de cristal es menor a 20 nm, comprobándose siempre en estos casos que no hubiera tensión heterogénea detectable por la representación de Williamson-Hall. Por otro lado, cuando los óxidos basados en cerio estudiados poseen un tamaño de cristal mayor a 20 nm sí que se detecta tensión heterogénea, calculando el tamaño de cristal en estos casos mediante la representación de Williamson-Hall.

El equipo utilizado, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante y mostrado en la Figura 2.5, es un difractómetro Bruker D8-Advance, que posee un espejo Goëbel para muestras no planas, una cámara de alta temperatura (hasta 900°C) y un generador de

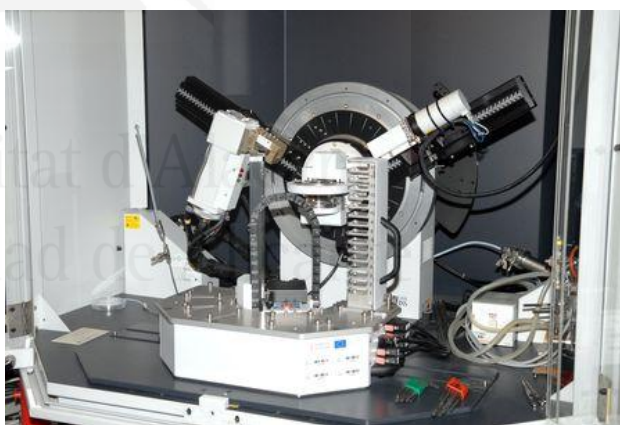


Figura 2.5. Difractómetro de Rayos X Bruker D8-Advance.

Rayos X Kristalloflex K 760-80 F (Potencia: 3000 W, Tensión 20-60 KV y corriente: 5-80 mA) [16]. Los difractogramas se registraron en un intervalo de 2θ desde 10° hasta 60° , con un paso de $0,05^\circ$ y un tiempo por paso de 3 segundos. La longitud de onda utilizada fue de $\lambda = 0,15418$ nm correspondiente a la radiación $\text{CuK}\alpha$.

2.4.3. Espectroscopia Raman.

Al igual que la técnica de difracción de Rayos X, la espectroscopia Raman se realiza directamente sobre el material a analizar, sin necesidad de ningún tipo de preparación especial, por lo que es una técnica no destructiva [17].

El análisis mediante espectroscopia Raman consiste en hacer incidir un haz de radiación monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra sólida y examinar la radiación dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la radiación dispersada presenta la misma frecuencia que la radiación incidente como consecuencia de los choques elásticos entre fotón-molécula, ya que en este tipo de choque ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético debido a que la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado queda con la misma frecuencia ν_0 que la incidente. Esta fracción de radiación dispersada que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la radiación incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada [11].

Sin embargo, una pequeña fracción de la radiación dispersada presenta un cambio de frecuencia, como resultado de choques inelásticos entre el fotón y la materia. A esta fracción de radiación dispersada se le conoce como dispersión Raman, en donde el fotón es dispersado con una frecuencia distinta a la incidente, debido a la transferencia de energía entre la molécula y el fotón. En la dispersión Raman, los electrones se excitan momentáneamente a niveles cuánticos prohibidos, pero nunca llegan a un estado electrónico excitado, siendo la relajación del nivel cuántico prohibido a niveles permitidos muy rápida [17].

La dispersión Raman puede ser de tipo Stokes o anti-Stokes. Se produce la dispersión Raman Stokes cuando el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, siendo $\nu_0 - \nu_k$ la frecuencia del fotón dispersado. Por el contrario, se produce la dispersión Raman anti-Stokes cuando el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, siendo $\nu_0 + \nu_k$ la frecuencia del fotón dispersado. Las nuevas frecuencias, $+\nu_k$ y $-\nu_k$, son las frecuencias Raman, y cada material tendrá un conjunto de valores ν_k característico de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman, siendo independiente de la radiación incidente [11]. En la Figura 2.6 se presenta un diagrama energético que recoge las diferentes transiciones energéticas comentadas causadas por la interacción radiación-materia.

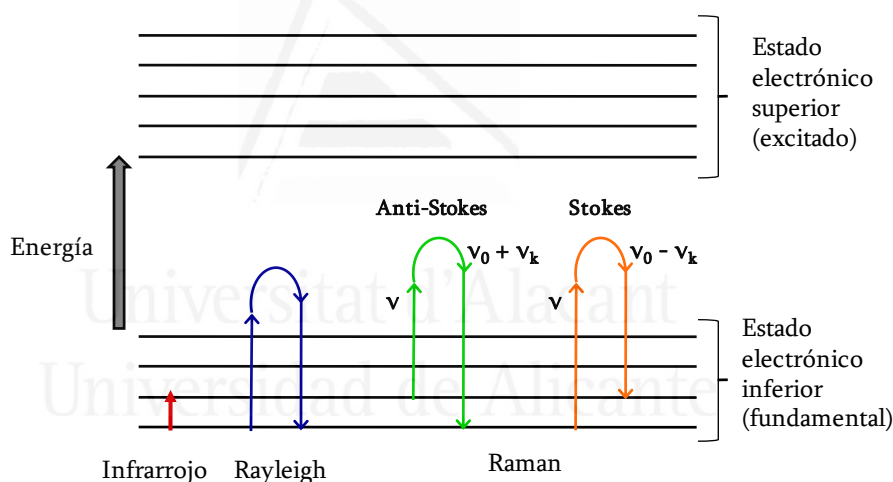


Figura 2.6. Diagrama energético que muestra las transiciones energéticas que causan la absorción en el infrarrojo, la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman. Las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales.

Teniendo en cuenta que la intensidad de la dispersión Raman Stokes es del orden de 100 veces superior a la anti-Stokes, se decide trabajar con el efecto Stokes y por comodidad se sitúa este desplazamiento en la parte positiva del eje, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. De esta manera, el espectro Raman se obtiene representado la intensidad frente al citado desplazamiento.

En general, el espectro Raman se interpreta como un espectro vibracional que ofrece información muy similar al espectro de infrarrojo, aunque las vibraciones que se ven reflejadas en el espectro Raman no son siempre las mismas que en el espectro de infrarrojo, puesto que las reglas de selección de esta espectroscopia son distintas, siendo así técnicas complementarias [11, 17]. Para que un modo vibracional sea activo en espectroscopia Raman es necesario que se produzcan cambios en la polarizabilidad del enlace o la molécula considerada, lo que conlleva la producción de un momento dipolar inducido [17].

Uno de los limitantes en el análisis por espectroscopia Raman es la presencia de fluorescencia en la muestra. La fluorescencia se produce con determinados elementos y determinadas radiaciones incidentes que hacen posible la promoción de electrones a niveles cuánticos excitados permitidos, por lo que la relajación del sistema es mucho más lenta. En los espectros Raman, la fluorescencia suele presentarse como una curvatura de la línea base, pudiendo alcanzar intensidades que llegan a enmascarar por completo la señal Raman [11].

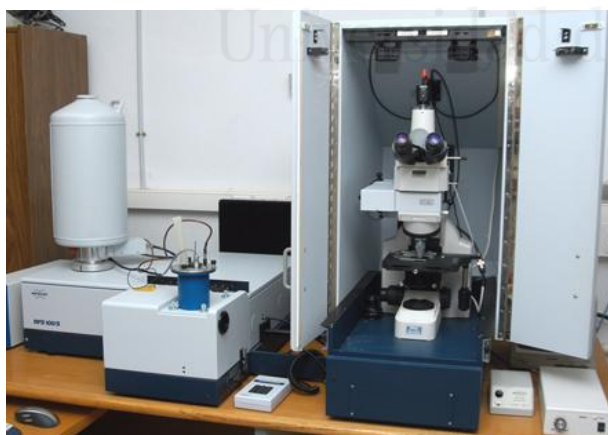


Figura 2.7. Espectrómetro FT-Raman modelo Bruker RFS/100S.

En este trabajo se ha utilizado esta técnica para aportar información estructural sobre los óxidos sintetizados. El dispositivo empleado, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante y mostrado en la Figura 2.7, es un espectrómetro dispersivo FT-Raman (modelo Bruker RFS/100S)

con microscopio acoplado, una fuente de excitación láser en el infrarrojo cercano (1064 nm, Nd-YAG) y un detector de Ge refrigerado por nitrógeno líquido [18].

2.4.4. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X o XPS², también conocida por ESCA³, se basa en la ionización de los átomos que componen la muestra mediante radiación monoenergética de Rayos X y en el análisis de la energía de los electrones excitados [11].

En la Figura 2.8 se esquematiza un átomo con sus correspondientes niveles electrónicos y un fotón que cede su energía a un electrón de las capas más internas logrando su emisión.

La energía cinética (E_c) de los electrones emitidos desde las capas más internas de un átomo está relacionada con la energía de los fotones con los que se irradió la muestra de la forma [11]:

$$E_c = h\nu - BE \quad (8)$$

donde BE^4 es la energía de ligadura del electrón en el átomo correspondiente (energía de ionización). Puesto que la energía del fotón ($h\nu$) viene determinada por la fuente de Rayos X, BE puede determinarse a partir de la medida de E_c aplicando la ecuación (8) anterior.

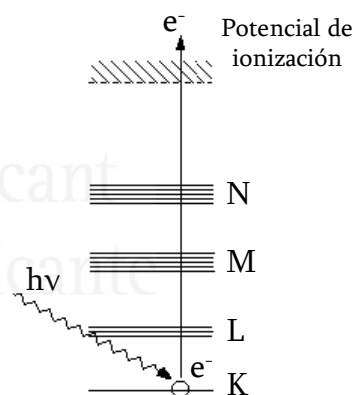


Figura 2.8. Representación de la excitación de un electrón de las capas más internas de un átomo.

² Del inglés “X-ray Photoelectron Spectroscopy”.

³ Del inglés “Electron Spectroscopy for Chemical Analysis”.

⁴ Del inglés “Binding Energy”.

Puesto que la energía de ligadura (BE) depende del entorno químico en el que se encuentra el átomo, la espectroscopia fotoelectrónica da información tanto del estado de oxidación de dicho elemento como incluso del entorno en el que se encuentra el átomo ionizado [19]. Esta técnica de caracterización tiene una sensibilidad que se limita a la superficie de los materiales (generalmente 1-2 nm de profundidad) debido a que, aunque la ionización se puede producir a distintas profundidades, sólo los electrones procedentes de regiones muy próximas a la superficie son capaces de escapar del sólido manteniendo su información, es decir, su energía característica [11].

Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X se realizaron en un equipo VG-Microtech Multilab 3000, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante y mostrado en la Figura 2.9.



Figura 2.9. Espectrómetro fotoelectrónico de Rayos X modelo VG-Microtech Multilab 3000.

Este equipo consta de una fuente de radiación de Rayos X con ánodos de Mg y Al, utilizando en nuestro caso la fuente de radiación Mg-K α (1253,6 eV), y un analizador de electrones semiesférico con 9 *channeltrons* (con energía de paso de 2-200 eV). La presión

de la cámara de análisis se mantuvo a $5 \cdot 10^{-10}$ mbar y se trabajó con el detector en el modo de energía constante con una energía de paso de 50 eV. La energía de ligadura fue ajustada usando la transición C 1s que aparece a 284,6 eV. Los valores de energías de ligadura fueron obtenidos mediante el software *Peak-fit* del espectrómetro, con una precisión de $\pm 0,2$ eV [20].

Para determinar la concentración superficial en zirconio, cerio, praseodimio, oxígeno y carbono en los catalizadores estudiados se analizaron las transiciones electrónicas Zr 3d, Ce 3d, Pr 3d, O 1s y C 1s. A partir de las concentraciones atómicas superficiales de los elementos zirconio, cerio y/o praseodimio se ha calculado la relación atómica superficial Ce/Zr (para los óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$) y Ce/Pr (para los óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$). En determinados casos se ha calculado también el factor de enriquecimiento superficial del catión dopante (Zr o Pr). Este factor de enriquecimiento superficial se calcula a partir de la relación atómica Ce/dopante (Zr o Pr) nominal y experimental. Como ejemplo, se muestra la ecuación con la que se calcula el factor de enriquecimiento superficial en Pr en óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$:

$$\text{Factor enriquecimiento superficial en Pr} = \frac{\text{Relación atómica Ce/Pr nominal}}{\text{Relación atómica Ce/Pr experimental}} \quad (9)$$

Mediante la técnica XPS se han calculado también los porcentajes de Ce^{3+} y Pr^{3+} en superficie respecto al total de cerio y praseodimio superficial, respectivamente. El cálculo de estos porcentajes se basa en la relación entre distintos picos de los espectros de Ce 3d y Pr 3d. En la Figura 2.10 se presentan a modo de ejemplo los espectros Ce 3d y Pr 3d deconvolucionados en sus correspondientes picos, perteneciendo estos espectros a los óxidos puros CeO_2 y $PrO_{2-\delta}$ respectivamente.

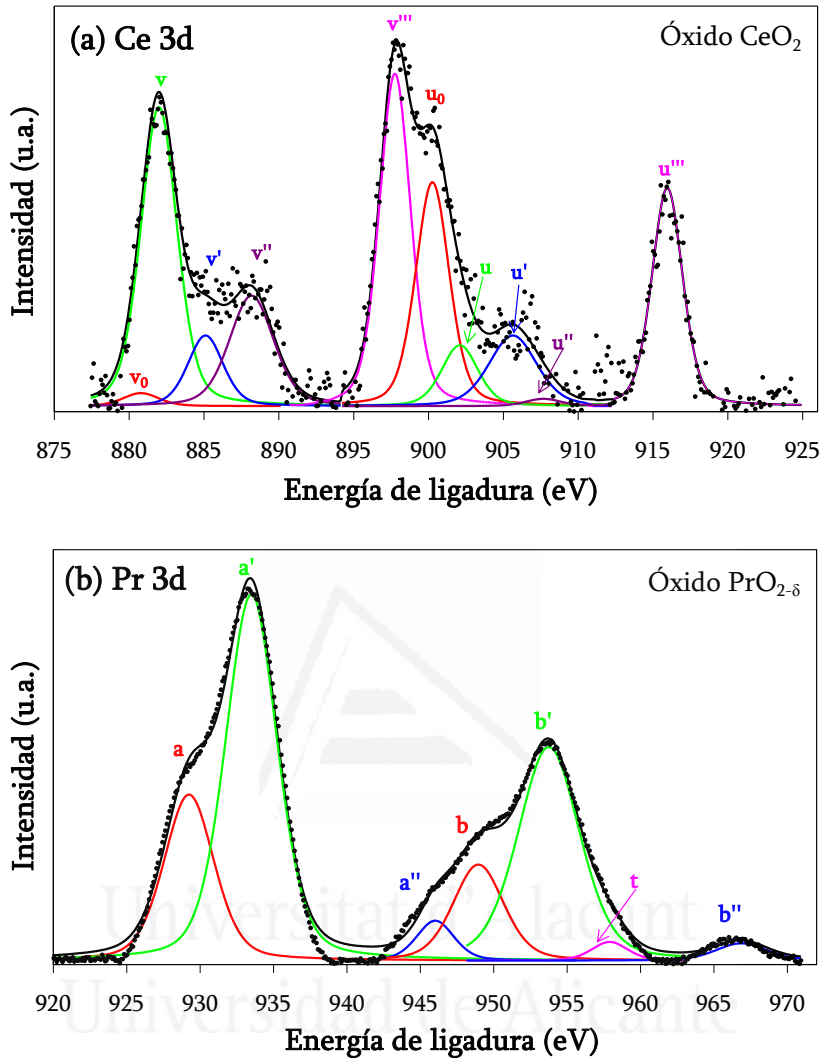


Figura 2.10. Espectros XPS deconvolucionados de los niveles (a) Ce 3d perteneciente al óxido puro CeO₂ y (b) Pr 3d perteneciente al óxido puro PrO_{2-δ}.

El espectro de Ce 3d presentado en la Figura 2.10.a consta de un total de 10 picos organizados en 5 dobletes (componentes 3d_{5/2} y 3d_{3/2}), de los cuales tres corresponden a Ce⁴⁺ (v-u, v''-u'' y v'''-u'''), mientras que los dos restantes se atribuyen a Ce³⁺ (v₀-u₀ y v'-u')

[21]. Como consecuencia de esto, la determinación del porcentaje de Ce³⁺ se realiza en base a las áreas relativas de dichos picos, aplicando la siguiente ecuación [22]:

$$\frac{\text{Ce}^{3+}}{\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+}}(\%) = 100 \cdot \frac{\text{área} (v_0 + v' + u_0 + u')}{\sum \text{áreas} (v + u)} \quad (10)$$

Por otro lado, el espectro de Pr 3d (Figura 2.10.b) contiene 7 picos [23, 24] organizados en 3 dobletes de acoplamiento espin-órbita, denominados a-b, a'-b' y a''-b'' y un pico Auger a alta energía de ligadura, perteneciente al subnivel 3d_{3/2} [25]. En comparación al óxido de cerio, existe menos literatura disponible sobre estudios XPS en óxidos de praseodimio. De hecho, no se dispone por el momento de una expresión matemática que permita calcular de una forma directa las cantidades de praseodimio en cada uno de los dos estados de oxidación (Pr⁴⁺/Pr³⁺). Sin embargo, existe un procedimiento semi-cuantitativo, propuesto por Borchert y col. [23], ampliamente extendido, con el inconveniente de que los porcentajes estimados de Pr³⁺ mediante este procedimiento son sólo aproximados. Este procedimiento semi-cuantitativo se basa en la siguiente observación: mientras que los dobletes a-b y a'-b' están presentes tanto en el óxido puro PrO₂ como en el óxido puro Pr₂O₃, el doblete a''-b'' sólo está presente en el óxido PrO₂, por lo que este doblete puede ser específicamente asignado al estado de oxidación Pr⁴⁺ [25]. Debido a lo anterior, Borchert y col. [23] estimaron un valor de 0,28 para la relación de áreas de los picos a''/a' en un óxido de praseodimio que contenía exclusivamente Pr⁴⁺. Una reducción parcial de este óxido de praseodimio ocasionó la disminución del área del pico a'', mientras el área del pico a' apenas sufrió cambios. Debido a esto, la relación de áreas de los picos a''/a' se emplea como estimación semi-cuantitativa del estado de oxidación de los cationes de praseodimio, aplicándose la siguiente ecuación empírica [23]:

$$\frac{\text{Pr}^{3+}}{\text{Pr}^{3+} + \text{Pr}^{4+}}(\%) = 100 \cdot \left(1 - \frac{1}{0,28} \cdot \frac{\text{área} (a'')}{\text{área} (a')} \right) \quad (11)$$

2.4.5. Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

La técnica ICP-OES permite determinar de forma cuantitativa un gran número de elementos que se encuentran en concentraciones muy bajas (trazas) en una disolución acuosa. La técnica está basada en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los elementos químicos presentes en la muestra líquida, por acción de un plasma [12].

El plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (con una carga neta próxima a cero). El más utilizado en las fuentes de emisión es el plasma de argón [26]. Los iones de argón, una vez que se han formado en el plasma, son capaces de absorber suficiente potencia de una fuente externa para mantener un nivel de temperatura que puede llegar a los 10.000°C. La fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP) o antorcha consta de tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye una corriente de argón. Rodeando la parte externa del tubo más ancho se encuentra una bobina de inducción refrigerada que está alimentada por un generador de radiofrecuencias. La ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina Tesla. Los iones resultantes interactúan con el campo magnético oscilante que se produce por la bobina de inducción [12, 26].

Al producirse la excitación del elemento a analizar en el plasma, tiene lugar la emisión de radiación electromagnética en la región ultravioleta-visible. Esta radiación se separa según su longitud de onda (característica de cada elemento) y se registra la intensidad. La longitud de onda permite identificar al elemento presente en la muestra líquida mientras que la intensidad de la radiación emitida permite cuantificar la concentración de éste [12], usando una curva de calibrado del elemento.

En este trabajo, la técnica ICP-OES se ha utilizado para determinar la cantidad real de platino presente en un catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃ estudiado en el Capítulo 6. El equipo empleado es un espectrómetro de emisión con plasma de acoplamiento inductivo Perkin Elmer, modelo Optima 4300DV, disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante [27], y mostrado en la Figura 2.11.



Figura 2.11. Equipo ICP-OES Perkin Elmer, modelo Optima 4300DV.

Para obtener la disolución de análisis, la muestra se trató previamente con agua regia (proporción 3:1 en volumen de HCl:HNO₃) durante 48 horas, en agitación magnética a temperatura ambiente, usando una relación en peso de agua regia:muestra de 100:1. Posteriormente, la disolución se filtró cuidadosamente utilizando un filtro de membrana de nylon (diámetro de poro medio de 400 nm) para eliminar el soporte de alúmina. La disolución resultante se diluyó con agua ultrapura para obtener una disolución de concentración adecuada para su análisis.

2.4.6. Reducción a temperatura programada con H₂ (RTP-H₂).

La reducción a temperatura programada con hidrógeno es una técnica ampliamente usada para el estudio del proceso de reducción de un sólido. Este proceso se lleva a cabo haciendo pasar una corriente de H₂ sobre la muestra en condiciones de temperatura programada, consistentes en aumentar la temperatura a una velocidad constante.

El equipo utilizado registra los cambios en la conductividad térmica de la corriente gaseosa que ha interactuado con la muestra. Para cuantificar la cantidad de H₂ consumido en los experimentos se emplea un patrón de CuO suministrado por el fabricante del equipo.

En este trabajo, los ensayos de RTP-H₂ han permitido analizar la reducibilidad de los catalizadores sintetizados y estudiar cómo afecta el dopado de la ceria con los elementos zirconio y praseodimio a las propiedades redox de este óxido. Estos experimentos se llevaron a cabo en el equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2705, provisto de un reactor de cuarzo en forma de U y acoplado a un detector de conductividad térmica (DCT). Para realizar estos análisis se utilizaron 20 mg de catalizador, que se sometieron a una rampa de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000°C en una corriente de gas de 5% vol. H₂ en Ar, con una velocidad de flujo de 35 ml/min. Este equipo, mostrado en la Figura 2.12, se encuentra disponible en los laboratorios del grupo de investigación MCMA de la Universidad de Alicante.

Antes de realizar los experimentos de reducción con hidrógeno, las muestras fueron pre-tratadas *in situ* en una corriente de 5% vol. O₂ en He con un caudal de 35 ml/min, calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 500°C, con una rampa de 10°C/min y manteniendo la temperatura en 500°C durante 60 minutos, con el objetivo de eliminar la contaminación superficial presente en las muestras. Posteriormente, la muestra se enfrió en la misma mezcla de gases hasta alcanzar 125°C. A dicha temperatura, la mezcla 5% O₂/He se permutó por He, continuando con el enfriamiento hasta temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente de nuevo, el He se permutó por la mezcla 5% H₂/Ar para realizar el ensayo de reducción.



Figura 2.12. Equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2705.

2.5. Ensayos de actividad.

El estudio de la actividad catalítica de los materiales analizados en este trabajo de investigación se ha llevado a cabo mediante experimentos a escala de laboratorio, realizándose tres tipos de ensayos: ensayos de combustión de carbonilla tanto en NO_x/O₂/N₂ como en O₂/N₂, ensayos de oxidación de NO a NO₂ en presencia de O₂ y ensayos con pulsos de oxígeno molecular marcado isotópicamente. Además, en el Capítulo 8 de esta Memoria se estudia el comportamiento catalítico del óxido mixto Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ} en un banco de pruebas, bajo condiciones reales de operación de un escape

diésel. En este apartado se explican los dispositivos y las condiciones experimentales empleadas en estos ensayos catalíticos.

2.5.1. Ensayos de combustión de carbonilla.

Todos los catalizadores estudiados en esta Memoria han sido probados en la combustión de carbonilla mediante ensayos a escala de laboratorio. Estos ensayos han sido realizados en el dispositivo experimental mostrado en la Figura 2.13. Además, en este dispositivo experimental también se han realizado los ensayos de oxidación de NO a NO₂ que se describen en el siguiente apartado 2.5.2.

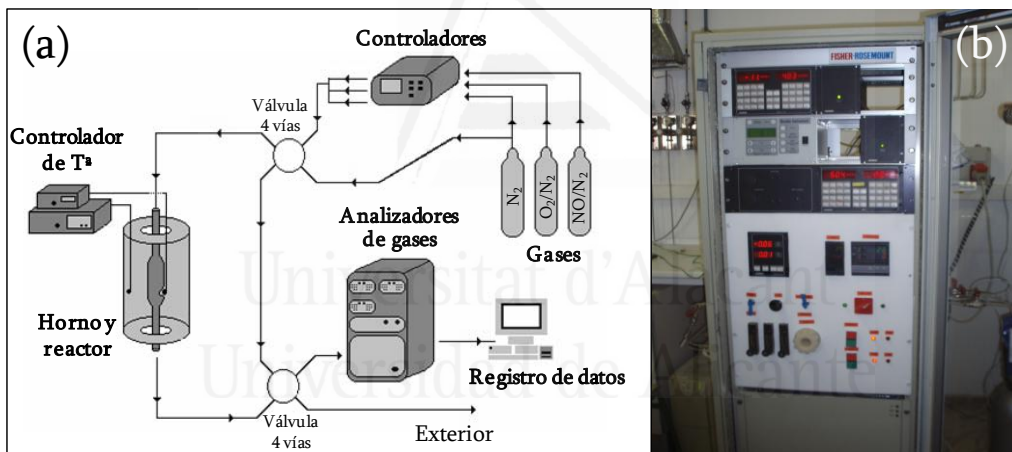


Figura 2.13. Dispositivo experimental utilizado en los ensayos de combustión de carbonilla y de oxidación de NO a NO₂, a escala de laboratorio: (a) esquema y (b) fotografía de los analizadores de gases.

Este dispositivo experimental consta de:

- (i) Un sistema de alimentación de gases compuesto por una serie de controladores de flujo másico que regulan de forma autónoma el caudal de tres balas de gases que contienen 2% de NO en N₂, aire sintético y N₂ respectivamente.

- (ii) Dos llaves de permutación manual de cuatro vías. Una de ellas permite seleccionar entre trabajar con N_2 únicamente o con una mezcla de gases. Con la segunda llave se puede seleccionar entre mandar los gases a los analizadores o al exterior.
- (iii) Una unidad de reacción que consiste en un reactor tubular de cuarzo de 1 cm de diámetro interno y colocado verticalmente, dentro del cual queda ubicada la muestra entre dos lechos de lana de cuarzo. La alimentación del gas se realiza por la parte superior. Este reactor se ubica en el interior de un horno para llevar a cabo un calentamiento controlado. La temperatura tanto de la muestra como del horno se controla con dos termopares conectados a un controlador de temperatura.
- (iv) Un sistema de análisis de gases compuesto por una serie de analizadores específicos de la firma Fisher-Rosemount. Concretamente son analizadores NDIR-UV (Non Dispersive Infrared Ultra-Violet) para la determinación de la concentración de NO y NO_2 (modelo Binos 1004) y CO y CO_2 (modelo Binos 100), cuyo principio de análisis es la absorción selectiva de radiación infrarroja, y un analizador de O_2 (modelo Binos 1001) basado en una célula química.
- (v) Un sistema de registro de datos mediante un PC. Este PC también permite seleccionar la temperatura y la rampa de calentamiento con la que se quiere trabajar y los caudales de los distintos gases.

Los ensayos de combustión de carbonilla se han llevado a cabo empleando 80 mg de catalizador, 20 mg de carbonilla y 300 mg de SiC (relación en peso catalizador:carbonilla de 4:1). La finalidad de incluir SiC en la mezcla catalizador-carbonilla es para favorecer el flujo homogéneo de gas a través de lecho sólido, para minimizar gradientes térmicos y para evitar la caída de presión en el reactor durante el

experimento. Como las propiedades físicas y la composición elemental de la carbonilla emitida por motores diésel dependen considerablemente del régimen de funcionamiento del motor [28], es frecuente utilizar un material carbonoso comercial de propiedades conocidas que simule la carbonilla real, evitando así el efecto de la heterogeneidad en la carbonilla empleada y facilitando la comparación del comportamiento de los diferentes catalizadores. Debido a esto, en el presente estudio se utiliza como carbonilla modelo un negro de carbón de la casa comercial Evonik-Degussa denominado Printex-U, el cual es habitualmente utilizado como material de referencia en este tipo de estudios [29-32] y cuya caracterización se detalla en la publicación de Atribak y col. [33].

En la mayor parte de los ensayos de combustión de carbonilla realizados en este estudio, las mezclas catalizador-carbonilla se han preparado mediante el mezclado con espátula en un vidrio de reloj durante 2-3 minutos, denominándose en la literatura a este procedimiento como mezclado en modo de contacto débil (*loose-contact*) [34]. Con este modelo de mezclado se pretende simular el contacto pobre que presuntamente existe entre estos dos sólidos en un filtro de partículas real. Además, en el Capítulo 4 de esta Memoria se realizan ensayos de combustión de carbonilla mediante el procedimiento de mezclado en modo de contacto íntimo (*tight-contact*) [35]. En este caso se realiza la mezcla catalizador-carbonilla en un mortero de ágata durante 10 minutos. Este procedimiento de mezclado es menos utilizado actualmente ya que se aleja bastante del contacto real existente en un filtro de partículas.

Generalmente, el catalizador y la carbonilla se encuentran mezclados en el mismo lecho, como se ha comentado anteriormente. Sin embargo, en el Capítulo 6 se emplea, de forma particular, una segunda disposición experimental de estos dos sólidos basada en un lecho doble, donde el catalizador y la carbonilla se encuentran en lechos separados, no

existiendo contacto entre ambos sólidos. Esta configuración de lecho doble se describe con detalle en el apartado 6.2.2 del Capítulo 6.

En los ensayos catalíticos de combustión de carbonilla se han utilizado dos tipos de atmósferas reactivas, una atmósfera compuesta por 500 ppm de NO_x, 5% vol. de O₂ y el resto N₂, intentando simular con esta mezcla de gases la presencia de las especies oxidantes que hay en el escape de un motor diésel, y una segunda atmósfera compuesta por 5% vol. de O₂ en N₂ (sin NO_x). El mezclado de los gases individuales que componen la mezcla reactiva se lleva a cabo muy próxima a la entrada del reactor, por lo que en mezclas con NO y O₂ se ha comprobado que la mayor parte de los óxidos de nitrógeno se encuentran como NO en el momento de la reacción (NO/NO_x > 0,9), siendo muy baja la proporción de NO₂, al igual que ocurre en una corriente de escape real generada por un motor diésel. En todos los casos, el flujo total utilizado ha sido de 500 ml/min, consiguiendo velocidades espaciales de 30.000 h⁻¹.

Los ensayos de combustión de carbonilla realizados con este sistema experimental han consistido en reacciones a temperatura programada, los cuales se basan en hacer pasar la mezcla de gases por el reactor al tiempo que se modifica la temperatura progresivamente, desde temperatura ambiente hasta 800°C, a una velocidad de 10°C/min. En estas mismas condiciones de reacción se han realizado ensayos de combustión de carbonilla no catalíticos (sin catalizador) en las dos atmósferas reactivas comentadas anteriormente y en una tercera atmósfera compuesta por 500 ppm de NO₂, 5% vol. de O₂ y N₂.

A partir de los datos registrados de la concentración de CO y CO₂ a la salida del reactor durante el proceso de combustión de carbonilla se determina el perfil de conversión de carbonilla. Un parámetro característico de este perfil es la temperatura a la cual se alcanza el 50% de conversión de la carbonilla, denominado T50%. Este parámetro

se utiliza en este estudio para comparar la capacidad catalítica de los diferentes materiales analizados para dicha reacción.

Otro parámetro que se analiza es la selectividad hacia la formación de CO, al ser el producto no deseado en la combustión de carbonilla. Debido a una posible carbonatación de los óxidos basados en cerio durante la combustión de carbonilla, repercutiendo dicha retención de CO₂ en el valor de selectividad a CO, se ha realizado el cálculo de este parámetro mediante el cociente entre los milimoles de CO emitidos en el ensayo de combustión de carbonilla catalizado con la muestra correspondiente y los milimoles de CO_x totales emitidos en el ensayo de combustión de carbonilla sin catalizador, donde no existe el efecto de la carbonatación. Esta selectividad se ha nombrado como selectividad real a CO, utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Selectividad real a CO (\%)} = 100 \cdot (\text{mmoles CO})_{\text{ensayo con catalizador}} / (\text{mmoles CO} + \text{CO}_2)_{\text{ensayo sin catalizador}} \quad (12)$$

Por otro lado, debido a la capacidad de los catalizadores estudiados de oxidar el NO a NO₂ en presencia de O₂, en el Capítulo 6 se analiza el NO₂ que escapa (y por tanto no reacciona con la carbonilla) en ensayos catalíticos de combustión de carbonilla realizados en presencia de NO_x (500 ppm NO_x/5% O₂/N₂). Este NO₂ se designa como NO₂ sobrante.

2.5.2. Ensayos de oxidación de NO a NO₂.

Los catalizadores estudiados en este trabajo también han sido probados en la reacción de oxidación de NO a NO₂ en presencia de O₂. Estos ensayos catalíticos se han realizado en el dispositivo experimental descrito en el apartado anterior (Figura 2.13).

Al igual que los ensayos de combustión de carbonilla, los ensayos de oxidación de NO a NO₂ consisten en reacciones a temperatura programada, aumentando la temperatura a una velocidad de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 800°C. Sin embargo, en este tipo de ensayos se utiliza únicamente un tipo de atmósfera reactiva compuesta por 500 ppm de NO_x, 5% vol. de O₂ y el resto N₂, con un flujo total de 500 ml/min.

La diferencia más relevante respecto a los ensayos de combustión de carbonilla es que los ensayos de oxidación de NO a NO₂ se realizan en ausencia de carbonilla, por lo que estos ensayos catalíticos también son nombrados como ensayos blancos. De esta manera, estos ensayos se llevan a cabo empleando 80 mg de catalizador diluidos en 300 mg de SiC. Con la finalidad de registrar el perfil de formación de NO₂ que proporciona intrínsecamente el equipo, se ha realizado un ensayo complementario de oxidación de NO a NO₂ sin catalizador, es decir, únicamente colocando 300 mg de SiC en el reactor. Este ensayo ha permitido verificar que la formación no catalítica de NO₂ en las condiciones experimentales empleadas es muy baja.

A partir de los datos registrados de la concentración de NO y NO₂ a la salida del reactor, se han determinado los perfiles de producción de NO₂ con respecto a la cantidad total de NO_x, en función de la temperatura, utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{NO}_2 (\%) = 100 \cdot (\text{NO}_2)_{\text{salida}} / (\text{NO} + \text{NO}_2)_{\text{salida}} \quad (13)$$

Como en la mezcla reactiva de NO y O₂ se ha comprobado que la mayor parte de los óxidos de nitrógeno se encuentran como NO justo antes de entrar en contacto con el catalizador, para obtener los perfiles de NO₂ se ha asumido que la concentración de NO₂ que entra al reactor es nula.

Los perfiles de formación de NO₂ de los catalizadores estudiados se caracterizan por presentar un máximo de producción de NO₂. La temperatura a la que tiene lugar dicho máximo se define como T_{max}NO₂ (°C).

Finalmente, en este tipo de ensayos también se analizan los perfiles de eliminación de NO_x en función de la temperatura. Estos perfiles se determinan utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Eliminación de NO}_x (\%) = 100 \cdot (\text{NO}_{x\text{entrada}} - \text{NO}_{x\text{salida}}) / \text{NO}_{x\text{entrada}} \quad (14)$$

donde: NO_xentrada es la concentración de NO+NO₂ alimentada al reactor y

NO_xsalida es la concentración continuamente registrada por los analizadores específicos durante el experimento de oxidación de NO a NO₂.

2.5.3. Ensayos con pulsos de oxígeno molecular marcado isotópicamente.

Con la finalidad de poder analizar el mecanismo de combustión de carbonilla catalizada por el óxido de cerio, tanto en presencia como en ausencia de NO_x, se han realizado varios experimentos con pulsos de O₂ marcado isotópicamente (¹⁸O₂), de volumen y presión conocida.

El dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo los experimentos con pulsos de ¹⁸O₂ se muestra en la Figura 2.14.

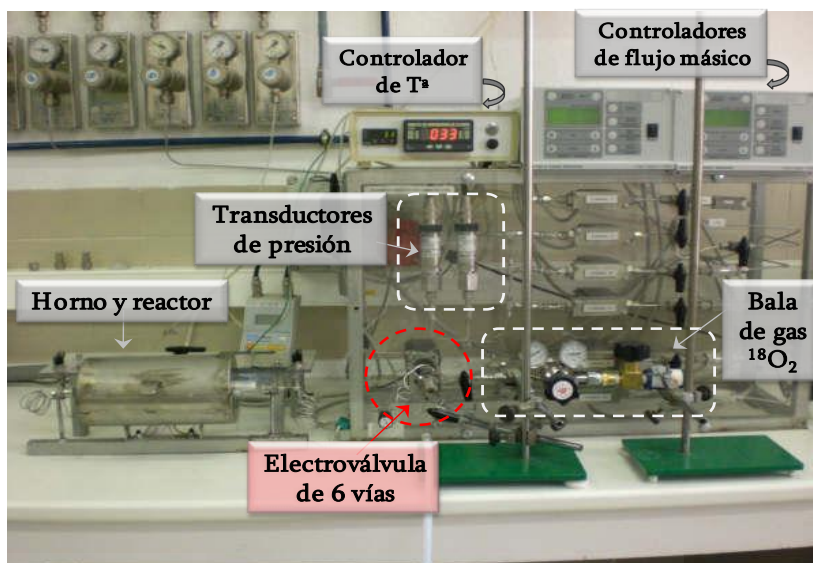


Figura 2.14. Fotografía del dispositivo experimental utilizado en los ensayos con pulsos de O_2 marcado isotópicamente.

Este dispositivo consta de las siguientes partes:

- (i) Un sistema de alimentación de gases compuesto por una serie de controladores de flujo másico, con una sensibilidad de 0,1 ml/min, con los que se reguló el caudal de gas portador, que en determinados ensayos fue He y en otros fue la mezcla compuesta por 1% de NO en He.
- (ii) Una unidad de reacción compuesta por un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, de 0,5 cm de diámetro interno y colocado horizontalmente, dentro del cual se ubica la muestra entre dos lechos de lana de cuarzo. El reactor se posiciona en el interior de un horno horizontal con el que se realiza un calentamiento controlado. La temperatura de la muestra y del horno se controlan con dos termopares conectados a un controlador de temperatura.
- (iii) Una electroválvula de inyección, de 6 vías, con una conducción de volumen conocido (100 μ l), conectada a dos de las posiciones de la electroválvula. Esta válvula permite la introducción de pulsos de gases en

una corriente principal, que es el gas portador. Antes y después de esta válvula se conectan dos transductores de presión de alta sensibilidad para evitar que la inyección del pulso cause variaciones de presión en el sistema.

- (iv) Un sistema de análisis de gases consistente en un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum, modelo Omnistar, operando a una frecuencia de 1 segundo.
- (v) Un sistema de registro de datos mediante un PC.

El sistema se ha diseñado para disminuir el volumen “muerto”, usando conducciones de 1/16 de pulgada y minimizando las distancias entre las distintas partes del sistema. La electroválvula empleada tiene dos posiciones (posición A y B), las cuales se representan en la Figura 2.15.

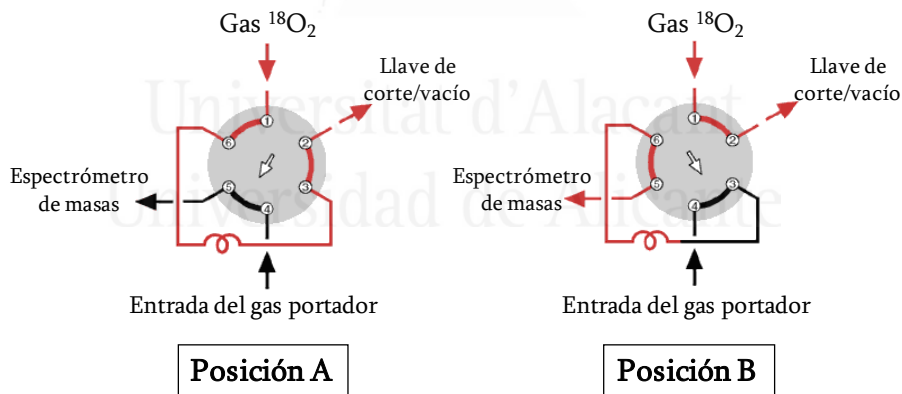


Figura 2.15. Representación de las dos posiciones de la electroválvula de 6 vías. En la posición A tiene lugar el llenado de la conducción de volumen conocido y en la posición B se evacua el gas que contiene esta conducción.

En la posición A tiene lugar el llenado de la conducción de volumen conocido, mientras que el gas portador sigue un camino alternativo hacia el reactor. Antes de llenar la conducción de volumen conocido con el gas $^{18}\text{O}_2$, se hace vacío a esta conducción para

eliminar el gas portador que queda retenido al cambiar de posición B a posición A. Una vez que la conducción está en posición A y vacía de gas portador, se procede al llenado de la conducción con el gas de la bala de $^{18}\text{O}_2$ (Isotec, 99%) mediante un regulador de presión, fijando una presión de llenado de 9 psi, lo que equivale, a temperatura ambiente, a $2,5 \cdot 10^{-6}$ moles de $^{18}\text{O}_2$.

En la posición B tiene lugar la evacuación del gas $^{18}\text{O}_2$ al ser arrastrado por la corriente de gas portador, llegando el pulso al reactor y al espectrómetro de masas. Finalmente, la válvula se permuta de la posición B a la posición A una vez que se alcanza de nuevo el estado estacionario con el gas portador, después de cada pulso.

Estos experimentos se llevaron a cabo empleando tres muestras distintas:

- (i) 100 mg de óxido de cerio (lo que equivale a $5,8 \cdot 10^{-4}$ moles de CeO_2).
- (ii) 8 mg de carbonilla (negro de carbón Printex-U de la casa comercial Evonik-Degussa).
- (iii) La mezcla en modo de contacto débil compuesta por 100 mg de CeO_2 y 8 mg de carbonilla.

Las tres muestras anteriores se diluyeron con 180 mg de SiC. El caudal de gas portador (He o 1% NO/He) fue de 8 ml/min.

Teniendo en cuenta los moles de CeO_2 empleados en estos ensayos y los moles de $^{18}\text{O}_2$ introducidos en cada pulso, serían necesarios 232 pulsos de $^{18}\text{O}_2$ para intercambiar todos los átomos de oxígeno ^{16}O de la ceria por átomos ^{18}O . Sin embargo, el número de pulsos de $^{18}\text{O}_2$ inyectados en cada experimento es mucho menor, introduciendo como máximo 20 pulsos. Por otro lado, según el cálculo del oxígeno superficial en un óxido de cerio, publicado por Madier y col. [36] (13,1 átomos de oxígeno superficiales/nm²), y

teniendo en cuenta que el óxido de cerio empleado en estos ensayos tiene un área BET de 57 m²/g, serían necesarios 25 pulsos de ¹⁸O₂ para intercambiar todo el oxígeno ¹⁶O superficial de la ceria por oxígeno ¹⁸O.

No obstante, los resultados de estos ensayos con pulsos, que se presentan y discuten en el Capítulo 7, indican que la acumulación progresiva de ¹⁸O en el catalizador empleado (CeO₂) no es lo suficientemente relevante como para influir sobre la naturaleza de los productos que contienen oxígeno. En todas las reacciones donde el oxígeno de la ceria está involucrado, siempre se obtiene un predominio de productos con oxígeno ¹⁶O, lo que sugiere que en el proceso de intercambio de oxígeno, no sólo está involucrado el oxígeno superficial sino también el oxígeno de capas sub-superficiales y/o del propio seno del óxido.

Antes de la inyección de los pulsos de ¹⁸O₂ a la temperatura correspondiente, las muestras (el óxido CeO₂, la carbonilla o la mezcla catalizador-carbonilla) fueron sometidas a un pre-tratamiento *in situ* en He (8 ml/min de caudal) a 500°C durante 40 minutos. Después de este pre-tratamiento, la metodología seguida consistió en establecer la temperatura deseada e inyectar dos pulsos de ¹⁸O₂ a dicha temperatura. Las temperaturas de trabajo en estos ensayos están comprendidas entre 300°C y 650°C. El segundo pulso fue introducido una vez que todas las señales alcanzaron el estado estacionario después del primer pulso. Tras alcanzar un nivel constante en las señales registradas por el espectrómetro de masas, después del segundo pulso, la temperatura se incrementó y estabilizó para introducir de nuevo dos pulsos. Este procedimiento se repitió hasta alcanzar la temperatura máxima seleccionada.

A partir de los distintos isotopólogos de oxígeno molecular formados tras el pulso de ¹⁸O₂ sobre el óxido de cerio y sobre la mezcla CeO₂-carbonilla (¹⁸O₂, ¹⁶O¹⁸O y ¹⁶O₂) se

puede calcular el porcentaje de cada isotopólogo detectado por el espectrómetro de masas mediante la integración del área bajo la curva cóncava registrada por cada especie durante el pulso. Como ejemplo, se muestra la ecuación con la que se calcula el porcentaje de $^{18}\text{O}_2$:

$$\text{Especie } ^{18}\text{O}_2 (\%) = 100 \cdot (\text{Área pico } ^{18}\text{O}_2 \text{ en el pulso}) / (\sum \text{Área pico en el pulso de } ^{18}\text{O}_2, ^{16}\text{O}^{18}\text{O y } ^{16}\text{O}_2) \quad (15)$$

En presencia de carbonilla, se ha calculado el consumo de $^{18}\text{O}_2$ mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Consumo } ^{18}\text{O}_2 (\%) = 100 \cdot [(\text{Área pico } ^{18}\text{O}_2 \text{ a } 25^\circ\text{C}) - (\text{Área pico } ^{18}\text{O}_2 \text{ a } T^a=x)] / (\text{Área pico } ^{18}\text{O}_2 \text{ a } 25^\circ\text{C}) \quad (16)$$

2.5.4. Ensayos en un banco de pruebas bajo condiciones reales de un escape diésel.

La mayor parte de los resultados que se presentan en el último capítulo de resultados de esta Memoria (Capítulo 8) han sido obtenidos en ensayos catalíticos a escala real, realizados en el Centro Tecnológico de Automoción de Galicia (CTAG), situado en Porriño, Pontevedra (Pol. Industrial A Granxa Parcela 249-250).

El departamento de ensayos de este centro cuenta con un banco de pruebas equipado con un motor diésel HDi⁵ turboalimentado, de 4 tiempos, 4 cilindros y 1,6 l de cilindrada, que fue montado a partir de piezas compradas en un concesionario Peugeot-Citroën. Este motor, que cumple con la normativa **Euro 5**, cuenta con un sistema de recirculación de gases (sistema EGR), y ofrece una potencia máxima de 110 CV a 4.000 rpm y un par motor máximo de 240 N·m a 1.750 rpm. En la Figura 2.16 se muestra una

⁵ Del inglés “High Pressure Direct Injection”.

fotografía del proceso de montaje de este motor diésel (Figura 2.16.a) y del banco de pruebas con el motor diésel instalado (Figura 2.16.b).

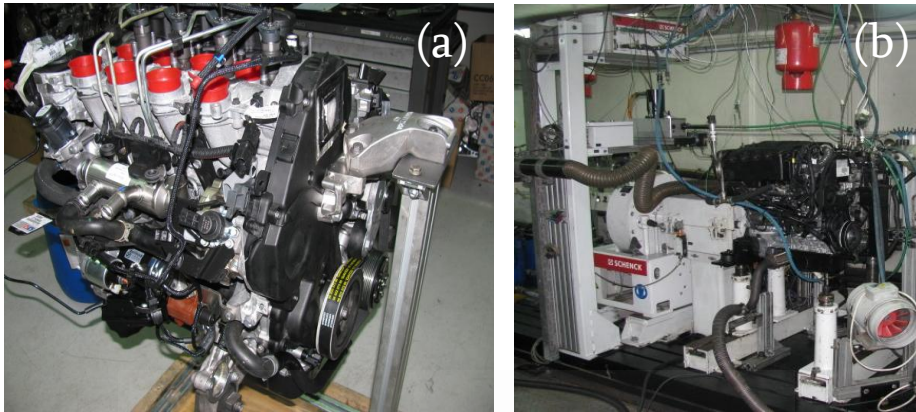


Figura 2.16. Fotografías del motor diésel con el que se realizaron los ensayos catalíticos bajo condiciones reales. (a) Proceso de montaje del motor y (b) motor diésel instalado en el banco de pruebas.

Durante los ensayos catalíticos, este motor fue alimentado con combustible diésel comercial Repsol e+, cambiando las condiciones de operación del motor según los requisitos del ensayo.

El banco de pruebas utilizado es de la marca comercial SCHENCK, modelo TITAN S190, con un software de automatización de la marca STARS. Este banco de pruebas cuenta con 190 kW de potencia, un par motor máximo de 600 N·m y una velocidad máxima de 10.000 rpm. La monitorización de la composición de los gases generados por este motor se realizó con analizadores HORIBA MEXA 7170D, con los que se analizaron los gases CO y CO₂ mediante un analizador de infrarrojo no dispersivo, los gases NO y NO_x con un detector de quimiluminiscencia, el gas O₂ mediante un detector magneto-neumático y el contenido total en hidrocarburos (HC) con un detector de ionización de llama. Además, la cantidad de sólidos en suspensión fue monitorizada con un opacímetro AVL 415S, conforme a la Norma ISO 10054.

Durante los ensayos catalíticos también se midió la caída de presión originada en los filtros DPF. Esta medición se llevó a cabo mediante dos sensores de presión, uno de ellos situado a la entrada del filtro DPF y otro colocado después del filtro. En la siguiente Figura 2.17 se muestra un esquema del montaje de los dos sensores de presión utilizados.

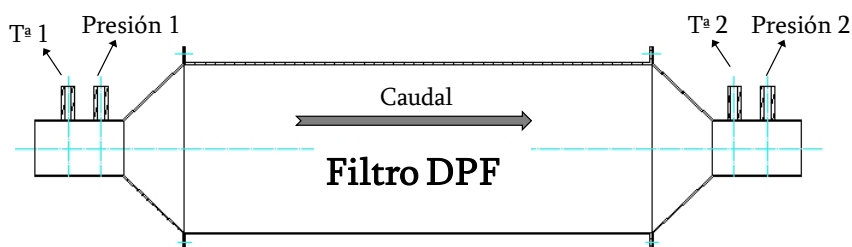


Figura 2.17. Esquema del montaje de los dos sensores de presión empleados para la medición de la caída de presión en los filtros DPF.

Mediante el registro de la presión 1 y 2 con los dos sensores de presión representados en la Figura 2.17 se calculó la caída de presión en el filtro con la siguiente ecuación:

$$\text{Caída de presión en el filtro DPF (kPa)} = \text{Presión 1} - \text{Presión 2} \quad (17)$$

Los ensayos realizados en este banco de pruebas se llevaron a cabo con temperaturas de escape en el intervalo de 300°C a 550°C. Los filtros DPF empleados en los ensayos de combustión de carbonilla a escala real (se utilizaron dos filtros, uno de ellos con fase activa incorporada y el segundo sin fase activa) se colocaron al inicio del tubo de escape, es decir, en la parte más próxima a la salida del motor. De lo contrario, la temperatura no era suficientemente alta para la combustión de la carbonilla recogida en los filtros DPF.



Figura 2.18. Fotografía de una sección del escape del motor diésel montado en el banco de pruebas. Se observa el soporte metálico dentro del cual se coloca el filtro DPF (imagen con recuadro rojo) o el monolito de cordierita de panal de abeja.

El filtro DPF se ubicó dentro de un soporte metálico cilíndrico (Figura 2.18). Además, en la parte inferior derecha de esta figura se incluye una imagen de este soporte abierto, en cuyo interior se encuentra un filtro DPF rodeado por una capa de lana de cuarzo.

En el banco de pruebas también se llevó a cabo un ensayo con un sustrato monolítico de cordierita tipo panal de abeja con fase activa incorporada. Este ensayo se realizó reemplazando el filtro DPF ubicado dentro del soporte metálico, mostrado en la Figura 2.18, por este monolito de cordierita.

2.6. Bibliografía.

- [1] M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange, B. Delmon, *Chem. Mater.* 15 (2003) 395-403.
- [2] B. de Rivas, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2018-2021.
- [3] J.-R. Kim, K.-Y. Lee, M.-J. Suh, S.-K. Ihm, *Catal. Today* 185 (2012) 25-34.
- [4] M.Y. Sinev, G.W. Graham, L.P. Haack, M. Shelef, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 1960-1971.

- [5] M. Rajendran, K.K. Mallick, A.K. Bhattacharya, J. Mater. Sci. 33 (1998) 5001-5006.
- [6] S. Somacescu, V. Parvulescu, J.M. Calderon-Moreno, S.-H. Suh, P. Osiceanu, B.-L. Su, J. Nanopart. Res. 14 (2012) 1-17.
- [7] F.E. López-Suárez, S. Parres-Esclapez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, B. Ura, J. Trawczynski, Appl. Catal. B 93 (2009) 82-89.
- [8] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders & Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London (1999).
- [9] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
- [10] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Kluwer Academic Publishers (2004).
- [11] J.M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda, J.M. Serratosa, Introducción a la Ciencia de Materiales. Técnicas de Preparación y Caracterización, Colección Textos Universitarios, Nº 20 (1993).
- [12] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, Principios de Análisis Instrumental, Ed. McGraw-Hill, 5ª Edición (2001).
- [13] M.R. Gallego, La Difracción de los Rayos X, Ed. Alambra (1982).
- [14] F. Zhang, Q. Jin, S-W. Chan, J. Appl. Phys. 95 (2004) 4319-4326.
- [15] A. Bueno-López, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea, J. Catal. 244 (2006) 102-112.
- [16] <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>; Acceso en Diciembre de 2012.
- [17] F.R. Pérez, Espectroscopía IR y Raman de Cristales y Minerales, Ed. Universidad de Valladolid (1993).
- [18] <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-raman.html>; Acceso en Diciembre de 2012.

- [19] <http://www.lasurface.com/accueil/index.php>; Acceso en Diciembre de 2012.
- [20] <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-fotoelectronica-de-rayos-x.html>; Acceso en Diciembre de 2012.
- [21] M. Romeo, K. Bak, J. El Fallah, F. Le Normand, L. Hilaire, Surf. Interf. Anal. 20 (1993) 508-512.
- [22] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J.C. Lavalley, J. El Fallar, L. Hilaire, F. le Normand, E. Quéméré, G.N. Sauvion, O. Touret, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87 (1991) 1601-1609.
- [23] H. Borchert, Y.V. Frolova, V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin, G.M. Alikina, A.I. Lukashevich, V.I. Zaikovskii, E.M. Moroz, S.N. Trukhan, V.P. Ivanov, E.A. Paukshtis, V.I. Bukhtiyarov, V.A. Sadykov, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 5728-5738.
- [24] A. Bianconi, A. Kotani, K. Okada, R. Giorgi, A. Gargano, A. Marcelli, T. Miyahara, Phys. Rev. B 38 (2008) 3433-3437.
- [25] H. Ogasawara, A. Kotani, R. Potze, G.A. Sawatzky, B.T. Thole, Phys. Rev. B 44 (1991) 5465-5469.
- [26] A. Montaser, D.W. Golightly, Inductive Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry, Wiley-VCH Publishers, 2nd Edition, New York (1992).
- [27] <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/espectroscopia-de-emision-por-plasma-de-acoplamiento-inductivo.html>; Acceso en Diciembre de 2012.
- [28] B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Catal. Rev. 43 (2001) 489-564.
- [29] N. Nejar, M. Makkee, M.J. Illán-Gómez, Appl. Catal. B 75 (2007) 11-16.
- [30] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, Catal. Commun. 9 (2008) 250-255.
- [31] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 50 (2004) 185-194.
- [32] E. Aneggi, C. de Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, Catal. Today 197 (2012) 119-126.

- [33] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Combust. Flame* 157 (2010) 2086-2094.
- [34] J.P.A. Neeft, O.P. van Pruissen, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 12 (1997) 21-31.
- [35] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. J.* 64 (1996) 295-302.
- [36] Y. Madier, C. Descorme, A.M. Le Govic, D. Duprez, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10999-11006.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Chapter 3

Surface and structural characterisation of co-precipitated $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) oxides.

Abstract.

In this chapter the influence of the cerium precursor on the physico-chemical properties of ceria-zirconia mixed oxides has been studied. For this purpose $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ mixed oxides with three different Ce/Zr ratios ($\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$) along with pure cerium and zirconium oxides have been prepared by co-precipitation method, using two different cerium precursors ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and calcining the oxides at 500°C . XRD and Raman spectroscopy confirm a significant improvement in the insertion of zirconium cations into the ceria lattice when the samples $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ are synthesised with $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ instead of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. This is attributed to a more homogeneous co-precipitation of cerium and zirconium hydroxides, leading to mixed oxides with better bulk oxygen mobility and smaller lattice parameter. Besides, the two mixed oxides with higher cerium content were calcined at higher temperature (1000°C) with the additional purpose of studying their thermal stability and phase homogeneity, pointing out that with the $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ precursor a single phase is achieved when these mixed oxides are calcined at 1000°C , whereas phase segregation occurs in the counterpart mixed oxides prepared with the $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ precursor.

3.1. Introduction.

$Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxides have been extensively investigated in heterogeneous catalysis in recent years [1-3], their most relevant use being in automotive pollution control as oxygen storage promoters in the so-called Three Way Catalysts (TWCs). These materials regulate the oxygen partial pressure through the Ce^{3+}/Ce^{4+} redox couple, thereby keeping the oxidants-to-reductants ratio in the catalytic bed at the stoichiometric value where the highest pollutant conversions are attained [3].

The use of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxides in some other catalytic reactions is being also studied, including combustion of volatile organic compounds (VOCs) [4], partial oxidation of methane [5], soot abatement from diesel engine exhausts [6], selective catalytic reduction of NO_x [7], fluid catalytic cracking (FCC) [8], water-gas shift reaction at low temperature [9] and selective catalytic CO oxidation [10] among others.

Despite their apparent simplicity, at least in terms of chemical composition, these materials show rather intriguing properties which depend on several factors, like structure [11], texture [12] and phase homogeneity [13]. They exhibit high thermal stability compared to bare CeO_2 , as well as better oxygen storage capacity (OSC), and exceptional ability to promote the catalytic activity of supported noble metals with respect to conventional supports, such as Al_2O_3 or SiO_2 , and even with respect to pure CeO_2 itself [3].

A variety of methodologies have been applied to the synthesis of these materials in the entire $Ce_xZr_{1-x}O_2$ composition range: hydrothermal synthesis [14], sol-gel methods [15], surfactant-assisted routes [16] and reversed microemulsion [17], among others [1, 18-20]. Very different degrees of homogeneity, type of crystalline phase/s obtained and

textural properties were reported, even for equal formal compositions, pointing out the relevance of the preparation method [1, 20-24]. In this sense, it is known that the preparation method can remarkably affect the textural and chemical features of a particular Ce_xZr_{1-x}O₂ composition [1, 3, 11, 14-24].

Motivated by the wide use of these systems as catalyst components, it seems to be appropriate to synthesise these mixed oxides by simple and inexpensive procedures which provide Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides with suitable properties for practical applications. To the best of our knowledge, the co-precipitation method satisfies these requirements because it is a sustainable and straightforward synthetic route with null consumption of organic solvents and/or surfactants [25, 26].

In previous studies co-precipitation was also used [25-28] to prepare these oxides. However, some differences can be pointed out in their synthesis protocol, especially the use of a different cerium precursor, leading to different degree of atomic homogeneity and bulk oxygen mobility in the Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides prepared.

In order to shed some light on this issue, the aim of this study is the synthesis of Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides with several compositions, along with the corresponding pure cerium and zirconium oxides, through the simple co-precipitation method, using two different cerium precursors ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆ and Ce(NO₃)₃·6H₂O, with Ce⁴⁺ and Ce³⁺ cations, respectively), with the purpose of studying the influence of the cerium precursor chosen on the structural, surface and redox properties. Besides, the effect of the calcination temperature (500°C and 1000°C) on the physico-chemical properties of the Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides with cerium content higher than 50 mol % is also evaluated.

3.2. Experimental.

3.2.1. Catalyst preparation.

Oxides with three $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.8, 0.5$ and 0.2) compositions were prepared from $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ and either $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, (Ce(3+) precursor) or $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, (Ce(4+) precursor), using the co-precipitation method previously described in Chapter 2, section 2.2. Pure CeO_2 prepared from both cerium precursors and pure ZrO_2 were also synthesised following the same procedure. The $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ and $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ mixed oxides were calcined in air at both $500^\circ C$ and $1000^\circ C$ for 1 hour, whereas the mixed oxides $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ and the pure oxides were only calcined at $500^\circ C$.

The nomenclature of the oxides prepared with the Ce(3+) precursor is $Ce(3+)_xZr_{1-x}O_2-T^e$, where x is the cerium molar fraction and T^e is the calcination temperature. Similarly, the oxides prepared with the Ce(4+) precursor are denoted by $Ce(4+)_xZr_{1-x}O_2-T^e$.

3.2.2. Characterisation techniques.

The BET surface areas of the oxides were determined by N_2 adsorption at $-196^\circ C$ and crystalline properties were studied by X-Ray diffraction and Raman spectroscopy. In addition, the atomic surface composition of these samples was analysed by X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS). Finally, the reducibility of the oxides was examined by H_2 -temperature programmed reduction (H_2 -TPR).

These characterisation techniques and the experimental conditions used were previously described in detail in Chapter 2, section 2.4.

3.3. Results and discussion.

3.3.1. Textural and structural characterisation by N₂ adsorption at -196°C, XRD and Raman spectroscopy.

The dioxide CeO₂ crystallises in the fluorite structure, which adopts the name of the mineral calcium fluoride (CaF₂). It has a face-centred cubic unit cell (f.c.c.) with

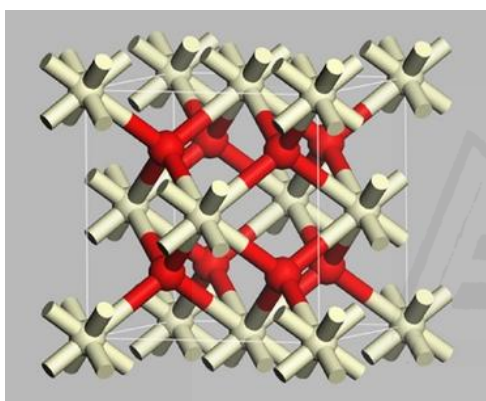


Figure 3.1. Schematic representation of the fluorite structure of CeO₂.

space group Fm3m, ($a = 0.541134$ nm, JCPDS 34-0394) [1]. In this structure, each cerium cation is coordinated to eight equivalent nearest-neighbour oxygen anions located at the corner of a cube, and each oxygen anion is tetrahedrally coordinated to four cations. This structure is illustrated in Figure 3.1, where the white spheres represent cerium cations and the red spheres represent oxygen anions.

As expected, the two bare cerium oxides synthesised in this study and calcined at 500°C, Ce(4+)O₂-500 and Ce(3+)O₂-500, present the fluorite-type structure commented previously, showing their XRD patterns (Figure 3.2) four typical reflections of this structure corresponding to the (111), (200), (220) and (311) crystal faces [25]. These XRD diffractograms along with the diffractograms of the Ce(4+)_xZr_{1-x}O₂-500 and Ce(3+)_xZr_{1-x}O₂-500 oxides are compiled in Figure 3.2.a and 3.2.b respectively, including the diffractogram of pure zirconia calcined under the same experimental conditions in both figures for comparative purposes. Besides, the four characteristic reflections of CeO₂ are indicated in Figure 3.2 with vertical lines.

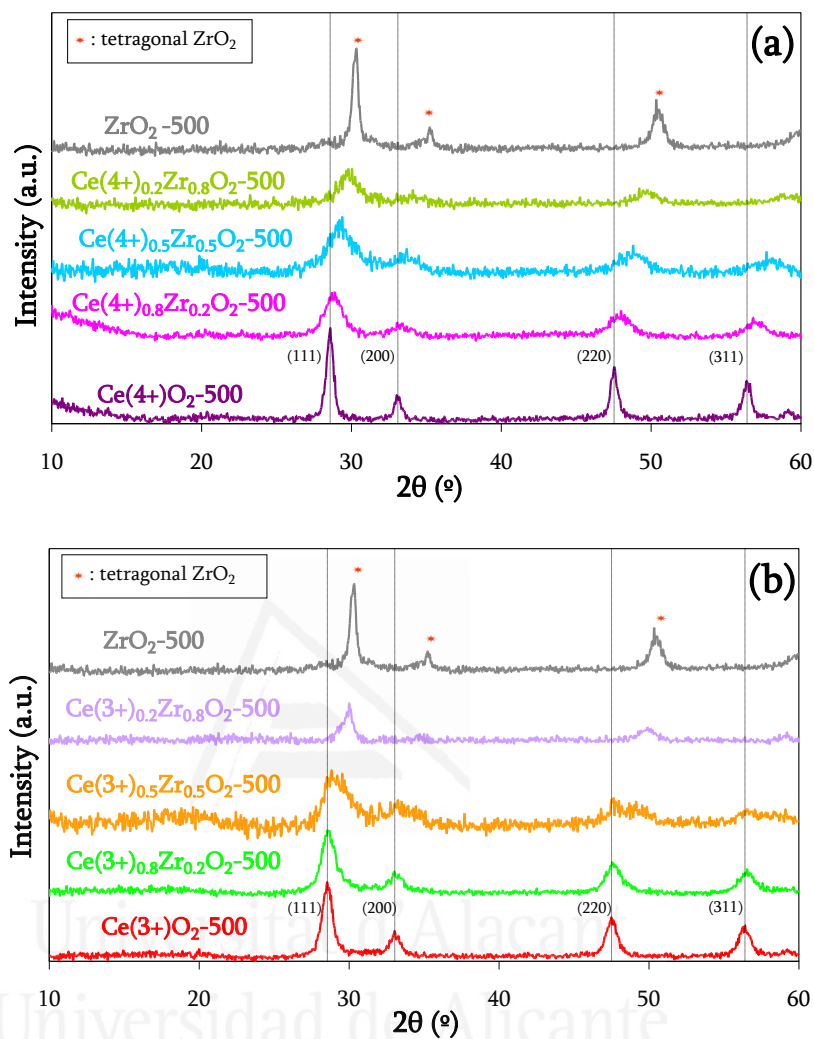


Figure 3.2. XRD patterns of (a) $\text{Ce}(4+)_{x}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-500}$ and (b) $\text{Ce}(3+)_{x}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-500}$ oxides. Vertical lines indicate four fluorite structure reflections of CeO_{2} .

Zirconia (ZrO_{2}) can exist in monoclinic, tetragonal and cubic structure. At ambient pressure, the monoclinic phase is stable up to 1200°C , a tetragonal phase is stable between 1200°C and 2300°C , and cubic phase is stable from 2300°C to the melting point at about 2700°C [1, 29]. These temperature dependent polymorphs are represented in Figure 3.3.

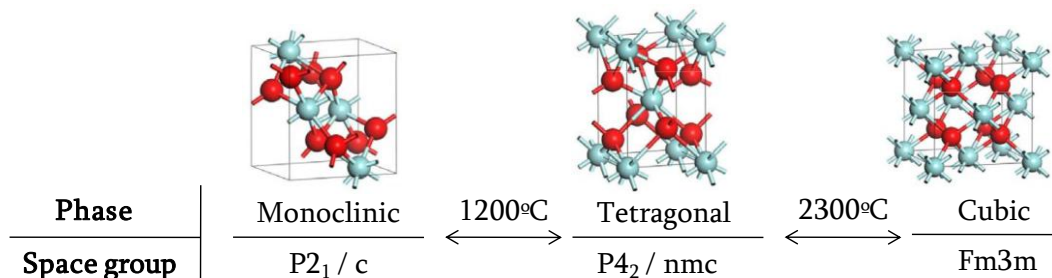


Figure 3.3. Phase transformation in ZrO_2 at 1 atm.

Although monoclinic phase is the expected structure for ZrO_2 at room temperature [1, 29, 30], it is possible to prepare metastable tetragonal zirconia ($t\text{-}ZrO_2$) at room temperature by using chemical methods such as precipitation or sol-gel methods [30, 31]. With regard to the pure ZrO_2 -500 synthesised in this study, its diffractogram (Figure 3.2) shows the characteristic (101) peak at $2\theta = 30.35^\circ$ of the tetragonal phase (JCPDS 88-1007) [32]. However, this sample does not exhibit diffraction peaks at $2\theta = 28.2$ and 31.5° belonging to monoclinic phase (JCPDS 83-0940), within the detection limit of the technique, which suggests that 1 hour calcination at 500°C promotes the formation of the tetragonal phase. Some authors reported [33, 34] that an excess of surface energy in small crystallites should stabilise tetragonal zirconia, which is not the expected phase according to the thermodynamic predictions.

Before analysing the diffractograms of the $Ce_{(n+)}xZr_{1-x}O_2$ -500 synthesised with $x = 0.8, 0.5$ and 0.2 , it must be considered the phase classification of the CeO_2 - ZrO_2 binary system suggested by Yashima et al. [35-37], which is shown in Figure 3.4. Given the relatively large difference (13%) between the cationic radius of Ce^{4+} and Zr^{4+} (0.097 and 0.084 nm in eightfold coordination, respectively), a limited mutual solubility might be expected [1, 3]. According to this idea, the phase diagram of the CeO_2 - ZrO_2 binary system (Figure 3.4) shows a cubic structure (c) for CeO_2 content higher than 80%, while monoclinic structure (m) is thermodynamically expected for CeO_2 content lower than

10%. At intermediate compositions the phase diagram is not clearly defined, showing stable (t) and metastable (t' and t'') phases of tetragonal symmetry. Table 3.1 summarises the most important characteristics of these phases according to the expected molar cerium composition [1]. The phase boundaries indicated in Figure 3.4 and in Table 3.1 should be considered very approximate due to the fact that the metastable tetragonal phases are highly sensitive to the particle size [1, 3].

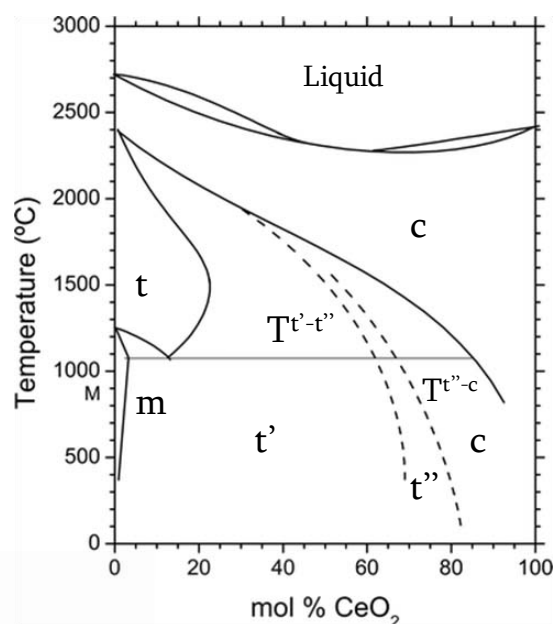


Figure 3.4. Phases diagram of the CeO₂-ZrO₂ binary system [38]. Cubic phase is indicated as c. The different tetragonal phases are indicated as t, t' and t'' and monoclinic phase is indicated as m. T indicates a transition between two phases.

Table 3.1. Classification of the phases in the CeO₂-ZrO₂ binary system [1].

Phase	Composition range (mol % CeO ₂)	Tetragonality (c/a) ^a	Space group
Cubic (c)	100-80	1	Fm3m
Tetragonal (t'')	80-65	1	P4 ₂ /nmc
Tetragonal (t')	65-30	>1	P4 ₂ /nmc
Tetragonal (t)	30-10	>1	P4 ₂ /nmc
Monoclinic (m)	10-0	--	P2 ₁ /c

^ac/a: ratio between the cell parameters c and a.

The metastable tetragonal t' and t'' phases are structurally different from each other. Whereas t' phase presents tetragonality (c/a higher than 1), t'' has a c/a ratio of 1 giving identical X-Ray diffraction pattern than cubic phase. This is because the cations in the t'' phase have the same positions as those in the cubic phase, but some oxygen ions

are displaced from their positions in cubic fluorite. In Figure 3.5.b it is illustrated this oxygen anions displacement along the (001) direction from their ideal fluorite sites

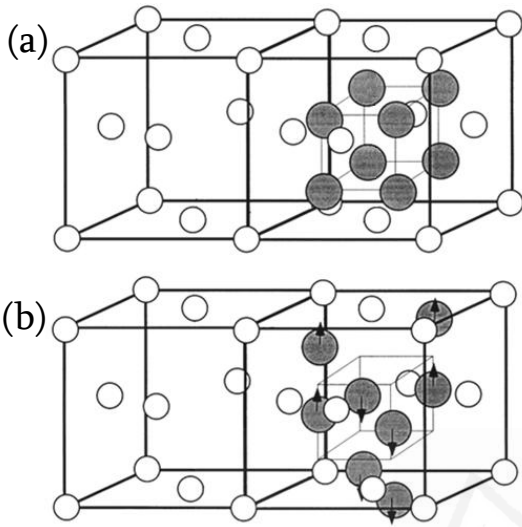


Figure 3.5. Spatial relations between (a) cubic and (b) tetragonal t'' cell of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ oxide, showing the oxygen displacement along the (001) direction in the t'' cell. The white circles are the cations (Ce or Zr) and the grey circles are the oxygen anions [39].

(Figure 3.5.a) for a $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxide. As XRD is not sensitive to light elements (i.e. oxygen) in the presence of heavy elements (i.e. cerium), it is nearly impossible to distinguish the t'' phase from the cubic phase by this technique. However, Raman spectroscopy is sensitive to this tetragonal distortion of the oxygen positions in t'' phase, and is able to distinguish between cubic and t'' phases [38], as it will be discussed afterwards.

Taking into account these premises, the analysis of the diffractograms of the mixed oxides with lower cerium content, $Ce(4+)_{0.2}Zr_{0.8}O_2-500$ and $Ce(3+)_{0.2}Zr_{0.8}O_2-500$ (Figure 3.2), reveals the existence of tetragonal phase. The slight downshift of the reflexion (101) with regard to pure zirconia could be interpreted as a lattice expansion due to partial substitution of smaller Zr^{4+} by larger Ce^{4+} .

On the other hand, the mixed oxides with 80 mol % cerium contents, $Ce(4+)_{0.8}Zr_{0.2}O_2-500$ and $Ce(3+)_{0.8}Zr_{0.2}O_2-500$, present only typical diffraction peaks of the fluorite cubic phase of CeO_2 . However the position of the XRD peaks is shifted to higher angles with regard to those of pure ceria. This effect is more accentuated for the mixed

oxide prepared with the Ce(4+) precursor. Such a shift is usually related to a decrease in the average lattice parameter due to the introduction of the small Zr⁴⁺ cations within the ceria lattice.

The intermediate compositions range is critical since different cubic/tetragonal phases could coexist (Table 3.1) and transition from one structure to another may be critically influenced by several parameters [39]. This is well depicted by comparing the patterns of both Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂-500 samples. The X-Ray diffractogram of Ce(3+)_{0.5}Zr_{0.5}O₂-500 shows asymmetric peaks, different to those of Ce(4+)_{0.5}Zr_{0.5}O₂-500, suggesting only partial insertion of Zr in the former sample and/or phase segregation into the mixed oxide, leading to difficulty in phase assessment.

Vegard's Law has been extensively employed to assess the presence of solid solutions. According to this law, a linear relationship exists, at constant temperature, between the crystal lattice parameter of a substitutional solid solution and the concentration of the constituent elements [40]. Based on Vegard's Law, D.J. Kim [41] suggested an empirical formula to evaluate the predicted change of the lattice parameter of CeO₂-based solid solutions as a function of the guest metal content. Considering Zr⁴⁺ as dopant, the expression given by Kim is as follows:

$$a = 0.5411 + 0.0220(r_{\text{Zr}} - r_{\text{Ce}}) \cdot m_{\text{Zr}} \quad (1)$$

where "a" (in nm) is the lattice constant of the solid solution at room temperature, which represents the variation of the lattice parameter of the ceria-zirconia mixed oxides as a function of the amount of zirconium inserted into the ceria lattice, r_{Ce} and r_{Zr} are the cationic radii of Ce⁴⁺ and Zr⁴⁺ (in nm), respectively, in eightfold coordination and m_{Zr} is the mol % of Zr. The above equation is depicted in Figure 3.6, as a function of the

nominal zirconium content, together with the corresponding average lattice parameters of the oxides $Ce(n+)_xZr_{1-x}O_2-500$ with $x = 1, 0.8$ and 0.5 , excluding from this representation the oxides that showed tetragonal structure. These average lattice parameters¹ have been calculated from the position of (111) peak of the diffractograms, as indicated in Chapter 2, section 2.4.2.

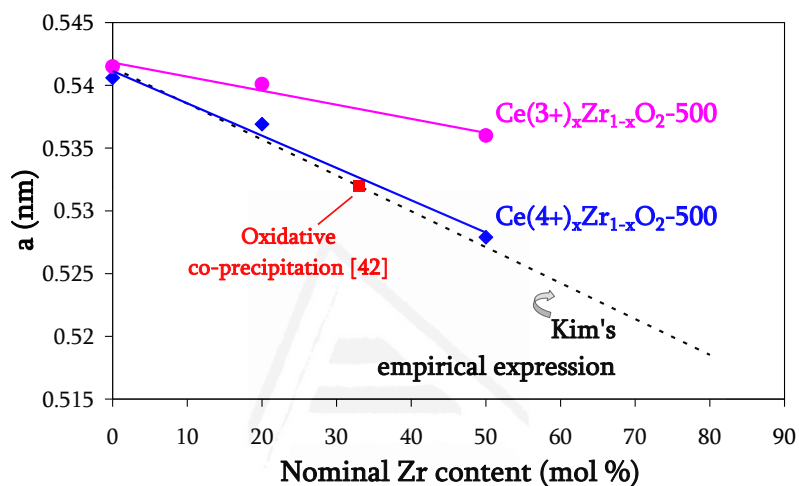


Figure 3.6. Variation of the lattice parameter (obtained from XRD) in the $Ce(n+)_xZr_{1-x}O_2-500$ with $x = 1, 0.8$ and 0.5 as a function of the nominal zirconium content.

The similarity of the estimated lattice parameters to the trend predicted by the Kim's Law (represented by a dotted line) strongly suggests that a solid solution can be achieved with zirconium loading up to a 50 mol % when using the tetravalent cerium precursor. A lattice parameter value of 0.5320 nm was reported for a $Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$ sample prepared by oxidative co-precipitation, with H_2O_2 and NH_3 [42], which is on the expected trend of Kim's law as well. On the contrary, a deviation from an ideal Zr insertion into the lattice is shown for the series obtained with the tervalent cerium precursor.

¹ Since a refinement method was not used for the estimation of the unit cell parameters from the diffractograms, these values should be considered as apparent cubic unit cell parameters.

High temperature calcination of the mixed oxides is useful to further analyse their phase homogeneity and thermal stability [11]. Figure 3.7 plots the diffractograms of several mixed oxides calcined at 1000°C, and substantial differences are noticed depending on the cerium precursor used. $\text{Ce}(4+)_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2\text{-1000}$ exhibits sharp reflections corresponding to a cubic phase with an average lattice parameter very similar to that of the corresponding mixed oxide calcined at 500°C (0.5360 versus 0.5369 nm, respectively). This would indicate that a consolidated solid solution has been formed in $\text{Ce}(4+)_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2\text{-500}$, and that 1000°C calcination only produces crystal growing (see Table 3.2).

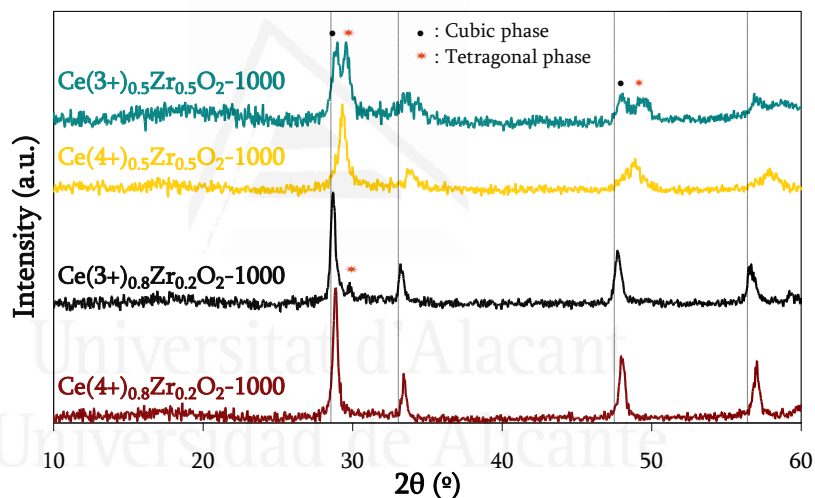


Figure 3.7. XRD patterns of $\text{Ce}(n+)_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2\text{-1000}$ and $\text{Ce}(n+)_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-1000}$ oxides. Vertical lines indicate four fluorite structure reflections of CeO_2 .

On the other hand, two segregated phases can be detected in Figure 3.7 when the $\text{Ce}(3+)$ precursor is used, even at low Zr content (20 mol %). According to the diffractogram of $\text{Ce}(3+)_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2\text{-1000}$, a very minor ZrO_2 -enriched phase is detected (with a peak at around $2\theta \approx 30^\circ$) together with a main CeO_2 -enriched phase. Interestingly, phase segregation is not evidenced for the cerium (4+) precursor even at

high Zr-doping (50 mol %). It was reported that phase segregation is favoured at intermediate Ce_xZr_{1-x}O₂ compositions, where the highest tendency for phase segregation is predicted by thermodynamics [1]. Remarkably, the estimated lattice parameter (0.5279 nm) is equal for both Ce(4+)_{0.5}Zr_{0.5}O₂-500 and Ce(4+)_{0.5}Zr_{0.5}O₂-1000, corresponding to an optimal Zr insertion, according to the representation on Figure 3.6. This finding further supports an effective and stable Zr incorporation into the host ceria lattice. In contrast, two well-defined diffraction reflections of similar intensities, assignable to a cubic Ce-enriched and a tetragonal Zr-enriched thermodynamically stable phases seem to be evident from the Ce(3+)_{0.5}Zr_{0.5}O₂-1000 diffractogram. According to di Monte's study [11] when a non-homogeneous cation distribution occurs, the ZrO₂-rich and/or CeO₂-rich nano-domains thus formed act as nuclei for segregation of phases, speeding up the kinetics of the process. Consistent with this interpretation, a fast phase segregation seems to occur when the co-precipitation procedure is carried out with the Ce(3+) precursor.

The average crystal size was considered for solids showing a single phase and the results, along with their BET surface areas and the position of the F_{2g} Raman peak, are compiled in Table 3.2.

In general, crystal growth is hindered by incorporating zirconium to ceria for samples prepared with the Ce(4+) precursor, and in a slightly less extent for those with Ce(3+) precursor. A maximum surface area is seen at intermediate composition (69 m²/g). On the contrary, an important decrease in surface area is measured for Ce(3+)_{0.5}Zr_{0.5}O₂-500, probably due to a worse Zr insertion. In general, it was found that the samples calcined at 500°C and prepared with (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ present higher areas than those from Ce(NO₃)₃·6H₂O (mainly evident at high/medium zirconium contents), suggesting that a more effective zirconium incorporation induces textural modifications. After

high-temperature calcination, surface area considerably decreased with regard to the low-temperature calcination.

Table 3.2. Values of BET surface area, average crystal size and F_{2g} Raman peak position of the oxides.

Sample	BET (m^2/g)	Average crystal size ^a (nm)	F_{2g} Raman peak position (cm^{-1})
Ce(4+)O ₂ -500	5	16	462.8
Ce(3+)O ₂ -500	57	12	463.9
Ce(4+) _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ -500	57	7	473.5
Ce(3+) _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ -500	68	8	465.8
Ce(4+) _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ -1000	2	41	475.5
Ce(3+) _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ -1000	7	42	469.7
Ce(4+) _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ -500	69	5	473.5
Ce(3+) _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ -500	24	-	465.8
Ce(4+) _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ -1000	3	16	477.4
Ce(3+) _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ -1000	3	-	471.6
Ce(4+) _{0.2} Zr _{0.8} O ₂ -500	46	5	-
Ce(3+) _{0.2} Zr _{0.8} O ₂ -500	20	17	-
ZrO ₂ -500	41	19	-

^aEstimated from XRD with Scherrer equation when crystal size is smaller than 20 nm, and by Williamson-Hall equation when it is higher than 20 nm, as detailed in Chapter 2, section 2.4.2.

Structural features of the catalysts were also studied by means of Raman spectroscopy since this technique is able to establish the presence of the tetragonal t'' phase together with the cubic fluorite phase (strong F_{2g} peak at 460-480 cm^{-1}) when additional peaks are detected in the Raman spectra at around 130, 300 and 630 cm^{-1} [17, 28, 35], these peaks belonging to the tetragonal displacement of some oxygen ions from their ideal positions in the fluorite structure, while all cations remain in their face-centred cubic (f.c.c.) positions [38, 39], as was illustrated in Figure 3.5.

Figures 3.8.a and 3.8.b compare normalised Raman spectra corresponding to Ce(n+)_xZr_{1-x}O₂-500 with x = 1, 0.8 and 0.5 and Ce(n+)_{0.5}Zr_{0.5}O₂-1000 prepared with the Ce(4+) and the Ce(3+) precursor respectively, meanwhile Figure 3.8.c compares

normalised Raman spectra corresponding to pure ZrO₂-500 and Ce_(n+)_{0.2}Zr_{0.8}O₂-500 prepared with both cerium precursors. Besides, as indicated above, Table 3.2 compiles the position of the F_{2g} peak in the Raman spectra of the samples.

As expected, the spectra of both pure Ce_(n+)O₂-500 samples present a sharp band at around 463 cm⁻¹ (actual values for every cerium precursor are compiled in Table 3.2) that is attributed to the only allowed Raman mode (F_{2g}) of the fluorite structure.

Regarding the Ce_(n+)_{0.8}Zr_{0.2}O₂-500 mixed oxides, the F_{2g} peak is shifted to higher wavenumbers due to the decrease of the lattice parameter when Ce⁴⁺ is replaced by Zr⁴⁺, with smaller cation radius, thus resulting in shorter M-O bond lengths [3]. The extent of this shift depends on the cerium precursor. For the Ce(3+) precursor, this upshift is very low and it is seen in a larger extent for the Ce(4+) precursor, accompanied by a very weak and broad band at around 300 cm⁻¹, owing to the tetragonal displacement of the oxygen from the ideal fluorite structure [3, 38].

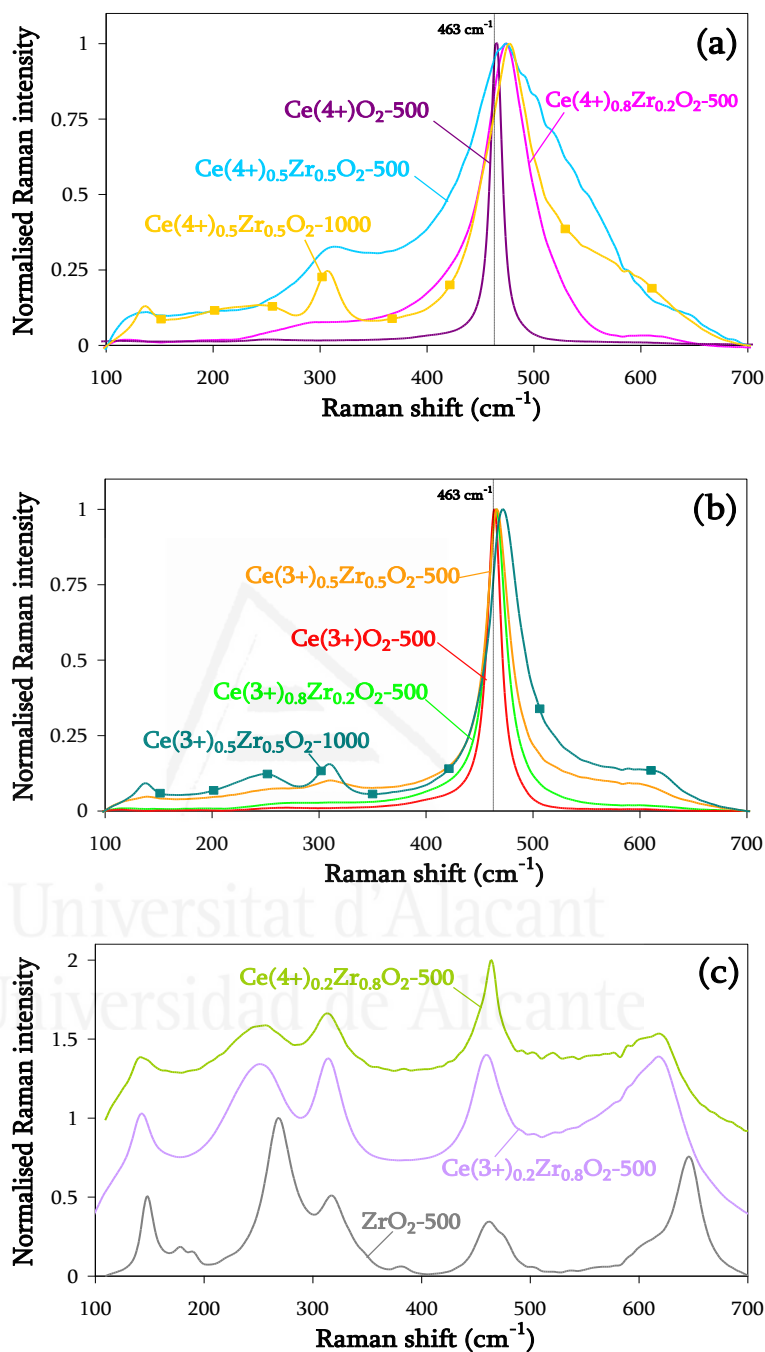


Figure 3.8. Normalised Raman spectra of $\text{Ce}_{(n+)}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-500}$ with $x = 1, 0.8$ and 0.5 and $\text{Ce}_{(n+)}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-1000}$ (spectrum with squares) prepared with (a, b) Ce(4+) and Ce(3+) precursors respectively, and (c) $\text{Ce}_{(n+)}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-500}$ with $x = 0.2$ and 0 prepared with both cerium precursors.

For the mixed oxides Ce_(n+)_{0.5}Zr_{0.5}O₂-500, both Raman spectra are quite different. The F_{2g} peak of Ce₍₄₊₎_{0.5}Zr_{0.5}O₂-500 is significantly broadened with regard to that of bare ceria and shows certain asymmetry. Also, the two weak peaks at about 133 and 307 cm⁻¹ point out the presence of t'' phase [38]. Contrarily, the F_{2g} peak of Ce₍₃₊₎_{0.5}Zr_{0.5}O₂-500 is not as broad as the F_{2g} peak of the counterpart mixed oxide prepared with the Ce₍₄₊₎ precursor, being sharp and maintaining a quite symmetrical profile. This difference suggests that in this composition (Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂-500), a lower structural distortion takes place when using the Ce₍₃₊₎ precursor in the synthesis, which is due to a lower zirconium insertion in the ceria lattice. When the mixed oxide Ce₍₃₊₎_{0.5}Zr_{0.5}O₂ is calcined at 1000°C (Ce₍₃₊₎_{0.5}Zr_{0.5}O₂-1000) the weak bands at 310 and 605 cm⁻¹ grow as well as other band at 248 cm⁻¹ (Figure 3.8.b, spectrum with squares). By comparing this spectrum with those of the samples Ce_(n+)_{0.2}Zr_{0.8}O₂-500 (compiled on Figure 3.8.c, for comparative purpose), one can recognise the characteristic Raman mode of t-Ce_xZr_{1-x}O₂ samples (with a low Ce-content). Therefore, Raman analyses seem to be consistent with XRD conclusions.

Concerning the Raman spectra of ZrO₂-500 (Figure 3.8.c), the peaks observed at 148, 267, 315, 462, 608 and 645 cm⁻¹ belong to the six Raman active modes of symmetry (A_{1g} + 3E_g + 2B_{1g}) of the tetragonal P4₂/nmc space group [3, 38, 43]. On the other hand, monoclinic ZrO₂ phase presents 18 Raman active modes (9A_{1g} + 9B_{1g}) [43], being typically identified this phase from the two representative doublets of monoclinic ZrO₂ at ≈ 180-190 cm⁻¹ and ≈ 539-559 cm⁻¹ [33]. Raman spectroscopy is very useful to evaluate the presence of monoclinic ZrO₂ as this phase is stronger Raman scatterer than tetragonal ZrO₂ is [44]. In this sense, the characteristic doublet at 180-190 cm⁻¹ should appear in a Raman spectrum even though the monoclinic contribution would be as low as 0.02 [44]. Taking this aspect into account, it can be concluded that negligible proportion of monoclinic ZrO₂ phase is present in the oxide ZrO₂-500, which was

neither identified by XRD because, although its Raman spectrum exhibits the doublet at 180-190 cm^{-1} , these bands present a very weak intensity, not being identified in the spectrum the doublet at 539-559 cm^{-1} .

The Raman spectra of the oxides $\text{Ce}_{(n+)}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2-500$ contain five of the six bands attributed to the tetragonal phase of ZrO_2 , whose wavenumbers, however, shift towards lower values with regard to pure ZrO_2-500 . Besides, it is described in the literature that the bands at around 608 and 645 cm^{-1} (typical of tetragonal ZrO_2) shift and overlap for mixed oxides of composition close to $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ [3], corroborating the tetragonal phase assignment for these mixed oxides.

For the samples $\text{Ce}_{(4+)_x}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2-500$ with $x = 1, 0.8$ and 0.5 , a correlation between the data obtained from XRD and Raman spectroscopy was established, showing their structural analysis the presence of a single phase. The relative intensities of the peak at around 300 cm^{-1} with regard to the F_{2g} intensity can be taken as an indicator of the t'' presence. According to Zhang et al. [38] the 307 cm^{-1} Raman peak helps to determine the lowest zirconia concentration when the t'' phase appears in addition to the cubic phase. Figure 3.9 displays the I_{307}/I_{463} ratio (I_{307} and I_{463} are the maximum intensities of the Raman bands at around 307 and 463 cm^{-1} , respectively) versus the apparent lattice parameter (a) determined from XRD, for these oxides prepared with the $\text{Ce}_{(4+)}$ precursor.

It can be deduced that the apparent lattice parameter correlates rather well with the I_{307}/I_{463} ratio estimated from Raman spectroscopy for these samples prepared with de $\text{Ce}_{(4+)}$ precursor and calcined at 500°C.

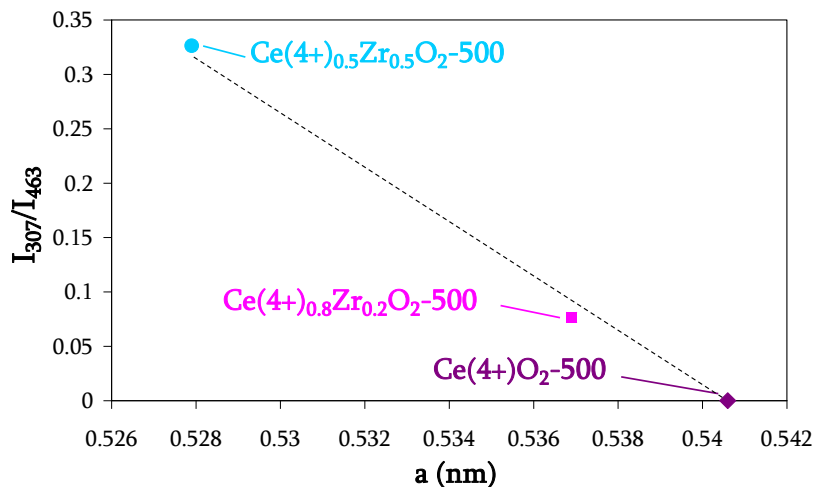


Figure 3.9. Relationship between the I_{307}/I_{463} ratio obtained from Raman spectroscopy and the unit cell parameter, obtained from XRD for $Ce(4+)_xZr_{1-x}O_2-500$ with $x = 1, 0.8$ and 0.5 .

At the sight of the results, the choice of the optimised synthesis conditions (maintaining all the preparation parameters and only varying the cerium precursor) leads to different distribution of cerium and zirconium cations in the lattice of the mixed oxides [11]. This point is critical as leading to phase homogeneity or even phase segregation at high temperatures.

3.3.2. XPS characterisation.

To study in depth the surface features of the samples and attempt to correlate them with the influence of the cerium precursor, XPS characterisation was pursued. The estimation of some relevant atomic ratios, the Ce^{3+} surface percentages and the atomic surface concentrations are listed in Table 3.3.

Table 3.3. XPS surface characterisation of the oxides $\text{Ce}(4+)_{x}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-T}^{\text{e}}$ and $\text{Ce}(3+)_{x}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-T}^{\text{e}}$

Sample	Surface atomic concentrations (at. %)				Surface atomic ratios	
	Ce	Zr	O	C	Ce/Zr ^a	Ce ³⁺ (%) ^b
Ce(4+)O ₂ -500	17.0	-	50.6	32.4	-	34.8
Ce(3+)O ₂ -500	15.4	-	55.9	28.7	-	28.2
Ce(4+) _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ -500	16.4	6.0	61.2	16.4	2.7 (4.0)	47.9
Ce(3+) _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ -500	17.1	2.9	60.6	19.4	5.9 (4.0)	32.3
Ce(4+) _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ -1000	9.8	4.2	34.0	52.0	2.3 (4.0)	24.4
Ce(3+) _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ -1000	15.5	3.1	58.4	23.0	5.0 (4.0)	38.2
Ce(4+) _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ -500	9.1	14.7	59.5	16.7	0.6 (1.0)	38.0
Ce(3+) _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ -500	9.8	11.1	57.7	21.4	0.9 (1.0)	37.0
Ce(4+) _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ -1000	7.8	15.5	45.2	31.5	0.5 (1.0)	37.4
Ce(3+) _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ -1000	7.6	13.2	53.3	25.9	0.6 (1.0)	40.6
Ce(4+) _{0.2} Zr _{0.8} O ₂ -500	4.2	18.1	47.5	30.2	0.23 (0.25)	30.6
Ce(3+) _{0.2} Zr _{0.8} O ₂ -500	3.2	20.9	54.9	21.0	0.15 (0.25)	48.4
ZrO ₂ -500	-	25.2	49.6	25.2	-	-

^aNominal ratios are indicated between parentheses.

^bCe³⁺ percentage with regard to the total surface cerium ($100 \cdot \text{Ce}^{3+} / (\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$), estimated with the procedure described in Chapter 2, section 2.4.4.

Valuable information provides the analysis of the Ce/Zr ratio for the mixed oxides studied. Taking into account that the nominal ratio for the $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ composition is 4, if the mixed oxides presented a very homogeneous atomic distribution, this would also be the surface ratio. Even though the samples $\text{Ce}(3+)_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2\text{-500}$ and $\text{Ce}(4+)_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2\text{-500}$ were prepared by an identical method, only changing the cerium precursor, the Ce/Zr ratio is very different from each other. The mixed oxide prepared from the Ce(3+) precursor presents a Ce/Zr value of 5.9, reflecting cerium enrichment at the particles surface and a zirconium rich core. This degree of cerium enrichment on surface seems to be reproducible, since a $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.24}\text{O}_2$ mixed oxide prepared with the same Ce(3+) precursor by Atribak et al. [20] and following the same procedure used in the current study with the only difference in the calcinations time (3 h instead of 1 h), showed a Ce/Zr surface ratio of 5.0. On the other hand, the samples $\text{Ce}(4+)_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2\text{-500}$ as well as

Ce(4+)_{0.5}Zr_{0.5}O₂-500 and Ce(4+)_{0.2}Zr_{0.8}O₂-500 did not provide evidences of cerium enrichment on the surface, with Ce/Zr surface ratios of 2.7 (4.0), 0.6 (1.0) and 0.23 (0.25), respectively, (nominal ratios in parentheses).

There are no evidences of ceria or zirconia segregation by increasing the calcination temperature for mixed oxides prepared with the Ce(4+) precursor, and the Ce/Zr surface ratios remain similar (see Table 3.3). Some authors have observed migration of zirconium from the bulk to the surface and have attributed this behaviour to reorganisation of domains/phases with different atomic compositions [42]. The stability of the surface composition of the samples synthesised in this study with the Ce(4+) precursor is an indirect evidence of a structural consolidation and phase stability, as suggested by XRD. Besides, it should be noted that the Ce/Zr ratios are lower than the nominal values due to the difference in sampling depth because of differences in inelastic mean free path between Ce 3d and Zr 3d photoelectrons [45]. Therefore, zirconium is analysed in a higher sample thickness than cerium, being the binding energy (BE) of the Zr 3d electronic transition of 182 eV ($E_c \approx 1070$ eV) much lower than the binding energy of the Ce 3d electronic transition ($BE \approx 895$ eV, $E_c \approx 360$ eV).

On the contrary, it is difficult to deduce a trend for the Ce(3+) samples, due to phase segregation (noted by XRD) or relevant Zr migration to the particles surface, as reported Atribak et al. [28] for Ce_{0.76}Zr_{0.24}O₂ and Ce_{0.16}Zr_{0.84}O₂ compositions prepared with the Ce(3+) precursor and calcined at 500°C and 800°C for 3h. All these facts make complex the analysis of the Ce/Zr surface ratio for the Ce(3+) precursor when increasing the calcination temperature and/or decrease the cerium content of the resultant mixed oxides.

The different distribution of cerium and zirconium on the surface of the $\text{Ce}(n+)_{x}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2}\text{-T}^{\text{e}}$ oxides prepared in this study, as deduced by XPS, can be explained by careful analysis of the solution chemistry of the zirconium and cerium species involved in the different steps of the preparation procedure. For the mixed oxide $\text{Ce}(3+)_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2}$, it is important to take into account that the solubility constant (K_{sp}) of $\text{Zr}(\text{OH})_{4}$ is several orders of magnitude lower than that of $\text{Ce}(\text{OH})_{3}$ ($2 \cdot 10^{-48}$ and $1.5 \cdot 10^{-20}$, respectively) [46], thus inducing a faster precipitation of zirconium hydroxide during the co-precipitation step of $\text{Ce}(3+)$ and $\text{Zr}(4+)$ in alkali media. Thus, the nuclei of the particles will be rich in zirconium and the outer part will have a prominent cerium enrichment due to zirconium depletion in the aqueous phase at the final stages of the precipitation process. This leads to a core/shell structure, different from a solid solution structure, with a heterogeneous distribution of cations, well-proved by XPS surface data.

Opposite situation can be inferred from the characterisation study performed with $\text{Ce}(4+)_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2}$. K_{sp} for $\text{Ce}(\text{OH})_{4}$ is $4 \cdot 10^{-51}$ [46], which is much closer to that of $\text{Zr}(\text{OH})_{4}$ ($2 \cdot 10^{-48}$). This leads to a more homogeneous co-precipitation with solid solution formation and good oxygen mobility, as seen in section 3.3.3, due to an effective insertion of the foreign cation in the ceria lattice.

To further analyse the surface of the oxides, the $\text{O}/(\text{Ce}+\text{Zr})$ atomic ratio as well as the oxidation states of cerium (estimated as $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ (%)) were jointly analysed. For this purpose, in Figures 3.10.a and 3.10.b the $\text{O}/(\text{Ce} + \text{Zr})$ and the $\text{C}/(\text{Ce} + \text{Zr})$ atomic ratios are depicted versus the nominal cerium content for the samples calcined at 500°C .

Figure 3.10.a shows good correlations both for $\text{Ce}(4+)_{x}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2}\text{-500}$ and $\text{Ce}(3+)_{x}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2}\text{-500}$ samples, that is, samples contain higher oxygen content per atom of metal (cerium + zirconium) on surface as the cerium content increases since the values are

higher than 2. This indicates an excess of surface oxygen with regards to stoichiometric amount expected according to the cerium and zirconium concentrations. The excess of oxygen is attributed to the presence of different species such as carbonates and, probably, hydroxyls among others. This is further supported by the detection of surface carbon by XPS. It is important to take into account that the spectrum for the C 1s ionisation was numerically fitted with two Gaussian features. One of them at around 284.6 eV, caused by carbon contamination (C-C bond) and a shoulder at around 286.6 eV, ascribed to species with C-O bond.

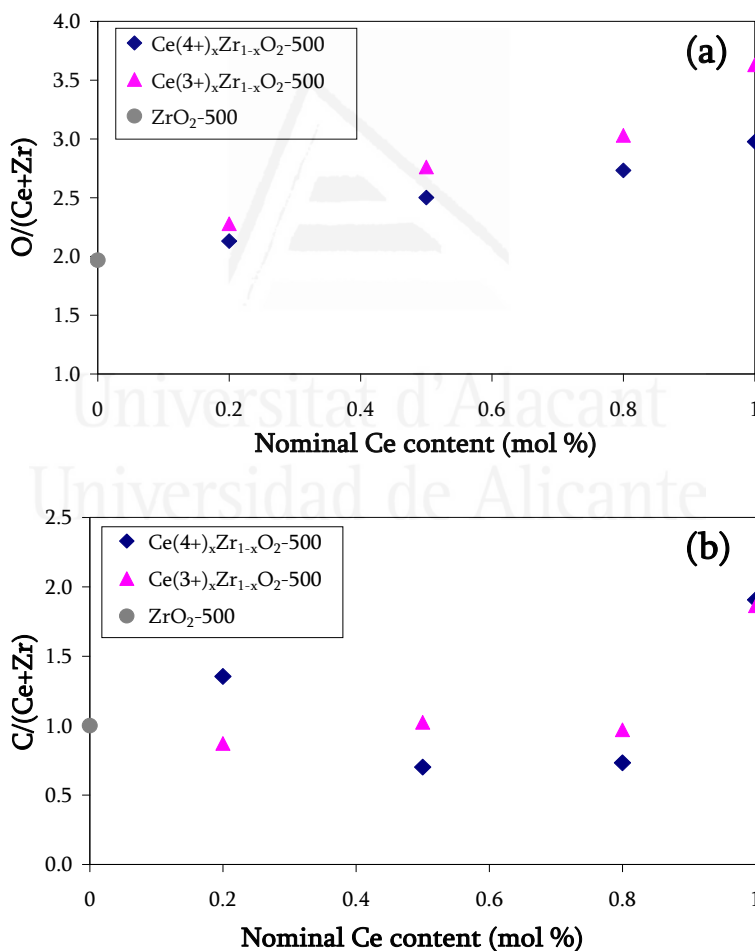


Figure 3.10. Surface atomic ratios obtained from XPS as a function of nominal cerium content: (a) $O/(Ce + Zr)$ and (b) $C/(Ce + Zr)$, for the oxides calcined at 500°C.

However, the same correlation was not noted using the carbon surface content (Figure 3.10.b), even though pure cerias have a higher C/(Ce + Zr) ratio than zirconium containing oxides. Therefore, the O/(Ce + Zr) correlation with the cerium content cannot be explained solely on the basis of surface contamination by carbon, otherwise the same trend would have obtained with the parameter C/(Ce + Zr).

Regarding the Ce³⁺ surface percentages, it is known that Ce³⁺ sites, that are accompanied by oxygen vacancies, are formed on CeO₂-based materials, but their concentration exceeded 30% only under strongly reducing conditions, which is not the case of this study. According to the trends represented in Figure 3.10, a high proportion of the estimated Ce³⁺ is expected to be involved as cerium carbonate. In order to provide insight into this, the fraction of carbon (%) involved in CO₃²⁻ was estimated from the second contribution of C 1s spectrum, and the proportion of Ce³⁺ species was estimated according to a stoichiometry of Ce₂(CO₃)₃·xH₂O. This amount was subtracted from the Ce³⁺ percentage for some representative CeO₂-based samples, and the results obtained could be seen as the percentage of Ce³⁺ on the surface sample not involved in carbonation and probably ascribed to the presence of oxygen vacancies. This type of calculations yield the low values and a logical trend concerning zirconium content (c.a. 10% of Ce³⁺ for Ce(4₊)_{0.5}Zr_{0.5}O₂-500; 4.6% for Ce(4₊)_{0.8}Zr_{0.2}O₂-500 and negligible for pure ceria). These estimations have to be considered as an attempt to account for the high O/(Ce + Zr) ratio measurements as well as the high values of surface Ce³⁺ (%).

Concerning the samples calcined at 1000°C, Ce(3₊)_xZr_{1-x}O₂-1000 presents higher surface concentration of Ce³⁺ (%) than Ce(4₊)_xZr_{1-x}O₂-1000. This trend is not easy to analyse, because many factors are involved. The higher differences are exhibited by the samples Ce(3₊)_{0.8}Zr_{0.2}O₂-1000 and Ce(4₊)_{0.8}Zr_{0.2}O₂-1000, with 38.2 and 24.4% of Ce³⁺ surface, respectively. This trend cannot be mostly ascribed to surface carbonate

contamination since the Ce³⁺ content is higher for the sample with the lower carbon content (23.0% versus 52% in C). Interestingly, the sample with higher Ce³⁺ (%) and lower C content, also presents a higher O content (at. %) (58.4% versus 34.0%). The whole information here presents a scenario difficult to ascertain. One hypothesis could be the possible existence of other kind of surface contamination such as hydroxide groups (stabilising Ce³⁺ centres and contributing to a higher O content (%)) and/or even oxygenated surface species (such as peroxide, as an example).

It is important to summarise that the representative surface features of the CeO₂-based samples obtained (when comparing a same calcination temperature) are a function of:

- (i) The cerium precursor used in the preparation process.
- (ii) The cerium content.

3.3.3. H₂-TPR characterisation.

The reduction of the samples was investigated by temperature programmed reduction experiments with H₂ (H₂-TPR) and the H₂ consumption profiles obtained for the Ce(4+)_xZr_{1-x}O₂-500 and Ce(3+)_xZr_{1-x}O₂-500 oxides are plotted in Figures 3.11.a and 3.11.b respectively.

As each sample was pretreated *in situ* under O₂ at 500°C to eliminate most of the surface contamination, it is reasonable to deduce that the patterns represented correspond to the reduction of Ce⁴⁺ to Ce³⁺ cations, because Zr⁴⁺ is a nonreducible cation. The TPR profiles of the two Ce(n+)_xO₂-500 samples (Figures 3.11.a and 3.11.b) show two peaks usually reported for this pure oxide. The low temperature peak, located between 450°C and 650°C, is attributed to surface reduction of the solid, and the high

temperature peak between 720°C and 950°C is due to bulk reduction. This double peak profile appears because oxygen mobility is relatively slow in pure ceria bulk [47].

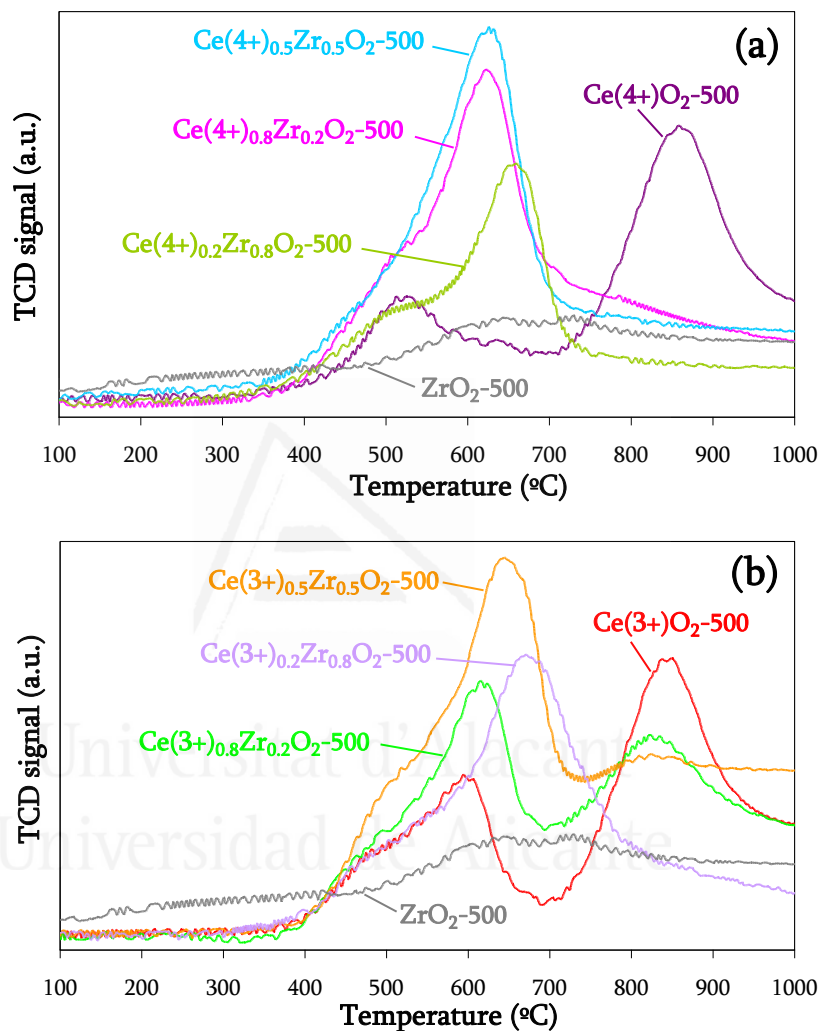


Figure 3.11. H₂-TPR profiles of the Ce(n₊)Zr_{1-x}O₂-500 oxides prepared using (a) the Ce(4⁺) precursor and (b) the Ce(3⁺) precursor.

In agreement with the literature, the area of the surface reduction peak is more pronounced for the pure ceria sample Ce(3⁺)O₂-500, with BET surface area of 57 m²/g, than for the sample Ce(4⁺)O₂-500, with much lower BET area (5 m²/g).

Whatever the amount of zirconium loaded on ceria, using the Ce(4+) precursor, the H₂-TPR patterns are seen dramatically changed compared with bare ceria (Figure 3.11.a). High reduction peak was not found for the Ce(4+)_xZr_{1-x}O₂-500 mixed oxides prepared, according to the idea that the bulk oxygen mobility has been greatly enhanced, and therefore, surface and bulk reductions occur concurrently. The slightly higher area of the peak of Ce(4+)_{0.5}Zr_{0.5}O₂-500 with regard to that of Ce(4+)_{0.8}Zr_{0.2}O₂-500, (the former containing a lower cerium content), could be attributed to a higher value of BET surface area and/or, more probably, to an optimal composition (which would be close to 50/50 atomic ratio) in terms of OSC properties, as claimed by some authors [48-51]. On the contrary, the lower peak area for the Ce(4+)_{0.2}Zr_{0.8}O₂-500 sample could be explained by the existence of a distinct crystalline phase (tetragonal phase) for this composition characterised (in general) by worse oxygen mobility properties than cubic phases [1] and by a lower cerium content as well.

Significant changes in reducibility occur when the Ce(3+) precursor is used for preparing the Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂-500 and Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂-500 mixed oxides. The high temperature peak decreases remarkably in intensity when the zirconium content is increased, and the bi-modal profiles suggest that the bulk oxygen can move less efficiently to the surface and subsurface of the particles during the reduction process.

As a summary, bulk oxygen mobility has been greatly enhanced by achieving a more effective zirconium insertion leading to high homogeneity and probably high amount of defects in the solids when using the Ce(4+) precursor.

Differences between the samples are also observed when the reducibility corresponding to the samples calcined at 1000°C is analysed. Figure 3.12 compiles the H₂

consumption profiles of the $\text{Ce}(n+)_{x}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ with $x = 0.8$ and 0.5 calcined at this temperature.

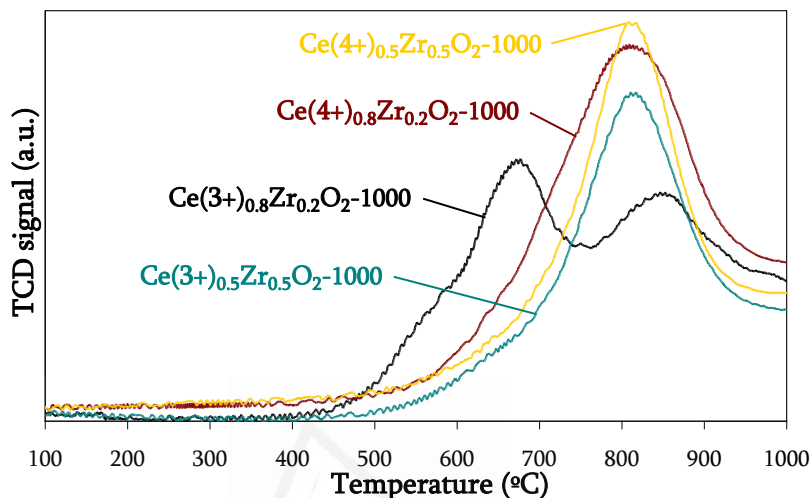


Figure 3.12. H_2 -TPR profiles of the $\text{Ce}(n+)_{x}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -1000 oxides with $x = 0.8$ and 0.5 , prepared with both cerium precursors.

Most mixed oxides calcined at 1000°C exhibit the loss in surface reducibility corresponding to relevant sintering and low surface area of these samples ($2\text{--}3\text{ m}^2/\text{g}$). The exception is the $\text{Ce}(3+)_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ -1000 mixed oxide, which preserves its typical bi-modal profile. This can be tentatively explained by the maintenance of the core-shell structure (shown by 500°C calcination) after 1 h calcination at 1000°C as well, with cerium enrichment on the periphery of the particles (confirmed by XPS: 5.0 versus 4.0 of Ce/Zr surface ratio, see Table 3.3). This leads also to a higher BET surface area ($7\text{ m}^2/\text{g}$) in comparison with the rest of samples calcined at 1000°C , and superior surface oxygen mobility.

3.4. Conclusions.

In this study the effect of using two different cerium precursors ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆ and Ce(NO₃)₃·6H₂O) on the structure, surface features and reducibility has been evaluated on Ce_xZr_{1-x}O₂ oxides with x = 1, 0.8, 0.5 and 0.2, along with pure ZrO₂, synthesised by the co-precipitation method, and the effect of calcination temperature (500°C and 1000°C) has been jointly analysed. The results of the complete physico-chemical characterisation of these oxides have led to the following conclusions:

- An effective and stable zirconium incorporation into the ceria cubic lattice is achieved in Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides with zirconium amounts up to 50 mol %, synthesised through the simple method of co-precipitation using the tetravalent cerium precursor (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. In contrast, the Ce(NO₃)₃·6H₂O precursor leads to poor insertion of zirconium into the mixed oxides framework and to phase segregation.

- For the two compositions calcined at 1000°C (Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ and Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂) phase segregation was obtained when the samples were prepared with the Ce(NO₃)₃·6H₂O precursor, while single phases were prepared with (NH₄)₂Ce(NO₃)₆.

- Textural properties and surface chemical compositions are greatly affected by the cerium precursor used.

- Bulk oxygen mobility in the mixed oxides prepared by (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ has been greatly enhanced as a consequence of higher atomic homogeneity, and probably, higher amount of defects in these solids. Conversely, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂-1000 prepared by Ce(NO₃)₃·6H₂O seems to preserve the core-shell structure of the counterpart sample

calcined at 500°C, and consequently, it presents somewhat low temperature surface reduction.

3.5. References.

- [1] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Catalytic Science Series, Vol. 2, Imperial College Press (2002).
- [2] R. Di Monte, J. Kaspar, *Catal. Today* 100 (2005) 27-35.
- [3] J. Kaspar, P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, N. Hickey, V. Sergo, *Inorg. Chim. Acta* 349 (2003) 217-226.
- [4] E. Díaz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, S. Ordóñez, J.I. Gutiérrez-Ortiz, *J. Chromatogr. A* 1116 (2006) 230-239.
- [5] S. Eriksson, S. Rojas, M. Boutonnet, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 326 (2007) 8-16.
- [6] I. Atribak, F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, A. García-García, *Catal. Today* 176 (2011) 404-408.
- [7] M. Adamowska, S. Muller, P. Da Costa, A. Krzton, P. Burg, *Appl. Catal. B* 74 (2007) 278-289.
- [8] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. De Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today* 50 (1999) 353-367.
- [9] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patteron, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 47 (2006) 35-47.
- [10] J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, A. Gil-Rodríguez, J.R. González-Velasco, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *Catal. Today* 116 (2006) 391-399.
- [11] R. Di Monte, J. Kaspar, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 633-648.

- [12] H. Vidal, J. Kaspar, M. Pijolat, G. Colon, S. Bernal, A. Cordón, V. Perrichon, F. Fally, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 75-85.
- [13] P. Fornasiero, R. Di Monte, J. Kaspar, T. Montini, M. Graziani, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 1355-1360.
- [14] C.S. Wright, R.I. Walton, D. Thompsett, J. Fisher, S.E. Ashbrook, *Adv. Mater.* 19 (2007) 4500-4504.
- [15] M. Thammachart, V. Meeyoo, T. Risksomboon, S. Osuwan, *Catal. Today* 68 (2001) 53-61.
- [16] L. Changlin, G. Xin, W. Yanqin, W. Yaojun, W. Yangang, L. Xiaohui, L. Guanzhong, *J. Rare Earths* 27 (2009) 211-215.
- [17] M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, C. Belver, A.B. Hungría, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Catal.* 194 (2000) 385-392.
- [18] M. Crocker, U.M. Graham, R. Gonzalez, G. Jacobs, E. Morris, A.M. Rubel, R. Andrews, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3454-3464.
- [19] W.J. Stark, L. Mädler, M. Maciejewski, S.E. Pratsinis, A. Baiker, *Chem. Commun.* 3 (2003) 588-589.
- [20] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, B. Azambre, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13770-13779.
- [21] B. Zhao, G. Li, C. Ge, Q. Wang, R. Zhou, *Appl. Catal. B* 96 (2010) 338-349.
- [22] H.T. Zhang, G. Wu, X.H. Chen, *Mater. Chem. Phys.* 101 (2007) 415-422.
- [23] M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Gange, B. Delmon, *Chem. Mater.* 15 (2003) 395-403.
- [24] Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Mu, P. Yu, X. Ni, S. Wang, L. Zheng, *Appl. Catal. B* 76 (2007) 335-347.
- [25] S. Letichevsky, C.A. Tellez, R.R. de Avillez, M.I.P. da Silva, M.A. Fraga, L.G. Appel, *Appl. Catal. B* 58 (2005) 203-210.

- [26] C.E. Hori, H. Permana, K.Y. Simon Ng, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller, D. Belton, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 105-117.
- [27] S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez, *Catal. Today* 50 (1999) 261-270.
- [28] I. Atribak, N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7706-7712.
- [29] T. Yamaguchi, *Catal. Today* 20 (1994) 199-217.
- [30] G. Stefanic, S. Music, S. Popovic, A. Sekulic, *J. Mol. Struct.* 408-409 (1997) 391-394.
- [31] P.D.L. Mercera, J.G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross, *Appl. Catal.* 57 (1990) 127-148.
- [32] X. Guo, D. Mao, G. Lu, S. Wang, G. Wu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 345 (2011) 60-68.
- [33] E. Djurado, P. Bouvier, G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.* 149 (2000) 399-407.
- [34] R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 218-224.
- [35] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1745-1750.
- [36] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2865-2868.
- [37] M. Yashima, K. Ohtake, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 7603-7605.
- [38] F. Zhang, C.-H. Chen, J.C. Hanson, R.D. Robinson, I.P. Herman, S.-W. Chan, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1028-1036.
- [39] A. Trovarelli, M. Boaro, E. Rocchini, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Alloys Compd.* 323-324 (2001) 584-591.
- [40] A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Ed. John Wiley and Sons (1995).
- [41] D.J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1415-1421.

- [42] J. Fan, D. Weng, X. Wu, X. Wu, R. Ran, J. Catal. 258 (2008) 177-186.
- [43] H. Zhu, D. Yang, Z. Xi, L. Zhu, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 1334-1338.
- [44] B.K. Kim, J.W. Hahn, K.R. Han, J. Mater. Sci. Lett. 16 (1997) 669-671.
- [45] H.-W. Jen, G.W. Graham, W. Chun, R.W. McCabe, J.-P. Cuif, S.E. Deutch, O. Touret, Catal. Today 50 (1999) 309-328.
- [46] Y. Guo, G. Lu, Z. Zhang, S. Zhang, Y. Qi, Y. Liu, Catal. Today 126 (2007) 296-302.
- [47] P. Fornasiero, J. Kaspar, M. Graziani, Appl. Catal. B 22 (1999) L11-L14.
- [48] P. Fornasiero, R. di Monte, R. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, J. Catal. 151 (1995) 168-177.
- [49] P. Fornasiero, G. Balducci, R. di Monte, J. Kaspar, V. Segó, G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani, J. Catal. 164 (1996) 173-183.
- [50] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M. Saiful Islam, J.D. Gale, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 1750-1753.
- [51] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J.T. Kiss, J. Catal. 169 (1997) 490-502.

Capítulo 4

Catalizadores $Ce_xZr_{1-x}O_2$ para la combustión de carbonilla en $NO_x/O_2/N_2$ y en O_2/N_2 . Importancia de la sal precursora de cerio.

Resumen.

En este capítulo se estudia la actividad catalítica de óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ de diferente composición junto con los óxidos puros CeO_2 y ZrO_2 , los cuales han sido preparados a partir de dos sales precursoras de cerio distintas ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$), en la combustión de carbonilla tanto en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ como en atmósfera de O_2/N_2 . Además, se estudia la influencia del tipo de contacto entre el catalizador y la carbonilla (contacto débil frente a contacto íntimo) en el mecanismo de combustión de carbonilla de estos materiales basados en ceria, obteniendo información sobre la coexistencia de los mecanismos basados en la producción de NO_2 y de oxígeno activo. La elección de la sal precursora $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ en la síntesis de los óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ conduce a mejores resultados en la combustión catalizada de carbonilla puesto que se consigue una co-precipitación más homogénea de los hidróxidos de cerio y zirconio. Se demuestra además que el área superficial BET del catalizador no es el parámetro que determina la capacidad catalítica en esta reacción, siendo una óptima inserción del catión zirconio junto con composiciones ricas en cerio los parámetros clave.

4.1. Introducción.

El empleo de filtros de partículas diésel (DPF) en el escape de este tipo de motores permite reducir las emisiones de carbonilla a los límites establecidos por las diferentes legislaciones dedicadas al control de las emisiones de vehículos diésel [1, 2].

Como ya se ha comentado en el capítulo de introducción, el principal problema que plantea esta tecnología de post-combustión es la eliminación de las partículas retenidas para regenerar el filtro, al ser la temperatura de combustión de este sólido carbonoso generalmente más alta que la temperatura de los gases de escape de un vehículo diésel [2]. Una de las soluciones propuestas a este problema es la incorporación de un catalizador adecuado en el propio filtro [1, 3].

Los óxidos basados en cerio y, más concretamente, los óxidos mixtos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ son materiales muy apropiados para su uso como catalizadores de combustión de carbonilla, ya que cumplen los requisitos que se les exige a este tipo de catalizadores: actividad catalítica aceptable en el intervalo de temperaturas del escape del motor diésel (normalmente por debajo de 500°C), buena resistencia al choque térmico, estabilidad en presencia de vapor de agua y estabilidad térmica frente a la sinterización mejorada con respecto a la ceria pura [4-19].

La actuación como catalizadores de combustión de carbonilla de los óxidos mixtos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ puede verse fuertemente influenciada por numerosos parámetros. Por ejemplo, cuando existe un contacto pobre entre el catalizador y la carbonilla, la interfase catalizador-carbonilla adquiere un papel principal [11, 20-23]. En este caso concreto, el diseño de un catalizador apropiado requerirá un profundo conocimiento de las relaciones existentes entre la composición Ce-Zr, la homogeneidad atómica, las características

texturales (superficie activa expuesta), las características estructurales (fase/s cristalinas presentes) y la actividad catalítica en la combustión de carbonilla [21, 24].

Muchos de los estudios previos realizados por el grupo de investigación MCMA sobre combustión catalizada de carbonilla se han llevado a cabo en atmósferas con NO_x/O₂/N₂, ya que el NO₂ es determinante para iniciar y para continuar la oxidación de carbonilla en el método de contacto débil con el catalizador, tanto empleando catalizadores basados en ceria como otros catalizadores basados en diferentes sólidos inorgánicos. Debido a esto, en los últimos años se han desarrollado numerosos estudios con el objetivo de obtener un catalizador muy activo para la producción de NO₂ [25-27]. Sin embargo, recientemente se ha demostrado que, para una serie de catalizadores muy activos basados en óxidos mixtos CeO₂-ZrO₂, la capacidad de acelerar la combustión de carbonilla que presentan estos materiales no coincide exactamente con la capacidad de producir NO₂ [28]. Así, en este estudio se demostró que, además de la combustión de carbonilla asistida por NO₂, también puede ocurrir la combustión a través del oxígeno activo del catalizador bajo determinadas circunstancias, incluso existiendo un contacto débil entre el catalizador y la carbonilla. La temperatura de combustión, la reactividad intrínseca de la propia carbonilla y las características del catalizador parecen ser variables determinantes para que el mecanismo basado en el oxígeno activo prevalezca sobre el mecanismo asistido por NO₂ [28, 29].

Teniendo en cuenta las conclusiones anteriores y considerando que los motores de nueva generación diésel producen cada vez menor cantidad de NO_x, es necesario esclarecer qué tipo de propiedades de los materiales basados en ceria (ya sean propiedades superficiales, texturales y/o propiedades redox) están implicadas en el mecanismo de combustión de carbonilla basado en el oxígeno activo [21, 30-33]. En corrientes gaseosas con muy bajas concentraciones de NO_x, los catalizadores para la

combustión de carbonilla capaces de producir y transferir eficazmente oxígeno activo a la superficie de la carbonilla serían muy prometedores, lo que constituiría una investigación de gran impacto.

El objetivo del presente capítulo reside, por tanto, en estudiar la actuación catalítica en la combustión de carbonilla del óxido de cerio así como de óxidos mixtos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, y analizar qué propiedades están implicadas en la actuación de estos materiales como productores eficaces de oxígeno activo. Así, para este fin se analiza un amplio número de óxidos con características texturales y estructurales muy diversas: en concreto se analizan dos familias de muestras de óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ con diferente composición nominal en cerio ($0 \leq x \leq 1$) y empleando 2 temperaturas de calcinación (500°C y 1000°C), preparando cada familia a partir de una sal precursora de cerio distinta. Estos óxidos fueron exhaustivamente caracterizados en el Capítulo 3 de la presente Memoria [34]. Con el propósito de separar la implicación del mecanismo de combustión de carbonilla asistido por NO_2 del mecanismo basado en el oxígeno activo, se realizan ensayos catalíticos bajo diferentes condiciones experimentales: ensayos catalíticos tanto en presencia de $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ como de O_2/N_2 , utilizando mezclas catalizador-carbonilla en modo de contacto débil así como ensayos catalíticos utilizando mezclas catalizador-carbonilla en modo de contacto íntimo en presencia de O_2/N_2 . El análisis conjunto de estos resultados conducirá a una mayor comprensión del mecanismo de combustión de carbonilla catalizada por estos materiales.

4.2. Experimental

4.2.1. Preparación de los catalizadores.

En este capítulo se han empleado las dos familias de óxidos Ce(4+)_xZr_{1-x}O₂-Tⁿ y Ce(3+)_xZr_{1-x}O₂-Tⁿ ($0 \leq x \leq 1$) que fueron previamente presentadas en el Capítulo 3. Cada familia se ha preparado a partir de una sal precursora de cerio distinta: la sal (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (precursor de Ce(4+)) y la sal Ce(NO₃)₃·6H₂O (precursor de Ce(3+)), respectivamente, empleando además dos temperaturas de calcinación, 500°C y 1000°C. El método de preparación por co-precipitación de estos óxidos fue detallado en el Capítulo 2, apartado 2.2.

4.2.2. Técnicas de caracterización y ensayos de actividad.

Los catalizadores utilizados en este capítulo han sido caracterizados mediante adsorción de N₂ a -196°C, difracción de Rayos X, espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X y reducción con H₂ a temperatura programada. El amplio y detallado estudio de caracterización de estos materiales fue presentado en el Capítulo 3 de esta Memoria, razón por la que en este Capítulo 4 sólo se presenta una tabla con los datos más relevantes de este estudio de caracterización a modo de resumen.

Para estudiar la actividad de estos catalizadores en la combustión de carbonilla se han realizado diferentes ensayos de reacción a temperatura programada utilizando el dispositivo experimental consistente en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo descrito en el Capítulo 2, apartado 2.5.1.

Estos ensayos de combustión se han llevado a cabo empleando dos mezclas gaseosas: una de ellas compuesta por 500 ppm NO_x/5% O₂/N₂ y la otra por 5% O₂/N₂ (sin NO_x). El contacto establecido entre el catalizador y la carbonilla en estos ensayos ha sido el modo de contacto débil. Además, con determinados catalizadores se han realizado ensayos de combustión de carbonilla empleando la mezcla catalizador-carbonilla en modo de contacto íntimo y la atmósfera de 5% O₂/N₂. A lo largo del capítulo se especificará claramente el uso del contacto íntimo en tales ensayos catalíticos. Tanto en las dos atmósferas indicadas anteriormente como en la mezcla gaseosa compuesta por 500 ppm NO₂/5% O₂/N₂ se han realizado ensayos complementarios no catalíticos de combustión de carbonilla (sin catalizador).

De forma análoga a los ensayos de combustión de carbonilla se han realizado ensayos catalíticos de oxidación de NO a NO₂ (ensayos catalíticos denominados blancos), mediante los cuales se ha analizado la capacidad de producción de NO₂, con la diferencia de que estos ensayos se realizan únicamente con el catalizador (sin carbonilla) y empleando la mezcla gaseosa compuesta por 500 ppm de NO_x/5% O₂/N₂.

4.3. Resultados y discusión.

4.3.1. Resumen de la caracterización físico-química de los catalizadores.

En el Capítulo 3 de esta Memoria se presentó un exhaustivo estudio de caracterización de los catalizadores Ce_(n+)_xZr_{1-x}O₂-T^a preparados, cuya actividad catalítica en la combustión de carbonilla y en la oxidación de NO a NO₂ será presentada y discutida en este capítulo. A modo de resumen, se recogen en la Tabla 4.1 los datos más relevantes de la caracterización textural, estructural y superficial de estos catalizadores.

Tabla 4.1. Resultados más relevantes de la caracterización de los catalizadores Ce_(n+)Zr_{1-x}O₂-T^a.

Muestra	BET (m ² /g)	Tamaño medio de cristal ^a (nm)	Posición pico F _{2g} (cm ⁻¹) ^b	Ce/Zr ^c
Ce(4+)O ₂ -500	5	16	462,8	-
Ce(3+)O ₂ -500	57	12	463,9	-
Ce(4+) _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ -500	57	7	473,5	2,7 (4,0)
Ce(3+) _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ -500	68	8	465,8	5,9 (4,0)
Ce(4+) _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ -1000	2	41	475,5	2,3 (4,0)
Ce(3+) _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ -1000	7	42	469,7	5,0 (4,0)
Ce(4+) _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ -500	69	5	473,5	0,6 (1,0)
Ce(3+) _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ -500	24	-	465,8	0,9 (1,0)
Ce(4+) _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ -1000	3	16	477,4	0,5 (1,0)
Ce(3+) _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ -1000	3	-	471,6	0,6 (1,0)
Ce(4+) _{0,2} Zr _{0,8} O ₂ -500	46	5	-	0,23 (0,25)
Ce(3+) _{0,2} Zr _{0,8} O ₂ -500	20	17	-	0,15 (0,25)
ZrO ₂ -500	41	19	-	-

^aDeterminados a partir de los DRX mediante la ecuación de Scherrer cuando el tamaño de cristal es menor a 20 nm y mediante el método de Williamson-Hall cuando es mayor a 20 nm, como se detalló en el Capítulo 2, apartado 2.4.2.

^bEl pico F_{2g} es el pico principal identificado en los espectros Raman (ver Figura 3.8) para óxidos de cerio (puros y dopados) con estructura cúbica.

^cRelación determinada a partir de XPS. Relación atómica Ce/Zr nominal entre paréntesis.

Como resumen del estudio de caracterización de estas muestras cabe mencionar que, mientras los óxidos calcinados a 500°C presentan áreas superficiales BET entre 5-69 m²/g, los óxidos calcinados a 1000°C presentan áreas superficiales BET mucho más bajas en un intervalo muy estrecho (entre 2-7 m²/g), debido al efecto de sinterización que sufren los catalizadores al haber sido sometidos a un tratamiento térmico a tan alta temperatura.

Por otro lado, los óxidos mixtos preparados con el precursor (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (óxidos Ce(4+)_xZr_{1-x}O₂-T^a) presentan una mejor inserción del catión zirconio en la red de la ceria que los óxidos mixtos preparados con el precursor Ce(NO₃)₃·6H₂O (óxidos Ce(3+)_xZr_{1-x}O₂-T^a), aspecto que queda corroborado por una posición del pico F_{2g} a

mayores desplazamientos Raman al emplear el precursor de Ce(4+) en la síntesis de estos óxidos mixtos. Estos resultados evidencian que el precursor de cerio empleado en el método de co-precipitación afecta de manera relevante a la composición química superficial y las características texturales y estructurales de óxidos $Ce_xZr_{1-x}O_2$. Así, tal y como se demostró en el capítulo anterior, con el precursor de Ce(4+) se consigue una mayor homogeneidad atómica (en términos de distribución atómica superficial Ce/Zr), una mayor estabilidad estructural al someter el óxido mixto a altas temperaturas y una mejor movilidad de oxígeno en la red.

4.3.2. Ensayos catalíticos de oxidación de NO a NO₂.

La Figura 4.1 recoge los perfiles de formación de NO₂, obtenidos en los ensayos blancos (en ausencia de carbonilla) de los óxidos calcinados a 500°C, en función de la temperatura.

La reacción de oxidación de NO a NO₂ mediante O₂, la cual presenta la siguiente estequiometría:



se encuentra favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas pero cinéticamente restringida, representándose con línea punteada en la Figura 4.1 el equilibrio termodinámico de esta reacción (1) en las mismas condiciones en las que se han realizado estos ensayos blancos (500 ppm NO_x/5% O₂/N₂). Así, tanto la acción de un catalizador como el aumento de la temperatura aceleran la oxidación de NO.

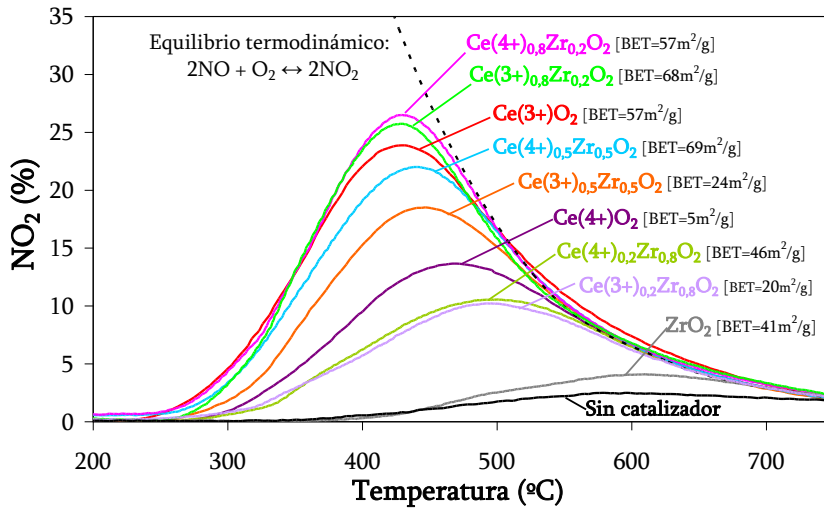


Figura 4.1. Perfiles de formación de NO_2 en ensayos blancos sin carbonilla correspondientes a los catalizadores calcinados a $500^\circ C$ (en 500 ppm $NO_x/5\% O_2/N_2$).

El perfil que corresponde al ensayo blanco realizado sin catalizador muestra un nivel de NO_2 muy bajo, alcanzándose un porcentaje máximo de producción de NO_2 del 2% a $600^\circ C$. El óxido puro ZrO_2-500 apenas exhibe actividad hacia la producción de NO_2 bajo estas condiciones experimentales, presentando un perfil muy parecido al mostrando en el ensayo blanco sin catalizador. Sin embargo, todos los catalizadores que contienen cerio aceleran la oxidación de NO a NO_2 , lo que está de acuerdo con la literatura [25, 27], mostrando un perfil característico que presenta un máximo de producción de NO_2 definido. A temperaturas inferiores a este máximo, la producción de NO_2 está controlada cinéticamente y el catalizador tiene un efecto importante en los niveles de NO_2 alcanzados. Por el contrario, a temperaturas superiores al máximo, la formación de NO_2 queda limitada por el equilibrio termodinámico. Así, la temperatura a la que se obtiene la máxima producción de NO_2 , que es el umbral entre el control cinético y termodinámico de la formación de NO_2 , se define como $T_{max}NO_2$ ($^\circ C$).

En la Figura 4.1 se observa que para el óxido puro CeO_2 , cuanto mayor es el área superficial BET, mayor es la capacidad de oxidación de NO a NO_2 . No obstante, cuando se compara la capacidad de oxidación de NO de óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ de diferente composición, el contenido en cerio parece ser uno de los parámetros más importantes para argumentar la tendencia observada en la Figura 4.1 [25], viéndose enmascaradas otras propiedades de estos catalizadores, como por ejemplo el área superficial BET, por dicho contenido en cerio. Esto explica que la muestra con mayor área superficial BET ($\text{Ce}(4+)_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ -500, $69 \text{ m}^2/\text{g}$) no presente la mayor capacidad de oxidación de NO, así como que una ceria pura con un área BET bastante baja ($5 \text{ m}^2/\text{g}$) presente una notable actividad.

No obstante, la variable cantidad de cerio no es el único parámetro a la hora de justificar la actividad catalítica observada en la Figura 4.1 puesto que la composición $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ -500 presenta una actividad ligeramente mayor a la ceria pura $\text{Ce}(3+)\text{O}_2$ -500, aun con un 20% molar menos de cerio. La mayor actividad en la oxidación de NO de la composición $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ -500 puede deberse a una mejor movilidad de oxígeno en la red del óxido al dopar la estructura de la ceria con un 20% molar en zirconio, efecto que se estudió mediante ensayos de reducción a temperatura programada con H_2 en el Capítulo 3, apartado 3.3.3.

Finalmente, cuando se comparan los perfiles de producción de NO_2 correspondientes a óxidos mixtos con la misma composición $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ pero preparados a partir de precursores de cerio distintos, se observan capacidades de producción de NO_2 semejantes (para el caso de la composición $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ -500) o ligeramente superiores para los óxidos mixtos que fueron preparados a partir del precursor de $\text{Ce}(4+)$. Con excepción del óxido mixto con mayor contenido en cerio (composición $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ -500),

el empleo del precursor de Ce(4+) en la síntesis de los óxidos mixtos Ce_xZr_{1-x}O₂-500 siempre va acompañado de una mayor área superficial BET.

4.3.3. Ensayos catalíticos de combustión de carbonilla en NO_x/O₂/N₂.

Con el propósito de esclarecer el papel catalítico de la producción de NO₂ en la combustión de carbonilla bajo mezclas gaseosas de NO_x/O₂/N₂ de los óxidos basados en cerio, en la Figura 4.2 se ha representado la temperatura a la cual se ha quemado el 50% de la carbonilla en ensayos de combustión de carbonilla en NO_x/O₂/N₂ a temperatura programada (parámetro T50%), frente a la temperatura requerida por cada catalizador para alcanzar la producción máxima de NO₂ en los ensayos blancos sin carbonilla (Figura 4.1). Con fines comparativos, en esta Figura 4.2 se han incluido dos líneas horizontales que corresponden a los valores T50% de ensayos de combustión no catalíticos de carbonilla realizados bajo dos atmósferas distintas: la línea negra punteada corresponde a la atmósfera compuesta por 500 ppm NO₂/5% O₂/N₂ (T50% = 588°C), y la línea continua roja corresponde a la atmósfera compuesta por 500 ppm NO_x/5% O₂/N₂, (T50% = 603°C).

La Figura 4.2 no evidencia una relación lineal entre la producción de NO₂ y la capacidad catalítica en la combustión de carbonilla, lo que hace sospechar que estos catalizadores aceleran la combustión de carbonilla por un mecanismo adicional al de producir únicamente NO₂. Sin embargo, sí que se aprecia una relación lineal entre ambos parámetros para los catalizadores que producen NO₂ a bajas temperaturas ($T_{\max}\text{NO}_2 < 475^\circ\text{C}$) y, por encima de esta temperatura de producción de NO₂, se observa una tendencia asintótica hacia la T50% de la combustión de carbonilla no catalizada en NO_x/O₂/N₂ (línea roja).

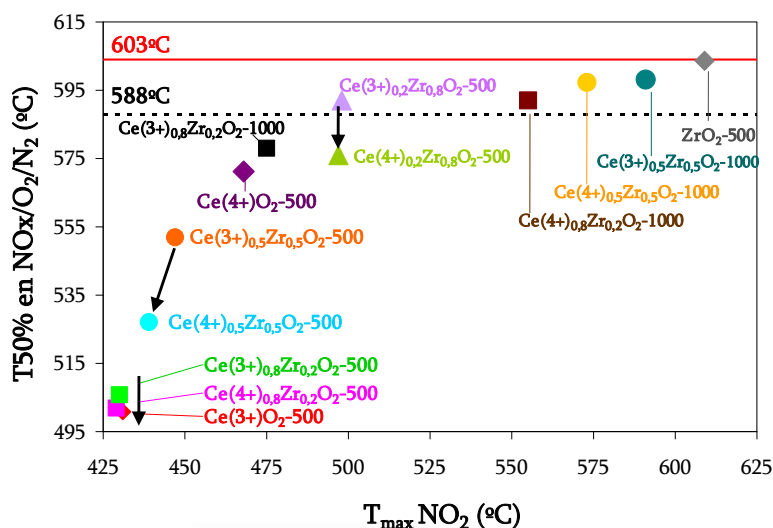


Figura 4.2. Temperaturas $T_{50\%}$ obtenidas en ensayos de combustión de carbonilla en 500 ppm $\text{NO}_x/5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ frente a la temperatura $T_{\max}\text{NO}_2$ obtenida en ensayos blancos. Las dos líneas horizontales corresponden con valores de $T_{50\%}$ de ensayos de combustión no catalíticos de carbonilla en dos atmósferas distintas: la línea negra punteada corresponde a la atmósfera de 500ppm $\text{NO}_2/5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ y la línea roja a la atmósfera de 500ppm $\text{NO}_x/5\% \text{O}_2/\text{N}_2$.

Otro aspecto importante a resaltar es que muchos de los óxidos mixtos probados son capaces de disminuir la $T_{50\%}$ de la combustión de carbonilla en mayor grado que la corriente continua compuesta por 500 ppm $\text{NO}_2/5\% \text{O}_2/\text{N}_2$, obteniéndose valores de $T_{50\%}$ por debajo de la línea negra punteada. Con ningún catalizador se obtuvieron más de 135 ppm de NO_2 en el ensayo blanco sin carbonilla (Figura 4.1, 27% de NO_2 en el máximo del ensayo blanco del catalizador $\text{Ce}(4+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2-500$), mientras que en el ensayo de combustión de carbonilla representado con la línea negra punteada se suministraron continuamente 500 ppm de NO_2 , lo que parece apuntar que cada molécula de NO puede ser oxidada a NO_2 (y reducida de nuevo a NO por la carbonilla) más de una vez durante el ensayo de combustión de carbonilla catalizada por estos óxidos y/o que estos catalizadores aceleran la combustión de carbonilla por un mecanismo adicional al

de producir únicamente NO₂, siendo éste el mecanismo basado en la producción de oxígeno activo [28], como se discutirá a lo largo de este capítulo.

El empleo del precursor de Ce(4+) en la síntesis por co-precipitación de estos óxidos mixtos Ce_xZr_{1-x}O₂ siempre conduce a una mejor actividad catalítica en la combustión de carbonilla con respecto al empleo del precursor de Ce(3+). Con la composición Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500 se observa una pequeña mejora en la T50% al emplear el precursor Ce(4+), pero en las otras dos composiciones calcinadas a 500°C, Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂-500 y Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂-500, la mejora en la T50% al emplear el precursor de Ce(4+) en lugar del precursor de Ce(3+) es mucho mayor. Así, es relevante analizar con más detalle esta última composición ya que, mientras que Ce(3+)_{0,2}Zr_{0,8}O₂-500 y Ce(4+)_{0,2}Zr_{0,8}O₂-500 muestran una producción de NO₂ en el ensayo blanco casi idéntica, la combustión catalizada de carbonilla en NO_x/O₂/N₂ es mucho mejor con el óxido mixto Ce(4+)_{0,2}Zr_{0,8}O₂-500 (T50% de Ce(4+)_{0,2}Zr_{0,8}O₂-500 de 576°C frente a 592°C para Ce(3+)_{0,2}Zr_{0,8}O₂-500, Figura 4.2), e incluso es menor a la T50% de la corriente continua de 500 ppm NO₂/5% O₂/N₂ (línea negra punteada, T50% de 588°C). Esto pone en evidencia la importancia de la correcta elección del precursor de cerio, observándose una mejora en la actividad catalítica respecto a la combustión de carbonilla cuando se emplea el precursor de Ce(4+), que a su vez depende de la composición molar Ce/Zr del óxido mixto, reflejándose estas mejoras por flechas negras en la Figura 4.2.

4.3.4. Ensayos catalíticos de combustión de carbonilla en O₂/N₂. Importancia del tipo de atmósfera.

Con el propósito de analizar el grado de contribución tanto del NO₂ como del oxígeno activo en el mecanismo de combustión de carbonilla, cuando existe un contacto débil en la mezcla catalizador-carbonilla, en la Figura 4.3 se recogen las curvas de

combustión de carbonilla frente a la temperatura obtenidas a través de diferentes experimentos. Por un lado se recogen curvas de combustión de carbonilla no catalíticas bajo dos atmósferas distintas:

- (i) una atmósfera compuesta por 500 ppm NO_x/5% O₂/N₂ (curva negra), y
- (ii) una atmósfera compuesta por 500 ppm NO₂/5% O₂/N₂ (curva azul).

Por otro lado se presentan las curvas de combustión catalíticas de carbonilla de los tres mejores catalizadores (Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500, Ce(3+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500 y Ce(3+)O₂-500), empleando dos atmósferas distintas:

- (iii) una atmósfera compuesta por 500 ppm NO_x/5% O₂/N₂, en cuyas condiciones estos 3 catalizadores presentan curvas de combustión de carbonilla muy parecidas (y anteriormente presentaron también perfiles de oxidación de NO a NO₂ muy similares, Figura 4.1), y
- (iv) una atmósfera sin NO_x, compuesta únicamente por 5% O₂/N₂, distinguiéndose en este caso claras diferencias entre las curvas de combustión de carbonilla de estos tres catalizadores.

Analizando con más detalle los diferentes perfiles que se presentan en la Figura 4.3 se observa que, a bajas temperaturas (por debajo de 425°C), el NO₂ inicia la combustión de carbonilla [28], mostrando la curva de combustión de carbonilla no catalítica bajo NO₂/O₂/N₂ una conversión de carbonilla del 5% a 400°C. La cantidad de NO₂ que producen estos óxidos basados en cerio (menos de 135 ppm de NO₂ en el máximo de los ensayos blancos) es suficiente como para conseguir la misma conversión de carbonilla en los ensayos catalizador-carbonilla bajo atmósfera de NO_x/O₂/N₂ que la obtenida bajo la corriente continua de 500 ppm de NO₂ sin catalizador. A partir de 425°C, el origen de la actividad catalítica de estos óxidos basados en cerio parece deberse a algo más que a la mera producción de NO₂, ya que las curvas de conversión de carbonilla de estos

catalizadores en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ presentan pendientes muchos más pronunciadas que la pendiente de la curva de conversión sin catalizador en $NO_2/O_2/N_2$, apareciendo desplazadas a menores temperaturas.

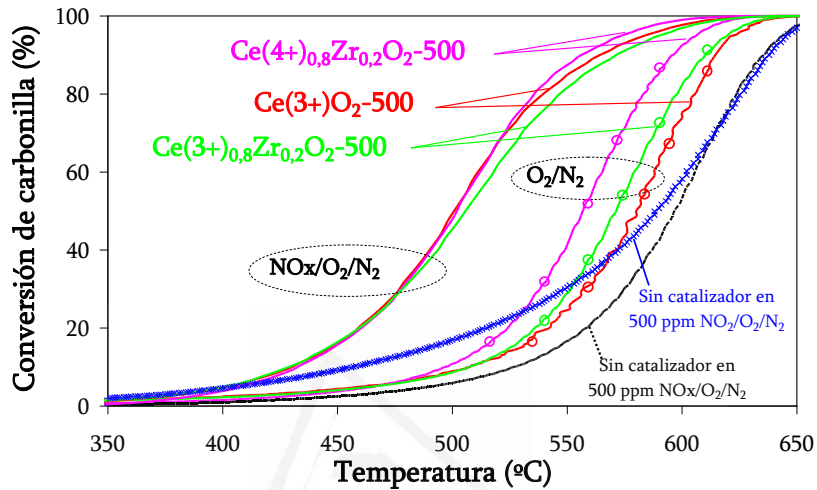


Figura 4.3. Curvas de conversión de carbonilla de los óxidos $Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O_2-500$, $Ce(3+)_{0,8}Zr_{0,2}O_2-500$ y $Ce(3+)O_2-500$ tanto en 500 ppm $NO_x/5\% O_2/N_2$ como en $5\% O_2/N_2$ y curvas de conversión de carbonilla no catalíticas tanto en 500 ppm $NO_x/5\% O_2/N_2$ como en 500 ppm $NO_2/5\% O_2/N_2$.

A partir de las curvas de conversión de carbonilla en atmósfera de O_2/N_2 de estos tres catalizadores se puede afirmar que, a temperaturas mayores de $525^{\circ}C$, el mecanismo de reacción basado en la producción y transferencia de oxígeno activo desde el catalizador a la superficie de la carbonilla en el modo de contacto débil (combustión de carbonilla a través del oxígeno activo) prevalece frente al mecanismo de combustión de carbonilla asistido por NO_x , contemplándose un punto de intersección distinto entre la curva de conversión de carbonilla sin catalizador en NO_2/O_2 y la curva de conversión de carbonilla catalizada en O_2/N_2 para cada uno de los tres óxidos basados en cerio. La reacción de combustión catalítica de carbonilla en O_2/N_2 se inicia a $400^{\circ}C$, y entre $500^{\circ}C$ y $575^{\circ}C$ surgen notables diferencias en actividad entre estos tres catalizadores, mientras

que en atmósfera de $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$, el comportamiento catalítico en la combustión de carbonilla de estos tres óxidos es muy parecido. A partir de 525°C la combustión de carbonilla sin catalizador en 500 ppm $\text{NO}_2/5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ va perdiendo progresivamente importancia (probablemente debido al límite termodinámico en la formación de NO_2 a altas temperaturas) [35] y finalmente, a 610°C , esta curva de conversión de carbonilla (curva azul) se superpone con la curva obtenida en el ensayo análogo pero en atmósfera de $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ (curva negra).

Como ya se ha indicado anteriormente, la capacidad catalítica en la combustión de carbonilla se ve influenciada por el precursor de cerio empleado en la síntesis por co-precipitación de estos catalizadores. Este hecho se confirma de nuevo con los resultados que se recogen en la siguiente Figura 4.4, en la que se presentan las temperaturas T50% de los ensayos de combustión de carbonilla realizados en atmósfera de O_2/N_2 (sin NO_x) de las dos familias de óxidos calcinados a 500°C , empleando un precursor de cerio distinto en cada familia, frente al contenido molar en cerio.

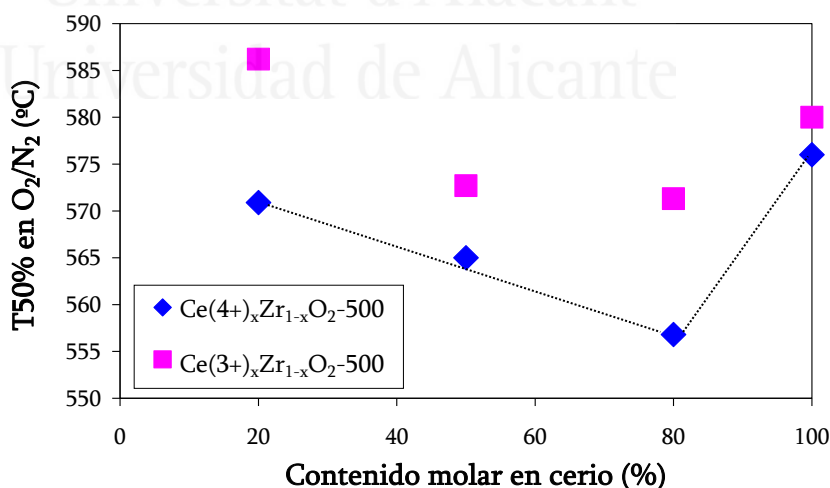


Figura 4.4. Temperaturas T50%, obtenidas a partir de ensayos catalíticos de combustión de carbonilla en $5\% \text{O}_2/\text{N}_2$, frente al contenido molar en cerio de los óxidos $\text{Ce}(n^+)_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2-500$ con $x = 1, 0,8, 0,5$ y $0,2$.

Todos los catalizadores que contienen cerio, calcinados a 500°C, presentan actividad catalítica en la combustión de carbonilla en atmósfera de O_2/N_2 , aun existiendo un contacto débil entre catalizador y carbonilla, siendo los óxidos preparados a partir del precursor de $Ce(4+)$ mucho más activos que los homólogos preparados a partir del precursor de $Ce(3+)$. Este efecto se atribuye a que la serie preparada a partir del precursor de $Ce(4+)$ exhibe una mejor movilidad de oxígeno de red, atribuible a una mayor homogeneidad atómica y a una mejor inserción del catión zirconio (de radio menor al catión cerio) en la red de la ceria, que a su vez conlleva una mayor cantidad de defectos en estos sólidos [21]. Como resultado de lo anterior, la capacidad del óxido para cambiar entre los estados Ce^{4+} y Ce^{3+} aumenta, viéndose mejoradas las propiedades redox y la capacidad de almacenar y liberar oxígeno de estos materiales [36].

Los datos recogidos en la Figura 4.4 muestran un perfil del tipo “volcano” inverso, con un mínimo (máximo en actividad) en la composición $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2-500$. Este mismo tipo de curvas fueron obtenidas por Aneggi y col. [21] en estudios de combustión de carbonilla bajo atmósfera de aire empleando catalizadores de ceria y ceria-zirconia. Por otro lado, los valores de T50% de los tres óxidos mixtos $Ce(4+)_xZr_{1-x}O_2-500$ ($x = 0,8, 0,5$ y $0,2$), exhiben una buena correlación lineal frente al contenido molar en cerio, lo que indica una mayor disponibilidad de oxígeno superficial y/o sub-superficial en la reacción catalítica al aumentar el contenido en cerio en el óxido mixto, transfiriéndose este oxígeno de forma efectiva desde el catalizador hasta la superficie de la carbonilla incluso cuando existe un contacto débil entre ambos sólidos.

Otras conclusiones que se deducen de la Figura 4.4 son que, catalizadores con idéntica área superficial BET (57 m^2/g) pero con distinta composición, ($Ce(3+)O_2-500$ y $Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O_2-500$) presentan actividades catalíticas en la combustión de carbonilla en O_2/N_2 muy diferentes, mostrando mayor capacidad catalítica la muestra dopada con

zirconio, y catalizadores con distinta área superficial BET (68 frente a 24 m²/g) presentan actividades catalíticas muy similares, siendo éste el caso de los óxidos Ce(3+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500 y Ce(3+)_{0,5}Zr_{0,5}O₂-500, respectivamente.

En un intento de demostrar que el área superficial BET de estos catalizadores no es el único parámetro que explica la actividad de estos óxidos en la combustión de carbonilla bajo atmósfera de O₂/N₂, en la Figura 4.5 se agrupan las temperaturas T50% de ensayos de combustión de carbonilla realizados en atmósfera de O₂/N₂ de óxidos Ce_xZr_{1-x}O₂ en función del área superficial BET, estableciéndose 3 intervalos de área BET: un intervalo de áreas pequeñas (entre 2-7 m²/g), otro intervalo de áreas intermedias (entre 20-46 m²/g) y el último intervalo de mayores áreas (57-69 m²/g).

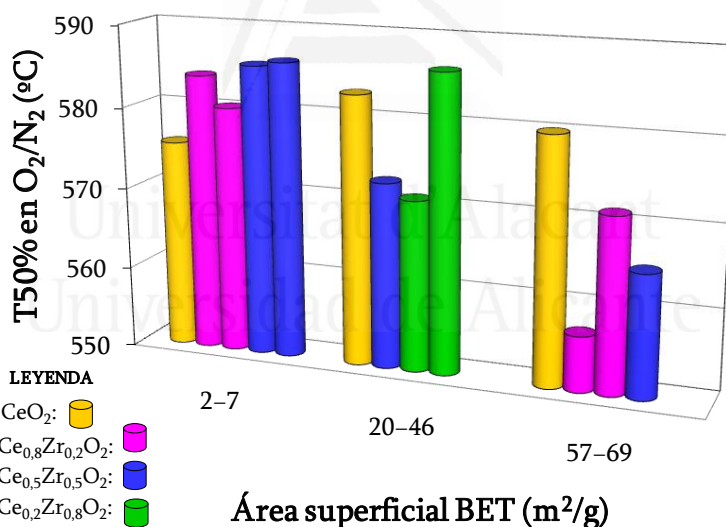


Figura 4.5. Temperaturas T50%, obtenidas a partir de ensayos de combustión de carbonilla en 5% O₂/N₂ de óxidos Ce_xZr_{1-x}O₂ con x = 1, 0,8, 0,5 y 0,2, agrupadas según el área superficial BET del catalizador.

En la Figura 4.5 se han incluido los 12 óxidos Ce_(n+)_xZr_{1-x}O₂-T^a, con $0 < x \leq 1$, estudiados tanto en este capítulo como en el Capítulo 3 (óxidos calcinados tanto a 500°C como a 1000°C, excluyendo al óxido puro ZrO₂-500 de esta representación) y una ceria pura procedente del estudio llevado a cabo por Atribak y col. [35], que fue calcinada a 600°C durante 3 horas, presentando un área superficial BET de 37 m²/g y una T50% en la combustión de carbonilla en O₂/N₂ de 583°C.

Como tendencia general se observa una importante dispersión de los valores de T50% en catalizadores que presentan un área BET bastante parecida (mismo intervalo de área superficial BET). Tendencias similares fueron también recogidas en la literatura [21]. Por lo tanto, uno de los parámetros claves a la hora de justificar la actividad catalítica de estos óxidos parece ser la adecuada elección de la sal precursora de cerio en la preparación de los catalizadores en combinación con composiciones ricas en cerio, las cuales muestran capacidades catalíticas en O₂/N₂ mejoradas respecto a la ceria pura.

Teniendo presente la información que se mostró en la Figura 4.2 y en un intento de explicar las tendencias que en ella se observan, es importante tener en cuenta que la combustión de carbonilla asistida por NO₂ ocurre, de una manera perceptible, por encima de un cierto nivel de producción de NO₂ y a bajas temperaturas. Así, en la Figura 4.6 se muestran dos parejas de curvas catalíticas de combustión de carbonilla representativas con el propósito de clarificar estas ideas.

Analizando la pareja de curvas correspondientes al óxido mixto Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500 se observa que la combustión de carbonilla asistida por NO₂ juega un papel muy relevante, ya que la curva de conversión en NO_x/O₂/N₂ se desplaza a menores temperaturas respecto a la curva de conversión en O₂/N₂, existiendo una diferencia considerable entre ambas curvas en todo el intervalo de reacción.

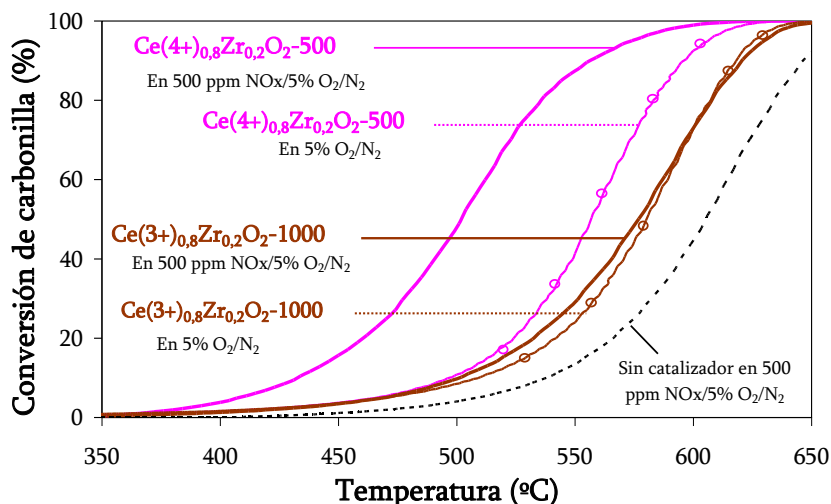


Figura 4.6. Curvas de conversión de carbonilla de los óxidos $\text{Ce}(4+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2-500$ y $\text{Ce}(3+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2-1000$ tanto en atmósfera de 500 ppm $\text{NO}_x/5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ como en atmósfera de 5% O_2/N_2 .

Por el contrario, la pareja de curvas catalíticas del óxido mixto $\text{Ce}(3+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2-1000$, tanto en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ como en O_2/N_2 son muy similares, lo que sugiere que la combustión de carbonilla asistida por NO_2 es un mecanismo escasamente relevante para este óxido, aun presentando un máximo de producción de NO_2 en el ensayo blanco (sin carbonilla) del 15% a 500°C. Estos resultados son de un considerable interés desde un punto de vista práctico. Teniendo en cuenta la posibilidad de una significativa sinterización térmica del catalizador durante determinadas condiciones de operación de un motor diésel, pudiéndose alcanzar picos de altas temperaturas en el escape diésel, junto con el hecho de que los motores de nueva generación diésel producen cada vez menor cantidad de NO_x [1, 37], los resultados mostrados en la Figura 4.6 revelan el potencial de estos óxidos mixtos como catalizadores en la combustión de carbonilla a altas temperaturas debido a que estos materiales exhiben una visible actividad catalítica aun después de una calcinación a 1000°C y en ausencia de NO_x en la corriente, es decir, catalizando la combustión de carbonilla únicamente en O_2/N_2 .

Por otro lado, el óxido mixto calcinado a 1000°C cuya actividad catalítica en la combustión de carbonilla se ha presentado en la Figura 4.6 (Ce(3+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-1000), es el óxido mixto más activo de los cuatro que fueron calcinados a 1000°C, hecho que se corrobora en la Figura 4.2, presentando una mayor actividad tanto en la combustión de carbonilla como en la oxidación de NO a NO₂. La razón de la mayor actividad de este óxido mixto frente al resto de óxidos mixtos calcinados a 1000°C parece relacionarse tentativamente con la conservación de la estructura tipo núcleo-corteza que exhibió la muestra con la misma composición y precursor de cerio pero calcinada a 500°C (Ce(3+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500), conservándose también el enriquecimiento superficial en cerio de las partículas, aspecto que fue analizado mediante XPS (Tabla 4.1, relación atómica superficial Ce/Zr de 5,0 frente al valor nominal de 4,0 para el óxido Ce(3+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-1000). La conservación de esta estructura tipo núcleo-corteza condujo además a un área superficial BET (7 m²/g) y a una movilidad de oxígeno superficial superior respecto al resto de óxidos mixtos calcinados a 1000°C, analizándose en más detalle las particularidades de esta estructura tipo núcleo-corteza en el Capítulo 3 de esta Memoria.

En la Figura 4.7 se ilustra la relación entre el parámetro T50% obtenido en ensayos de combustión catalizada de carbonilla bajo una atmósfera compuesta por 500 ppm de NO_x/5% O₂/N₂ y este mismo parámetro T50% pero obtenido bajo una atmósfera de 5% O₂/N₂ (sin NO_x).

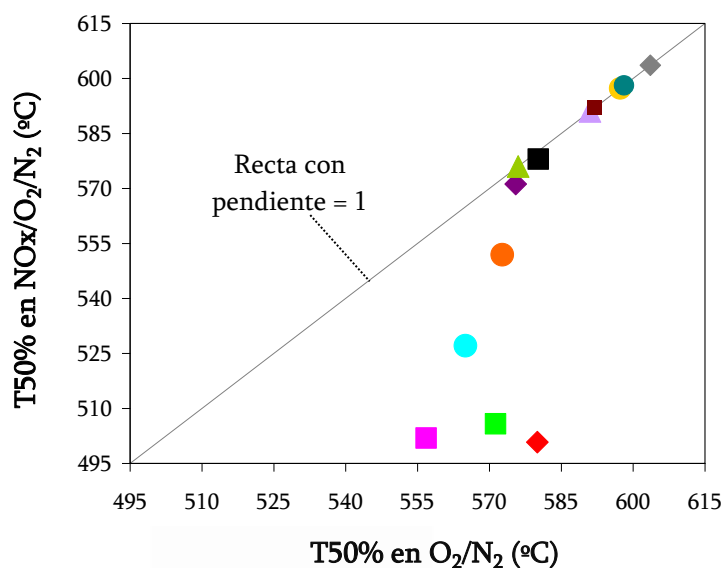


Figura 4.7. Temperaturas T50% obtenidas en ensayos de combustión catalizada de carbonilla en 500 ppm de NO_x/5% O₂/N₂ frente a las T50% obtenidas en ensayos de combustión catalizada de carbonilla en 5% O₂/N₂.

Para óxidos con una producción de NO₂ en el ensayo blanco (sin carbonilla) a temperaturas relativamente bajas ($T_{\max\text{NO}_2} \approx 425^\circ\text{C}$ - 450°C , Figura 4.2), el valor de T50% bajo atmósfera de NO_x/O₂/N₂ es claramente menor que este mismo valor en atmósfera de O₂/N₂, por lo que en estos casos, además de que el inicio de la combustión de carbonilla es asistido por NO₂, a lo largo del ensayo catalítico dicho mecanismo también tiene lugar, acelerando el proceso global de oxidación de la carbonilla. Por el contrario, para los catalizadores que mostraron una producción de NO₂ en el ensayo blanco a mayores temperaturas ($T_{\max\text{NO}_2} > 470^\circ\text{C}$, Figura 4.2), los valores de T50% bajo atmósfera de NO_x/O₂/N₂ son muy similares a los obtenidos bajo atmósfera de O₂/N₂, situándose los valores de estos catalizadores sobre la línea auxiliar con pendiente 1 dibujada en la Figura 4.7. Así, en estos casos, la implicación perceptible del NO₂ en el mecanismo de la combustión de carbonilla es mucho menor o incluso inexistente.

4.3.5. Implicaciones mecánicas en la combustión de carbonilla con óxidos basados en cerio según el tipo de contacto catalizador-carbonilla.

El empleo de materiales basados en cerio como catalizadores en la oxidación de carbonilla procedente de motores diésel ha sido objeto de numerosos estudios en los últimos años [5, 7, 8, 35, 38, 39]. Algunos autores apuntan a que las propiedades superficiales/texturales juegan un papel clave [7, 10, 40]. Otros autores, sin embargo, han demostrado la existencia de una relación entre la capacidad de almacenamiento de oxígeno y las propiedades redox con la actividad catalítica [41-43]. Una de las funciones más importantes del óxido de cerio como catalizador en reacciones de oxidación es proporcionar sitios activos superficiales [21, 44] y actuar como regulador de oxígeno, ya que puede incorporar y liberar oxígeno en su estructura de modo reversible debido a que el elemento cerio tiene la capacidad de variar su estado de oxidación entre Ce⁴⁺ y Ce³⁺. La presencia en su superficie de especies de oxígeno activas y la capacidad de almacenamiento de oxígeno figuran entre las propiedades más importantes a tener en cuenta. En este sentido, está bien descrito en la bibliografía que la introducción de zirconio modifica de forma considerable las propiedades redox y estructurales de la ceria pura.

Con el propósito de encontrar una relación entre la actividad catalítica en la combustión de carbonilla y las características de estos materiales, y teniendo muy presente que el contacto entre el catalizador y la carbonilla es un aspecto crítico en el contexto de esta reacción, en la Figura 4.8 se muestra una adecuada visión de los diferentes tipos de situaciones en los que se estudia de forma representativa la reacción catalizada de combustión de carbonilla:

- (i) Contacto íntimo entre catalizador y carbonilla en atmósfera de O₂/N₂.
- (ii) Contacto débil entre catalizador y carbonilla en atmósfera de NO_x/O₂/N₂.

(iii) Contacto débil en atmósfera de O_2/N_2 .

Este análisis se ha realizado con dos óxidos que poseen la misma área superficial BET ($57 \text{ m}^2/\text{g}$), el óxido puro de cerio $Ce(3+)O_2-500$ y el óxido mixto $Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O_2-500$, permitiendo así una comparación entre los dos catalizadores mucho más apropiada al evitar la influencia de este parámetro en las diferencias en actividad entre estos dos óxidos. A partir de los ensayos catalíticos presentados en esta Figura 4.8 y del conocimiento adquirido por numerosos estudios anteriores [10, 11, 21, 40, 45], se han conseguido esclarecer las siguientes implicaciones mecanísticas en la reacción de combustión de carbonilla catalizada por estos materiales basados en ceria.

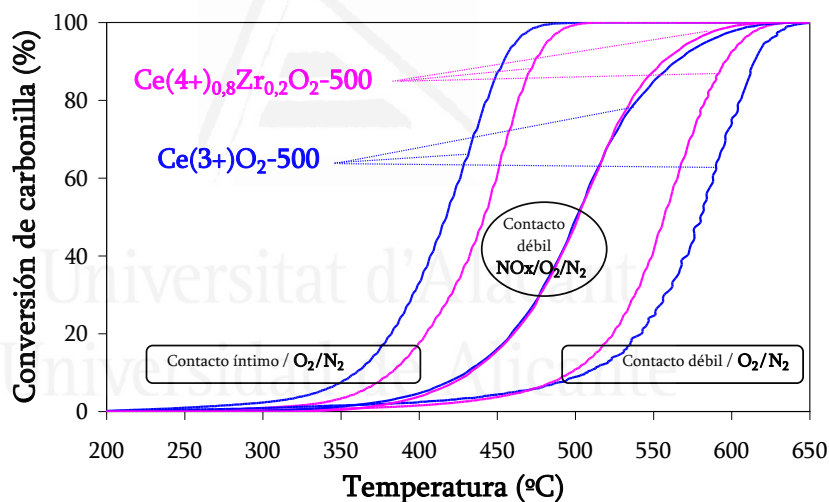


Figura 4.8. Curvas de conversión de carbonilla de dos óxidos representativos: $Ce(3+)O_2-500$ y $Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O_2-500$, obtenidas en tres situaciones experimentales distintas: (i) contacto íntimo entre catalizador-carbonilla en O_2/N_2 , (ii) contacto débil en $NO_x/O_2/N_2$ y (iii) contacto débil en O_2/N_2 .

En atmósfera de O_2/N_2 y a bajas temperaturas, las especies de oxígeno activo superficiales de estos óxidos basados en cerio se transfieren a la superficie de la carbonilla, conduciendo a la formación de grupos oxigenados superficiales en la carbonilla, los

cuales descompondrán como CO₂ y/o CO. Por otro lado, las vacantes de oxígeno superficiales creadas en el óxido por esta transferencia de especies de oxígeno activas se pueden reponer de forma factible a través de dos vías: tanto del O₂ presente en la fase gas como de la difusión de oxígeno de red desde capas sub-superficiales y/o desde el propio seno de las partículas a la superficie del óxido, lo que conllevaría a su vez a la regeneración de las especies de oxígeno activo superficiales.

Cuando el ensayo de combustión de carbonilla en O₂/N₂ se realiza bajo un contacto íntimo entre el catalizador y la carbonilla (mezcla de ambos componentes usando un mortero de ágata durante 10 minutos, como se especificó en el apartado 2.5.1 del Capítulo 2), las especies de oxígeno activo superficiales parecen transferirse a la superficie de la carbonilla de forma efectiva a bajas temperaturas (T_{50%} entre 410°C-440°C), siendo mayor, en estas condiciones, la actividad catalítica mostrada por la ceria pura que por la ceria dopada con zirconio, aun presentando esta última una mejor movilidad de oxígeno de red [21, 34]. Este resultado indica que la regeneración de las especies de oxígeno activo superficiales a través de la difusión de oxígeno desde capas sub-superficiales y/o desde el propio seno de las partículas no es la vía predominante, siendo por tanto el O₂ de la fase gas el principal responsable de la reposición del oxígeno superficial. Los resultados publicados por Aneghi y col. [21] están en total acuerdo con estas conclusiones, demostrándose en dicho estudio que la actividad catalítica en la combustión de carbonilla en atmósfera de aire bajo un contacto íntimo entre catalizador-carbonilla se relaciona con el oxígeno superficial total disponible de este tipo de óxidos, no observándose una correlación clara con el parámetro OSC (capacidad de almacenamiento de oxígeno). Por lo tanto, parece afirmarse que la introducción de zirconio en la red de la ceria no tiene un efecto beneficioso sobre la combustión de carbonilla en atmósfera de O₂/N₂ cuando se establece un contacto íntimo entre el catalizador y la carbonilla (siempre que el área BET expuesta no cambie de forma

significativa), ya que la introducción de zirconio disminuye el número de sitios activos en superficie, los cuales dependen directamente del número de átomos en superficie de cerio.

Por el contrario, cuando estos mismos ensayos de combustión de carbonilla en O_2/N_2 se realizan bajo un contacto débil entre el catalizador y la carbonilla (mezcla de ambos componentes en un vidrio de reloj usando una espátula durante 2-3 minutos, como se especificó en el apartado 2.5.1 del Capítulo 2), la transferencia de oxígeno activo desde el catalizador a la superficie de la carbonilla resulta mucho más difícil y la combustión tiene lugar a temperaturas más altas ($T_{50\%}$ en estas condiciones entre 550°C - 580°C , Figura 4.8). En este caso, la regeneración de las especies de oxígeno activo superficiales puede además ocurrir por medio de la difusión de oxígeno desde capas sub-superficiales y/o desde el propio seno de las partículas. A partir de 480°C , y bajo estas condiciones experimentales, esta vía de regeneración de oxígeno superficial parece adquirir importancia, obteniéndose un orden inverso en la actividad catalítica respecto a cuando el contacto entre los dos sólidos es íntimo, es decir, que bajo estas condiciones, la curva catalítica del óxido mixto $\text{Ce}(4+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2-500$ aparece desplazada a menores temperaturas respecto a la curva del óxido puro $\text{Ce}(3+)\text{O}_2-500$. Teniendo en cuenta que con ambos óxidos se establece un grado de contacto con la carbonilla similar, ya que los dos catalizadores presentan el mismo valor de área superficial BET, la única justificación de la mayor actividad catalítica en atmósfera de O_2/N_2 exhibida por el óxido $\text{Ce}(4+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2-500$ cuando existe un contacto débil entre ambos sólidos parece deberse a la mejor movilidad de oxígeno de red por el dopado de la ceria con zirconio, lo que contribuye de forma positiva a la regeneración de especies de oxígeno activo superficiales, viéndose acelerada la reacción de combustión.

La presencia de NO₂ cambia completamente este escenario, ya que se trata de una molécula muy reactiva que influye en la velocidad de combustión [12, 13, 28]. Cuando el NO₂ se produce a temperaturas relativamente bajas ($T_{\max}\text{NO}_2 \approx 425^\circ\text{C}-450^\circ\text{C}$, Figura 4.2), esta molécula se encuentra en un intervalo de temperaturas muy adecuado para iniciar y continuar la combustión de carbonilla bajo unas condiciones de contacto débil catalizador-carbonilla. En este caso, la combustión de carbonilla asistida por NO₂ contribuye de forma significativa a la velocidad de la reacción, por lo que uno de los parámetros más importantes a la hora de explicar la combustión de carbonilla parece ser la capacidad del catalizador para producir NO₂ en todo el transcurso de la reacción [25], además de la capacidad de reoxidar las moléculas de NO en el lecho catalítico. Estos aspectos, a su vez, están fuertemente influenciados tanto por la capacidad del catalizador de oxidar NO/nitritos, como probablemente por la fuerza de adsorción de los nitratos generados, como se ha descrito en trabajos anteriores de Atribak y col. [25, 27]. Los óxidos Ce(3+)O₂-500 y Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500 presentan capacidades de producción de NO₂ muy similares (Figura 4.1), exhibiendo así unas curvas de combustión de carbonilla idénticas en NO_x/O₂/N₂ (Figura 4.8).

Por otro lado, conforme el máximo de producción de NO₂ en el ensayo blanco tiene lugar a más altas temperaturas ($T_{\max}\text{NO}_2$ a partir de 475°C), el papel del NO₂ en el contexto de la combustión de carbonilla va perdiendo importancia, obteniéndose valores de T50% muy similares e incluso coincidentes en la combustión de carbonilla tanto en NO_x/O₂/N₂ como en O₂/N₂ (contacto débil catalizador-carbonilla en ambas atmósferas, Figura 4.7). Estos resultados sugieren que, el único aspecto capaz de justificar la actividad catalítica en la combustión de carbonilla obtenida bajo estas particulares condiciones experimentales es la capacidad intrínseca del óxido tanto para producir/transferir especies de oxígeno activo superficiales a la superficie de la carbonilla como para regenerar estas especies.

4.4. Conclusiones.

En este capítulo se han empleado catalizadores de composición variable $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$), sintetizados a partir de dos precursores de cerio distintos, para la combustión de carbonilla tanto en $NO_x/O_2/N_2$ como en O_2/N_2 , prestando especial atención a la posibilidad de separar la contribución del mecanismo de combustión de carbonilla asistido por NO_2 del mecanismo basado en el oxígeno activo. De los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El empleo de la sal precursora de cerio $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ en la síntesis por coprecipitación de óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2-500$ ($x = 0,8, 0,5$ y $0,2$) conduce a actividades catalíticas superiores en la combustión de carbonilla bajo condiciones de contacto débil entre el catalizador y la carbonilla (tanto en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ como de O_2/N_2) que cuando se emplea la sal precursora $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

- La actividad catalítica en la combustión de carbonilla de óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ no es proporcional al área superficial BET de los sólidos, por lo que este parámetro no es el único a considerar en esta aplicación. Los parámetros clave son una óptima inserción del catión zirconio en la red de la ceria junto con composiciones ricas en cerio.

- Cuando los óxidos basados en cerio presentan el máximo de producción de NO_2 a bajas temperaturas ($425^\circ C-450^\circ C$), el mecanismo asistido por NO_2 tiene una importante implicación tanto para iniciar como para continuar la combustión de carbonilla en modo de contacto débil bajo atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$, siendo la capacidad para la producción de NO_2 del catalizador el principal parámetro para explicar la combustión de carbonilla.

■ Cuando los óxidos basados en cerio presentan el máximo de producción de NO_2 a temperaturas mayores de $450^\circ C$, el papel del NO_2 en el contexto de la combustión de carbonilla es mucho menos importante, siendo también menor la cantidad de NO_2 producida.

■ En condiciones de contacto débil entre el catalizador y la carbonilla, además de la regeneración de oxígeno activo superficial por O_2 de la fase gas, la difusión de oxígeno desde capas sub-superficiales y/o desde el propio seno de las partículas también resulta ser una importante vía de regeneración, siendo la ceria dopada con zirconio más apropiada para la combustión de carbonilla que la ceria pura debido a una mejor movilidad de oxígeno de red.

■ Con las nuevas tendencias en los motores diésel, los cuales producen cada vez menor cantidad de NO_x , los óxidos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ resultan ser una opción muy prometedora como catalizadores de la combustión de carbonilla debido a su capacidad de producir y transferir eficazmente oxígeno activo a la superficie de la carbonilla, incluso en el modo de contacto débil.

4.5. Bibliografía.

- [1] D. Fino, V. Specchia, Powder Technol. 180 (2008) 64-73.
- [2] B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moujlin, Catal. Rev. 43 (2001) 489-564.
- [3] M. Ambrogio, G. Saracco, V. Specchia, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 1613-1621.
- [4] M.L. Pisarello, V. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Mirò, Catal. Today 75 (2002) 465-470.

- [5] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Mirò, M.A. Ulla, *J. Catal.* 220 (2003) 424-432.
- [6] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Catalytic Science Series, Vol. 2, Imperial College Press (2002).
- [7] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* 114 (2006) 40-47.
- [8] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Top. Catal.* 42-43 (2007) 319-322.
- [9] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* 136 (2008) 3-10.
- [10] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 230 (2005) 237-248.
- [11] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 75 (2007) 189-200.
- [12] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 75 (2007) 201-209.
- [13] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 75 (2007) 210-220.
- [14] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Catal. Commun.* 9 (2008) 250-255.
- [15] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Catal.* 259 (2008) 123-132.
- [16] I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno-López, A. García-García, *Top. Catal.* 52 (2009) 2092-2096.
- [17] Z.L. Zhang, D. Han, S.J. Wei, Y.X. Zhang, *J. Catal.* 276 (2010) 16-23.
- [18] G.Z. Zhang, Z. Zhao, J. Liu, G.Y. Jiang, A. Duan, J. Zheng, S. Chen, R. Zhou, *Chem. Commun.* 46 (2010) 457-459.
- [19] G.Z. Zhang, Z. Zhao, J.F. Xu, J.X. Zheng, J. Liu, G. Jiang, A. Duan, H. He, *Appl. Catal. B* 107 (2011) 302-315.

- [20] S.B. Simonsen, S. Dahl, E. Johnson, S. Helveg, J. Catal. 255 (2008) 1-5.
- [21] E. Aneggi, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, Catal. Today 181 (2012) 108-115.
- [22] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, J. Mol. Catal. A: Chem. 300 (2009) 103-110.
- [23] B. Bassou, N. Guilhaume, K. Lombaert, C. Mirodatos, D. Bianchi, Energy Fuels 24 (2010) 4766-4780.
- [24] R. di Monte, J. Kaspar, J. Mater. Chem. 15 (2005) 633-648.
- [25] I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno-López, A. García-García, Appl. Catal. B 92 (2009) 126-137.
- [26] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, B. Azambre, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 13770-13779.
- [27] B. Azambre, I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 13300-13312.
- [28] I. Atribak, F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, A. García-García, Catal. Today 176 (2011) 404-408.
- [29] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, Combust. Flame 157 (2010) 2086-2094.
- [30] L. Hensgen, K. Stöwe, Catal. Today 159 (2011) 100-107.
- [31] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, Catal. Lett. 99 (2005) 203-205.
- [32] C.F. Oliveira, F.A.C. García, D.R. Araujo, J.L. Macedo, S.C.L. Dias, J.A. Dias, Appl. Catal. A 413-414 (2012) 292-300.
- [33] L. Zhu, J. Yu, X. Wang, J. Hazard. Mater. 140 (2007) 205-210.
- [34] N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García, J. Mater. Sci. 47 (2012) 3204-3213.

- [35] I. Atribak, I. Such-Basáñez, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Catal.* 250 (2007) 75-84.
- [36] G. Colon, M. Pijolat, F. Valdivieso, H. Vidal, J. Kaspar, E. Finocchio, M. Daturi, C. Binet, J.C. Lavalley, R.T. Baker, S. Bernal, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 3717-3726.
- [37] T.V. Johnson, Diesel Emission Control in Review, SAE Paper 2009-01-0121 (2009).
- [38] J. Setiabudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 51 (2004) 9-19.
- [39] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Top. Catal.* 52 (2009) 2088-2091.
- [40] Q. Liang, X. Wu, X. Wu, D. Weng, *Catal. Lett.* 119 (2007) 265-270.
- [41] P. Fang, M. Luo, J. Lu, S. Cen, X. Yan, X. Wang, *Thermochim. Acta* 478 (2008) 45-50.
- [42] M.A. Malecka, L. Kepinski, W. Mista, *Appl. Catal. B* 74 (2007) 290-298.
- [43] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *J. Alloys Compd.* 408-412 (2006) 1096-1102.
- [44] A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 439-520.
- [45] L. Katta, P. Sudarsanam, G. Thrimurthulu, B.M. Reddy, *Appl. Catal. B* 101 (2010) 101-108.

Capítulo 5

Catalizadores $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ para la combustión de carbonilla en $NO_x/O_2/N_2$ y en O_2/N_2 . Efecto del contenido en praseodimio.

Resumen.

En este capítulo se estudia el efecto del dopado del óxido de cerio con el lantánido praseodimio tanto en las propiedades estructurales y superficiales como en la actividad catalítica hacia la combustión de carbonilla en atmósferas de $NO_x/O_2/N_2$ y O_2/N_2 , evaluando también la capacidad de oxidación de NO a NO_2 en presencia de O_2 . Para ello se han preparado tres composiciones $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ ($x = 0,8, 0,5$ y $0,2$) junto con los óxidos puros de cerio y praseodimio, mediante el método de co-precipitación. Además, la composición $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$, con la que se han obtenido los mejores resultados catalíticos en $NO_x/O_2/N_2$, ha sido preparada por el método de calcinación de nitratos. El dopado del óxido de cerio con praseodimio conduce a óxidos con perfiles de reducción desplazados a menores temperaturas, mayores capacidades de oxidación de NO a NO_2 y actividades catalíticas en la combustión de carbonilla mejoradas respecto al óxido de cerio puro, siendo la composición $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ la más activa para este caso. En atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$, este óxido presenta mayor actividad en la combustión de carbonilla si se prepara por calcinación de nitratos. Sin embargo en atmósfera de O_2/N_2 , el método de co-precipitación resulta ser más favorable al lograrse una mejor inserción del dopante en la red de la ceria, lo que parece conducir a una mejor movilidad de oxígeno tanto superficial como en el seno del óxido.

5.1. Introducción.

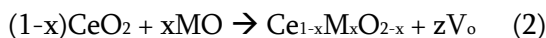
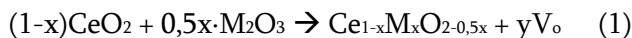
Desde que en los años 70 se comenzó a utilizar el óxido de cerio como componente de los catalizadores de tres vías (TWCs) usados en tratamientos de post-combustión en automoción [1], el uso industrial de materiales relacionados con él y el interés científico por su estudio [2] han continuado aumentando hasta la actualidad.

Sin embargo, el óxido de cerio puro presenta algunos inconvenientes, tales como la sinterización térmica y la desactivación del par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, derivando estos aspectos en una disminución de la capacidad de almacenar/liberar oxígeno (OSC) y en un descenso de la actividad catalítica [3-5].

Por ello, durante años se han invertido muchos esfuerzos en la investigación de la mejora de las propiedades redox y catalíticas del óxido de cerio mediante el dopado de éste con otros cationes [6-9], con el objetivo tanto de crear mayor número de vacantes de oxígeno que permitan la migración de iones óxido a través de la red [10, 11] como de obtener una resistencia a la sinterización térmica mejorada respecto al óxido de cerio puro [12, 13].

En relación a este aspecto, está bien descrito en la bibliografía el dopado del óxido de cerio tanto con cationes aliovalentes (cationes con un estado de oxidación distinto de $4+$, por ejemplo $3+$), como pueden ser los cationes Eu^{3+} [14], La^{3+} [15], Gd^{3+} o Sm^{3+} [16], así como con cationes isoivalentes (mismo estado de oxidación que Ce^{4+}), siendo los más estudiados los cationes Zr^{4+} [13], Hf^{4+} [17] y Ti^{4+} [18].

Por un lado, incorporar un catión aliovalente a la ceria genera vacantes aniónicas de oxígeno por un efecto compensatorio de carga en el óxido final, tal y como describen las ecuaciones siguientes [19]:



donde M hace referencia al catión dopante trivalente o divalente, respectivamente y V_o representa una vacante aniónica de oxígeno.

Por otro lado, el dopado con cationes isovalentes, entre los que destaca el catión Zr⁴⁺ [2, 6, 11, 13], también conduce a una mejora de las propiedades redox de la ceria [20, 21]. Así, la sustitución parcial de Ce⁴⁺ por cationes Zr⁴⁺ conlleva una deformación en la red de CeO₂ por el menor radio iónico del Zr⁴⁺, derivando esta deformación en una mejora en la capacidad de almacenamiento de oxígeno de la ceria [22].

Cabe mencionar una tercera posibilidad con la que se puede obtener la mezcla de los dos efectos anteriores al dopar la ceria con elementos lantánidos que poseen estados de oxidación variable, siendo los elementos más estudiados el terbio [23] y el praseodimio [24-28].

La incorporación de praseodimio, que es el caso que nos ocupa en este capítulo, aumenta tanto la desorción de oxígeno a baja temperatura como la creación de vacantes de oxígeno respecto a la ceria pura. El primero de estos dos efectos se debe a la menor energía de enlace del oxígeno de red en los óxidos mixtos ceria-praseodimia [28], y el segundo efecto se debe a la existencia de cationes Pr³⁺, puesto que es conocido que el potencial de reducción del par Pr⁴⁺/Pr³⁺ es superior al del par Ce⁴⁺/Ce³⁺ [29], siendo los

valores de estos potenciales de reducción en medio acuoso de 3,2 y 1,72 eV respectivamente [30].

Así, mientras que el dopante zirconio introduce un limitado número de vacantes de oxígeno en la red de la ceria [31, 32], el dopante praseodimio conduce a una mayor población de vacantes aniónicas con una movilidad mejorada [33]. Estas características derivan hacia propiedades redox en el sistema ceria-praseodimia superiores respecto a otros óxidos mixtos estudiados [25, 28, 34], especialmente en atmósferas poco reductoras, siendo este aspecto de interés relevante para nuestra aplicación, donde se ven involucradas atmósferas oxidantes, (O_2/N_2 y/o $NO_x/O_2/N_2$).

A este respecto muchos autores han apuntado que estos óxidos exhiben una escasa dependencia de la reducibilidad con la superficie de la muestra [35, 36], además de una destacada rapidez de respuesta en el intercambio de oxígeno con el medio, incluso frente a pequeños cambios en las condiciones ambientales. Esto hace que los óxidos mixtos de ceria-praseodimia se presenten como sistemas prometedores para cualquier tipo de reacción que implique intercambio de oxígeno con el medio [28].

Teniendo en cuenta estos antecedentes, en este capítulo se va a llevar a cabo un estudio detallado del efecto de la composición tanto en las propiedades estructurales como en las propiedades texturales y superficiales de óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ ($0 < x < 1$), junto con los óxidos puros tanto de cerio como de praseodimio, empleando de nuevo dos temperaturas de calcinación ($500^\circ C$ y $1000^\circ C$). La actividad catalítica en la combustión de carbonilla de estos materiales también será estudiada tanto en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ como en atmósfera de O_2/N_2 , estudiando además la capacidad de oxidación de NO a NO_2 en presencia de O_2 .

5.2. Experimental

5.2.1. Preparación de los catalizadores.

Se han preparado tres óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ con diferente composición nominal en cerio ($x = 0,8, 0,5$ y $0,2$) junto con los óxidos puros de cerio y praseodimio. Estos óxidos han sido sintetizados por el método de co-precipitación y calcinados tanto a 500°C como a 1000°C . Con el propósito adicional de comprobar la importancia del método de síntesis, una de las composiciones ($Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$) se ha preparado también a través del método de calcinación directa de la mezcla íntima de los nitratos precursores, calcinando esta mezcla a 500°C durante 1 hora. En el Capítulo 2, apartado 2.2, se detalla el procedimiento seguido y los precursores empleados en estos dos métodos de síntesis.

La nomenclatura de los óxidos sintetizados por el método de co-precipitación es $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-T^a$. A esta nomenclatura se le añade la terminación “-CAL” como indicación de que el óxido fue preparado por el método de calcinación de nitratos ($Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500\text{-CAL}$).

5.2.2. Técnicas de caracterización y ensayos de actividad.

Con objeto de determinar las propiedades texturales de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-T^a$ preparados se ha empleado la técnica de adsorción física de N_2 a -196°C , y para la determinación de las propiedades estructurales se han utilizado las técnicas de difracción de Rayos X y espectroscopia Raman. Además se ha empleado la espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X para la caracterización química superficial y ensayos de reducción con H_2 a temperatura programada para estudiar el comportamiento redox de los catalizadores. Estas técnicas se describieron en el Capítulo 2, apartado 2.4.

Los ensayos de actividad que se presentan en este capítulo se han realizado usando el mismo dispositivo experimental que se utilizó en el Capítulo 4. Por un lado se estudia la actividad catalítica de estos óxidos en la combustión de carbonilla, empleando de nuevo dos mezclas gaseosas distintas: una mezcla gaseosa compuesta por 500 ppm de $\text{NO}_x/5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ y otra mezcla gaseosa compuesta por $5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ (sin NO_x), usando en todos los experimentos el modo de contacto débil entre el catalizador y la carbonilla. Por otro lado, también se estudia la actividad catalítica en la oxidación de NO a NO_2 en presencia de O_2 (ensayos llamados blancos, sin carbonilla), empleando la mezcla gaseosa compuesta por 500 ppm de $\text{NO}_x/5\% \text{O}_2/\text{N}_2$.

5.3. Resultados y discusión.

5.3.1. Caracterización estructural y textural de los óxidos.

La estructura cristalina de los óxidos $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}-\text{T}^a$ se ha estudiado mediante difracción de Rayos X. En la Figura 5.1 se recogen los difractogramas de estos óxidos calcinados tanto a 500°C (Figura 5.1.a) como a 1000°C (Figura 5.1.b), junto con los patrones de referencia de los óxidos puros de cerio y praseodimio.

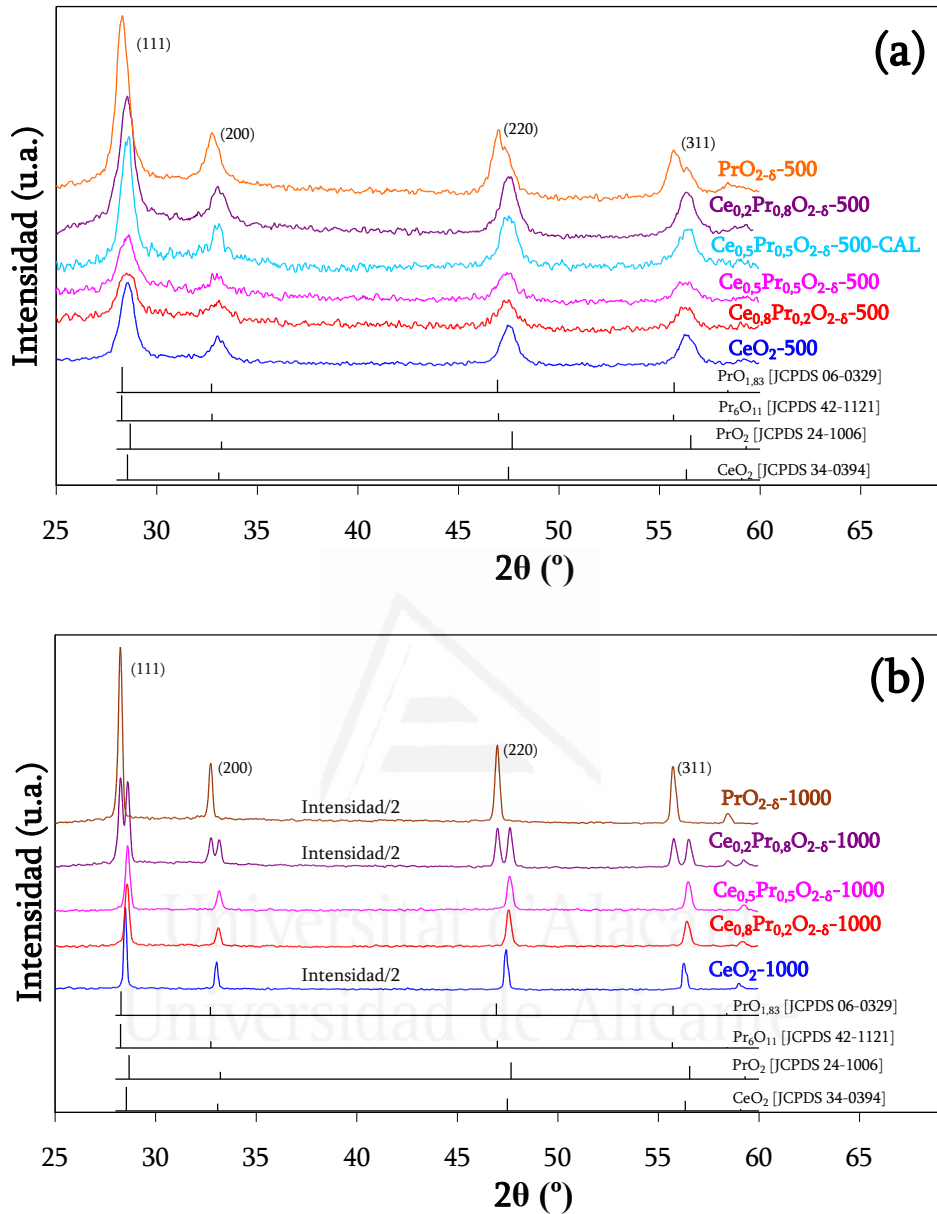


Figura 5.1. Difractogramas de Rayos X de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ (a) calcinados a 500°C y (b) calcinados a 1000°C, junto con patrones DRX de referencia representativos.

Tal y como se ha comentado en el Capítulo 3 de esta Memoria, el óxido puro de cerio preparado (CeO_2 -500) presenta reflexiones típicas de una estructura cúbica tipo fluorita, describiéndose esta estructura como un empaquetamiento cúbico centrado en

las caras de cationes donde los aniones óxido ocupan la totalidad de los huecos tetraédricos [19]. En el intervalo de barrido de 10 a 60° se observan las cuatro reflexiones típicas correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) a 28,55, 33,05, 47,5 y 56,4° respectivamente [37], presentando este difractograma una buena concordancia con el difractograma patrón de referencia de CeO₂ (ficha JCPDS 34-0394).

Todos los óxidos con praseodimio que han sido calcinados a 500°C (Figura 5.1.a), independientemente de su composición, muestran un patrón de difracción con las cuatro reflexiones correspondientes a la estructura cúbica tipo fluorita comentada en el párrafo anterior. Sin embargo, estos difractogramas son más complicados de interpretar debido a que el praseodimio puede formar diferentes óxidos, tanto estequiométricos como no estequiométricos, con fórmula PrO_x donde $x \leq 2$ [26, 38]. Debido a esto, en la Figura 5.1 se han incluido los difractogramas patrón de los óxidos PrO₂, Pr₆O₁₁ y PrO_{1,83} (fichas JCPDS 24-1006, 42-1121 y 06-0329 respectivamente), los cuales presentan una estructura cúbica con unos patrones de difracción ligeramente diferentes al del óxido puro de cerio. Así, para los óxidos Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ}, y según la bibliografía [38-40], es posible obtener una disolución sólida para $0,3 < x < 1$ debido a que tanto el óxido de cerio como los diferentes óxidos de praseodimio cristalizan en la misma estructura cúbica tipo fluorita. Sin embargo, los difractogramas presentados en la Figura 5.1 relativos a los óxidos Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ}-500 exhiben picos ensanchados y con cierta asimetría por lo que no es posible descartar *a priori* segregación de fases en estas muestras.

Teniendo en cuenta las diferencias que existen en la posición de los picos de difracción de los patrones de referencia representados en la Figura 5.1, y comparando la posición del pico (111) de los difractogramas de los óxidos puros CeO₂-500 y PrO_{2-δ}-500 sintetizados, se observa un ligero desplazamiento a menores valores de 2θ de este pico en el caso del óxido puro PrO_{2-δ}-500 respecto al óxido puro CeO₂-500, indicando este

desplazamiento la existencia de los óxidos no estequiométricos Pr_6O_{11} y $PrO_{1,83}$ en el óxido puro de praseodimio calcinado a $500^\circ C$, junto con la presencia del óxido estequiométrico PrO_2 . Otro aspecto que apoya este hecho es la asimetría que presentan los picos de difracción de este óxido $PrO_{2-\delta}-500$, siendo esta asimetría mucho más visible en los picos (220) y (311), lo que sugiere de nuevo la existencia de más de un óxido de praseodimio en esta muestra.

En lo que respecta a la composición $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ calcinada a $500^\circ C$, la cual fue preparada tanto por el método de co-precipitación ($Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500$) como por el método de calcinación de nitratos ($Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500-CAL$), se observó una ligera diferencia respecto a la posición del máximo del pico (111), situándose este máximo a $28,45^\circ$ para el óxido $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500$ y a $28,5^\circ$ para el óxido $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500-CAL$. Esta diferencia implicará una arista de celdilla experimental ligeramente inferior para el óxido $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500-CAL$ respecto a su homólogo preparado por co-precipitación, como se mostrará más adelante en la Tabla 5.1. Además, se observan diferencias en la intensidad y en la anchura de los picos de estos difractogramas, aspecto que está relacionado con la cristalinidad de los óxidos. Así, los picos de difracción de la muestra $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500-CAL$ son más intensos y un poco más estrechos que los del óxido $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500$, lo que indica una mayor cristalinidad en la muestra preparada por calcinación de nitratos.

El tratamiento de calcinación a $1000^\circ C$ ha permitido demostrar una clara segregación de fases en la composición $Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-\delta}$, mostrando el difractograma del óxido $Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-\delta}-1000$ un desdoblamiento en dos contribuciones en cada una de las reflexiones de difracción. Este desdoblamiento se observa también en un quinto pico correspondiente al plano (222) a valores de 2θ alrededor de 59° , no observándose este quinto pico en los difractogramas de las muestras calcinadas a $500^\circ C$. Otros autores,

como Luo y col. [39], también han observado que, para óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ con $0,3 \leq x \leq 0,7$ sintetizados por el método sol-gel y calcinados a 500°C , sólo una parte del praseodimio forma una verdadera disolución sólida con el óxido de cerio, detectando estos autores la coexistencia de las fases CeO_2 y Pr_6O_{11} .

Analizando más detenidamente el pico más intenso (pico (111)) del difractograma del óxido $Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-\delta}-1000$ (Figura 5.1.b), se observa una contribución con un máximo en la posición 2θ de $28,25^\circ$, y el máximo de la segunda contribución a $28,6^\circ$. La posición de la contribución a menores valores de 2θ ($28,25^\circ$) coincide exactamente con el máximo del pico (111) del difractograma del óxido puro $PrO_{2-\delta}-1000$. La segunda contribución a mayores valores de 2θ ($28,6^\circ$) coincide con el máximo de los picos (111) de las otras dos composiciones con mayor contenido en cerio sometidas a calcinación de 1000°C ($Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-\delta}-1000$ y $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-1000$), por lo que se puede deducir que habrá una fase segregada, semejante a la praseodimia, y otra fase segregada que parece contener mayor contenido en cerio que la composición nominal.

Por el contrario, la calcinación a 1000°C de las composiciones $Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-\delta}$ y $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ confirma la existencia de una fase cúbica única, no observándose segregación de fases en estos casos, lo que prueba la existencia de fases estables en los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ preparados con $x = 0,8$ y $0,5$.

Cuando el óxido puro $PrO_{2-\delta}$ se calina a 1000°C , los picos de difracción pierden la asimetría que mostraban tras calcinación a 500°C . Además se observa que, tras calcinación a 1000°C , la contribución del óxido estequiométrico PrO_2 es casi inexistente, ya que los picos de difracción del óxido $PrO_{2-\delta}-1000$ se ajustan casi perfectamente a los picos de difracción de los patrones Pr_6O_{11} y $PrO_{1,83}$ (fichas JCPDS 42-1121 y 06-0329 respectivamente) predominando por tanto esta/s estructura/s no estequiométrica/s en el

óxido puro PrO_{2-δ}-1000, (que en principio son indistinguibles por DRX) lo que, a su vez, significa una población del catión Pr³⁺ en el óxido mixto PrO_{2-δ} más alta cuando la calcinación se realiza a 1000°C que cuando se realiza a 500°C. De hecho, está descrito en la bibliografía la gran estabilidad de los óxidos no estequiométricos PrO_{2-δ} a temperaturas elevadas y atmósfera oxidante, en contraposición con la baja no estequiometría que puede sufrir el óxido de cerio [28].

En la siguiente Tabla 5.1 se recogen los valores de las aristas de celdilla cúbica experimentales, calculadas a partir de los difractogramas, junto con los valores de área superficial BET de los óxidos Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} calcinados tanto a 500° como a 1000°C.

Tabla 5.1. Área superficial BET y arista aparente de celdilla cúbica de los óxidos Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ}-T^a.

Muestra	BET (m ² /g)	a _{aparente} ^a (nm) celdilla cúbica
CeO ₂ -500	57	0,5415
CeO ₂ -1000	1	0,5424
Ce _{0,8} Pr _{0,2} O _{2-δ} -500	70	0,5424
Ce _{0,8} Pr _{0,2} O _{2-δ} -1000	4	0,5406
Ce _{0,5} Pr _{0,5} O _{2-δ} -500	27	0,5433
Ce _{0,5} Pr _{0,5} O _{2-δ} -500-CAL	37	0,5424
Ce _{0,5} Pr _{0,5} O _{2-δ} -1000	3	0,5406
Ce _{0,2} Pr _{0,8} O _{2-δ} -500	17	-
Ce _{0,2} Pr _{0,8} O _{2-δ} -1000	4	-
PrO _{2-δ} -500	32	-
PrO _{2-δ} -1000	2	0,5471
CeO ₂ (JCPDS 34-0394)		0,5411
PrO ₂ (JCPDS 24-1006)		0,5391
Pr ₆ O ₁₁ (JCPDS 42-1121)		0,5470
PrO _{1,83} (JCPDS 06-0329)		0,5466

^aArista aparente de celdilla cúbica estimada a partir del pico (111), como se detalló en el Capítulo 2, apartado 2.4.2. Se nombran como aristas aparentes ya que no se empleó una técnica de refinamiento de los difractogramas para su cálculo.

Es importante aclarar que, a causa del señalado ensanchamiento que presentan los picos de difracción de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ calcinados a 500°C, y debido a que no se empleó una técnica de refinamiento para el cálculo de las aristas de celdilla cúbica de estos materiales, los valores de arista de celdilla recogidos en la Tabla 5.1 no son totalmente reales, sino que deben considerarse como “aristas aparentes” de celdilla cúbica, empleándose este término a lo largo del capítulo para hacer referencia a los valores de arista de celdilla presentados en la Tabla 5.1.

Los valores de arista de celdilla de los óxidos $Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-\delta}$ -500, $PrO_{2-\delta}$ -500 y $Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-\delta}$ -1000 no han sido incluidos en la Tabla 5.1 debido a que, por un lado, los dos óxidos anteriores calcinados a 500°C presentan un pico de difracción (111) con cierta asimetría como consecuencia de la posible presencia en dichos óxidos de más de una fase. Por otro lado, en el óxido $Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-\delta}$ -1000 el pico de difracción (111) queda totalmente desdoblado a causa de la presencia de fases segregadas. Debido a esto, se ha considerado más adecuado no presentar ningún valor de arista aparente de celdilla para estos tres casos.

El dopado del óxido puro CeO_2 -500 con un 20% molar en praseodimio conduce a un ligero aumento del área BET (de 57 a 70 m²/g). Este comportamiento en el área superficial BET fue también observado por otros autores. Así, Reddy y col. [24] obtuvieron un óxido mixto de composición $Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-\delta}$ a través de unas condiciones de síntesis muy semejantes a las empleadas en este trabajo (síntesis por co-precipitación, calcinación a 500°C, pero empleando 5 horas de calcinación en lugar de 1 hora), con un área superficial BET de 72 m²/g, siendo el área BET de este óxido mayor al área BET del óxido puro de cerio preparado en las mismas condiciones (41 m²/g para el óxido puro de cerio). Esta misma área BET de 72 m²/g fue observada en un óxido mixto de composición $Ce_{0,81}Pr_{0,19}O_{2-\delta}$ suministrado por la compañía Grace [41]. Sin embargo, los óxidos Ce_xPr_{1-x}

$xO_{2-\delta}$ -500 sintetizados con un contenido molar en praseodimio entre el 50% y el 100%, presentan un área BET significativamente menor al óxido puro CeO_2 -500, en el intervalo de 37 a 17 m^2/g . Esta misma situación fue observada por Rajendran y col. [38], en cuyo estudio sintetizaron un óxido de composición $Ce_{0,3}Pr_{0,7}O_{2-\delta}$ por el método de combustión en disolución con urea a 500°C con un área BET de tan solo 22 m^2/g , perdiendo este óxido bastante superficie específica respecto al óxido puro de cerio preparado por la misma ruta de síntesis (79 m^2/g).

El empleo de una temperatura de calcinación de 1000°C conduce claramente al declive del área superficial BET de estos óxidos, encontrándose los valores de área BET en un intervalo de 1 a 4 m^2/g . Rajendran y col. [38] también apreciaron una importante bajada del área superficial BET en óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ al emplear una temperatura de calcinación superior a 500°C (850°C en su caso, obteniendo valores de área BET entre 0,9 y 3,6 m^2/g), siendo resultados muy concordantes con los de este trabajo. No obstante, los óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ calcinados a 1000°C presentan un valor de área BET ligeramente mayor al obtenido para el óxido puro CeO_2 -1000 (Tabla 5.1), lo que sugiere que la inserción de praseodimio en la red de la ceria dificulta en cierto grado la fuerte sinterización térmica mostrada en el óxido CeO_2 -1000.

En lo que respecta a los valores de arista aparente de celdilla cúbica de los óxidos calcinados a 500°C, calculados a partir de los difractogramas, se observa que la inserción de praseodimio en la red de la ceria provoca un aumento en la arista de la celdilla unidad. Este aspecto, que ha sido observado por numerosos autores [24-28, 38], encuentra su justificación en los valores de los radios iónicos de los cationes implicados en el óxido, recogiendo estos valores en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Radios iónicos de los cationes de cerio y praseodimio con número de coordinación ocho [42].

Catión	Radio (nm)
Ce ⁴⁺	0,097
Pr ⁴⁺	0,096
Ce ³⁺	0,1143
Pr ³⁺	0,1126

Si bien el radio del catión Ce⁴⁺ es muy parecido al del Pr⁴⁺ (0,097 nm y 0,096 nm respectivamente), en los óxidos Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ}, parte del praseodimio puede encontrarse como Pr³⁺ [26, 43] siendo el tamaño del Pr³⁺ (0,1126 nm) mayor al del Pr⁴⁺ y al del Ce⁴⁺. Por ello, la arista aparente de celdilla cúbica del óxido puro CeO₂-500 sufre un aumento de 0,5415 a 0,5424 nm al dopar al óxido de cerio con un 20% molar en praseodimio. Para la composición Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ} calcinada a 500°C se han obtenido dos valores distintos de arista aparente de celdilla cúbica, dependiendo del método de preparación empleado. Así, cuando se emplea el método de co-precipitación, la arista de celdilla obtenida es de 0,5433 nm, mayor a la arista de celdilla del óxido mixto Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-δ}-500, como era de esperar. Sin embargo, cuando se emplea el método de calcinación de nitratos (Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}-500-CAL), la arista de celdilla obtenida (0,5424 nm), es un poco menor a la del óxido homólogo preparado por co-precipitación. Esta diferencia podría deberse a un porcentaje menor de praseodimio insertado en la red de la ceria cuando se emplea el método de calcinación de nitratos, lo que conduce a una arista aparente de celdilla idéntica a la del óxido Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-δ}-500.

Todos los resultados anteriores están bastante de acuerdo con los de otros autores [38, 44]. Así, Borchert y col. [26] también han observado un incremento gradual de la arista de celdilla desde el óxido puro CeO₂ hasta la composición intermedia Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}, sintetizando estos óxidos mediante el método Pechini, basado en el uso de un complejo polimerizado, y empleando una temperatura de calcinación de 500°C, lo que evidencia

que, para composiciones $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ con $0,5 \leq x < 1$, el praseodimio puede incorporarse de forma progresiva a la red de la ceria.

Una forma muy apropiada de verificar el grado de formación de disoluciones sólidas es el empleo de la ley de Vegard, en la que se asume que los cambios en los parámetros de la celda unidad con la composición están gobernados por los tamaños relativos de los átomos o iones que son activos en el mecanismo de la disolución sólida [45]. De acuerdo con esta ley, Rajendran y col. [38] han estimado unas expresiones para el cálculo teórico de la arista de celdilla cúbica del sistema $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ en función del contenido en praseodimio. Por un lado, la siguiente expresión corresponde con una relación lineal entre la arista de celdilla (a , en nm) y el contenido molar en praseodimio (x , en tanto por ciento) para una disolución sólida entre los óxidos CeO_2 y PrO_2 , donde ambos cationes se encuentran en estado de oxidación tetravalente, cuya expresión ha sido obtenida a partir de las aristas teóricas de celdilla de las fichas JCPDS 34-0394 y 24-1006 ($a_{CeO_2} = 0,5411$ nm y $a_{PrO_2} = 0,5391$ nm) respectivamente.

$$a \text{ (nm)} = -0,00002 \cdot x + 0,5411 \quad (1)$$

Debido a que el par Pr^{4+}/Pr^{3+} tiene un potencial de reducción mayor que el par Ce^{4+}/Ce^{3+} [30], el sistema $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ tiene una facilidad considerable de perder oxígeno de la red [25, 28, 43] a causa de la reducción de cationes tetravalentes (mayormente Pr^{4+}) al estado trivalente. Debido a esto, se presenta una segunda expresión para el cálculo teórico de la arista de celdilla en función del contenido en praseodimio para una disolución sólida entre los óxidos CeO_2 y Pr_6O_{11} , empleando en este caso las fichas JCPDS 34-0394 y 42-1121 ($a_{CeO_2} = 0,5411$ nm y $a_{Pr_6O_{11}} = 0,5470$ nm) respectivamente.

$$a \text{ (nm)} = 0,00006 \cdot x + 0,5411 \quad (2)$$

Estas dos relaciones lineales se han representado en la Figura 5.2, junto con los valores experimentales de arista aparente de celdilla cúbica de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -500 y $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -1000, obtenidos por DRX.

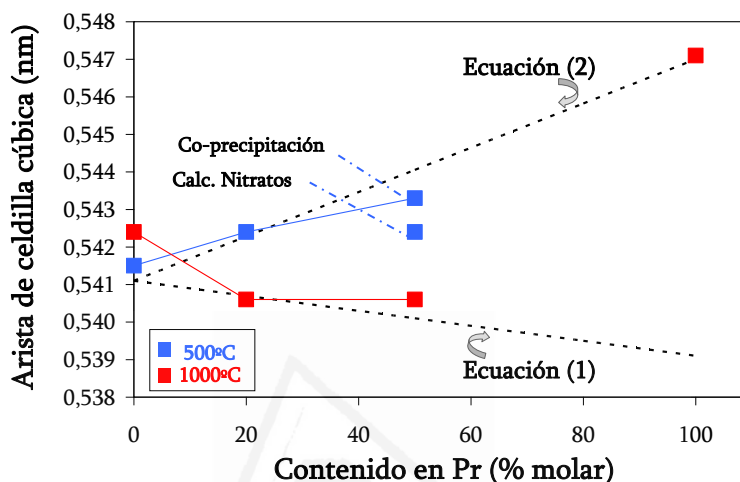


Figura 5.2. Relación entre las aristas aparentes de celdilla cúbica, presentadas en la Tabla 5.1, frente al contenido molar en praseodimio de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -500 (cuadros azules) y $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -1000 (cuadros rojos). Las líneas punteadas corresponden con las ecuaciones (1) y (2) derivadas de la ley de Vegard [38].

La Figura 5.2 prueba la inserción de una cierta cantidad de praseodimio en la estructura de la ceria para óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -500 con $x = 0,8$ y $0,5$ confirmándose que parte del praseodimio insertado se encuentra en estado trivalente. Sin embargo, mientras el óxido mixto $Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-\delta}$ -500 presenta una inserción de praseodimio considerablemente alta por la buena correlación entre el valor experimental de arista aparente de celdilla y el valor de arista calculado con la ecuación (2), tal y como han observado otros autores como Shuk y col. [44], los cuales obtuvieron una arista de celdilla para la composición $Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-\delta}$ (0,5422 nm) muy parecida a la obtenida en este estudio para dicha composición, en la composición $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500, una parte del praseodimio parece que no llega a insertarse en la estructura de la ceria, obteniéndose una inserción de praseodimio aun peor si esta composición se prepara por el método de

calcinación de nitratos. Por otro lado, si prestamos atención a las muestras calcinadas a 1000°C (Figura 5.2, cuadros rojos), para $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-1000$ con $x = 0,8$ y $0,5$, la arista no se incrementa sino que decrece. Esta misma observación fue recogida por Borchert y col. [26] en óxidos calcinados a 1400°C . Este hecho parece deberse a que la calcinación a 1000°C conduce a un mayor grado de oxidación de los óxidos $Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-\delta}$ y $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$, predominando los estados de oxidación tetravalentes tanto para el cerio como para el praseodimio, con radios atómicos menores que para los estados de oxidación trivalentes (Tabla 5.2). Otros autores como Takasu y col. [46] también observaron una ligera disminución de la arista de celdilla con el contenido en praseodimio en óxido mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ con $0,2 < x < 1$, al emplear una temperatura de calcinación de 1400°C . Respecto a estas observaciones, Sovestnov y col. [47] indicaron que los valores de la arista de celdilla para el sistema $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ con $0 < x < 1$, así como el estado de oxidación formal del praseodimio, dependen fuertemente de la historia de las muestras. De esta manera, aristas de celdilla mayores a la del óxido puro de cerio para los óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ con $0 < x < 1$ son consistentes con una moderada temperatura de calcinación (500°C) y una apreciable concentración de Pr^{3+} . Por el contrario, valores de arista de celdilla inferiores al óxido puro de cerio resultan coherentes con una mayor temperatura de calcinación (1000°C). Todos estos aspectos revelan que las condiciones de síntesis influyen en la prevalencia de un estado de oxidación u otro para el praseodimio y por tanto en el valor de parámetro de red [38].

Por el contrario, para el óxido puro de praseodimio sucede todo lo contrario, es decir, la calcinación a 1000°C incrementa la presencia de vacantes de oxígeno, lo que es indicativo de una presencia abundante de Pr^{3+} , obteniéndose una arista de celdilla compatible con las estequiometrías Pr_6O_{11} y/o $PrO_{1,83}$.

La espectroscopia Raman es una técnica muy apropiada para la caracterización estructural de los óxidos basados en cerio. Esta técnica aporta información estructural complementaria a la que ofrece la técnica DRX. Así, mientras la técnica DRX proporciona información relacionada principalmente con la posición de los cationes en la red cristalina, ya que en presencia de átomos pesados, (como el cerio), esta técnica ofrece una sensibilidad muy baja a elementos ligeros (como es el oxígeno) [48], la espectroscopia Raman ofrece información acerca de la red aniónica, para la cual la técnica DRX es poco sensible, revelando por tanto la presencia de defectos en esta red como la disposición de los enlaces M-O.

En la Figura 5.3 se presentan los espectros Raman de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ calcinados tanto a 500°C como a 1000°C. Se observa que para el óxido puro de cerio, tanto calcinado a 500°C como a 1000°C, su espectro Raman se caracteriza por una banda estrecha y muy intensa alrededor de 464 cm^{-1} . Esta banda definida se atribuye al modo de vibración del enlace Ce-O activo en Raman (modo F_{2g}) de la estructura cúbica tipo fluorita en la que cristaliza este óxido, siendo un modo de vibración simétrico de los átomos de oxígeno que rodean a los cationes cerio [49]. Debido a que en este modo de vibración simétrico son sólo los aniones O^{2-} los que se mueven, la frecuencia de este modo es prácticamente independiente de la masa del catión [50].

Respecto al óxido puro de praseodimio, calcinado tanto a 500°C como a 1000°C, no se pudo obtener su espectro Raman como consecuencia de la gran fluorescencia en este óxido durante el análisis. Otros autores [27, 39] también han detectado la presencia del efecto de la fluorescencia en óxidos con altos contenidos en praseodimio, siendo imposible la obtención del espectro Raman.

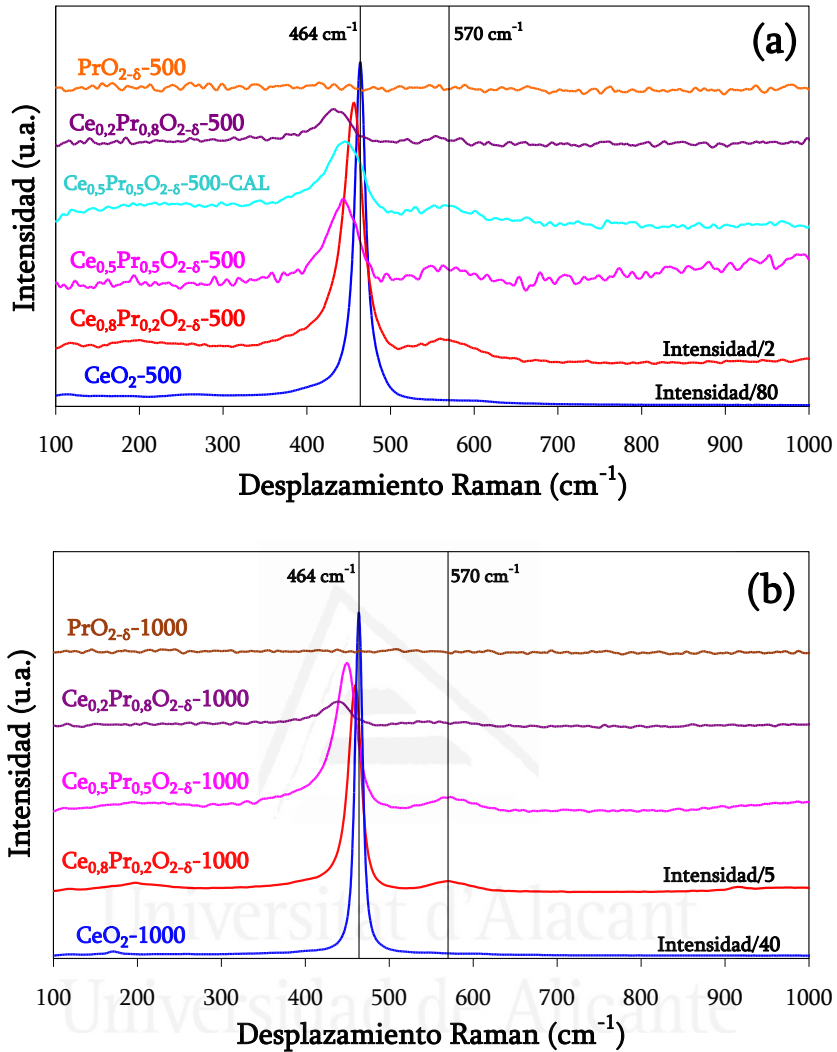


Figura 5.3. Espectros Raman de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ (a) calcinados a 500°C y (b) calcinados a 1000°C

La banda Raman asociada al modo de vibración F_{2g} está presente en los espectros de los óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ calcinados tanto a 500°C como a 1000°C, lo que confirma que estos óxidos mixtos también cristalizan en la estructura cúbica tipo fluorita. Sin embargo, se pueden observar tres efectos en esta banda F_{2g} conforme la cantidad de praseodimio aumenta en el óxido:

- (i) Una fuerte disminución en la intensidad de esta banda, así como de todo el espectro Raman.
- (ii) Un ensanchamiento progresivo de la banda F_{2g} , apreciándose además una progresiva asimetría en la cola a menores números de onda de esta banda.
- (iii) Un claro desplazamiento de esta banda F_{2g} a menores números de onda (más importante para las muestras calcinadas a 500°C).

Respecto al efecto de la pérdida de intensidad de los espectros Raman conforme aumenta el contenido en praseodimio en el óxido mixto, éste debe ser interpretado con mucho cuidado ya que, si bien el elemento praseodimio produce fluorescencia, enmascarando las bandas Raman como se ha indicado anteriormente, una parte de la atenuación en la intensidad de la banda F_{2g} también se debe al efecto en sí de la pérdida de simetría en la red del óxido de cerio al introducir el dopante praseodimio, lo que afecta a la vibración de los oxígenos respecto a su posición de equilibrio. Además, el ensanchamiento de la banda F_{2g} también se deriva de esta distorsión en la simetría de la red aniónica de la ceria al introducir el dopante praseodimio, ya que el catión Pr^{4+} se reduce a Pr^{3+} con más facilidad que el catión Ce^{4+} a Ce^{3+} , siendo el catión trivalente Pr^{3+} más grande que los cationes tetravalentes Pr^{4+} y Ce^{4+} (Tabla 5.2). Coherentemente con este hecho, es de esperar que la presencia de estos cationes Pr^{3+} también promueva el desplazamiento de la posición de la banda F_{2g} hacia menores números de onda conforme aumenta el contenido en praseodimio, como consecuencia de un incremento en las distancias de enlace M-O, lo que estaría en buen acuerdo con los valores de arista aparente de celdilla calculados a partir de los difractogramas de estos óxidos mixtos (Tabla 5.1). Así, en la siguiente Figura 5.4 se presenta la relación existente entre la posición del máximo de la banda F_{2g} y el porcentaje molar de praseodimio en los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ calcinados tanto a 500°C como a 1000°C.

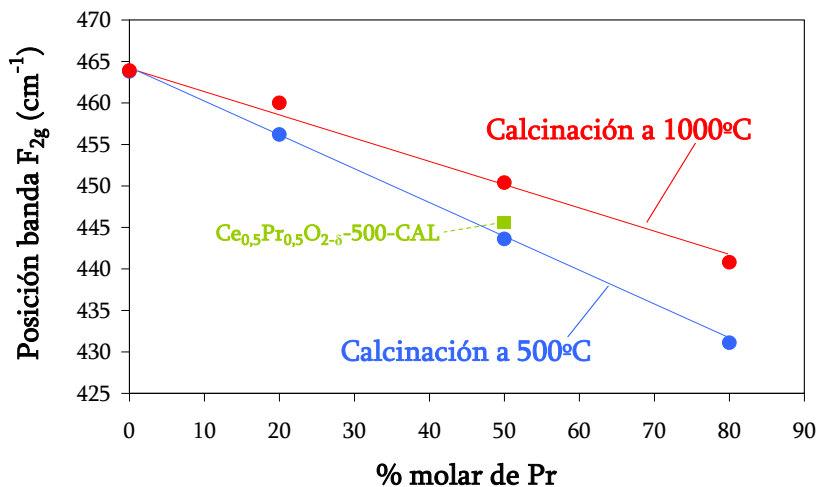


Figura 5.4. Relación entre la posición del máximo de la banda Raman F_{2g} y el porcentaje molar en praseodimio en los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ con $0 < x \leq 1$ calcinados a 500°C (círculos azules) y a 1000°C (círculos rojos). El óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500-CAL se representa con un cuadrado verde.

La Figura 5.4 confirma la introducción de cationes praseodimio dentro de la red fluorita de la ceria, revelando una incorporación del catión praseodimio en esta red cada vez mayor al aumentar el contenido en praseodimio en el óxido mixto. Sin embargo, a pesar de la relación lineal presentada en la Figura 5.4, no se puede descartar la segregación parcial de óxidos de praseodimio, tal y como indicará el análisis superficial de estos óxidos mediante XPS (apartado 5.3.2).

Por otro lado, en la Figura 5.4 también se aprecia que para una misma composición nominal de cerio y praseodimio en el óxido mixto, el máximo de la banda F_{2g} se encuentra menos desplazado a menores números de onda cuando el óxido se calcina a 1000°C . Esta observación parece deberse a la menor población de cationes trivalentes (Pr^{3+} y Ce^{3+}) en la red del óxido cuando éste se somete a una temperatura de 1000°C , lo que conduce a un enlace M-O más corto, el cual requiere mayor energía (mayor valor de números de onda) para vibrar. Este hecho está totalmente de acuerdo con las

conclusiones alcanzadas tras el análisis de las aristas aparentes de celdilla cúbica de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ calcinados tanto a 500°C como a 1000°C (Figura 5.2), donde se observó una relevante disminución en la arista de celdilla de los óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ con $x = 0,8$ y $0,5$ tras calcinación a 1000°C por la menor población de cationes Pr^{3+} y Ce^{3+} . Por otro lado, no se puede descartar que la calcinación a 1000°C pueda inducir a una mayor segregación de praseodimio lo que también estaría contribuyendo a un menor desplazamiento de la banda F_{2g} respecto al desplazamiento contemplado en esta banda para la misma composición calcinada a 500°C.

Respecto al óxido mixto preparado mediante la calcinación directa de los nitratos, $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500-CAL, el máximo de la banda F_{2g} de su espectro Raman se posiciona a números de onda ligeramente mayores que el máximo de esta banda en el óxido homólogo preparado por co-precipitación ($Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500), hecho que era de esperar ya que previamente se observó por DRX una arista aparente de celdilla menor en el óxido $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500-CAL, indicando ambas observaciones una inferior inserción del catión praseodimio en la estructura de la ceria cuando se emplea el método de calcinación de nitratos en lugar del método de co-precipitación.

Otro aspecto que confirma la inserción de parte del praseodimio en la estructura fluorita de la ceria es la aparición de una débil banda alrededor de 570 cm^{-1} en el espectro Raman de los óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$. Según la bibliografía [9, 24, 27, 39, 49], esta banda se atribuye a la presencia de vacantes de oxígeno en la estructura del óxido, lo que conduce a la pérdida de simetría en la red aniónica del óxido [49]. Cuando cationes Ce^{4+} son sustituidos por cationes Pr^{3+} o Ce^{3+} , se crean vacantes de oxígeno con el fin de mantener la neutralidad en el balance de cargas del óxido. Es bien conocido que estas vacantes de oxígeno mejoran la velocidad de difusión del anión O^{2-} en el óxido, incrementándose por tanto la facilidad con la que el material es capaz de captar y liberar

oxígeno en condiciones oxidantes y reductoras respectivamente [27, 49]. Esta débil banda, ausente en el óxido puro de cerio calcinado a 500°C y a 1000°C, es apreciable en las composiciones Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-δ} y Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ} calcinadas tanto a 500°C como a 1000°C. Sin embargo, esta banda no está claramente definida en la composición Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-δ}, pudiendo ser una de las razones la importante pérdida de la señal Raman en este espectro a causa del efecto de la fluorescencia. No obstante, el desplazamiento hacia menores números de onda del máximo de la banda F_{2g} confirmó la inserción de parte del praseodimio en la estructura de la ceria.

5.3.2. Caracterización superficial mediante XPS.

La caracterización mediante la técnica XPS permite el estudio cuantitativo de la composición elemental superficial de los óxidos sintetizados hasta 1-2 nm de profundidad. De esta forma, se obtiene información química acerca de los elementos que se encuentran en las capas más externas del material, particularmente sus concentraciones y sus estados de oxidación.

Sin embargo, es muy importante tener en cuenta que la profundidad analizada mediante XPS depende de la energía cinética (E_c) de los electrones fotoemitidos, la cual depende a su vez de la energía de ligadura (BE) del nivel electrónico del que proviene dicho fotoelectrón ($E_c = h\nu - BE$, siendo $h\nu$ la energía de la radiación utilizada para excitar la fotoemisión, que en este caso ha sido 1253,6 eV correspondiente a la fuente de radiación de MgK α). Como consecuencia de lo anterior, electrones con mayor energía cinética (E_c) son capaces de escapar de profundidades mayores sin pérdida de energía, analizándose por tanto un mayor espesor del material. Este hecho provoca que en óxidos mixtos Ce_xZr_{1-x}O₂, cuyo estudio de caracterización se presentó en el Capítulo 3, el elemento zirconio sea analizado en una capa de mayor espesor que el elemento cerio, al

presentar los electrones fotoemitidos del nivel Zr 3d una energía cinética mucho mayor a la de los electrones pertenecientes al nivel Ce 3d, tal como se indicó en el apartado 3.3.2 del Capítulo 3. Por el contrario, en los óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$, el elemento praseodimio presenta una energía cinética de los electrones fotoemitidos del nivel Pr 3d muy similar a la de los electrones pertenecientes al nivel Ce 3d ($E_{Pr\ 3d} = 310\text{ eV}$, $E_{Ce\ 3d} = 360\text{ eV}$), barriéndose en este caso espesores comparables para ambos lantánidos, lo que conduce a una relación atómica Ce 3d/Pr 3d muy fiable.

Los resultados de XPS se recogen en la Tabla 5.3, en la cual se presentan las concentraciones superficiales de Ce, Pr, O y C en porcentajes atómicos así como la relación atómica superficial Ce/Pr, la proporción de Ce^{3+} respecto a la cantidad total de cerio en superficie y la proporción de Pr^{3+} respecto a la cantidad total de praseodimio en superficie para los óxidos sintetizados.

La relación Ce/Pr recogida en la Tabla 5.3 siempre es menor al valor nominal (valor entre paréntesis), lo que revela un importante enriquecimiento en praseodimio en la superficie de las partículas. La segregación de cationes dopantes en superficie y en límites de dominios en óxidos de cerio es un fenómeno bien conocido [51]. En el caso del óxido de cerio nanocristalino dopado con praseodimio, la segregación de cationes Pr^{3+} y Pr^{4+} en los límites de los dominios puede crear caminos para una rápida difusión de oxígeno bajo control químico [52]. Así, Borchert y col [26] estudiaron en profundidad la segregación del dopante praseodimio en la red de la ceria mediante las técnicas SIMS¹ y XPS. Estos autores revelaron la segregación de cationes praseodimio en la superficie para todas las muestras, tal y como sucede en todos los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-T^{\text{a}}$ sintetizados en el presente estudio, indicando además que la segregación de praseodimio ocurre no sólo en la superficie sino también en el gran número de límites de grano de la nanoestructura

¹ Del inglés “Secondary Ion Mass Spectrometry”.

de los óxidos. Por otro lado, el aumento sistemático observado en la Figura 5.2 de la arista aparente de celdilla cúbica al aumentar el porcentaje molar del dopante praseodimio en los óxidos Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ}-500 con $0,5 \leq x \leq 1$, parece también sugerir que una parte importante de praseodimio queda incorporada en la red de la ceria [26, 28, 38].

Tabla 5.3. Concentraciones atómicas superficiales y relaciones atómicas superficiales estimadas mediante XPS de los óxidos Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ}-T^a.

Muestra	Concentraciones atómicas superficiales (% atom.)				Relaciones atómicas superficiales		
	Ce	Pr	O	C	Ce/Pr ^a	Ce ³⁺ (%) ^b	Pr ³⁺ (%) ^c
CeO ₂ -500	15,4	-	55,9	28,7	-	28,2	-
CeO ₂ -1000	7,9	-	45,4	46,7	-	32,1	-
Ce _{0,8} Pr _{0,2} O _{2-δ} -500	11,0	6,8	42,1	40,1	1,6 (4,0)	33,5	58,3
Ce _{0,8} Pr _{0,2} O _{2-δ} -1000	10,7	8,7	37,3	43,3	1,2 (4,0)	41,4	57,0
Ce _{0,5} Pr _{0,5} O _{2-δ} -500	5,9	10,6	32,2	51,3	0,5 (1,0)	36,0	68,2
Ce _{0,5} Pr _{0,5} O _{2-δ} -500-CAL	4,2	10,4	34,5	50,9	0,4 (1,0)	31,0	70,5
Ce _{0,5} Pr _{0,5} O _{2-δ} -1000	4,4	10,9	31,3	53,4	0,4 (1,0)	37,3	53,5
Ce _{0,2} Pr _{0,8} O _{2-δ} -500	2,8	19,7	46,8	30,7	0,14 (0,25)	32,2	42,2
Ce _{0,2} Pr _{0,8} O _{2-δ} -1000	1,7	18,1	48,1	32,1	0,09 (0,25)	33,4	41,2
PrO _{2-δ} -500	-	19,9	49,8	30,3	-	-	35,3
PrO _{2-δ} -1000	-	18,7	52,3	29,0	-	-	61,9

^aRelación atómica Ce/Pr nominal entre paréntesis.

^bPorcentaje de Ce³⁺ respecto a la cantidad total de cerio en superficie ($100 \cdot \text{Ce}^{3+} / (\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$) y

^cPorcentaje de Pr³⁺ respecto a la cantidad total de praseodimio en superficie ($100 \cdot \text{Pr}^{3+} / (\text{Pr}^{3+} + \text{Pr}^{4+})$). El procedimiento seguido en el cálculo de estos dos porcentajes fue descrito en el Capítulo 2, apartado 2.4.4.

El enriquecimiento superficial en praseodimio también ha sido observado por otros autores en muestras comerciales suministradas por la compañía Grace [41], mostrando el óxido mixto de composición Ce_{0,81}Pr_{0,19}O_{2-δ} un factor de enriquecimiento superficial en praseodimio del 2,42, calculándose este factor como el cociente entre la relación Ce/Pr nominal y la relación Ce/Pr superficial obtenida por XPS, tal como se ha comentado en el Capítulo 2 de esta Memoria, apartado 2.4.4. La composición Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-δ}-500 preparada en este estudio mediante co-precipitación presenta un factor de enriquecimiento superficial en praseodimio muy similar (2,50) a la muestra comercial

suministrada por la compañía Grace. Estos resultados apuntan claramente que el grado de enriquecimiento en praseodimio no es un hecho atribuible al método de preparación, ya que muestras comerciales y muestras preparadas por diferentes procedimientos y calcinadas a diferentes temperaturas presentan enriquecimiento superficial en praseodimio.

En el estudio de Ozawa y col. [53] se analizan las causas químicas de este enriquecimiento superficial en praseodimio en los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$. Estos autores confirman que, después de la disolución de las sales de nitrato precursoras de cerio y praseodimio, la precipitación en medio alcalino y el secado a 110°C de este precipitado, se detecta fase fluorita correspondiente al óxido de cerio (CeO_2), mientras que el praseodimio forma un trihidróxido hexagonal, con estequiometría $Pr(OH)_3$. De esta manera, las especies CeO_2 mantienen su estructura cúbica durante el proceso de calcinación, con una ligera pérdida de peso alrededor de 100-150°C debido a la pérdida del agua adsorbida en las finas partículas de CeO_2 . Sin embargo, la especie $Pr(OH)_3$ sufre una primera descomposición a la especie $PrOOH$ alrededor de 400°C, formando el óxido $PrO_{2-\delta}$ a temperaturas mayores de 400°C. Así, la formación de diferentes especies químicas de cerio y praseodimio tras las etapas de precipitación y secado conducen a la existencia de diferentes cinéticas de descomposición durante la última etapa de calcinación a 500°C, lo que impide finalmente una distribución totalmente homogénea de ambos cationes en las partículas, derivando esta situación en un enriquecimiento superficial en praseodimio en las composiciones $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ con $x = 0,8, 0,5$ y $0,2$ sintetizadas.

La calcinación a 1000°C de estas tres composiciones $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ con $x = 0,8, 0,5$ y $0,2$ ha permitido observar un incremento en el enriquecimiento superficial de praseodimio cuando estos óxidos mixtos son sometidos a dicho tratamiento térmico, lo

que se traduce en una relación atómica superficial Ce/Pr menor (Tabla 5.3). Así, para los óxidos mixtos Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-δ}-1000 y Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}-1000, esta relación atómica Ce/Pr disminuye en un 25 y 20% respectivamente respecto a la relación atómica del mismo óxido pero calcinado a 500°C. Por otro lado, la relación atómica Ce/Pr del óxido mixto con mayor contenido en praseodimio, Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-δ}, sufre una disminución del 36% cuando se calcina el óxido a 1000°C respecto a la calcinación a 500°C. Sin embargo, en este último caso no se puede establecer una relación directa entre la disminución del parámetro Ce/Pr tras calcinación a 1000°C y el enriquecimiento superficial en praseodimio de las partículas, debido a que la relación atómica superficial Ce/Pr en el óxido Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-δ}-1000 corresponde realmente con un valor medio de partículas pertenecientes a dos fases distintas, a causa de la segregación de fases que existe en este óxido.

Otro dato reseñable de la Tabla 5.3 es que la muestra preparada por el método de calcinación de nitratos y calcinada a 500°C, Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}-500-CAL, presenta una relación atómica superficial Ce/Pr idéntica al óxido mixto Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}-1000, preparado por co-precipitación. La mayor segregación superficial de praseodimio en el óxido Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}-500-CAL respecto al óxido homólogo Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}-500 es consistente con la obtención de una arista aparente de celdilla cúbica ligeramente menor en el óxido Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}-500-CAL (Tabla 5.1 y Figura 5.2) y de un desplazamiento ligeramente menor del máximo de la banda Raman F_{2g} a menores números de onda (Figura 5.3), debido a una menor inserción del catión praseodimio en la red de la ceria en este óxido comparado con el óxido Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}-500 preparado por co-precipitación.

En la Tabla 5.3 se recogen también los grados de reducción superficiales de cerio y praseodimio, expresados como Ce³⁺ (%) y Pr³⁺ (%), respecto a la cantidad total de cada elemento en superficie. La importante carbonatación de los cationes superficiales Ce³⁺ y

Pr^{3+} dificulta el análisis de los porcentajes de estos cationes, observándose en la Tabla 5.3 una considerable presencia del elemento carbono en la superficie de estos óxidos. Debido a esto, los porcentajes de Ce^{3+} y Pr^{3+} superficiales se atribuyen tanto a la presencia de vacantes de oxígeno en la red del óxido como a la presencia de carbonatos superficiales de cerio y praseodimio con estequiometría $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (siendo Ln el lantánido Ce o Pr). Además, las condiciones de ultra-alto vacío presentes durante el análisis XPS y la incidencia de los Rayos X puede inducir algo de foto-reducción en las muestras, reduciéndose cationes Ce^{4+} y Pr^{4+} a Ce^{3+} y Pr^{3+} , respectivamente [19].

Teniendo en cuenta los inconvenientes anteriores, en la Tabla 5.3 se observa que los valores estimados de Pr^{3+} (%) son siempre superiores a los valores de Ce^{3+} (%), lo que era de esperar debido a que el praseodimio presenta un potencial de reducción superior al del cerio [29, 30]. En lo que respecta a los valores de Pr^{3+} (%), cabe señalar que, para los óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ sintetizados, este valor permanece igual o sufre una ligera disminución tras calcinar el óxido mixto a 1000°C , respecto a cuando el óxido mixto se calcina a 500°C . Sin embargo, el óxido puro de praseodimio $\text{PrO}_{2-\delta}$, presenta una tendencia opuesta, ya que el porcentaje de Pr^{3+} en este caso aumenta en un 75% al calcinar este óxido puro a 1000°C respecto a cuando se calcina a 500°C . Las observaciones recogidas mediante DRX tras calcinación a 1000°C parecen estar bastante de acuerdo con estas tendencias, si bien no hay que olvidar que XPS proporciona únicamente información superficial mientras que DRX ofrece una información “bulk” de los materiales. Así, la Figura 5.2 confirmó que, cuando los óxidos mixtos $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ y $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ se calcinan a 1000°C , la arista media de celdilla sufre una apreciable disminución que se asocia a una mayor población de cationes tetravalentes en el óxido. Por ello, no es esperable que el porcentaje de Pr^{3+} aumente tras calcinar estos óxidos a 1000°C , tal como se observa en la Tabla 5.3. En el caso del óxido mixto $\text{Ce}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$, la segregación de fases que tiene lugar tras calcinación a 1000°C complica la justificación de

que el porcentaje de Pr^{3+} superficial no haya aumentando después de calcinar la muestra a mayor temperatura, ya que esta segregación conduce a dos fases, una de ellas muy enriquecida en praseodimio, con una arista de celdilla muy similar a la del óxido Pr_6O_{11} (Tabla 5.1, JCPDS 42-1121) y una segunda fase con mayor contenido en cerio que la composición nominal. Sin embargo, tras calcinación a $1000^\circ C$ del óxido $PrO_{2-\delta}$, ya se observó por DRX que el contenido en Pr^{3+} aumenta en el óxido respecto a cuando se calcina a $500^\circ C$, confirmándose también por XPS la mayor presencia del catión Pr^{3+} a nivel superficial en el óxido $PrO_{2-\delta}$ -1000, aunque no todo el porcentaje de Pr^{3+} estimado por XPS en el óxido $PrO_{2-\delta}$ -1000 se debe atribuir a la presencia de vacantes en el óxido debido a la presencia de carbonatos superficiales en los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$.

5.3.3. Caracterización mediante RTP- H_2 .

Las propiedades redox de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ - T^a han sido investigadas mediante RTP- H_2 , incluyéndose en la Figura 5.5 la señal recogida por el detector DCT durante estos ensayos en función de la temperatura para los óxidos calcinados a $500^\circ C$ (Figura 5.5.a) y a $1000^\circ C$ (Figura 5.5.b).

Tal y como ya se indicó en el Capítulo 3 de esta Memoria, apartado 3.3.3, en el caso de la muestra CeO_2 -500, el perfil de reducción de la ceria pura, con un área BET media-alta, presenta habitualmente dos picos característicos [54]. El primer pico, con un máximo alrededor de $590^\circ C$, se atribuye a la reducción del Ce^{4+} de las capas más superficiales, y el segundo pico, situado entre $720^\circ C$ y $950^\circ C$, es originado por la reducción másica del óxido. Este perfil de reducción bi-modal, situándose el segundo pico a tan altas temperaturas, es indicativo de una movilidad relativamente lenta del oxígeno desde el interior de las partículas hasta la superficie en la ceria pura [54].

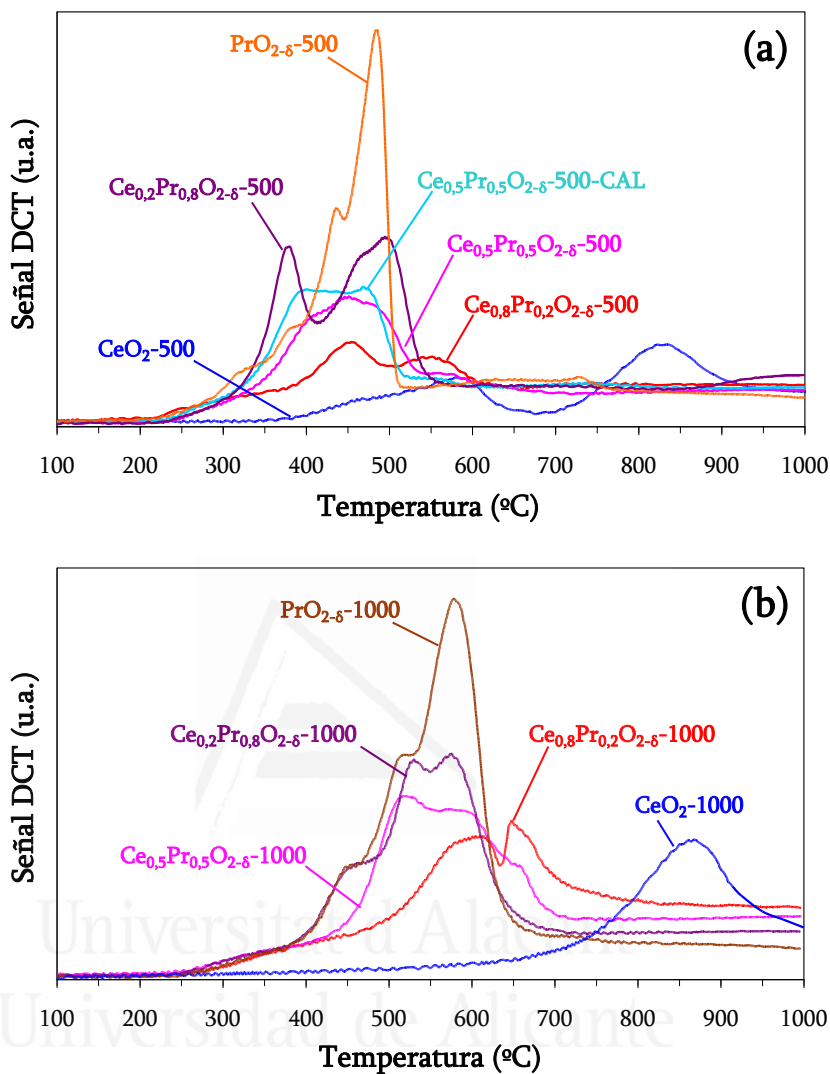


Figura 5.5. Perfiles RTP-H₂ de los óxidos Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} (a) calcinados a 500°C y (b) calcinados a 1000°C.

Cabe indicar que, aunque todos los óxidos fueron pre-tratados *in situ* desde temperatura ambiente hasta 500°C en una corriente de 5% O₂/He antes de la realización de los experimentos de reducción con hidrógeno, con el objetivo de eliminar la contaminación superficial presente en las muestras (posible presencia de carbonatos y grupos OH⁻ superficiales), los perfiles de reducción de los óxidos mixtos Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ}-1000, del óxido puro PrO_{2-δ}-1000 y de determinados óxidos calcinados a 500°C, como por

ejemplo el óxido Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-δ}-500 entre otros, muestran la presencia de un hombro débil en el intervalo de temperaturas entre 250°C y 400°C que podría asociarse con la desorción/reducción de parte de esta contaminación superficial que el pre-tratamiento previo de limpieza en oxígeno no fue capaz de eliminar, o bien a especies de oxígeno superficiales muy lábiles. Este hombro débil también se observa en el perfil de reducción del óxido puro CeO₂-500 pero en el intervalo de temperaturas entre 400°C y 500°C.

Al dopar el óxido puro de cerio con un 20% molar en praseodimio (Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-δ}-500) se aprecia una notable mejora en la reducibilidad del óxido mixto obtenido, desapareciendo por completo el pico a altas temperaturas característico de la reducción másica de la ceria pura.

Conforme aumenta el contenido en praseodimio en el óxido mixto (Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}-500 y Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-δ}-500), el consumo de hidrógeno global en el ensayo de reducción también se ve aumentado, observándose la transformación del perfil de doble pico presente en CeO₂-500 por un perfil más continuado donde el consumo de hidrógeno comienza a menores temperaturas y finaliza alrededor de 550°C. No obstante, el perfil de reducción del óxido mixto Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-δ}-500 no revela una verdadera continuidad, mostrando este perfil dos picos bastante diferenciados. Este hecho podría deberse a la posible presencia en este óxido de más de una fase, como apuntó el análisis DRX de esta muestra.

Comparando el perfil de reducción del óxido mixto Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}-500 con su homólogo preparado por el método de calcinación de nitratos, Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}-500-CAL, no se aprecian diferencias significativas en los perfiles de reducción de ambos óxidos. En ambos casos se observan perfiles bastante simétricos, siendo el inicio y el final del consumo de hidrógeno a temperaturas prácticamente idénticas. En buen acuerdo con la

bibliografía, Logan y col. [25] obtuvieron un perfil de reducción para un óxido mixto de composición $Ce_{0,45}Pr_{0,55}O_x$, preparado por el método de co-precipitación con ácido oxálico y calcinando los oxalatos obtenidos a $750^\circ C$, muy similar al perfil de reducción presentado en la Figura 5.5.a para la composición $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500$.

La comparación del perfil de reducción del óxido puro $PrO_{2-\delta}-500$ con el óxido puro CeO_2-500 revela las mayores diferencias, confirmándose la mayor reducibilidad a menores temperaturas del catión Pr^{4+} , así como un consumo global de hidrógeno muy superior, evidenciando que un mayor número de cationes pueden ser reducidos al estado de oxidación trivalente. Logan y col. [25] y Krishna y col. [36] publicaron perfiles de reducción para el óxido puro de praseodimio muy similares al presentando en la Figura 5.5.a. De hecho, a $520^\circ C$, el perfil de reducción del óxido $PrO_{2-\delta}-500$ ya no presenta consumo de hidrógeno, mientras que a esta temperatura, el óxido CeO_2-500 no ha llegado todavía a alcanzar el máximo del primer pico de su perfil bi-modal. En este sentido, Logan y col. [25] observaron que la estimación del consumo de H_2 en el experimento de RTP- H_2 del óxido puro de cerio estaba muy alejado del correspondiente a un cambio de estequiometría de CeO_2 a Ce_2O_3 . Por el contrario, el hidrógeno consumido en el RTP- H_2 del óxido Pr_6O_{11} estaba muy cerca del necesario para la reducción a Pr_2O_3 , lo que a su vez revela que para una total reducción de CeO_2 a Ce_2O_3 , se necesitan condiciones reductoras mucho más drásticas que para la reducción de Pr_6O_{11} a Pr_2O_3 . Estas observaciones derivan de la mejor reducibilidad del catión Pr^{4+} frente al catión Ce^{4+} [30].

El perfil de CeO_2-1000 solamente contiene el pico que corresponde a la reducción másica del óxido, desapareciendo el pico de reducción superficial, lo que es coherente con la baja área superficial BET de esta muestra. Sin embargo, la presencia de praseodimio en los óxidos calcinados a $1000^\circ C$ conduce a perfiles de reducción con un

mayor consumo de hidrógeno y desplazados a menores temperaturas respecto al óxido CeO_2-1000 e incluso respecto al óxido CeO_2-500 .

La diferencia más relevante entre los perfiles de reducción de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-500$ y $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-1000$ con $0 \leq x < 1$ es el desplazamiento de los perfiles a mayores temperaturas cuando la temperatura de calcinación aumenta. Esta observación indica que la superficie y el seno de estos óxidos se vuelven algo más difíciles de reducir al incrementarse la temperatura de calcinación, posiblemente por la importante pérdida de área superficial BET y el aumento de los tamaños medios de cristal. Sin embargo, a pesar de que estos óxidos calcinados a $1000^\circ C$ poseen un área BET muy baja, presentan un consumo de H_2 considerable. Es el óxido puro $PrO_{2-\delta}-1000$ el que revela el mayor consumo de hidrógeno entre los óxidos calcinados a $1000^\circ C$, lo que indica la notable reducibilidad del catión praseodimio en este óxido, tanto habiendo sido calcinado a $500^\circ C$ como a $1000^\circ C$.

De este modo, tal y como ya indicaron Luo y col. [39], el dopado con praseodimio del óxido de cerio conduce a una mayor reducción con hidrógeno, ocurriendo ésta a menores temperaturas. Esto es debido a la mayor presencia de vacantes de oxígeno en la red, como indicó la espectroscopia Raman y a la mayor facilidad de formar especies de oxígeno reactivas.

5.3.4. Ensayos catalíticos de oxidación de NO a NO_2 .

Dada la relevancia que tiene la producción de NO_2 para la justificación de la actividad catalítica en la combustión de carbonilla en atmósferas con $NO_x/O_2/N_2$ de óxidos de cerio y óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$, sobre todo para aquellos óxidos cuyo máximo de producción de NO_2 se sitúa a temperaturas bajas-medias, como se vio en la Figura 4.2

del Capítulo 4, en la siguiente Figura 5.6 se presentan los perfiles de formación de NO_2 en función de la temperatura, obtenidos a partir de la reacción de oxidación de NO en presencia de O_2 , de los óxidos $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}\text{-T}^a$ estudiados en este capítulo.

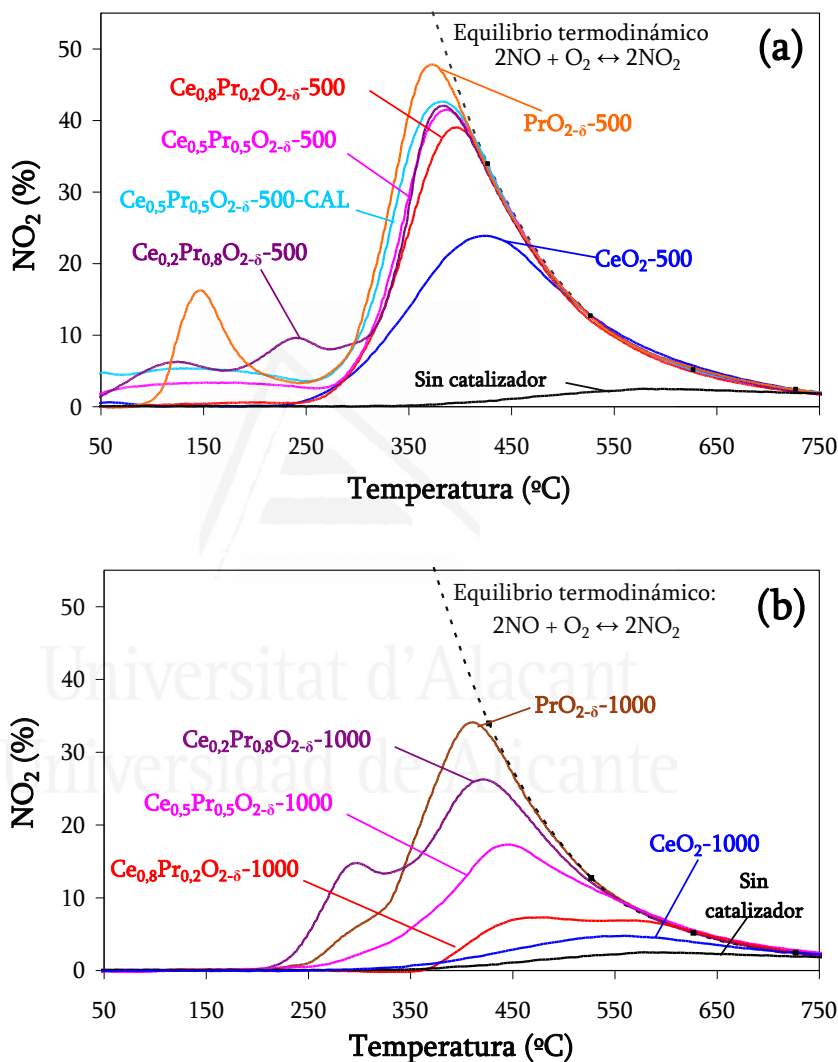


Figura 5.6. Perfiles de formación de NO_2 en ensayos blancos (sin carbonilla, en 500 ppm $\text{NO}_x/5\% \text{O}_2/\text{N}_2$) en función de la temperatura, de los óxidos $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (a) calcinados a 500°C y (b) calcinados a 1000°C .

De la Figura 5.6 es relevante destacar que conforme se incrementa el contenido en praseodimio en la formulación de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-T^a$, la producción de NO_2 es más elevada, viéndose el máximo de producción de NO_2 desplazado a temperaturas inferiores. La diferencia más notable se da entre el óxido de cerio puro CeO_2-500 y el óxido mixto $Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-\delta}-500$, mostrando un aumento en el máximo de producción de NO_2 del 24% al 39% cuando el óxido de cerio es dopado con tan sólo un 20% molar en praseodimio.

Por ello, parece evidente que el praseodimio es mucho más activo para la oxidación de NO a NO_2 que el cerio. Además, se podría pensar que parte de la mejora en la producción de NO_2 al dopar el óxido CeO_2-500 con un 20% molar en praseodimio es debida también al aumento del área superficial BET (de 57 a 70 m^2/g). Sin embargo, cuando el óxido puro CeO_2-500 se dopa con un 50% y un 80% molar en praseodimio ($Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500$ y $Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-\delta}-500$), el máximo de producción de NO_2 es similar o ligeramente superior al del óxido mixto $Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-\delta}-500$, aun presentando los óxidos mixtos anteriores áreas superficiales BET mucho menores (27 y 17 m^2/g , respectivamente), lo que confirma que el área superficial BET no es el parámetro que condiciona la producción de NO_2 . El óxido puro $PrO_{2-\delta}-500$ se caracteriza por la mayor producción de NO_2 (48% de NO_2 en el máximo a una temperatura de 375°C).

Se aprecia también que, a medida que se incrementa el contenido en praseodimio en los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-500$ aparece actividad a baja temperatura, en el intervalo de 50°C a 250°C, nunca detectada con anterioridad para el óxido puro de cerio ni para óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$. En este intervalo de temperaturas es notable el pico de formación de NO_2 a 150°C del óxido puro $PrO_{2-\delta}-500$, con un máximo de producción del 16% de NO_2 . Dicha producción de NO_2 por parte de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-500$ con $x = 0,5, 0,2$ y 0 en el intervalo de 50°C a 250°C se debe a una desorción, principalmente

como NO₂, de especies NO_x que fueron previamente adsorbidas en la superficie de los óxidos a muy bajas temperaturas.

La calcinación a 1000°C de los óxidos Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} provoca la pérdida de la actividad catalítica en el intervalo de bajas temperaturas (entre 50°C y 250°C), teniendo lugar el comienzo de la producción de NO₂ a más altas temperaturas. Además, la capacidad catalítica en la producción de NO₂ se ve disminuida, como era de esperar, por el severo efecto de sinterización que sufren este tipo de óxidos. Sin embargo, llama la atención el hecho de que los óxidos Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-δ}-1000 y PrO_{2-δ}-1000, con áreas superficiales BET de tan solo 4 y 2 m²/g respectivamente, presenten una mayor capacidad de oxidación de NO que el óxido puro CeO₂ calcinado a 500°C, indicativo de la mayor actividad del catión praseodimio, respecto al cerio, en esta reacción de oxidación.

Tal grado de mantenimiento de la actividad catalítica en la oxidación de NO a NO₂ tras calcinación del óxido a 1000°C nunca había sido obtenido en óxidos mixtos Ce_xZr_{1-x}O₂ ni en el óxido puro de cerio, lo que justifica el interés de haber sustituido al catión dopante zirconio por el dopante praseodimio en el óxido de cerio. Estos resultados vienen apoyados por los valores de energía del enlace Ce-O, que son más altos que los del enlace Pr-O [28], debido a que el potencial de ionización del Ce³⁺ es 2,22 eV más bajo que el valor del potencial de ionización del catión Pr³⁺ [55]. Debido a esto, la incorporación de praseodimio en la red de la ceria aumenta tanto la creación de vacantes de oxígeno como la presencia de especies de oxígeno más lábiles [28], motivo por el cual se obtienen perfiles de oxidación de NO a NO₂ mejorados respecto a los de los óxidos mixtos Ce_xZr_{1-x}O₂.

Además, la mayor reducibilidad del catión Pr⁴⁺ respecto al catión Ce⁴⁺ también se justifica atendiendo a los diferentes perfiles de RTP-H₂ que se presentaron en el apartado

5.3.3 de este capítulo. Así, en el intervalo de temperaturas entre 360°C y 430°C, donde se alcanzan los máximos de producción de NO_2 para los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -500, los perfiles de RTP- H_2 de los óxidos que contienen praseodimio revelan un consumo de H_2 importante, mientras que el óxido CeO_2 -500 apenas ha comenzado la reducción superficial de las partículas a 450°C. En relación a lo anterior, Sinev y col. [28] pudieron observar mediante XPS que para el caso de óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$, tanto en un ambiente predominantemente oxidante como en uno reductor, en las capas superficiales predominaban los iones Ce^{4+} , mientras que los iones praseodimio sufrían reducción parcial al estado trivalente. Esto justifica de nuevo que a mayor contenido en praseodimio, mayor actividad del óxido mixto en la oxidación de NO a NO_2 hasta llegar al óxido puro de praseodimio.

Los resultados presentados hasta ahora muestran una buena concordancia con lo establecido en la bibliografía sobre el efecto del dopante praseodimio en la red de la ceria. Pu y col. [56] investigaron el efecto del dopado del óxido de cerio con praseodimio y cobre, preparando estos materiales mediante el método sol-gel, observando que el óxido mixto $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$ presentaba una actividad catalítica en la oxidación de CO superior a la del óxido puro de cerio, lo que a su vez relacionaron con la mayor concentración de vacantes de oxígeno como consecuencia de la sustitución de cationes Ce^{4+} por cationes Pr^{3+}/Pr^{4+} en la red de la ceria. En total acuerdo con el trabajo anterior, Somacescu y col. [27] estudiaron la actividad catalítica en la oxidación de metano de óxidos mixtos mesoporosos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ con varias composiciones, preparados mediante el uso de un surfactante iónico, demostrando una mayor actividad catalítica para todos los óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ sintetizados respecto al óxido puro de cerio.

Finalmente, los perfiles de formación de NO_2 obtenidos en función de la temperatura tanto para los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ (Figura 5.6) como para los óxidos $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$

$x\text{O}_2$ (Figura 4.1) confirman que el dopado del óxido puro de cerio con el lantánido praseodimio conduce a capacidades catalíticas en la oxidación de NO a NO_2 en presencia de O_2 mucho más eficientes que cuando se dopa con zirconio. De hecho, el mejor óxido mixto $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ preparado hasta la fecha, el óxido $\text{Ce}(4+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2-500$, empieza a presentar actividad catalítica a partir de 250°C , generando en su máximo un 26% de NO_2 a 429°C , mientras que los óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}-500$ presentan una significativa formación de NO_2 a temperaturas tan bajas como a 50°C , con un máximo en torno al 40-48% a temperaturas inferiores a 430°C . En el Capítulo 6 de esta Memoria se presentará una comparación más detallada (Figura 6.2.a) entre los perfiles de formación de NO_2 en ensayos blancos (sin carbonilla) del óxido puro $\text{PrO}_{2-\delta}-500$ y del óxido mixto $\text{Ce}(4+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2-500$.

5.3.5. Ensayos catalíticos de combustión de carbonilla en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ y en O_2/N_2 .

En este apartado se estudiará la actuación de los catalizadores $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ calcinados tanto a 500°C como a 1000°C en la combustión de carbonilla empleándose el modo de contacto débil entre el catalizador y la carbonilla, analizando el comportamiento catalítico de estos óxidos tanto en atmósfera de $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ como en atmósfera de O_2/N_2 .

La Figura 5.7 recoge los perfiles de conversión de carbonilla de los catalizadores $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}-500$, obtenidos en experimentos de reacción a temperatura programada en atmósfera de $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ (Figura 5.7.a), así como en atmósfera de O_2/N_2 (Figura 5.7.b).

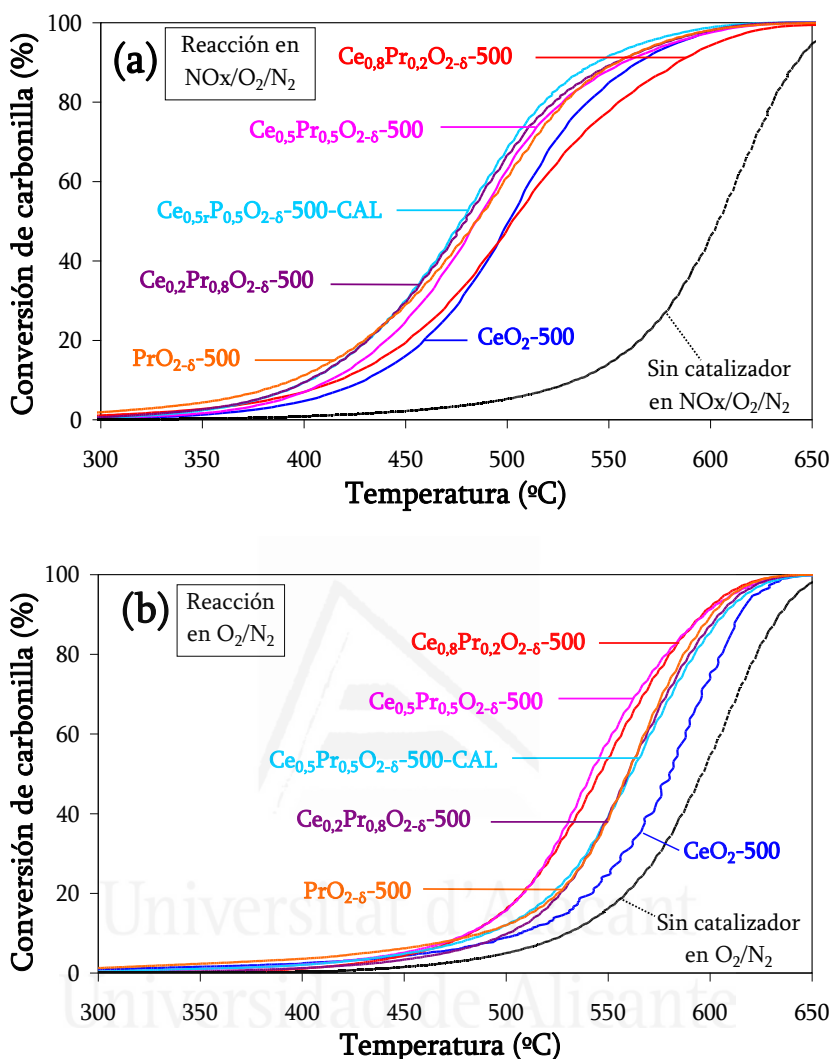


Figura 5.7. Curvas de conversión de carbonilla de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-500$ (a) en atmósfera de 500 ppm $NO_x/5\% O_2/N_2$ y (b) en atmósfera de $5\% O_2/N_2$.

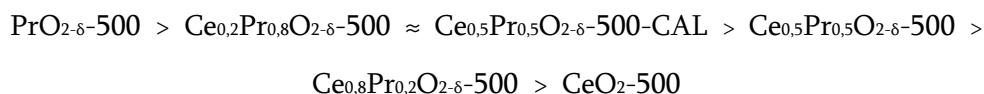
Todos los catalizadores preparados disminuyen la temperatura de oxidación de la carbonilla respecto a la oxidación no catalizada, obteniéndose mejores comportamientos catalíticos cuando los ensayos se realizan en presencia de NO_x (Figura 5.7.a), aspecto que también se vio en el estudio catalítico de la combustión de carbonilla mediante óxidos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ (Capítulo 4). Con el fin de facilitar la comparación de la actividad catalítica en las dos atmósferas estudiadas, se han recogido los valores de T50% (°C) de los ensayos de

combustión de carbonilla de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-T^a$ realizados tanto en $NO_x/O_2/N_2$ como en O_2/N_2 en la Tabla 5.4. Además, en esta tabla también se recogen los valores de selectividad real a CO, al ser el producto no deseado en la combustión de carbonilla.

Tabla 5.4. Temperatura para el 50% de conversión de carbonilla (T50% (°C)) y selectividad real hacia la formación de CO (%) en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ y de O_2/N_2 de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-T^a$.

Muestra	T50% (°C) NO _x /O ₂ /N ₂	T50% (°C) O ₂ /N ₂	Selectividad real a CO (%) en NO _x /O ₂ /N ₂	Selectividad real a CO (%) en O ₂ /N ₂
Sin catalizador	603	597	63	60
CeO ₂ -500	501	580	7	1
CeO ₂ -1000	602	594	61	53
Ce _{0,8} Pr _{0,2} O _{2-δ} -500	502	547	6	<1
Ce _{0,8} Pr _{0,2} O _{2-δ} -1000	589	589	60	44
Ce _{0,5} Pr _{0,5} O _{2-δ} -500	485	542	9	2
Ce _{0,5} Pr _{0,5} O _{2-δ} -500-CAL	477	562	10	<1
Ce _{0,5} Pr _{0,5} O _{2-δ} -1000	589	592	60	45
Ce _{0,2} Pr _{0,8} O _{2-δ} -500	480	560	16	9
Ce _{0,2} Pr _{0,8} O _{2-δ} -1000	589	592	51	44
PrO _{2-δ} -500	486	560	9	<1
PrO _{2-δ} -1000	587	586	54	3

Analizando más detenidamente los perfiles de conversión de carbonilla de los catalizadores $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-500$ obtenidos en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ (Figura 5.7.a), el orden catalítico de los óxidos varía con la temperatura. Así, a bajas temperaturas (intervalo de 300 a 450°C), hay una buena concordancia entre la capacidad de oxidación de NO a NO₂ y la actividad catalítica hacia la combustión de carbonilla, siendo este orden el siguiente:



Sin embargo, a elevadas temperaturas donde el porcentaje de conversión de carbonilla es más alto (intervalo de temperaturas de 500°C a 650°C), no se obtiene este mismo orden catalítico en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$, siendo el catalizador más activo en este caso el óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500-CAL y no el óxido puro $PrO_{2-\delta}$ -500, aunque las diferencias catalíticas entre los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -500 con $x = 0,5, 0,2$ y 0 en este intervalo de temperaturas son muy pequeñas. Así, en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$, el óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500-CAL siempre es ligeramente superior en actividad a su homólogo preparado por co-precipitación ($Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500), lo que es relevante en base a la sostenibilidad y la economía del método de calcinación de nitratos, al requerir como únicos reactivos las propias sales precursoras de cerio y praseodimio. Una analogía interesante es que esta composición ($Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$) fue también la óptima en un estudio catalítico previo [35] en el que se evaluó la actividad y la estabilidad de óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ con $x = 0,8, 0,5$ y $0,2$ junto con los óxidos puros CeO_2 y $PrO_{2-\delta}$ en la combustión de 1,2-dicloroetano.

La justificación más evidente de que el óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500-CAL presente un comportamiento catalítico en la combustión de carbonilla en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ ligeramente superior al óxido análogo preparado por co-precipitación ($Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500) parece deberse a la producción de NO_2 en el blanco, la cual también fue ligeramente superior en el óxido preparado por calcinación de nitratos, lo que a su vez puede achacarse al mayor enriquecimiento superficial en praseodimio que reveló la técnica XPS en este óxido mixto (Tabla 5.3).

Por otro lado, como ya ocurrió en el estudio de la actividad catalítica en la combustión de carbonilla de óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ (Capítulo 4), el orden de actividad de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -500 en esta reacción no es el mismo en atmósfera de O_2/N_2 que en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$. De este modo, cuando la combustión de carbonilla tiene

lugar en O_2/N_2 (sin la presencia de NO_x), el óxido puro $PrO_{2-\delta}$ -500 y los óxidos mixtos que presentaron una peor inserción del catión praseodimio en la red de la ceria, $Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-\delta}$ -500 y $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500-CAL, exhiben una actividad muy parecida, superando en actividad al óxido puro CeO_2 -500. Sin embargo, son los óxidos mixtos $Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-\delta}$ -500 y $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500 los que presentan la mayor actividad en O_2/N_2 , siendo ligeramente más activa la composición $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$, como también sucedió en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$, pero con la diferencia que en atmósfera de O_2/N_2 el método de co-precipitación resulta ser más favorable que el método de calcinación de nitratos (Figura 5.7.b y Tabla 5.4). Estas observaciones apuntan que la presencia tanto de cerio como de praseodimio en el óxido mixto tiene un efecto sinérgico en la combustión de carbonilla bajo estas condiciones (atmósfera de O_2/N_2). A este respecto, está descrito en la bibliografía [28] que la transferencia de oxígeno sólido-gas es más rápida en un óxido mixto ceria-praseodimia que en el óxido puro de praseodimio ($Ce_{0,45}Pr_{0,55}O_{2-\delta}$ frente a $PrO_{2-\delta}$). La comparación de los perfiles de temperatura y cinéticas de reoxidación en régimen isoterma llevadas a cabo por Sinev y col. [28] mostraron que la adición de cerio al óxido puro de praseodimio aumenta la movilidad de los aniones óxido en la red. Una de las razones que apuntan estos autores como justificación de esta observación es que mientras que los cationes de praseodimio reducidos, Pr^{3+} , parecen ser los responsables de la activación de oxígeno en la superficie, son ambos pares redox, Pr^{3+}/Pr^{4+} y Ce^{3+}/Ce^{4+} los que participan en los procesos de transferencia de carga en el seno del óxido.

El propio ensayo de combustión de carbonilla en O_2/N_2 (sin presencia de NO_x) debe ser considerado como un test que proporciona información sobre la capacidad de estos óxidos en la producción y la transferencia de oxígeno activo. De este modo, el resultado catalítico final del óxido en la combustión de carbonilla en O_2/N_2 se ve influenciado por tres factores principales:

- (i) La capacidad de producir especies de oxígeno activas superficiales.

- (ii) La capacidad de transferir estas especies activas a la superficie de la carbonilla.
- (iii) La capacidad del óxido de incorporar de nuevo oxígeno de la fase gas a la red con el objetivo de recuperar el oxígeno cedido a la carbonilla y poder seguir produciendo especies de oxígeno activas superficiales.

Así, durante la combustión catalítica de la carbonilla, el óxido experimenta procesos de reducción cuando transfiere especies de oxígeno activas a la carbonilla, y de oxidación, cuando toma oxígeno de la fase gas.

Sin embargo, en los ensayos de reducción con H_2 a temperatura programada, las condiciones a las que se somete el óxido son muy distintas. En este caso, la atmósfera es fuertemente reductora por lo que estos ensayos sólo revelan información sobre la facilidad de los óxidos para reducirse, no importando en este caso la capacidad del óxido en la reoxidación, mientras que para el ensayo de combustión de carbonilla en O_2/N_2 , este último aspecto también es relevante. Por ello, el orden catalítico en la combustión de carbonilla en atmósfera de O_2/N_2 de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -500 sintetizados no encuentra su justificación en los perfiles de reducción (ensayos de RTP- H_2 , Figura 5.5).

Respecto a estos ensayos de combustión de carbonilla en O_2/N_2 , ya se analizó en el Capítulo 4 que, en el intervalo de temperaturas donde ocurre la combustión de carbonilla en O_2/N_2 (altas temperaturas), una buena inserción de zirconio en la red de la ceria, y por tanto una aceptable movilidad de oxígeno en la sub-superficie e incluso en el seno del óxido mixto, eran claves para explicar la actividad catalítica de óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ en el modo de contacto débil entre el catalizador y la carbonilla. En este sentido, para óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ también parece cumplirse que la inserción del catión dopante en la red de la ceria es un factor clave a la hora de justificar la actividad

catalítica en la combustión de carbonilla en O_2/N_2 . Por ello, se observa en la Figura 5.7.b que el óxido mixto $Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-\delta}-500$, aun teniendo un 30% molar menos de praseodimio, presenta una actividad catalítica casi idéntica al óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500$, ya que en esta composición ($Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_{2-\delta}-500$) es donde se consiguió la mejor inserción del catión praseodimio en la estructura de la ceria, tal como indicaron los valores de las aristas aparentes de celdilla cúbica obtenidas por DRX (Figura 5.2). De la misma forma, es clara y razonada la mayor actividad catalítica en atmósfera de O_2/N_2 presentada por el óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500$, preparado por co-precipitación, frente a su homólogo preparado por calcinación de nitratos, ya que en el óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500-CAL$ se obtuvo una peor inserción del catión praseodimio en la red de la ceria, lo que ha conducido a una peor movilidad de oxígeno en este óxido frente al óxido $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}-500$ preparado por co-precipitación, y por tanto, a una peor actividad en O_2/N_2 .

En este sentido, la justificación de las tendencias apreciadas en la Figura 5.7.b no es sencilla, ya que existen diversas variables que convergen simultáneamente. Por un lado, el área BET parece no ser una variable decisiva en esta reacción de combustión de carbonilla, siendo los parámetros más importantes para esta reacción en atmósfera de O_2/N_2 (sin presencia de NO_x), la buena inserción de praseodimio en la red de la ceria en primer lugar y el contenido en praseodimio en el óxido mixto en segundo lugar.

Los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-500$ muestran valores bastante bajos de selectividades reales a CO (Tabla 5.4), presentando valores menores al 17%. Además, estos valores revelan una selectividad a CO siempre menor en atmósfera de O_2/N_2 que en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$. Como justificación de la observación anterior se presentan dos hipótesis. Una de ellas se basa en que los complejos oxigenados superficiales (SOCs²) formados en la carbonilla así como la descomposición de estos SOC_s a CO/CO₂ dependen del tipo de

² Del inglés “Surface Oxygen Complexes”.

atmósfera en la que tenga lugar la combustión ($NO_x/O_2/N_2$ frente a O_2/N_2) y de la temperatura. Esta hipótesis se ve apoyada por la ligera mayor selectividad a CO en la combustión de carbonilla sin catalizador cuando ésta tiene lugar en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ frente a cuando tiene lugar en O_2/N_2 , en ausencia de NO (63% frente a 60% respectivamente). La segunda hipótesis se encuentra relacionada con la conocida capacidad catalítica de los óxidos basados en cerio en la oxidación de CO [14, 22-24, 39, 56] por lo que podría ser que la presencia de NO_x en la atmósfera causara una cierta inhibición de la reacción de oxidación de CO debido a la formación de grupos superficiales nitrito/nitrato en el catalizador que impedirían en cierto grado la adsorción del CO liberado por la carbonilla para su completa oxidación a CO_2 .

Finalmente, es de destacar que, bajo la situación de contacto débil entre el catalizador y la carbonilla, tanto en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ como en O_2/N_2 , la actividad catalítica en la combustión de la carbonilla conseguida con el mejor óxido mixto $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ -500 siempre es superior al del mejor óxido mixto estudiado en el Capítulo 4, $Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ -500. Concretamente, en atmósfera de O_2/N_2 (sin NO_x), el perfil de conversión de carbonilla del óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500 se ve desplazado a menores temperaturas, siendo la T50% de este óxido mixto de 542°C, 15°C menos que la T50% del óxido $Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ -500 (T50% del óxido $Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ -500 en O_2/N_2 de 557°C). Igualmente, en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$, el óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500-CAL (el mejor óxido mixto $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ en $NO_x/O_2/N_2$) revela una capacidad catalítica en la combustión de carbonilla superior a la del óxido mixto $Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ -500, siendo la mejora en la T50%, en este caso, de 25°C, como era de esperar por la mayor capacidad de oxidación de NO a NO_2 del óxido $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500-CAL. Debido a la buena actividad del óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500-CAL en la combustión de carbonilla en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$, en el Capítulo 8 de esta Memoria se seleccionará este catalizador como fase activa en un filtro DPF comercial así como en un monolito con estructura de panal de abeja para el estudio

a nivel real (en un banco de pruebas) del comportamiento de este catalizador en la combustión de carbonilla procedente de un motor diésel. Así, se empleará el método basado en la calcinación de nitratos para la incorporación de este óxido en el filtro DPF y en el monolito, permitiendo este sencillo método de síntesis el escalado de la fase activa en polvo a condiciones reales.

Por último se ha estudiado el efecto de la temperatura de calcinación en la actividad de los catalizadores $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ en la combustión de carbonilla. La Figura 5.8 recoge los perfiles de conversión de carbonilla tanto en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ (Figura 5.8.a) como en atmósfera de O_2/N_2 (Figura 5.8.b) de estos óxidos calcinados a $1000^\circ C$.

La actividad catalítica en la combustión de carbonilla de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$, cuando son calcinados a $1000^\circ C$ (Figura 5.8) es muy limitada, en concordancia con las observaciones de Krishna y col. [9]. Estos autores realizaron ensayos complementarios de combustión de carbonilla estableciendo un contacto íntimo entre el catalizador y la carbonilla, bajo atmósfera de O_2 , con el fin de poder observar diferencias catalíticas entre los óxidos CeO_2 y $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}$ calcinados a $1000^\circ C$, consiguiendo demostrar la mayor actividad catalítica del óxido mixto $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}-1000$ en O_2 cuando existe un contacto íntimo.

En nuestro caso, aun habiendo establecido un contacto débil entre el catalizador y la carbonilla, sí que se aprecia una actividad ligeramente mayor en las curvas de conversión de carbonilla de los óxidos con contenido en praseodimio, ($Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-1000$ con $0 \leq x < 1$), frente a la curva de conversión del óxido puro CeO_2-1000 , tanto en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ como en atmósfera de O_2/N_2 , observándose la mayor diferencia entre el óxido CeO_2-1000 y los óxidos con contenido en praseodimio cuando la atmósfera

contiene NO_x , debido a una mayor producción de NO_2 y a menores temperaturas en cualquiera de las muestras que contienen praseodimio frente al óxido puro CeO_2-1000 .

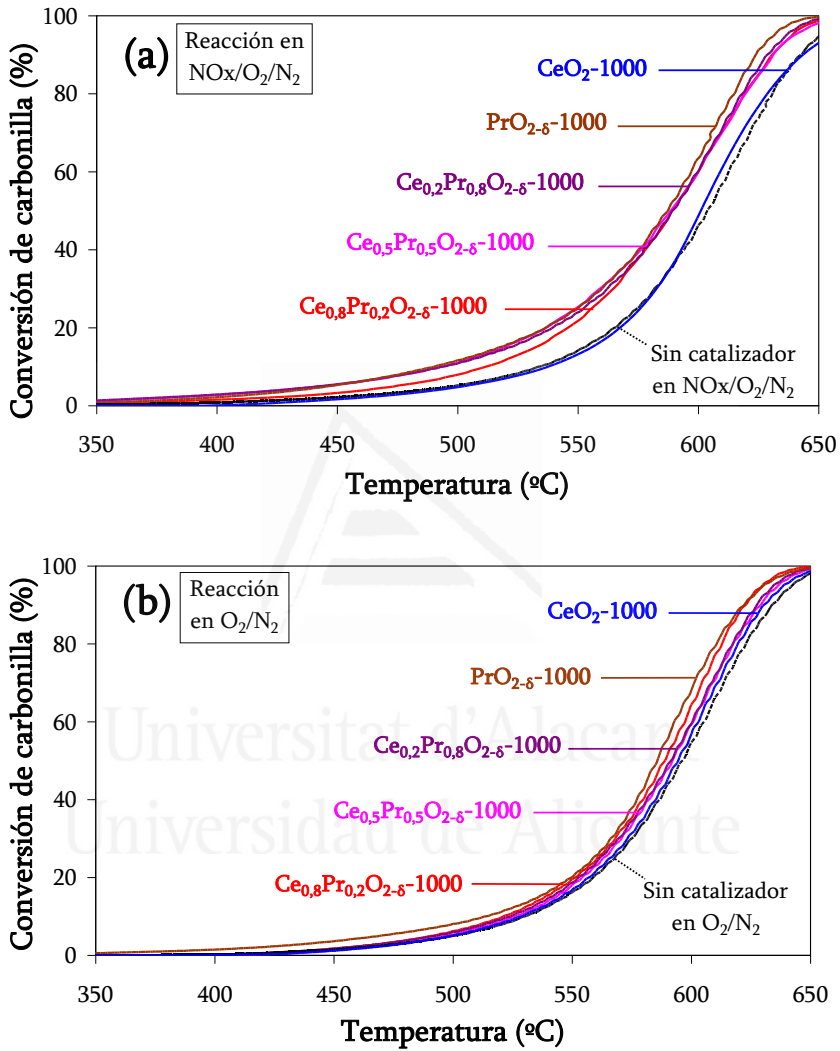


Figura 5.8. Curvas de conversión de carbonilla de los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-1000$ (a) en atmósfera de 500 ppm $NO_x/5\% O_2/N_2$ y (b) en atmósfera de $5\% O_2/N_2$.

En la Figura 5.8.a, todos los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-1000$, excepto el óxido puro CeO_2-1000 presentan valores de $T_{50\%}$ muy similares, en el estrecho intervalo de $587^{\circ}C$ a $589^{\circ}C$ (Tabla 5.4). Sin embargo, para el intervalo de bajas temperaturas ($350-550^{\circ}C$), en

el cual la conversión de carbonilla es menor al 25%, el óxido mixto $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ -1000 muestra una actividad menor a los demás óxidos, lo que se relaciona con una producción de NO_2 en el ensayo blanco a temperaturas más altas (el perfil de formación de NO_2 en el óxido $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ -1000 empieza a temperaturas superiores a 350°C , mientras que los demás óxidos con praseodimio ya presentan formación de NO_2 a partir de 250°C , Figura 5.6.b).

En lo que respecta a los ensayos de combustión de carbonilla en atmósfera de O_2/N_2 de estos óxidos $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ -1000, a excepción del óxido puro CeO_2 -1000 (Figura 5.8.b), los valores de T50% se mantienen iguales o son ligeramente peores a los valores de T50% obtenidos en atmósfera de $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$, siendo el óxido $\text{PrO}_{2-\delta}$ -1000 el que presenta la mayor actividad en estas condiciones, aunque las diferencias con los demás óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ -1000 son muy pequeñas. Por otro lado, y relacionado con el óxido $\text{PrO}_{2-\delta}$ -1000, es relevante mencionar la baja selectividad hacia la formación de CO de este óxido en O_2/N_2 (3%, Tabla 5.4), lo que certifica que este óxido, aun calcinado a 1000°C , presenta una considerable actuación como catalizador de oxidación, como ya reveló su apreciada actividad en la oxidación de NO a NO_2 (Figura 5.6.b).

5.4. Conclusiones.

En este capítulo se han preparado catalizadores de composición variable $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$), mediante el método de co-precipitación, calcinando estos óxidos tanto a 500°C como a 1000°C . Además, la composición $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$, con la que se han obtenido los mejores resultados catalíticos en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$, ha sido también sintetizada por el sencillo método de calcinación de los nitratos precursores a 500°C . La caracterización estructural y superficial de estos óxidos y la evaluación de la actividad catalítica tanto en

la oxidación de carbonilla en atmósferas de $NO_x/O_2/N_2$ y de O_2/N_2 como en la oxidación de NO a NO_2 en presencia de O_2 han conducido a las siguientes conclusiones:

- Conforme aumenta el contenido nominal en praseodimio en el óxido mixto $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$, una parte de este dopante, proporcional al contenido nominal, queda insertada en la red del óxido de cerio, pero otra parte queda segregada en la superficie de las partículas. Debido a esto, todos los óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-T^a$ presentan enriquecimiento superficial en praseodimio, obteniéndose finalmente una clara segregación de fases en el óxido mixto $Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_{2-\delta}$ cuando se calcina a $1000^\circ C$.

- En los óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-500$, parte del praseodimio que se inserta en la red de la ceria se encuentra en el estado trivalente, lo que conduce a la presencia de un importante número de vacantes aniónicas en el óxido. Sin embargo, cuando estos óxidos mixtos son calcinados a $1000^\circ C$, la proporción de praseodimio insertado en la estructura de la ceria en estado trivalente disminuye. Por el contrario, la calcinación a $1000^\circ C$ del óxido puro $PrO_{2-\delta}$ conduce a una mayor presencia de praseodimio en estado trivalente respecto a cuando este óxido puro se calcina a $500^\circ C$.

- La composición $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ calcinada a $500^\circ C$ presenta mayor enriquecimiento en praseodimio en la superficie de las partículas cuando se emplea el método de calcinación de nitratos respecto a cuando se sintetiza por co-precipitación, lo que implica una menor inserción del catión dopante en la estructura de la ceria.

- El dopado del óxido de cerio con praseodimio conduce a un mejor reducibilidad del óxido, desplazándose los perfiles de reducción hacia menores temperaturas respecto al óxido puro de cerio, y a una mayor capacidad de oxidación de NO a NO_2 , siendo la mejor composición en ambos casos el óxido puro $PrO_{2-\delta}$.

■ La composición $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ -500 es la que exhibe la mayor actividad catalítica en la combustión de carbonilla. En atmósfera de $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$, este óxido presenta mayor actividad cuando se prepara por calcinación de nitratos. Sin embargo, en atmósfera de O_2/N_2 se consigue una mejor actividad si se emplea el método de co-precipitación ya que bajo estas condiciones de reacción, una mejor inserción de praseodimio en la red de la ceria parece conducir a una movilidad de oxígeno tanto superficial como en el seno del óxido mejorada.

5.5. Bibliografía.

- [1] M. Shelef, R.W. McCabe, *Catal. Today* 62 (2005) 35-50.
- [2] J. Kaspar, P. Fornasiero, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 19-29.
- [3] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 105-115.
- [4] I. Atribak, I. Such-Basáñez, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Catal.* 250 (2007) 75-84.
- [5] T. Murota, T. Hasegawa, S. Aozasa, H. Matsui, M. Motoyama, *J. Alloy. Compd.* 193 (1993) 298-299.
- [6] E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11110-11116.
- [7] M.A. Malecka, L. Kepinski, W. Mista, *Appl. Catal. B* 74 (2007) 290-298.
- [8] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 300 (2009) 103-110.
- [9] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 75 (2007) 189-200.

- [10] T. Miki, T. Ogawa, M. Haneda, N. Kakuta, A. Ueno, S. Tateishi, S. Matsuura, M. Sato, J. Phys. Chem. 94 (1990) 6464-6467.
- [11] E. Aneggi, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, Catal. Today 181 (2012) 108-115.
- [12] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M.V. Martinez Huerta, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. A 337 (2008) 86-96.
- [13] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, Catal. Commun. 9 (2008) 250-255.
- [14] W.Y. Hernández, M.A. Centeno, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 5629-5635.
- [15] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, J. Catal. 220 (2005) 237-248.
- [16] R.V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, K. Uma, R.M. Jiménez, S. Uthayakumar, M. López, C.P. Camurri, J. Ceram. Process. Res. 13 (2012) 15-22.
- [17] B.M. Reddy, P. Bharali, P. Saikia, A. Khan, S. Loridant, M. Muhelr, W. Grünert, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 1878-1881.
- [18] A.K. Shina, K. Suzuki, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 1708-1714.
- [19] A. Trovarelli, Catalysis by Ceria and Related Materials, Catalytic Science Series, Vol. 2, Imperial College Press (2002).
- [20] P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, J. Catal. 151 (1995) 168-177.
- [21] F. Zamar, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 9 (1995) 965-966.
- [22] M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, J. Catal. 193 (2000) 338-347.
- [23] B.M. Reddy, P. Saikia, P. Bharali, Y. Yamada, T. Kodayashi, M. Muhler, W. Grünert, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 16393-16399.
- [24] B.M. Reddy, G. Thrimurthulu, L. Katta, Y. Yamada, S.E. Park, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 15882-15890.

- [25] A.D. Logan, M. Shelef, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 468-475.
- [26] H. Borchert, Y.V. Frolova, V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin, G.M. Alikina, A.I. Lukashovich, V.I. Zaikovskii, E.M. Moroz, S.N. Trukhan, V.P. Ivanov, E.A. Paukshtis, V.I. Bukhtiyarov, V.A. Sadykov, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 5728-5738.
- [27] S. Somacescu, V. Parvulescu, J.M. Calderon-Moreno, S.-H. Suh, P. Osiceanu, B.-L. Su, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012) 1-17.
- [28] M.Y. Sinev, G.W. Graham, L.P. Haack, M. Shelef, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 1960-1971.
- [29] W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 305-310.
- [30] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Second Edition, Elsevier Butterworth-Heinemann (1997).
- [31] J.A. Rodriguez, X. Wang, J.C. Hanson, G. Liu, A. Iglesias-Juez, M.J. Fernandez-Garcia, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3535-3543.
- [32] X. Wang, J.C. Hanson, G. Liu, J.A. Rodriguez, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 5434-5444.
- [33] K.M. Ryan, J.P. McGrath, R.A. Farrell, W.M. O'Neill, C.J. Barnes, M.A. Morris, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) L49-L58.
- [34] A. Hartridge, M.G. Krishna, A.K. Bhattacharya, *Mater. Sci. Eng. B* 57 (1999) 173-178.
- [35] B. de Rivas, N. Guillén-Hurtado, R. López-Fonseca, F. Coloma-Pascual, A. García-García, J.I. Gutiérrez-Ortiz, A. Bueno-López, *Appl. Catal. B* 121-122 (2012) 162-170.
- [36] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Molijn, *Appl. Catal. B* 75 (2007) 210-220.
- [37] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Catal. Today* 43 (1998) 79-88.
- [38] M. Rajendran, K.K. Mallick, A.K. Bhattacharya, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 5001-5006.

- [39] M.F. Luo, Z.L. Yan, L.Y. Jin, J. Mol. Catal. A: Chem. 260 (2006) 157-162.
- [40] S. Rossignol, C. Descorme, C. Kappenstein, D. Duprez, J. Mater. Chem. 11 (2001) 2587-2592.
- [41] M.P. Yeste Sigüenza, *Tesis Doctoral*, Universidad de Cádiz (2009).
- [42] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Crystallogr. 32A (1976) 751-767.
- [43] S. Bernal, G. Blanco, M.A. Cauqui, A. Martín, J.M. Pintado, A. Galtayries, R. Sporken, Surf. Interf. Anal. 30 (2000) 85-89.
- [44] P. Shuk, M. Greenblatt, Solid State Ionics 116 (1999) 217-223.
- [45] A.R. West, Solid State Chemistry and its Applications, Ed. John Wiley and Sons (1995).
- [46] Y. Takasu, T. Sugino, Y. Matsuda, J. Appl. Electrochem. 14 (1984) 79-81.
- [47] A.E. Sovestnov, V.A. Shaburov, B.T. Melekh, I.A. Smirnov, Y.P. Smirnov, A.V. Tyunis, A.I. Egorov, Phys. Solid State 36 (1994) 620-624.
- [48] F. Zhang, C.H. Chen, J.C. Hanson, R.D. Robinson, I.P. Herman, S.W. Chan, J. Amer. Ceram. Soc. 89 (2006) 1028-1036.
- [49] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, J. Appl. Phys. 76 (1994) 2435-2441.
- [50] V.G. Keramidis, W.B. White, J. Chem. Phys. 59 (1973) 1561-1562.
- [51] Y. Ito, Y. Lei, N.D. Browning, T.J. Mazanec, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 703 (2002) 489-494.
- [52] P. Knauth, H.L. Tuller, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 548 (1999) 429-442.
- [53] M. Ozawa, R. Onoe, H. Kato, J. Alloy. Compd. 408-412 (2006) 556-559.
- [54] S. Letichevsky, C.A. Tellez, R.R. de Avillez, M.I.P. da Silva, M.A. Fraga, L.G. Appel, Appl. Catal. B 58 (2005) 203-210.

- [55] Handbook of Chemistry and Physics, edited by D.R. Lide, CRC Press, 75th ed. (1994–1995).
- [56] Z.Y Pu, X.S. Liu, A.P. Jia, Y.L. Xie, J.Q. Lu, M.F. Luo, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 15045–15051.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 6

Catalizadores de distinta naturaleza para la combustión de carbonilla en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$. Importancia del contacto catalizador-carbonilla.

Resumen.

En este capítulo se lleva a cabo un estudio comparativo de cuatro catalizadores de diferente naturaleza, siendo éstos: $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, PrO_{2-8} , $\text{SrTi}_{0,89}\text{Cu}_{0,11}\text{O}_{3-8}$ y $0,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, con la finalidad de evaluar el potencial de estos materiales como catalizadores de la combustión de carbonilla, estableciéndose diferentes disposiciones experimentales entre el catalizador y la carbonilla con el propósito adicional de simular, en condiciones de laboratorio, la situación presente tanto en la tecnología CRT (configuración en lecho doble), como en la tecnología CCF (configuración en un lecho único mezclando el catalizador y la carbonilla mediante contacto débil). En la configuración en lecho doble, el comportamiento catalítico de los cuatro materiales seleccionados es muy similar, a pesar de las diferencias observadas en los perfiles de producción de NO_2 en los ensayos blancos. Sin embargo, con la configuración en lecho único surgen diferencias importantes en las capacidades de los catalizadores para oxidar la carbonilla y en los perfiles de NO_2 sobrante de estos ensayos realizados en atmósfera de $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$. De los cuatro catalizadores comparados, el catalizador PrO_{2-8} es el más activo en la combustión de carbonilla bajo la configuración en lecho único en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$, al combinar una eficiente producción de NO_2 a lo largo del lecho catalítico así como una importante contribución del mecanismo basado en el oxígeno activo.

6.1. Introducción.

La progresiva acumulación de carbonilla en los filtros de partículas diésel con el tiempo conduce a la necesidad de regenerar periódicamente estos filtros mediante la combustión de la carbonilla retenida [1, 2]. Debido a que la combustión de esta carbonilla retenida requiere generalmente temperaturas superiores a las alcanzadas en los filtros de partículas, se han desarrollado diversas estrategias de post-combustión con el fin de conseguir regenerar estos filtros a una temperatura menor que la temperatura de ignición de la carbonilla [3, 4].

Como ya se ha comentado en el capítulo de introducción, una opción destacada entre las estrategias de post-combustión propuestas es el sistema conocido como CRT (Continuously Regenerating Trap) en donde la regeneración del filtro de partículas (filtro DPF) tiene lugar mediante la combustión de carbonilla asistida por NO_2 . Para ello, este sistema dispone de un catalizador de oxidación, colocado antes del filtro DPF, el cual debe mostrar una alta actividad tanto en la oxidación de NO a NO_2 como en la oxidación de CO e hidrocarburos presentes en los gases de escape. Este catalizador de oxidación contiene generalmente platino, aunque varios óxidos inorgánicos investigados en los últimos años [5, 6] también han mostrado ser catalizadores interesantes de oxidación, exhibiendo una alta producción de NO_2 .

Otra estrategia de post-combustión posible en vehículos diésel es el llamado CCF, (Catalytic Coating Filter). Este sistema está basado en un filtro de partículas en cuyas paredes permeables a los gases se deposita un catalizador de oxidación adecuado, siendo un sistema candidato a ser aplicado en un futuro cercano [4, 7]. Un aspecto crucial en esta estrategia de post-combustión es el contacto entre el catalizador depositado en las paredes del filtro y la carbonilla retenida, pudiéndose mejorar este contacto mediante el

uso de catalizadores con bajos puntos de fusión (por ejemplo, mediante el empleo de sales fundidas [8]) o mediante catalizadores multi-funcionales capaces de catalizar la combustión de carbonilla tanto de forma directa (a través de puntos de contacto entre ambos sólidos en los que el catalizador transfiere de forma eficiente especies de oxígeno activas hacia la superficie de la carbonilla) como de forma indirecta (a través de la formación de NO₂).

En los Capítulos 4 y 5 de esta Memoria se ha demostrado la capacidad catalítica de los óxidos Ce_xZr_{1-x}O₂ y Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} en la combustión de carbonilla asistida tanto por la producción de NO₂, cuando la mezcla gaseosa contiene NO_x y O₂, como por la producción y transferencia de oxígeno activo, cuando la mezcla gaseosa sólo contiene O₂. Considerando estos resultados, el objetivo de este capítulo reside en comparar la actuación catalítica en la combustión de carbonilla de un óxido mixto Ce_xZr_{1-x}O₂, un óxido puro de praseodimio, un catalizador de Pt/Al₂O₃ y una perovskita de composición SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_{3-δ}, habiendo seleccionado estos cuatro materiales por las diferentes capacidades de oxidación de NO a NO₂ que presentan, debido a la actuación de mecanismos de producción de NO₂ diferentes en cada caso. Además, se van a establecer dos configuraciones experimentales diferentes entre el catalizador y la carbonilla con el propósito adicional de simular en condiciones de laboratorio la situación presente tanto en la tecnología CRT como en la tecnología CCF.

6.2. Experimental

6.2.1. Preparación y caracterización de los catalizadores.

En este capítulo se han empleado cuatro catalizadores, denominados $\text{Ce(4+)}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-500}$, $\text{PrO}_{2-\delta}\text{-500}$, SrTiCuO_3 y $0,5\%\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$. El procedimiento por el cual se han preparado estos cuatro catalizadores ha sido previamente descrito en el Capítulo 2 de esta Memoria, apartado 2.2. Debido a que los óxidos $\text{Ce(4+)}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-500}$ y $\text{PrO}_{2-\delta}\text{-500}$ ya fueron ampliamente caracterizados en los Capítulos 3 y 5 respectivamente y que la caracterización de la perovskita SrTiCuO_3 y del catalizador $0,5\%\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ se recogen en las publicaciones de López-Suárez y col. [6] y Atribak y col. [9] respectivamente, a continuación se presenta únicamente un resumen de las principales propiedades físico-químicas de cada catalizador, junto con los aspectos más importantes de cada síntesis.

Se ha elegido el óxido $\text{Ce(4+)}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2\text{-500}$ en este estudio comparativo por ser el óxido mixto $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ que mejores resultados catalíticos mostró en el Capítulo 4. Esta muestra se preparó por el método de co-precipitación con amoníaco empleando el precursor de cerio $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, donde el cerio se encuentra en estado de oxidación (4+). El área BET de este catalizador es de $57 \text{ m}^2/\text{g}$, revelando el análisis estructural de este óxido mixto una buena inserción del catión zirconio en la red de la ceria, confirmándose este hecho por un valor de arista media de celdilla cúbica, calculado a partir del difractograma del óxido, muy similar al valor teórico estimado mediante la Ley de Vegard para la composición $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ (Capítulo 3, Figura 3.6).

El segundo catalizador elegido es el óxido puro de praseodimio $\text{PrO}_{2-\delta}\text{-500}$, empleándose de nuevo el método de precipitación en medio básico, utilizando el precursor de praseodimio $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este óxido puro, con un área BET de $32 \text{ m}^2/\text{g}$,

mostró en su difractograma de Rayos X picos asimétricos, indicativo de la presencia de más de un óxido de praseodimio (tanto PrO₂ como PrO_{1,86} y/o Pr₆O₁₁, Capítulo 5, Figura 5.1).

El tercer óxido inorgánico seleccionado, SrTiCuO₃, es una perovskita consistente en un titanato de estroncio dopado con cobre de composición SrTi_{0,89}Cu_{0,11}O_{3-δ}, cuya preparación por el método sol-gel fue realizada por el grupo de investigación del profesor J. Trawczynski (University of Technology of Wroclaw, Division of Chemistry and Technology Fuels, Wroclaw, Polonia) [6], en donde el cobre se introduce en la perovskita sustituyendo al titanio. El área BET de este catalizador es de tan sólo 6 m²/g, confirmando su difractograma de Rayos X la existencia de una estructura tipo perovskita [6]. Además, la técnica DRX indicó la presencia de cierta segregación de TiO₂ (rutilo) y SrCO₃, confirmando la técnica XPS un enriquecimiento en estroncio en la superficie de las partículas. Por otro lado, el óxido CuO no fue detectado en este difractograma, lo que indicó que el cobre se incorpora a la red del óxido mixto y/o que si existiera CuO segregado, éste tendría un tamaño de cristal tan pequeño que no sería detectable por la técnica de DRX. Los autores López-Suárez y col. [6] estudiaron la actividad catalítica de este óxido en la combustión de carbonilla y en la oxidación de NO a NO₂, demostrando que los cationes de cobre que forman parte de la red cristalina del óxido mixto promueven significativamente la actividad de este catalizador en ambas reacciones, constatándose además la efectividad de esta perovskita como catalizador NSR [10] al combinar una importante capacidad de quimisorción de NO_x y una apropiada velocidad de oxidación de las especies NO_x quimisorbidas.

Finalmente, se decidió incluir en este estudio un catalizador basado en platino, con la finalidad de comparar la actividad de los tres óxidos anteriores frente a la actividad de un metal noble. Así, el cuarto sólido inorgánico elegido es el catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃,

con un área BET de 88 m²/g. Este catalizador, que se preparó por impregnación en exceso de volumen del soporte γ -Al₂O₃ con una disolución acuosa de [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂, posee una carga real de platino analizada por ICP-OES del 0,5% en peso (el procedimiento seguido para la extracción del metal fue descrito en el Capítulo 2, apartado 2.4.5), como indica la nomenclatura utilizada para designar a este catalizador.

6.2.2. Ensayos de actividad.

Todos los ensayos de actividad que se presentan en este capítulo consisten en reacciones a temperatura programada realizados en el mismo dispositivo experimental que se utilizó en los Capítulos 4 y 5 y que fue descrito en el Capítulo 2, apartado 2.5.1.

Como novedad, en este capítulo se realizaron ensayos de combustión de carbonilla en atmósfera de 500 ppm NO_x/5% O₂/N₂ empleando dos configuraciones catalizador-carbonilla diferentes:

- (i) **La configuración en lecho doble**, la cual consiste en un lecho de catalizador (80 mg de catalizador y 100 mg de SiC) que se coloca antes de un lecho de carbonilla (20mg de carbonilla y 200 mg de SiC), separando ambos lechos por una capa de lana de cuarzo. Con esta configuración se intenta simular la situación presente en un sistema CRT a escala de laboratorio.
- (ii) **La configuración en lecho único**, que consiste en un lecho común compuesto por 80 mg de catalizador, 20 mg de carbonilla y 300 mg de SiC, habiendo mezclado previamente estos tres componentes con una espátula en un vidrio de reloj, consiguiendo así el modo de contacto débil entre el catalizador y la carbonilla [11]. Este caso simula la situación presente en un sistema CCF. Bajo esta configuración en lecho único se realizaron

ensayos de combustión de carbonilla adicionales en atmósfera de 5% O₂/N₂, en ausencia de NO_x.

En la Figura 6.1 se presenta un esquema de la configuración catalizador-carbonilla en lecho doble, que ha sido utilizada exclusivamente en este capítulo, y un esquema de la configuración en lecho único que ha sido empleada tanto en este capítulo como en los demás capítulos de esta Memoria.

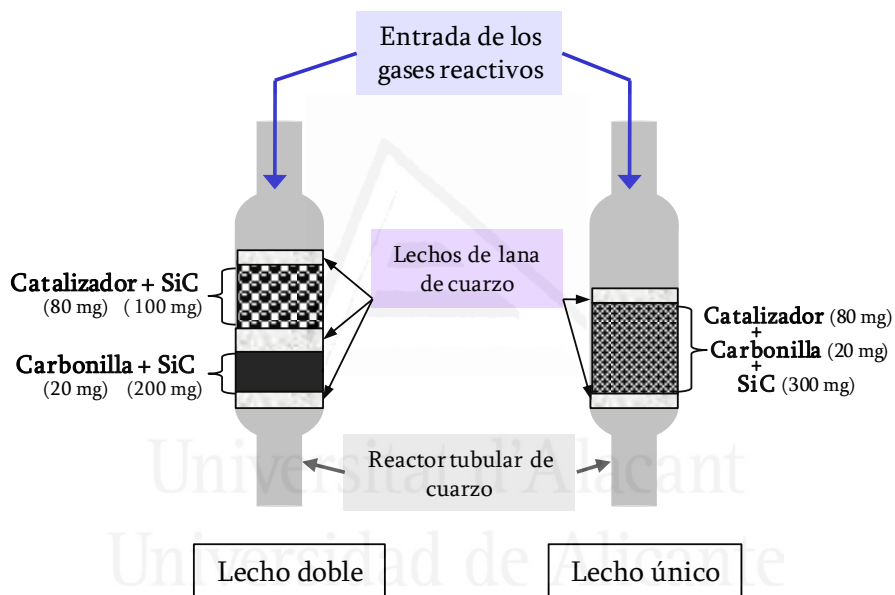


Figura 6.1. Esquema de las configuraciones catalizador-carbonilla en lecho doble y en lecho único empleadas en los ensayos catalíticos de combustión de carbonilla a escala de laboratorio.

Se realizaron también ensayos blancos (sin carbonilla) en atmósfera de 500 ppm de NO_x/5% O₂/N₂ con objeto de analizar la capacidad de los catalizadores para la producción de NO₂.

6.3. Resultados y discusión.

6.3.1. Ensayos catalíticos de oxidación de NO a NO₂.

El motivo por el que en este estudio comparativo se han elegido estos cuatro catalizadores radica en la diferente capacidad catalítica de cada uno para producir NO₂ bajo una atmósfera de 500 ppm de NO_x/5% O₂/N₂. Es decir, cada catalizador produce una cantidad de NO₂ distinta y en un intervalo de temperaturas diferente, como se analizará a continuación, debido a la actuación de un mecanismo de reacción distinto en cada caso.

Las capacidades de oxidación de NO a NO₂ de los catalizadores seleccionados fueron obtenidas a partir de los ensayos blancos (sin carbonilla), recogiendo en la Figura 6.2.a estos perfiles de formación de NO₂ en función de la temperatura y en la Figura 6.2.b se presentan los perfiles de eliminación de NO_x obtenidos en estos mismos ensayos blancos. Los valores negativos en los perfiles de eliminación de NO_x de la Figura 6.2.b indican la desorción de NO_x, mientras que los valores positivos se deben a procesos de adsorción.

Como se puede observar en la Figura 6.2.a, los cuatro catalizadores seleccionados exhiben un perfil de oxidación de NO a NO₂ diferente, lo que permitirá analizar en el apartado 6.3.2 la implicación que tiene cada uno de estos perfiles de formación de NO₂ en la combustión de carbonilla en atmósfera de NO_x/O₂/N₂.

El óxido PrO_{2-δ}-500 es el que presenta el mayor porcentaje de formación de NO₂ en el máximo (Figura 6.2.a, 48% de formación de NO₂ a 375°C). El perfil de producción de NO₂ de este catalizador muestra dos picos, uno a bajas temperaturas (entre 100°C y 250°C) y un segundo pico a temperaturas intermedias. En este segundo pico, la

producción de NO₂ comienza a aumentar a partir de 250°C hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico a 375°C, definiéndose a esta temperatura el máximo de producción. A partir de dicha temperatura, el equilibrio termodinámico limita la formación de NO₂. Esta habilidad de los óxidos basados en praseodimio para producir NO₂ fue anteriormente observada por los autores Krishna y col. [12].

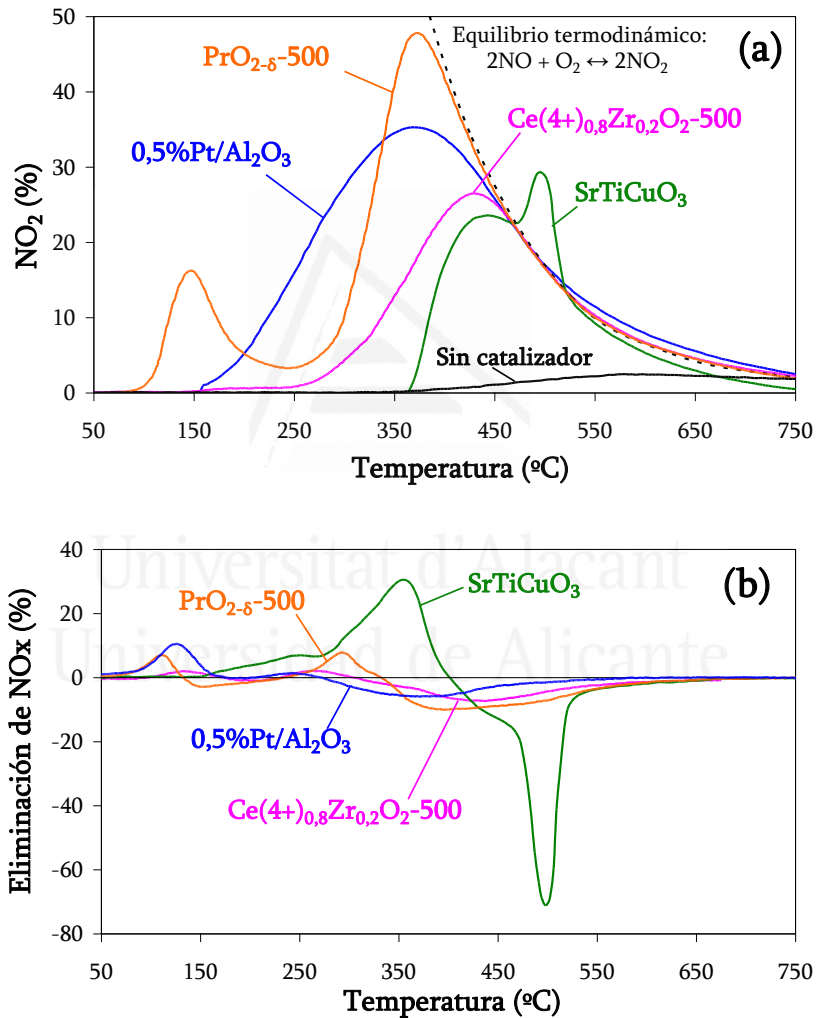


Figura 6.2. Perfiles de (a) formación de NO₂ y de (b) eliminación de NO_x en ensayos blancos (sin carbonilla, con 500 ppm NO_x/5% O₂/N₂) en función de la temperatura, de los catalizadores seleccionados.

Por otro lado, el perfil de eliminación de NO_x de PrO_{2-δ}-500 en el ensayo blanco muestra un primer pico de adsorción de especies NO_x a bajas temperaturas, con un máximo a 110°C, al cual le sigue un proceso de desorción entre 140°C y 220°C (Figura 6.2.b). Estos intervalos de temperaturas apuntan a una adsorción física de NO_x en la superficie del óxido, seguida de la oxidación de estas especies NO_x adsorbidas a baja temperatura, las cuales finalmente son desorbidas como NO₂. De este modo, esta desorción queda reflejada en el primer pico de formación de NO₂, con un máximo a 150°C (Figura 6.2.a). Dicha producción de NO₂ es consecuencia de una reducción por parte del NO del óxido de praseodimio, reaccionando el NO con especies oxígeno del óxido. El hecho anterior se ve apoyado por el estudio de Logan y col. [13], confirmando estos autores la desorción térmica de O₂ tanto en un óxido puro de praseodimio como en óxidos mixtos ceria-praseodimia con contenidos en praseodimio mayores al 20% molar. La cantidad de O₂ liberada es mayor conforme el contenido en praseodimio aumenta en el óxido, mientras que en el óxido puro de cerio y en óxidos mixtos ceria-praseodimia con contenidos en praseodimio menores al 10% molar no se detectó desorción térmica de O₂. En el intervalo de 250°C a 330°C se observa un segundo pico de eliminación de NO_x en el óxido PrO_{2-δ}-500, estando relacionado este pico con especies nitrito/nitrato quimisorbidas más estables. Por último, tiene lugar un segundo pico de desorción de NO_x, principalmente como NO₂, a temperaturas mayores a 330°C.

El perfil de producción de NO₂ del óxido mixto Ce(4⁺)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500 tiene lugar a temperaturas intermedias, mostrando un pico similar al segundo pico de formación de NO₂ del óxido PrO_{2-δ}-500 aunque con una forma más ensanchada y con porcentajes de producción de NO₂ menores. Respecto al perfil de eliminación de NO_x del óxido Ce(4⁺)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500, se observan dos picos de adsorción de NO_x, uno de ellos a bajas temperaturas (entre 110°C y 170°C) y el segundo a temperaturas más altas (entre 240°C y 300°C), de forma similar al perfil de eliminación de NO_x del óxido PrO_{2-δ}-500. Sin

embargo, en el óxido $\text{Ce}(4+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2-500$ se alcanza una población menor de especies NO_x adsorbidas, lo que explica la menor formación de NO₂ en el ensayo blanco respecto al óxido $\text{PrO}_{2-\delta}-500$, así como una menor desorción de especies NO_x en el intervalo de temperaturas entre 310°C y 700°C.

El catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃ presenta una producción de NO₂ a temperaturas bajas e intermedias, con un porcentaje de formación de NO₂ en el máximo menor que el mostrado por el óxido $\text{PrO}_{2-\delta}-500$. El análisis del perfil de eliminación de NO_x en el ensayo blanco de este catalizador revela una primera etapa de adsorción de especies NO_x a bajas temperaturas y una etapa de desorción de dichas especies en el intervalo de temperaturas de 280°C a 550°C. Esta desorción ocurre a temperaturas menores que en los óxidos $\text{PrO}_{2-\delta}-500$ y $\text{Ce}(4+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2-500$. Otros autores como Prinetto y col. [14] también han observado la adsorción de especies NO_x a bajas temperaturas (40°C) sobre un catalizador 1% Pt/Al₂O₃ en una atmósfera de NO/O₂, revelando la formación de grupos nitrito y nitrato superficiales mediante espectroscopia FTIR y la desorción de estos grupos al aumentar la temperatura.

Finalmente, la perovskita SrTiCuO₃ produce NO₂ a temperaturas intermedias y altas, mostrando un pico que sobrepasa el equilibrio termodinámico alrededor de 500°C (Figura 6.2.a). Como ya se comentó en el apartado 6.2.1, esta perovskita es un catalizador efectivo para la retención/liberación de NO_x (catalizador NSR), presentando el perfil de eliminación de NO_x (Figura 6.2.b) una gran cantidad de NO_x quimisorbido durante el ensayo blanco (0,49 mmoles de NO_x retenidos/g_{catalizador}) los cuales son liberados reversiblemente (0,53 mmoles de NO_x liberados/g_{catalizador}) en un pico de intensidad pronunciada entre 400°C y 600°C, provocando dicho pico de liberación de NO_x que el perfil de formación de NO₂ muestre un pico por encima del equilibrio termodinámico en dicho intervalo de temperaturas. Los autores López-Suárez y col. [10] confirmaron que

son las especies nitrito/nitrato las que se retienen, liberándose estas especies principalmente como NO_2 al aumentar la temperatura. El intervalo de temperaturas en el cual descomponen las especies de NO_x quimisorbidas en el catalizador SrTiCuO_3 es similar al intervalo observado por Kustov y col. [15] para la descomposición de nitrato de estroncio soportado en alúmina. Este hecho, junto con el enriquecimiento en estroncio en la superficie de las partículas y la detección de la fase cristalina SrCO_3 por DRX, sugiere que en este catalizador está teniendo lugar la formación/descomposición de especies tipo SrNO_3 [6].

6.3.2. Ensayos catalíticos de combustión de carbonilla bajo las configuraciones en lecho doble y lecho único.

En este apartado se va a comparar la actuación de los cuatro catalizadores elegidos en la combustión de carbonilla, realizando estos ensayos mediante dos configuraciones catalizador-carbonilla diferentes: la configuración en lecho doble y la configuración en lecho único, las cuales se describieron en el apartado 6.2.2. En la Figura 6.3 se recogen estos perfiles de combustión de carbonilla realizados en una atmósfera de $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Los cuatro ensayos de combustión catalítica de carbonilla realizados mediante la configuración en lecho doble (representados por triángulos en la Figura 6.3) no presentan diferencias significativas entre ellos, pero presentan un desplazamiento a menores temperaturas, de unos 40°C , respecto a la combustión no catalítica. Las combustiones catalíticas ocurren lentamente por debajo de 525°C aproximadamente y, a partir de esa temperatura, la conversión aumenta rápidamente hasta que se completa la combustión. Esta situación sería la obtenida por el efecto aislado de la producción de NO_2 por los catalizadores. Tal y como se observa en los ensayos blancos (Figura 6.2.a), por encima de 525°C aproximadamente todos los catalizadores producen una cantidad de

NO_2 similar, correspondiente a la marcada por el equilibrio termodinámico de la reacción de oxidación de NO a NO_2 .

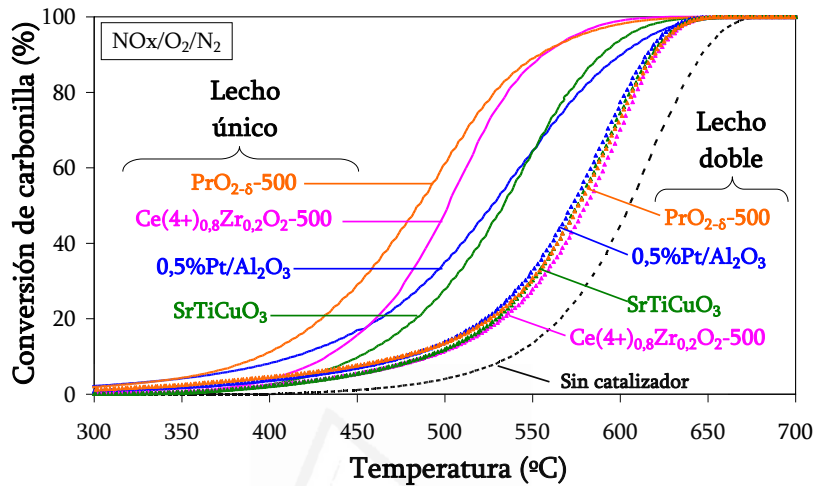


Figura 6.3. Curvas de conversión de carbonilla en atmósfera de 500 ppm $\text{NO}_x/5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ bajo dos configuraciones catalizador-carbonilla distintas; triángulos: configuración en lecho doble; trazo continuo: configuración en lecho único.

Por el contrario, con la configuración en lecho único, las curvas de conversión de carbonilla se ven desplazadas de forma considerable hacia temperaturas más bajas, lo que sugiere que el contacto existente entre el catalizador y la carbonilla en esta configuración, aunque sea un contacto débil, permite que otros mecanismos de reacción alternativos al de la oxidación catalítica de NO tengan lugar. En este caso sí existen diferencias importantes en los perfiles de conversión de carbonilla obtenidos con los cuatro catalizadores estudiados, siendo los catalizadores más efectivos para la combustión de carbonilla en estas condiciones los óxidos $\text{PrO}_{2-8}-500$ y $\text{Ce}(4+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2-500$.

Con la finalidad de esclarecer los motivos de estas diferencias catalíticas, los ensayos de combustión de carbonilla bajo la configuración en lecho único también se

llevaron a cabo en una atmósfera de O_2/N_2 (sin NO_x), mostrándose estas curvas de conversión de carbonilla en la Figura 6.4.

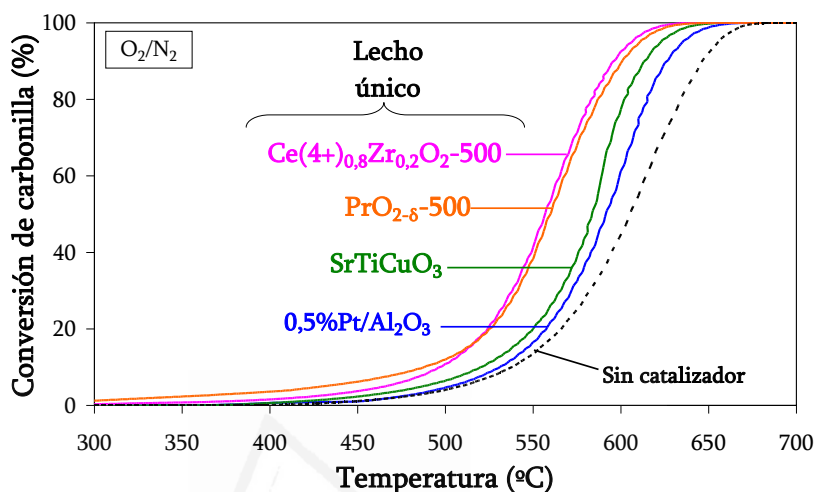


Figura 6.4. Curvas de conversión de carbonilla en atmósfera de 5% O_2/N_2 (sin NO_x) bajo la configuración en lecho único de los catalizadores seleccionados.

Los resultados obtenidos en atmósfera de O_2/N_2 clarifican la información recogida en la Figura 6.3, ya que el óxido mixto $Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O_{2-500}$ así como el óxido $PrO_{2-\delta-500}$ presentan una destacada capacidad para catalizar la combustión de carbonilla en O_2/N_2 debido a la importante capacidad de estos óxidos de producir y transferir oxígeno activo a la superficie de la carbonilla [9, 16], lo que explica la mayor actividad de estos dos catalizadores en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ bajo esta misma configuración.

Es interesante analizar más detenidamente los diferentes comportamientos catalíticos de estos dos óxidos de elementos lantánidos bajo la configuración en lecho único. Así, mientras $PrO_{2-\delta-500}$ es más activo que $Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O_{2-500}$ en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$, debido a la mayor capacidad de producción de NO_2 del óxido $PrO_{2-\delta-500}$ (Figura 6.2.a), ambos óxidos muestran una actividad bastante similar en atmósfera de O_2/N_2 .

Bajo atmósfera de O₂/N₂, PrO_{2-δ}-500 exhibe una significativa respuesta catalítica en la combustión de carbonilla a bajas temperaturas (entre 300°C y 500°C), probablemente debida a la mayor facilidad de reducción de los cationes Pr⁴⁺ superficiales comparado con la facilidad de reducción de cationes Ce⁴⁺ [17], (aun presentando el óxido PrO_{2-δ}-500 un área superficial BET menor que el óxido Ce(4⁺)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500) y a la mayor proporción de cationes reducibles, al ser PrO_{2-δ}-500 un óxido puro mientras que en Ce(4⁺)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500, los cationes zirconio, que están en un 20% molar, no se reducirán. Sin embargo, a temperaturas altas, estos dos perfiles de conversión de carbonilla prácticamente se igualan, mostrando comportamientos catalíticos muy parecidos con ambos óxidos en atmósfera de O₂/N₂ a temperaturas mayores a 500°C.

La perovskita SrTiCuO₃ presenta una menor actividad catalítica en la combustión de carbonilla en atmósfera de O₂/N₂ respecto a los dos óxidos anteriores, mostrando una ligera mejora en la actividad cuando la temperatura excede los 580°C. La actividad de este material en la combustión de carbonilla en atmósfera de O₂/N₂ parece deberse a la desorción de especies oxigenadas altamente reactivas a partir de una cierta temperatura, lo que ocurre principalmente al dopar la red con cationes apropiados [18-20]. Esto lleva a la creación de vacantes de oxígeno que se reponen con oxígeno de la fase gas. Este mecanismo basado en la producción de oxígeno activo es similar al descrito para óxidos de cerio o praseodimio, aunque según los resultados de la Figura 6.4, la perovskita estudiada es menos efectiva que los óxidos PrO_{2-δ}-500 y Ce(4⁺)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500. Además, el cobre también juega un notable papel catalítico en reacciones de oxidación [21].

El catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃ es el menos activo en la combustión de carbonilla en atmósfera de O₂/N₂ entre los cuatro catalizadores seleccionados, estando ligada su actividad en atmósfera de NO_x/O₂/N₂ con la capacidad de producir NO₂. Llama la atención que, a altas temperaturas (550°C-620°C), el orden de actividad en atmósfera de

NO_x/O₂/N₂ es el mismo que en atmósfera de O₂/N₂ (en ambos casos bajo la configuración en lecho único), siendo este orden el siguiente:



La observación anterior sugiere que, en dicho intervalo de altas temperaturas, el mecanismo de combustión de carbonilla asistido por oxígeno activo parece prevalecer respecto al mecanismo de combustión asistido por NO₂. Esta prevalencia se debe también a que a estas altas temperaturas, la formación de NO₂ se encuentra desfavorecida termodinámicamente.

Por otro lado, en atmósfera de NO_x/O₂/N₂, el contacto débil entre 0,5%Pt/Al₂O₃ y la carbonilla bajo la configuración en lecho único promueve una significativa mejora en la combustión de carbonilla en el intervalo de temperaturas bajas e intermedias (entre 250°C y 500°C) respecto a la configuración en lecho doble, donde no existe contacto entre el catalizador y la carbonilla (Figura 6.3, curvas azules).

6.3.3. Estudio del NO₂ sobrante en los ensayos catalíticos de combustión de carbonilla en NO_x/O₂/N₂ bajo las configuraciones en lecho doble y lecho único.

El NO₂ que no reacciona con la carbonilla en los ensayos catalíticos de combustión realizados en presencia de NO_x, que ha sido designado en este estudio como NO₂ sobrante, es un aspecto importante a analizar. Por ello, en este apartado se va a estudiar el NO₂ sobrante de los ensayos de combustión de carbonilla realizados en la atmósfera compuesta por 500 ppm NO_x/5% O₂/N₂ de los cuatro catalizadores seleccionados, bajo las dos configuraciones catalizador-carbonilla probadas, permitiendo esclarecer este estudio en qué magnitud el NO₂ es consumido por la carbonilla durante su proceso de

combustión, y cómo influye la configuración catalizador-carbonilla en los niveles de NO₂ sobrante emitidos durante estos ensayos catalíticos.

Se presenta en primer lugar el porcentaje de NO₂ sobrante en función de la temperatura del catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃ en las dos configuraciones estudiadas, recogiendo estos dos perfiles en la Figura 6.5.

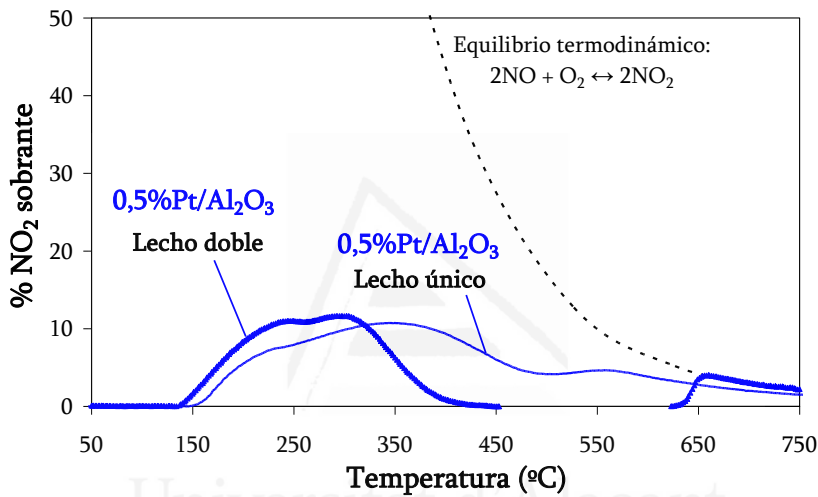


Figura 6.5. Perfiles de NO₂ sobrante emitidos por el catalizador 5%Pt/Al₂O₃ en los ensayos de combustión de carbonilla en 500 ppm NO_x/5% O₂/N₂ bajo la configuración en lecho doble y lecho único.

El hecho más relevante al comparar los dos perfiles de NO₂ sobrante obtenidos con el catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃ (Figura 6.5) es que, bajo la configuración en lecho único se registra una mayor producción de NO₂ sobrante respecto a la configuración en lecho doble para el intervalo de temperaturas donde la carbonilla se está consumiendo (350°C-630°C), a pesar de que es en el lecho único donde 0,5%Pt/Al₂O₃ muestra una mayor capacidad para catalizar la combustión de carbonilla (respecto a lecho doble).

Una explicación que puede justificar esta observación es la capacidad del platino para reciclar las moléculas de NO (producidas por la reacción entre el NO₂ y la carbonilla) de nuevo a NO₂, actuando el catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃ como una fuente de NO₂ a lo largo del lecho catalítico, proporcionando de forma continua moléculas de NO₂ en un intervalo de temperaturas apropiado para ser utilizadas en la combustión de carbonilla. Así, de acuerdo con las siguientes reacciones, la molécula de NO también presentaría un papel catalítico en la combustión de carbonilla al establecerse la configuración en lecho único entre el catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃ y la carbonilla:



*La obtención de CO₂ como producto de combustión de la carbonilla en la reacción (2) se justificará en el apartado 6.3.4, por la nula selectividad a CO mostrada por 0,5%Pt/Al₂O₃ en lecho único (Tabla 6.2). El CO₂ puede emitirse como producto primario de la combustión, tal y como describe la ecuación (2), o como producto secundario tras la oxidación catalítica del CO potencialmente emitido como producto primario.

Como apoyo al mecanismo de reciclado de NO₂ por parte del platino, comentado anteriormente, se han calculado los mmoles de NO₂/g_{catalizador} emitidos en los dos perfiles presentados en la Figura 6.5, obteniéndose 0,61 mmoles de NO₂/g_{catalizador} bajo la configuración en lecho único y 0,40 mmoles de NO₂/g_{catalizador} bajo la configuración en lecho doble. Estos valores apuntan que el NO presente en la atmósfera de reacción es empleado múltiples veces cuando se adopta una configuración en lecho único entre 0,5%Pt/Al₂O₃ y la carbonilla, no teniendo opción de ocurrir dicho reciclado bajo la configuración en lecho doble. Esto además explica la significativa mayor velocidad de combustión de la carbonilla bajo la configuración en lecho único que bajo la configuración en lecho doble. A este respecto, Setiabudi y col. [22, 23] obtuvieron resultados similares en pruebas a escala de laboratorio con espumas cerámicas impregnadas con platino.

En la Figura 6.6 se presentan los perfiles de NO₂ sobrante emitidos en los ensayos de combustión de carbonilla en NO_x/O₂/N₂ bajo la configuración en lecho doble pertenecientes a los catalizadores Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500, PrO_{2-δ}-500 y SrTiCuO₃.

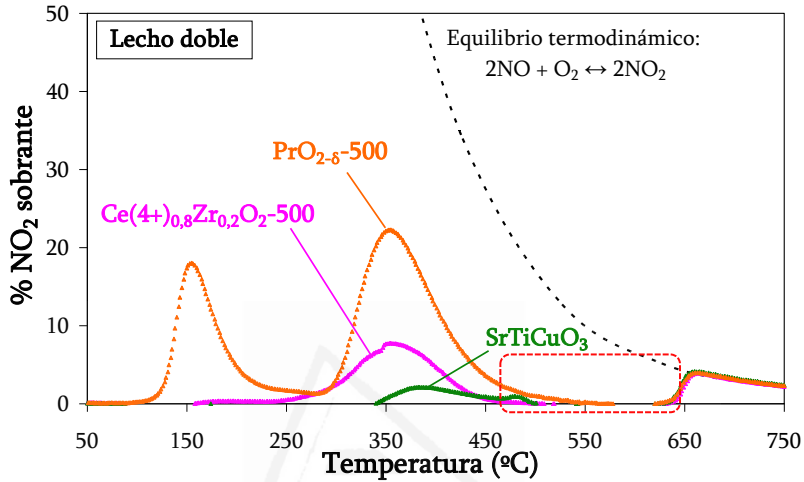


Figura 6.6. Perfiles de NO₂ sobrante emitidos por los óxidos Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500, PrO_{2-δ}-500 y SrTiCuO₃ en los ensayos de combustión de carbonilla en 500 ppm NO_x/5% O₂/N₂ bajo la configuración en lecho doble.

Análogamente al perfil de NO₂ sobrante presentado por 0,5%Pt/Al₂O₃ bajo la configuración en lecho doble (Figura 6.5), en los tres perfiles recogidos en la Figura 6.6 no se emite NO₂ sobrante entre 520°C y 630°C, lo que indica que todo el NO₂ producido por el catalizador (el cual se encuentra en un lecho previo al lecho de carbonilla) está siendo utilizado de forma efectiva en la combustión de la carbonilla en dicho intervalo de temperatura.

Respecto al perfil de NO₂ sobrante de la perovskita SrTiCuO₃, es interesante señalar que esta muestra apenas emite NO₂ bajo estas condiciones. Este hecho se debe a que la cantidad de NO₂ que SrTiCuO₃ es capaz de generar se emite en un intervalo de temperaturas adecuado para que la carbonilla utilice dicho NO₂ de forma eficiente en la

combustión bajo la configuración en lecho doble. Así, este catalizador muestra el mismo perfil de conversión de carbonilla en lecho doble que el resto de catalizadores (Figura 6.3, curvas definidas por triángulos), siendo el que menor emisión de NO₂ sobrante presenta bajo esta configuración.

Comparando los tres catalizadores de la Figura 6.6 se observa que, cuanto menor es la cantidad de NO₂ producida en el ensayo blanco, menor es la cantidad de NO₂ sobrante emitida en el ensayo de combustión de carbonilla en lecho doble.

En el caso del óxido PrO_{2-δ}-500, el NO₂ sobrante (Figura 6.6) mantiene el perfil de doble pico observado previamente en el ensayo blanco (formación de NO₂ (%), Figura 6.2.a), no viéndose apenas modificado el pico a baja temperatura si se comparan estos dos perfiles. En este intervalo de temperaturas de oxidación tan bajas, el NO₂ no parece interactuar con la carbonilla del lecho posterior. Por el contrario, el NO₂ sobrante emitido en el segundo pico sí que se ve disminuido respecto al ensayo blanco, como ocurre para el resto de catalizadores.

En la Figura 6.7 se presentan los perfiles de NO₂ sobrante emitidos en los ensayos de combustión de carbonilla en NO_x/O₂/N₂ bajo la configuración en lecho único de los tres óxidos, observándose mayor cantidad de NO₂ sobrante en estas condiciones que bajo la configuración en lecho doble con cualquiera de los óxidos analizados, a pesar de que, como ya se vio con el catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃, la configuración en lecho único promueve la combustión de carbonilla en mayor medida que la configuración en lecho doble.

El catalizador PrO_{2-δ}-500 y, en menor medida, los catalizadores Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂₋₅₀₀ y SrTiCuO₃ también parecen presentar cierta capacidad para reciclar NO a NO₂

cuando se adopta la configuración en lecho único en la combustión de carbonilla, probablemente teniendo lugar este reciclado mediante la formación de especies NO_x adsorbidas en la superficie del catalizador durante la reacción de combustión en NO_x/O₂/N₂ bajo la configuración en lecho único y/o por la alteración de los equilibrios de formación/descomposición de estas especies al estar presente la carbonilla.

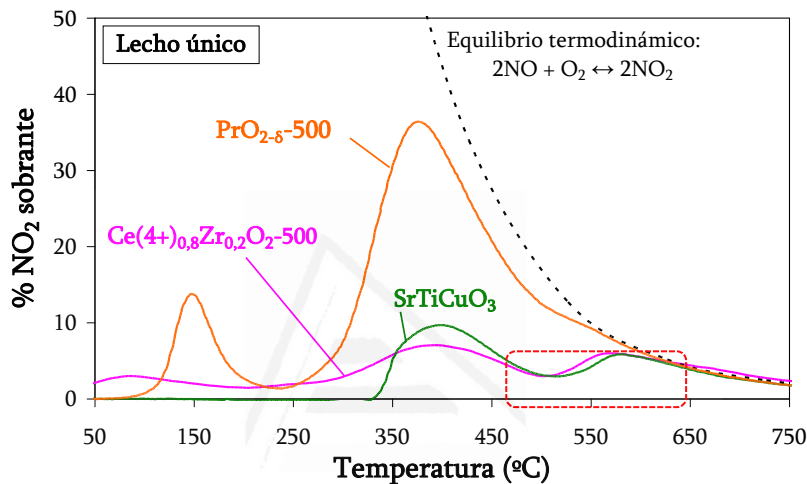


Figura 6.7. Perfiles de NO₂ sobrante emitidos por los óxidos Ce(4+)0,8Zr0,2O₂-500, PrO_{2-δ}-500 y SrTiCuO₃ en los ensayos de combustión de carbonilla en 500 ppm NO_x/5% O₂/N₂ bajo la configuración en lecho único.

El óxido PrO_{2-δ}-500 es el catalizador que mayor cantidad de NO₂ sobrante emite en el ensayo de combustión de carbonilla bajo la configuración en lecho único, superando incluso al catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃. Este hecho conduce a entender el desplazamiento a menores temperaturas de la curva de conversión de carbonilla catalizada por PrO_{2-δ}-500, bajo lecho único en NO_x/O₂/N₂, respecto a la curva catalizada por Ce(4+)0,8Zr0,2O₂-500. El mejor comportamiento de PrO_{2-δ}-500 para producir NO₂ en la configuración en lecho único (respecto a Ce(4+)0,8Zr0,2O₂-500) parece deberse a la mayor capacidad de este óxido en la formación de especies NO_x adsorbidas y posterior oxidación, como revelaron las Figuras 6.2.a y 6.2.b. Como consecuencia de lo anterior, en el intervalo de temperaturas

de 350°C a 540°C (Figura 6.3, lecho único), el óxido $\text{PrO}_{2-\delta}$ -500 es capaz de proporcionar a la carbonilla una cantidad mayor de NO_2 , en comparación con el óxido $\text{Ce}(4+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-500}$, lo que acelera en mayor grado la combustión de la carbonilla. Sin embargo, a partir de 540°C ambas curvas se superponen debido a que, a estas temperaturas, el equilibrio termodinámico se encuentra fuertemente desplazado hacia la formación de NO , imponiendo concentraciones de NO_2 considerablemente bajas, por lo que las diferencias en la producción de NO_2 de ambos óxidos desaparecen.

Por el contrario, en ausencia de NO_x (atmósfera de O_2/N_2), ambos óxidos presentan un comportamiento catalítico similar a partir de 500°C (Figura 6.4), estando desplazados estos dos perfiles a menores temperaturas respecto a los perfiles de los catalizadores SrTiCuO_3 y $0,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este desplazamiento se relaciona tentativamente con una significativa participación en el proceso catalítico del oxígeno de capas sub-superficiales y/o del propio seno de los óxidos $\text{PrO}_{2-\delta}$ -500 y $\text{Ce}(4+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2-500}$.

6.3.4. Impacto en los productos de combustión emitidos e implicaciones mecanísticas derivadas.

En este último apartado se van a analizar las cantidades de NO_2 que han sido consumidas por la carbonilla durante los ensayos de combustión en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ bajo la configuración en lecho doble, recogándose dichos valores en la Tabla 6.1 (columna 4), los cuales han sido calculados mediante la diferencia entre la cantidad de NO_2 producida en el ensayo blanco (columna 2) y la cantidad de NO_2 sobrante emitida durante el ensayo de combustión de carbonilla en lecho doble (columna 3). Además, en la Tabla 6.2 se presentan los valores de selectividades reales a CO (%) de los ensayos de combustión de carbonilla, con el propósito adicional de evaluar el impacto de ambas configuraciones

catalizador-carbonilla empleadas en este estudio (lecho doble frente a lecho único) sobre los productos de combustión (CO y/o CO₂) emitidos en estos ensayos.

Tabla 6.1. Valores de mmoles NO₂/g_{catalizador} emitidos en los ensayos blancos y emitidos y consumidos en los ensayos de combustión de carbonilla en NO_x/O₂/N₂ bajo la configuración en lecho doble.

Situación	Ensayo blanco	Lecho doble (NO _x /O ₂ /N ₂)	Lecho doble (NO _x /O ₂ /N ₂)
	mmoles NO ₂ emitidos/g _{catalizador}	mmoles NO ₂ emitidos/g _{catalizador}	mmoles NO ₂ consumidos/g _{catalizador}
0,5%Pt/Al ₂ O ₃	1,82	0,40	1,42
SrTiCuO ₃	0,78	0,10	0,68
Ce(4+) _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ -500	0,99	0,20	0,79
PrO _{2-δ} -500	1,58	0,63	0,95

Tabla 6.2. Selectividades reales hacia la formación de CO (%) de los ensayos de combustión de carbonilla realizados bajo diferentes situaciones.

Situación	Lecho doble (NO _x /O ₂ /N ₂)	Lecho único (NO _x /O ₂ /N ₂)	Lecho único (O ₂ /N ₂)
	Selectividad real a CO (%)	Selectividad real a CO (%)	Selectividad real a CO (%)
Sin catalizador	63	63	60
0,5%Pt/Al ₂ O ₃	36	0	0
SrTiCuO ₃	57	4	2
Ce(4+) _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ -500	54	10	5
PrO _{2-δ} -500	57	9	<1

Las cantidades de NO₂ consumidas por la carbonilla durante los ensayos de combustión en lecho doble (Tabla 6.1, columna 4) son claramente insuficientes para lograr la combustión íntegra de la cantidad de carbonilla utilizada (cantidad teórica de ≈ 19 mmoles CO_x/g_{catalizador}). Por tanto, existe una gran contribución de la reacción de combustión de carbonilla con O₂. Esta conclusión se corrobora en el próximo capítulo de esta Memoria, donde se hace un estudio de los mecanismos de combustión catalítica empleando O₂ marcado isotópicamente.

Para el caso de la combustión no catalizada de carbonilla, se puede considerar que sólo se produce la combustión con O_2 , ya que la actividad del NO en la oxidación de carbón, en ausencia de NO_2 , es baja comparada con la del O_2 [24, 25]. Es ampliamente conocido en la bibliografía que el mecanismo de oxidación de carbón se inicia mediante la formación de complejos superficiales oxigenados (SOCs), que actúan como intermedios, de acuerdo con Mul y col. [26] y Tabor y col. [27], finalmente liberándose CO y/o CO_2 por la descomposición térmica de los SOCs o por la reacción de los SOCs con O_2 . En las condiciones experimentales empleadas en este trabajo, la oxidación no catalizada de carbonilla empieza a tener lugar, de forma significativa, a partir de $450^\circ C$, con una selectividad a CO ($CO/(CO + CO_2)$ (%)) considerablemente alta (60-63%).

Mediante el uso de la configuración en lecho doble en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$, los catalizadores funcionan exclusivamente como generadores de NO_2 . El NO_2 producido por cada catalizador en el lecho superior llega al lecho adyacente de carbonilla, donde tienen lugar las reacciones NO_2/O_2 -carbonilla. Así, atendiendo a las magnitudes de producción de NO_2 en los ensayos blancos de los cuatro catalizadores (valores entre 1,82 y 0,78 mmoles NO_2 emitidos/ $g_{catalizador}$, Tabla 6.1), no se aprecian diferencias relevantes en las curvas de combustión de carbonilla en lecho doble, tal como se muestra en la Figura 6.3. Sin embargo, se aprecia una discrepancia en el valor de mmoles NO_2 consumidos/ $g_{catalizador}$ correspondiente al catalizador 0,5%Pt/ Al_2O_3 en lecho doble respecto al resto de catalizadores. Esta cantidad más alta de mmoles de NO_2 consumidos se ha relacionado con la notable producción de NO_2 a bajas temperaturas (a partir de $160^\circ C$) en el ensayo blanco de este catalizador, lo que parece producir más SOCs en la superficie de la carbonilla, conduciendo finalmente estos SOCs a una producción mayor de CO_2 , es decir, a una menor selectividad a CO respecto a los valores mostrados por el resto de catalizadores en lecho doble (Tabla 6.2). Los resultados publicados por Azambre y col. [28] están de acuerdo con las observaciones anteriores. Estos autores confirmaron

la quimisorción de NO₂ en la superficie de la carbonilla alrededor de 200°C, creándose intermedios nitrogenados y oxigenados adsorbidos a causa de la reacción NO₂-carbonilla. Posteriormente, estos autores realizaron ensayos TPDs en los cuales se observó la emisión de NO₂, NO y CO₂ como productos principales [28]. Por tanto, la significativa producción de CO en los ensayos de combustión de carbonilla realizados bajo la configuración en lecho doble (Tabla 6.2) sugiere una contribución predominante de la combustión de carbonilla con O₂, estando controlada la velocidad de oxidación por la concentración de O₂ en la fase gas y por su difusión a lo largo del lecho de carbonilla, de acuerdo con la bibliografía [29]. Finalmente esta situación conduce a la obtención de curvas de combustión de carbonilla muy similares bajo la configuración en lecho doble.

Por el contrario, en la configuración en lecho único existe un cierto contacto entre las partículas de catalizador y de carbonilla, distribuyéndose aleatoriamente ambos componentes a lo largo del lecho catalítico. Bajo esta configuración, para el catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃ ya se constató una mayor cantidad de NO₂ sobrante emitida respecto a la configuración en lecho doble (Figura 6.5), aun presentando una curva de conversión de carbonilla en lecho único desplazada a menores temperaturas. Los dos hechos anteriores, junto con la baja actividad mostrada por este catalizador en O₂/N₂ bajo lecho único, sugieren marcadamente que el NO liberado de la reacción NO₂-carbonilla es reciclado de nuevo a NO₂ por este catalizador, conduciendo finalmente este proceso de reciclado a una aceleración en la combustión de la carbonilla en atmósfera de NO_x/O₂/N₂ bajo lecho único. Por tanto, dicho reciclado de NO a NO₂ y la combustión de carbonilla con este NO₂, así como con O₂ de la fase gas, se encuentran acoplados. Estos resultados se hallan en total acuerdo con varios estudios publicados [22, 23, 29].

Además, el empleo del catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃ bajo la configuración en lecho único tiene un considerable impacto en los productos de combustión emitidos, no

detectándose la emisión de CO en las dos atmósferas empleadas ($\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ y O_2/N_2) bajo estas condiciones. Por esta razón, en la reacción (2) presentada en el apartado 6.3.3 sólo se contempla CO_2 como producto de la combustión de carbonilla catalizada por $0,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la configuración en lecho único en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$, ya que bajo estas condiciones no se detectó la emisión de CO. La selectividad cero a CO (Tabla 6.2) mostrada por este catalizador en la configuración en lecho único se debe a la capacidad del platino de oxidar de forma efectiva el CO a CO_2 , no pudiéndose desempeñar esta función cuando el catalizador $0,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se encuentra separado de la carbonilla en un lecho anterior. A este respecto, Setiabudi y col. [23] publicaron resultados similares.

Respecto al resto de catalizadores ($\text{Ce}(4+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2-500$, $\text{PrO}_{2-6}-500$ y SrTiCuO_3), es importante indicar que bajo la configuración en lecho único, el balance de las especies CO_x emitidas ($\text{CO} + \text{CO}_2$) durante la combustión catalizada de la carbonilla fue ligeramente menor al balance obtenido en la combustión no catalizada. Sin embargo, bajo la configuración en lecho doble, sí que se obtuvo un balance de especies CO_x emitidas muy similar al balance correspondiente a la combustión no catalizada, en los tres óxidos estudiados. Estas observaciones confirman que bajo la configuración en lecho único, donde el catalizador y la carbonilla se encuentran mezclados, puede tener lugar cierta carbonatación de los óxidos (por la quimisorción de CO_2 emitido durante la combustión de carbonilla), presentando el óxido $\text{Ce}(4+)_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2-500$ una tendencia a la carbonatación mayor que los óxidos $\text{PrO}_{2-6}-500$ y SrTiCuO_3 . En cambio, en la configuración en lecho doble, la carbonatación de los óxidos no es posible al encontrarse situados en un lecho anterior a la carbonilla, no entrando en contacto el catalizador con las especies CO_x emitidas por la carbonilla. Por ello, los mmoles totales de CO_x registrados en los ensayos en doble lecho son muy similares a los mmoles totales de CO_x emitidos en la combustión no catalizada de carbonilla.

Finalmente, con los catalizadores Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500, PrO_{2-δ}-500 y SrTiCuO₃ también se obtienen selectividades a CO mucho menores bajo la configuración en lecho único que bajo lecho doble, aunque no se llega a conseguir una selectividad cero como con el catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃. El hecho anterior es debido a la combinación de las siguientes razones:

- (i) Menores temperaturas requeridas en la combustión catalizada de carbonilla bajo la configuración en lecho único, lo que generalmente conduce a una relación CO/CO_x menor, de acuerdo con la termodinámica de las reacciones de oxidación de carbón [30].
- (ii) Los óxidos pueden presentar también capacidad para oxidar el CO a CO₂, aunque en menor extensión que el catalizador basado en platino.
- (iii) La posible influencia del mecanismo basado en el oxígeno activo, el cual no contribuye en la configuración en lecho doble.

6.4. Conclusiones.

Del estudio comparativo de la actuación de cuatro catalizadores diferentes (Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500, PrO_{2-δ}-500, SrTiCuO₃ y 0,5%Pt/Al₂O₃) tanto en la oxidación de NO a NO₂ como en la combustión de carbonilla bajo dos configuraciones catalizador-carbonilla distintas (configuración en lecho doble y en lecho único) se pueden extraer las siguientes conclusiones:

■ El empleo de la configuración en lecho doble en la combustión de carbonilla en NO_x/O₂/N₂ conduce a la actuación catalítica de estos cuatro materiales como meros generadores de NO₂, no obteniéndose diferencias significativas entre ellos a pesar de las

diferencias mostradas por los catalizadores en términos de los intervalos de temperaturas y las cantidades de NO₂ producidas en los ensayos blancos.

- El contacto existente entre el catalizador y la carbonilla en la configuración en lecho único, aun siendo un contacto débil, siempre conduce a una disminución de la temperatura de combustión de la carbonilla y a una mayor cantidad de NO₂ sobrante en atmósfera de NO_x/O₂/N₂ respecto a la configuración en lecho doble.

- La mejor actividad catalítica de 0,5%Pt/Al₂O₃ en la combustión de carbonilla en NO_x/O₂/N₂ bajo la configuración en lecho único respecto a la de lecho doble puede ser explicada en base a la capacidad de este catalizador de reciclar el NO a NO₂ de nuevo, lo que implica una producción continua y eficiente de NO₂ a lo largo del lecho catalítico. Esto explica que a bajas temperaturas de combustión en atmósfera de NO_x/O₂/N₂, el catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃ sea el más activo (junto con PrO_{2-δ}-500). Sin embargo, en ausencia de NO_x (atmósfera de O₂/N₂), el catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃ es el menos activo en la combustión de carbonilla entre los materiales comparados.

- Entre los catalizadores analizados en este estudio, los óxidos PrO_{2-δ}-500 y Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500 son los catalizadores más activos en la combustión de carbonilla en O₂/N₂ en lecho único, debido a la capacidad de estos óxidos de producir y transferir oxígeno activo a la superficie de la carbonilla. Sin embargo, el hecho de que PrO_{2-δ}-500 presente la mayor cantidad de NO₂ sobrante bajo lecho único explica el mejor comportamiento de este catalizador respecto a Ce(4+)_{0,8}Zr_{0,2}O₂-500 en la combustión de carbonilla en NO_x/O₂/N₂ bajo esta configuración.

- La configuración catalizador-carbonilla en lecho único siempre conduce a una menor selectividad a CO respecto a lecho doble. Además, para el caso específico del

catalizador 0,5%Pt/Al₂O₃ se obtienen selectividades a CO nulas en la configuración en lecho único, debido a la influencia de la reacción de oxidación de CO a CO₂ catalizada por los sitios activos de platino distribuidos a lo largo del lecho catalítico.

6.5. Bibliografía.

- [1] B. Buono, A. Senatore, M.V. Prati, Appl. Therm. Eng. 49 (2012) 147-153.
- [2] B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Catal. Rev. 43 (2001) 489-562.
- [3] J. Suzuki, S. Matsumoto, Top. Catal. 28 (2004) 171-176.
- [4] D. Fino, V. Specchia, Powder Technol. 180 (2008) 64-73.
- [5] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, B. Azambre, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 13770-13779.
- [6] F.E. López-Suárez, S. Parres-Esclapez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, B. Ura, J. Trawczynski, Appl. Catal. B 93 (2009) 82-89.
- [7] B. Bassou, N. Guilhaume, K. Lombaert, C. Mirodatos, D. Bianchi, Energy Fuels 24 (2010) 4766-4780.
- [8] S.J. Jelles, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 21 (1999) 35-49.
- [9] I. Atribak, F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, A. García-García, Catal. Today 176 (2011) 404-408.
- [10] F.E. López-Suárez, M.J. Illán-López, A. Bueno-López, J.A. Anderson, Appl. Catal. B 104 (2011) 261-267.
- [11] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, Chem. Eng. J. 64 (1996) 295-302.
- [12] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 75 (2007) 210-220.

- [13] A.D. Logan, M. Shelef, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 468-475.
- [14] F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12732-12745.
- [15] A.L. Kustov, M. Makkee, *Appl. Catal. B* 88 (2009) 263-271.
- [16] N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García, *Appl. Catal. A* 437-438 (2012) 166-172.
- [17] W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 305-310.
- [18] Y. Teraoka, K. Nakano, W. Shangguan, S. Kagawa, *Catal. Today* 27 (1996) 107-113.
- [19] Y. Teraoka, K. Kanada, S. Kagawa, *Appl. Catal. B* 34 (2001) 73-78.
- [20] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* 217 (2003) 367-375.
- [21] F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, A. Adamski, B. Ura, J. Trawczynski, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7670-7675.
- [22] A. Setiabudi, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 35 (2002) 159-166.
- [23] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 42 (2003) 35-45.
- [24] H. Yamashita, A. Tomita, H. Yamada, T. Kyotani, L. Radovic, *Energy Fuels* 7 (1993) 85-89.
- [25] A. García-García, M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Energy Fuels* 13 (1999) 499-505.
- [26] G. Mul, J.P.A. Neeft, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Carbon* 36 (1998) 1269-1276.
- [27] K. Tabor, L. Gutzwiller, M.J. Rossi, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6172-6186.
- [28] B. Azambre, S. Collura, J.M. Trichard, J.V. Weber, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2296-2303.
- [29] B. Azambre, S. Collura, P. Darcy, J.M. Trichard, P. da Costa, A. García-García, A. Bueno-López, *Fuel. Process. Technol.* 92 (2011) 363-371.

- [30] J. Lahaye, P. Ehrburger, Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, NATO ASI Series, Vol. 192, France (1991).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 7

Estudio isotópico de la combustión de carbonilla catalizada por CeO_2 en presencia de NO_x .



Resumen.

En este capítulo se analiza el mecanismo de combustión de carbonilla catalizada por el óxido CeO_2 , mediante la realización de ensayos con pulsos de oxígeno molecular marcado isotópicamente, ($^{18}\text{O}_2$), a diferentes temperaturas, tanto en ausencia como en presencia de NO_x y estableciendo un mezclado entre el catalizador CeO_2 y la carbonilla en modo de contacto débil. En ausencia de carbonilla, la oxidación de NO a NO_2 catalizada por el óxido de cerio tiene lugar con el oxígeno del catalizador y no con el O_2 de la fase gas. Además, se han obtenido evidencias de que el proceso de intercambio de oxígeno entre el O_2 de la fase gas y el oxígeno del óxido de cerio (produciéndose de nuevo O_2 pero con átomos de oxígeno de la ceria) prevalece con respecto a la oxidación catalítica de NO a NO_2 en condiciones de exceso de oxígeno. En la mezcla CeO_2 -carbonilla en contacto débil, es el oxígeno de la ceria el que oxida la carbonilla, y el O_2 de la fase gas rellena las vacantes de oxígeno creadas en el óxido, no observándose la reacción directa entre el O_2 de la fase gas y la carbonilla cuando el óxido de cerio está presente en la mezcla. Esta transferencia de oxígeno del óxido de cerio a la carbonilla se produce de forma directa en ausencia de NO , mientras que en presencia de NO se espera también la formación de NO_2 a través del oxígeno del óxido de cerio y la reacción de dicho NO_2 con la carbonilla.

7.1. Introducción.

El óxido puro de cerio, así como diversos óxidos de cerio dopados con otros cationes, han demostrado ser catalizadores efectivos para la oxidación de la carbonilla procedente de motores diésel [1-25], lo que ha motivado una extensa investigación con el fin de desarrollar catalizadores basados en cerio mejorados y esclarecer el mecanismo por el cuál el óxido de cerio cataliza la oxidación de carbonilla. A modo de ejemplo de esta intensa actividad investigadora, recientemente Kumar y col. [26] han dado a conocer una mejora en la regeneración de filtros de partículas diésel (DPF) de SiC cuando a estos filtros se les incorpora nanofibras de óxido de cerio. Además, se están investigando otras morfologías del óxido de cerio con control tridimensional de la estructura a nivel molecular a través de la utilización de sólidos plantilla [27-29].

Los gases marcados isotópicamente son muy útiles en los estudios de mecanismos de reacción. El mecanismo de combustión de carbonilla en O_2 catalizada por óxidos basados en cerio se ha estudiado en un reactor TAP¹ utilizando oxígeno marcado isotópicamente ($^{18}O_2$) [2, 3, 8]. En la combustión no catalítica de carbonilla, los principales productos de combustión detectados contenían oxígeno marcado isotópicamente (especies $C^{18}O$ y $C^{18}O_2$), mientras que en presencia de un óxido de cerio de baja área superficial ($2\text{ m}^2/\text{g}$), mezclado en contacto íntimo con la carbonilla [30], se confirmó que el oxígeno marcado isotópicamente de la fase gas ($^{18}O_2$) reemplazaba al oxígeno del óxido de cerio, siendo las especies activas de oxígeno no marcadas isotópicamente (^{16}O) procedentes del catalizador las que oxidaban la carbonilla, detectándose en este caso como productos principales de combustión los compuestos no marcados $C^{16}O$ y $C^{16}O_2$ [2]. Recientemente, la participación de oxígeno activo de la ceria

¹ Del inglés “Temporal Analysis of Products”.

en el mecanismo de combustión de carbonilla en O₂ se ha relacionado con la formación de especies peróxido (O₂²⁻) y superóxido (O₂⁻) en la superficie de este catalizador [31, 32].

En estudios previos [3] también se constató una mayor producción de especies activas de oxígeno por parte de un óxido de cerio dopado con un 5% en peso de lantano que por un óxido de cerio puro, obteniéndose, por tanto, una mayor actividad catalítica con el óxido de cerio dopado. Además, se confirmó la actuación del mismo mecanismo de combustión de carbonilla bajo una atmósfera de O₂ previamente descrito para el óxido de cerio puro [2], al utilizar el óxido de cerio dopado con lantano. En un estudio posterior se analizaron catalizadores de platino con óxidos basados en cerio, con el fin de mejorar el comportamiento catalítico de estos óxidos [8], incorporando un 5% en peso de platino sobre un óxido de cerio puro y sobre un óxido de cerio dopado con un 10% en peso de lantano. Los estudios isotópicos con estos catalizadores a través del empleo de ¹⁸O₂ en el reactor TAP confirmaron de nuevo el intercambio de oxígeno entre el ¹⁸O₂ de la fase gas y el oxígeno del catalizador, teniendo lugar la combustión de la carbonilla con el oxígeno del propio catalizador. Un nuevo aspecto revelado en este estudio [8] fue la mejora en la adsorción de O₂ por parte del platino, siendo más activos los catalizadores con platino que los soportes en la combustión de carbonilla, observándose además un efecto sinérgico entre el platino y el lantano.

Los gases de escape de un motor diésel no sólo contienen O₂ como componente oxidante, sino también NO_x, aunque en menor proporción. Debido a esto, en los Capítulos 4 y 5 de esta Memoria se ha estudiado la combustión catalítica de carbonilla utilizando óxidos Ce_xZr_{1-x}O₂ y Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} respectivamente, tanto en una atmósfera de O₂/N₂ como en una atmósfera de NO_x/O₂/N₂. Los perfiles de combustión de carbonilla aparecen desplazados hacia menores temperaturas cuando la mezcla gaseosa contiene NO_x, debido a la conocida capacidad de estos óxidos para catalizar la oxidación de NO a

NO₂. El NO₂ generado acelera la combustión de carbonilla respecto a los ensayos catalíticos realizados en una atmósfera de O₂/N₂, debido al carácter más oxidante de este gas respecto a NO y O₂ [30]. Además, en el Capítulo 6 se demostró que el mecanismo de combustión de carbonilla asistido por NO₂ juega un papel muy distinto dependiendo de la configuración catalizador-carbonilla. Cuando el contacto catalizador-carbonilla es débil pero ambos componentes están mezclados en un mismo lecho se produce un reciclado notable del NO₂ por parte del catalizador a lo largo del lecho catalítico, y este mecanismo basado en la producción de NO₂ ocurre junto con el mecanismo de combustión de carbonilla asistido por el oxígeno activo de la ceria. Dicho reciclado, sin embargo, no se produce si el catalizador y la carbonilla se encuentran en lechos consecutivos.

Debido al importante papel del NO₂ en la combustión catalítica de carbonilla, se considera interesante incluir la presencia de NO_x en el estudio del mecanismo de combustión de carbonilla catalizada por óxidos basados en cerio, siendo el objetivo de este capítulo el análisis del mecanismo de combustión de carbonilla catalizada por el óxido de cerio, tanto en ausencia como en presencia de NO_x, mediante el uso de oxígeno marcado isotópicamente (¹⁸O₂).

Así, de forma similar a estudios mecanísticos previamente publicados en la bibliografía, en este capítulo se empleará una técnica de pulsos para la introducción del gas ¹⁸O₂ marcado isotópicamente. Sin embargo, en lugar de utilizar un reactor TAP, en este estudio mecanístico se utilizará un reactor de lecho fijo convencional, existiendo además las siguientes diferencias entre las condiciones experimentales empleadas en este capítulo con respecto a las de estudios previos [2, 3, 8] llevados a cabo en un reactor TAP:

- (i) Mientras que en un reactor TAP los ensayos de pulsos con gases marcados se llevan a cabo bajo condiciones de alto vacío, los ensayos de pulsos realizados en este estudio se efectúan a presión atmosférica.
- (ii) En los estudios mecanísticos llevados a cabo en el reactor TAP se emplean pulsos de gas muy pequeños, por lo que se tuvo que utilizar un óxido de cerio con un área BET muy baja (2 m²/g [2]) para que la adsorción de O₂ por el catalizador no enmascarara el proceso de intercambio de oxígeno. Dicho catalizador, sin embargo, tiene poco interés práctico. En este capítulo se emplean pulsos de gas mayores, por lo que se ha podido utilizar un óxido de cerio con un área BET casi 30 veces mayor.
- (iii) En los ensayos realizados en el reactor TAP se requirió el uso de un contacto íntimo entre el catalizador y la carbonilla ya que, como la cantidad de ¹⁸O₂ inyectada en cada pulso es muy pequeña, la cantidad de oxígeno activo liberado por la ceria también es muy pequeña, sólo pudiendo alcanzar estas especies de oxígeno activas la superficie de la carbonilla bajo un contacto íntimo entre ambos componentes. Por el contrario, en los ensayos de pulsos realizados en este capítulo los pulsos son mayores, por lo que es posible establecer un contacto débil entre el óxido de cerio y la carbonilla, lo que resulta más realista desde un punto de vista práctico.

Teniendo en cuenta las diferencias descritas anteriormente, tanto la presencia de NO_x en la atmósfera de reacción como las condiciones experimentales empleadas hacen que este estudio mecanístico sea mucho más realista desde un punto de vista práctico que otros estudios realizados previamente [2, 3, 8].

7.2. Experimental

7.2.1. Preparación del catalizador.

Para realizar el estudio mecanístico de la reacción de combustión catalizada de carbonilla se ha seleccionado el catalizador modelo $\text{Ce(3+)O}_2\text{-500}$, explicándose en detalle la preparación de este catalizador en el Capítulo 2, apartado 2.2. Aunque este catalizador no fue el más activo en los capítulos anteriores, la utilización de un óxido de cerio puro como catalizador modelo simplifica notablemente la interpretación de los resultados de los complejos experimentos de pulsos respecto a la utilización de óxidos dopados. Sin embargo, las conclusiones mecanísticas que serán inferidas de este estudio, realizado con el óxido de cerio puro, pueden ser extrapolables desde un punto de vista cualitativo a óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$.

7.2.2. Técnicas de caracterización y ensayos de actividad.

Los resultados y la discusión de la caracterización del catalizador $\text{Ce(3+)O}_2\text{-500}$ han sido previamente presentados en el Capítulo 3, siendo las técnicas empleadas la adsorción física de N_2 a -196°C , la difracción de Rayos X, la espectroscopia Raman, la espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X y la reducción con H_2 a temperatura programada. Como información relevante de esta caracterización, este óxido presenta un área superficial BET de $57 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño medio de cristal, calculado mediante la ecuación de Scherrer aplicada al pico (111) del difractograma de Rayos X, de 12 nm .

En este capítulo se han realizado dos tipos de ensayos catalíticos:

- (i) Ensayos catalíticos de combustión de carbonilla empleando el mismo dispositivo experimental que se utilizó en los Capítulos 4, 5 y 6, tanto en

atmósfera de 500 ppm de NO_x/5% O₂/N₂ como en atmósfera de 5% O₂/N₂ (sin NO_x), y mezclando el catalizador y la carbonilla mediante contacto débil. Además, también se realizó el ensayo blanco, sin carbonilla, en atmósfera de 500 ppm de NO_x/5% O₂/N₂.

- (ii) Ensayos con pulsos de oxígeno molecular marcado isotópicamente (¹⁸O₂), empleándose el óxido Ce(3+)-O₂-500, la carbonilla y la mezcla del óxido de cerio mencionado con la carbonilla mediante contacto débil. Estos ensayos se llevaron a cabo haciendo pasar por el reactor un caudal continuo de He o una mezcla 1% NO/He. Los experimentos consisten en inyectar pulsos de ¹⁸O₂ en dichas corrientes, realizándose dos pulsos a cada una de las temperaturas estudiadas. Generalmente no se observaron diferencias significativas entre los dos pulsos inyectados a la misma temperatura. Los resultados presentados de estos ensayos corresponden al segundo pulso realizado a cada temperatura.

El dispositivo utilizado y los detalles experimentales de los ensayos con pulsos de ¹⁸O₂ han sido descritos en el Capítulo 2, apartado 2.5.3.

Tras la inyección de los pulsos de ¹⁸O₂ se generan diversos isotopólogos² de oxígeno molecular, de óxidos de nitrógeno y de óxidos de carbono. En la siguiente Tabla 7.1 se recoge la nomenclatura que se empleará a lo largo del capítulo para hacer referencia, de una forma más simplificada, a los distintos isotopólogos de estos compuestos. En esta tabla sólo se consideran las especies que contienen distintos isótopos de oxígeno, prescindiendo de aquellas que se diferencian en los isótopos de nitrógeno y carbono por no tener relevancia en este estudio.

² Según la IUPAC, isotopólogos son entidades moleculares que sólo difieren en su composición isotópica.

Tabla 7.1. Nomenclatura empleada para los distintos isotopólogos de oxígeno molecular, óxidos de nitrógeno y óxidos de carbono.

Isotopólogos de oxígeno molecular		Isotopólogos de óxidos de nitrógeno		Isotopólogos de óxidos de carbono	
Fórmula química	Nomenclatura empleada	Fórmula química	Nomenclatura empleada	Fórmula química	Nomenclatura empleada
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	O_2	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	NO	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	CO
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	O^{18}O	$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	N^{18}O	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	C^{18}O
$^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}_2$	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	NO_2	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	CO_2
		$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	NO^{18}O	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	CO^{18}O
		$^{14}\text{N}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	N^{18}O_2	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	C^{18}O_2
		$^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$	N_2O		
		$^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$	N_2^{18}O		

7.3. Resultados y discusión.

7.3.1. Ensayos catalíticos realizados en el sistema experimental convencional.

En la Figura 7.1.a se presentan las curvas de conversión de carbonilla catalizadas por el óxido $\text{Ce}(3+)\text{O}_2\text{-500}$ junto con las curvas de conversión de carbonilla no catalizadas, obtenidas en ensayos realizados en una atmósfera de 500 ppm de $\text{NO}_x/5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ y de 5% O_2/N_2 (sin NO_x). El perfil de formación de NO_2 del catalizador en ausencia de carbonilla, en una atmósfera de 500 ppm de $\text{NO}_x/5\% \text{O}_2/\text{N}_2$, se recoge en la Figura 7.1.b.

Como era de esperar, la combustión de carbonilla catalizada por el óxido $\text{Ce}(3+)\text{O}_2\text{-500}$ tiene lugar a menores temperaturas cuando la mezcla gaseosa contiene NO_x (Figura 7.1.a), estando relacionado este hecho con la capacidad catalítica de los óxidos basados en cerio en la oxidación de NO a NO_2 en presencia de O_2 (Figura 7.1.b)

[18, 25]. La producción de NO_2 en el ensayo blanco de $Ce(3+)O_2-500$ comienza alrededor de $250^\circ C$, aumentando la cantidad de NO_2 formada con la temperatura hasta que a $440^\circ C$ se alcanza el equilibrio termodinámico. A esta temperatura se alcanza el máximo de producción de NO_2 (24%), ya que a partir de esta temperatura la producción de NO_2 está desfavorecida desde el punto de vista termodinámico.

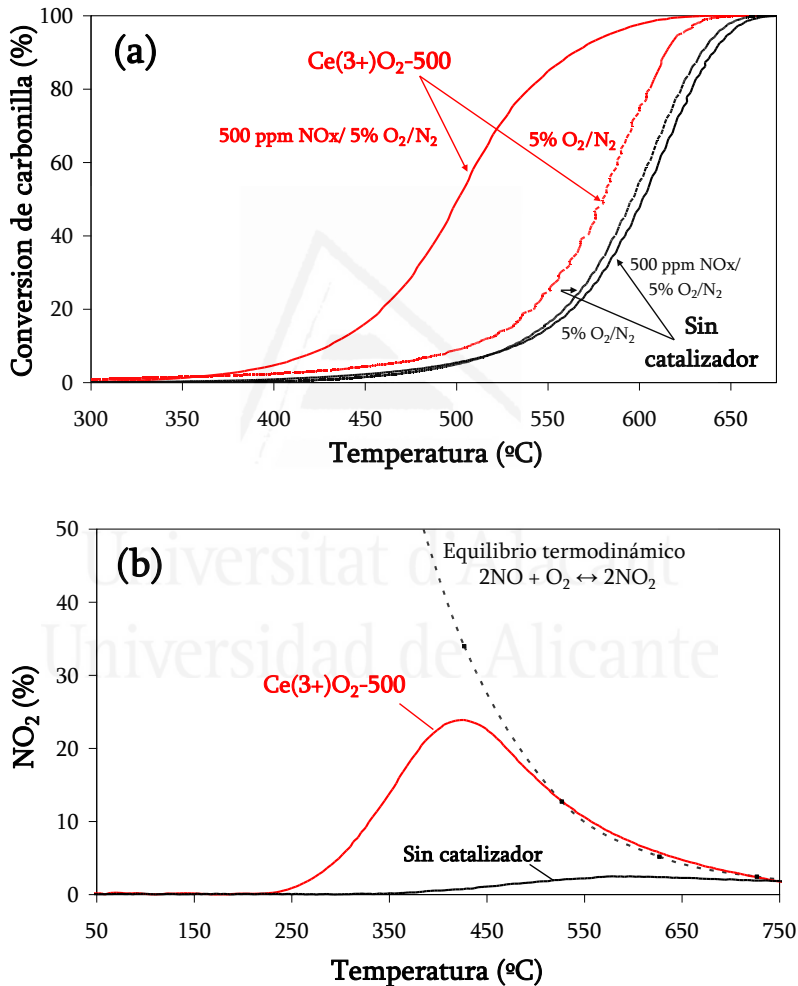


Figura 7.1. (a) Curvas de conversión de carbonilla catalizadas por el óxido $Ce(3+)O_2-500$ y no catalizadas, tanto en atmósfera de 500 ppm $NO_x/5\% O_2/N_2$ como de 5% O_2/N_2 y (b) perfil de formación de NO_2 en el ensayo blanco (sin carbonilla, en 500 ppm $NO_x/5\% O_2/N_2$) del óxido $Ce(3+)O_2-500$.

Las curvas de conversión de carbonilla no catalizadas no presentan diferencias significativas en ausencia y en presencia de NO_x, ya que en ausencia de catalizador, la cantidad de NO_x (500 ppm) presente en la atmósfera de NO_x/O₂/N₂ se encuentra mayoritariamente como NO, mostrando el ensayo blanco sin catalizador (Figura 7.1.b) un máximo de producción de NO₂ de tan sólo un 2% a altas temperaturas (es decir, alrededor de 10 ppm de NO₂ como máximo).

En la Tabla 7.2 se recogen los valores de selectividades reales a CO (%) de los ensayos de combustión de carbonilla presentados en la Figura 7.1.a, junto con los valores de T50% (°C).

Tabla 7.2. Valores de T50% (°C) y de selectividad real hacia la formación de CO (%) en ensayos de combustión de carbonilla.

Catalizador	Atmósfera	T50% (°C)	Selectividad real a CO (%)
Sin catalizador	500 ppm NO _x /5% O ₂ /N ₂	603	63
Sin catalizador	5% O ₂ /N ₂	597	60
Ce(3+)O ₂ -500	500 ppm NO _x /5% O ₂ /N ₂	501	7
Ce(3+)O ₂ -500	5% O ₂ /N ₂	580	1

De acuerdo con estudios previos de Atribak y col. [16], en la combustión no catalizada de la carbonilla se produce la emisión tanto de CO como de CO₂, siendo mayor el porcentaje de producción del primero de ellos, tanto en atmósfera de O₂/N₂ como en atmósfera de NO_x/O₂/N₂ (Tabla 7.2). El óxido de cerio empleado en este estudio presenta una selectividad a CO considerablemente baja, lo que es muy conveniente debido a la alta toxicidad de este compuesto, alcanzando una selectividad a CO casi nula en el ensayo de combustión realizado en O₂/N₂.

7.3.2. Pulsos de ¹⁸O₂ sobre Ce(3+)O₂-500 en He y 1% NO/He.

En este apartado se va a estudiar la interacción de O₂ con el óxido de cerio tanto en ausencia como en presencia de NO. Para ello, se introdujeron pulsos de ¹⁸O₂ al reactor con el catalizador Ce(3+)O₂-500 bajo una corriente de He o de 1% NO/He.

En la Figura 7.2 se recogen los porcentajes de los distintos isotopólogos de oxígeno molecular (¹⁸O₂, O¹⁸O y O₂) detectados por el espectrómetro de masas después de la inyección de los pulsos de ¹⁸O₂ sobre el óxido Ce(3+)O₂-500 a diferentes temperaturas, (comprendidas entre 300°C y 600°C), y bajo las dos corrientes de gas (He y 1% NO/He).

En las condiciones experimentales de estos ensayos con pulsos, el intercambio de oxígeno entre el ¹⁸O₂ de la fase gas y el oxígeno del catalizador comienza de forma significativa por encima de 350°C. Además, en la Figura 7.2 se observa que todas las moléculas de ¹⁸O₂ introducidas con el pulso son consumidas a temperaturas de 500°C o mayores. A todas las temperaturas a las que se inyectaron pulsos de ¹⁸O₂ y en las dos corrientes probadas (He y 1% NO/He), el isotopólogo O₂ (sin ningún átomo de ¹⁸O) es siempre el producto más abundante del intercambio.

Las diferencias en el proceso de intercambio de oxígeno del óxido Ce(3+)O₂-500 en corriente de He y de 1% NO/He son sutiles. A este respecto, en el intervalo de temperaturas entre 400°C y 500°C, el porcentaje de ¹⁸O₂ intercambiado es ligeramente menor en presencia de NO_x, lo que parece justificarse por la quimisorción de especies NO_x en la superficie de la ceria [18], que dificultarían levemente el proceso de intercambio de oxígeno en este intervalo de temperaturas.

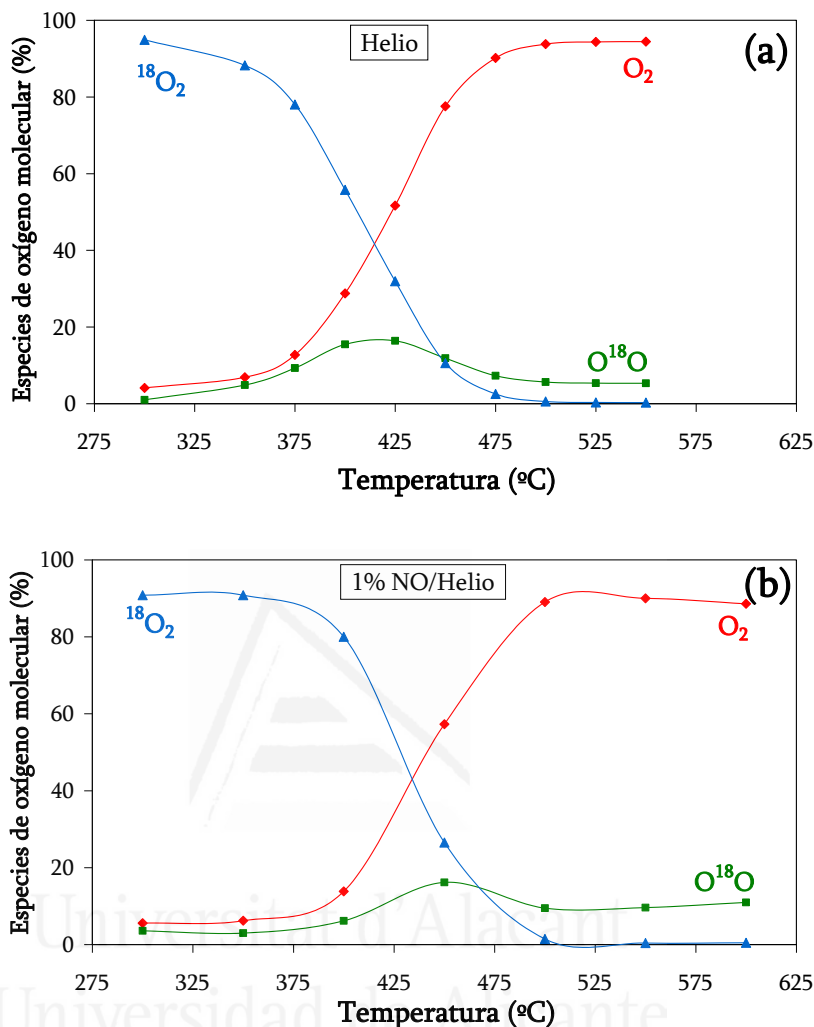
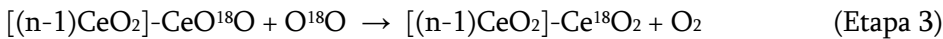
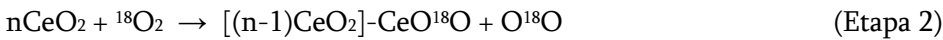
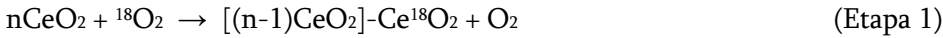


Figura 7.2. Porcentajes de los distintos isotopólogos de oxígeno molecular obtenidos tras los pulsos de $^{18}\text{O}_2$ sobre $\text{Ce}(3+)\text{O}_2-500$ a diferentes temperaturas en corriente de (a) He y de (b) 1% NO/He.

El proceso de intercambio de oxígeno, confirmado por la Figura 7.2, fue previamente observado en ensayos de pulsos con gases marcados isotópicamente realizados en un reactor TAP [2, 3, 8]. De acuerdo con estos estudios previos, por encima de una cierta temperatura parte o toda la cantidad de $^{18}\text{O}_2$ introducida con el pulso es capturada por el óxido de cerio, siendo emitidos los isotopólogos O_2 y O^{18}O . En estas dos especies de oxígeno molecular liberadas, los átomos de oxígeno no marcados

isotópicamente proceden de la ceria, lo que revela que hay un intercambio de oxígeno entre las moléculas ¹⁸O₂ de la fase gas y el oxígeno del óxido metálico. A continuación se detallan las reacciones que describen este proceso de intercambio de oxígeno así como la representación esquemática del proceso en la Figura 7.3.



donde “n” indica el número de entidades CeO₂, que son mucho mayores a 1.

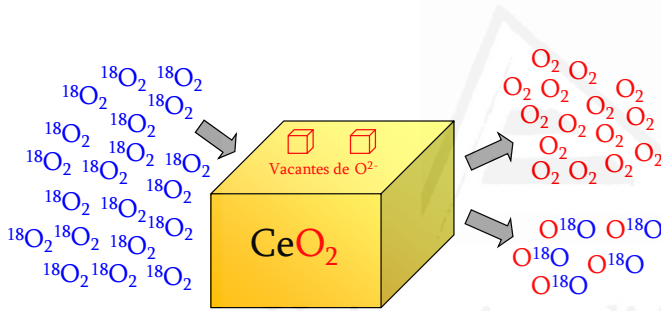


Figura 7.3. Representación del proceso de intercambio de oxígeno entre pulsos de ¹⁸O₂ y el óxido CeO₂.

Tal como indica la etapa 1, el óxido de cerio puede capturar los dos átomos de oxígeno de la especie molecular ¹⁸O₂ introducida con el pulso, y liberar dos de sus átomos de oxígeno para formar O₂

molecular. Además, también tiene lugar el intercambio de un átomo de oxígeno marcado isotópicamente de la especie molecular ¹⁸O₂ por un átomo de oxígeno de la ceria, produciéndose el oxígeno molecular O¹⁸O, tal y como describe la etapa 2. En la etapa 3, este oxígeno molecular O¹⁸O puede ser readsorbido por la ceria y el átomo marcado isotópicamente restante puede ser también intercambiado, liberándose por tanto O₂ (como en la etapa 1).

Con objeto de analizar las reacciones posibles entre las especies $\text{CeO}_2/\text{NO}/^{18}\text{O}_2$, la Figura 7.4 presenta los perfiles de los distintos isotopólogos de NO_2 (m/z 46 = NO_2 ; m/z 48 = NO^{18}O ; m/z 50 = N^{18}O_2) tras pulsos de $^{18}\text{O}_2$ sobre $\text{Ce}(3+)\text{O}_2\text{-500}$, a diferentes temperaturas, bajo la corriente de 1% NO/He .

En la Figura 7.4 no se observa la formación de las especies NO^{18}O (m/z 48) y N^{18}O_2 (m/z 50), identificándose únicamente la formación de la especie NO_2 (m/z 46). Esto sugiere que la oxidación de NO a NO_2 catalizada por el óxido de cerio tiene lugar mediante el oxígeno de la ceria, no interviniendo el oxígeno $^{18}\text{O}_2$ de la fase gas.

A pesar de los numerosos estudios isotópicos publicados empleando el óxido de cerio, no se han encontrado trabajos previos donde se haya dilucidado esta implicación mecanística en la oxidación de NO a NO_2 .

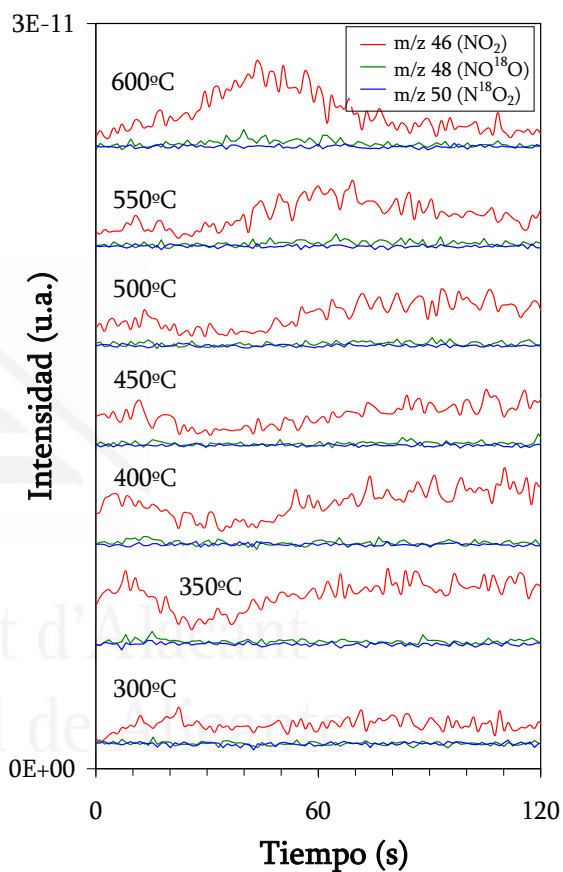
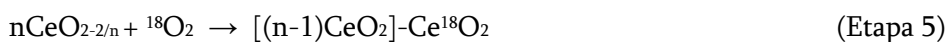
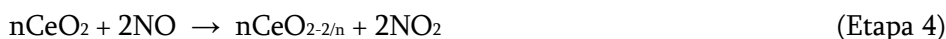


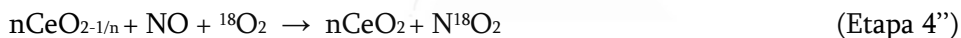
Figura 7.4. Perfiles de los distintos isotopólogos de NO_2 tras pulsos de $^{18}\text{O}_2$ sobre $\text{Ce}(3+)\text{O}_2\text{-500}$, a diferentes temperaturas, en corriente de 1% NO/He .

Las señales m/z 46 a temperaturas mayores de 450°C muestran picos pobremente definidos. Sin embargo, la línea base de esta señal se encuentra por encima del valor cero

a todas las temperaturas estudiadas en el ensayo (Figura 7.4), lo que sugiere que el NO es oxidado a NO₂ con el oxígeno del óxido de cerio, incluso en ausencia de ¹⁸O₂. La oxidación de NO con oxígeno de la ceria crea vacantes de oxígeno en el óxido que, posteriormente, son rellenadas por el oxígeno de la fase gas al introducir el pulso de ¹⁸O₂. Las siguientes etapas 4 y 5 describen, respectivamente, la oxidación de NO con oxígeno de la ceria y el llenado de las vacantes creadas en el óxido con ¹⁸O₂ procedente del pulso.



La ausencia de picos en las señales m/z 48 (NO¹⁸O) y m/z 50 (N¹⁸O₂) permite descartar las siguientes rutas alternativas de oxidación de NO a NO₂:



Finalmente, en la Figura 7.5 se recogen los perfiles de los diferentes isotopólogos de O₂ posibles (m/z 32 = O₂; m/z 34 = O¹⁸O; m/z 36 = ¹⁸O₂) tras pulsos de ¹⁸O₂ sobre Ce(3+)O₂-500, a diferentes temperaturas, en corriente de 1% NO/He.

Esta Figura 7.5, además de confirmar las observaciones comentadas en la Figura 7.2.b, muestra que por encima de 450°C, inmediatamente después de la inyección del pulso de ¹⁸O₂, el nivel de oxígeno molecular no marcado isotópicamente (m/z 32 = O₂), liberado por el óxido Ce(3+)O₂-500, presenta un valor en el máximo del perfil en torno a 10⁻⁹ u.a. (unidades arbitrarias), mientras que el nivel de NO₂ producido en este mismo ensayo después de la inyección de los pulsos de ¹⁸O₂ a estas mismas temperaturas (Figura 7.4), se encuentra en un valor en torno a 10⁻¹² u.a., indicando estos valores que el proceso

de intercambio de oxígeno entre el $^{18}\text{O}_2$ de la fase gas y el oxígeno del óxido de cerio prevalece con respecto a la oxidación catalizada de NO a NO_2 , a temperaturas mayores de 450°C y bajo unas condiciones en exceso de oxígeno. Hay que mencionar que una fracción importante de moléculas de NO_2 (~78%) son convertidas a NO en el cuadrupolo del espectrómetro de masas, por lo que los perfiles de la Figura 7.4 deben ser analizados principalmente desde un punto de vista cualitativo, pero no cuantitativo.

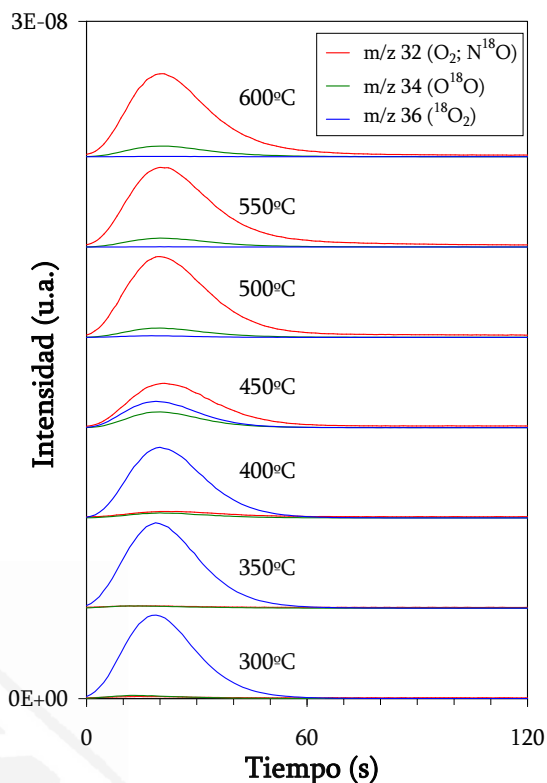


Figura 7.5. Perfiles de los distintos isotopólogos de O_2 tras pulsos de $^{18}\text{O}_2$ sobre $\text{Ce}(3+)\text{O}_2\text{-500}$, a diferentes temperaturas, en corriente de 1% NO/He.

7.3.3. Pulsos de $^{18}\text{O}_2$ sobre carbonilla en He y 1% NO/He.

A continuación se van a estudiar las reacciones que tienen lugar en la oxidación no catalizada de carbonilla tanto en ausencia como en presencia de NO. En la Figura 7.6 se presentan las señales de m/z 28 (CO ; N_2) y de m/z 30 (NO) obtenidas en estado estacionario (es decir, después de haber introducido el pulso de $^{18}\text{O}_2$ y haber dejado el tiempo necesario para que las señales alcanzaran de nuevo unos valores constantes) a diferentes temperaturas, en el ensayo con carbonilla únicamente en el reactor y en corriente de 1% NO/He.

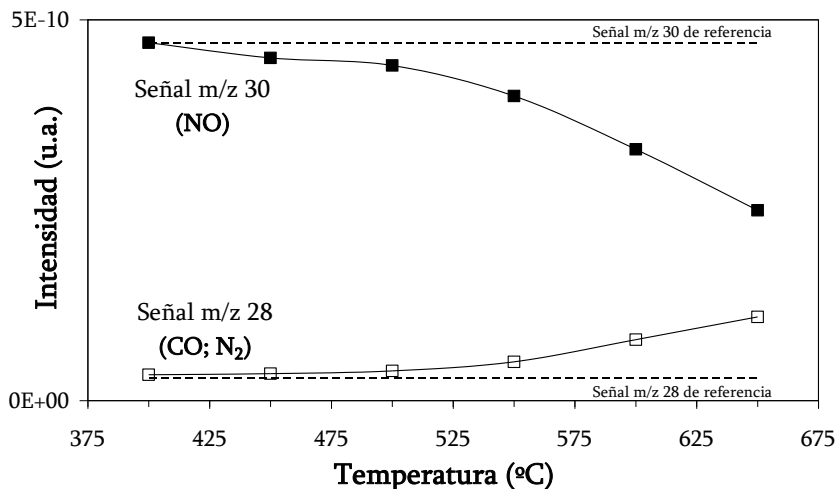


Figura 7.6. Señales m/z 28 (CO; N₂) y m/z 30 (NO) en estado estacionario a diferentes temperaturas, en el ensayo con pulsos de ¹⁸O₂ sobre carbonilla en corriente de 1% NO/He.

La disminución de la señal m/z 30 que se observa en la Figura 7.6 al aumentar la temperatura indica que el NO está siendo consumido de forma progresiva, y el incremento en la señal m/z 28, la cual se asigna tanto a CO como a N₂, sugiere que la reacción entre el NO presente en la corriente y la carbonilla está teniendo lugar, de acuerdo con la estequiometría de la etapa 6. La señal m/z 44, la cual corresponde con el producto de combustión CO₂, no se vio incrementada bajo estas condiciones de estado estacionario (intervalo de tiempo en ausencia de pulso ¹⁸O₂, en el cual las señales han alcanzado valores estables), apoyando esta observación que el CO es el producto principal de la combustión de la carbonilla bajo dichas condiciones.



La etapa 6 es una reacción conocida que previamente ha sido descrita para otros materiales carbonosos, por lo que era de esperar que ocurriera en este ensayo de combustión de carbonilla. De hecho, diversos autores [33, 34] han estudiado

previamente diferentes aspectos relacionados con esta reacción. Por ejemplo, Moulijn y col. [33] propusieron una teoría unificada para explicar los mecanismos de las reacciones del carbón con distintas moléculas que contienen oxígeno, discutiéndose en dicho trabajo la reacción entre el carbón y el NO junto con otras reacciones de oxidación de carbón con diferentes gases oxidantes (O_2 , H_2O , CO_2 y N_2O). Por otro lado, Aarna y col. [34] publicaron una revisión de la cinética de la reacción de oxidación de carbón con NO. La mayoría de los estudios previos de la reacción carbón-NO han sido llevados a cabo en el contexto de la combustión y gasificación de materiales carbonosos, mientras que los resultados presentados en la Figura 7.6 confirman que la carbonilla modelo utilizada en este estudio (negro de carbón comercial Printex-U), también reacciona con el NO, como previamente se ha descrito.

En la Figura 7.7 se muestra el consumo de $^{18}O_2$ tras la inyección del pulso de $^{18}O_2$ a diferentes temperaturas sobre la carbonilla, en una corriente de He y de 1% NO/He. Además, en las Figuras 7.8 y 7.9 se presentan los perfiles de las especies CO_x emitidas tras la inyección de dichos pulsos en la corriente de He y de 1%NO/He, respectivamente. Estos perfiles de CO_x liberados verifican que el consumo de $^{18}O_2$ procedente de los pulsos se debe a la reacción con la carbonilla.

No se observan diferencias significativas entre los perfiles de consumo de $^{18}O_2$ en presencia y en ausencia de NO, lo que evidencia que el papel del NO en la combustión de carbonilla es minoritario en ausencia de catalizador. Estos datos son consistentes con los resultados obtenidos previamente en los ensayos de combustión no catalizada de carbonilla en el sistema experimental convencional (Figura 7.1.a). En los dos perfiles presentados en la Figura 7.7, el consumo de $^{18}O_2$ comienza por encima de $400^\circ C$, hasta que alrededor de $600^\circ C$ se obtiene el consumo prácticamente íntegro del pulso de $^{18}O_2$.

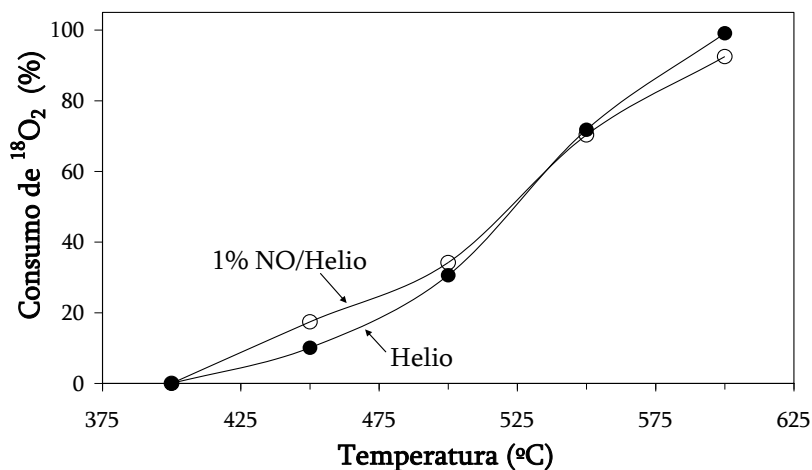


Figura 7.7. Consumo de ¹⁸O₂ (%) tras pulsos de ¹⁸O₂ sobre la carbonilla, a diferentes temperaturas, en corriente de He (símbolos rellenos) y de 1% NO/He (símbolos huecos).

En las Figuras 7.8 y 7.9 se observa que, en la mayoría de los pulsos de ¹⁸O₂, el producto de oxidación de la carbonilla más abundante es C¹⁸O₂, siendo descrita su formación en la etapa 7. En algunos casos, como por ejemplo en corriente de He a altas temperaturas (550°C y 600°C, Figura 7.8.b), también se detecta C¹⁸O, aunque con una intensidad relativamente baja, siendo formado este producto de combustión mediante la etapa 8. Estos ensayos de pulsos confirman la reacción directa entre ¹⁸O₂ y la carbonilla en ausencia de catalizador.



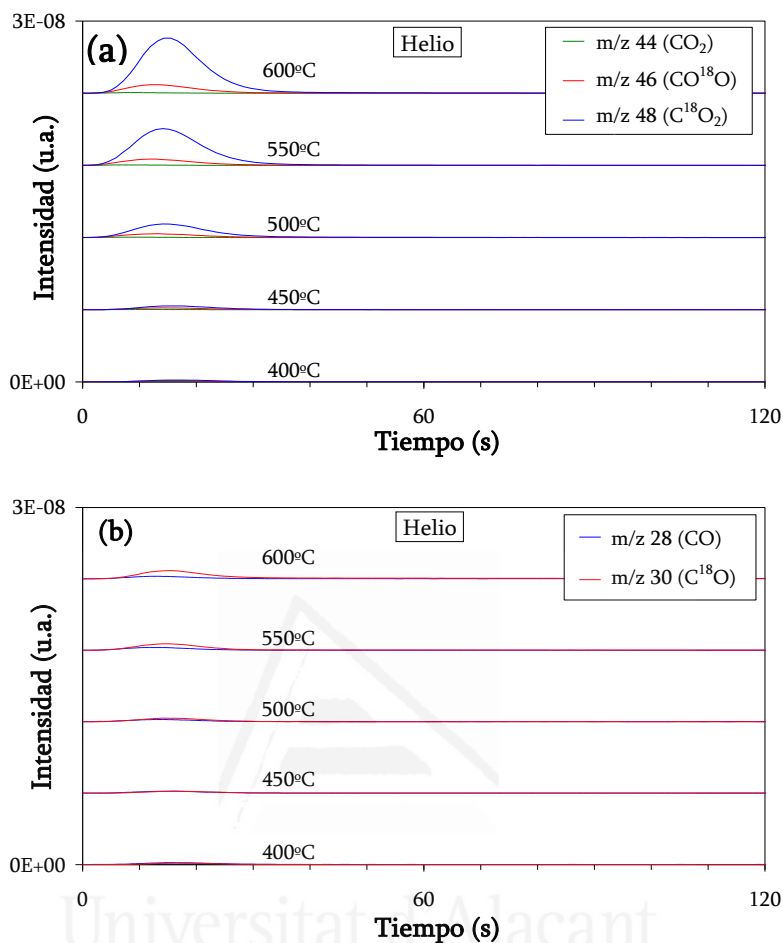


Figura 7.8. (a) Perfiles de las señales m/z 44, m/z 46 y m/z 48 y (b) perfiles de las señales m/z 28 y m/z 30 tras pulsos de ¹⁸O₂ sobre la carbonilla, a diferentes temperaturas, en corriente de He.

También se detecta cierta señal de la especie CO¹⁸O (Figuras 7.8.a y 7.9.a), principalmente en los pulsos inyectados a altas temperaturas (entre 500°C y 600°C). Este oxígeno no marcado isotópicamente debe proceder de los propios complejos oxigenados superficiales presentes en la superficie de la carbonilla antes de los pulsos de ¹⁸O₂. A este respecto, hay que tener en cuenta que el contenido en oxígeno de la carbonilla comercial Printex-U utilizada se encuentra entre el 6-7% en peso [35]. Este porcentaje es una

fuelle de ¹⁶O y, en los ensayos con pulsos realizados en corriente de 1% NO/He, las moléculas de óxido nítrico constituyen otra de las fuentes.

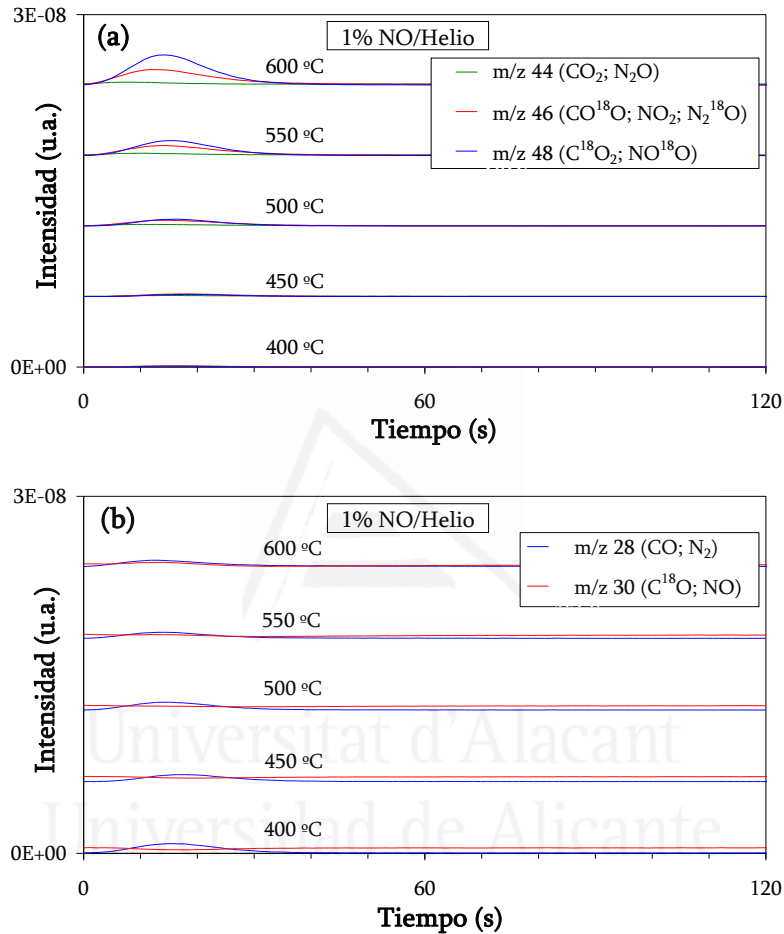


Figura 7.9. (a) Perfiles de las señales m/z 44, m/z 46 y m/z 48 y (b) perfiles de las señales m/z 28 y m/z 30 tras pulsos de ¹⁸O₂ sobre la carbonilla, a diferentes temperaturas, en corriente de 1% NO/He.

7.3.4. Pulsos de $^{18}\text{O}_2$ sobre la mezcla $\text{Ce}(3+)\text{O}_2$ -500-carbonilla, en modo de contacto débil, en He y 1% NO/He.

Por último se realizaron ensayos con pulsos de $^{18}\text{O}_2$ sobre la mezcla $\text{Ce}(3+)\text{O}_2$ -500-carbonilla, previamente mezclando estos dos componentes mediante el modo de contacto débil. En la Figura 7.10 se recogen las señales m/z 28 (CO ; N_2) y m/z 30 (NO) correspondientes al estado estacionario, a diferentes temperaturas y en corriente de 1% NO/He.

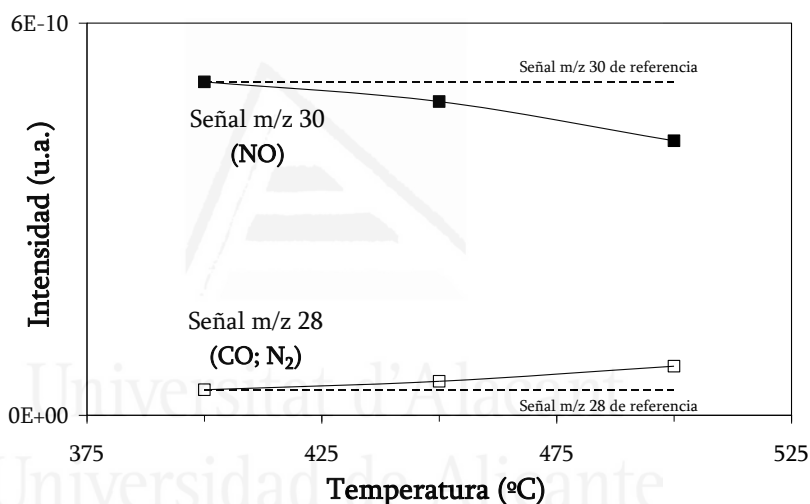


Figura 7.10. Señales m/z 28 (CO ; N_2) y m/z 30 (NO) en estado estacionario a diferentes temperaturas, en el ensayo con pulsos de $^{18}\text{O}_2$ sobre la mezcla $\text{Ce}(3+)\text{O}_2$ -500-carbonilla en modo de contacto débil, en corriente de 1% NO/He.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el ensayo con pulsos de $^{18}\text{O}_2$ en corriente de 1% NO/He realizado sobre la carbonilla sola (sin óxido de cerio, Figura 7.6), en el ensayo análogo pero realizado con la mezcla $\text{Ce}(3+)\text{O}_2$ -500-carbonilla también tiene lugar una disminución de la señal m/z 30 (NO) al aumentar la temperatura durante el ensayo. Este comportamiento, junto con el aumento de la señal m/z 28, asignada a las

especies CO y N₂, sugieren que en presencia del óxido de cerio también se produce la reacción entre el NO y la carbonilla (etapa 6).

En las Figuras 7.11 y 7.12 se presentan los perfiles de las especies CO_x emitidas tras la inyección de los pulsos de ¹⁸O₂ en corriente de He y en corriente de 1% NO/He respectivamente.

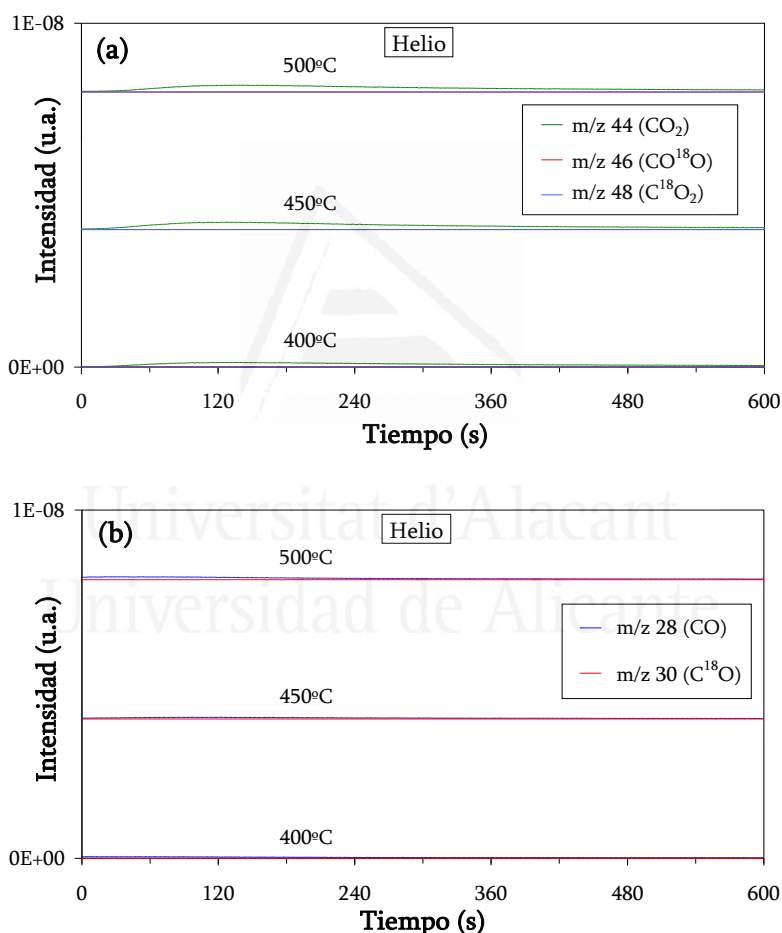


Figura 7.11. (a) Perfiles de las señales m/z 44, m/z 46 y m/z 48 y (b) perfiles de las señales m/z 28 y m/z 30 tras pulsos de ¹⁸O₂ sobre la mezcla Ce(3+)O₂-500-carbonilla en modo de contacto débil, a diferentes temperaturas, en corriente de He.

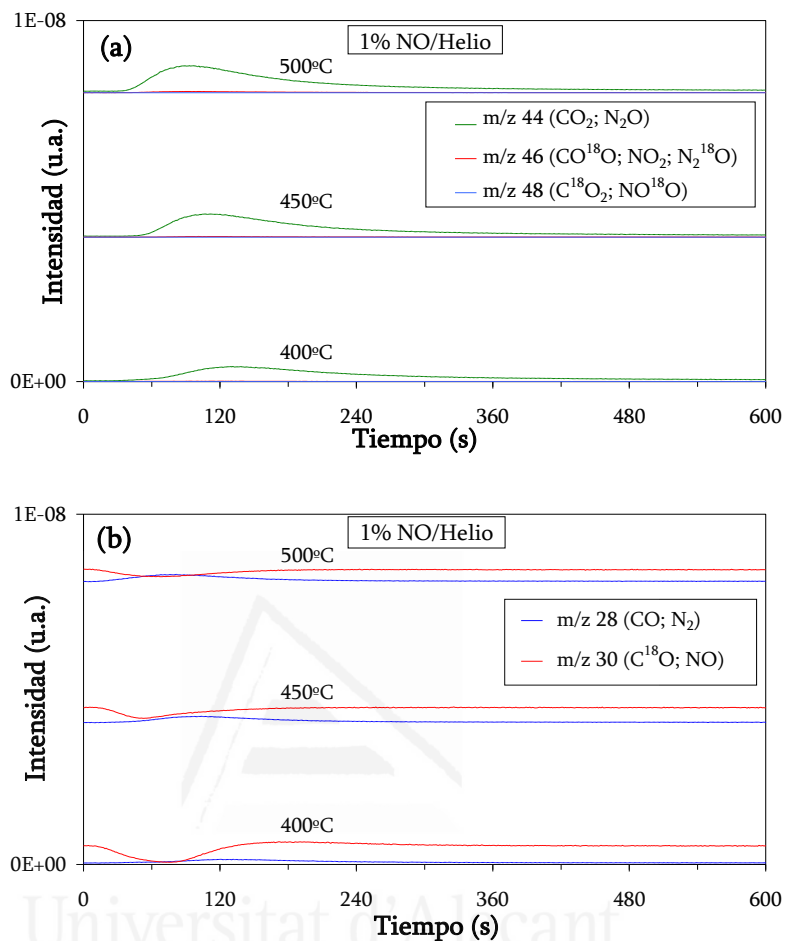


Figura 7.12. (a) Perfiles de las señales m/z 44, m/z 46 y m/z 48 y (b) perfiles de las señales m/z 28 y m/z 30 tras pulsos de $^{18}\text{O}_2$ sobre la mezcla $\text{Ce}(3+)\text{O}_2$ -500-carbonilla en modo de contacto débil, a diferentes temperaturas, en corriente de 1% NO/He. (La señal m/z 28 detectada en (b) se atribuye principalmente a N_2 , ya que se espera una formación de CO baja, de acuerdo con la baja selectividad a CO mostrada por $\text{Ce}(3+)\text{O}_2$ -500 en los ensayos catalíticos de combustión de carbonilla realizados en el sistema experimental convencional (Tabla 7.2)).

En las dos corrientes probadas (He y 1% NO/He), cuando se introduce el pulso de $^{18}\text{O}_2$, se observa una cantidad nula o casi nula de $^{18}\text{O}_2$ para las temperaturas mostradas en las Figuras 7.11 y 7.12. Además, entre los posibles productos generados por la combustión de carbonilla, el isotópologo CO_2 es prácticamente el único producto de combustión observado (junto con una baja señal de m/z 28 (CO y/o N_2) detectada bajo la

corriente de 1% NO/He, Figura 7.12.b), lo que evidencia que el ¹⁸O₂ no reacciona directamente con la carbonilla cuando el óxido de cerio está presente, quedando descartadas las etapas 7 y 8. Por lo tanto, estos ensayos realizados con la mezcla Ce(3+)O₂-500-carbonilla confirman que, durante la inyección de los pulsos de ¹⁸O₂ en corriente de He, el oxígeno del óxido de cerio es transferido a la carbonilla (etapa 9), creándose vacantes de oxígeno en el óxido que son rellenadas con ¹⁸O₂ de la fase gas (etapa 5).



Además de la etapa 9, no se puede descartar la formación de CO como producto primario de la oxidación de la carbonilla, pudiendo ser readsorbido este CO y oxidado a CO₂ con oxígeno de la ceria. No obstante, independientemente de que el CO₂ emitido sea un producto primario o secundario de la oxidación de la carbonilla, los resultados presentados en las Figuras 7.11 y 7.12 permiten concluir que es el oxígeno procedente del óxido de cerio el que oxida la carbonilla y no el procedente de las moléculas de oxígeno de la fase gas.

Esta reacción sólido-sólido entre el catalizador Ce(3+)O₂-500 y la carbonilla (oxidación de la carbonilla mediante el oxígeno de la ceria, etapa 9) también tuvo lugar en estado estacionario, es decir, durante los intervalos de tiempo en los cuales no se pulsó ¹⁸O₂, conduciendo este hecho a que la línea base de la señal de CO₂, tanto en corriente de He como en corriente de 1% NO/He, no volviera de nuevo al nivel cero.

Los niveles de CO₂ obtenidos en presencia de NO (Figura 7.12.a) son superiores a los niveles obtenidos con la corriente de He (Figura 7.11.a), debido al efecto promotor del NO en la oxidación de carbonilla cuando el óxido de cerio está presente en el medio

de reacción. Este efecto promotor puede atribuirse, por un lado, a la pre-oxidación parcial de la carbonilla antes de la introducción del pulso $^{18}\text{O}_2$ y, por otro lado, a la formación de NO_2 , con un carácter más oxidante que NO y O_2 . La oxidación de NO a NO_2 catalizada por el óxido de cerio fue confirmada en ensayos con pulsos de $^{18}\text{O}_2$ sobre el catalizador (en ausencia de carbonilla, Figura 7.4), por lo que esta reacción es muy probable que también ocurra en presencia de carbonilla. Sin embargo, en los ensayos con pulsos realizados sobre la mezcla $\text{Ce}(3+)\text{O}_2$ -500-carbonilla se espera que el NO_2 , una vez formado, reaccione con la carbonilla reduciéndose de nuevo a NO , siendo ésta la razón por la que el NO_2 no se detecta en la Figura 7.12.a. Por otro lado, en los ensayos catalíticos de combustión de carbonilla realizados en el sistema experimental convencional en atmósfera de $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$, sí fue posible detectar la emisión de NO_2 durante estos ensayos (Capítulo 6, apartado 6.3.3), debido a que la cantidad de O_2 utilizada en estos casos es mucho mayor a la utilizada en los ensayos con pulsos de $^{18}\text{O}_2$, lo que lleva a una mayor formación de NO_2 .

Las etapas de oxidación de carbonilla, en presencia del óxido de cerio y en corriente de NO/He , cuando se introduce un pulso de $^{18}\text{O}_2$, se recogen en la representación de la Figura 7.13.

En la Figura 7.12.b se observa un consumo de NO (m/z 30) durante el pulso de $^{18}\text{O}_2$ realizado sobre la mezcla $\text{Ce}(3+)\text{O}_2$ -500-carbonilla en corriente de 1% NO/He . Este

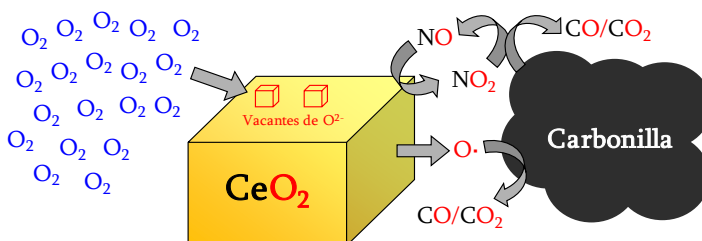


Figura 7.13. Representación del mecanismo de combustión de carbonilla catalizada por el óxido CeO_2 en presencia de NO_x .

consumo puede deberse a la reducción de NO a N₂ al reaccionar con la carbonilla (etapa 6), viéndose favorecida esta reacción al introducir el pulso de ¹⁸O₂ por la creación de una alta población de sitios activos C³ en la superficie de la carbonilla durante la oxidación de ésta promovida por el pulso de ¹⁸O₂. La participación de la etapa 6 durante la oxidación de la carbonilla catalizada por el óxido de cerio en presencia de NO y O₂ es consistente con la detección de una pequeña producción de CO en el ensayo catalítico de combustión de carbonilla realizado en el sistema experimental convencional, en atmósfera de 500 ppm NO_x/5% O₂/N₂ (Tabla 7.2). No obstante, los resultados obtenidos de los ensayos con pulsos de ¹⁸O₂ sobre la mezcla Ce(3+)O₂-500-carbonilla, (Figura 7.12) no permiten descartar una posible reducción de NO₂ a N₂ ni de NO/NO₂ a N₂O.

7.4. Conclusiones.

En este capítulo se ha llevado a cabo el estudio del mecanismo de combustión de carbonilla catalizada por el óxido Ce(3+)O₂-500 mediante ensayos con pulsos de oxígeno molecular marcado isotópicamente (¹⁸O₂) a diferentes temperaturas, tanto en ausencia como en presencia de NO_x. De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La oxidación de NO a NO₂ catalizada por el óxido de cerio tiene lugar con el oxígeno del catalizador y no con el O₂ de la fase gas.

- Bajo condiciones de exceso de oxígeno en la mezcla gaseosa, condiciones que caracterizan a los gases de escape de un motor diésel, el proceso de intercambio de oxígeno entre el O₂ de la fase gas y el oxígeno de la ceria, produciendo de nuevo O₂ pero

³ Del inglés “free carbon sites”.

con átomos de oxígeno procedentes de la ceria, prevalece con respecto a la oxidación de NO a NO₂ catalizada por este mismo óxido a temperaturas mayores de 450°C.

- El oxígeno molecular en fase gas no reacciona directamente con la carbonilla cuando se introducen pulsos de ¹⁸O₂ a la mezcla Ce(3+)O₂-500-carbonilla en contacto débil, ni en presencia ni en ausencia de NO. Por el contrario, es el oxígeno de la ceria el que se transfiere a la carbonilla, no requiriéndose oxígeno molecular de la fase gas para que se produzca este paso. El papel del oxígeno molecular consiste en rellenar las vacantes de oxígeno creadas en el óxido.

- La transferencia de oxígeno desde el óxido de cerio a la carbonilla se produce de forma directa en ausencia de NO. En presencia de NO, además de esta transferencia directa de oxígeno, se espera la formación de NO₂ a través del oxígeno de la ceria, reduciéndose de nuevo a NO al reaccionar este NO₂ con la carbonilla.

- Los productos principales de la reacción de oxidación de carbonilla catalizada por el óxido de cerio en una atmósfera de NO_x/O₂ son CO₂ y NO. Asimismo, se han encontrado evidencias de la reducción de NO_x a N₂.

7.5. Bibliografía.

- [1] R. Flouty, E. Abi-Aad, S. Siffert, A. Aboukaïs, Appl. Catal. B 46 (2003) 145-153.
- [2] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, Catal. Lett. 99 (2005) 203-205.
- [3] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, J. Catal. 230 (2005) 237-245.

- [4] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, J. Alloys Compd. 408-412 (2006) 1096-1102.
- [5] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, Catal. Today 114 (2006) 40-47.
- [6] I. Atribak, I. Such-Basáñez, A. Bueno-López, A. García-García, J. Catal. 250 (2007) 75-84.
- [7] Q. Liang, X. Wu, X. Wu, D. Weng, Catal. Lett. 119 (2007) 265-270.
- [8] A. Bueno-López, K. Krishna, B. van der Linden, G. Mul, J.A. Moulijn, M. Makkee, Catal. Today 121 (2007) 237-245.
- [9] X. Wu, Q. Liang, D. Weng, Z. Lu, Catal. Commun. 8 (2007) 2110-2114.
- [10] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 75 (2007) 189-200.
- [11] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 75 (2007) 201-209.
- [12] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 75 (2007) 210-220.
- [13] Q. Liang, X. Wu, D. Weng, H. Xu, Catal. Today 139 (2008) 113-118.
- [14] Q. Liang, X. Wu, D. Weng, Z. Lu, Catal. Commun. 9 (2008) 202-206.
- [15] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, Catal. Commun. 9 (2008) 250-255.
- [16] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, J. Catal. 259 (2008) 123-132.
- [17] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, J. Mol. Catal. A: Chem. 300 (2009) 103-110.
- [18] I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno-López, A. García-García, Appl. Catal. B 92 (2009) 126-137.
- [19] I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno-Lopez, A. García-García, Top. Catal. 52 (2009) 2092-2096.

- [20] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Top. Catal.* 52 (2009) 2088-2091.
- [21] L. Katta, P. Sudarsanam, G. Thrimurthulu, B.M. Reddy, *Appl. Catal. B* 101 (2010) 101-108.
- [22] Z. Zhang, D. Han, S. Wei, Y. Zhang, *J. Catal.* 276 (2010) 16-23.
- [23] X. Wu, F. Lin, H. Xu, D. Weng, *Appl. Catal. B* 96 (2010) 101-109.
- [24] I. Atribak, F. E. López-Suárez, A. Bueno-López, A. García-García, *Catal. Today* 176 (2011) 404-408.
- [25] N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García, *Appl. Catal. A* 437-438 (2012) 166-172.
- [26] P.A. Kumar, M.D. Tanwar, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, *Chem. Eng. J.* 207-208 (2012) 258-266.
- [27] G. Zhang, Z. Zhao, J. Liu, G. Jiang, A. Duan, J. Zheng, S. Chen, R. Zhou, *Chem. Commun.* 46 (2010) 457-459.
- [28] G. Zhang, Z. Zhao, J. Xu, J. Zheng, J. Liu, G. Jiang, A. Duan, H. He, *Appl. Catal. B* 107 (2011) 302-315.
- [29] Y. Wei, J. Liu, Z. Zhao, A. Duan, G. Jiang, *J. Catal.* 287 (2012) 13-29.
- [30] B.A.A.L. van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 253-257.
- [31] M. S. Gross, M. A. Ulla, C. A. Querini, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 352 (2012) 86-94.
- [32] M. S. Gross, B. S. Sánchez, C. A. Querini, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 413-419.
- [33] J.A. Moulijn, F. Kapteijn, *Carbon* 33 (1995) 1155-1165.
- [34] I. Aarna, E.M. Suuberg, *Fuel* 76 (1997) 475-491.
- [35] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Combust. Flame* 157 (2010) 2086-2094.

Capítulo 8

Demostración en un banco de pruebas de la regeneración de filtros de partículas diésel catalizada por $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Resumen.

En este capítulo se estudia el comportamiento catalítico del óxido mixto $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ en la regeneración de filtros de partículas (DPF) bajo condiciones reales de operación en el escape de un motor diésel. Para ello se ha incorporado este óxido en dos sustratos comerciales: un filtro DPF de SiC y un monolito de cordierita con estructura de panal de abeja, realizando ensayos adicionales con un filtro DPF sin fase activa incorporada para demostrar la capacidad catalítica de este óxido en condiciones reales. El óxido $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ es capaz de acelerar la combustión de carbonilla acumulada en el filtro DPF del escape de un motor diésel, disminuyendo la temperatura necesaria para iniciar la regeneración del filtro. Además, este estudio ha permitido revelar que el óxido $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ cataliza la combustión de carbonilla retenida en el filtro DPF a través del mecanismo basado en el oxígeno activo, mientras que el mecanismo de combustión asistido por NO_2 se encuentra desfavorecido (en estas condiciones reales de operación), lo que implica que el óxido $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ debe estar ubicado en el propio filtro DPF y no en un monolito situado antes del filtro de partículas.

8.1. Introducción.

La tecnología de post-combustión CRT (Continuously Regenerating Trap) es uno de los sistemas comerciales más utilizados en vehículos diésel para la eliminación de las partículas de carbonilla emitidas por este tipo de motor [1-4]. Este sistema consta de un catalizador de oxidación (DOC) [5, 6] que contiene platino, seguido de un filtro de partículas (DPF) [7]. De entre los compuestos nocivos del escape diésel, el CO y los hidrocarburos que no han sido quemados en el motor son oxidados a CO₂ y H₂O en el catalizador de oxidación, donde además el NO es oxidado a NO₂. De esta manera, las partículas de carbonilla que quedan retenidas en el filtro DPF se queman mediante la combustión asistida por el NO₂ producido en el catalizador de oxidación [8, 9], debido al fuerte carácter oxidante de este gas [10].

Durante la última década se ha llevado a cabo una labor de investigación muy intensa con el propósito de sustituir el platino por otras fases activas que impliquen un coste económico más bajo, siendo los catalizadores basados en óxidos de cerio una de las opciones más prometedoras [11-14]. Por este motivo, se ha realizado una actividad importante relacionada con la síntesis, la caracterización y el estudio catalítico tanto de óxidos puros de cerio como de óxidos de cerio dopados con diferentes elementos tales como zirconio, praseodimio, lantano, ytrio, samario o terbio entre otros [11-20]. Hasta el momento, entre todos los óxidos estudiados a nivel de laboratorio, la formulación basada en óxidos mixtos Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} ha resultado ser la más prometedora al presentar una alta actividad en la combustión de carbonilla tanto en atmósfera de NO_x/O₂/N₂ como en atmósfera de O₂/N₂.

El escalado del estudio de la actividad catalítica en la combustión de carbonilla a nivel real tiene importantes dificultades intrínsecas debido a que tanto el catalizador

como las partículas de carbonilla se encuentran en estado sólido, por lo que el contacto entre ambos sólidos es presumiblemente malo en un filtro DPF [21]. En los ensayos a escala de laboratorio se pretende simular dicho contacto, aunque no se puede asegurar inequívocamente que esto se consiga y, por lo tanto, que los resultados obtenidos en el laboratorio sean directamente extrapolables a un filtro DPF real.

Debido a esto, el objetivo de ese capítulo es demostrar mediante ensayos en un banco de pruebas a escala real que la mejor fase activa preparada en este estudio (el óxido mixto Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}), es capaz de acelerar la combustión de carbonilla retenida en un filtro DPF comercial.

8.2. Experimental

8.2.1. Preparación de los materiales.

De acuerdo con los resultados catalíticos obtenidos en el Capítulo 5 de esta memoria, es el óxido mixto Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}-500 preparado por el sencillo método de calcinación de nitratos el que exhibe la mejor actividad en la combustión de carbonilla en atmósfera de NO_x/O₂/N₂, siendo por tanto esta formulación la elegida en este estudio.

Este óxido mixto ha sido incorporado a dos sustratos monolíticos:

- (i) Un filtro DPF comercial de SiC.
- (ii) Un monolito de cordierita con estructura de panal de abeja.

Tanto las características de estos dos sustratos monolíticos como el proceso de incorporación del óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ fueron detallados en el Capítulo 2, apartado 2.3.

Además, también se ha utilizado en este capítulo el catalizador $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ en forma de polvo para la realización de ensayos complementarios a escala de laboratorio. Aunque este óxido mixto ceria-praseodimia fue nombrado en el Capítulo 5 con la nomenclatura $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ -500-CAL, en este capítulo se empleará una nomenclatura más abreviada, siendo ésta $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$, obviando la temperatura de calcinación y el método de síntesis (“CAL”).

8.2.2. Ensayos de actividad.

Los ensayos catalíticos a escala real se realizaron en un banco de pruebas equipado con un motor diésel, perteneciente al Centro Tecnológico de Automoción de Galicia (CTAG), situado en Pontevedra. La descripción del motor diésel empleado y las características del banco de pruebas utilizado en este tipo de ensayos se han presentado en el Capítulo 2, apartado 2.5.4.

En estos ensayos a escala real se han empleado los siguientes materiales:

- (i) Un filtro DPF impregnado con la fase activa $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$.
- (ii) Un segundo filtro DPF sin fase activa incorporada.
- (iii) Un monolito de cordierita tipo panel de abeja impregnado con la fase activa $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$.

Cabe indicar que cada uno de estos tres sustratos fue probado en el banco de pruebas de forma independiente, instalando el sustrato a utilizar a la salida del motor

diésel. En el apartado 8.3.2 de este capítulo se presentan los ensayos realizados en este banco de pruebas con los dos filtros DPF (tanto con fase activa incorporada como sin fase activa), mientras que el ensayo realizado con el monolito de cordierita con fase activa incorporada se presenta en el apartado 8.3.3.

Por otro lado, los ensayos catalíticos a nivel de laboratorio realizados con el catalizador Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ} en polvo se llevaron a cabo en el sistema experimental anteriormente utilizado en los Capítulos 4, 5 y 6 de esta Memoria, el cual pertenece al grupo de investigación MCMA de la Universidad de Alicante. Concretamente se realizaron ensayos de combustión de carbonilla utilizando tanto una mezcla gaseosa compuesta por 500 ppm de NO_x/5% O₂/N₂ como una mezcla gaseosa sin NO_x compuesta por 5% O₂/N₂. Además, se analizó la capacidad catalítica de esta fase en polvo en la oxidación de NO a NO₂ a nivel de laboratorio mediante el ensayo blanco (sin carbonilla) empleando la mezcla gaseosa compuesta por 500 ppm de NO_x/5% O₂/N₂.

8.3. Resultados y discusión.

8.3.1. Caracterización de las emisiones del motor diésel.

Los primeros ensayos realizados en el banco de pruebas consistieron en la medición de las emisiones del motor diésel funcionando a 2000 rpm y variando el par motor¹. Las medidas de la concentración de los contaminantes NO, NO_x, CO y HC y las medidas de opacidad fueron tomadas justo a la salida del motor, registrándose además la temperatura a la entrada del filtro DPF. En la Figura 8.1.a se representan estos resultados

¹ Definición de par motor: fuerza de torsión que ejerce el motor sobre el eje de transmisión de potencia. Representa la capacidad del motor para producir trabajo.

frente al par motor. Además, en la Figura 8.1.b se muestra la relación entre el par motor, la opacidad y las emisiones de NO_x y CO frente al cociente aire/combustible del motor.

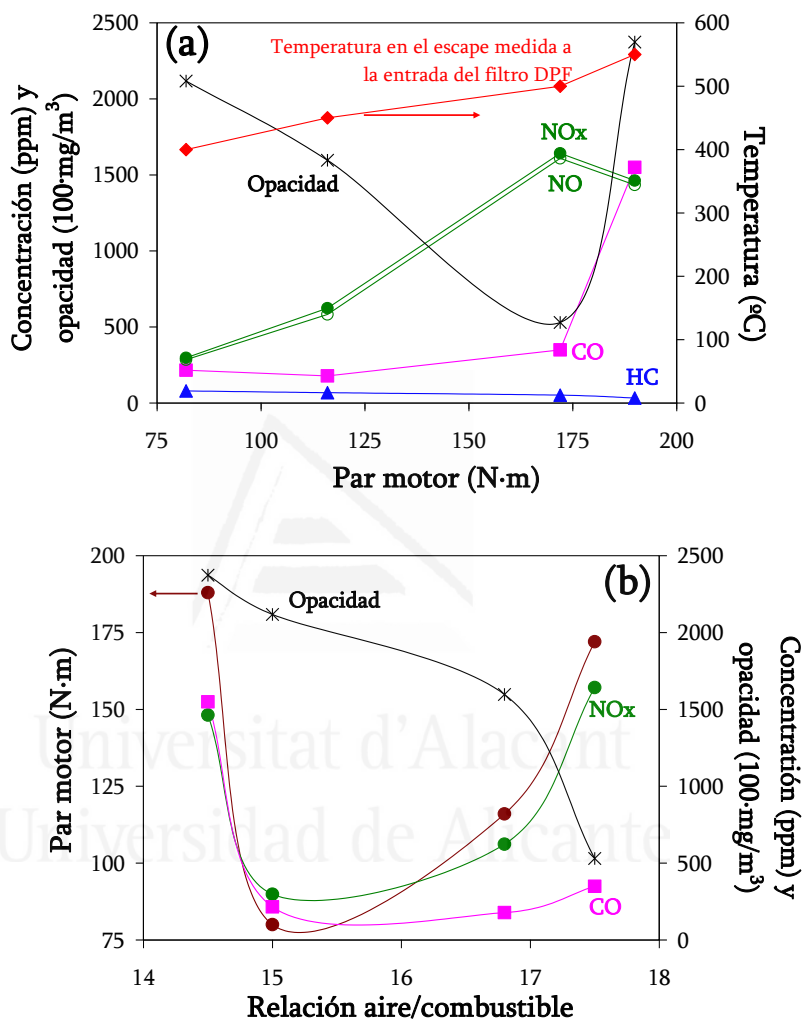


Figura 8.1. (a) Emisiones a la salida del motor de NO, NO_x, CO y HC, junto con la opacidad y la temperatura a la entrada del filtro DPF, al variar el par motor. (b) Relación tanto del par motor como de las emisiones contaminantes del motor con el cociente aire/combustible. Durante estas mediciones, el funcionamiento del motor se mantuvo constante a 2000 rpm.

La Figura 8.1.a presenta, como era esperable, un progresivo incremento en la temperatura de escape, medida a la entrada del filtro DPF, conforme la carga del motor se aumenta.

Por otro lado, se muestra un claro descenso en la concentración de carbonilla (valores de opacidad menores) acompañado por un incremento de las emisiones de NO_x cuando el par motor aumenta de 80 a 172 N·m. Sin embargo, por encima de 172 N·m ocurre lo contrario, observándose una disminución en las emisiones de NO_x y un considerable aumento en la producción de carbonilla, incrementándose también las emisiones de CO. Esta correlación inversa entre las emisiones de carbonilla y de NO_x, conocida como el efecto “trade-off” [22], se ve justificada por la relación aire/combustible establecida en el motor para cada valor de par motor, tal como muestra la Figura 8.1.b, donde se contempla un aumento de la proporción en aire en la mezcla aire/combustible al aumentar el par motor de 80 a 172 N·m. Por tanto, la mayor presencia de aire en el motor deriva hacia un entorno más oxidante, viéndose promovida la formación de especies oxidantes (NO_x).

En cambio, para que el par motor supere valores mayores a 172 N·m se necesita una proporción de combustible mayor en el motor, (debido a que el motor está calibrado para que a 172 N·m y 2000 rpm presente su óptimo funcionamiento), viéndose disminuida la relación aire/combustible, lo que deriva a un funcionamiento del motor en condiciones menos oxidantes, donde la formación de especies reducidas (carbonilla y CO) está más favorecida.

8.3.2. Estudio de la regeneración de los filtros DPF en condiciones reales.

En este apartado se presentan los ensayos de combustión de carbonilla realizados en el banco de pruebas en condiciones reales, los cuales fueron llevados cabo con un filtro DPF montado a la salida del motor. En estos ensayos el motor fue programado para conseguir un funcionamiento a diferentes condiciones de operación, trabajando con temperaturas de escape de 550°C o menores. Como ya se indicó en el apartado 8.2.2, en este tipo de ensayos se probó tanto un filtro DPF impregnado con la fase $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-8}$ como un filtro DPF sin fase activa incorporada.

Tanto con el filtro DPF catalítico como con el filtro DPF sin fase activa incorporada se consiguió una retención prácticamente completa de los sólidos que contenía la corriente gaseosa. Sin embargo, los hidrocarburos (HC) y el CO presentes en la corriente gaseosa apenas fueron oxidados, obteniéndose conversiones siempre menores al 15% y una oxidación de NO a NO₂ nula en el filtro DPF con catalizador incorporado.

Teniendo en cuenta que los filtros retienen prácticamente toda la carbonilla emitida por el motor, los ensayos se centraron en el estudio de la regeneración de los filtros DPF mediante la combustión de la carbonilla retenida, midiéndose la caída de presión en los filtros DPF como indicador de la regeneración de los mismos.

La Figura 8.2 muestra los valores de la caída de presión en función del tiempo, medidos tanto en el filtro DPF sin fase activa (curvas en color rojo) como en el filtro DPF con la fase activa $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-8}$ incorporada (curvas en color negro) para cuatro condiciones de operación del motor diésel diferentes, siendo estas cuatro condiciones de operación las mismas que se utilizaron en la Figura 8.1, con una velocidad espacial

horaria de los gases en el filtro (GHSV²) y una temperatura a la entrada del filtro DPF progresivamente incrementadas conforme el par motor aumenta, manteniendo en todo momento las revoluciones del motor a 2000 rpm.

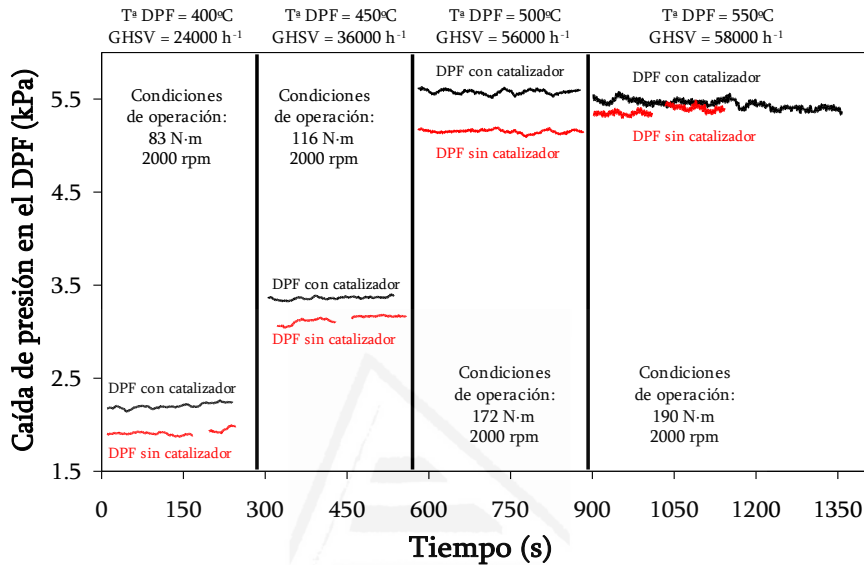


Figura 8.2. Caída de presión medida en dos filtros DPF, uno de ellos sin fase activa (color rojo) y el segundo filtro con la fase $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2.8}$ incorporada (color negro), bajo diferentes condiciones de operación del motor diésel.

En la mayoría de las condiciones de operación probadas, el filtro DPF con la fase activa incorporada genera mayor caída de presión que el filtro sin fase activa incorporada, ya que el óxido mixto $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2.8}$ bloquea parte de la porosidad del SiC. Como tendencia general, la caída de presión aumentó con el tiempo en escalones, que coinciden con el aumento de la carga del motor. Además, un análisis más detallado de las dos primeras condiciones de operación del motor (par motor a 83 y 116 N·m) revela un ligero incremento de la caída de presión en los filtros a lo largo del tiempo de medida en

² Del inglés “Gas Hourly Space Velocity”

cada condición de operación, lo que se atribuye a una mayor acumulación de sólidos en el filtro.

Cuando se emplea en el motor una carga suficiente (par motor = 190 N·m) para alcanzar una temperatura de 550°C en la corriente de gas a la entrada de los filtros DPF, la caída de presión en el filtro DPF con catalizador incorporado se ve disminuida respecto a la caída de presión registrada en la condición de operación previa ($T^a = 500^\circ\text{C}$, par motor = 172 N·m). Sin embargo, esta situación no ocurre en el filtro DPF sin catalizador. Esta disminución en la caída de presión, la cual sólo sucede si el filtro DPF tiene fase activa incorporada, se atribuye a la combustión catalizada de la carbonilla recogida en el filtro, demostrando estos resultados que el catalizador $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_{2-8}$ es capaz de promover la regeneración del filtro DPF en condiciones reales.

Con el fin de corroborar la capacidad catalítica del óxido $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{O}_{2-8}$ en la regeneración de los filtros DPF en condiciones reales, se llevaron a cabo unos ensayos de combustión de carbonilla, en el banco de pruebas, complementarios a los ensayos anteriores. En estos nuevos ensayos, tanto el filtro con fase activa incorporada como el filtro sin fase activa fueron sometidos durante 3 horas a una etapa de “ensuciamiento” previa, a baja temperatura, donde el motor estuvo funcionando bajo condiciones de ralentí, es decir, no acelerando el motor sino permaneciendo en marcha con el mínimo número de revoluciones por minuto necesarias. Después de estas 3 horas, el par motor fue incrementándose progresivamente hasta conseguir que la temperatura de los gases de escape se mantuviera estable en el valor seleccionado, permaneciendo constantes las revoluciones por minuto del motor a 1000 rpm. Tras mantener el motor en dichas condiciones de operación durante un determinado intervalo de tiempo, el par motor era aumentado de nuevo con el fin de incrementar la temperatura de los gases de escape. En la Figura 8.3 se recogen las medidas de la caída de presión en los filtros DPF registradas

durante estos ensayos frente al tiempo, tanto para el filtro con fase activa soportada (Figura 8.3.a) como para el que no incorpora fase activa (Figura 8.3.b).

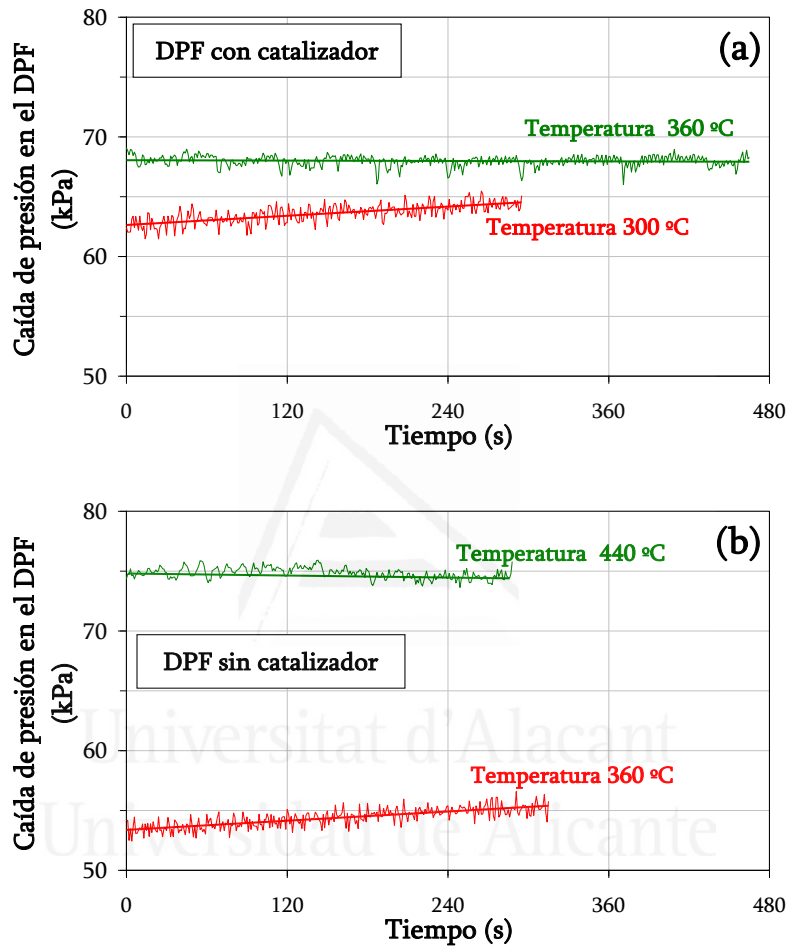


Figura 8.3. Caída de presión medida en dos filtros DPF, (a) con el catalizador $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2.8}$ incorporado y (b) sin fase activa incorporada, tras someter los dos filtros a una etapa previa de “ensuciamiento” a baja temperatura para introducir una gran cantidad de carbonilla.

Es importante mencionar que, en la Figura 8.3, el eje Y presenta valores de caída de presión en los filtros unas 10-20 veces mayores que en los ensayos realizados con los filtros sin ensuciar (Figura 8.2). La causa de esta importante diferencia en la caída de

presión radica en la gran cantidad de carbonilla introducida en los filtros al inicio de los ensayos recogidos en la Figura 8.3, tal como se observa en la Figura 8.4, en la cual se muestra una fotografía de uno de los filtros DPF empleados después de la etapa de “ensuciamiento” durante 3 horas en condiciones de ralentí.

Ambos filtros DPF muestran un comportamiento similar en los ensayos presentados en la Figura 8.3. Así, si la temperatura no es suficientemente alta, la caída de presión aumenta con el tiempo debido a la progresiva acumulación de mayor cantidad de carbonilla en unos filtros ya bastante bloqueados. Sin embargo, una vez que se alcanza una cierta temperatura se

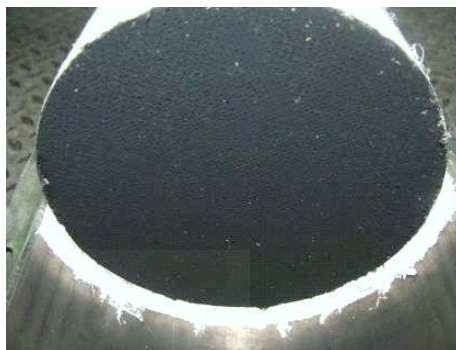


Figura 8.4. Fotografía de un filtro DPF después de la etapa de “ensuciamiento” durante 3 horas.

consigue quemar la carbonilla a la misma velocidad a la que se acumula, permaneciendo constante la caída de presión en los filtros DPF con el tiempo. Esta temperatura es menor en el filtro DPF con la fase $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-8}$ incorporada (temperatura = $360^{\circ}C$) que en el filtro sin fase activa (temperatura = $440^{\circ}C$), lo que demuestra de nuevo el efecto catalítico del óxido $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-8}$ en la regeneración de filtros DPF en condiciones reales.

8.3.3. Análisis del mecanismo de combustión de carbonilla en condiciones reales empleando el óxido $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-8}$.

En el Capítulo 5 de esta Memoria se concluyó a partir de ensayos en el laboratorio que la fase activa $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-8}$ es capaz de acelerar la combustión de carbonilla mediante dos mecanismos basados, respectivamente, en la producción de oxígeno activo y en la producción de NO_2 . Estos resultados de laboratorio se presentan en la Figura 8.5.a, donde

se compara la actividad catalítica en la combustión de carbonilla del óxido $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ en forma de polvo, bajo dos atmósferas diferentes, con la combustión no catalizada. Asimismo, en la Figura 8.5.b se muestra la capacidad de formación de NO_2 en ausencia de carbonilla de este óxido en polvo en condiciones de laboratorio.

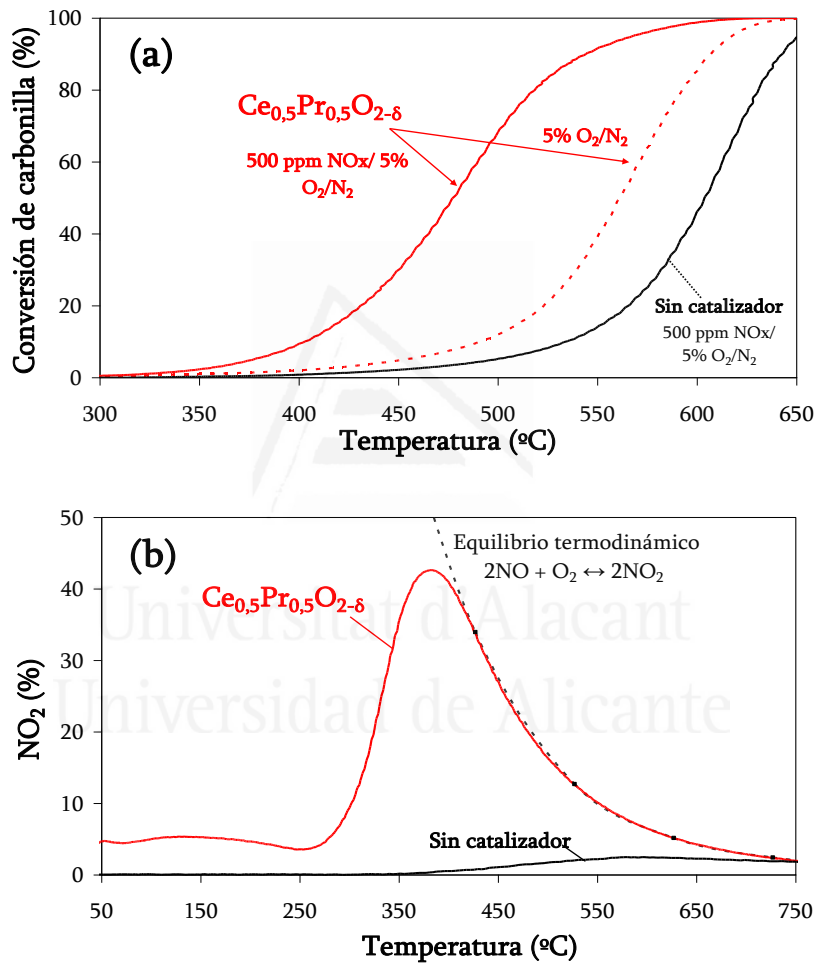


Figura 8.5. (a) Curvas de conversión de carbonilla mediante contacto débil con el catalizador y bajo dos atmósferas distintas y (b) producción de NO_2 en ausencia de carbonilla, de la fase activa $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-\delta}$ en polvo (sin soportar en un sustrato) en condiciones de laboratorio.

El óxido $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2.8}$ en forma de polvo es capaz de oxidar el NO a NO_2 bajo las condiciones empleadas en los ensayos de laboratorio, presentando un máximo de producción del 42% alrededor de $400^\circ C$. Debido a esta significativa producción de NO_2 , la combustión de carbonilla catalizada por el óxido $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2.8}$ en condiciones de laboratorio y bajo una atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ (Figura 8.5.a), comienza alrededor de $350^\circ C$, indicativo de que el mecanismo de combustión de carbonilla asistido por NO_2 está teniendo lugar bajo estas condiciones experimentales de laboratorio. Por otro lado, cuando la atmósfera no contiene NO_x sino sólo O_2 , la fase activa $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2.8}$ también cataliza la combustión de carbonilla bajo condiciones de laboratorio, pero en este caso mediante el mecanismo basado en la producción de oxígeno activo, presentando el ensayo catalítico en O_2/N_2 una T50% mayor que en atmósfera de $NO_x/O_2/N_2$ ($562^\circ C$ y $477^\circ C$ respectivamente, Figura 8.5.a), debido a que el NO_2 tiene un carácter más oxidante que el O_2 , y a que la combinación de la combustión asistida por NO_2 y por oxígeno activo puede presentar cierta sinergia [14].

Para analizar cuál de los dos mecanismos de combustión de carbonilla identificados en el laboratorio tiene lugar en condiciones reales en los filtros DPF con la fase $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2.8}$ incorporada se realizó un ensayo en el banco de pruebas con el sustrato monolítico de cordierita tipo panel de abeja con la misma fase activa incorporada. El propósito de este ensayo fue el de analizar si el óxido mixto $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2.8}$ es capaz de oxidar el NO a NO_2 en presencia de O_2 en un escape diésel real, lo que conduciría a considerar la contribución del mecanismo de combustión de carbonilla asistido por NO_2 .

En la Figura 8.6 se presenta el porcentaje de oxidación de NO a NO_2 del óxido mixto $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2.8}$ incorporado en el sustrato monolítico tipo panel de abeja de cordierita para un intervalo de temperaturas comprendido entre $400^\circ C$ y $540^\circ C$, junto con los porcentajes de eliminación de CO, HC, NO_x y carbonilla. Es preciso aclarar que

la capacidad catalítica de oxidación de NO a NO₂ no puede deducirse directamente de los ensayos realizados en el banco de pruebas utilizando el filtro DPF con fase activa incorporada, debido a que la reacción entre los NO_x de la corriente gaseosa y la carbonilla retenida en el filtro afecta a la relación NO/NO₂, quedando enmascarada la capacidad catalítica de producción de NO₂ bajo dichas condiciones de reacción.

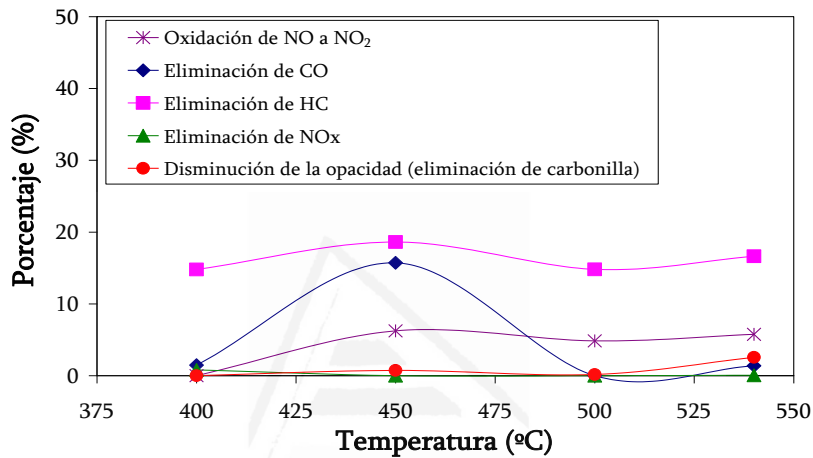


Figura 8.6. Oxidación de NO a NO₂ y eliminación de CO, HC, NO_x y carbonilla empleando el monolito de cordierita con el óxido $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2.8}$ incorporado, bajo las cuatro condiciones de operación del motor indicadas en la Figura 8.1.

Los porcentajes de eliminación medidos en el ensayo catalítico realizado con el monolito tipo panel de abeja con la fase activa incorporada son bastante bajos o incluso nulos, exhibiendo una capacidad en la oxidación de NO a NO₂ insignificante (inferior al 7% para todas las temperaturas ensayadas), siendo un comportamiento totalmente opuesto al observado en los ensayos realizados a nivel de laboratorio con la fase activa en forma de polvo (Figura 8.5.b). Estos resultados permiten concluir que la fase activa $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2.8}$ no cataliza la combustión de carbonilla mediante el mecanismo asistido por NO₂ [23] en condiciones reales de operación de un motor diésel.

Esta insignificante oxidación de NO a NO₂ mostrada en la Figura 8.6, en condiciones reales de operación del motor diésel, se relaciona tentativamente con la presencia de H₂O y/o de CO₂ en la corriente gaseosa de escape.

Una vez descartado el mecanismo de combustión basado en la producción de NO₂ se postula que la combustión de carbonilla en el filtro DPF con el óxido Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ} incorporado tiene lugar mediante el mecanismo basado en la producción de oxígeno activo [11, 24]. Tal y como se demostró en el Capítulo 7 de esta Memoria, dicho mecanismo se basa en la transferencia directa de oxígeno del propio catalizador a la carbonilla. En dicho capítulo se observó que el O₂ introducido en forma de pulsos en la fase gas no reacciona directamente con la carbonilla cuando ésta se encuentra mezclada con el óxido de cerio, sino que es el óxido el que transfiere su propio oxígeno a la carbonilla y el O₂ de la fase gas rellena las vacantes generadas en el óxido. También se verificó que este mecanismo de combustión de carbonilla basado en la producción de oxígeno activo por parte del óxido de cerio tiene lugar incluso cuando no hay O₂ en la fase gas.

Igualmente, los ensayos de combustión de carbonilla realizados en el laboratorio en atmósfera de O₂/N₂ (Figuras 4.6, 5.7.b y 8.5.a) confirmaron claramente la capacidad de los óxidos basados en cerio estudiados en esta Memoria (Ce_xZr_{1-x}O₂ y Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ}) en la producción y transferencia de oxígeno activo a la superficie de la carbonilla incluso en el modo de contacto débil. No obstante, en lo que respecta a la combustión de carbonilla en filtros DPF, siempre se había postulado que este mecanismo basado en la producción de oxígeno activo debía tener una contribución muy reducida [24] o incluso inexistente en condiciones reales, ya que se creía que el contacto establecido entre las partículas de carbonilla y el catalizador soportado en las paredes del filtro DPF no era suficiente como para permitir la transferencia del oxígeno activo a la carbonilla en condiciones reales de

un motor diésel. Sin embargo, este estudio verifica que el contacto entre el catalizador y la carbonilla en un filtro DPF real es lo suficientemente favorable y/o la producción de oxígeno activo por parte del catalizador Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ} es lo bastante alta como para permitir que el mecanismo basado en la producción del oxígeno activo contribuya de manera notable en la regeneración de los filtros DPF reales.

Por último, debido a que es el mecanismo de combustión de carbonilla basado en la producción de oxígeno activo el que parece prevalecer en la regeneración del filtro DPF con la fase Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ} incorporada, la temperatura de regeneración de este filtro, bajo las condiciones experimentales establecidas en la Figura 8.2, presenta una mejor concordancia con el valor de T50% del ensayo de combustión de carbonilla realizado a nivel de laboratorio bajo una atmósfera de O₂/N₂ que bajo una atmósfera de NO_x/O₂/N₂ (Figura 8.5.a). Sin embargo, en la Figura 8.3, la temperatura necesaria para iniciar la regeneración del filtro DPF con fase activa incorporada es menor que en la Figura 8.2, debido al incremento de la presión en el filtro causada por la alta acumulación de carbonilla en la etapa previa de “ensuciamiento” del filtro.

8.4. Conclusiones.

En este capítulo, el óxido mixto Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ} ha sido incorporado en un filtro DPF comercial de SiC y en un monolito de cordierita tipo panal de abeja, llevando a cabo ensayos catalíticos en condiciones reales de operación en el escape de un motor diésel. Los resultados obtenidos en estos ensayos a escala real conducen a las siguientes conclusiones:

■ El óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}$ es capaz de acelerar, en condiciones reales, la combustión de carbonilla acumulada en el filtro DPF ubicado en el escape de un motor diésel, conduciendo a una disminución en la temperatura de regeneración del filtro.

■ La regeneración activa del filtro DPF con el óxido $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}$ incorporado ocurre en un intervalo de temperatura entre 500°C-550°C cuando el contenido de carbonilla en el filtro es bajo. Cuando en el filtro DPF, con fase activa incorporada, se acumula gran cantidad de carbonilla, la caída de presión y la carga de carbonilla en el filtro alcanzan un equilibrio alrededor de 360°C bajo un régimen de operación del motor en estado estacionario, debido a la regeneración pasiva. Este equilibrio se alcanza alrededor de 440°C en el filtro DPF sin fase activa incorporada.

■ En condiciones reales de un escape diésel, el óxido mixto $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}$ cataliza la combustión de carbonilla retenida en el filtro DPF a través del mecanismo basado en la producción de oxígeno activo, mientras que el mecanismo de combustión asistido por NO_2 no contribuye dado que apenas se forma NO_2 en estas condiciones.

■ Las implicaciones mecánicas reveladas en este estudio indican que la fase activa $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ}$ debe estar ubicada en el propio filtro DPF y no en un monolito colocado antes del filtro DPF, siendo esta segunda configuración la que presenta el sistema CRT basado en platino y patentado por la compañía Johnson Matthey.

8.5. Bibliografía.

- [1] M.V. Twigg, Appl. Catal. B 70 (2007) 2-15.
- [2] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, Fuel Proc. Technol. 47 (1996) 1-69.

- [3] R. Allansson, P.G. Blakeman, B.J. Cooper, H. Hess, P.J. Silcock, A.P Walker, Optimising the low temperature performance and regeneration of the Continuously Regenerating Diesel Particulate Filter (CR-DPF) system, SAE Paper 2002-01-0428 (2002).
- [4] D.B. Kittelson, W.F. Watts, J.P. Johnson, C. Rowntree, M. Payne, S. Goodier, C. Warrens, H. Preston, U. Zink, M. Ortiz, C. Goersmann, M.V. Twigg, A.P. Walker, R. Caldow, J. Aerosol Sci. 37 (2006) 1140-1151.
- [5] A. Russell, W.S. Epling, Catal. Rev. Sci. Eng. 53 (2011) 337-423.
- [6] H. Sharma, A. Mhadeshwar, Appl. Catal. B 127 (2012) 190-204.
- [7] L Ntziachristos, Z. Samaras, E. Zervas, P. Dorlhene, Atmos. Environ. 39 (2005) 4925-4936.
- [8] C.J. Tighe, M.V. Twigg, A.N. Hayhurst, J.S. Dennis, Combust. Flame 159 (2012) 77-90.
- [9] M. Shrivastava, A. Nguyen, Z. Zheng, H. Wu, H.S. Jung, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 4796-4801.
- [10] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, Carbon 39 (2001) 2247-2268.
- [11] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, Catal. Lett. 99 (2005) 203-205.
- [12] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, Catal. Today 114 (2006) 40-47.
- [13] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, Top. Catal. 52 (2009) 2088-2091.
- [14] I. Atribak, F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, A. García-García, Catal. Today 176 (2011) 404-408.
- [15] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 75 (2007) 189-200.
- [16] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, J. Mol. Catal. A: Chem. 300 (2009) 103-110.

- [17] M.S. Gross, M.A. Ulla, C.A. Querini, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 352 (2012) 86-94.
- [18] G. Zhang, Z. Zhao, J. Xu, J. Zheng, J. Liu, G. Jiang, A. Duan, H. He, *Appl. Catal. B* 107 (2011) 302-315.
- [19] M.A. Malecka, L. Kepinski, W. Mista, *Appl. Catal. B* 74 (2007) 290-298.
- [20] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Catal.* 259 (2008) 123-132.
- [21] J.P.A. Neeft, O.P. van Pruissen, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 12 (1997) 21-31.
- [22] M. Ishida, S. Yamamoto, H. Ueki, D. Sakaguchi, *Energy* 35 (2010) 4572-4581.
- [23] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 50 (2004) 185-194.
- [24] K. Yamazaki, T. Kayama, F. Dong, H. Shinjoh, *J. Catal.* 282 (2011) 289-298.

Capítulo 9

Conclusiones generales



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La presente Tesis Doctoral está dedicada a la síntesis, la caracterización y el estudio de la actividad catalítica en la combustión de carbonilla generada por motores diésel de óxidos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$. Con este estudio se ha conseguido alcanzar una mayor comprensión del papel catalítico de estos materiales en la combustión de carbonilla, logrando revelar la diferente implicación de los dos mecanismos de reacción mediante los que los óxidos basados en cerio pueden catalizar esta combustión: el mecanismo de combustión asistido por la producción de NO_2 y el mecanismo basado en la producción y transferencia de oxígeno activo.

Las contribuciones aportadas en este trabajo respecto a la mejor comprensión del papel catalítico de estos óxidos en la combustión de carbonilla se deben a un enfoque del estudio tanto desde un punto de vista fundamental, caracterizando un amplio número de óxidos con propiedades físico-químicas muy diversas, y llevando a cabo ensayos catalíticos a escala de laboratorio bajo condiciones experimentales muy distintas, como desde un punto de vista práctico, analizando el comportamiento catalítico de la mejor formulación preparada en este estudio en el escape real de un motor diésel.

Concretamente, las conclusiones más relevantes que se extraen de este trabajo de investigación son las siguientes:

- El precursor de cerio empleado en la síntesis de óxidos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ mediante el método de co-precipitación en medio básico de los hidróxidos de cerio y zirconio afecta a las propiedades superficiales y estructurales de estos óxidos. La sal precursora de cerio $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ conduce a una co-precipitación más homogénea de ambos hidróxidos y a una mejor inserción del zirconio en la red de la ceria que la sal precursora $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, lo que deriva en una mejor movilidad del oxígeno de la red y una menor arista de celdilla cúbica. La calcinación de estos óxidos a 1000°C permite corroborar una

incorporación del zirconio en la red de la ceria mucho más efectiva cuando se emplea el precursor $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ al obtenerse una fase cristalina única, mientras que los óxidos preparados con el precursor $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ revelan segregación de fases.

- Los factores clave de los que parece depender la actividad catalítica tanto en la oxidación de NO a NO_2 como en la combustión de carbonilla en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ de los óxidos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ preparados en este estudio son una composición rica en cerio y una buena inserción del zirconio en la red de la ceria, lo que se consigue con el precursor de cerio $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. En cambio, el área superficial BET de estos óxidos no ha mostrado ser una variable decisiva en la combustión de carbonilla.

- El mecanismo de combustión de carbonilla asistido por NO_2 de óxidos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ juega un papel relevante cuando estos materiales presentan el máximo de producción de NO_2 a bajas temperaturas (425°C - 450°C). Sin embargo, para óxidos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ que presentan el máximo de producción de NO_2 a temperaturas mayores de 450°C , se ha comprobado la inexistencia de linealidad entre la capacidad catalítica en la combustión de carbonilla en $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ y la producción catalítica de NO_2 . Esto es debido a la capacidad de los óxidos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ estudiados para acelerar la combustión de carbonilla por un mecanismo adicional al de producir únicamente NO_2 , siendo éste el mecanismo basado en la producción y transferencia de oxígeno activo.

- En condiciones de contacto débil entre el óxido $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ y la carbonilla, el mecanismo de combustión asistido por oxígeno activo se ve favorecido al dopar la ceria pura con zirconio, como consecuencia de una movilidad de oxígeno en la red mejorada, lo que a su vez permite una mejor difusión de oxígeno desde capas sub-superficiales y/o desde el propio seno del óxido.

■ Todos los óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}-T^a$ presentan enriquecimiento superficial en praseodimio, debido a que una parte de éste se inserta en la red de la ceria pero otra parte queda segregada en la superficie de las partículas. Para la composición $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2-\delta}$, el método de calcinación de nitratos conduce a un mayor enriquecimiento superficial en praseodimio que el método de co-precipitación.

■ La reducibilidad y la capacidad catalítica tanto en la oxidación de NO a NO_2 como en la combustión de carbonilla de la ceria pura se ven mejoradas, en mayor grado, al dopar este óxido con praseodimio respecto a cuando dicho óxido se dopa con zirconio. De entre los óxidos $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ estudiados, es la composición $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2-\delta}$ calcinada a $500^\circ C$ la que exhibe la mayor actividad catalítica en la combustión de carbonilla bajo la situación de contacto débil entre el catalizador y la carbonilla. Además, se ha evidenciado que en atmósfera de O_2/N_2 , la capacidad catalítica en la combustión de carbonilla de este óxido mixto es ligeramente mejor si se emplea el método de co-precipitación en lugar del método de calcinación de nitratos, debido a que bajo estas condiciones de reacción, una mejor inserción del praseodimio en la red de la ceria parece favorecer la movilidad de oxígeno tanto en la superficie como en el seno del óxido.

■ La configuración en lecho doble del catalizador y la carbonilla en los ensayos de combustión de carbonilla en $NO_x/O_2/N_2$, colocándose el lecho de catalizador previo al lecho de carbonilla, provoca que el catalizador sólo pueda actuar como mero generador de NO_2 , y otros mecanismos de reacción posibles no pueden tener lugar. Sin embargo, cuando el catalizador y la carbonilla se encuentran en un mismo lecho, mezclándose ambos componentes mediante un contacto débil, se posibilita que otros mecanismos de combustión actúen, tales como el mecanismo de combustión de carbonilla asistido por el oxígeno activo y/o el reciclado del NO de nuevo a NO_2 a lo largo del lecho catalítico. Esta capacidad de reciclar el NO a NO_2 conduce a una mayor cantidad de NO_2 sobrante

en los ensayos de combustión de carbonilla realizados bajo la configuración en lecho único respecto a los realizados bajo la configuración en lecho doble.

- Tanto la oxidación de NO a NO₂ como la combustión de carbonilla catalizada por el óxido de cerio tienen lugar con el oxígeno del propio catalizador y no con el O₂ de la fase gas, en las condiciones experimentales de los ensayos con pulsos de ¹⁸O₂. Las vacantes de oxígeno creadas en el óxido durante estos procesos son rellenadas con el O₂ de la fase gas.

- En los ensayos con pulsos de ¹⁸O₂, la transferencia de oxígeno desde el óxido de cerio a la carbonilla ocurre sin la necesidad de la presencia de O₂ en la fase gas y tiene lugar tanto en ausencia como en presencia de NO. En presencia de NO, además de esta transferencia directa de oxígeno, se espera la formación de NO₂ a través del oxígeno de la ceria, reduciéndose de nuevo a NO al reaccionar este NO₂ con la carbonilla

- Los ensayos realizados en un banco de pruebas a escala real demuestran que el óxido mixto Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-δ} incorporado en un filtro DPF comercial es capaz de acelerar la combustión de carbonilla acumulada en dicho filtro, en condiciones reales de un escape diésel, disminuyendo la temperatura de regeneración del filtro. El mecanismo de combustión de carbonilla de este óxido en el escape de un motor diésel parece estar basado en la producción de oxígeno activo, mientras que el mecanismo de combustión asistido por NO₂ no contribuye en condiciones reales.

Chapter 9

General conclusions



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

This Doctoral Thesis is devoted to study the synthesis, characterisation and catalytic activity of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ and $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$ oxides towards diesel soot combustion. The results of this study have led to achieve a major understanding of the catalytic role of these materials in the soot combustion process, revealing the different implication of the two reaction mechanisms through which the cerium-based oxides are able to catalyse the soot combustion: the NO_2 -assisted soot combustion mechanism and the active oxygen production and transfer-based mechanism.

The contributions reported in this research work concerning the better understanding of the catalytic role of these oxides in the soot combustion are a result of a double approach. Basic research has been performed, including the preparation and characterisation of a large number of oxides with very different physico-chemical properties that were tested in catalytic tests carried out at laboratory scale under very different experimental conditions. An optimum ceria-based catalyst has been studied from a practical point of view as well, being tested in a real diesel engine exhaust.

The main conclusions that are drawn from this research work are as follows:

- Surface and structural properties of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ oxides synthesised by co-precipitation of cerium and zirconium hydroxides in alkali media are affected by the cerium precursor used. The $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ cerium precursor leads to a more homogeneous co-precipitation of both metal hydroxides and a better zirconium insertion into the ceria lattice than the $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ precursor, which results in an enhanced bulk oxygen mobility and a smaller cubic lattice parameter. The calcination of these oxides at 1000°C induces phase segregation when the $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ precursor is used, while single phases are prepared with the $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ precursor due to a more effective incorporation of zirconium into the ceria lattice.

■ An optimal zirconium insertion into the ceria lattice, which is achieved with the $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ cerium precursor, and a ceria-rich composition seem to be the key factors determining the catalytic activity for both the NO oxidation to NO_2 and the soot combustion under $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ of the $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ oxides prepared in this study. In contrast, the BET surface area of these oxides is not a critical factor in the soot combustion.

■ The NO_2 -assisted soot combustion mechanism plays an important role when the $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ oxides exhibit the maximum NO_2 production at low temperatures (425°C-450°C). However, it has been found that for $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ oxides that achieve the maximum NO_2 production at temperatures higher than 450°C, there is not a linear relationship between the catalytic soot combustion capacity under $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ and the catalytic production of NO_2 . This is due to the capacity of the $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ oxides studied to accelerate the soot combustion reaction by an additional mechanism different from that of producing only NO_2 , being this one the production and transfer of active oxygen from the catalyst to the soot surface.

■ Under loose-contact conditions between $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ oxide and soot, the active oxygen-assisted soot combustion mechanism is favoured when pure ceria is doped with zirconium as a consequence of a major lattice oxygen mobility, allowing a better sub-surface and/or bulk diffusion of lattice oxygen.

■ All the $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}\text{-T}^e$ mixed oxides present surface praseodymium-enrichment because a fraction of the praseodymium is inserted into the ceria lattice but other fraction is segregated to the surface of the particles. For the $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ composition, the nitrates mixture calcination method leads to a higher surface praseodymium-enrichment than the co-precipitation method.

■ The reducibility and the catalytic activity for both the oxidation of NO to NO₂ and the soot combustion of pure ceria are improved in a greater extent when this pure oxide is doped with praseodymium than when it is doped with zirconium. Among the Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} oxides studied, the Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_{2-δ} composition calcined at 500°C exhibits the highest catalytic activity for soot combustion under the loose-contact mode between catalyst and soot. Besides, the catalytic activity for soot combustion under O₂/N₂ atmosphere of this composition is slightly enhanced if the mixed oxide is synthesised by the co-precipitation method with regard to that prepared by the nitrates mixture calcination because a better praseodymium insertion into the ceria lattice seems to favour the surface and bulk oxygen mobility.

■ By using a dual-bed configuration of catalyst and soot in the soot combustion catalytic tests under NO_x/O₂/N₂ atmosphere, where the catalyst bed is located upstream the soot bed, the role of the catalysts is only NO₂ delivery to soot, and other possible reaction mechanisms cannot take place. However, when catalyst and soot are mixed in loose-contact in a single-bed configuration other reaction pathways take place, such as the active oxygen-assisted soot combustion and/or the NO to NO₂ recycling along the catalytic bed. This ability to recycle NO again to NO₂ causes higher amounts of NO₂ slip in the soot combustion experiments performed under single-bed configuration than in those performed under dual-bed configuration.

■ Both the ceria-catalysed oxidation of NO to NO₂ and the ceria-catalysed soot combustion take place with the ceria-oxygen and not with gas phase O₂ under the ¹⁸O₂ pulse experiments conditions. The vacancies created on the oxide during these processes are filled up with gas phase O₂.

■ In the pulse experiments with $^{18}\text{O}_2$, the transfer of oxygen from ceria to soot does not require gas phase O_2 to occur and takes place in the absence and presence of NO. In the presence of NO, NO_2 is also expected to be formed by ceria-oxygen oxidation, thus reacting with soot and being reduced to NO again.

■ Engine test bench experiments evidenced that the $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ mixed oxide loaded onto a commercial DPF filter is able to accelerate the combustion of soot filtered from a real diesel exhaust, lowering the DPF regeneration temperature. The $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ -catalysed soot combustion in the real diesel exhaust seems to occur by the active oxygen-assisted mechanism, whereas the NO_2 -assisted mechanism does not contribute under these real conditions.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Currículum vitae

Noelia Guillén Hurtado nació el 5 de Marzo de 1985 en Alicante, España. Obtuvo sus estudios de Bachillerato en 2003 en el Instituto de Educación Secundaria Francisco Figueras Pacheco, Alicante. En 2009 obtuvo la Licenciatura en Química en la Universidad de Alicante, siéndole otorgada por la Facultad de Ciencias de esta Universidad la Mención de Honor al Rendimiento Académico por su destacado expediente en la titulación de Química. En ese mismo año tuvo la oportunidad de acceder al grupo de Investigación Materiales Carbonosos y Medio Ambiente del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante para realizar el Máster Oficial en Introducción a la Investigación en Química e Ingeniería Química. En 2010 presentó el Trabajo Fin de Máster titulado **“Preparación de óxidos mixtos CeO₂-ZrO₂ a partir de dos precursores distintos de cerio. Caracterización físico-química y aplicación en la oxidación catalítica de NO a NO₂”**. En 2010 obtuvo una beca predoctoral concedida por la Generalitat Valenciana dentro del programa VALi+d con la que ha realizado sus estudios de Doctorado en esta misma Universidad. Esta Tesis Doctoral recoge el trabajo de investigación llevado a cabo en la combustión de carbonilla catalizada por óxidos basados en cerio desde 2009 a 2013.

Artículos publicados

✉ M. Valencia, E. López, S. Andrade, Iris M.L., N. Guillén-Hurtado, V. Rico-Pérez, A. García-García, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Bueno-López. “Evidences of the cerium oxide-catalysed DPF regeneration in a real diesel engine exhaust”. Topics in Catalysis (2013) In press.

✂ N. Guillén-Hurtado, A. García-García, A. Bueno-López. “Isotopic study of ceria-catalyzed soot oxidation in the presence of NO_x”. *Journal of Catalysis* 299 (2013) 181-187.

✂ N. Guillén-Hurtado, V. Rico-Pérez, A. García-García, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López. “Three-Way Catalysts: past, present and future”. *Dyna-Colombia* 79 (2012) 114-121.

✂ N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García. “Catalytic performances of ceria and ceria-zirconia materials for the combustion of diesel soot under NO_x/O₂ and O₂. Importance of the cerium precursor salt”. *Applied Catalysis A: General* 437-438 (2012) 166-172.

✂ B. de Rivas, N. Guillén-Hurtado, R. López-Fonseca, F. Coloma-Pascual, A. García-García, J.I. Gutiérrez-Ortiz, A. Bueno-López. “Activity, selectivity and stability of praseodymium-doped CeO₂ for chlorinated VOCs catalytic combustion”. *Applied Catalysis B: Environmental* 121-122 (2012) 162-170.

✂ N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García. “Surface and structural characterisation of co-precipitated Ce_xZr_{1-x}O₂ (0 ≤ x ≤ 1) mixed oxides”. *Journal of Materials Science* 47 (2012) 3204-3213.

✂ I. Atribak, N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García. “Influence of the physico-chemical properties of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides on the catalytic oxidation of NO to NO₂”. *Applied Surface Science* 256 (2010) 7706-7712.

✂ N. Guillén-Hurtado, I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García. “Influence of the cerium precursor on the physico-chemical features and NO to NO₂ oxidation activity of ceria and ceria-zirconia catalysts”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 323 (2010) 52-58.

Patentes

✂ A. Bueno-López, A. García-García, N. Guillén-Hurtado, B. de Rivas, R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz. “Sistema catalítico para la combustión de compuestos orgánicos volátiles clorados”. N^o de solicitud internacional: PCT/ES2012/070223.

Contribuciones a congresos internacionales

✉ N. Guillén-Hurtado, F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, A. García-García. “Behaviour of different catalysts for soot combustion under NO_x/O₂. Importance of the catalyst-soot contact”. 7th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC 2012). Lyon, Francia, Septiembre 2012 (oral).

✉ B. de Rivas, N. Guillén-Hurtado, R. López-Fonseca, F. Coloma-Pascual, A. García-García, J.I. Gutiérrez-Ortiz, A. Bueno-López. “Activity, selectivity and stability of praseodymium-doped CeO₂ for chlorinated VOCs catalytic combustion”. 7th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC 2012). Lyon, Francia, Septiembre 2012 (póster).

✉ M. Valencia, E. López, S. Andrade, Iris M.L., N. Guillén-Hurtado, V. Rico-Pérez, A. García-García, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Bueno-López. “Power-bench demonstration of the Ceria-Praseodymia-catalysed DPF regeneration”. 7th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC 2012). Lyon, Francia, Septiembre 2012 (póster).

✉ M. Valencia, E. López, S. Andrade, Iris M.L., N. Guillén-Hurtado, V. Rico-Pérez, A. García-García, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Bueno-López. “Cerium oxide-catalyzed DPF regeneration in a real diesel engine exhaust”. 9th International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPOC 9). Bruselas, Bélgica, Agosto 2012 (oral).

✉ N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García. “Soot combustion catalysed by ceria and ceria-zirconia mixed oxides prepared from two different cerium precursors”. 9th International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPOC 9). Bruselas, Bélgica, Agosto 2012 (póster).

✉ G. Maniak, V. Rico-Pérez, N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. Kotarba, Z. Sojka. “Supported Co₃O₄ catalyst for deN₂O reaction: preparation, characterization and activity”. XLIV Polish annual conference on catalysis. Cracovia, Polonia, Marzo 2012 (póster).

✉ N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García. “On the importance of the cerium precursor chosen for the obtention of ceria and ceria-zirconia catalysts for NO oxidation to NO₂ and soot combustion reaction”. 10th European Congress on Catalysis (EuropaCat X). Glasgow, Reino Unido, Agosto 2011 (póster).

☞ N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García. “Praseodymium-doped ceria as catalyst of the soot combustion reaction”. 10th European Congress on Catalysis (EuropaCat X). Glasgow, Reino Unido, Agosto 2011 (póster).

☞ I. Atribak, N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García. “Home-made versus commercial $Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts. Structures, properties and factors influencing their NO to NO₂ oxidation capacities”. 2nd International Symposium on Air Pollution Abatement Catalysis (APAC 2010). Cracovia, Polonia, Septiembre 2010 (póster).

Contribuciones a congresos nacionales

☞ N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García. “Caracterización estructural y superficial de óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ preparados a partir de dos precursores de cerio distintos”. XII Congreso Nacional de Materiales. Alicante, España, Mayo 2012 (oral).

☞ N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García. “Ceria y óxidos mixtos ceria-zirconia obtenidos a partir de distintos precursores de cerio. Aplicación en la oxidación catalítica de NO a NO₂ y en la combustión de carbonilla”. SECAT 2011. Zaragoza, España, Junio 2011 (oral).

☞ N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García. “Ceria dopada con praseodimio para catalizar la combustión de carbonilla”. SECAT 2011. Zaragoza, España, Junio 2011 (póster).

☞ M. Valencia, E. López, S. Andrade, Iris M.L., N. Guillén-Hurtado, V. Rico-Pérez, A. García-García, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Bueno-López. “Demostración en condiciones reales de la regeneración catalítica de filtros de partículas diésel utilizando óxidos de cerio”. SECAT 2011. Zaragoza, España, Junio 2011 (póster).

☞ N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García. “Preparación de ceria y óxidos mixtos ceria-zirconia a partir de distintos precursores de cerio. Caracterización y aplicación en la oxidación catalítica de NO a NO₂”. XIV Reunión Científica Plenaria de Química Inorgánica y VIII Reunión Científica Plenaria de Química de Estado Sólido (Qies 10). Cartagena, España, Septiembre 2010 (oral).

