

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

UN ESTUDIO DEL PROCESO DE ALMACENAMIENTO SEGUIDO DE
REDUCCIÓN, NSR, PARA LA ELIMINACIÓN DE NO_x EN FUENTES
MÓVILES

MEMORIA DE TESIS DOCTORAL
IRENE MALPARTIDA GARCÍA

Málaga, 2006



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

UN ESTUDIO DEL PROCESO DE ALMACENAMIENTO SEGUIDO DE
REDUCCIÓN, NSR, PARA LA ELIMINACIÓN DE NO_x EN FUENTES
MÓVILES

Visado en Málaga, 2006

MEMORIA DE TESIS presentada para aspirar al
grado de DOCTOR por la Universidad de Málaga

Firmado: Irene Malpartida García

DIRECTORES

Dr. Luis J. Alemany Arrebola

Dra. M^a Ángeles Larrubia Vargas

V^o B^o Director del Departamento

Luis J. Alemany Arrebola y M^a Ángeles Larrubia Vargas
Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga,

ACREDITAN que la Memoria de Tesis titulada “UN ESTUDIO DEL PROCESO DE ALMACENAMIENTO SEGUIDO DE REDUCCIÓN, NSR, PARA LA ELIMINACIÓN DE NO_x EN FUENTES MÓVILES”, presentada por D^a IRENE MALPARTIDA GARCÍA para aspirar al grado de DOCTOR por la Universidad de Málaga, ha sido realizada bajo su dirección y autorizan su presentación para su defensa en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

Para que así conste, firman el presente certificado en Málaga, 2006

Dr. Luis J. Alemany Arrebola

Dra. M^a Ángeles Larrubia Vargas

Agradecimientos

El presente trabajo de investigación se ha realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga, bajo la dirección de los Doctores D. Luis J. Alemany Arrebola y Dña. M^a Ángeles Larrubia Vargas, a quienes quisiera agradecer la confianza puesta en mi durante estos años. Desearía dar las gracias al Dr. Luis Alemany por la oportunidad de pertenecer a su grupo, que ha permitido dar mis primeros pasos en el mundo de la investigación, sus consejos y el apoyo que me ha brindado. A la Dra. M^a Ángeles Larrubia por la dedicación que me ha prestado en todo momento, por ser directora, compañera y amiga.

Deseo extender mi agradecimiento a los Departamentos que integran la Facultad de Ciencias, especialmente al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía por el uso de sus equipos para pruebas de caracterización, así como a los Profesores y compañeros del Departamento de Ingeniería Química, y de forma muy especial al grupo de Procesos Catalíticos, Olga, M^a Carmen, D. José Miguel Blasco, D. Fernando Delgado, y en especial a Conchi por la ayuda que me ha prestado en todo momento en el laboratorio. Sin olvidar a D. Pedro Díaz Coca por solucionarme los problemillas del laboratorio.

Ringraziare a i Prof. Dr. Luca Lietti e Dr. Pio Forzatti del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica del Politecnico di Milano, e a tutti i suoi collaboratori, specialmente a la Dra. Lidia Castoldi per la sua attenzione e per la aiuta durante il soggiorno da loro nei suoi laboratori. Anche, a tutti i ragazzi dil 4° e 5° piano, per la compagnia e auita durante le probe sperimentali.

No quisiera olvidar a todos mis amigos, no hace falta que os nombre uno por uno... sabéis quienes sois, por ayudarme a desconectar que también hace falta en estos años de trabajo. A mi familia, mis padres, mis hermanas, mi cuñado y a Luis por apoyarme y estar a mi lado siempre, porque sin ellos no sería yo.

A la Universidad de Málaga por las diferentes ayudas para realizar las estancias, a la Junta de Andalucía por la concesión de una beca Predoctoral FPDI y al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la concesión del Proyecto PPQ03-01656 .

*A Luis,
gracias*

Alicia llegó a una división en la carretera
“¿Qué camino deberé coger?” preguntó.
“¿Dónde quieres ir?” respondió el gato Chesire.
“No lo sé” respondió Alicia.
“Entonces” dijo el gato “no importa el camino que cojas”.

Lewis Carroll
Alicia en el País de las Maravillas

Resumen

La necesidad de frenar el impacto negativo del tráfico en la calidad del aire ha llevado al desarrollo de normativa que impone límites máximos de emisión a los principales contaminantes de los automóviles como CO, HC, Partículas y NO_x. Esta creciente regulación ambiental ha impulsado el desarrollo de motores que operan con una mezcla aire-combustible en condiciones de exceso de oxígeno, minimizando el consumo de combustible y las emisiones de CO₂, HC y CO. El reto se presenta en desarrollar una tecnología de tratamiento al final de línea que permita la eliminación de los óxidos de nitrógeno (NO_x) mediante reducción, de forma selectiva a N₂, en condiciones oxidantes y sin penalizar la eficiencia del motor.

El presente trabajo de investigación, encuadrado dentro de la Catálisis Ambiental, tiene por objetivo el análisis del innovador proceso sobre eliminación de NO_x en fuentes móviles mediante almacenamiento y posterior reducción (*NO_x-Storage-Reduction*, NSR), también conocido como Trampas de NO_x (*Lean-NO_x-Trap*, LNT). Es un proceso cíclico, compuesto por dos etapas donde se alternan condiciones oxidantes y reductoras de mezcla aire-combustible. Durante la etapa en condiciones oxidantes (*lean step*), los NO_x son almacenados en la superficie catalítica y durante cortos periodos en condiciones de exceso de combustible (*rich step*) se reducen a N₂, regenerándose el catalizador. Para ello es necesario un avanzado conocimiento y desarrollo del catalizador, dado que se trata de un material multicomponente y multifuncional.

En la formulación típica de un catalizador aplicable al proceso NSR se requieren componentes que permitan esta doble funcionalidad: la de almacenamiento de NO_x, por lo que se precisa de cierta afinidad y carácter fuertemente básico; así la contribución más significativa en la capacidad de adsorción de los NO_x la proporciona la presencia de un componente alcalino o alcalino-térreo. Además, se ha de facilitar la movilidad de oxígeno, por lo que se requiere la presencia de al menos un metal noble, ya que facilita la oxidación a relativamente baja temperatura. La formulación estándar de los catalizadores NSR incluyen platino (Pt) y bario (Ba) soportados en alúmina.

Para poder abordar un estudio general del proceso NSR se requiere afrontar al-

gunos retos, como el de analizar una operación cíclica y el establecimiento de un estudio lo más exhaustivo posible de las características del catalizador, para poder individualizar el papel de cada uno de los componentes. Teniendo en cuenta estas consideraciones, la aproximación metodológica se ha establecido atendiendo a dos análisis paralelos: el estudio del material catalítico y su caracterización mediante técnicas convencionales y el establecimiento de un estudio de reactividad.

Con respecto al catalizador se han sintetizado un conjunto de 28 catalizadores encuadrados en cuatro series para facilitar el análisis de sistemas catalíticos modelo, el comportamiento de los catalizadores cuando se sustituye algunos de los componentes de la formulación o se modifica el contenido empleado, la sustitución del soporte y una serie correspondiente a algunas formulaciones de catalizadores conformados en forma de monolitos. Todos los materiales se han caracterizado desde el punto de vista morfológico, estructural y químico-físico, permitiéndonos establecer la existencia de estructuras aisladas o poliméricas con desarrollo 2D ó 3D además de las posibles interacciones entre los distintos metales incorporados.

En cuanto a la sección sobre reactividad de los distintos materiales se han establecido, en un intento de desacoplar las etapas del proceso, un conjunto de pruebas en las que se han abordado el comportamiento a nivel molecular mediante análisis IR in situ de los catalizadores: en la etapa de almacenamiento, considerando la respuesta frente a mezclas de NO y NO+O₂ y en la etapa de reducción, con el empleo de distintos agentes reductores (H₂, C₃H₆ y C₃H₈). La reactividad de los materiales en forma de polvo también se ha llevado a cabo con un estudio en régimen químico de las dos etapas mediante el método de análisis de la respuesta en régimen transitorio (TRM) lo que ha permitido estudiar los tiempos de ruptura de cada una de las especies involucradas en el proceso, la conversión y selectividad de los catalizadores analizados y ajustar la duración de cada una de las etapas. Finalmente, el estudio de reactividad en condiciones cíclicas en el rango de temperaturas del proceso NSR de algunos sistemas estructurados en forma de monolitos, nos permite conocer la actividad de los

catalizadores en condiciones cuasi-reales.

Los resultados nos permiten establecer que es la co-presencia del par Pt-Ba la que permite un mejorado desarrollo del proceso NSR cuando no se supera la máxima capacidad de dispersión del soporte, a la hora de establecer los contenidos metálicos globales. Ambos componentes influyen, pero es el platino el que promociona el almacenamiento oxidativo y facilita la regeneración del catalizador. La retención de NO_x se realiza a través de la formación de nitritos y nitratos superficiales de forma paralela y la etapa de regeneración también es catalítica y no depende de la descomposición térmica de estas especies como paso previo. La eliminación de NO_x en fuentes móviles con mezcla aire-combustible oxidante es posible en condiciones cíclicas típicas del Proceso NSR, con materiales estructurados en forma de monolito para un rango de temperaturas adecuado.

Abstract

The need to decrease the negative traffic impact to the air quality led to the establishment of legislative emission standards for the main air contaminants from automobile exhaust such as CO, HC, NO_x and particulate matter. The growing environmental regulation has developed the use of lean-burn engines that operate in excess of oxygen, offering better fuel economy than traditional engines, minimizing the fuel consumption and reducing CO₂ and nearly all contaminant emissions. The oxygen excess conditions in the exhaust gas ($A/F > 14.6$, $\lambda > 1$) increase the NO_x emitted and reduce the efficiency of the classic Three-Way-Catalysts (TWC); so NO_x abatement and mineralization under these lean fuel conditions is a challenge. A promising approach called as NO_x-Storage-Reduction (NSR), also referred as Lean-NO_x-Trap (LNT), is a smart process that promotes and develops catalytic materials that can effectively reduce NO and NO₂ in oxygen excess conditions of the exhaust gas. This multi-stage process is the result of lean-rich fuel operation in cyclic conditions. During oxygen excess conditions, the NO_x are stored onto catalyst surface (lean stage). When storage capacity is close to saturation, the conditions change to a short stage in rich-fuel composition with high fuel and low oxygen level, which begins the reduction of the NO_x stored species, thus providing the catalyst regeneration (reduction or regeneration stage). The standard formulation of NSR-catalysts is based on Ba and Pt as active elements and was developed and marketed by Toyota. The different components have been chosen to achieve the dual-function in the NO_x-traps and the mineralization process. The alkaline-earth oxide is included in the catalyst formulation due to its efficiency as NO_x potential adsorbent and noble supported metal is involved in the oxidation-reduction processes. The evaluation of NSR process presents some experimental challenges due to the complexity of the cyclic operation and the multicomponent and multifunctional nature of the catalyst. In order to understand the operation, a general study of NO_x Storage-Reduction process is required. The role of the components is analysed with attention to the content and to the interactions at surface level. All the materials are characterised by conventional techniques and studied by activity measurements. A set of 28 catalysts has been

prepared. Metals precursors are barium acetate (barium), potassium acetate (potassium), magnesium acetate (magnesium), diamminedinitritoplatinum II (platinum), silver nitrate (silver) or ammonium metatungstate hydrate (tungsten) and the metallic loads employed are expressed as weight % and as surface density (at/nm²). Initially, it is established a model formulation for the reference system. The model catalytic system, 0.4Pt5BaA₁₅₀, included platinum as noble metal (0.4 at/nm² of Pt, 2 % w/w) and barium (5 at-Ba/nm², ca. 17 % w/w). The support is a gamma-alumina labelled as A₁₅₀ (150 m²/g). This series was completed with the monometallic counterparts: 0.4PtA₁₅₀ and 5BaA₁₅₀. It was also considered different metal loadings: a lower content of Pt, 0.2 at-Pt/nm² (0.2PtA₁₅₀ and 0.2Pt5BaA₁₅₀) and a content of Ba of 4 and 3 at-Ba/nm² (0.4Pt4BaA₁₅₀, 4BaA₁₅₀, 0.4Pt3BaA₁₅₀ and 3BaA₁₅₀). For a possible enhance of the overall activity was considered the substitution of catalytic components. Platinum replace by silver, due to its efficacy for NO_x abatement in oxidizing conditions by Selective Catalytic Reduction, SCR (0.4Pt-Ag5BaA₁₅₀, 0.4Pt-AgA₁₅₀, 0.8Ag5BaA₁₅₀ and 0.8AgA₁₅₀). Barium was also substituted by potassium or magnesium (0.4Pt4KA₁₅₀, 4KA₁₅₀, 0.4Pt4MgA₁₅₀ and 4MgA₁₅₀). An acid promoter as tungsten was included in the NSR formulation (0.04W0.4Pt4BaA₁₅₀). A series with the same initial formulation was prepared employing another alumina (A₂₅₀, 0.4PtA₂₅₀, 5BaA₂₅₀ and 0.4Pt5BaA₂₅₀). Finally, the catalyst employed in the automotive industry is a material shaped as ceramic monoliths with a cordierite structure washcoated with alumina; a set of monoliths is also prepared (M, core of cordierite, 4BaM, 0.4Pt4BaM, 0.4Pt-Ag4BaM and 0.8Ag4BaM). The activity measurements have been made by different tests. A FTIR “in situ” analysis to study the catalytic surface after a pulse of NO or NO+O₂ (storage stage) and the effect of introduce different reducing gases (H₂, C₃H₆ and C₃H₈). Quantitative data was obtained by TRM runs using a flow system with a quartz tube reactor directly coupled to a MS (Mass Spectrometer, Balzers QMS 200). Conversion, Selectivity and breakthrough times are compared for the powder catalysts. Finally, the activity of the monoliths was tested

under transient cyclic conditions using a flow reactor system in which the monolith was placed in a reactor. The test was carried out under conditions simulating lean-rich cycles alternating the lean stage (60 s) with the rich one (10 s) and employing propylene as a reducing agent during the rich conditions.

The results show that the pair Pt-Ba gives the best performance for NO_x abatement under cyclic operation. Characterization results suggest that the overall metallic content must be lower than a monolayer supported catalysts with uncovered alumina surface and platinum dispersed as nanoparticles. The presence of platinum enhances the oxidative storage of NO_x and permits the catalyst regeneration. The NO_x storage is via nitrites and nitrates surface species associated to barium. In presence of platinum, the regeneration step does not need thermal decomposition of adsorbed species as a previous step. Data of monoliths revealed a complete NO_x abatement and a high N_2 -selectivity for all temperatures studied PtBaM formulation catalysts shaped in monolithic form, so NSR process is a real alternative for NO_x abatement in lean-burn engines.

Índice general

Agradecimientos	VII
Dedicatoria	IX
Resumen	XIII
Abstract	XVI
Índice	XIX
Índice de figuras	XXIII
Índice de tablas	XXXII
1. Introducción	1
1.1. Catálisis ambiental para la eliminación de NO _x en fuentes móviles	1
1.1.1. Óxidos de nitrógeno: formación y emisión	3
1.2. Legislación	7
1.3. Control de emisiones. Innovación tecnológica	12
1.3.1. Diseño de catalizadores para automóviles	14
1.3.2. Desarrollo de sistemas catalíticos para automóviles	24
Catalizadores para motores <i>lean-burn</i>	29
1.4. Objetivo	47
2. Materiales y metodología	49
2.1. Reactivos	49
2.2. Gases	51
2.3. Equipos e instrumentación	52
2.3.1. Horno	52
2.3.2. Tamices	52
2.3.3. Desarrollo Superficial	52
2.3.4. Análisis Termodiferencial, ATD	53
2.3.5. Difracción Rayos X (DRX)	54
2.3.6. Reducción Térmica Programada de H ₂ (RTP)	54
2.3.7. Microscopía Electrónica	54
2.3.8. Técnicas Espectroscópicas	55
Espectroscopía UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)	55

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)	55
Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR, <i>Fourier Transform InfraRed spectroscopy</i>)	56
2.4. Sistemas de Reacción a flujo y Análisis	59
2.4.1. Reactividad a flujo en régimen no estacionario. Material en forma de polvo	63
2.4.2. Reactividad a flujo en régimen cíclico. Material estructurado en forma de monolito	66
2.5. Preparativa de los Catalizadores	67
3. Resultados de Caracterización	73
3.1. Sistemas modelo	74
3.1.1. Características morfológicas y estructurales	74
Desarrollo superficial	74
Difracción de Rayos X (DRX)	74
Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)	75
Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	78
3.1.2. Caracterización químico-física	83
Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	83
Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR)	87
3.2. Modificación del contenido incorporado de metal noble y sustitución .	89
3.2.1. Características morfológicas y estructurales	90
Desarrollo superficial	90
Difracción de Rayos X (DRX)	90
Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)	92
Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	95
3.2.2. Caracterización químico-física	97
Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	97
Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR)	103
3.3. Modificación del contenido incorporado de metal alcalino y sustitución	106
3.3.1. Características morfológicas y estructurales	106
Difracción de Rayos X (DRX)	106
Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)	108
Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	111
3.3.2. Caracterización químico-física	112
Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	112
Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR)	125

	Análisis Termodiferencial del contenido de bario en el catalizador (ATD)	128
3.4.	Influencia de la adición de un dopante en la formulación	131
3.4.1.	Características morfológicas y estructurales	132
	Difracción de Rayos X (DRX)	132
	Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)	133
3.4.2.	Caracterización químico-física superficial	133
	Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS)	133
	Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR)	136
3.5.	Influencia de las características del soporte	137
3.5.1.	Características morfológicas y estructurales	137
	Desarrollo superficial	137
	Difracción de Rayos X (DRX)	137
	Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)	139
	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	141
3.5.2.	Caracterización químico-física	141
	Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS)	141
	Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR)	148
	Acidez superficial mediante FTIR. Adsorción de PV	150
3.6.	Influencia del empleo del material estructurado en forma monolito	153
3.6.1.	Características morfológicas y estructurales	154
	Desarrollo superficial	154
	Difracción de Rayos X (DRX)	154
	Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)	154
	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	158
3.6.2.	Caracterización químico-física	163
	Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS)	163
	Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR)	170
4.	Resultados de Reactividad	171
4.1.	Reactividad FTIR in-situ	172
4.1.1.	Análisis de la etapa de almacenamiento. Pulso de NO	173
	Sistemas modelo	173
	Modificación del contenido incorporado de metal noble y su sustitución	179
	Modificación del contenido incorporado de metal alcalino y su sustitución	187
	Influencia de la adición de un dopante en la formulación	195
	Influencia de las características del soporte	196

4.1.2. Análisis de la etapa de almacenamiento. Pulso de NO+O ₂ . . .	202
4.1.3. Análisis de la etapa de reducción	220
4.2. Reactividad a flujo en régimen transitorio para el material en forma de polvo. Método de Respuesta Transitorio, <i>TRM</i>	232
4.3. Reactividad a flujo en régimen cíclico <i>lean-rich</i> para el material estructurado en forma de monolito	257
5. Discusión de Resultados	271
6. Alcance y Conclusiones	321
A. Abstract	327
A.1. Study of Storage Reduction process, NSR, for NO _x removal in mobile sources	327
A.1.1. Introduction	327
A.1.2. Automobile catalytic systems	330
A.1.3. Objective	333
A.1.4. Experimental Setup	334
A.1.5. Significance and Conclusions	341

Índice de figuras

1.1.	Consumo total de energía en función de la fuente de producción. Fuente: Eurostat, 2004	2
1.2.	Ciclo simplificado de los NO_x en la atmósfera	5
1.3.	Emisión de NO_x por sectores. Fuente: Ministerio de Medio Ambiente (2001)	6
1.4.	Estimación de la tendencia del número de automóviles de pasajeros. Fuente: Banco Mundial, 1999	6
1.5.	Emisiones totales de NO_x y contribución de los diferentes tipos de vehículos. Fuente: Ntziachristos <i>et al.</i> (2002)	12
1.6.	Estimación de los valores de emisión para CO_x , HC, O_2 y NO_x , potencia (CV) y consumo de combustible (gr/CVh) en función de la relación aire-combustible (A/F , λ)	14
1.7.	Condiciones de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y tiempo de residencia (Kg·s/mol) de operación de un catalizador automovilístico, desde condiciones del motor a ralentí hasta el motor a pleno rendimiento. Se compara con las condiciones de otras transformaciones catalizadas y se incluyen valores relativos de emisión de NO_x , HC y CO de un automóvil en función de la temperatura y tiempo de residencia	15
1.8.	Ensamblaje de las distintas partes de un convertidor catalítico y su localización en un automóvil. Reproducción de Delphi Energy & Chassis	19
1.9.	Comparación de Emisiones de PM entre vehículos a gasolina y vehículos a diésel. Fuente: Ahlvik (2002)	24
1.10.	Conversión de HC, CO y NO_x en un catalizador de tres vías en función de la mezcla aire-combustible. Fuente: Heck y Farrauto (2001)	27
1.11.	Esquema del proceso NSR de almacenamiento seguido de reducción de NO_x . Elaboración propia	33
2.1.	Equipo FTIR y línea de vacío.	58
2.2.	Detalle de celda de cuarzo y porta-muestra.	58
2.3.	Esquema del reactor tubular	60

2.4. Equipo para análisis TRM y espectrómetro de masas. Politécnico de Milán	62
2.5. Equipo para análisis TRM y espectrómetro de masas. Universidad de Málaga	62
2.6. Etapas de un experimento a pulsos cuadrados TRM	64
2.7. Esquema de la respuesta monitorizada por el espectrómetro de masas tras un pulso cuadrado	64
2.8. Etapas de un experimento cíclico	67
3.1. Difractogramas de los sistemas modelo: (a) A_{150} , (b) $0'4PtA_{150}$, (c) $5BaA_{150}$ y (d) $0'4Pt5BaA_{150}$. * $BaCO_3$ ortorrómbico, $\circ BaCO_3$ monoclinico, $\blacklozenge \gamma-Al_2O_3$	76
3.2. Espectros UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los sistemas modelo: (a) A_{150} , (b) $0'4PtA_{150}$, (c) $5BaA_{150}$ y (d) $0'4Pt5BaA_{150}$. (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm	77
3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión del soporte A_{150}	79
3.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) de A_{150}	79
3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de $0'4PtA_{150}$	80
3.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de $0'4PtA_{150}$	80
3.7. Microscopía Electrónica de Transmisión de $5BaA_{150}$	81
3.8. Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) de $5BaA_{150}$	81
3.9. Microscopía Electrónica de Transmisión de $0'4Pt5BaA_{150}$	82
3.10. Microscopía Electrónica de Transmisión de $0'4Pt5BaA_{150}$	82
3.11. Espectros IR del soporte A_{150} , correspondientes a la activación térmica en vacío desde temperatura ambiente (t.a.) a 500 °C durante 10 minutos y sólo a 500 °C 1 hora (t.a., 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 500 °C 1h)	88
3.12. Espectros IR de los sistemas modelo evacuados a 500 °C durante 1 hora: (a) A_{150} , (b) $0'4PtA_{150}$, (c) $5BaA_{150}$ y (d) $0'4Pt5BaA_{150}$	88
3.13. Difractogramas de los catalizadores de los catalizadores con menor carga de platino: (a) $0'2PtA_{150}$, (b) $0'2Pt5BaA_{150}$. * $BaCO_3$ ortorrómbico, $\circ BaCO_3$ monoclinico, $\blacklozenge \gamma-Al_2O_3$	91
3.14. Difractogramas de los catalizadores con sustitución de platino por plata: (a) $0'4Pt-AgA_{150}$, (b) $0'8AgA_{150}$, (c) $0'4Pt-Ag5BaA_{150}$ y (d) $0'8Ag5BaA_{150}$. * $BaCO_3$ ortorrómbico, $\circ BaCO_3$ monoclinico, $\blacklozenge \gamma-Al_2O_3$, $\blacktriangledown Ag_2O$	91
3.15. Espectros UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los catalizadores con menor carga de platino: (a) $0'2PtA_{150}$, (b) $0'2Pt5BaA_{150}$, (c) $0'4PtA_{150}$ y (d) $0'4Pt5BaA_{150}$. (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm	93

3.16. Espectros UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los catalizadores con sustitución de platino por plata: (a) 0'8AgA ₁₅₀ , (b) 0'4Pt-AgA ₁₅₀ , (c) 0'8Ag5BaA ₁₅₀ , (d) 0'4Pt-Ag5BaA ₁₅₀ , (e) 0'4PtA ₁₅₀ y (f) 0'4Pt5BaA ₁₅₀ . (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm	94
3.17. Microscopía Electrónica de Transmisión de la plata en el catalizador 0'4Pt-AgA ₁₅₀	95
3.18. Microscopía Electrónica de Transmisión de la plata en el catalizador 0'8AgA ₁₅₀	96
3.19. Microscopía Electrónica de Transmisión del platino en el catalizador 0'4Pt-AgA ₁₅₀	96
3.20. Espectros IR de los catalizadores de los catalizadores con menor carga de platino: (a) 0'2PtA ₁₅₀ , (b) 0'2Pt5BaA ₁₅₀ , (c) 0'4PtA ₁₅₀ y (d) 0'4Pt5BaA ₁₅₀	105
3.21. Espectros IR de los catalizadores con sustitución de platino por plata: (a) 0'8AgA ₁₅₀ , (b) 0'4Pt-AgA ₁₅₀ , (c) 0'8Ag5BaA ₁₅₀ y (d) 0'4Pt-Ag5BaA ₁₅₀	105
3.22. Difractogramas de los catalizadores de los catalizadores con diferente carga de bario: (a) 3BaA ₁₅₀ , (b) 4BaA ₁₅₀ , (c) 5BaA ₁₅₀ , (d) 0'4Pt3BaA ₁₅₀ , (e) 0'4Pt4BaA ₁₅₀ y (f) 0'4Pt5BaA ₁₅₀ . *BaCO ₃ ortorrómbico, oBaCO ₃ monoclinio	107
3.23. Difractogramas de los catalizadores con sustitución de bario por potasio o magnesio: (a) 4MgA ₁₅₀ , (b) 0'4Pt4MgA ₁₅₀ , (c) 4KA ₁₅₀ y (d) 0'4Pt4KA ₁₅₀ . ♦ γ -Al ₂ O ₃	107
3.24. Espectros UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los catalizadores con diferente carga de bario: (a) 3BaA ₁₅₀ , (b) 4BaA ₁₅₀ , (c) 5BaA ₁₅₀ , (d) 0'4Pt3BaA ₁₅₀ , (e) 0'4Pt4BaA ₁₅₀ y (f) 0'4Pt5BaA ₁₅₀ . (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm	109
3.25. Espectros UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los catalizadores con sustitución de bario por potasio o magnesio: (a) 4MgA ₁₅₀ , (b) 0'4Pt4MgA ₁₅₀ , (c) 4KA ₁₅₀ y (d) 0'4Pt4KA ₁₅₀ . (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm	110
3.26. Microscopía Electrónica de Transmisión del catalizador 0'4Pt4BaA ₁₅₀	113
3.27. Microscopía Electrónica de Transmisión del catalizador 0'4Pt4KA ₁₅₀	113
3.28. Microscopía Electrónica de Transmisión del catalizador 0'4Pt4MgA ₁₅₀	114
3.29. Microscopía Electrónica de Transmisión del catalizador 0'4Pt4BaA ₁₅₀	114
3.30. Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) de 0'4Pt4KA ₁₅₀	115
3.31. Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) de 0'4Pt4MgA ₁₅₀	115
3.32. Microscopía Electrónica de Transmisión de platino en 0'4Pt4KA ₁₅₀	116
3.33. Microscopía Electrónica de Transmisión de platino en 0'4Pt4MgA ₁₅₀	116
3.34. Microscopía Electrónica de Transmisión de platino en 0'4Pt4BaA ₁₅₀	117

3.35. Espectros IR de los sistemas con diferente carga de bario evacuados a 500 °C durante 1 hora: (a) 3BaA ₁₅₀ , (b) 4BaA ₁₅₀ , (c) 5BaA ₁₅₀ , (d) 0'4Pt3BaA ₁₅₀ , (e) 0'4Pt4BaA ₁₅₀ y (f) 0'4Pt5BaA ₁₅₀	126
3.36. Espectros IR de los catalizadores con sustitución de bario por potasio o magnesio: (a) 4KA ₁₅₀ , (b) 4MgA ₁₅₀ , (c) 0'4Pt4KA ₁₅₀ y (d) 0'4Pt4MgA ₁₅₀	126
3.37. Evolución temporal de las especies registradas por espectrometría de masas durante la calcinación en aire a 10 °C/min de 5BaA ₁₅₀ fresco .	129
3.38. Perfiles ATD para sistemas con diferente carga de bario sobre A ₁₅₀ , empleando acetato de bario como precursor. Se incluye el perfil del acetato másico como referencia. Escala térmica entre t.a. y 800 °C a razón de 10 °C/min. Material secado a 90 °C durante 12 horas. . . .	130
3.39. Perfiles ATD para para sistemas con diferente carga de bario sobre 0'4PtA ₁₅₀ , empleando acetato de bario como precursor. Se incluye el perfil del acetato másico como referencia. Escala térmica entre t.a. y 800 °C a razón de 10 °C/min. Material secado a 90 °C durante 12 horas.	130
3.40. Difractograma del catalizador con wolframio 0'04W0'4Pt4BaA ₁₅₀ . *BaCO ₃	132
3.41. Espectro UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa del catalizador con y sin wolframio: (a) 0'04W0'4Pt4BaA ₁₅₀ y (b) 0'4Pt4BaA ₁₅₀ . (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm	134
3.42. Espectro IR del catalizador con wolframio 0'04W0'4Pt4BaA ₁₅₀ evacuado a 500 °C durante una hora. Se incluye el espectro de 0'4Pt4BaA ₁₅₀ como referencia	136
3.43. Difractogramas de los sistemas soportados en A ₂₅₀ : (a) A ₂₅₀ , (b) 0'4PtA ₂₅₀ , (c) 5BaA ₂₅₀ y (d) 0'4Pt5BaA ₂₅₀ . *BaCO ₃ , oBaCO ₃ monoclinó, ♦ γ-Al ₂ O ₃ , ∇ portamuestra	138
3.44. Espectro UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los sistemas soportados en la alúmina A ₂₅₀ : (a) A ₂₅₀ , (b) 5BaA ₂₅₀ , (c) 0'4PtA ₂₅₀ y (d) 0'4Pt5BaA ₂₅₀ . (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm	140
3.45. Microscopía Electrónica de Transmisión del soporte A ₂₅₀	142
3.46. Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) de A ₂₅₀	142
3.47. Microscopía Electrónica de Transmisión del platino en el catalizador 0'4PtA ₂₅₀	143
3.48. Microscopía Electrónica de Transmisión del bario en el catalizador 5BaA ₂₅₀	143
3.49. Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) del bario en 5BaA ₂₅₀	144
3.50. Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) de 0'4Pt5BaA ₂₅₀	144
3.51. Espectros IR del soporte A ₂₅₀ , correspondientes a la activación térmica en vacío desde temperatura ambiente (t.a.) a 500 °C durante 10 minutos y sólo a 500 °C 1 hora (t.a., 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 500 °C 1h)	149

3.52. Espectros IR de los sistemas soportados en la alúmina A ₂₅₀ , evacuados a 500 °C durante 1 hora: (a) A ₂₅₀ , (b) 0'4PtA ₂₅₀ , (c) 5BaA ₂₅₀ y (d) 0'4Pt5BaA ₂₅₀	149
3.53. Espectros sustración IR tras la adsorción de pivalonitrilo sobre la alúmina A ₁₅₀ y evacuación en temperatura desde temperatura ambiente (t.a.) a 500 °C: (a) sin evacuar a t.a.; (b) evacuado t.a.; (c) ev. 100 °C; (d) ev. 200 °C; (e) ev. 300 °C; (f) ev. 400 °C; (g) ev. 500 °C; (A) pastilla activada; (B) Pulso de PV	151
3.54. Espectros sustración IR tras la adsorción de pivalonitrilo sobre la alúmina A ₂₅₀ y evacuación en temperatura desde temperatura ambiente (t.a.) a 500 °C: (a) sin evacuar a t.a.; (b) evacuado t.a.; (c) ev. 100 °C; (d) ev. 200 °C; (e) ev. 300 °C; (f) ev. 400 °C; (g) ev. 500 °C; (A) pastilla activada; (B) Pulso de PV	153
3.55. Fotografías de los catalizadores estructurados en forma de monolito	155
3.56. Difractogramas de los catalizadores estructurados en forma de monolito: (a) M, (b) 4BaM, (c) 0'4Pt4BaM, (d) 0'4Pt-Ag4BaM y (e) 0'8Ag4BaM. *BaCO ₃ ortorrómbico, o cordierita	156
3.57. Espectros UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los catalizadores conformados en forma de monolito: (a) M, (b) 4BaM, (c) 0'4Pt4BaM, (d) 0'4Pt-Ag4BaM y (e) 0'8Ag4BaM. (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm	157
3.58. Microscopía Electrónica de Barrido de un monolito	159
3.59. Detalle de la estructura de un monolito	159
3.60. Microscopía Electrónica de Barrido de la pared de un monolito	160
3.61. Microscopía Electrónica de Barrido de 4BaM	160
3.62. Detalle de Microscopía Electrónica de Barrido de 4BaM	161
3.63. Microscopía Electrónica de Barrido de 0'4Pt5BaM	161
3.64. Microscopía Electrónica de Barrido de 0'4Pt5BaM, ampliación	161
3.65. Microscopía Electrónica de Barrido de un corte longitudinal de un canal	162
3.66. Microscopía Electrónica de Barrido de la pared interna de un canal sin impregnación metálica	162
3.67. Microscopía Electrónica de Barrido de la pared interna de un canal con impregnación metálica	162
3.68. Espectros IR de los catalizadores estructurados en forma de monolito, pulverizados y diluidos al 1% en peso en KBr: (a) M, (b) 4BaM, (c) 0'4Pt4BaM, (d) 0'4Pt-Ag4BaM y (e) 0'8Ag4BaM	170
4.1. Espectros IR correspondiente al pulso de NO introducido (40 torr, t.a.)	174
4.2. Espectros FTIR de A ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	175
4.3. Espectros FTIR de 0'4PtA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	176

4.4. Espectros FTIR de 5BaA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	177
4.5. Espectros FTIR de 0'4Pt5BaA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	178
4.6. Espectros FTIR de 0'2PtA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	180
4.7. Espectros FTIR de 0'2Pt5BaA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	181
4.8. Espectros FTIR de 0'4Pt-AgA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	183
4.9. Espectros FTIR de 0'4Pt-Ag5BaA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	184
4.10. Espectros FTIR de 0'8AgA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	185
4.11. Espectros FTIR de 0'8Ag5BaA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	186
4.12. Espectros FTIR de 4BaA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	188
4.13. Espectros FTIR de 3BaA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	189
4.14. Espectros FTIR de 0'4Pt4BaA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	190
4.15. Espectros FTIR de 0'4Pt3BaA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	191
4.16. Espectros FTIR de 4KA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	192
4.17. Espectros FTIR de 4MgA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	193
4.18. Espectros FTIR de 0'4Pt4KA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	194
4.19. Espectros FTIR de 0'4Pt4MgA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	194
4.20. Espectros FTIR de 0'04W0'4Pt4BaA ₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	196
4.21. Espectros FTIR de A ₂₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	198
4.22. Espectros FTIR de 0'4PtA ₂₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	198
4.23. Espectros FTIR de 5BaA ₂₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	200
4.24. Espectros FTIR de 0'4Pt5BaA ₂₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	201

4.25. Espectro IR correspondiente al pulso de NO introducido (40 torr, t.a.)	203
4.26. Espectros FTIR de A ₁₅₀ , 0'2PtA ₁₅₀ y 0'4PtA ₁₅₀ , tras la adsorción de NO+O ₂ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	204
4.27. Espectros FTIR de 0'2Pt5BaA ₁₅₀ y 0'4Pt5BaA ₁₅₀ , tras la adsorción de NO+O ₂ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	206
4.28. Espectros FTIR de 0'4Pt-AgA ₁₅₀ y 0'8AgA ₁₅₀ , tras la adsorción de NO+O ₂ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	207
4.29. Espectros FTIR de 0'4Pt-Ag5BaA ₁₅₀ y 0'8Ag5BaA ₁₅₀ , tras la adsorción de NO+O ₂ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	208
4.30. Espectros FTIR de 3BaA ₁₅₀ , 4BaA ₁₅₀ y 5BaA ₁₅₀ , tras la adsorción de NO+O ₂ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	210
4.31. Espectros FTIR de 0'4Pt3BaA ₁₅₀ , 0'4Pt4BaA ₁₅₀ y 0'4Pt5BaA ₁₅₀ , tras la adsorción de NO+O ₂ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	211
4.32. Espectros FTIR de 4KA ₁₅₀ , 4MgA ₁₅₀ , 0'4Pt4KA ₁₅₀ y 0'4Pt4MgA ₁₅₀ , tras la adsorción de NO+O ₂ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	213
4.33. Espectros FTIR de 0'04W0'4Pt4BaA ₁₅₀ , tras la adsorción de NO+O ₂ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	215
4.34. Espectros FTIR de A ₂₅₀ y 0'4PtA ₂₅₀ , tras la adsorción de NO+O ₂ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	217
4.35. Espectros FTIR de 5BaA ₂₅₀ y 0'4Pt5BaA ₂₅₀ , tras la adsorción de NO+O ₂ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C	218
4.36. Espectros diferencia de 0'4Pt4BaA ₁₅₀ durante la etapa de reducción con H ₂ como agente reductor. Se incluye el espectro del material tras acumulación de NO _x (NO+O ₂ , 1/10) a 300 °C	222
4.37. Espectros del gas en la celda durante la etapa de reducción de 0'4Pt4BaA ₁₅₀ empleando H ₂ como agente reductor. *KNO ₃ en las ventanas de KBr	222
4.38. Espectros diferencia de 0'4Pt4BaA ₁₅₀ durante la etapa de reducción con C ₃ H ₆ como agente reductor. Se incluye el espectro del material tras acumulación de NO _x (NO+O ₂ , 1/10) a 300 °C	225
4.39. Espectros del gas en la celda durante la etapa de reducción de 0'4Pt4BaA ₁₅₀ empleando C ₃ H ₆ como agente reductor. *KNO ₃ en las ventanas de KBr	225
4.40. Espectros diferencia de 0'4Pt4BaA ₁₅₀ durante la etapa de reducción con C ₃ H ₈ como agente reductor. Se incluye el espectro del material tras acumulación de NO _x (NO+O ₂ , 1/10) a 300 °C	227
4.41. Espectros del gas en la celda durante la etapa de reducción de 0'4Pt4BaA ₁₅₀ empleando C ₃ H ₈ como agente reductor. *KNO ₃ en las ventanas de KBr	227
4.42. Espectros diferencia de 4BaA ₁₅₀ durante la etapa de reducción con H ₂ como agente reductor. Se incluye el espectro del material tras acumulación de NO _x (NO+O ₂ , 1/10) a 300 °C	230
4.43. Espectros del gas en la celda durante la etapa de reducción de 4BaA ₁₅₀ empleando H ₂ como agente reductor. *KNO ₃ en las ventanas de KBr	230

4.44. Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$	234
4.45. Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$. . .	234
4.46. Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$	235
4.47. Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre $0'2\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$	237
4.48. Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre $0'2\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$. .	237
4.49. Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0'2\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$	238
4.50. Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre $0'4\text{Pt-Ag}5\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$	239
4.51. Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre $0'4\text{Pt-Ag}5\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$	239
4.52. Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0'4\text{Pt-Ag}5\text{BaA}_{150}$	240
4.53. Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre $0'8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$	242
4.54. Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre $0'8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$. .	242
4.55. Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0'8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$	243
4.56. Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$	244
4.57. Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$. .	244
4.58. Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$	245
4.59. Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre $0'4\text{Pt}4\text{KA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$	247
4.60. Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre $0'4\text{Pt}4\text{KA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$. . .	247
4.61. Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0'4\text{Pt}4\text{KA}_{150}$	248
4.62. Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre $0'4\text{Pt}4\text{MgA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$	249
4.63. Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre $0'4\text{Pt}4\text{MgA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$. .	249
4.64. Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0'4\text{Pt}4\text{MgA}_{150}$	250
4.65. Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre $0'04\text{W}0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$	252
4.66. Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre $0'04\text{W}0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$	252
4.67. Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0'04\text{W}0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$	253
4.68. Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{250}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$	254
4.69. Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{250}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$. .	254
4.70. Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{250}$	255
4.71. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 4BaM entre 200 y $250\text{ }^\circ\text{C}$.	259
4.72. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 4BaM a $300\text{ }^\circ\text{C}$	259
4.73. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 4BaM a $350\text{ }^\circ\text{C}$	260
4.74. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 4BaM a $400\text{ }^\circ\text{C}$	260

4.75. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'8Ag4BaM a 200 °C . . .	262
4.76. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'8Ag4BaM a 250 °C . . .	262
4.77. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'8Ag4BaM a 300 °C . . .	263
4.78. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'8Ag4BaM a 350 °C . . .	263
4.79. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'8Ag4BaM a 400 °C . . .	264
4.80. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'4Pt-Ag4BaM a 200 °C .	266
4.81. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'4Pt-Ag4BaM a 250 °C .	266
4.82. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'4Pt-Ag4BaM a 300 °C .	267
4.83. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'4Pt-Ag4BaM a 350 °C .	267
4.84. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'4Pt-Ag4BaM a 400 °C .	268
4.85. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'4Pt4BaM a 200 °C . . .	269
4.86. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'4Pt4BaM entre 250 y 350 °C	269
4.87. Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'4Pt4BaM a 400 °C . . .	270
5.1. Concentración de H ₂ O y CO ₂ a la salida del reactor durante los tres primeros ciclos (a, b y c) de acondicionamiento en las pruebas TRM realizadas sobre el catalizador 0'4Pt4BaA ₂₅₀	309
5.2. Evolución temporal de la concentración de NO _x a la salida del reactor en la etapa de almacenamiento durante las pruebas TRM realizadas sobre el conjunto de catalizadores y ampliación entre 0 y 500 s	311
5.3. Cantidad de NO _x almacenados durante un ciclo de las pruebas TRM realizadas sobre el conjunto de catalizadores bimetálicos, expresada en términos de mol/g _{cat}	312
5.4. Conversión de NO _x en la etapa de almacenamiento durante las pruebas TRM realizadas sobre el conjunto de catalizadores	313
A.1. NO _x conversion as function of time of powder catalysts during the storage stage of TRM runs	344

Índice de tablas

1.1. Estándares de emisión de la Unión Europea para vehículos de pasajeros con motorización diésel y gasolina (g/km)	9
1.2. Estándares de emisión de la Unión Europea para vehículos pesados con motorización diésel (g/kWh, humo en m^{-1})	10
1.3. Regulaciones sobre la calidad del combustible (gasolina y diésel). Directiva 98/70/EC	11
1.4. Modificaciones a la formulación de catalizadores NSR y publicaciones asociadas	45
2.1. Sistemas catalíticos sintetizados	69
3.1. Valores de A_{BET} , V_p y D_p registrados para los sistemas modelo	75
3.2. Composición atómica superficial de los sistemas modelo, expresada en porcentajes relativos	84
3.3. Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los sistemas modelo, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie	85
3.4. Composición atómica superficial de los catalizadores con menor contenido platino, expresada en porcentajes relativos	97
3.5. Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los catalizadores con menor contenido en platino, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie	98
3.6. Composición atómica superficial de los catalizadores con sustitución de platino, expresada en porcentajes relativos	100
3.7. Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los catalizadores con sustitución de platino, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie	101
3.8. Composición atómica superficial de los catalizadores con distinta carga de bario, expresada en porcentajes relativos	119

3.9.	Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los catalizadores con distinto contenido en bario, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie	119
3.10.	Composición atómica superficial de los catalizadores con sustitución del bario, expresada en porcentajes relativos	123
3.11.	Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los catalizadores con sustitución de bario, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie	123
3.12.	Composición atómica superficial de los catalizadores con wolframio, expresada en porcentajes relativos	135
3.13.	Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura del catalizador con wolframio, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie	135
3.14.	Composición atómica superficial de los catalizadores soportados en la alúmina A ₂₅₀ , expresada en porcentajes relativos	145
3.15.	Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los catalizadores soportados en la alúmina A ₂₅₀ , entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie	147
3.16.	Composición atómica superficial de los catalizadores estructurados en forma de monolito, expresada en porcentajes relativos	165
3.17.	Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los catalizadores estructurados en forma de monolito, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie	166
3.18.	Composición atómica superficial del monolito 0'4Pt4BaM a distintos ángulos de incidencia, expresada en porcentajes relativos	169
3.19.	Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura del monolito 0'4Pt4BaM a distintos ángulos de incidencia, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie	169
4.1.	Conversión de NO _x de los catalizadores estructurados en monolitos durante las pruebas de operación cíclica	270
A.1.	Catalysts synthesized	338
A.2.	NO _x conversion values of monolithic catalysts during cyclic operation conditions	345

Capítulo 1

Introducción

1.1. Catálisis ambiental para la eliminación de NO_x en fuentes móviles

La industrialización del mundo occidental junto con el imparable desarrollo urbanístico ha provocado un gran aumento en el consumo de energía. A pesar del fuerte desarrollo que se está produciendo en las fuentes de energía renovables, hoy por hoy, la mayor parte se obtiene mediante combustión de hidrocarburos con el oxígeno del aire. En concreto, en la Unión Europea (UE) el consumo total de energía ha venido creciendo desde mediados de los años noventa y se espera que esta tendencia continúe. Como se observa en la Figura 1.1, los combustibles fósiles representan en la actualidad el 80 % de la energía empleada y se espera que esta proporción aumente en el transcurso de los próximos 30 años. No es previsible que la energía renovable, a pesar del cierto crecimiento experimentado en términos absolutos, incremente significativamente su contribución; por lo que se refiere a la energía nuclear, es previsible que su importancia relativa disminuya (European Environment Agency, 2004a).

Como consecuencia de los procesos de combustión se produce la emisión a la atmósfera de N_2 , O_2 , CO_2 y H_2O como principales productos de reacción, junto a

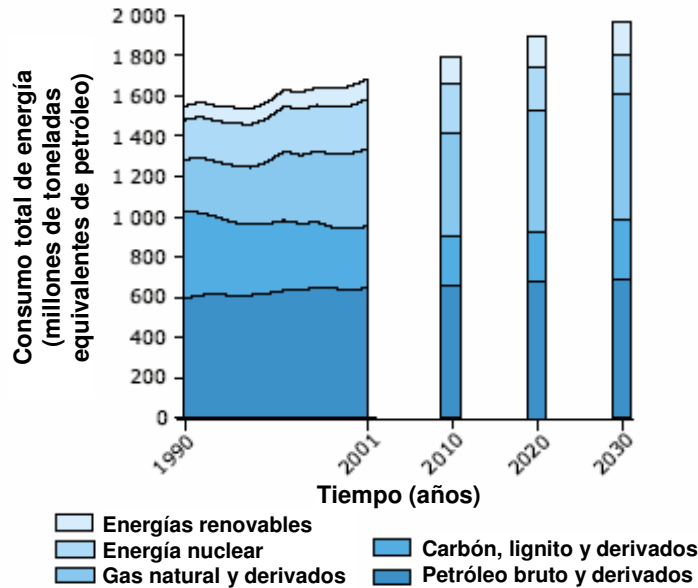


Figura 1.1: Consumo total de energía en función de la fuente de producción. Fuente: Eurostat, 2004

la simultánea formación de contaminantes. Esta fracción de contaminantes se genera por una combustión incompleta en el motor y, aunque la proporción de cada componente depende de las condiciones del proceso, de forma general se puede decir que la composición típica de un gas de escape es: O_2 (0'5 % v/v), CO_2 (10 % v/v), H_2O (10 % v/v), H_2 (0'17 % v/v) y contaminantes como hidrocarburos inquemados (HC_{in} , 350 ppm), CO (0'5 % v/v), NO_x (900 ppm), SO_2 (50ppm) y partículas (PM, 50 ppm) (Heck y Farrauto, 2001). Estos contaminantes producen una gran variedad de efectos nocivos. El volumen de dióxido de carbono (CO_2) es uno de los principales responsables del calentamiento del planeta. Las partículas en suspensión (PM) se relacionan con enfermedades cardiovasculares y respiratorias. El dióxido de azufre (SO_2) es responsable de la formación de lluvia ácida, que afecta a los bosques y a la vida acuática al depositarse en la superficie de suelos y lagos. No podemos olvidar la emisión de monóxido de carbono (CO) que es directamente un veneno para el ser humano. Además, el conjunto de compuestos que contienen nitrógeno, englobados como

NO_x , juegan un papel muy importante en las reacciones fotoquímicas de la troposfera y de la estratosfera, así como en el efecto de eutrofización de lagos y otros ecosistemas. Los óxidos de nitrógeno pueden reaccionar con compuestos orgánicos volátiles y producir ozono terrestre (a nivel troposférico); si el ozono a gran altitud protege de los rayos ultravioleta a nivel del suelo es un peligroso agente tóxico que destruye la vegetación, irrita vías respiratorias y se convierte en un gas de efecto invernadero. También contribuyen a la destrucción de la capa de ozono, en particular, el N_2O que es más estable que el NO y el NO_2 , lo que le permite alcanzar la estratosfera donde la radiación solar lo transforma de nuevo en NO que reacciona con el ozono para formar NO_2 y oxígeno molecular. Este gas, N_2O , es además responsable en cierta medida del preocupante calentamiento global o efecto invernadero (Blumberg, 2003; European Environment Agency, 2004b).

1.1.1. Óxidos de nitrógeno: formación y emisión

Los combustibles fósiles contienen en su composición compuestos nitrogenados y su oxotransformación da lugar a la emisión de óxidos de nitrógeno, esencialmente NO y NO_2 , denominados generalmente como NO_x . Se conocen tres mecanismos diferentes de formación de NO a lo largo del proceso de combustión: NO térmico (*thermal NO*), NO inmediato (*prompt NO*) y el NO del combustible (*fuel NO*) (Fernández Feria y del Pino Peñas, 2006).

El NO del combustible se forma por oxidación del nitrógeno contenido en el combustible. Casi todos los combustibles contienen compuestos nitrogenados donde el nitrógeno se encuentra dentro de estructuras aromáticas (anillos piridínicos, pirrol, grupos amina y grupos ciano). Parte del nitrógeno se libera como compuestos CN en la volatilización y se oxida rápidamente para formar NO . Su formación depende de las condiciones de la combustión ya que varía según la velocidad de calentamiento, la adición del aire y la manera en que éste se mezcla con el combustible.

Otro mecanismo de formación de NO_x en procesos de combustión fue descubierto

en 1943 por Zeldovich, conocido como “NO térmico” (*thermal NO_x*). En la cámara de combustión se alcanzan temperaturas muy elevadas, llegando a los 1550 °C durante la combustión; a estas temperaturas se favorece termodinámicamente la reacción entre nitrógeno y oxígeno del aire para dar óxido nítrico (NO) según el mecanismo propuesto por Zeldovich (Zeldovich, 1946):

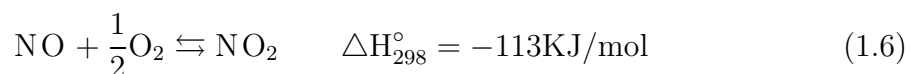


Por esta vía el NO representa entre un 90 y un 95 % de los NO_x producidos a alta temperatura. Su proporción exacta depende de las características del combustible utilizado y de las condiciones de operación en el motor.

El tercer mecanismo de formación de NO_x fue descubierto en el año 1971 por Fenimore (Fenimore, 1971), quien estudió que en la zona de la llama existen reacciones entre el nitrógeno molecular y radicales de hidrocarburos formados en la combustión que producen reactivos de nuevo involucrados en la formación de NO; se conoce bajo el nombre de “NO_x inmediatos” (*prompt NO_x*) y de los tres es el de menor contribución a la formación de NO:



La formación de NO₂ está termodinámicamente favorecida a temperaturas bajas por lo que su formación tiene lugar cuando el gas se emite a la atmósfera (1.6). El N₂O también se puede generar en determinadas condiciones y para algunos combustibles, aunque generalmente es un intermedio en la oxidación de HCN a NO.



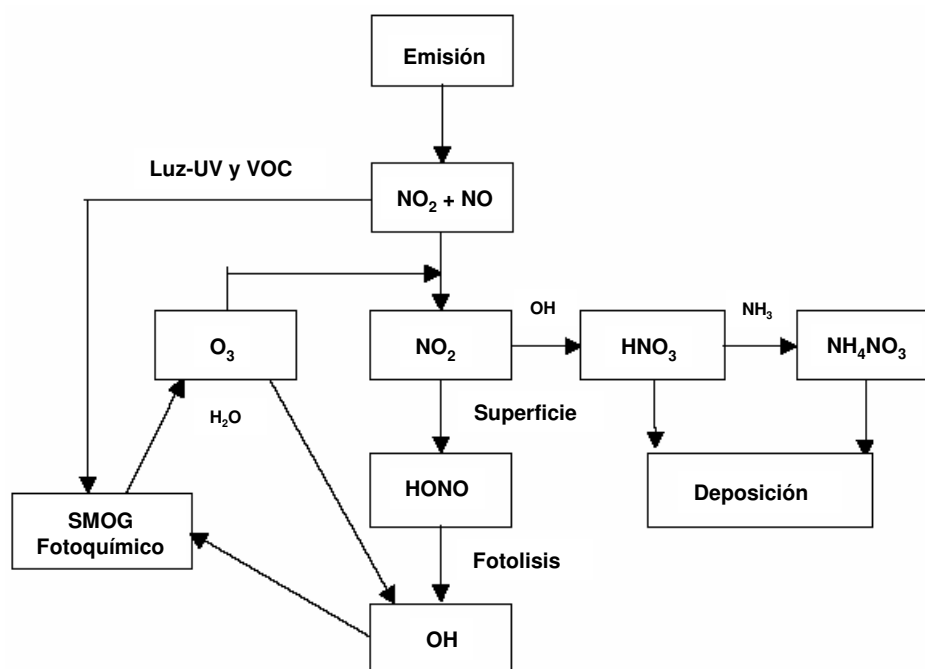


Figura 1.2: Ciclo simplificado de los NO_x en la atmósfera

Una vez emitidos a la atmósfera se dan otras reacciones de oxidación y fotoquímicas que completan el ciclo de los óxidos de nitrógeno en la atmósfera, Figura 1.2 (Lövlad *et al.*, 1997).

Hasta la actualidad, la mayor parte de los vehículos están equipados con motores de combustión interna que emplean combustibles fósiles. Esto hace que el sector transporte sea el responsable de gran parte de las emisiones de CO , HC_{in} , PM y NO_x ; en concreto es responsable del 55% de las emisiones totales de NO_x , tal y como se puede observar en la Figura 1.3. El resto se debe a otras formas de combustión como las plantas de producción de energía, procesos industriales y, en menor medida, incineradoras de residuos, la agricultura y otras fuentes naturales. Dentro de este sector, el transporte por carretera es el principal emisor de óxidos de nitrógeno, lo que origina un grave problema puesto que el parque automovilístico ha experimentado un crecimiento exponencial en los últimos 50 años que continuará según las previsiones

futuras, sobre todo, debido al aumento del número de vehículos en los países en desarrollo (Figura 1.4), lo que hace que nos encontremos un importante problema de contaminación en los núcleos urbanos, donde se concentran los vehículos (UN, 1999).

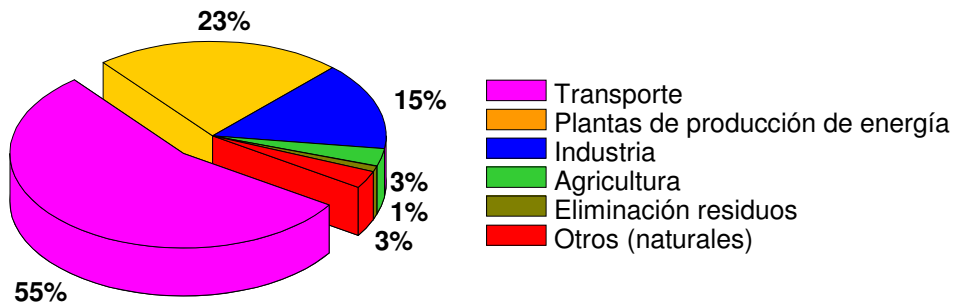


Figura 1.3: Emisión de NO_x por sectores. Fuente: Ministerio de Medio Ambiente (2001)

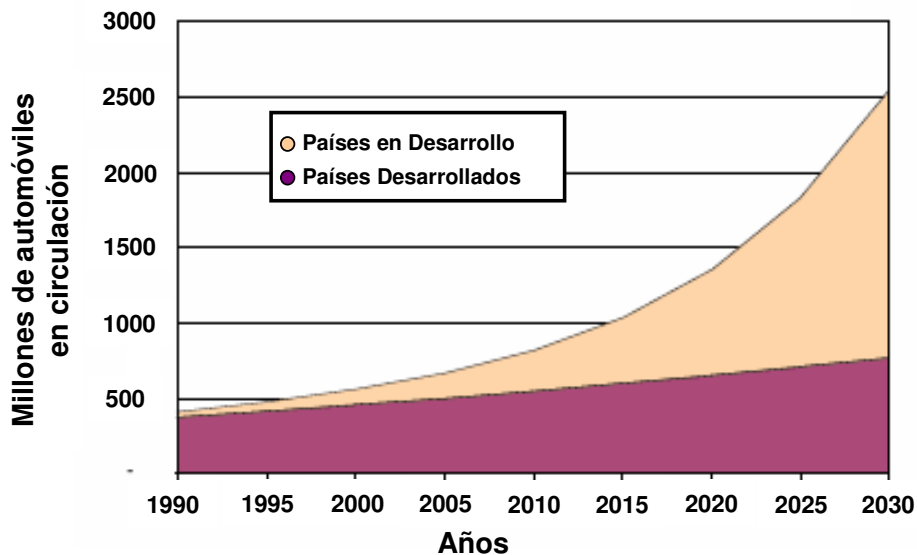


Figura 1.4: Estimación de la tendencia del número de automóviles de pasajeros. Fuente: Banco Mundial, 1999

1.2. Legislación

La necesidad de frenar el impacto del tráfico en la calidad del aire ha hecho que se impongan límites legales a las emisiones de contaminantes a la atmósfera. Gran parte de la normativa está enfocada en reducir las emisiones contaminantes procedentes de los automóviles y de otros vehículos de transporte, aunque también se regulan las emisiones industriales, de plantas de generación de energía, pequeños equipos domésticos equipados con motores de combustión y generadores diésel. Los estándares impuestos generalmente regulan las emisiones de NO_x , CO , HC_{in} y PM de los gases de escape de los automóviles; mientras que los principales componentes, CO_2 y H_2O , no son regulados aunque existe un compromiso por parte de la Unión Europea para el control y reducción de las emisiones de dióxido de carbono.

En los Estados Unidos los estándares máximos de emisión están regulados por la Agencia de Protección Medioambiental (EPA, *Environmental Protection Agency*). Uno de los estados con límites más estrictos es California, regulados por la *California Air Resources Board* (CARB). Actualmente, los vehículos a la venta en Estados Unidos deben cumplir la normativa “Tier II” que entró en vigor en 2004, cuyos valores límite se encuentran en fase de adaptación y serán obligatorios a partir de 2009. La normativa anterior “Tier I”, que estuvo en vigor entre 1994 y 2003, diferenciaba entre automóviles y camiones ligeros, pero la “Tier II” es común para ambos tipos de vehículos. Este tipo de normativa también establece una clasificación del 1 al 10 para los vehículos en función de los valores de emisión que produce, siendo el 1 para los “vehículos de emisión cero” y el 10 para los más contaminantes.

La Unión Europea tiene sus propios límites de emisión que deben cumplir los automóviles para que se puedan poner a la venta en cada uno de los países miembros. Los estándares de emisión están recogidos en un conjunto de Directivas Europeas que imponen la progresiva introducción de límites cada vez más restrictivos. Se regula la emisión de NO_x , HC_{in} , CO y PM de los vehículos de carretera (coches, camiones,

trenes, tractores, etc.) y para cada tipo de vehículo se aplican diferentes estándares, pero excluye a los barcos y aviones. Además, se normaliza el examen al que hay que someter a los vehículos para que puedan ser puestos a la venta en la UE, excluyendo a los vehículos que estaban en circulación antes de la entrada en vigor de dicha normativa. Los límites se establecen en sucesivas normativas conocidas como Programas EURO, de los que se han desarrollado cuatro y el quinto sería el próximo en entrar en vigor. La primera regulación de emisiones en la Unión Europea se realizó en 1970, mediante la Directiva 70/220/EEC que ha sido corregida por sucesivas Directivas en donde se encuadran los Programas Euro. A continuación se enumeran cada uno de estos programas, cuándo se aplicaron y en qué Directiva se encuadran:

- Euro 1 de aplicación en 1993; directiva 91/441/EEC para vehículos de pasajeros y la 93/59/EEC para camiones
- Euro 2 de aplicación en 1996; directiva 94/12/EC para vehículos de pasajeros y la 96/69/EC
- Euro 3 con entrada en vigor 2000; directiva 98/69/EC para cualquier vehículo
- Euro 4 con entrada en vigor 2005; directiva 98/69/EC y 2002/80/EC para cualquier vehículo
- Euro 5 entraría en vigor en 2008/9 y regula cualquier vehículo; aún está en fase de propuesta (European-Commission, 2005)

Este conjunto de Directivas establece nuevos límites que suplantán a los de la Directiva 70/220/EEC y la clasificación de los tipos de vehículos están redefinidos en la 2001/116/EC. Los límites de emisión impuestos según las diferentes normativas para vehículos de pasajeros y comerciales ligeros se resumen en la Tabla 1.1, diferenciando entre vehículos que equipan motores diésel o gasolina. A los vehículos con motorización diésel se les exige límites más estrictos en cuanto al nivel de emisión de CO, pero son más permisivos en cuanto al total de NO_x emitidos. Los vehículos de

gasolina están libres de estándares para la fracción de PM hasta la Euro 4, ya que la propuesta para la Euro 5 sí establece límites de emisión de PM para los vehículos que operan en condiciones de exceso de oxígeno.

Normativa (Fecha)	CO	HC	HC+NO _x	NO _x	PM
Diésel					
Euro 1 (1992)	2'7 -3'2	-	1'0 -1'1	-	0'1-0'2
Euro 2 (1996)	1'0	-	0'7-0'9	-	0'1
Euro 3 (2000)	0'6	-	0'56	0'50	0'05
Euro 4 (2005)	0'5	-	0'30	0'25	0'025
Euro 5 (2008-09)	0'5	-	0'25	0'20	0'005
Gasolina					
Euro 1 (1992)	2'7 -3'2	-	0'97-1'13	-	-
Euro 2 (1996)	2'2	-	0'5	-	-
Euro 3 (2000)	2'3	0'2	-	0'15	-
Euro 4 (2005)	1'0	0'1	-	0'08	-
Euro 5 (2008-09)	1'0	0'075	-	0'06	0'005

Tabla 1.1: Estándares de emisión de la Unión Europea para vehículos de pasajeros con motorización diésel y gasolina (g/km)

En cuanto a los límites impuestos para vehículos pesados, como camiones y autobuses, se establecen unos valores máximos de emisión en función de la potencia del motor, por lo que no son comparables con los de vehículos ligeros. En la siguiente tabla (Tabla 1.2) se resume la normativa, los estándares de emisión y las fechas de entrada en vigor.

Los límites máximos de emisión de contaminantes se complementan con regulaciones sobre la calidad del combustible, diferenciando entre gasolina y diésel, a través de la Organización Europea de Estándares (*European Committee for Standardization, CEN*). La primera regulación fue aprobada por CEN el 16 de marzo de 1993 y entró en vigor a partir de septiembre de ese mismo año. Tres normativas abarcan la calidad de los combustibles de automóviles: la EN 590 para diésel, la EN 228 para gasolina y EN 589 para gases licuados de petróleo (*Liquidified Petroleum Gases, LPG*).

Normativa	Fecha	CO	HC	NOx	PM	humo
Euro I	1992, < 85 kW	4.50	1.10	8.00	0.61	-
	1992, > 85 kW	4.50	1.10	8.00	0.36	-
Euro II	1996	4.00	1.10	7.00	0.25	-
	1998	4.00	1.10	7.00	0.15	-
Euro III	1999	1.50	0.25	2.00	0.02	0.15
	2000	2.10	0.66	5.00	0.10-0.13	0.80
Euro IV	2005	1.50	0.46	3.50	0.02	0.50
Euro V	2008	1.50	0.46	2.00	0.02	0.50

Tabla 1.2: Estándares de emisión de la Unión Europea para vehículos pesados con motorización diésel (g/kWh, humo en m^{-1})

En general, se controlan parámetros como cantidad de aromáticos, olefinas y benceno en las gasolinas, donde se imponen porcentajes máximos cada vez más restrictivos. El nivel de azufre se regula en los dos tipos de combustibles mediante reducción de la cantidad de compuestos con S en el combustible; además, al ser uno de los principales causantes de la desactivación de los elementos que se introducen como tratamiento a final de línea (*aftertreatment*), la tendencia es alcanzar combustibles exentos de azufre (*sulfur-free fuels*). A partir de 2005 ya se impone un máximo contenido de 50 ppm, aunque se establece la recomendación de reducir este valor hasta las 10 ppm, nivel que será obligatorio a partir de 2009. Además, en los diésel se regula la cantidad de cetanos, parámetro que reviste especial importancia en el gasóleo, puesto que este combustible debe inflamarse de modo relativamente espontáneo (autoencendido), provocado por la simple compresión. El número de cetano afecta tanto al arranque en frío como a la contaminación de los motores diésel; si el número de cetano es demasiado bajo, la combustión es inadecuada y da lugar a ruido excesivo, aumento de las emisiones, reducción en el rendimiento del vehículo y aumento de la fatiga del motor. Éstos son problemas comunes en los vehículos diésel, especialmente bajo condiciones de arranque en frío, por lo que los fabricantes han manifestado repetidamente la necesidad de que el gasóleo aumente su número, actualmente entre 45 y

50. En la Tabla 1.3 se resumen las especificaciones para diésel y gasolina, la Directiva que las regula y el año que entraron en vigor.

Gasolina			
	EN 228 (1993 Euro II)	EN 228 (1993 Euro II)	Dir 98/70 (2005 Euro IV)
Aromáticos (% v/v máx)	-	42	35
Olefinas (% v/v máx)	-	18	18
Bencenos (% v/v máx)	5	1	1
Oxígeno (% w/w máx)	-	2,7	2,7
Azufre (ppm máx)	500	150	50 (10)
Diésel			
	EN 590 (1993)	Dir 98/70 (2000)	Dir 98/70 (2005)
Poliaromáticos (% v/v máx)	-	11	11
Azufre (ppm máx)	2000	350	50 (10)
Cetano (n° mínimo)	49	51	51
Densidad (15 °C, kg/m ³)	820-860	845	845

Tabla 1.3: Regulaciones sobre la calidad del combustible (gasolina y diésel). Directiva 98/70/EC

Gracias al creciente control de las emisiones en fuentes móviles y a una legislación cada vez más restrictiva, la calidad del aire ha mejorado notablemente. Desde la primera Directiva sobre emisiones de coches de pasajeros de 1970 y la primera Directiva para vehículos pesados de 1988 ha habido una reducción global del 90 % de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos inquemados (HC_{in}), óxidos de nitrógeno (NO_x) y partículas (PM). En concreto, las emisiones de óxidos de nitrógeno aumen-

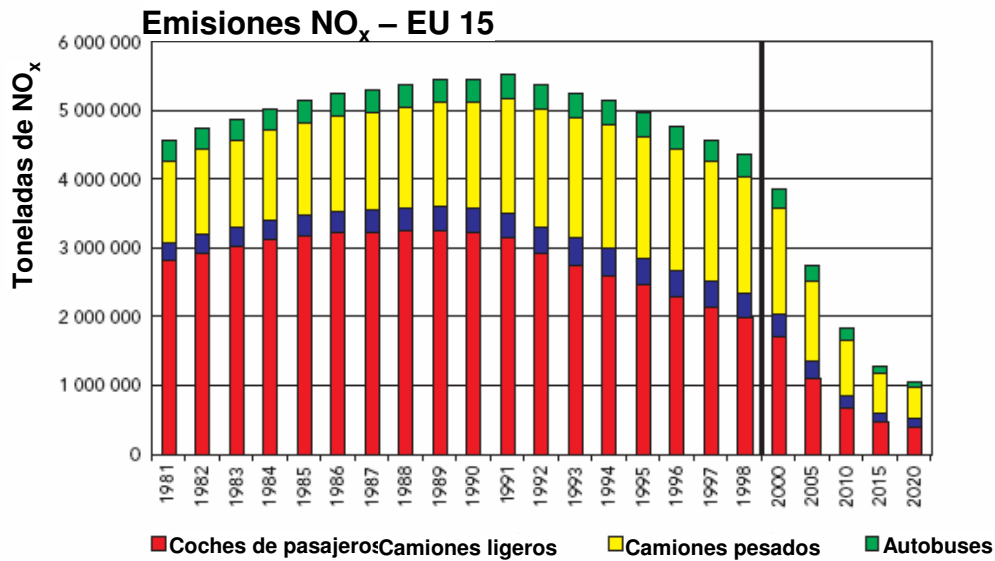


Figura 1.5: Emisiones totales de NO_x y contribución de los diferentes tipos de vehículos. Fuente: Ntziachristos *et al.* (2002)

tan durante la década de los 80 en un 20% debido, sobre todo, al aumento del tráfico por carretera. Entre 1991 y 1998 las emisiones disminuyen en un 20% en los estados miembros de la Unión Europea por la introducción de los catalizadores de tres vías (*Three-Way Catalysts*, TWC) en los coches de pasajeros. Las emisiones de vehículos pesados también disminuye algo desde mediados de los 90, pero es a partir del 2000 cuando se observa el mayor descenso del total de emisiones gracias a la implantación de límites máximos de emisión más severos. La previsión es la continuidad de la tendencia decreciente.

1.3. Control de emisiones. Innovación tecnológica

Los fabricantes de automóviles continuamente realizan modificaciones dirigidas tanto a reducir el consumo de combustible como las emisiones contaminantes y gases con efecto invernadero, mediante mejoras en los turismos que van desde aligerar el

peso, reducir la resistencia con formas más aerodinámicas o aumentar el número de marchas, hasta la propia recirculación de los gases de escape y cambios en la relación aire-combustible (A/F , $Air/Fuel$) empleada en el motor.

La composición de los gases de escape, el consumo del motor y la potencia dependen de la mezcla aire-combustible (ver ec. 1.7) alimentada al motor, tal y como se muestra en la Figura 1.6. Cuando el motor opera en condiciones de mezcla rica en combustible (*rich fuel conditions*, $\lambda < 1$, ver ec. 1.8) los niveles de emisión de CO e HC_{in} son máximos, mientras que los de NO_x disminuyen. Esto se produce porque la combustión es incompleta debido a la deficiencia en oxígeno, lo que provoca una disminución de la temperatura adiabática de llama, que es la responsable de que las emisiones de NO_x se vean reducidas. En el punto de mezcla estequiométrica ($\lambda=1$) las emisiones de CO_2 son máximas y las de NO_x aumentan con respecto a la anterior situación. Por otro lado, las de HC_{in} y CO se reducen y llegan a ser mínimas cuando el motor opera en condiciones de mezcla pobre en combustible (*lean fuel conditions*, $\lambda > 1$). Hasta la actualidad, los motores han trabajado en condiciones de mezcla estequiométrica, que se alcanza cuando el valor de la razón A/F es 14'6.

$$\frac{A}{F} = \frac{\text{masa de aire consumida}}{\text{masa de combustible consumido}} \quad (1.7)$$

$$\lambda = \frac{\text{razón actual aire-combustible en el motor}}{\text{razón aire-combustible estequiométrica}} \quad (1.8)$$

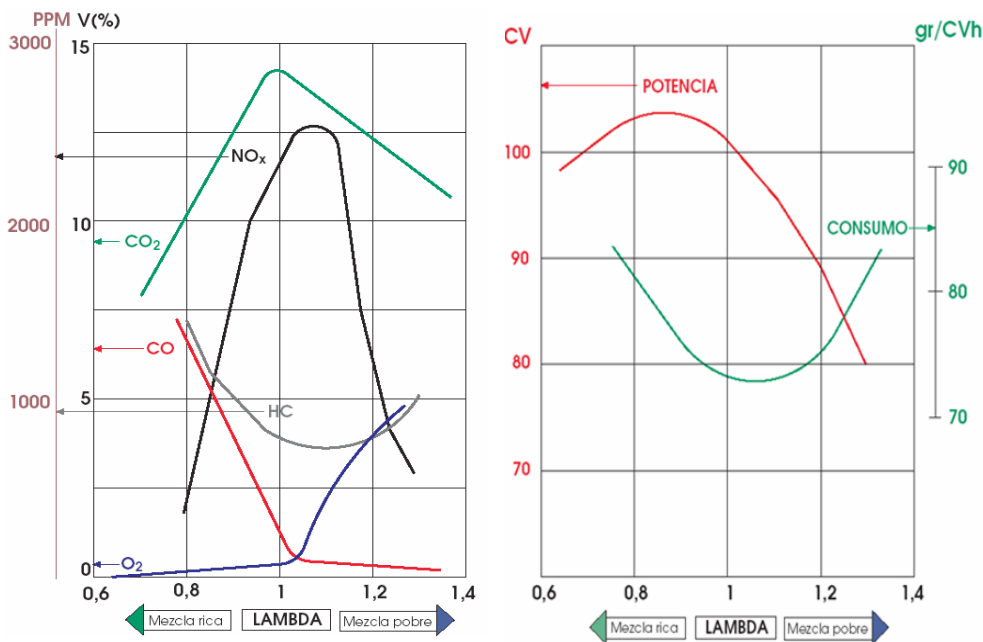


Figura 1.6: Estimación de los valores de emisión para CO_x , HC, O_2 y NO_x , potencia (CV) y consumo de combustible (gr/CVh) en función de la relación aire-combustible (A/F, λ)

1.3.1. Diseño de catalizadores para automóviles

A pesar de todas estas modificaciones primarias para lograr disminuir las emisiones contaminantes, los estándares impuestos resultan casi inalcanzables lo que obliga al empleo de tratamientos al final de línea (*aftertreatment*), como es el uso de catalizadores para no superar los valores establecidos en concentración de especies en la salida de los tubos de escape de los automóviles ligeros.

El diseño de los materiales catalíticos es función de factores como sus características químicas y físicas y de las condiciones de operación como la temperatura de reacción, velocidad espacial y composición de la corriente gaseosa a tratar. Cuando se habla de catalizadores usados en los sectores químicos y petroquímicos se supone que estos materiales operan en un estrecho margen de condiciones de reacción y se trabaja para conseguir que cada catalizador opere de forma eficaz en un rango en el que se produce la transformación química. El problema de los convertidores catalíticos

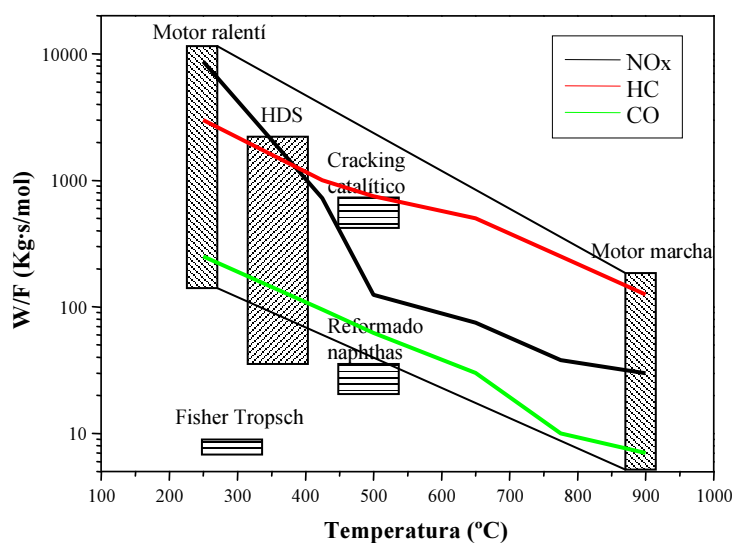


Figura 1.7: Condiciones de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y tiempo de residencia ($\text{Kg}\cdot\text{s}/\text{mol}$) de operación de un catalizador automovilístico, desde condiciones del motor a ralentí hasta el motor a pleno rendimiento. Se compara con las condiciones de otras transformaciones catalizadas y se incluyen valores relativos de emisión de NO_x , HC y CO de un automóvil en función de la temperatura y tiempo de residencia

aplicados en el sector de la automoción es que las condiciones de trabajo del motor no son constantes sino que, por el contrario, varían en un ancho margen de condiciones que dependen de la conducción. Esto dificulta el diseño pues se trata de conseguir alta conversión y selectividad en todas las condiciones de operación a las que se someten. En la Figura 1.7 se representa la temperatura de la corriente gaseosa frente al tiempo de residencia (W/F), que abarca desde los valores de un motor a ralentí hasta las condiciones de un coche en pleno funcionamiento (marcha) y se comparan con los márgenes de operación de otros procesos químicos catalíticos; además, se representan valores de emisión de NO_x , CO e HC sin quemar, cuyas concentraciones relativas también varían dependiendo de las condiciones del motor.

Otro parámetro de reacción influido por las condiciones de conducción de un automóvil con motorización de gasolina es el valor del número de Reynolds que, aunque siempre laminar, varía entre 10 y 300, dependiendo de si está parado o en

marcha, lo que limita la contribución de la transferencia de calor y materia del gas a la superficie catalítica (número de Nusselt y Sherwood). Otra particularidad que incide en la actividad y el diseño del catalizador es la temperatura de entrada de los gases, que puede variar entre 250 y 900 °C. Por debajo de 200 °C la velocidad de reacción es muy pequeña y no se suele alcanzar un nivel aceptable de conversión en el catalizador. De hecho, el catalizador se caracteriza por una temperatura de “encendido” (*light-off*) que es la temperatura mínima a la que se alcanza una conversión del 50 % para unas determinadas condiciones de operación y que suele localizarse entre 200 y 300 °C. Este fenómeno incluso provoca que existan tres etapas condicionadas por la actividad del catalizador: una primera conocida como “arranque-frío” (*cold start*) donde el catalizador necesita ser calentado desde temperatura ambiente hasta la temperatura de encendido (*light-off*). La segunda fase donde la mezcla A/F en el motor es rica en combustible ($A/F > 14'6$), ya que el sensor de oxígeno (“sonda lambda”) necesita una temperatura mínima de activación y mientras se alcanza se emite una mayor cantidad de contaminantes. Por último, en la tercera fase, donde ya se ha alcanzado el punto de *light-off* y la mezcla es más o menos constante, se alcanzan los niveles de conversión diseñados. La amplitud y extensión de cada una de las etapas depende de las características del motor y del catalizador que equipe el vehículo. Otra de las principales diferencias de operación entre un catalizador de una industria y los de automóviles es que el material debe amortiguar los cambios de composición de los gases de escape, mientras que los catalizadores empleados en el sector industrial químico y petroquímico se diseñan para operar en unos rangos más estrechos (Ertl *et al.*, 1997).

Además de las propiedades características de la corriente gaseosa, el funcionamiento del catalizador también depende del diseño del convertidor donde se emplaza, que queda limitado por el espacio disponible debajo del automóvil. La conversión de un catalizador es fuertemente dependiente de la velocidad espacial (razón entre el caudal volumétrico de la corriente y el volumen geométrico del catalizador) y varian-

do el volumen de catalizador se pueden obtener diferentes valores de conversión. En la zona de transición de un flujo turbulento a laminar se promueve la transferencia de calor y materia y, por tanto, la conversión; por lo que normalmente se emplea una configuración con dos catalizadores en línea para que dispongan de una suficiente separación que asegure una zona de transición en ambos catalizadores. La longitud de esta zona de transición (l_e , m) en el interior de un catalizador estructurado en forma de monolito se puede estimar con la ecuación 1.9:

$$l_e = 0'05 \cdot d_k \cdot Re \quad (1.9)$$

donde, d_k es la anchura del canal del monolito y Re es el número de Reynolds en el canal monolítico. Normalmente esta zona de transición suele ser menor del 20 % de la longitud del catalizador.

Además del volumen necesario de catalizador es importante para su diseño tanto el diámetro como la longitud, ya que de ello dependerá la caída de presión en el monolito. Se diseñan con un gran diámetro y menor longitud para conseguir un valor mínimo de caída de presión ya que, como indica la ecuación 1.10, la caída de presión (Δp , Pa) se calcula como:

$$\Delta p = 32 \cdot \mu \cdot V_k \cdot G \cdot \frac{(d_k + w_k)^2}{d_k^4} \cdot \frac{1}{S_k^2} \quad (1.10)$$

donde, μ es la viscosidad (kg/m), V_k es el volumen del catalizador (m³), G es el caudal (m³/h), S_k es el área frontal del monolito (m²), d_k es el diámetro (m) y w_k es el grosor de la pared monolítica (m). Todos estos parámetros que se pueden controlar al diseñar un catalizador modifican los niveles de conversión que se van a obtener (Ertl *et al.* , 1997; Heck y Farrauto, 2002).

Finalmente, el diseño de la zona de entrada y salida al convertidor catalítico también controla el nivel de conversión puesto que de su forma y tamaño va a depender que los gases de escape del automóvil tengan una distribución uniforme o no. Una corriente no uniforme provoca efectos negativos en la temperatura de encendido (*light-*

off) del catalizador y aumenta la caída de presión sobre el monolito lo que, entre otras cosas, aumenta la deposición de elementos que envenenan el catalizador.

En la Figura 1.8 se indican las distintas partes del convertidor catalítico de un automóvil y su localización. Se trata de un dispositivo instalado en el tubo de escape, cerca del motor, ya que es donde los gases mantienen una temperatura elevada. La distancia a la que se localiza es variable y depende del espacio que se disponga y de la temperatura a la que se emiten los gases de escape después de la combustión, ya que es necesaria una mínima energía calorífica que pase al catalizador y eleve su propia temperatura que, como ya se ha visto, es indispensable para que este dispositivo tenga un óptimo rendimiento. Exteriormente el catalizador es un recipiente de acero inoxidable provisto de una carcasa metálica térmica, igualmente inoxidable, que protege los bajos del vehículo de las altas temperaturas alcanzadas y es insertado en el tubo de escape. En su interior contiene un soporte cerámico o monolito, de forma oval o cilíndrica, con una estructura de múltiples celdillas en forma de panel, cubierto por una banda de protección flexible que lo resguarda de impactos y amortigua las dilataciones.

Este tipo de catalizador es el más utilizado hoy en día pero se han propuesto varios diseños. Un primer diseño muy usado en EEUU es el catalizador conocido como “catalizador de esferas” (*bead catalyst*) que consiste en dos láminas malladas dentro de un reactor; el espacio entre las láminas está relleno de catalizador en forma de esferas y la corriente gaseosa atraviesa las láminas y circula a través de las esferas. El catalizador consiste en alúmina normalmente de tipo gamma, delta o theta con un área superficial de aproximadamente $100 \text{ m}^2/\text{g}$ y se prepara impregnando las esferas con disoluciones acuosas de las sales precursoras de los metales presentes en la formulación, después son secadas y calcinadas en aire. Este tipo de catalizador presenta varias ventajas con respecto a los de otra configuración; por ejemplo, la corriente gaseosa es turbulenta lo que promueve la transferencia de masa entre gas y sólido, la deposición de elementos es más uniforme y los impactos térmicos son menores. También presenta desventajas

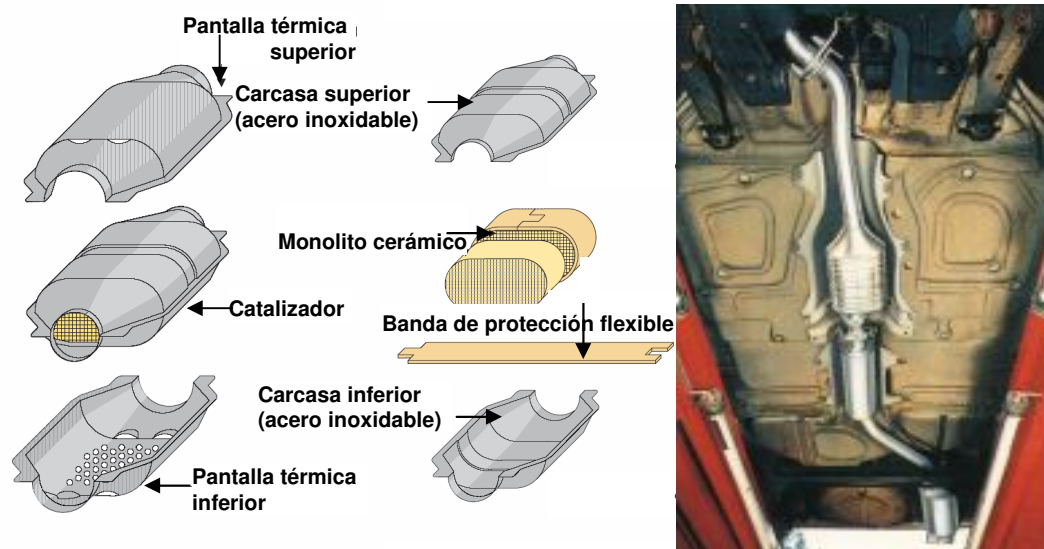


Figura 1.8: Ensamblaje de las distintas partes de un convertidor catalítico y su localización en un automóvil. Reproducción de Delphi Energy & Chassis

de gran importancia como una caída de presión mucho mayor y la complejidad de la construcción de la carcasa donde se emplaza el catalizador, de forma que hoy día se utilizan en pocos automóviles mientras que la mayoría están equipados con monolitos.

El diseño de catalizador automovilístico más empleado es el que utiliza un soporte en forma de monolito que consiste en un cuerpo cilíndrico y cerámico compuesto por múltiples canales rectos (Heck *et al.*, 2001). Normalmente el material cerámico usado es de tipo cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) con una composición en porcentaje en peso (% wt) aproximada de 14 % wt de MgO, 36 % wt de Al_2O_3 y un 50 % wt de SiO_2 . En el diseño estructural de los monolitos hay numerosos factores a tener en cuenta que caracterizan al catalizador y se establecen en función de las características de los gases de escape a tratar. Así, la porosidad de las paredes suele representar entre el 20 y el 40 % del volumen total. La geometría de los canales puede ser circular, cuadrada, triangular y hasta hexagonal, aunque las más empleadas son la circular y la cuadrada. Otro parámetro es el número de canales que contiene el monolito condicionado por el grosor de las paredes y por el tamaño de los canales y se conoce

como densidad de celdas (número de celdas o canales por unidad de área frontal). Los valores característicos de densidad de celdas en catalizadores de automóviles están entre 62 y 70 celdas por centímetro cuadrado (entre 400 y 450 *cpai*, celdas por pulgada cuadrada). La densidad de celdas (z , m^{-2}) se estima como:

$$z = \frac{1}{(d_k + w_k)^2} \quad (1.11)$$

donde, d_k es la anchura del canal (m) y w_k es el grosor de la pared (m). El área frontal del monolito se expresa (S_k , m^2):

$$S_k = \frac{(\pi) \times D_k^2}{4} \quad (1.12)$$

donde, D_k es el diámetro del monolito, por lo que el área frontal libre (S_k° , m^2) se establece como:

$$S_k^\circ = \frac{\pi \cdot D_k^2}{4} \times \frac{d_k^2}{(d_k + w_k)^2} \quad (1.13)$$

A partir de estos parámetros se pueden establecer otros como el número de canales por monolito (N_k), el volumen del monolito (V_k) y el flujo o caudal en cada canal (G_k). Otros parámetros fluidodinámicos son la velocidad por canal (v_k , m/h) que se expresa:

$$v_k = \frac{G}{S_k^\circ} \quad (1.14)$$

el tiempo de residencia (t_k , h):

$$t_k = \frac{L_k}{v_k} \quad (1.15)$$

donde L_k representa la longitud del canal; el número de Reynolds Re en el interior de cada canal se expresa como:

$$Re = \frac{(d_k \cdot V_k)}{v} \quad (1.16)$$

donde v es la viscosidad cinemática.

Mencionadas algunas de las variables de diseño de los sistemas conformados en forma de monolitos, cabe nombrar que los últimos avances en diseño se orientan al

uso de soportes metálicos como posible sustitución de los cerámicos. El uso de este tipo de monolitos aún no está extendido y se mantienen abiertas cuestiones como la no porosidad de las paredes, la alta conductividad térmica del metal o la diferente caída de presión en los monolitos metálicos debido al menor espesor de las paredes de los canales.

Es evidente que el tipo de motor que equipan los vehículos da lugar al condicionamiento de los tratamientos al final de línea. Los motores de explosión y de compresión se diferencian, fundamentalmente, en la forma de encendido del combustible que puede ser por medio de una llama o por exposición a alta presión y temperatura, respectivamente. En los automóviles los motores de combustión emplean gasolina mientras que los de compresión funcionan con gasóleo. Cabe recordar que el término de gasolina se refiere a una mezcla líquida compuesta por hidrocarburos de entre 5 y 12 átomos de carbono, incluyendo parafinas (alcanos), naftas (cicloalcanos), aromáticos y olefinas (alquenos). En cuanto al gasóleo está compuesto por hidrocarburos de cadena más larga (entre $C_{10}H_{22}$ y $C_{15}H_{32}$), siendo un 75 % hidrocarburos saturados (parafinas y cicloparafinas) y el 25 % restante aromáticos (naftas y alquilbencenos) (ATSDR, 1995). En los motores diésel la temperatura de los gases de escape es inferior a la de los vehículos con motor de gasolina. La velocidad espacial y el número de Reynolds (250-400) son mayores en este tipo de corriente, aunque se siguen manteniendo condiciones de flujo laminar (Ertl *et al.*, 1997). Todas estas diferencias producen emisiones gaseosas de distintas características según el combustible y el motor empleado en el automóvil. Hasta ahora las características que se han estudiado son típicamente de un motor de explosión con gasolina y ahora vamos a ver las peculiaridades de los diésel que influirán en el tipo de catalizador que se emplea.

Las emisiones de un motor diésel son algo más complejas y están formadas por una fracción gaseosa, líquida e incluso sólida. La fracción sólida (*Diesel particulate matter*, DPM) está compuesta por partículas constituidas por un núcleo carbonoso

además de hidrocarburos líquidos retenidos y sulfatos. El tamaño se encuentra en el rango de las partículas de menores de $2.5 \mu\text{m}$ de diámetro ($\text{PM}_{2.5}$); su fuente primaria es el hollín del escape, partículas sólidas de carbón que se combinan con compuestos orgánicos volátiles y azufre. Los automóviles diésel funcionan en condiciones de mezcla pobre en combustible pero existen zonas donde la mezcla es rica en combustible favoreciendo la formación de hollín. Además, una pequeña proporción del combustible y de los lubricantes resultan inquemados y terminan como compuestos orgánicos en la corriente de escape; esta fracción se conoce como fracción orgánica soluble (*Soluble Organic Fraction*, SOF). El azufre contenido en el combustible es oxidado a SO_2 y SO_3 , que se convierte a ácido y condensa formando sulfatos. Según se enfría la corriente de escape, el hollín y los sulfatos se convierten en núcleos de condensación que favorecen la retención de otros gases e HC.

Los motores diésel ofrecen algunos beneficios de emisiones sobre los de gasolina. Emplean un 70 % del combustible requerido si se compara con uno de gasolina, reduciendo significativamente las emisiones de CO_2 , CO e HC por kilómetro. Así, las emisiones promedio de CO en vehículos diésel ligeros de uso común son un orden de magnitud inferiores y las de HC representan una tercera parte de las de vehículos con motor de gasolina. El principal impacto en los motores diésel son las emisiones de NO_x y PM, que llegan a representar hasta un orden de magnitud más que un vehículo equipado con motor de combustión. En el pasado, los fabricantes de vehículos diésel se apoyaron en medidas primarias para poder cumplir los estándares de emisión, como la recirculación de los gases de escape y el retraso en el tiempo de inyección, pero los niveles de emisión actuales son cada vez más estrictos, lo que requiere el uso de controles avanzados. Las nuevas tecnologías para el control de emisiones en un vehículo con motorización diésel, manteniendo su eficiencia energética, incluyen nuevos diseños de filtros de partículas y sistemas de control de NO_x . Estos sistemas de tratamiento de final de línea requieren combustibles de ultra bajo contenido en azufre, limitando la nucleación homogénea como mecanismo para iniciar la formación de partículas

ultrafinas (Shi y Harrison, 1999; Bünger, 2000).

Los filtros de partículas de vehículos diésel (*Diesel Particulate Filters*, DPF) permiten conversiones superiores al 95 % cuando se emplea un combustible de ultra bajo contenido en azufre, con un buen nivel de funcionamiento y durabilidad; incluso pueden llegar a reducir el número total y la masa de las emisiones de partículas por debajo de las de motores de gasolina, Figura 1.9 (Ahlvik, 2002). Los filtros necesitan ser regenerados antes de alcanzar su capacidad límite, para mantener el funcionamiento del vehículo y la eficiencia del combustible y del filtro; por lo que un área importante de la investigación es la regeneración pasiva o limpieza de las partículas de la superficie del filtro. El Filtro de Partículas Diésel de Regeneración Continua (*Continuously Regenerating Diesel Particulate Filter*, CR-DPF) y el Filtro Catalizador de Partículas Diésel (*Catalyzed Diesel Particulate Filter*, CDPF) son dos ejemplos de sistemas con regeneración pasiva. Estos dispositivos son muy sensibles a la presencia de azufre en el combustible y el límite de 15 ppm sería suficiente como valor de diseño y para optimizar el sistema motor-filtro (Manufacturers of Emission Controls Association, 2000).

Neeft y colaboradores (Neeft *et al.*, 1996) en una revisión sobre el control de emisiones en vehículos diésel describen las distintas técnicas que abarcan desde modificaciones en el diseño y operación del motor, hasta el empleo de catalizadores para el tratamiento de los gases de escape. Así, modificaciones en el diseño del motor e inyección reducen los episódicos picos de temperatura y de presión, reduciendo significativamente la formación de NO_x , aunque incrementan las emisiones de PM y conllevan una caída del rendimiento del combustible. También la recirculación de gases de escape (*Exhaust Gas Recirculation*, EGR) disminuye la temperatura de combustión y, por tanto, reduce la formación de NO_x de tipo térmico con un impacto casi nulo en el rendimiento global energético. Incluso se emplean sistemas conjuntos de inyección retardada, recirculación de gases y DPF que permiten alcanzar una reducción del 40 al 60 % de las emisiones de NO, aunque no se llega a los niveles requeridos

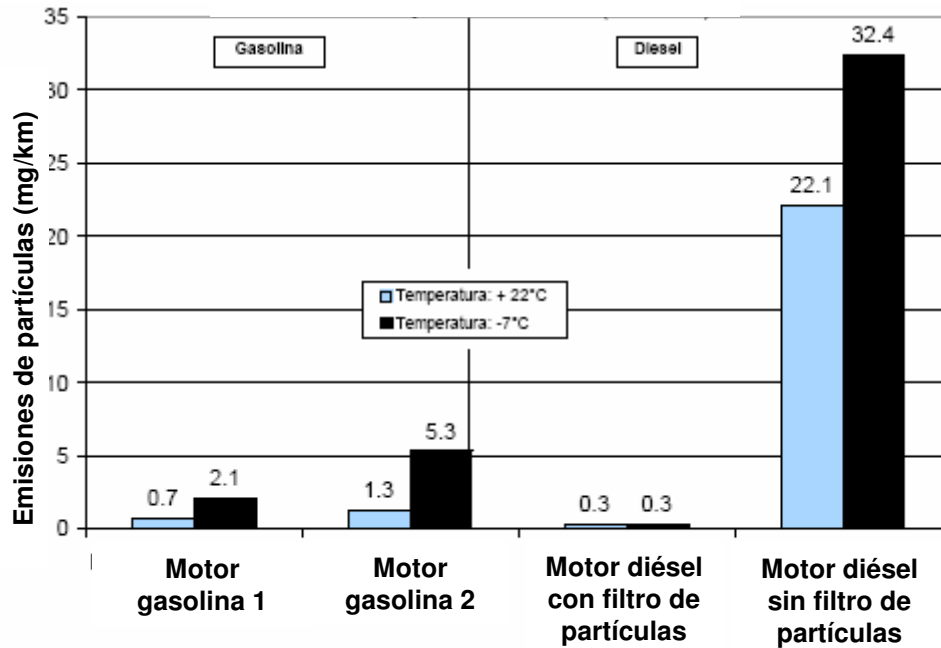


Figura 1.9: Comparación de Emisiones de PM entre vehículos a gasolina y vehículos a diésel. Fuente: Ahlvik (2002)

por la nueva normativa ambiental. Es evidente que las medidas de post-tratamiento, “control de final de línea” (*Aftertreatment Control*), son las que permiten alcanzar los niveles exigidos para favorecer la calidad ambiental.

1.3.2. Desarrollo de sistemas catalíticos para automóviles

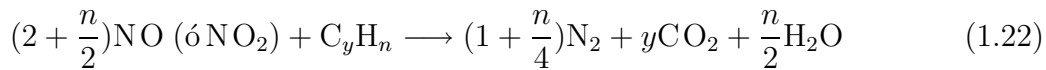
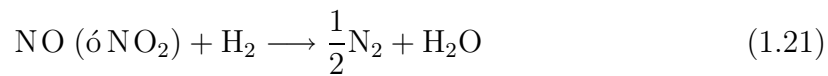
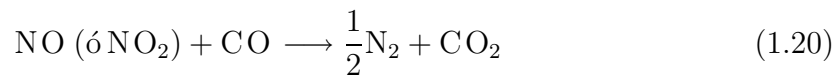
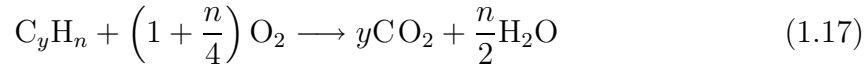
En la década de los 70 (s.XX) se reconoció por la comunidad internacional la necesidad de imponer límites de emisión de los principales contaminantes constituyentes de los gases de escape de los automóviles, lo que promovió el desarrollo de sistemas catalíticos que permitieran adecuarse a las especificaciones establecidas por la legislación.

A principios de los años 70 comenzó la búsqueda de catalizadores que permitieran la reducción de las emisiones de CO e HC y se desarrollan empleando metales nobles, como el Pt y el Pd, para favorecer reacciones de oxidación. El alto precio de

estos metales favoreció el estudio de su posible sustitución por óxidos metálicos como CuO, NiO ó Cr₂O₃. Sin embargo, estos óxidos presentaron problemas de desactivación térmica, por ser más sensibles a las altas temperaturas, provocando disminución de sitios activos, contracción del desarrollo superficial y sinterización; además, sufren envenenamiento por SO₂ que provoca la sulfatación de los catalizadores. Como resultado, la formulación de los primeros convertidores catalíticos empleaban partículas de Pt ó Pd dispersas en un soporte de γ -Al₂O₃ con alta desarrollo superficial. También aparecían problemas de desactivación provocados por la alta temperatura que inducía un cambio de fase del soporte a θ -Al₂O₃, con la consecuente pérdida de área. La incorporación de un 1 a 3% en peso de componentes como La₂O₃, BaO, SiO₂ y ZrO₂ al soporte disminuyó estos efectos. Los aditivos empleados en los combustibles también causaban problemas ya que se depositaban sobre la superficie del catalizador bloqueando su actividad; también el S que contenían las gasolinas (200-500 ppm en peso) que formaba Al₂(SO₄)₃, afectando al comportamiento global del catalizador (Blumberg, 2003).

Al final de esta década, la legislación ambiental sobre calidad del aire obligaba al control de las emisiones de CO e HC y a la reducción de los niveles de emisión de NO_x. Esto supuso un cambio de filosofía en el diseño de motores y catalizadores de automóviles puesto que la mineralización de CO e HC se promueve en condiciones oxidantes, mientras que la reducción de NO_x en ausencia de oxígeno. Se desarrolla un sistema de tratamiento al final de línea con un catalizador que permitía la eliminación simultánea de NO_x, CO e HC por reducción catalítica no selectiva, conocidos como catalizadores de tres vías (*Three-Way Catalyst*, TWC). Para que estos catalizadores fueran efectivos se hicieron modificaciones en las condiciones de operación de los motores, ya que la eliminación simultánea es únicamente posible en condiciones estequiométricas de mezcla aire-combustible ($A/F = 14.6$, $\lambda = 1$). Se hace reaccionar los óxidos de nitrógeno con los HC inquemados o con el CO produciendo N₂ y se permite sólo el oxígeno necesario para oxidar completamente el resto de productos

(Heck y Farrauto, 2001), según se establece en las ecuaciones de 1.17 a 1.22:



El control de que la mezcla aire-combustible (A/F) sea próximo al punto estequiométrico se consigue mediante la medida del oxígeno presente en los gases de combustión, con la incorporación de una sonda denominada lambda que se localiza inmediatamente antes del catalizador en el tubo de escape. Se trata de un electrodo que convierte la diferencia de presión de oxígeno a voltaje, según la Ecuación de Nerst (ec. 1.23):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{(P_{O_2})_{ref}}{(P_{O_2})_{escape}} \quad (1.23)$$

donde n es el número de electrones y F la constante de Faraday. Este voltaje se retroalimenta al inyector de combustible que ajusta la proporción A/F estequiométrica a $14'55 \pm 0'1$, condiciones con las que se alcanza una conversión mayor del 80 % para NO_x , HC y CO (ver Figura 1.10).

La retroalimentación del control provoca pequeñas variaciones cíclicas en la composición de los gases, ligeramente reductoras y ligeramente oxidantes, determinadas por la respuesta de la sonda lambda. Estas desviaciones se amortiguaron con la incorporación de un componente como el CeO_2 que permite mantener una concentración de oxígeno constante, liberándolo durante las condiciones en defecto ($A/F < 14'6$) y almacenándolo durante las condiciones de exceso ($A/F > 14'6$). Según se describe, para

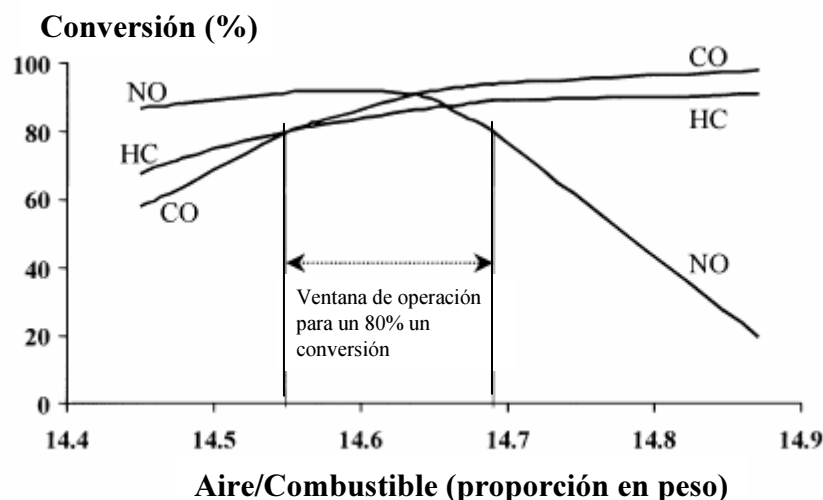
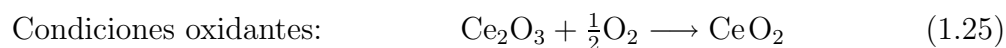
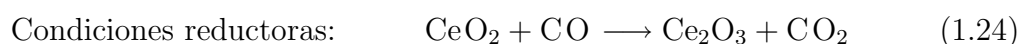


Figura 1.10: Conversión de HC, CO y NO_x en un catalizador de tres vías en función de la mezcla aire-combustible. Fuente: Heck y Farrauto (2001)

condiciones reductoras y oxidantes, en las ec. 1.24 y 1.25:



Una formulación estándar para un sistema catalítico TWC contiene un porcentaje entre 0'10 y 0'15 % en peso de Pt y Rh en relación 5:1, un contenido en CeO_2 variable entre 10-20 % sobre un soporte tipo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizada con 1-2 % en peso de La_2O_3 y/o BaO (González-Velasco *et al.*, 2002; Heck y Farrauto, 2002). También estos materiales son sensibles a problemas de desactivación, de entre los que se señala la pérdida de Rh por la formación de RhAl_2O_4 a altas temperaturas, que se minimizaba soportando el Rh sobre ZrO_2 (Hegedus y Baron, 1978; Hegedus *et al.*, 1979). El Pd es algo más resistente a alta temperatura y se solía emplear adicionalmente al Pt y Rh o sustituyendo a alguno estos metales. Un importante proceso de desactivación es el envenenamiento por SO_2 y como solución se recomendaba reducir el contenido en S, desarrollando nueva legislación sobre la calidad de los combustibles. De hecho, los mejores resultados obtenidos con esta formulación se obtenían cuando los niveles

de azufre eran inferiores a 30-40 ppm en peso (Calvert *et al.*, 1993; Lippincott *et al.*, 1994) e incluyendo NiO como adsorbente de H₂S (Lox *et al.*, 1989; Dettling *et al.*, 2005). Hoy día se impone una cantidad máxima que se irá reduciendo de forma progresiva hasta llegar en 2009 a gasolinas con un bajo contenido en azufre, 10 ppm (ver sección 1.2).

Para ir consiguiendo una mayor actividad, selectividad y durabilidad, los TWC actuales están compuestos por una formulación multicapa que emplea: un soporte de alta área superficial estabilizado en una capa con La y en otra con ZrO₂, el empleo de un mayor porcentaje de metales nobles, métodos de impregnación eficaces para lograr una alta dispersión de los mismos, soportar el Rh sobre el ZrO₂ en una capa distinta para disminuir la formación de RhAl₂O₄, la sustitución del óxido de cerio por un óxido mixto cerio-zirconio que presenta mayor capacidad de almacenamiento, resistencia al envejecimiento y buena selectividad, se incluyen aditivos para mejorar el diseño catalítico como lantano, cerio, bario, níquel, hierro, etc. Todo ello controlando la distribución y localización de cada una de las capas con el fin de optimizar el contacto entre los gases y la superficie catalítica (Heck y Farrauto, 2002). Kanazawa (2004) publica cambios en la formulación de los TWC que mejoran su resistencia térmica y su capacidad de almacenamiento de oxígeno. Matsumoto (2004) indica que se puede mejorar la actividad de los TWC mejorando su capacidad de almacenamiento de oxígeno mediante un componente basado en CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, que además inhibe el efecto de sinterización de partículas por temperatura.

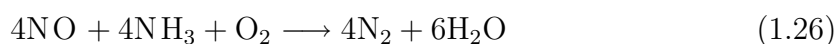
Todas estas mejoras en la formulación de los catalizadores se han ido acompañando de otras sobre su diseño, como el empleo de un doble catalizador: el TWC y otro más pequeño localizado muy cerca de la salida del cilindro de combustión con el fin de disminuir las emisiones de HC y CO durante los primeros minutos de arranque en frío, *cold-start* (Bartley, 2004). También se emplean nuevos sensores de oxígeno de respuesta más rápida, con el fin de minimizar las fluctuaciones de la composición de los gases, sistemas de multi-inyección de combustible para optimizar la combustión e

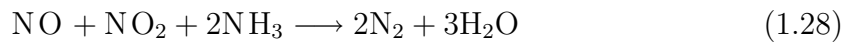
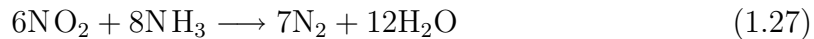
incluso sistemas de diagnóstico a bordo para controlar si existe algún dispositivo en mal funcionamiento. Aún con estas modificaciones, el funcionamiento de los motores que operan con mezcla estequiométrica A/F está alejado de los requerimientos en cuanto a eficiencia del combustible y emisión global de gases. Dada las condiciones de operación, destacar que no existe adaptación para vehículos diésel, ya que éstos operan en condiciones oxidantes ($\lambda > 1.2$).

Catalizadores para motores *lean-burn*

Un nuevo cambio de filosofía en las condiciones de operación de los motores de combustión ha favorecido el desarrollo de motores de gasolina que trabajan en exceso de oxígeno (*lean engines*, con mezcla pobre en combustible), que evidentemente logran una disminución en el consumo de combustible y simultáneamente la reducción de los valores de emisión de CO, HC sin quemar, CO₂ e incluso NO_x (ver Figura 1.6). Concretamente las nuevas motorizaciones operan con una razón aire-combustible en torno a 18-20 ($\lambda > 1.2$). En estas condiciones la combustión es típicamente inestable aunque nuevas tecnologías en los motores de gasolina, como los sistemas de inyección directa (*Gasoline Direct Injection*, GDI), han hecho posible su adaptación, consiguiendo una reducción de hasta el 20 % de combustible. Estas nuevas condiciones también exigen el desarrollo de sistemas catalíticos más eficientes para los vehículos con motores *lean-burn*, ya que presenta la dificultad de conseguir reducir la emisión de NO_x en exceso de oxígeno.

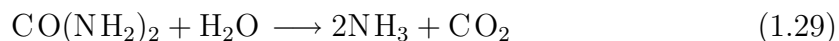
La Reducción Catalítica Selectiva (*Selective Catalytic Reduction*, SCR) es un proceso que usa un agente reductor externo que se inyecta en el gas de escape antes del catalizador, facilitando la mineralización de los NO_x. El agente reductor más empleado es el amoníaco y las ecuaciones que representan las transformaciones se describen en ec. 1.26 a 1.28:





El nivel de amoníaco se mantiene siempre por debajo del estequiométrico para evitar emisiones de este compuesto. Su aplicación más inmediata ha sido en fuentes estacionarias, por lo que la bibliografía al respecto es la más extensa. El tipo de catalizadores más usados están constituidos por un soporte de óxido de titanio (TiO_2 en forma polimórfica anatasa) que representa el 80 % en peso y con V_2O_5 y WO_3 ó MoO como componentes activos (Lietti, 1996; Lietti *et al.*, 1999). La elección de estos óxidos se debe a su actividad y resistencia al envenenamiento por compuestos de S (Alemany *et al.*, 1995a; Choo *et al.*, 2003). Los catalizadores comerciales incluyen en su formulación la presencia de silicoaluminatos para dotar a los catalizadores de ciertas propiedades mecánicas, necesarias durante las condiciones extremas a las que se someten y es frecuente encontrar estudios que analizan el empleo de distintos soportes como Al_2O_3 , alúmina modificada, SiO_2 o zeolitas (Okuhara *et al.*, 1997; Haneda *et al.*, 2001; Furusawa *et al.*, 2002; Haneda *et al.*, 2002).

Con este tipo de proceso catalítico se obtiene una reducción cercana al 85 % de los NO_x emitidos, lo que hace que sea el proceso de uso más extendido en fuentes estacionarias (centrales de generación de energía eléctrica) (Alemany *et al.*, 1995b; Forzatti, 2001). El problema es su aplicación a los automóviles debido a la toxicidad y la dificultad de manipulación del amoníaco. Una posible solución es el empleo de urea como precursor de amoníaco, ya que a 200 °C se hidroliza dando amoníaco y es un menor problema el llevarla a bordo de los automóviles:



A pesar de esto, los SCR usados en vehículos presentan diversos obstáculos. La variabilidad de potencia requerida en los automóviles puede dificultar la dosificación precisa de urea. Esto, en su caso, requiere del uso de un catalizador de oxidación corriente abajo para prevenir que la urea que no ha reaccionado sea emitida. Adicionalmente,

la fiabilidad de la recarga de urea y el rediseño para la co-carga de combustible y urea, así como el espacio necesario para llevar un depósito adicional, presentan obstáculos para su uso en vehículos de pasajeros, haciendo el empleo de este proceso adecuado sólo para vehículos pesados que equipan motores diésel (Blumberg, 2003). También es un inconveniente la variabilidad de las temperaturas en los gases de escape de un vehículo pesado, ya que el TiO_2 comúnmente empleado como soporte sinteriza a alta temperatura y además promueve la formación de agregados de vanadio (Nova *et al.*, 2001). Esto hace que sea necesario el empleo de un sistema catalítico secuencial: para una temperatura entre 200 y 300 °C se emplea un catalizador basado en V_2O_5 , mientras que para temperaturas superiores es necesario una zeolita intercambiada (Heck y Farrauto, 2001).

El empleo del mismo combustible como agente reductor, como sugieren Burch y Millington (1995), disminuiría el problema de transportar un agente reductor externo en los automóviles y podrían emplear el mismo combustible o un depósito adicional con similares resultados. Así, en los últimos cinco años se analiza el proceso SCR con el empleo de hidrocarburos como agente externo de reducción, lo que se conoce como “HC-SCR” (Burch y Millington, 1995; Burch *et al.*, 1999; Shibata *et al.*, 2002; Satsuma y Shimizu, 2003; Shen y Kawi, 2003; Bion *et al.*, 2003). Aunque se mantiene el inconveniente de que la reducción de NO_x está menos favorecida que la oxidación directa del HC en las condiciones típicamente oxidantes de los gases de escape de un motor *lean-burn*.

Se comienza a comparar resultados empleando amoníaco o algún hidrocarburo sobre los catalizadores con mejores resultados. Busca *et al.* (2005) realizan un estudio donde comparan la actividad de catalizadores basados en óxido de titanio, vanadio y zeolitas tanto para NH_3 -SCR como CH_4 -SCR. Los mejores resultados en Reducción Catalítica Selectiva con HC para la eliminación de NO_x en condiciones oxidantes se obtienen con el empleo de catalizadores de tipo Pt soportado en alúmina o en zeolitas, Cu/ZSM-5 e incluso con Ag soportada, mejorando valores de conversión (Jen, 1998;

Meunier *et al.* , 1999; Jin Wang *et al.* , 2004; Iliopoulou *et al.* , 2004); además se estudia el efecto de la adición de dopantes a Ag/Al₂O₃ (Sato *et al.* , 2003a,b). Burch *et al.* (2002) en una revisión sobre el proceso de Reducción Catalítica Selectiva de NO_x con hidrocarburos concluye que la mayoría de cuestiones sobre este proceso están resueltas y dependen de las condiciones de operación, siendo difícil satisfacer las exigencias de la industria automovilística. Así, la dificultad de eliminar NO_x de forma eficiente en motores de condiciones oxidantes abre el paso a la búsqueda de otras alternativas.

Una alternativa es el empleo de catalizadores de almacenamiento y reducción de NO_x (*NO_x Storage-Reduction*, NSR), también conocidos como Trampas de NO_x (*Lean NO_x Trap*, LNT). Este proceso emplea un nuevo concepto: la utilización de catalizadores que operan bajo condiciones ricas-pobres en combustible de forma alternante y cíclica. Cuando el oxígeno está en exceso, etapa *lean-fuel* (mezcla pobre en combustible), los óxidos de nitrógeno se retienen en forma de nitritos y nitratos y cuando la capacidad de retención del catalizador está próxima a saturación, las condiciones de operación se invierten pasando a condiciones pobres en oxígeno de menor duración (etapa *rich-fuel*, mezcla en exceso de combustible), que permite la reducción de los NO_x-almacenados a N₂, regenerándose la superficie catalítica que de nuevo puede volver a la fase de almacenamiento, Figura 1.11 (Heck y Farrauto, 2002; Castoldi, 2004; Epling *et al.* , 2004b; Malpartida *et al.* , 2006d).

Este proceso requiere catalizadores con doble funcionalidad, ya que la forma de almacenamiento en el catalizador precisa de la existencia de cierta afinidad entre estos compuestos y la superficie catalítica, pasando por una interacción ácido-base y haciéndose imprescindible el empleo de un elemento alcalino o alcalino-térreo que permita el almacenamiento de los NO_x, mediante adsorción-oxidación, durante las condiciones *lean* (primera etapa). Además, la superficie catalítica ha de facilitar la movilidad del oxígeno para poder simultanear fenómenos de oxidación-reducción, im-

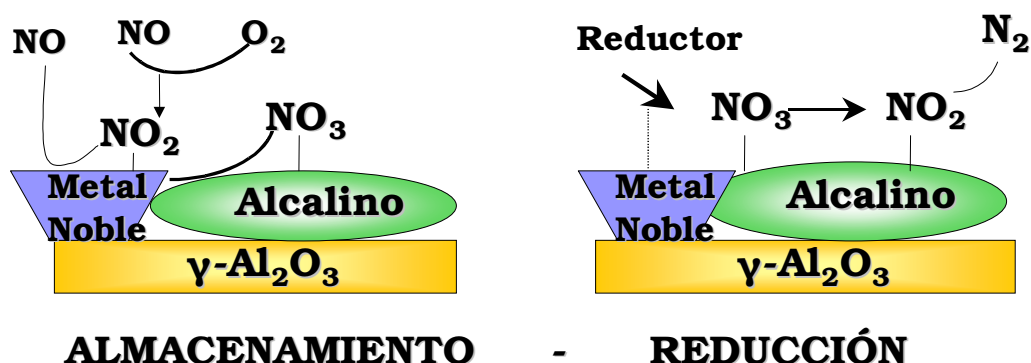


Figura 1.11: Esquema del proceso NSR de almacenamiento seguido de reducción de NO_x . Elaboración propia

poniéndose la presencia de un metal noble. El primer catalizador de este tipo fue desarrollado y puesto en funcionamiento por Toyota en 1994 (Toyota Patent, 1992) y estaba basado en un TWC aunque incorporando altas cargas de un metal alcalino-térreo (Takahashi y Kasahara, 1996). Toyota evaluó este catalizador en un coche equipado con un motor de combustión con mezcla oxidante y una capacidad de 1'8 l. Con el catalizador fresco se alcanzó una reducción del 90 % de las emisiones de NO_x . Después de envejecerlo simulando 100.000 km de rodaje aún permitía reducir en un 60 % el valor de las emisiones; es necesario indicar que en la década de los noventa en Japón el combustible contenía tan sólo 30 ppm de SO_2 , lo que minimiza los efectos del envenenamiento por sulfatos (Fritz y Pitchon, 1997). También Daimler-Benz desarrolló un motor que operaba en estas condiciones oxidantes e incorporaba un catalizador compuesto por un conjunto de óxidos y metales, Al, Ce, Zr, Pt y Rh; alternando 30 s para la etapa oxidante y el mismo tiempo en condiciones estequiométricas alcanzaba una conversión de NO_x del 94 % (Bögner *et al.*, 1995). En 1996 Matsumoto (1996) realiza una comparación entre un catalizador SCR tipo Cu-ZMS5, con el que se obtiene una conversión de NO_x máxima entre 300 y 400 °C de aproximadamente 45 %, y un catalizador NSR con el que se obtiene una conversión en torno a un 90 % e indican que este novedoso proceso es la alternativa para la

eliminación de óxidos de nitrógeno en fuentes móviles.

Se conoce hasta el momento que la formulación catalítica más estudiada está compuesta básicamente por bario y platino soportados sobre Al_2O_3 . Estos elementos permiten que los catalizadores actúen como trampas de NO_x y reducción a N_2 . El óxido alcalinotérreo es incluido por su capacidad de retención directa de los NO_x y el platino, como metal noble, involucrado en los procesos de oxidación-reducción que tienen lugar en las etapas cíclicas *lean-rich* características del proceso NSR (Takahashi y Kasahara, 1996; Lietti *et al.* , 2001; Fanson *et al.* , 2003).

El estudio de este tipo de sistemas catalíticos es complejo debido a que su actividad se puede evaluar en una gran amplitud de condiciones de operación. El proceso de tipo cíclico hace difícil la comparación entre diferentes pruebas, ya que detalles de cada etapa como duración, composición de la corriente gaseosa, tipo de analizador usado, tipo de reductor, etc. generan una gran cantidad de resultados difícilmente comparables entre sí.

Durante el proceso NSR el catalizador debe ser capaz de almacenar óxidos de nitrógeno durante la primera etapa del proceso. Al convertidor catalítico llega una mezcla de NO y NO_2 y es primordial conocer cómo es el proceso de almacenamiento sobre la superficie catalítica, para lo que es necesario conocer qué tipo de especies se forman, cuáles son los sitios activos de almacenamiento, cómo es la superficie catalítica y la reactividad gas-superficie. Muchos autores realizan análisis de la superficie mediante FTIR obteniendo que los NO_x se almacenan en forma de nitritos y nitratos superficiales asociados a Ba (Westerberg y Fridell, 2001; Prinetto *et al.* , 2001; Nova *et al.* , 2004c), aunque se encuentran contradictorias conclusiones acerca del papel del soporte y del Pt en esta etapa y de la naturaleza de estas especies. Así, Su y Amiridis (2004) declaran que se registra almacenamiento de NO en presencia o no de O_2 , con formación de nitritos y nitratos tanto en la alúmina como sobre el bario, aunque la mayor parte son retenidos sobre Ba. Los nitratos son las especies mayoritarias en presencia de O_2 y cuando en la formulación se incluye Pt, pero estos elementos no

son imprescindibles para el almacenamiento, sólo lo promueven. Además, indican que los sitios activos de almacenamientos pueden ser asociados tanto a bario en forma de óxido, como en forma carbonato y que existe una evolución de nitrito a nitrato superficial. Por otro lado, Fridell *et al.* (2000) inciden que la oxidación de NO y la activación del componente de almacenamiento resultan imprescindibles para formar especies nitrato superficiales y sólo con NO₂ se logra un buen nivel de almacenamiento.

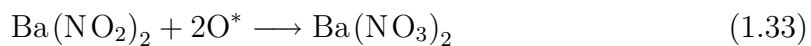
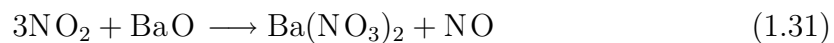
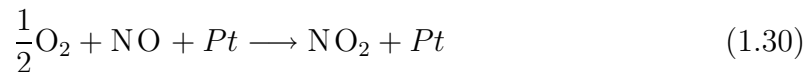
La dispersión de los datos, posiblemente, es resultado de la diferenciación entre formulaciones y las condiciones pre y post-operación. En algunos trabajos se indica que no se observa adsorción de NO y que es la formación de NO₂ la etapa determinante en el proceso y otros autores confirman lo contrario; aparentemente el almacenamiento puede ser dependiente de la temperatura. Así, cuando las pruebas se realizan a baja temperatura y el catalizador dispone de oxígeno superficial, resultado de un pre-tratamiento oxidante (Su y Amiridis, 2004), es posible el almacenamiento. Mientras que Nova *et al.* (2004b) realizan las pruebas a 350 °C y no observan almacenamiento ni en la alúmina, ni en los catalizadores monometálicos de referencia. Incluso el oxígeno superficial disponible puede asociarse a los pre-tratamientos que se realizan sobre las muestras antes de los estudios de adsorción en IR que varían desde condiciones oxidantes a reductoras.

Epling *et al.* (2004a) realizan un exhaustivo repaso a las diferentes propuestas existentes en la literatura y concluye con que el NO₂ es un precursor para la adsorción de NO_x en los catalizadores NSR, siendo mucho más eficiente si es el principal componente de los NO_x, lo que no implica que no exista almacenamiento directo de NO, aunque de segunda importancia en el proceso. La participación o no de la alúmina en el proceso de almacenamiento de NO_x parece ser dependiente del nivel de recubrimiento de ésta, al emplear distintas cargas de bario en cada estudio. Lesage *et al.* (2003) observan una superficie catalítica heterogénea con agregados de BaO, partes de alúmina descubierta y metales nobles bien dispersos, obteniendo que el NO

es oxidado a nitritos y nitratos superficiales, en su mayor parte de bario pero también sobre la alúmina. Mientras, otros trabajos obtienen adsorción asociada sólo al bario debido al total recubrimiento de la alúmina (Nova *et al.* , 2004c).

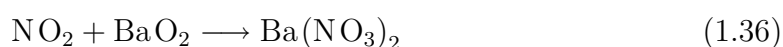
En cuanto a los sitios activos para el almacenamiento se recogen desde los primeros modelos que sólo tenían en cuenta al Ba en forma de óxido, hasta los últimos trabajos donde se asume un proceso de almacenamiento sobre una superficie con distintos sitios activos como BaO, BaO₂, Ba(OH)₂, BaCO₃ ó Al₂O₃. Sedlmair *et al.* (2003) proponen que la adsorción de NO se realiza sobre óxidos de Al y Ba así como por sustitución de las especies carbonato de bario por los nitratos. Incluso se establece la existencia de sitios preferentes de almacenamiento Lietti *et al.* (2001) y Epling *et al.* (2004a) citan múltiples sitios de almacenamiento en función de la proximidad entre Ba y Pt.

En la literatura se han propuesto posibles mecanismos de almacenamiento de NO_x. Una alternativa es que el almacenamiento de NO_x procede a través de dos rutas: la “ruta nitrato” donde el NO es oxidado a NO₂ sobre sitios Pt, seguido de una reacción de desproporción de NO₂ sobre sitios Ba formando nitratos y una molécula de NO (ver ec. 1.30, 1.31). La segunda es la llamada “ruta nitrito”, donde el NO es oxidado por el Pt y directamente adsorbido en sitios de Ba cercanos, formando nitritos que irán oxidándose a nitratos, siendo esta última ruta la principal con alta carga de bario (ver ec. 1.32, 1.33). Estas dos vías de almacenamiento son aceptadas por estudios posteriores de diferentes autores (Prinetto *et al.* , 2003; Nova *et al.* , 2004c; Tonkyn *et al.* , 2006; Kabin *et al.* , 2006).



En otras publicaciones, Fridell *et al.* (2000) y Olsson *et al.* (2001), proponen dos rutas de adsorción de NO_x a través de NO, una mediante la oxidación de BaO

por NO_2 formando peróxido de bario, que es capaz de almacenar el NO_2 formando nitratos directamente (ver ec. 1.34, 1.35, 1.36) y se conoce como “ruta peróxido”. Y otra mediante adsorción de NO_2 con formación de nitritos que son oxidados a nitratos, “ruta nitrito”, anteriormente descrita (1.32, 1.33).



Se trata de un proceso de almacenamiento oxidativo que cuenta con diferentes fuentes de oxígeno: el O_2 de red, de menor extensión, que explicaría la adsorción de NO de forma directa sin oxígeno en el gas; el O_2 presente en la fase gaseosa que es activado por el Pt y que explica el carácter promotor del platino durante el almacenamiento y el carácter oxidante del NO_2 (Epling *et al.*, 2004a).

Mahzoul *et al.* (1999) informan que durante la etapa pobre en combustible la cantidad de bario afecta a la capacidad de almacenamiento del catalizador. Asocian el almacenamiento a la presencia de cristales de BaO , de forma que a mayor cantidad de éstos más almacenamiento, lo que también conlleva que sólo una parte del Ba incorporado participa en el proceso de retención. Castoldi *et al.* (2004) estudian la influencia de la carga de Ba en la actividad catalítica de un catalizador NSR tipo Pt-Ba/ Al_2O_3 y concluyen con que una carga entre un 16 y un 20 % en peso de bario aparece como la idónea para lograr una eficiente actividad en el almacenamiento y reducción de NO_x . Además, proponen que tal contenido en la formulación es el necesario para alcanzar una monocapa de bario sobre el soporte. También y en este sentido se publican varios trabajos entre los que se encuentra los de Piacentini *et al.* (2005b,a) que indican que la cantidad de especies de Ba activas en el proceso de almacenamiento de NO_x en la etapa oxidante depende de la carga de Ba y que ésta se alcanza con un 17 % en peso; cargas superiores o inferiores a este porcentaje suponen una pérdida global de eficiencia en el proceso de almacenamiento. Esta pérdida de

eficiencia se asocia a la mayor presencia de especies de menor reactividad, como los carbonatos de bario estables a alta temperatura que empiezan a ser predominantes en la superficie catalítica con altas cargas de bario.

En cuanto al metal noble, el más empleado es el Pt debido a su conocida capacidad como catalizador de oxidación (Olsson *et al.* , 1999), aunque se encuentran numerosos estudios que evalúan la influencia de emplear distintos metales nobles como Rh ó Pd (Salasc *et al.* , 2002; Amberntsson *et al.* , 2003; Abdulhamid *et al.* , 2006), obteniendo también información acerca del papel del metal noble en el proceso NSR. Salasc *et al.* (2002) hacen una comparativa entre Pt y Pd concluyendo que con el catalizador de platino hay una mayor capacidad de almacenamiento de NO_x ; aunque parece que el platino es más sensible a un bloqueo de sitios activos por otros compuestos, lo que afecta a su actividad en la etapa de reducción donde el Pd es más eficiente. Otro estudio combina el empleo de diferentes metales (Pt, Pd ó Rh) con diversos reductores (H_2 , CO, C_3H_6 y C_3H_8) resultando que, en términos generales, el platino es el que mayor capacidad de almacenamiento presenta y que la reducción es dependiente del reductor empleado. El Pd es el único capaz de reducir los NO_x almacenados con C_3H_8 , el Pt es capaz de activar el H_2 incluso a una temperatura de 150 °C, mientras que con Rh se observa menor producción de NH_3 durante la etapa de reducción (Abdulhamid *et al.* , 2006). La combinación de Pt/Rh proporciona una alta resistencia al envenenamiento del catalizador por S (Amberntsson *et al.* , 2003); este hecho, observado en numerosas ocasiones anteriores, ha provocado que otra formulación ampliamente estudiada sea Pt/Rh/Ba/ Al_2O_3 (Engström *et al.* , 1999; Fridell *et al.* , 1999; Amberntsson *et al.* , 2002; Lesage *et al.* , 2003). Estos datos sugieren que los resultados de conversión y selectividad de cada contribución son relativos y dependen del tipo y carga de metal noble empleado y composición de la corriente gaseosa en condiciones reductoras, *rich-fuel*, por lo que es difícil realizar una comparación entre los resultados.

Resulta complejo aislar una única función del Pt en el proceso, pues parece que

participa en todas las reacciones *redox* que se suceden en las diferentes etapas. A lo largo de la bibliografía se le asocia a la activación y disociación de O_2 presente en la corriente gaseosa que participará en el proceso de oxidación de NO y, por tanto, promueve la formación de NO_2 . Cataliza la descomposición tanto de carbonatos como de nitratos superficiales, disminuyendo la temperatura a la que se produce (Anderson *et al.*, 2003). En cuanto a su papel en la etapa de reducción no está totalmente definido, por lo que es necesario profundizar en el análisis de esta etapa.

La idea hasta hace poco aceptada sobre la regeneración de la superficie catalítica incluye inicialmente la liberación de NO_x de los componentes responsables del almacenamiento, seguido de su posterior reducción a N_2 u otros productos, normalmente no deseados. En concreto, se piensa que la reducción debe seguir las pautas de los catalizadores de tres vías, a pesar de que los catalizadores NSR incluyen en su formulación una alta carga de metales alcalino(-térreos) que pueden influir en este proceso. Malpartida *et al.* (2006a) en un estudio sobre la sustitución de Ba por K ó Mg en la formulación catalítica obtienen que, además de una distinta capacidad de almacenamiento según el metal empleado ($Ba > K > Mg$), la selectividad a N_2 durante la etapa de reducción depende del metal, siendo $Mg > K > Ba$ y variando la producción de productos no deseados como NO , NO_2 , N_2O and NH_3 . Livi *et al.* (2005) obtienen que con el empleo de una formulación catalítica basada en sustitución parcial de Ba por Mg es con la que se obtienen mejores resultados de conversión de NO_x .

Se ha visto cómo la sustitución del Pt por otros metales nobles también produce diferencias en el mecanismo de regeneración superficial durante la etapa de reducción. Recientemente Nova *et al.* (2006) observan que la reducción de NO_x ocurre a temperaturas inferiores a la descomposición térmica. Esto implica que la reducción de nitratos en un catalizador NSR es una reacción superficial catalizada por la presencia de Pt y no es necesaria la descomposición térmica de los nitratos como paso previo a su reducción a N_2 . Además demuestran que es necesario la co-presencia del componente de almacenamiento (Ba) y el metal noble (Pt) en el mismo soporte, porque

este tipo de reducción no tiene lugar si los elementos están dispersos sobre distintas partículas de soporte. Estos resultados están en línea con Malpartida *et al.* (2006b) que también observan regeneración superficial a temperaturas por debajo de la descomposición de los nitratos en condiciones reductoras, cuando el Pt y el Ba están presentes en la formulación catalítica y no en el catalizador sin platino (Ba/Al₂O₃).

Puede aceptarse que la etapa de reducción también es catalizada y promovida por el metal noble, aunque la ruta mecanística no está definida. Algunos autores parecen apuntar hacia el mecanismo más simple para la reducción de NO en condiciones oxidantes, básicamente el mismo que se propone para los TWC en los que el NO es disociado sobre el metal noble, formándose N₂ que se libera a la corriente; en el proceso el Pt queda “envenenado” por oxígeno activo (O*), producto de la disociación de NO y el papel del reductor es eliminar este oxígeno reduciendo de nuevo al Pt a su estado metálico activo (Burch *et al.*, 2002). Pero la evidencia de intermedios de tipo -CN o -NCO durante la fase de reducción (Lesage *et al.*, 2004) y los diferentes resultados obtenidos según el reductor empleado, hacen que otros autores señalen la existencia de una activación de la molécula reductora sobre los sitios de Pt, seguido de *spillover* de H₂ hacia las especies nitrito y nitrato que descomponen formándose intermedios durante el proceso de reducción; también la posible difusión de estas N-especies hacia los sitios de Pt reducidos o incluso la reacción directa entre los NO_x desorbidos y las moléculas de HC activadas en los metales nobles.

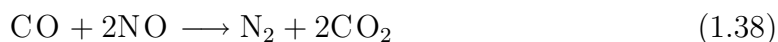
La variabilidad de condiciones de operación que se pueden dar al estudiar los catalizadores NSR hace que haya un gran número de publicaciones científicas orientadas a comparar diferentes modos de operación. Algunos autores analizan la influencia de la composición de la corriente gaseosa tanto de la etapa de almacenamiento como en la etapa de reducción. La presencia de H₂O y CO₂ disminuyen la capacidad de almacenamiento global de los sistemas catalíticos. Lietti *et al.* (2001) y Castoldi (2004) informan que un contenido ente 0'3– 3 % de CO₂ inhibe el almacenamiento de NO_x especialmente a baja temperatura, mientras que un contenido de 1 % en H₂O

tiene efecto promotor a baja temperatura e inhibidor a alta; la co-presencia de ambos compuestos produce una disminución de la capacidad de almacenamiento a cualquier temperatura. Además la abundancia relativa de los diferentes sitios de Ba (BaO, Ba(OH)₂ y BaCO₃) depende de la composición del gas. Estos resultados están en línea con los publicados por Epling *et al.* (2003) que confirman el efecto negativo de la presencia de H₂O y CO₂ en el gas, aunque este efecto se elimina a alta temperatura. Por otro lado, se analiza el efecto de la presencia de agentes reductores en la composición durante la etapa *lean* (oxidante) y cómo afecta a la oxidación de NO a NO₂ sobre diversos catalizadores. En concreto, Olsson *et al.* (2004) analizan la presencia de propano, dodecano y agua; obtienen que el agua inhibe la capacidad de oxidación aunque este efecto parece independiente de la cantidad; el propano y el dodecano también disminuyen la oxidación y el dodecano es capaz de reducir directamente los NO_x.

Se analiza el empleo de diferentes agentes reductores como el H₂, que es uno de los más empleados y el más efectivo a la hora de reducir los NO_x regenerando la superficie catalítica. La distribución de productos a lo largo de los ciclos NSR es menor que cuando se emplean hidrocarburos lo que facilita el análisis de los resultados (Nova *et al.*, 2006; Tonkyn *et al.*, 2006; Forzatti *et al.*, 2006). En algunos casos incluso se busca la producción de H₂ “in situ” mediante la incorporación de algún componente adicional que lo facilite, como Rh/ZrO₂. Este compuesto promueve la reacción de desplazamiento de agua (*Water Gas Shift*, WGS, ec. 1.37)(Matsumoto *et al.*, 2000):



CO puede actuar en la reducción directa de los NO_x almacenados (ec. 1.38) o también puede favorecer la producción de H₂ (WGS) y a veces se emplean estos dos compuestos de forma conjunta (Lesage *et al.*, 2004).



James *et al.* (2003) utilizan CO e H₂ como reductores e indican que el CO facilita la descomposición de los nitratos de bario formados pero no la reducción de los NO_x, mientras que el H₂ participa en los dos procesos con una alta selectividad a N₂.

Por otro lado está el uso de los hidrocarburos como reductores en los estudios del proceso NSR. El propileno es el hidrocarburo más empleado en estudios tanto de SCR como NSR (Nova *et al.* , 2002; Dawody *et al.* , 2005; Malpartida *et al.* , 2006c). Su uso se debe a su presencia en los gases de escape de los motores de gasolina y diésel (Ertl *et al.* , 1997). De forma general y analizando los estudios que emplean diferentes reductores a igualdad de condiciones se puede resumir que el H₂ es el único activo a baja temperatura, ampliando la ventana de trabajo hasta 150 °C, pero también es el único con el que se detecta producción de NH₃ en la fase de reducción. El C₃H₆ necesita algo más temperatura para que comience la reducción de los NO_x y añade el problema de que promueve una mayor formación de BaCO₃, debido a la presencia en fase gas de CO₂. Para poder utilizar C₃H₈ en la reducción es necesario incorporar un nuevo metal noble que sea capaz de activar esta molécula, como es el caso del Pd (Abdulhamid *et al.* , 2004, 2006) o bien emplear una alta temperatura (Malpartida *et al.* , 2006b). La eficiencia en la conversión de los NO_x almacenados sigue el orden H₂>CO>C₃H₆ (Liu y Anderson, 2004b). Los mismos autores publicarán más tarde que además el H₂ es el único que a 400 °C anula el efecto negativo del SO₂ sobre la capacidad de almacenamiento del catalizador (Liu y Anderson, 2004a).

La concentración de oxígeno puede inducir un gran impacto sobre el proceso de eliminación de NO_x, generalmente positivo en cuanto a la adsorción de NO_x ya que facilita el almacenamiento oxidativo necesario para una óptima conversión de los NO_x (Mahzoul *et al.* , 1999). Por supuesto, a los resultados que se obtienen durante la etapa de reducción también les puede influir la cantidad de oxígeno que se impone en la composición de la corriente, que en numerosos casos se disminuye hasta cero para dar paso a la corriente reductora sin contenido en O₂. Shinjoh *et al.* (2004) estudian el efecto del contenido de oxígeno en todo el ciclo y observan que un mayor contenido

disminuye un posible efecto de envenenamiento del metal noble por parte del HC, aunque demasiado O₂ puede favorecer la oxidación directa del HC.

Las curvas de conversión de NO_x a N₂ en temperatura presentan un perfil tipo volcán, con un máximo a 350-380 °C en condiciones cíclicas típicas alrededor, lo que puede variar de nuevo en función de los parámetros de operación establecidos. Svedberg *et al.* (2004) estudian la capacidad de almacenamiento a baja temperatura y encuentran que todos los sistemas presentan una máxima capacidad de retención a 100 °C. Takahashi *et al.* (2006) estudian la actividad de un catalizador NSR entre 250 y 600 °C y obtienen que el mayor almacenamiento es entre 300 y 400 °C, disminuyendo la actividad a 600 °C. Malpartida *et al.* (2006c) en un estudio realizado con materiales estructurados en forma de monolitos con Pt y Ba soportados obtienen, tras pruebas cíclicas, una conversión de NO cercana al 100 % en todo el rango de temperaturas estudiado (entre 200 y 400 °C) y selectividad a N₂ mayor del 95 %.

Existen numerosos estudios sobre la incorporación de nuevos metales a la formulación catalítica tanto por sustitución de los elementos tradicionalmente empleados (Pt y Ba) como por el uso de aditivos o dopantes. Se podría decir que, aparentemente, la formulación catalítica estándar está basada en Pt y Ba soportados y los cambios en la formulación catalítica se realizan para disminuir los procesos de desactivación. El principal problema de desactivación es el causado por la presencia de azufre y las principales causas de envenenamiento es su reacción con el soporte, probablemente tras ser oxidado por el Pt, formando Al₂(SO₄)₃ que descompone a partir de 600 °C. Además, puede reaccionar con el componente de almacenamiento del catalizador para formar BaSO₄ que no descompone hasta temperaturas superiores a 700 °C y que disminuye la población de sitios de almacenamiento. En la etapa de regeneración, debido a la mayor estabilidad de los sulfatos con respecto a los nitratos, una temperatura entre 250 y 550 °C es suficiente para eliminar los nitratos, pero no los sulfatos. También se observa menor capacidad de regeneración durante las etapas *rich*, como indica Epling *et al.* (2004b).

Anteriores trabajos como el de Matsumoto *et al.* (2000) proponen realizar varios cambios en la formulación para encontrar un catalizador más eficiente en presencia de S, como el dopado de alúmina con Li que permite la reducción a menor temperatura de los sulfatos. Otra alternativa es el TiO₂, que es más tiorresistente que la Al₂O₃, aunque menos estable térmicamente, por lo que combinan un 33 % de TiO₂ y el resto de Al₂O₃. Durante la etapa de reducción observan que el H₂ descompone los sulfatos a menor temperatura, pero preferentemente reacciona con los NO_x almacenados y con el O₂ e incorporan en el catalizador un componente activo para la formación de H₂ “in situ”, como es el Rh/ZrO₂. Yamazaki *et al.* (2001) analizan el efecto de la adición de metales de transición, Ni, Co, Cu ó Fe, sobre un catalizador Pt/Ba/Al₂O₃ en el almacenamiento y reducción de NO_x en condiciones oxidantes y en presencia de SO₂. Obtienen que el Cu disminuye el efecto del envejecimiento del catalizador y el Fe juega un papel importante en presencia de SO₂, disminuyendo la cantidad de azufre depositado en el catalizador e inhibiendo el crecimiento de tamaño de partículas de BaSO₄ en condiciones oxidantes y promoviendo su descomposición en condiciones reductoras. Incluso con la incorporación de Fe por modificación del soporte se obtienen buenos resultados (Yamazaki *et al.* , 2004). En la Tabla 1.4 se resume un conjunto de formulaciones, junto a los autores, que se emplean en el proceso de almacenamiento seguido de reducción para la eliminación de NO_x en condiciones oxidantes en fuentes móviles.

Por último, destacar que este mismo proceso se extiende a motores diésel y se investiga la potencialidad de los sistemas Pt–Ba/Al₂O₃ en la eliminación simultánea de partículas (*soot*) y NO_x. Castoldi *et al.* (2005) observan que este tipo de catalizadores es capaz de disminuir ambos compuestos de los gases de escape, al contrario que el típico catalizador de oxidación, Pt/Al₂O₃, que sólo es capaz de eliminar las partículas. La presencia de partículas no afecta a la capacidad de eliminación de NO_x de la corriente gaseosa. Sus resultados muestran que en presencia de oxígeno se produce la oxidación de las partículas lentamente y sólo por encima de 400 °C; mientras que en

Formulación	Referencias	Variables
Pt/X/Al ₂ O ₃ Pt/BaO/X/Al ₂ O ₃	Dawody <i>et al.</i> (2004)	X = WO ₃ , MoO ₃ V ₂ O ₅ , Ga ₂ O ₃
X/Y/Monolito	Limousy <i>et al.</i> (2003)	X = Pt, Rh, Pd Y = Ba, Ce, Zr
Pt/xNa/Al ₂ O ₃	Yentekakis <i>et al.</i> (2004)	x = 0-4'4 % wt
Pt/X/TiO ₂	Yamamoto <i>et al.</i> (2006)	X = Li, Na, K, Cs, Sr, Ba, La
Pt/Ba/X	Piacentini <i>et al.</i> (2004)	X = Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂
Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -BaO	Liotta <i>et al.</i> (2002)	
HPW/X	Thomas <i>et al.</i> (2004)	HPW = heteropoliácido X = SnO ₂ , TiO ₂
Pt/HT	Fornasari <i>et al.</i> (2006)	HT = hidrotalcite varios Mg/Al
Pt/Ba/xFe/Al ₂ O ₃	Hendershot <i>et al.</i> (2004) Hendershot <i>et al.</i> (2006)	x = diversas cargas
X/Y/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	Koci <i>et al.</i> (2004)	x = Pt ó Pt-Rh Y = Ba ó K
X/Pt/Ba/Al ₂ O ₃	Vijay <i>et al.</i> (2005)	x = Mn, Fe, Co

Tabla 1.4: Modificaciones a la formulación de catalizadores NSR y publicaciones asociadas

presencia de NO_x y O₂ aumenta la capacidad de oxidación del *soot* que comienza a partir de 350 °C y simultáneamente reduce los NO_x. La última novedad es sintetizar este tipo de catalizadores sobre un soporte tipo filtro de partículas y mejorar el rendimiento en la conversión simultánea de NO_x y partículas, lo que se conoce como Reducción de NO_x y Partículas en Diésel (*Diesel Particulate NO_x Reduction*, DPNR).

Estos resultados tan prometedores en cuanto a la alta conversión de NO_x que se alcanza para vehículos que trabajan en exceso de oxígeno, tanto gasolina como diésel, hacen que este proceso deba ser ampliamente estudiado para adaptar su uso a un gas de escape real.

En este Capítulo se ha realizado un repaso de la situación actual, intentando analizar y exponer de la forma más realista las tendencias investigadoras, estableciendo

“un estado del arte” en cuanto a la eliminación catalítica de óxidos de nitrógeno en fuentes móviles. Se desprende de esta revisión bibliográfica que la normativa de emisiones contaminantes, que impone límites cada vez más restrictivos, es lo que impulsa la búsqueda de nuevos catalizadores de automóviles para reducir los contaminantes de los gases de escape. Hoy día la solución más prometedora en este campo y para las condiciones oxidantes de los motores actuales consiste en el proceso de almacenamiento-reducción de NO_x , NSR. La industria automovilística se encuentra buscando catalizadores con suficiente actividad, selectividad y estabilidad como para satisfacer sus exigencias y estableciendo las condiciones de operación idóneas para estos catalizadores, que parecen ser la solución a la dificultad de eliminar suficiente NO_x de forma directa en motores de condiciones oxidantes, tanto gasolina como diésel.

1.4. Objetivo

El objetivo responde al título de la Memoria de Tesis: abordar el estudio extenso sobre NSR, dado que el proceso comprende una serie de retos experimentales consecuencia de la combinación de un modo de operación cíclico y de la naturaleza multicomponente y multifuncional del catalizador.

La consecución de este objetivo general plantea otros secundarios: establecer la formulación y el protocolo de preparativa, el análisis comparativo de las propiedades superficiales y estructurales de los materiales y la evaluación de la reactividad desde nivel molecular, régimen químico e isoterma hasta condiciones reales de reacción.

Capítulo 2

Materiales y metodología

Durante el desarrollo del trabajo experimental se ha utilizado un conjunto de materiales y productos de laboratorio incluidos como reactivos y gases, una instrumentación y sistemas de reacción y análisis que se describen en este Capítulo. Además se ha establecido la Metodología a seguir en cuanto a la síntesis de catalizadores y a las pruebas de reactividad realizadas.

2.1. Reactivos

En este apartado se mencionan, tanto los materiales que han sido utilizados como soportes en la formulación de los catalizadores, como aquellos compuestos que han sido utilizados como precursores de las especies metálicas para la preparación de los materiales catalíticos y otras especies usadas durante la caracterización:

- Alúmina A_{150} (Al_2O_3) del tipo γ -alúmina. Proporcionada por *Alfa-Aesar*, con un área superficial de, aproximadamente, $150\text{ m}^2/\text{g}$.
- Alúmina A_{250} (Al_2O_3) del tipo γ -alúmina. Proporcionada por *La Roche Chemicals*, con un área superficial de, aproximadamente, $250\text{ m}^2/\text{g}$.

- Acetato de bario ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), peso molecular de 255'43 g/mol. Sal precursora de bario suministrada por *Merck* con una pureza del 99 %.
- Acetato de magnesio ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), peso molecular de 214'45 g/mol. Sal precursora de magnesio suministrada por *Riedel-de Haën* con una pureza del 99'5 %.
- Acetato de potasio ($\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$), peso molecular de 98'14 g/mol. Sal precursora de potasio suministrada por *Fluka* con una pureza mayor del 99 %.
- Diaminodinitritoplatino (II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$), peso molecular de 321'16 g/mol. Sal precursora de platino suministrada por *Aldrich Chemical*, en disolución de 3'4 % wt en hidróxido amónico diluido y una densidad de 1'015 g/l.
- Meta-wolframato amónico hidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), peso molecular de 2956'42 g/mol. Sal precursora de wolframio adquirida en la firma *Aldrich Chemical* con una pureza del 99 %.
- Nitrato de plata (AgNO_3), peso molecular de 169'87 g/mol. Sal precursora de plata suministrada por *Probus* con una riqueza superior al 99'8 %.
- Monolito (Core), estructura de cordierita ($2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) preimpregnada con alúmina. Suministrados por el Centro de Investigación Diesel e Ingeniería Avanzada de Ford (Aachen, Alemania).
- Pivalonitrilo (cianuro de terc-butilo, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$), peso molecular de 83'13 g/mol; molécula de carácter básico utilizada como "sonda" para la determinación de acidez superficial mediante IR, suministrada por *Acros*.

2.2. Gases

Se relacionan los gases especiales que han sido necesarios durante la experimentación, tanto para reactividad “in situ” como a flujo:

- Óxido nítrico (NO), peso molecular de 30'01 g/mol. Utilizado como molécula sonda para los estudios IR “in situ”. A flujo se ha utilizado una mezcla de óxido nítrico diluido (3000 ppm de NO, 2000 ppm de Argon en balance de He), suministrado por la firma *Abelló Linde*.
- Monóxido de carbono (CO), peso molecular de 28'01 g/mol. Igualmente utilizado como sonda para los estudios IR “in situ”. Adquirido de *Abelló Linde*.
- Dióxido de nitrógeno (NO₂), peso molecular de 46'01 g/mol. Suministrado por *Abelló Linde*, con una dilución de 3000 ppm de NO₂, 2000 ppm de Ar y 20000 ppm de O₂ en He.
- Oxígeno (O₂), peso molecular de 32'01 g/mol. Suministrado por *Abelló Linde*, con una dilución del 20 % en He.
- Helio (He) de alta pureza, peso molecular aproximado de 4 g/mol. Suministrado por *Abelló Linde*.
- Propano (C₃H₈), peso molecular de 44'10 g/mol. Suministrado por *Abelló Linde*, con una dilución de 8000 ppm de C₃H₈ y 2000 ppm de Ar con balance en He.
- Propileno (C₃H₆), peso molecular de 42'08 g/mol. Suministrado por *Abelló Linde*, con una dilución de 8000 ppm de C₃H₆ y 2000 ppm de Ar en He.
- Hidrógeno (H₂), peso molecular de 2 g/mol. Suministrado por *Abelló Linde*, con una dilución del 3 % de H₂ en 3000 ppm de Ar en He.

- Dióxido de carbono (CO_2), peso molecular de 44'01 g/mol. Suministrado por *Abelló Linde*, con una dilución del 5 % de CO_2 en 5000 ppm de Ar y balance en He.

2.3. Equipos e instrumentación

Se describe el equipamiento e instrumentación que se ha empleado durante el desarrollo de la investigación de la Tesis Doctoral, indicando el propósito, algunas de las características técnicas y condiciones de uso.

2.3.1. Horno

Equipo empleado para el tratamiento térmico de los materiales; de forma tubular, modelo Carbolite-CST1000, de *Heareus* provisto de un controlador Eurotherm 808 y de un tubo interior refractario con el que se puede alcanzar 1273 K (1000 °C) de temperatura.

2.3.2. Tamices

Para la clasificación por tamaño de partícula se utilizó un equipo vibratorio en el que se acopla un conjunto de tamices superpuestos que facilitan la selección de las partículas con diámetro entre 80-120 mallas (*mesh*, 0'12-0'20 mm) rechazando las partículas de menor diámetro por ser demasiado finas, lo que provoca cierta caída de presión no asumible en reactividad.

2.3.3. Desarrollo Superficial

La determinación del área superficial se realizó por el método B.E.T. (*Brunauer-Emmett-Teller*, A_{BET}), mediante adsorción-desorción de N_2 a 77 K en un instrumento Micromeritics TriStar 3000. Previamente a la adsorción, el material fue desgasificado

en una unidad a 413 K (140 °C) con una presión residual de $1 \cdot 10^{-3}$ Pa durante 12 horas. Además del A_{BET} se determinó el Volumen de poros de los materiales seleccionados. Se considera:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1 + (C - 1) \frac{P}{P_0}}{V_m C} \quad (2.1)$$

donde V representa el volumen de gas adsorbido a la presión P , siendo P la presión de equilibrio, V_m el volumen de gas necesario para lograr el recubrimiento molecular superficial calculado a partir de la isoterma de adsorción, P_0 es la presión de saturación del vapor y C es una constante que refleja la diferencia existente entre el calor de adsorción de la primera y la segunda monocapa. Una vez determinado el volumen de la monocapa (V_m), el área superficial (A_{BET}) se calcula mediante la ec. 2.2, donde N_a representa el número de Avogadro y σ representa el valor de la superficie ocupada por la molécula de nitrógeno.

$$A_s = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_a \sigma \quad (2.2)$$

La determinación de la estructura porosa se ha realizado para algunos sistemas seleccionados, considerando como representativos aquellos que inicialmente podían mostrar diferencias significativas con respecto a los sistemas modelo.

2.3.4. Análisis Termodiferencial, ATD

La evolución térmica de los materiales se realizó en un equipo Setaram que dispone de un controlador tipo CS32-CS332 y permite el registro en función de la temperatura de la curva TD (termo-diferencial), pudiéndose alcanzar una temperatura de 1873 K (1600 °C) y utiliza como material de referencia alúmina calcinada. El equipo dispone de dos entradas de gases, aire sintético y nitrógeno. Se emplea un porta-muestras de platino que puede albergar una masa aproximada de unos 40 mg y como gas de paso aire, registrándose un rango de temperaturas entre los 298 y los 1073 K (25-800 °C) con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

2.3.5. Difracción Rayos X (DRX)

Para el análisis estructural se empleó la difracción de polvo (método *Debye-Scherrer*) utilizando un difractómetro Siemens D-501, con un microprocesador Dacom-*MP*. Las muestras pulverizadas para homogeneizar fueron depositadas en un porta. Se utilizó la radiación K_{α} del cobre y un cristal monocromador curvo de grafito de la radiación, localizado entre la rendija receptora y el detector, manteniendo unas condiciones estandarizadas de trabajo: tensión de 40 kV, intensidad de 22'5 mA, rendijas de ventana y contador de 1° y 0'15° (grados), respectivamente, tamaño de paso de 0'04° (grados) y tiempo de integración de 1s (segundo). Se efectuó, en todos los casos, un registro entre los 10 y 60° grados de ángulo de difracción (Ángulo de Bragg, 2θ).

2.3.6. Reducción Térmica Programada de H₂ (RTP)

La Reducción Térmica Programada se emplea como medida de la dispersión metálica utilizando un equipo Micromeritics TPR-2900 que incluye un detector de conductividad térmica que permite el registro del consumo de hidrógeno. La reducción se efectuó mediante una mezcla estándar de hidrógeno y un gas inerte (10 % H₂/Ar) manteniendo el flujo de gas constante en 50 ml/min, una masa de muestra de 30 mg y una rampa de temperatura de 10 °C/min hasta alcanzar los 1173 K (900 °C).

2.3.7. Microscopía Electrónica

En análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Emission Microscopy*, SEM) se realizó en un equipo Jeol 840; previamente las muestras fueron metalizadas con oro en un equipo Jeol-JFC 1100-Sputer mediante *sputtering*, para asegurar su conducción. La Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) se realizó en un equipo Philips CM 200 de 200 kV que incorpora una sonda electrónica (EDX) que permite el análisis puntual de los distintos catalizadores

sintetizados. El material fue disperso en un líquido volátil y depositado en un porta de carbono transparente a la radiación.

2.3.8. Técnicas Espectroscópicas

Dentro del conjunto de equipamientos e instrumentación se han utilizado, para el desarrollo de la experimentación que se recoge en esta Memoria, técnicas espectroscópicas para la caracterización químico-física de los materiales.

Espectroscopía UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)

El registro de los espectros electrónicos en el rango Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano en Reflectancia Difusa para sólidos se realizó en un espectrofotómetro Jasco modelo V-570 que incorpora una esfera integradora recubierta con un estándar interno y que permite el registro entre los 200 y los 2500 nm de longitud de onda (λ , nm). En todos los casos, se cuida que las muestras sean pulverizadas para homogeneizar el tamaño con la ayuda de un mortero de ágata y finalmente compactadas y alojadas en el porta-muestras. Los espectros se han registrado y presentado en forma normalizada según la función *Kubelka-Munk*, ec. 2.3.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 - R_\infty} \quad (2.3)$$

en la que R_∞ representa el valor de la reflectancia de la muestra a espesor infinito. En la práctica se utilizan muestras con un espesor de 5 mm, que es una cantidad suficiente en la región ultravioleta para garantizar la medida de R_∞ .

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)

El equipo utilizado fue un Physical Electronic modelo 5700 equipado con una fuente de rayos X dual equipada con dos ánodos, uno de MgK_α y el otro de AlK_α , y un analizador electrónico hemiesférico modelo 10-360 con una lente Omni focus III.

El análisis se realizó en una cámara de ultra-vacío donde los sólidos se irradian con rayos X procedentes de la emisión K_{α} del magnesio ($h\nu = 1253'6$ eV). Las muestras tamizadas se alojan en un porta-muestra, que son unos cilindros de acero inoxidable con una superficie irradiada de hasta $0'5$ cm² y que se introducen inicialmente en una cámara para desgasificación que alcanza un vacío residual próximo a 10^{-9} torr y posteriormente se transfieren a la cámara de análisis.

Se ha hecho uso de un patrón interno para calibración empleando el registro correspondiente al fotoelectrón del carbono 1s (C_{1s}) donde el error medio para los valores de energía fue de $0'2$ eV, y se centra la señal correspondiente al carbono adventicio a $284'8$ eV. En todas y en cada una de las muestras se registró la contribución de las diferentes especies químicas incorporadas como formulación del catalizador. Consecuencia de la asimetría presentada en las regiones estudiadas, las bandas resultado de la contribución de más de una especie permiten determinar una población relativa superficial estableciéndose una estrategia previa para la deconvolución matemática consistente en una distribución gaussiana-lorentziana en torno al 80 y 20 %, respectivamente hasta alcanzar un error de χ^2 mínimo. La contribución de cada señal con respecto a la global se expresa como porcentaje relativo y el máximo de la distribución es el valor asociado a la Energía de Ligadura (*Binding Energy*, *BE*, eV) relacionado con el estado de oxidación correspondiente. Las regiones estudiadas han sido: O_{1s} , Al_{2p} , C_{1s} , $Ba_{3d5/2}$, K_{2p} , Mg_{2p} , $Pt_{4d5/2}$, $Ag_{3d5/2}$, $W_{4f7/2}$ y $W_{4d7/2}$.

Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*)

En todos los casos, los registros se realizaron en un equipo Nicolet Avatar-360; la muestra fue pulverizada y compactada bien como pastilla autosoportada o diluida en KBr al 1 % en peso, con un diámetro de 13 mm con la ayuda de una prensa hidráulica; posteriormente son alojadas en el porta-muestras de una celda de cuarzo equipada con ventanas de KBr, permanentemente conectada a una línea convencional de vacío

(presión residual $1 \cdot 10^{-4}$ torr) y que puede ser acoplada a un horno de apertura longitudinal para el tratamiento térmico (ver Figuras 2.1 y 2.2).

Independientemente de los tratamientos a los que pueda ser sometido el material (activación, adsorción o co-adsorción de moléculas), en todos los casos, el registro del espectro vibracional se efectuó a temperatura ambiente, en un rango comprendido entre los 4000 y 400 cm^{-1} , utilizando una resolución de 2 cm^{-1} y un total de 100 acumulaciones para obtener la señal final. Los estudios IR han sido ordenados atendiendo al tipo de experimento diseñado: *i*) activación en temperatura, *ii*) acidez superficial y *iii*) reactividad “in situ”.

i) Activación del catalizador en temperatura. El primer conjunto de pruebas estudia la respuesta superficial del material por tratamiento térmico a vacío, desde temperatura ambiente hasta los 500 °C. Se recogen los espectros IR del material a cada temperatura, evacuando desde temperatura ambiente (t.a.) hasta los 500 °C cada 100 grados y, finalmente, después de una hora a 500 °C. Los resultados son recogidos en el Capítulo 3 de la Memoria.

ii) El análisis de la acidez superficial, tanto Brønsted como Lewis, de sistemas sólidos requiere la utilización de algún compuesto de carácter básico como molécula sonda para introducir un pulso y estudiar la interacción entre el compuesto y la superficie catalítica mediante IR. Se ha empleado como molécula el pivalonitrilo (PV, trimetil acetónitrilo) que es líquido a temperatura ambiente y tiene una presión de vapor relativamente alta, lo que lo hace un compuesto de fácil manejo. Concretamente, se introduce un “pulso” de pivalonitrilo (PV, 25 torr de presión relativa) en la celda donde se aloja la pastilla del catalizador, previamente activada (vacío, 500 °C, 1 hora). Se analiza la evolución térmica desde temperatura ambiente hasta 500 °C, registrando la superficie catalítica cada 100 °C. Se trata de un estudio comparativo de los distintos soportes para establecer la acidez de los soportes y se incluye en el Capítulo 3.

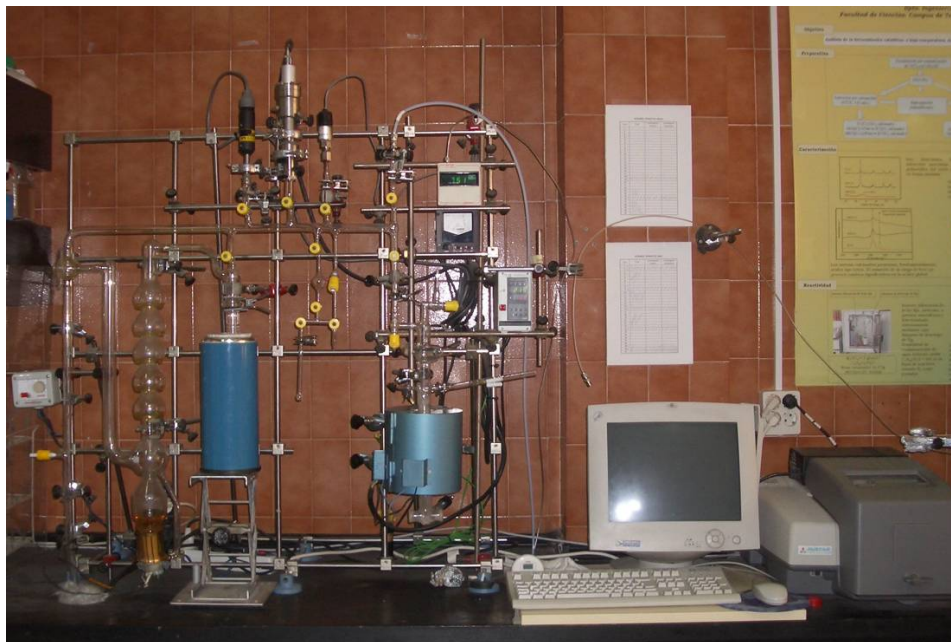


Figura 2.1: Equipo FTIR y línea de vacío.

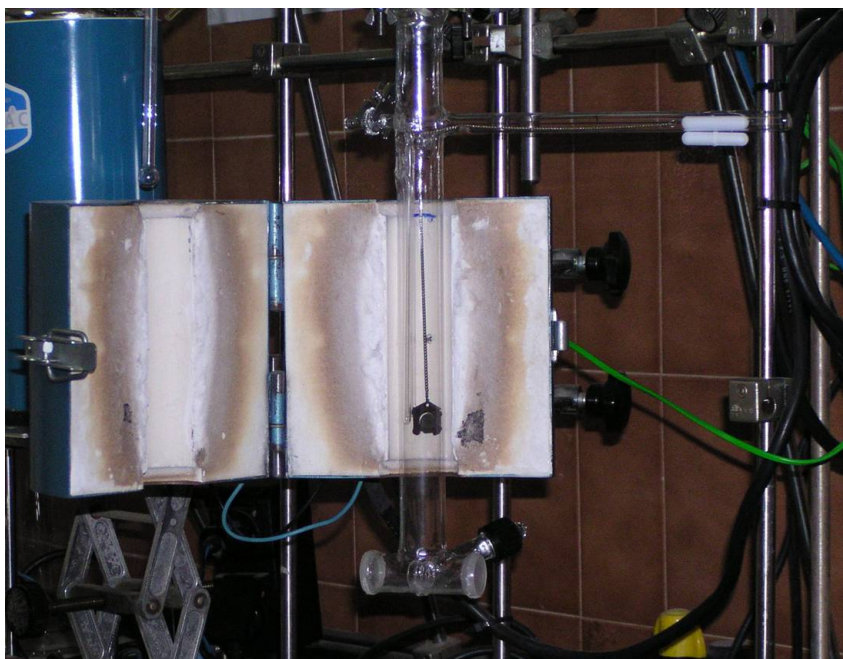


Figura 2.2: Detalle de celda de cuarzo y porta-muestra.

iii) Reactividad “in situ”. Para los estudios de adsorción y co-adsorción de moléculas sonda y análisis de reactividad mediante espectroscopia IR, las muestras son activadas y posteriormente se introduce un “pulso” a temperatura ambiente de la molécula sonda (NO, CO, NO + O₂, NO + O₂ + Reductor) analizando mediante FTIR la evolución térmica de la interacción entre la molécula y la superficie catalítica en condiciones dinámicas y/o estáticas. Los resultados se describen en el Capítulo 4 de Reactividad.

Concretamente para condiciones dinámicas se establece el siguiente protocolo: después de una activación térmica a vacío (500 °C, 1h), la muestra se deja enfriar hasta temperatura ambiente (t.a.) y se introduce el “pulso” de molécula sonda. El tiempo de contacto entre el gas introducido en la celda y la pastilla se mantiene en 10 minutos. Posteriormente, se evacua el gas de la celda y se va aumentando la temperatura hasta 500 °C en intervalos de 100. A cada temperatura, tras 10 minutos a vacío, se recoge un espectro IR de la superficie, lo que nos permite estudiar las especies superficiales formadas y su estabilidad térmica. En algunos casos se realiza un estudio en condiciones estáticas, entendiéndolo como el análisis de la evolución térmica tanto del gas sin evacuar como de la pastilla, en el mismo intervalo de temperaturas anteriormente definido. En la mayoría de los casos, los espectros representados corresponden a espectros diferencia, en los que se ha sustraído la contribución de la pastilla del material activado (1h, vacío, 500 °C).

2.4. Sistemas de Reacción a flujo y Análisis

Para abordar el estudio de la eliminación de los óxidos de nitrógeno de los gases de escape de fuentes móviles, se analizó el comportamiento de los catalizadores en el proceso de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR, *NO_x-Storage-Reduction*) mediante reactividad a flujo en régimen transitorio para el material en forma de polvo y en condiciones cíclicas para el material conformado en forma de monolito; para ello

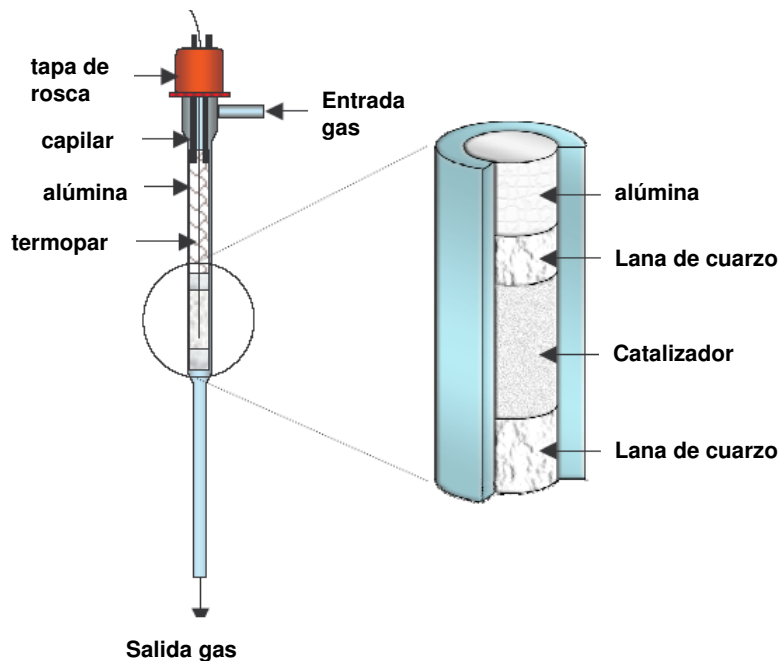


Figura 2.3: Esquema del reactor tubular

se describen en los apartados sucesivos los equipos utilizados con tales propósitos y la metodología seguida.

El análisis de la eliminación de NO_x para el material en forma de polvo se realiza en un reactor tubular de 7 mm de diámetro interno, de lecho fijo, isoterma y a presión atmosférica. El catalizador se localiza en la zona central del tubo donde es sostenido por unas muescas interiores del propio tubo de cuarzo y con lana de cuarzo, que evita algún tipo de modificación del lecho. El tubo que conforma el reactor presenta un estrechamiento, “aguas abajo”, del lecho catalítico con un mínimo volumen muerto que favorece la velocidad de paso y evita, en lo posible, la degradación de los productos de reacción antes de ingresar la corriente al sistema de análisis (Figura 2.3). El reactor se localiza en el interior de un horno eléctrico controlado mediante un programador de temperatura PID (Eurotherm 2408) y la temperatura del catalizador se mide mediante un termopar de tipo-K inmerso en el lecho catalítico. Para el material en forma de

monolito se emplea un reactor tubular de similares características que el anterior, a excepción del diámetro interno que en este caso es mayor y próximo a 254 mm. Los componentes de reacción son guiados en líneas independientes, mezclándose antes del ingreso en una válvula de 4 vías que permite variar cíclicamente la mezcla gaseosa de condiciones oxidantes a reductoras. Una u otra mezcla entra al reactor, situado en un horno de apertura longitudinal, a través de capilares en dirección descendente y a una distancia de unos 5 cm del lecho catalítico. Para la adecuada alimentación de los gases se utilizan controladores de flujo másico (Brooks 5850-TR) calibrados para cada gas y conectados a una caja de mezcla, además de un medidor externo que facilita la lectura instantánea del flujo total de gas. En el caso de que sea obligada la alimentación de algún componente líquido al sistema de reacción, que en cualquier caso sería agua, se utiliza una línea calorifugada unida a un condensador de agua que permite alimentar al sistema una corriente de helio saturada con vapor de agua. Todas las líneas de conexión externas entre el equipo de reacción y el equipo de análisis se mantienen termostatazadas y calorifugadas con el propósito de impedir la condensación de agua y otros productos. En las Fotografías 2.4 y 2.5 se muestran los equipos utilizados en las pruebas a flujo en las que se analizan los productos a la salida del reactor por espectrometría de masas.

Para el análisis del efluente del sistema de reacción del material en forma de polvo se utiliza la espectrometría de masas, concretamente un equipo Balzers QMS-200 equipado con un cuadrupolo. La entrada de los gases al equipo de análisis se realiza mediante un capilar calorifugado a más de 200 °C, para evitar condensaciones. Se debe tener especial cuidado a la hora de escoger las masas a seguir en el monitor para cada gas estudiado. En nuestro caso se han seleccionado las siguientes masas: 1 (He), 2 (H₂), 15 (NH₃), 18 (H₂O), 28 (N₂ ó CO), 30 (NO), 32 (O₂), 44 (N₂O ó CO₂) y 46 (NO₂). Los datos del espectrómetro de masas son monitorizados y analizados cuantitativamente usando patrones de fragmentación y factores de respuesta determinados experimentalmente mediante la calibración de los gases. Cuando se registra una masa

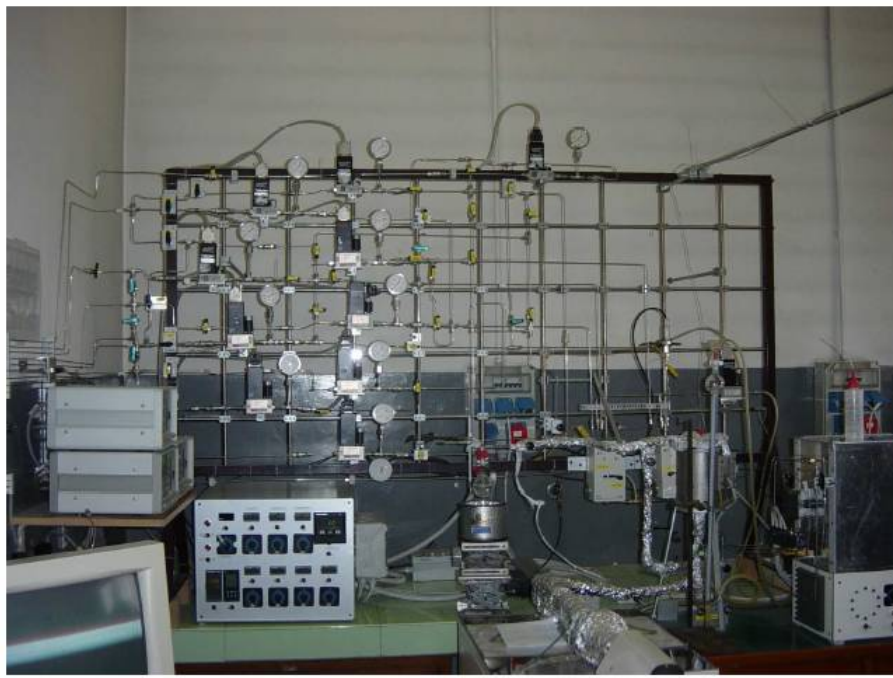


Figura 2.4: Equipo para análisis TRM y espectrómetro de masas. Politécnico de Milán



Figura 2.5: Equipo para análisis TRM y espectrómetro de masas. Universidad de Málaga

en la que coinciden dos compuestos, la 28 (N_2 ó CO) o la 44 (N_2O ó CO_2), se incluye en el análisis la masa 12 (C) y la 14 (N) cuyo perfil nos servirá para saber si la señal corresponde a la especie nitrogenada o la carbonatada.

2.4.1. Reactividad a flujo en régimen no estacionario. Material en forma de polvo

El análisis de la actividad catalítica en condiciones de flujo en régimen no estacionario para la eliminación de NO_x de una corriente gaseosa, se ha realizado mediante el Método de Respuesta Transitorio a flujo (TRM, *Transient Response Method*). Consiste en estudiar las curvas de ruptura o respuesta tras imponer cambios, en forma de pulsos cuadrados, en las concentraciones de reactivos (NO_x o reductor) a la entrada del reactor y analizando la evolución de los gases a la salida del reactor mediante espectrometría de masas.

En el reactor se aloja una masa de catalizador de 0'120 g, tamizado a un tamaño de partícula $< 0'20$ mm, que es activado en corriente de $\text{He} + 20\% \text{O}_2$ a 500°C durante 1 hora. Una vez activado el catalizador se establecen las condiciones de reacción, con una velocidad espacial GHSV de 10.000 h^{-1} y un flujo total de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ de $\text{He} + 3\% \text{O}_2$ a 350°C , analizándose los gases a la salida del reactor directamente conectado al espectrómetro de masas. Tras la estabilización de las señales del espectrómetro se alimenta la corriente con un pulso de 1000 ppm de NO, fase en la que se acumulan los NO_x en forma de nitritos y nitratos superficiales. Finalmente, cuando el catalizador llega a su saturación se elimina la corriente de NO, pasando de condiciones oxidantes a reductoras, para lo que se interrumpe la alimentación de oxígeno y se da paso a la corriente reductora constituida por 2000 ppm de H_2 en He. Durante esta segunda etapa, las especies retenidas se reducen en forma de N_2 con la consecuente regeneración superficial del catalizador.

Las etapas son representadas en la Figura 2.6, donde se recogen los distintos pulsos

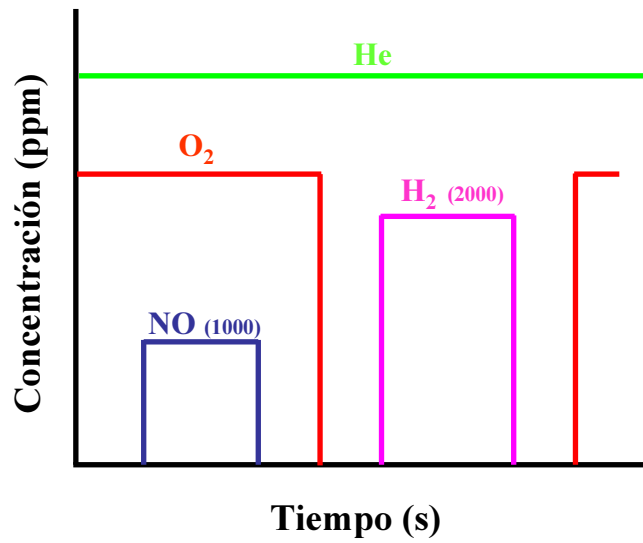


Figura 2.6: Etapas de un experimento a pulsos cuadrados TRM

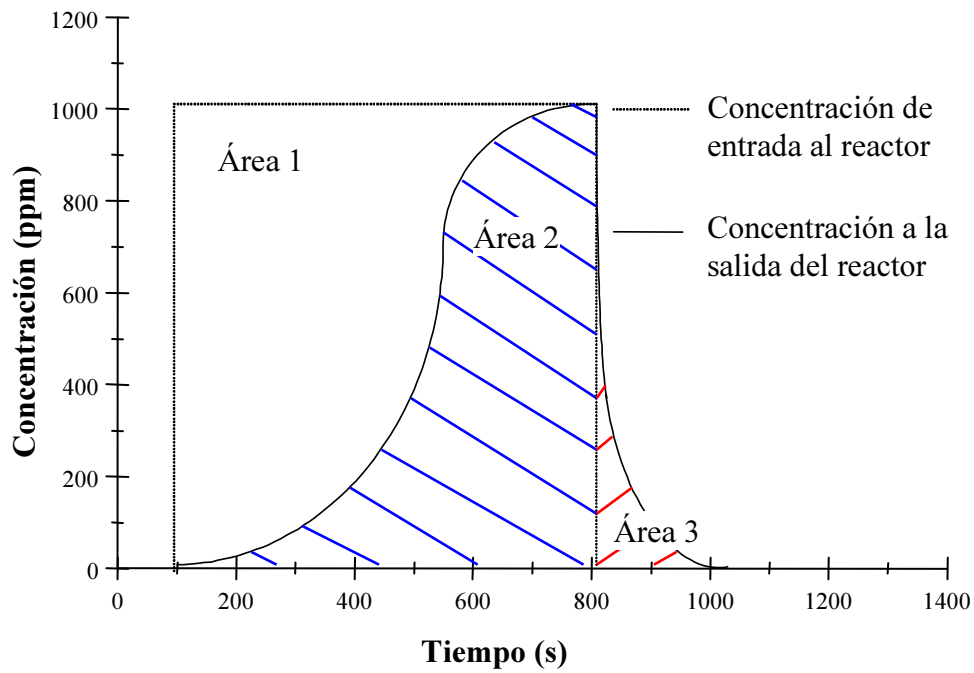


Figura 2.7: Esquema de la respuesta monitorizada por el espectrómetro de masas tras un pulso cuadrado

que se introducen como mezcla gaseosa al reactor. En la Figura 2.7 se representa, a modo explicativo, la señal recogida por el espectrómetro de masas como concentración del gas estudiado convertida a ppm (NO ó NO₂) en función del tiempo. Se efectúa una cuantificación de los datos para calcular la cantidad de especie acumulada por el catalizador en la prueba a partir de los valores del área de la curva de concentración *vs* tiempo (ppm·s). Para obtener los valores expresados en moles retenidos por gramo de catalizador se emplea la ecuación 2.4, considerando el valor integrado del área bajo la curva en función del tiempo:

$$\frac{mol}{g_{cat}} = \frac{\text{Área (ppm} \cdot \text{s)} \cdot Q \left(\frac{ml}{s}\right) \cdot 10^{-3} \left(\frac{l}{ml}\right) \cdot 10^{-6} (\text{ppm}^{-1}) \cdot \frac{1}{22'414} \left(\frac{mol}{l}\right)}{g_{cat}} \quad (2.4)$$

donde, mol/g_{cat} es la cantidad retenida de NO (área bajo la curva), Q es el caudal de entrada al reactor (3'33 cm³/s) y g_{cat} es la cantidad de catalizador alojada en el reactor (0'12 g).

Según el esquema anterior, Figura 2.7, la cantidad total de NO_x retenida sobre la superficie del catalizador (ec. 2.5) al finalizar el pulso es igual a la concentración de entrada de NO durante el tiempo de alimentación (área 1) menos la salida de NO que recoge el espectrómetro durante el pulso (área 2) y una vez terminado el pulso (área 3):

$$\text{Cantidad adsorbida} = \text{área 1} - \text{área 2} - \text{área 3} \quad (2.5)$$

Además, se ha calculado para cada pulso la Eficiencia del catalizador (ec. 2.6), expresada en porcentaje, como el resultado de uno menos la cantidad de NO_x a la salida (salida de NO_x al final de la etapa de almacenamiento más la cantidad de NO_x registrados, sin reducir, durante la etapa de regeneración) dividido entre la cantidad total de reactivo (en este caso NO) introducido durante el pulso:

$$\text{Eficiencia} = \left(1 - \frac{NO_{x-out}}{NO_{in}}\right) \cdot 100 \quad (2.6)$$

Como estos valores, calculados al término de cada ciclo de saturación pueden inducir a error porque el tiempo de duración es variable y dependiente de cada catalizador,

se ha calculado la Conversión de NO_x durante la fase de almacenamiento y se ha representado en función del tiempo; se calcula como:

$$\text{Conversión } \text{NO}_x = \left(\frac{\int_0^{t_f} \text{NO}_{x-in} dt - \int_0^{t_f} \text{NO}_{x-out} dt}{\int_0^{t_f} \text{NO}_{x-in} dt} \right) \cdot 100 \quad (2.7)$$

La Selectividad (ec. 2.8, %) hacia un producto i (en nuestro caso N_2 , producto deseado del proceso de reducción) durante la segunda etapa resulta ser la proporción entre los moles formados de este compuesto y la cantidad total de productos nitrogenados formados en esta etapa:

$$\text{Selectividad} = \frac{2 \cdot N_2}{2 \cdot N_2 + \text{NO}_{x-out}} \cdot 100 \quad (2.8)$$

2.4.2. Reactividad a flujo en régimen cíclico. Material estructurado en forma de monolito

Se han realizado pruebas a flujo en régimen cíclico sobre el material estructurado en forma de monolito con formulación similar a algunos de los catalizadores sintetizados en forma de polvo. Se ha mantenido el protocolo de preparación de los catalizadores siguiendo el mismo procedimiento de impregnación y calcinación de los metales. Las condiciones de reacción establecen una velocidad espacial de $\text{GHSV} = 5000 \text{ h}^{-1}$ y una temperatura que varía entre 200 y 400 °C. Se trabaja simulando condiciones reales, es decir, el paso de condiciones pobres en combustible (lean-fuel conditions) a ricas (rich-fuel conditions) es inmediato, tal y como se haría en un convertidor catalítico aplicable a automóviles y empleando como agente reductor propileno. En la Figura 2.8 se representan las diferentes etapas de un experimento cíclico alternando condiciones lean-rich. La alimentación de la corriente gaseosa en condiciones pobres es: $\text{NO} = 760 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 = 9'6 \%$, $\text{CO}_2 = 5 \%$ y $\text{H}_2\text{O} = 5 \%$, con un caudal total de 3'28 l/min y una duración de etapa de 60 s; se pasa a condiciones ricas en combustible y la composición es: $\text{C}_3\text{H}_6 = 1 \%$, $\text{O}_2 = 0'5 \%$, $\text{CO}_2 = 5 \%$ y $\text{H}_2\text{O} = 5 \%$ con un caudal total de 3'1 l/min y una duración de 10 s.

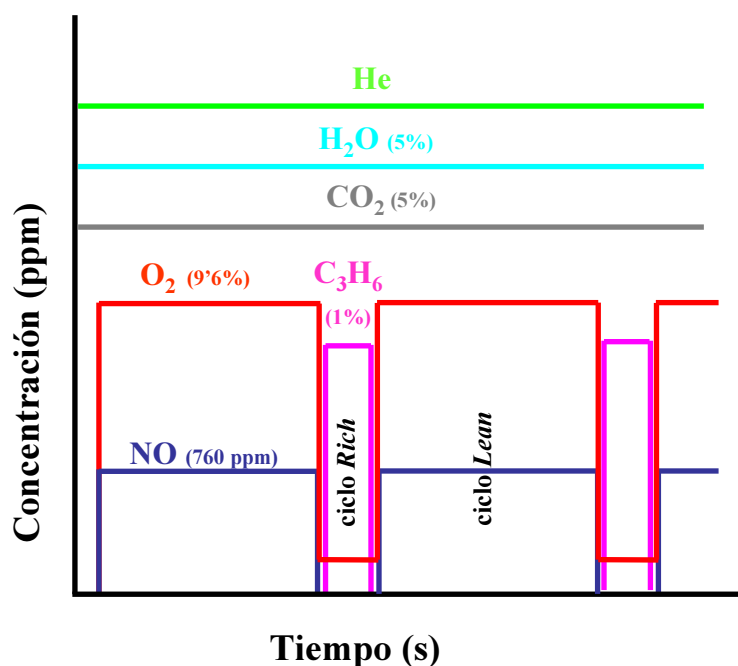


Figura 2.8: Etapas de un experimento cíclico

La conversión se calcula como la integral diferencia entre la entrada y la salida de NO en los últimos diez pulsos (se necesita de un tiempo de acondicionamiento inicial), expresada en porcentaje:

$$\text{Conversión global NO}_x = \frac{\text{AC dif}}{\text{NO}_{x-in}} \cdot 100 \quad (2.9)$$

Siendo NO_{x-in} igual a la cantidad de NO_x alimentada al reactor durante los últimos diez pulsos (mmol), NO_{x-out} igual a la cantidad de salida de NO_x para los 10 últimos pulsos (mmol) y ACdif la integral diferencia entre la entrada y la salida de NO_x para los últimos diez pulsos.

2.5. Preparativa de los Catalizadores

Partiendo del objetivo planteado inicialmente, se establece la síntesis de varias series de catalizadores soportados en forma de polvo y en forma de material estructurado

en monolito. Cada una de estas series está constituida por sistemas monometálicos, formados por un metal noble o un alcalino o alcalino-térreo, y de sistemas bimetálicos, obtenidos empleando conjuntamente ambos metales. Anotar que en alguna serie se ha preparado algún sistema trimetálico, formado por la presencia adicional de un tercer metal en la formulación catalítica. En la Tabla 2.1 se incluye el conjunto de catalizadores y el identificativo para cada uno de ellos. Para nombrar cada catalizador se emplea el símbolo de los elementos incorporados y para diferenciar el tipo de soporte empleado se identifica a las diferentes alúminas como “A₁₅₀” y “A₂₅₀”, siendo el subíndice el área BET característica de cada alúmina y, en el caso de los monolitos, se emplea una “M” para una fácil identificación de los materiales estructurados y que implica un soporte de cordierita cubierta con alúmina. El número que acompaña a cada metal representa su carga metálica en átomos de metal por nm² de soporte. Cuando se habla de este tipo de catalizadores de automóviles es frecuente encontrar la carga metálica expresada como porcentaje en peso del metal con respecto al peso total del catalizador (anotado como % w/w), pero emplear este tipo de nomenclatura cuando se trata de comparar catalizadores en función de su carga metálica podría inducir a error puesto que, a iguales porcentajes en peso, puede haber cantidades muy diferentes de un metal dependiendo del soporte empleado y de su área superficial. Por esto, se decidió homogeneizar los valores en función del desarrollo superficial del soporte empleado y son expresados, como se ha indicado anteriormente, en at/nm² y entre paréntesis se incluye su correspondiente valor en porcentaje en peso (% w/w). En el sistema modelo la carga empleada ha sido 0.4 at Pt/nm² de soporte, que supone un 2% en peso y para el bario 5 at/nm² que para el soporte empleado supone una carga de 20% w/w de bario.

Un conjunto de ensayos preliminares permitió establecer el protocolo de síntesis mediante impregnación a humedad incipiente, *wet impregnation*, en varias etapas, empleándose disoluciones acuosas de acetato de bario (Ba(CH₃COO)₂), diaminonitroplatino (II) (Pt(NH₃)₂(NO₂)₂), acetato de potasio (K(CH₃COO)), acetato de

Catalizadores	Carga metálica at/nm ² (% w/w)					
	Pt	Ba	Ag	K	Mg	W
Sistema de Modelo						
A ₁₅₀	-	-	-	-	-	-
5BaA ₁₅₀	-	5 (17'1)	-	-	-	-
0'4PtA ₁₅₀	0'4 (2)	-	-	-	-	-
0'4Pt5BaA ₁₅₀	0'4 (2)	5 (17'1)	-	-	-	-
Menor carga de platino						
0'2PtA ₁₅₀	0'2 (1)	-	-	-	-	-
0'2Pt5BaA ₁₅₀	0'2 (1)	5 (17'1)	-	-	-	-
Sustitución parcial de platino						
0'4Pt-AgA ₁₅₀	0'13 (0'7)	-	0'27 (0'7)	-	-	-
0'4Pt-Ag5BaA ₁₅₀	0'13 (0'7)	5 (17'1)	0'27 (0'7)	-	-	-
Sustitución total de platino						
0'8AgA ₁₅₀	-	-	0'8 (2)	-	-	-
0'8Ag5BaA ₁₅₀	-	5 (17'1)	0'8 (2)	-	-	-
Menor carga de bario						
3BaA ₁₅₀	-	3 (10'3)	-	-	-	-
4BaA ₁₅₀	-	4 (13'7)	-	-	-	-
0'4Pt3BaA ₁₅₀	0'4 (2)	3 (10'3)	-	-	-	-
0'4Pt4BaA ₁₅₀	0'4 (2)	4 (13'7)	-	-	-	-
Sustitución de bario						
4KA ₁₅₀	-	-	-	4 (3'9)	-	-
4MgA ₁₅₀	-	-	-	-	4 (2'4)	-
0'4Pt4KA ₁₅₀	0'4 (2)	-	-	4 (3'9)	-	-
0'4Pt4MgA ₁₅₀	0'4 (2)	-	-	-	4 (2'4)	-
Adición de un dopante						
0'4Pt0'04W4BaA ₁₅₀	0'4 (2)	4 (13'7)	-	-	-	0'04 (0'2)
Cambio del soporte						
A ₂₅₀	-	-	-	-	-	-
0'4PtA ₂₅₀	0'4 (3'2)	-	-	-	-	-
5BaA ₂₅₀	-	5 (28'5)	-	-	-	-
0'4Pt5BaA ₂₅₀	0'4 (3'2)	-	-	-	-	-
Monolitos						
M	-	-	-	-	-	-
4BaM	-	4 (5)	-	-	-	-
0'8Ag4BaM	-	4 (5)	0'8 (0'4)	-	-	-
0'4Pt-Ag4BaM	0'13(0'23)	4 (5)	0'27(0'26)	-	-	-
0'4Pt4BaM	0'4 (0'7)	4 (5)	-	-	-	-

Tabla 2.1: Sistemas catalíticos sintetizados

magnesio ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), nitrato de plata ($\text{Ag}(\text{NO})_3$) y metawolframato amónico hidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), como sales precursoras de los metales incorporados. La solución utilizada en la impregnación del material soporte se mantuvo en reposo al menos 12 horas en todos los casos. Una vez efectuada la impregnación, los materiales fueron secados durante 12 horas a 373 K (100 °C) en aire y, posteriormente, calcinados a 500 °C durante 2 horas; entre las diferentes etapas de impregnación se realiza una calcinación intermedia a 300 °C durante tres horas con el fin de estabilizar el elemento impregnado. Tras estudios preliminares se establece el orden de impregnación de los metales siendo el platino el primero en incorporarse al soporte con el fin de asegurar una buena dispersión del mismo sobre la alúmina; de forma general, el segundo metal en ser impregnado sobre el soporte, tras la etapa de calcinación intermedia realizada, es el metal alcalino (Ba, K ó Mg). Hay que señalar como excepción los sistemas trimetálicos, como es el caso de la sustitución parcial de platino por plata (0'4Pt-AgA₁₅₀ y 0'4Pt-Ag5BaA₁₅₀) y el de incorporación de un dopante (0'4Pt0'04W4BaA₁₅₀). En el primer caso se ha empleado una disolución acuosa conjunta de los precursores de ambos metales pues se trata de estudiar la sustitución parcial de platino por plata, realizándose la co-impregnación en un solo paso; se ha empleado una densidad atómica global igual a la del sistema de referencia, 0'4 at/nm², siendo la razón Pt/Ag = 1/2 ya que con esta proporción se asegura un mismo porcentaje en peso de ambos metales (ver Tabla 1, 0'13 at-Pt/nm² supone un 0'7 % w/w; 0'27 at-Ag/nm² supone un 0'7 % w/w). En el sistema donde se ha incorporado el wolframio como dopante del catalizador, éste se impregna tras la incorporación y posterior calcinación intermedia del platino en el soporte; después se lleva a cabo la calcinación a 300 °C (3h) con el fin de estabilizar el metal antes del siguiente y último paso de impregnación.

La serie sintetizada en forma de monolitos emplea como soporte (M) una cordierita ($2\text{SiO}_2\cdot 5\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) que incorpora un recubrimiento de Al_2O_3 . El soporte tiene una densidad de 400 celdas por pulgada cuadrada (400 cpsi, *cell per square inch*),

unas dimensiones de 2'54x7'60 cm (1"x3") y un peso de 18 g. Las sales precursoras de los metales incorporados son las mismas que las empleadas en los materiales en polvo; sus disoluciones se mantuvieron en reposo al menos 12 h antes de la impregnación. El procedimiento de impregnación fue por llenado de los canales monolíticos con las disoluciones; una vez efectuada se secaron los materiales, primero a temperatura ambiente durante 12 h y después a 90 °C otras 12 h. Por último las etapas de calcinación, el orden de incorporación de los metales y las cargas metálicas relativas se mantuvieron iguales a los materiales en polvo.

Capítulo 3

Resultados de Caracterización

En este Capítulo se presentan los resultados experimentales relativos a la caracterización de los materiales sintetizados. Han sido organizados y se presentan atendiendo al tipo de sistema, por lo que se ha subdividido en: **4.1** sistema modelo, **4.2** modificación de la carga incorporada de metal noble y su sustitución, **4.3** modificación de la carga incorporada de metal alcalino y su sustitución, **4.4** efecto de la adición de un dopante en la formulación modelo, **4.5** variación en la morfología del soporte y **4.6** efecto del soporte estructurado en forma de monolito. Todos los sistemas catalíticos han sido estudiados mediante técnicas convencionales de caracterización que puntualmente se han extendido para algún sistema. La descriptiva de los resultados se expone atendiendo a la organización y en función de la información registrada.

La nomenclatura utilizada para los sistemas sintetizados, ha sido indicada en el capítulo precedente (ver Tabla 2.1). Para su representación se han diferenciado por el color, dependiendo de si son catalizadores monometálicos (rojo con metal noble y azul con metal alcalino-térreo), catalizadores bimetálicos (verdes), trimetálicos (magenta) o se trata del soporte (negro), criterio que se mantendrá en toda la Memoria.

3.1. Sistemas modelo

En este apartado se agrupan los catalizadores soportados, bajo el nombre de sistemas modelo, que incluye el soporte utilizado γ -Al₂O₃ (A₁₅₀), los sistemas mono-metálicos (0'4PtA₁₅₀ y 5BaA₁₅₀) y el catalizador bimetálico de referencia, denominado 0'4Pt5BaA₁₅₀.

3.1.1. Características morfológicas y estructurales

Desarrollo superficial

Los valores de desarrollo superficial (área BET, A_{BET}), tanto del soporte empleado como de los sistemas catalíticos soportados sintetizados, se muestran en la Tabla 3.1, en la que se incluyen los valores de volumen de poro (V_p) y diámetro medio de poro (D_p). Para la alúmina (γ -Al₂O₃, Alfa-Aesar), calcinada en aire a 500 °C durante 1 hora, se registra un valor de A_{BET} cercano a 147 m²/g, un volumen de poro de 0'23 cm³/g, con un diámetro medio de 53Å. La incorporación de un 2% en peso (w/w) de platino, equivalente a 0'4 átomos de Pt por nanómetro cuadrado de soporte (0'4PtA₁₅₀), no induce modificación del valor de área superficial (152 m²/g), similar volumen de poro (0'24 cm³/g) y manteniéndose constante el del tamaño de poro (53 Å). La incorporación del metal alcalino al soporte, sistema 5BaA₁₅₀, o la presencia de ambos metales, sistema bimetálico 0'4Pt5BaA₁₅₀, provoca una disminución de los valores de área BET registrados hasta 118 y 108 m²/g, respectivamente. Sus valores de volumen y diámetro de poro igualmente disminuyen: 0'19 cm³/g y 50'5 Å para 5BaA₁₅₀ y 0'18 cm³/g y 53'3 Å para 0'4Pt5BaA₁₅₀, consecuencia de cierta oclusión de la estructura porosa por recubrimiento del soporte.

Difracción de Rayos X (DRX)

Los perfiles de DRX correspondientes a la serie de sistemas modelo se muestran en la Figura 3.1, representado la intensidad relativa frente al ángulo de Bragg acotado

Catalizadores	A_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)
A ₁₅₀	147	0'23	53
0'4PtA ₁₅₀	152	0'24	53
5BaA ₁₅₀	118	0'19	50
0'4Pt5BaA ₁₅₀	108	0'18	53

Tabla 3.1: Valores de A_{BET} , V_p y D_p registrados para los sistemas modelo

entre 10 y 60°, 2θ . En el difractograma registrado para el soporte (A₁₅₀, a) no destacan líneas de difracción definidas, lo que indica que se trata de un material de baja cristalinidad, aunque se pueden distinguir dos señales anchas y débiles localizadas a 37 y 46° (2θ) asociadas a la alúmina tipo gamma (JCPDS 04-0880). La adición del metal noble (0'4PtA₁₅₀, b) no provoca presencia de nuevas señales, lo que indirectamente indica cierta dispersión. En cambio, para los dos sistemas modelo que incorporan bario en su formulación destacan líneas de difracción asociadas a la presencia de carbonato de bario en forma ortorrómbica (JCPDS 05-0378), cuya señal más intensa es doble y centrada en 23'8-24° y una segunda, también doble aunque más débil, localizada alrededor de 26'8-27° asociada a carbonato en forma monoclina (JCPDS 78-2057). El envejecimiento del catalizador, consecuencia del tiempo transcurrido entre la síntesis y la realización del difractograma, se manifiesta por una mayor intensidad de las líneas asociadas a los carbonatos.

Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)

Los espectros electrónicos UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa se representan en la Figura 3.2, que incluye en la parte inferior una ampliación de la zona espectral entre 200-600 nm indicada como B. La alúmina utilizada como soporte (A₁₅₀, a) es cuasi-transparente en la región UV-Vis, sólo se observa la presencia de una banda de absorción débil que se extiende entre 200 y 300 nm, que es característica de algunos

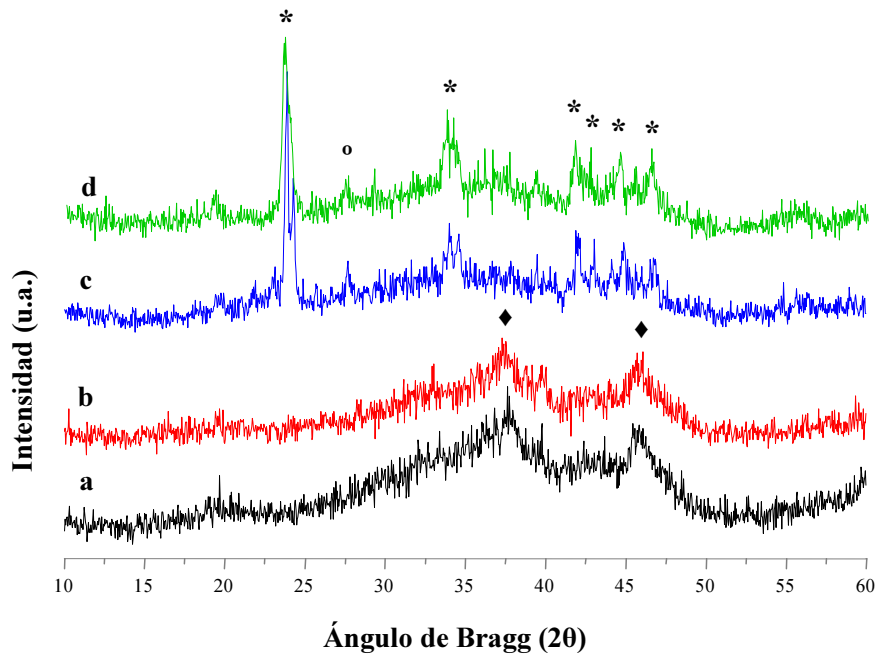


Figura 3.1: Difractogramas de los sistemas modelo: (a) A_{150} , (b) $0.4PtA_{150}$, (c) $5BaA_{150}$ y (d) $0.4Pt5BaA_{150}$. * $BaCO_3$ ortorrómbico, $\circ BaCO_3$ monoclinico, $\blacklozenge \gamma-Al_2O_3$

tipos de alúminas comerciales y que se asocia a la presencia de pequeñas impurezas derivadas de la preparativa de este material (Larrubia y Busca, 2001). En la región del infrarrojo cercano (NIR) se observan bandas a 1400, 1900 y 2250 nm asociadas a “sobretonos” de grupos superficiales de la alúmina. La incorporación de platino, $0.4PtA_{150}$ (2% w/w), produce una importante modificación del espectro en la región ultravioleta-visible pero se mantiene prácticamente el mismo perfil en la zona NIR, consecuencia de la baja superficie cubierta de la alúmina soporte. Destacan una absorción doble a 220 y 240 nm, que se aproxima a las registradas para la disolución acuosa del precursor en coordinación tetraédrica como Pt (II); una segunda cuyo máximo está en torno a 400 nm y que se extiende hasta la región visible, que podría ser asociada a partículas de platino metálico. En el espectro electrónico registrado para el sistema monometálico que contiene bario ($5BaA_{150}$, c), con una densidad de 5 at/nm² de soporte, se advierte la presencia de una banda de absorción cuyo máxi-

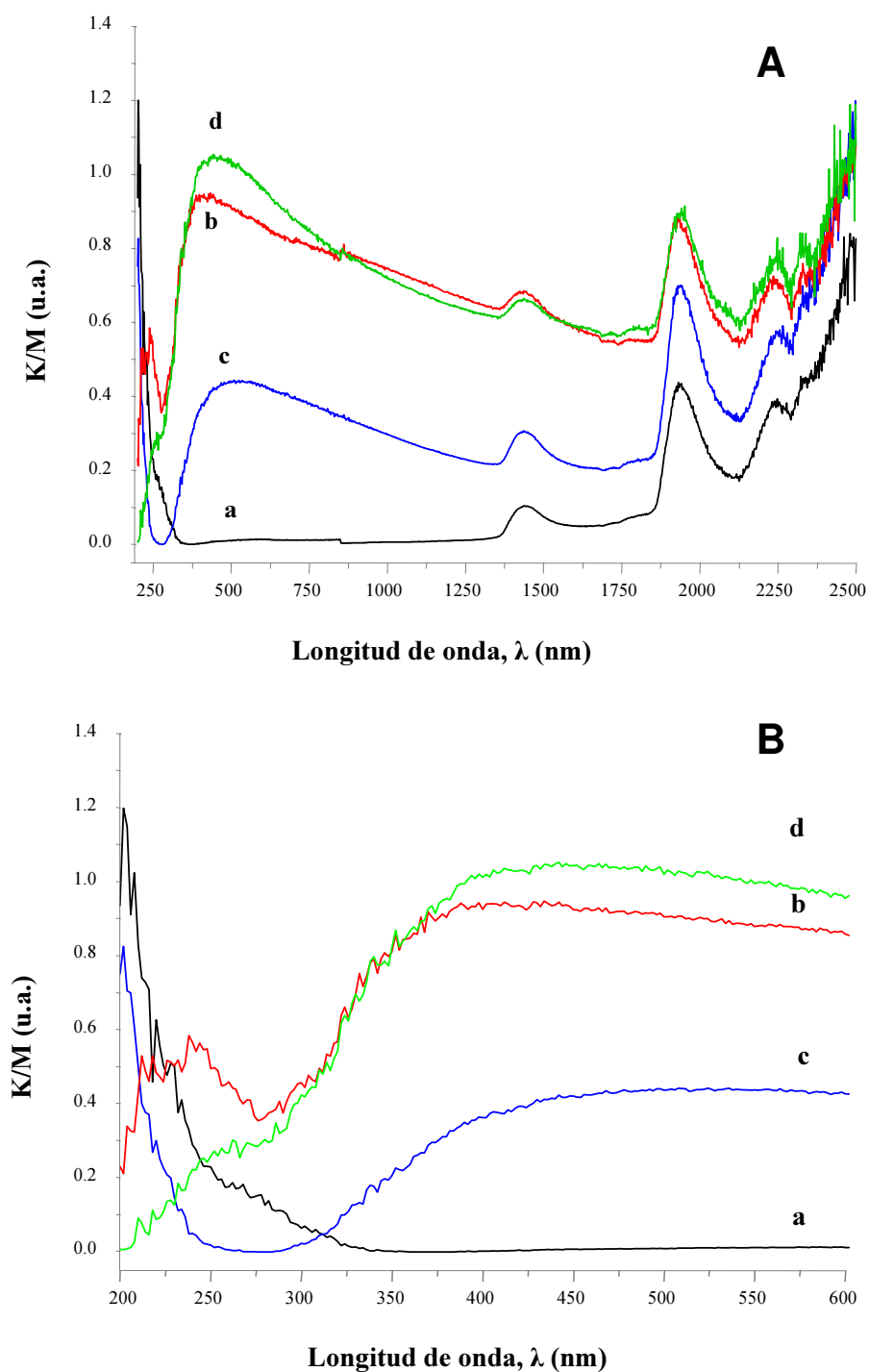


Figura 3.2: Espectros UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los sistemas modelo: (a) A_{150} , (b) $0.4PtA_{150}$, (c) $5BaA_{150}$ y (d) $0.4Pt5BaA_{150}$. (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm

mo puede localizarse a unos 500 nm y que se extiende en todo el visible, aunque con menor intensidad que en $0'4\text{PtA}_{150}$, junto con las señales asociadas a la alúmina soporte. En el perfil electrónico del sistema bimetalico ($0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$, d) se detecta que la señal registrada para el platino en el sistema monometálico en la región UV aparece como un “hombro” sobre la más intensa que domina el espectro; esta última se localiza a una energía intermedia entre la detectada para el $0'4\text{PtA}_{150}$ (400 nm) y la de 5BaA_{150} (500 nm). De igual forma que para el resto de sistemas anteriormente citados, son observables las bandas asociadas a los “sobretonos” de la alúmina en la región del infrarrojo cercano.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Algunos de los resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión para la serie modelo se muestran como Figuras 3.3 a 3.9. En la Figura 3.3 se registra la respuesta de la alúmina empleada como soporte donde se distingue una zona granular, difusa y transparente y una estructura algo más filamentosa y se registra un patrón de difracción característico de una alúmina con cierta cristalinidad (Fig. 3.4). Para el catalizador soportado que contiene Pt ($0'4\text{PtA}_{150}$, Figuras 3.5 y 3.6) destaca el conjunto de partículas dispersas de platino de tamaño inferior a 20 nm. El catalizador 5BaA_{150} se muestra en la Figura 3.7, donde se observa que toda la alúmina está cubierta por estructuras filamentosas que se asocian al bario carbonatado, pudiéndose apreciar incluso los planos cristalográficos que muestran un patrón de difracción de acuerdo con su cristalinidad (Figura 3.8). En las Figuras 3.9 y 3.10 se observa, con menor aumento, la respuesta del catalizador bimetalico $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$, donde resultan mayoritarias estructuras cristalinas asociadas al bario carbonatado cubriendo la totalidad de la alúmina y, por el contrario, es difícil observar pequeñas partículas asociadas al platino.



Figura 3.3: Microscopía Electrónica de Transmisión del soporte A₁₅₀

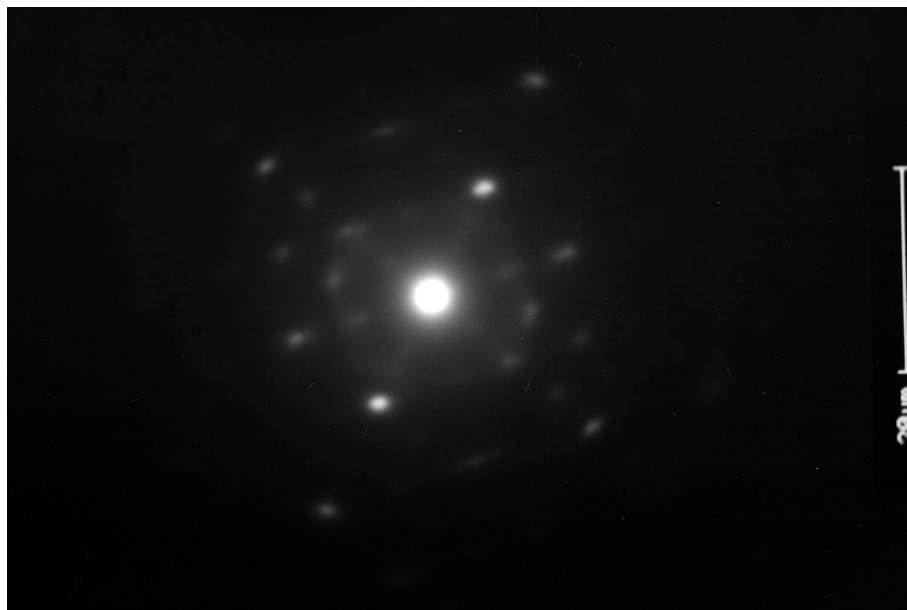


Figura 3.4: Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) de A₁₅₀

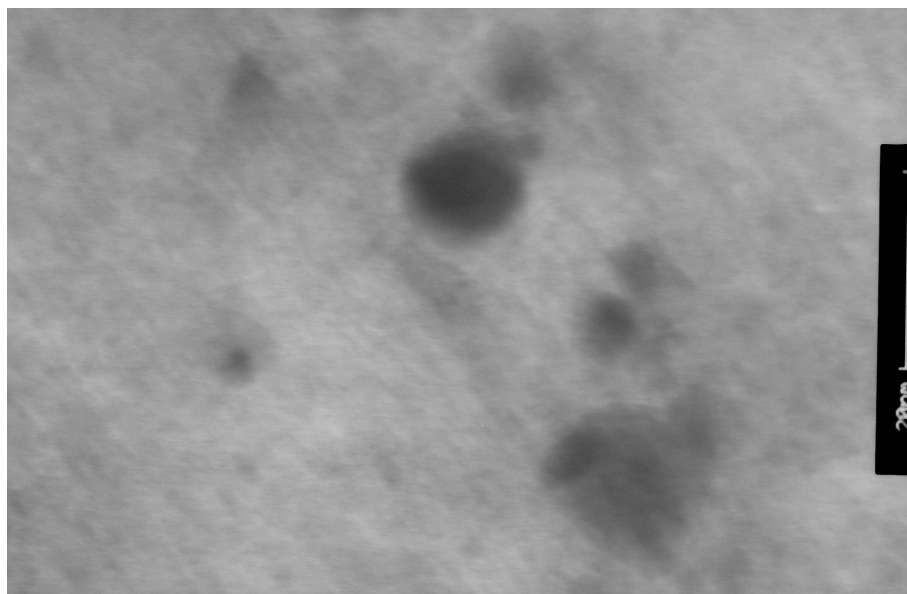


Figura 3.5: Microscopía Electrónica de Transmisión de 0'4PtA₁₅₀

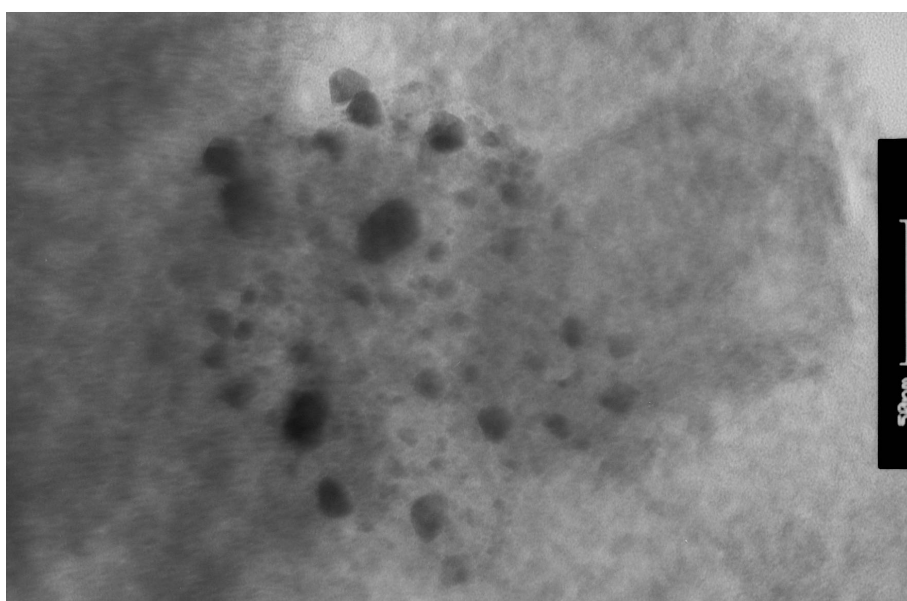


Figura 3.6: Microscopía Electrónica de Transmisión de 0'4PtA₁₅₀

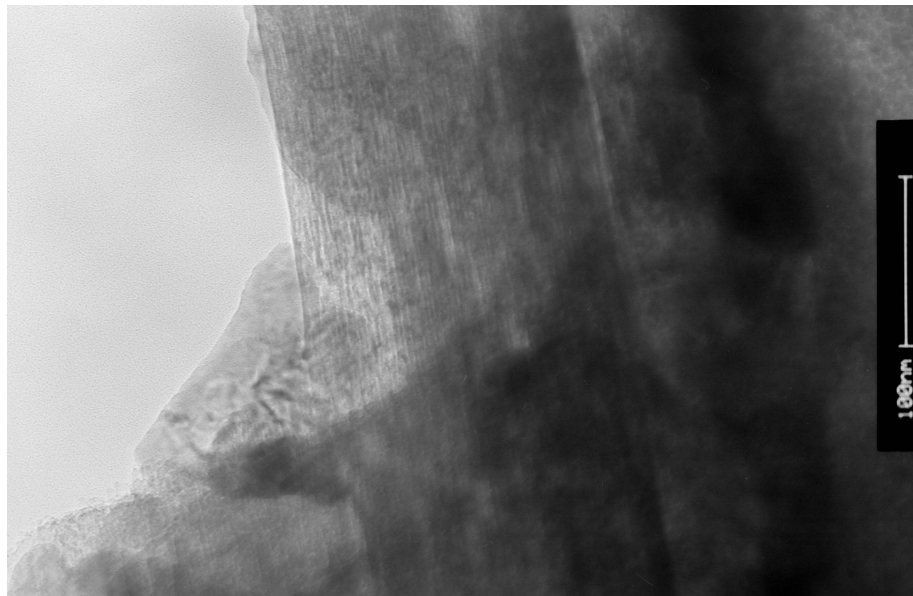


Figura 3.7: Microscopía Electrónica de Transmisión de 5BaA₁₅₀

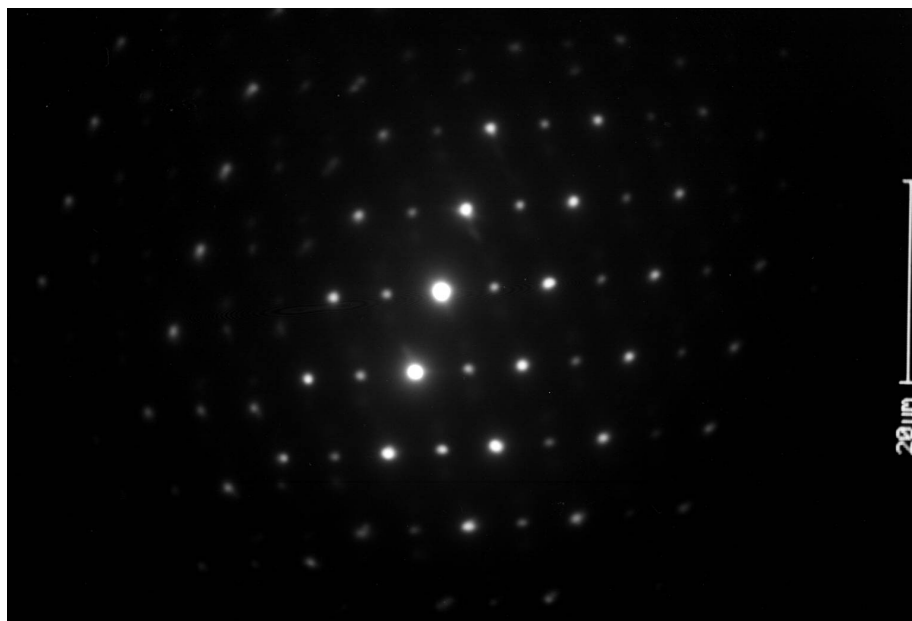


Figura 3.8: Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) de 5BaA₁₅₀



Figura 3.9: Microscopía Electrónica de Transmisión de $0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$



Figura 3.10: Microscopía Electrónica de Transmisión de $0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$

3.1.2. Caracterización químico-física

En este subapartado se recogen un conjunto de resultados correspondientes a la caracterización superficial mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y de Infrarrojo (FTIR).

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se han registrado los espectros XPS para esta serie de catalizadores obteniéndose los datos de la Energía de Ligadura (*Binding-Energy*, BE) expresada en electrones-voltios (eV), así como los porcentajes relativos de las especies superficiales tras realizar la deconvolución de las señales registradas: carbono (C_{1s}), oxígeno (O_{1s}), aluminio (Al_{2p}), bario ($Ba_{3d_{5/2}}$) y platino ($Pt_{4d_{5/2}}$). Los valores de referencia de las energías de ligadura (BE) han sido tomados de la base de datos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X NIST (Linstrom y Mallard, 2005) y de Moulder *et al.* (1992). Para platino se encuentra, en bibliografía, que la región más estudiada es la correspondiente a Pt_{4f} centrada alrededor de 71 eV, zona espectral en la que también se localiza la señal asociada a Al_{2p} (73'8 eV) que es mayoritaria en estos sistemas y con la que solapa, resultando compleja la separación de ambas contribuciones (Olsson y Fridell, 2002). Por tanto, se analiza la región $4d_{5/2}$ del platino como es frecuente encontrar en estudios donde hay que analizar en el mismo sistema Al y Pt. La concentración atómica superficial de los distintos componentes se resume en la Tabla 3.2. Señalar que, además de los elementos indicados, se encuentran impurezas asociadas a la síntesis de la alúmina, fundamentalmente Cl. Los valores de energía de ligadura y los porcentajes relativos son mostrados en la Tabla 3.3.

Para el soporte empleado, A_{150} , el espectro de la región $1s$ del oxígeno presenta una banda ancha y asimétrica que es el resultado de la contribución de dos componentes: una mayoritaria (90 %) a un valor de energía de 530'7 eV asociada al oxígeno del soporte y una segunda, con menor contribución (10 %) y a mayor energía (532'5 eV)

Catalizadores	Composición atómica superficial (%)				
	C	O	Al	Ba	Pt
A₁₅₀	7'1	59'5	33'4	0	0
0'4PtA₁₅₀	5'0	58'5	36'2	0	0'3
5BaA₁₅₀	9'7	58'5	29'9	1'9	0
0'4Pt5BaA₁₅₀	9'8	57'9	27'9	3'9	0'5

Tabla 3.2: Composición atómica superficial de los sistemas modelo, expresada en porcentajes relativos

relacionada con el oxígeno de los grupos OH superficiales. El valor que se registra para la energía de ligadura de la región $2p$ del aluminio es de 73'9 eV, valor de la señal del aluminio en forma de óxido. La señal C_{1s} presenta dos componentes: una mayoritaria, con un 80 % en peso centrada a 284'9 eV, característica del carbono adventicio y otra a 288'6 eV asociada a carbono con Cl (Moulder *et al.*, 1992).

Para el sistema monometálico con platino soportado (0'4PtA₁₅₀) la señal de O_{1s} es resultado de la contribución de tres señales: la de menor energía a 528'5 eV que debería asociarse a Pt-O, una mayoritaria (89 %) a una energía de 531'0 eV, característica de oxígeno del soporte y una tercera a una energía de 533'0 eV y con un porcentaje del 10 % asignada al oxígeno de los grupos hidroxilos superficiales. El valor de BE de Al_{2p} no sufre modificación con respecto al registrado para el soporte. El perfil registrado en la región $1s$ del carbono es asimétrico por lo que puede ser resultado de dos contribuciones, una de menor energía (284'9 eV), mayoritaria con un 75 % y asociada al carbono adventicio y la segunda a 288'5 eV que se relaciona con enlaces C-Cl. Por último, la señal del $Pt_{4d5/2}$ permite la deconvolución en tres señales, consecuencia del perfil ancho y asimétrico registrado (>10 eV), que se asocian a sus tres posibles estados de oxidación: a 314'6 eV de Pt^0 que es mayoritaria (75 %), a 317'1 eV de Pt^{+2} (23 %) y una tercera, a alta energía (318'2 eV) y con tan sólo un 2 % de contribución a la señal global, que correspondería con platino en alto estado de oxidación (Pt^{+4}).

Para el sistema monometálico soportado que contiene bario (5BaA₁₅₀), la señal O_{1s} es resultado de cuatro componentes: una que corresponde a la presencia de una especie

Catalizadores	Energía de ligadura (eV)				
	O _{1s}	Al _{2p}	Ba _{3d5/2}	C _{1s}	Pt _{4d5/2}
A₁₅₀	530'7 (90) 532'5 (10)	73'9		284'9 (80) 288'6 (20)	
0'4PtA₁₅₀	528'5 (<1) 531'0 (89) 533'0 (10)	73'9		284'9 (75) 288'5 (25)	314'6 (75) 317'1 (23) 318'2 (2)
5BaA₁₅₀	528'4 (<1) 530'8 (77) 531'9 (14) 533'1 (8)	73'6	779'4 (12) 780'4 (88)	284'7 (65) 287'2 (14) 289'4 (21)	
0'4Pt5BaA₁₅₀	528'2 (1) 530'7 (75) 531'7 (13) 532'5 (11)	73'7	778'9 (11) 780'4 (89)	284'8 (49) 287'7(11) 289'6 (40)	314'7 (84) 317'0 (7) 318'6 (9)

Tabla 3.3: Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los sistemas modelo, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie

superficial a baja energía, 528'4 eV, que contribuye con un peso relativo inferior al 1 % de la señal total y está relacionada con el oxígeno asociado a óxidos metálicos; la mayoritaria (77 %) a 530'8 eV que, como se indicó anteriormente, se asigna al soporte; la tercera componente, en orden creciente de energía de ligadura (531'9 eV), con un porcentaje de 14 % del total se atribuye al oxígeno que forma parte de carbonatos de bario y, por último, una cuarta componente con un peso relativo del 8 % a 533'1 eV que se atribuye al oxígeno de la población superficial de hidroxilos. El valor de la energía asociada al aluminio en forma óxido sufre cierta desviación y se localiza a 73'6 eV. La región del C_{1s} es contribución de tres señales: a 284'7 eV (65 %) la asociada al carbono adventicio, la segunda en orden creciente de energía (287'2 eV) representa el 14 % de la señal total y es asociada a grupos carbonilos procedentes de restos de la descomposición del acetato usado como sal precursora de bario (Moulder *et al.*, 1992) y a 289'4 eV (21 %) la asignada a la presencia de carbonatos de bario. El bario, región 3d_{5/2}, se encuentra mayoritariamente carbonatado (780'4 eV, 88 %) y un porcentaje próximo al 12 % en forma óxido (779'4 eV).

Para el sistema bimetálico modelo (0'4Pt5BaA₁₅₀) y en la región O_{1s} se registran cuatro contribuciones: una de menor peso relativo, inferior al 1 %, con un valor de energía de 528'2 eV que se asocia al oxígeno enlazado a metales (M-O), la mayoritaria (75 %) a 530'7 eV correspondiente al oxígeno que forma parte del soporte, una tercera a 531'7 eV que se asigna al oxígeno de los grupos carbonato de bario y representa el 13 % y la cuarta, con un porcentaje del 11 % y centrada a 532'5 eV, propia de hidroxilos superficiales. El Al_{2p}, asociado a la alúmina, se localiza a una energía de 73'7 eV. Para el C_{1s} se presentan tres señales: la correspondiente a carbono adventicio (284'8 eV, 49 %), la de C de grupos carbonilos (C-O) procedente de restos orgánicos de la descomposición del precursor de bario a una energía de 287'7 eV y con un porcentaje del 11 % y la de mayor energía de ligadura, 289'6 eV, asociada al C del carbonato de bario que representa un 40 % del total de la señal. El bario se encuentra mayoritariamente en forma carbonato, señal centrada a 780'4 eV con un 89 % en peso y un 11 % en forma de óxido a una energía de 778'9 eV. El espectro del Pt_{4d5/2} puede ser resultado de tres contribuciones: a menor energía de ligadura, 314'7 eV y con mayor peso relativo (84 %) la señal asociada a la presencia de platino metálico; a 317 eV con un 7 % de contribución, la de Pt⁺² y el resto (9 %) a una energía de 318'6 eV se asigna a Pt⁺⁴ en forma óxido (PtO₂).

Del conjunto de resultados del análisis XPS de los materiales se puede establecer, como primera aproximación, que la alúmina A₁₅₀ presenta cierto contenido en cloro consecuencia de la preparativa de este material. La incorporación de bario al sistema da lugar a la presencia de éste en forma carbonato principalmente ($\approx 90\%$). También hay que señalar que en los catalizadores que contienen bario en su formulación, la región del carbono presenta una señal adicional característica de C unido a oxígeno (C=O), grupos procedentes probablemente de la descomposición del acetato empleado como sal precursora del bario, lo que coincide con el mayor porcentaje de C detectado en la composición atómica superficial (Tabla 3.2), en los sistemas que contienen bario en su formulación y es asociado al empleo de acetato como precursor. El

platino se encuentra en diferentes estados de oxidación cuyas concentraciones relativas varían en función del entorno químico, observándose que en el sistema bimetálico la señal asociada a platino metálico aumenta respecto al sistema monometálico que no contiene bario, $0'4PtA_{150}$ consecuencia de la interacción Ba-O-Pt.

Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR)

Se han registrado los espectros de IR correspondientes a la activación térmica (500 °C a vacío durante 1h) de los catalizadores de esta serie, representándose para el soporte la evolución desde temperatura ambiente (t.a.) a 500 °C, mientras que para los sistemas mono y bimetálicos se ha seleccionado sólo la respuesta a la máxima temperatura de tratamiento (500 °C, vacío, 1h). Los registros se presentan como transmitancia (en unidades arbitrarias, u.a.) frente al número de onda (cm^{-1}) entre 500 y 4000 cm^{-1} , manteniendo una escala común y proporcional.

En la Figura 3.11, se muestra el efecto del tratamiento térmico y evacuación en el soporte (A_{150}). La alúmina presenta el límite de señal (*cutoff*) a 1000 cm^{-1} , además de una banda ancha centrada a alto número de onda (sobre 3700 cm^{-1}) que se extiende hasta los 3500 cm^{-1} y se asocia a la presencia de grupos OH superficiales que en la región de bajo número de onda se registran señales asociadas y localizadas a 1590 y 1470 cm^{-1} . Incluso a alta temperatura y durante una hora no se consigue una total deshidroxilación del catalizador.

En la Figura 3.12 se incluyen los espectros correspondientes a los cuatro catalizadores soportados activados que, como denominador común, se caracterizan por el *cutoff* a 1000 cm^{-1} , además de la presencia de una banda ancha a 3700 cm^{-1} , que se extiende hasta los 3500 cm^{-1} y se asocia a grupos hidroxilos, más nítida en el soporte, ya que en los demás sistemas la superficie se encuentra cubierta parcialmente por los metales incorporados. Para el catalizador monometálico de platino ($0'4PtA_{150}$, b) se observa la disminución de intensidad de la banda localizada entre 1470 y 1600 cm^{-1} y sorprende la presencia de un modo próximo a los 2040 cm^{-1} que puede asociarse a

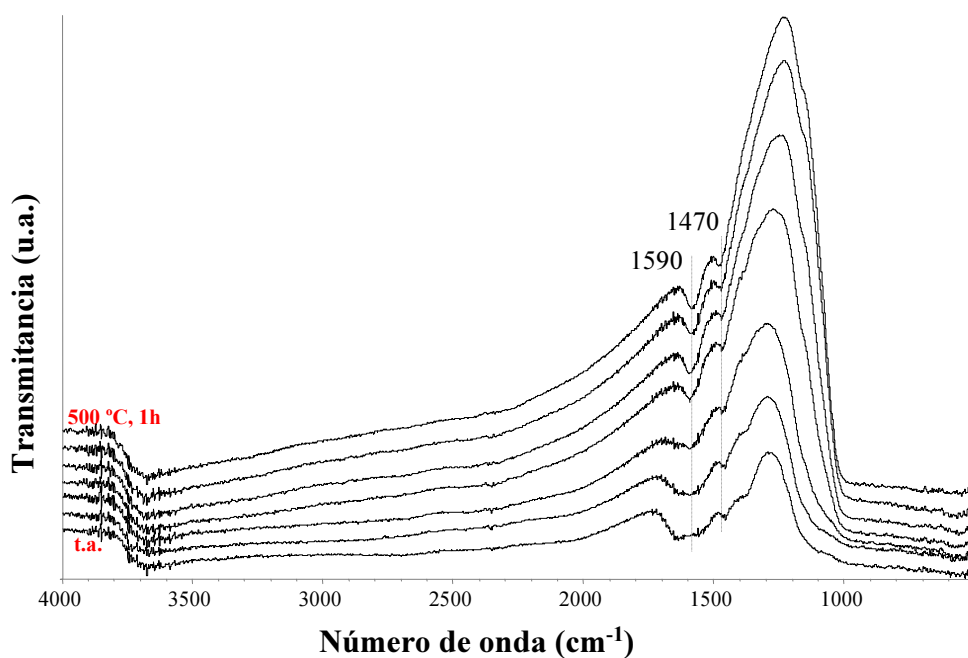


Figura 3.11: Espectros IR del soporte A₁₅₀, correspondientes a la activación térmica en vacío desde temperatura ambiente (t.a.) a 500 °C durante 10 minutos y sólo a 500 °C 1 hora (t.a., 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 500 °C 1h)

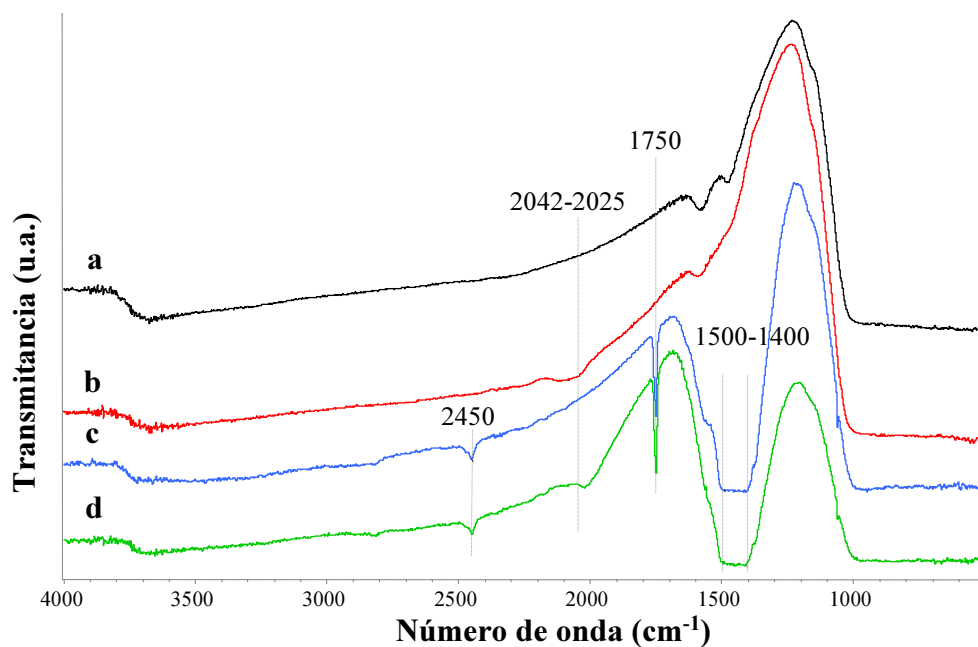


Figura 3.12: Espectros IR de los sistemas modelo evacuados a 500 °C durante 1 hora: (a) A₁₅₀, (b) 0'4PtA₁₅₀, (c) 5BaA₁₅₀ y (d) 0'4Pt5BaA₁₅₀

platino unido a un grupo CO formando una estructura tipo carbonilo linear Pt-C-O (Davydov, 1983) y se podría justificar debido a alto contenido en carbono presente tanto en el soporte como en este catalizador (5-7%, Tabla 3.2). Señal que también se registra en el catalizador bimetalico ($0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$) aunque desplazada a menor número de onda (2025 cm^{-1}). El desplazamiento de la señal podría estar asociado a una posible interacción del platino y el bario, además esta banda es más intensa en el sistema bimetalico consecuencia de la mayor cantidad de C presente, procedente de la descomposición de acetatos y carbonatos superficiales asociados a bario. Por último, la presencia de bario, tanto en el sistema monometalico como el bimetalico, provoca una ligera disminución de la transmitancia y la aparición de una banda ancha y neta entre 1400 y 1500 cm^{-1} , con un hombro a 1550 cm^{-1} , que puede atribuirse a carbonatos de bario en distinta configuración. Además, destacar la presencia de bandas a 2450 y 1750 cm^{-1} , asociadas a un carbonato de bario de origen organico estable (Busca y Lorenzelli, 1982) debido, probablemente, al uso de acetato como sal precursora.

3.2. Modificación del contenido incorporado de metal noble y sustitución

Para analizar la influencia de la carga de platino y de su sustitución se considera la variación del contenido de platino entre 0 y 0.4 at/nm^2 y la sustitución parcial o total por un segundo metal, concretamente plata. Son seis catalizadores nuevos identificados como 0.2PtA_{150} , $0.2\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$ y los sistemas 0.4Pt-AgA_{150} , 0.8AgA_{150} , $0.4\text{Pt-Ag}5\text{BaA}_{150}$ y $0.8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$.

3.2.1. Características morfológicas y estructurales

Desarrollo superficial

Los valores de desarrollo superficial (A_{BET}) obtenidos para esta serie de catalizadores se describen a continuación. El catalizador con menor carga de platino (0'2PtA₁₅₀) muestra un valor de área próximo a 150 m²/g, cercano al de mayor contenido en platino (0'4PtA₁₅₀ $A_{BET} = 152$ m²/g). La sustitución completa de platino por plata (0'8AgA₁₅₀) da lugar a un valor de A_{BET} de 164 m²/g y la sustitución parcial, 0'4Pt-AgA₁₅₀, da un valor resultante de 151 m²/g.

La adición a la formulación catalítica de bario, con una carga equivalente de 5 átomos por nanómetro cuadrado de soporte, provoca que se registren modificaciones severas de los valores de área superficial por oclusión parcial de los poros. Así, para el sistema bimetálico con baja carga de platino, 0'2Pt5BaA₁₅₀, el A_{BET} cae hasta los 108 m²/g; en los casos de sustitución o incorporación parcial de plata con bario se registra un valor de 104 m²/g. Aparentemente y dado que las cargas metálicas son próximas a la máxima capacidad de dispersión de la alúmina empleada como soporte en estas series, los datos convergen a un valor similar de área BET.

Difracción de Rayos X (DRX)

Los espectros de Difracción de Rayos X de esta serie se presentan en las Figuras 3.13 y 3.14. En la Figura 3.13 se muestran aquellos correspondientes a los sistemas con distinta carga de platino, observándose que el patrón de difracción del monometálico 0'2PtA₁₅₀ es idéntico al del soporte y al sistema de mayor carga de platino (0'4PtA₁₅₀, Fig. 3.1) y que sólo cuando se incorpora bario a la formulación destacan un conjunto de líneas de difracción asociadas a la presencia de BaCO₃ en forma ortorrómbica (JCPDS 05-0378).

En la Figura 3.14 aparecen los patrones registrados para los catalizadores con sustitución de Pt por Ag, observándose que la incorporación de plata provoca la

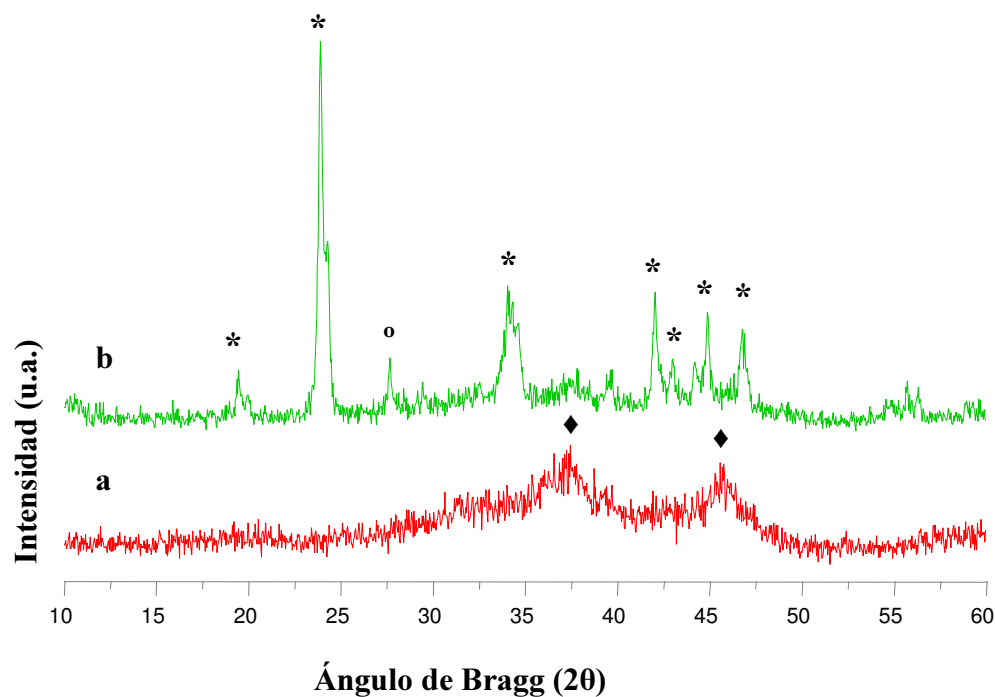


Figura 3.13: Difractogramas de los catalizadores con menor carga de platino: (a) 0.2PtA_{150} , (b) 0.2Pt5BaA_{150} . * BaCO_3 ortorrómbico, $\circ\text{BaCO}_3$ monoclinico, $\blacklozenge\ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

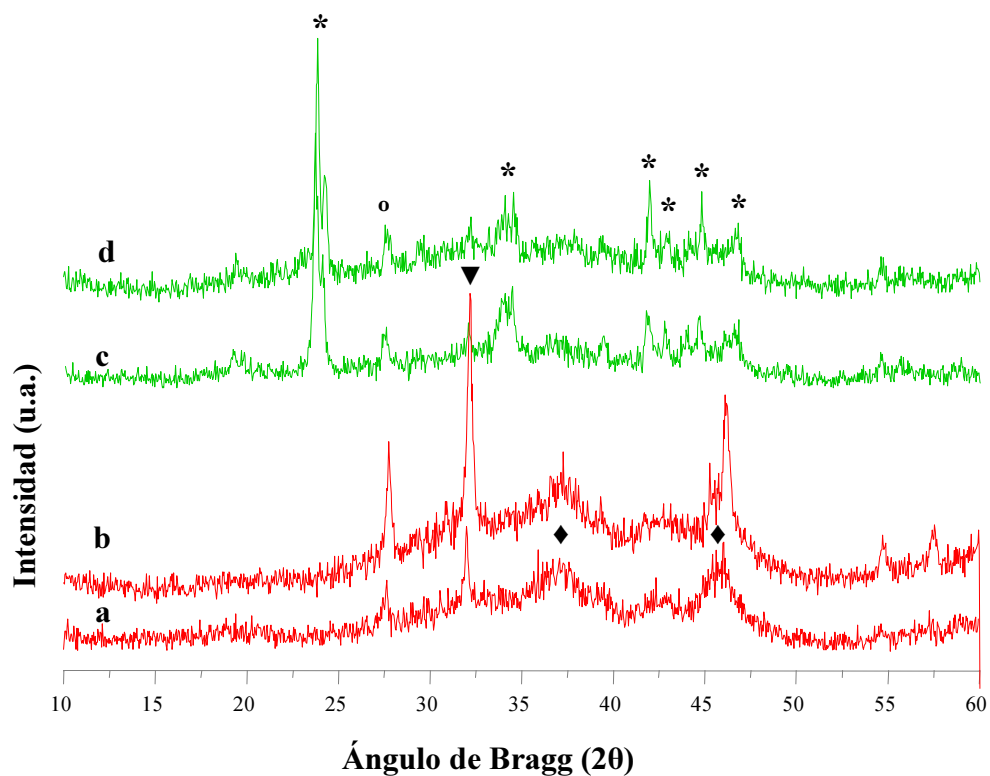


Figura 3.14: Difractogramas de los catalizadores con sustitución de platino por plata: (a) 0.4Pt-AgA_{150} , (b) 0.8AgA_{150} , (c) $0.4\text{Pt-Ag5BaA}_{150}$ y (d) 0.8Ag5BaA_{150} . * BaCO_3 ortorrómbico, $\circ\text{BaCO}_3$ monoclinico, $\blacklozenge\ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\blacktriangledown\ \text{Ag}_2\text{O}$

aparición de unas líneas de difracción, la más intensa localizada a $32^{\circ}3'$ (2θ) que podría estar asociada a la presencia de plata en forma de óxido (JCPDS 74-1743) y que resultan más intensas en el caso de sustitución total ($0^{\circ}8\text{AgA}_{150}$) ya que la población atómica superficial de Ag es mayor. Para los catalizadores que contienen bario, las señales anteriores son menos evidentes ya que podrían estar apantalladas por las señales de difracción que dominan el perfil del espectro, asociadas a la severa carbonatación del material (BaCO_3 , JCPDS 05-0378).

Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)

En las Figuras 3.15 y 3.16 se recogen los espectros electrónicos obtenidos para los sistemas con menor carga de platino y aquellos en los que se ha sustituido el platino por plata, incluyéndose como referencias los identificados como $0^{\circ}4\text{PtA}_{150}$ y $0^{\circ}4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$. En el perfil electrónico registrado para el catalizador con menor contenido en platino, $0^{\circ}2\text{PtA}_{150}$, destacan dos señales relativamente intensas localizadas entre los 200 y 240 nm; una segunda mucho más ancha y que se extiende hasta la región visible cuyo máximo se localiza a 400 nm. La incorporación de bario provoca un apantallamiento de la señal en la región UV y un desplazamiento de la señal más ancha hasta 475 nm, extendiéndose a toda la región visible. Se detecta igualmente que las intensidades relativas de las señales de absorbancia normalizadas cambian y se modifican cuando varía el contenido de platino en el catalizador. El resto de señales coinciden con las registradas en esa región espectral para el soporte (A_{150} , ver Fig. 3.2).

En el perfil electrónico para el sistema $0^{\circ}8\text{AgA}_{150}$ destaca una única señal en la región ultravioleta a 260 nm y se puede observar una señal muy ancha y débil que se extiende en toda la región visible, cuyo máximo se puede localizar a 570 nm. Para el sistema que incorpora tanto platino como plata (Pt:Ag, 1:2) sobre alúmina ($0^{\circ}4\text{Pt-AgA}_{150}$) parecen superponerse los espectros electrónicos de ambos componen-

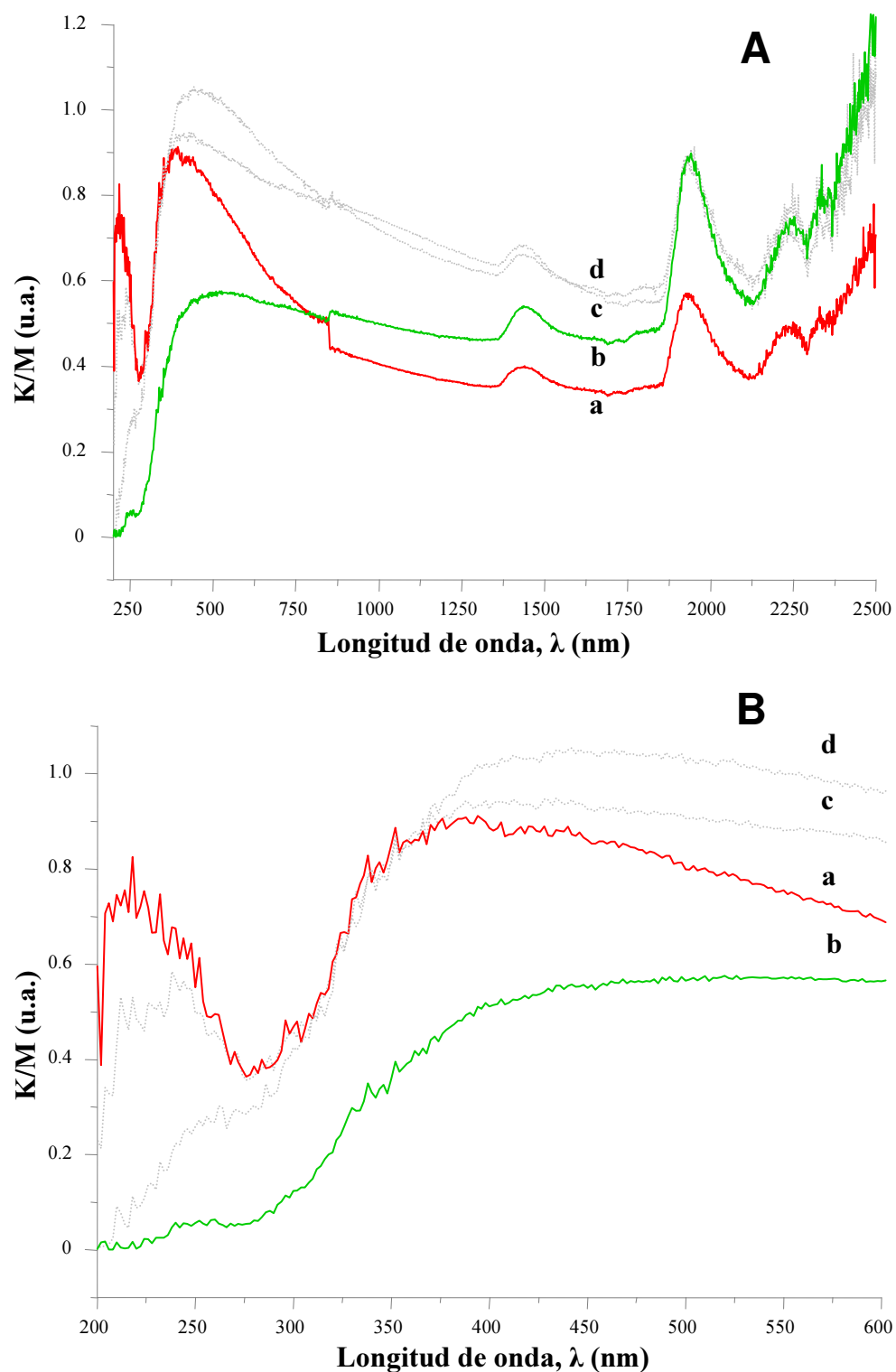


Figura 3.15: Espectros UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los catalizadores con menor carga de platino: (a) 0'2PtA₁₅₀, (b) 0'2Pt5BaA₁₅₀, (c) 0'4PtA₁₅₀ y (d) 0'4Pt5BaA₁₅₀. (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm

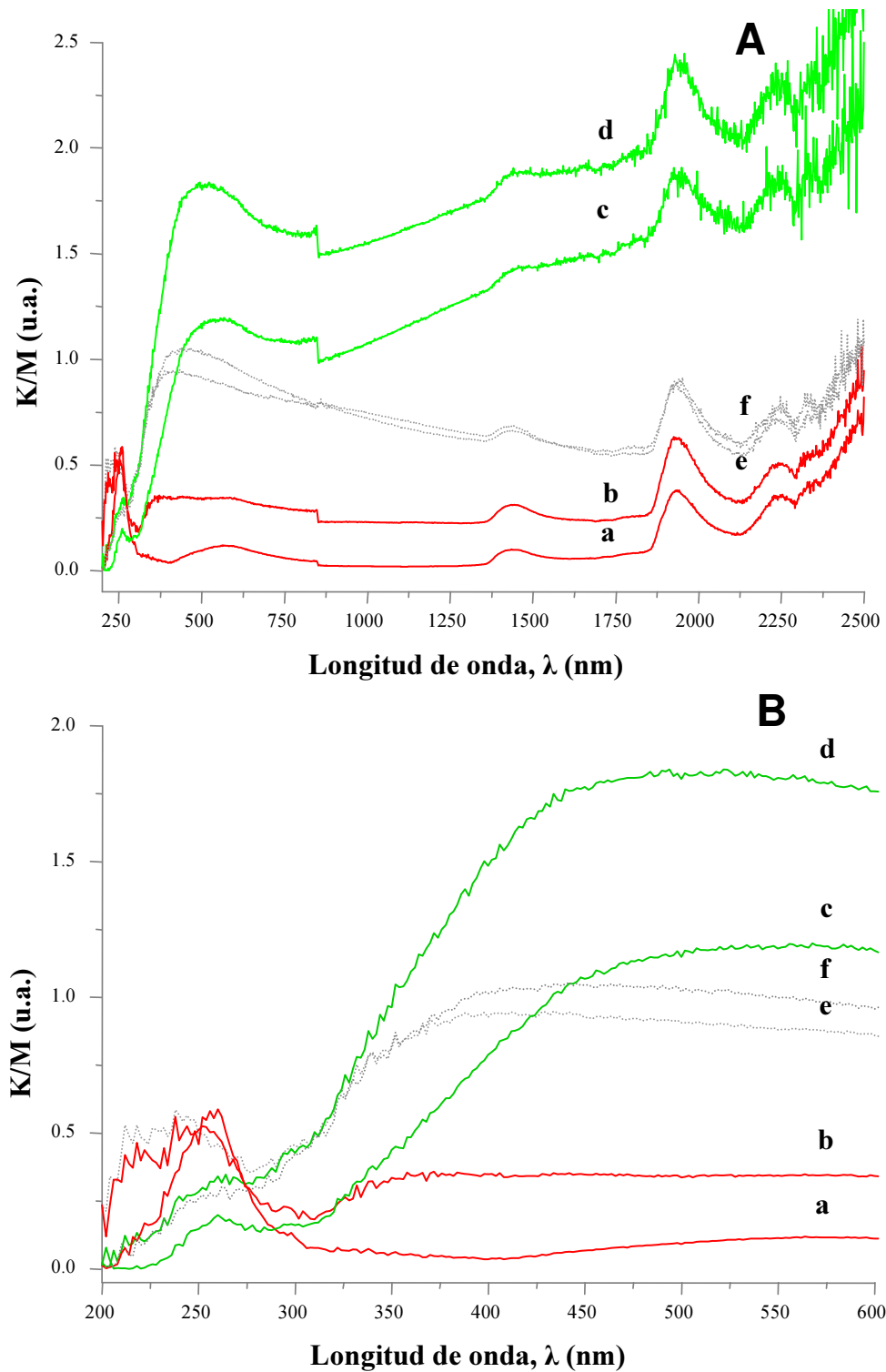


Figura 3.16: Espectros UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los catalizadores con sustitución de platino por plata: (a) 0.8AgA_{150} , (b) 0.4Pt-AgA_{150} , (c) $0.8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$, (d) $0.4\text{Pt-Ag}5\text{BaA}_{150}$, (e) 0.4PtA_{150} y (f) $0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$. (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm

tes. La presencia del bario en los sistemas catalíticos provoca un apantallamiento de las señales en la región ultravioleta, entre 200 y 300 nm, aunque la señal localizada entre 400-600 nm aumenta en intensidad.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se presentan los resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión de los sistemas donde el platino ha sido sustituido parcial o totalmente por plata y para facilitar la visualización de estos metales, sólo se presentan las fotografías realizadas sobre los catalizadores monometálicos. En la Figura 3.17 se observa la menor dispersión de la plata en el catalizador 0.4Pt-AgA_{150} , formando partículas de mayor tamaño que las de platino (aproximadamente 100 nm) y que presentan cierto patrón de difracción; por el contrario el platino sigue encontrándose como partículas de pequeño tamaño (5-10 nm), Figura 3.19. En la Figura 3.18 se observa las partículas de plata son incluso de mayor tamaño cuando es el único metal incorporado sobre la alúmina (0.8AgA_{150}).

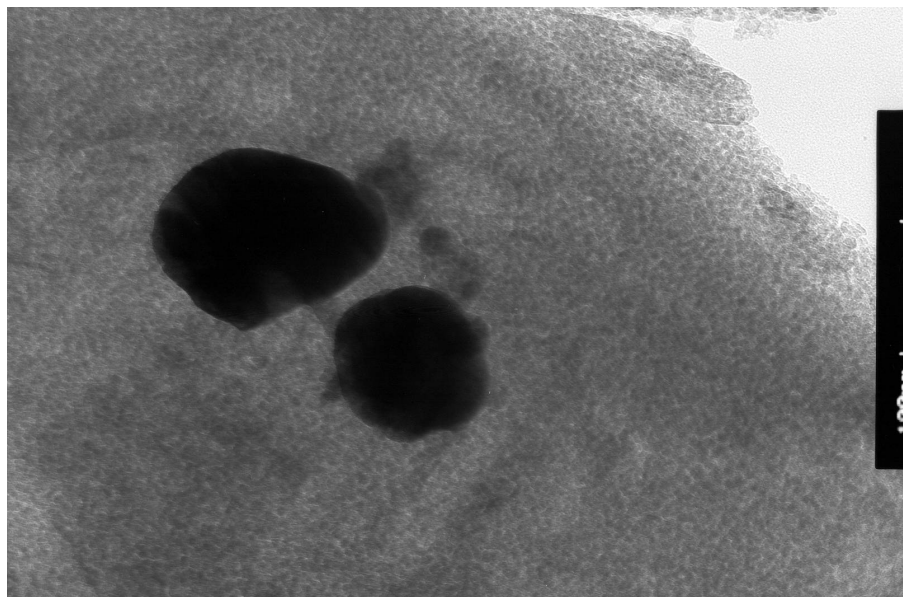


Figura 3.17: Microscopía Electrónica de Transmisión de la plata en el catalizador 0.4Pt-AgA_{150}

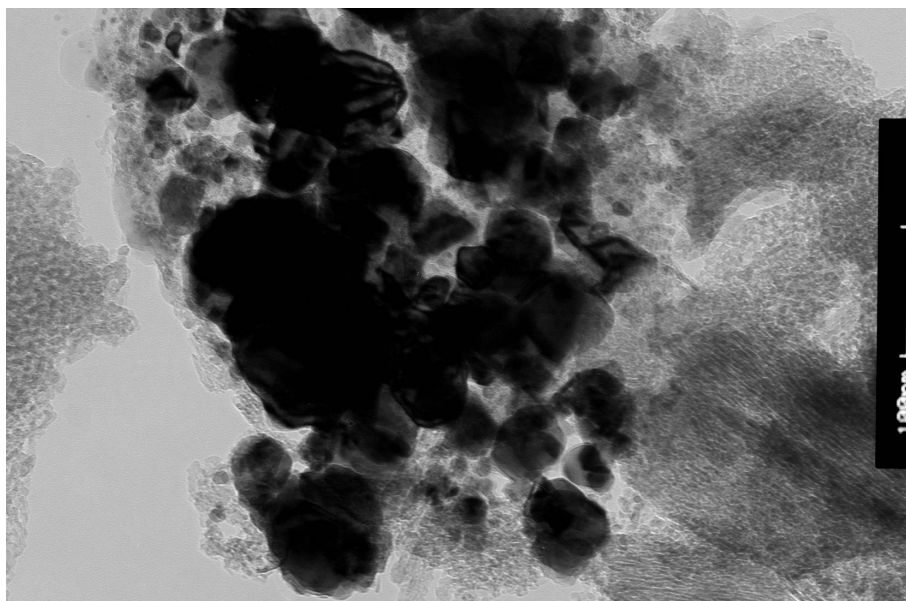


Figura 3.18: Microscopía Electrónica de Transmisión de la plata en el catalizador 0.8AgA_{150}

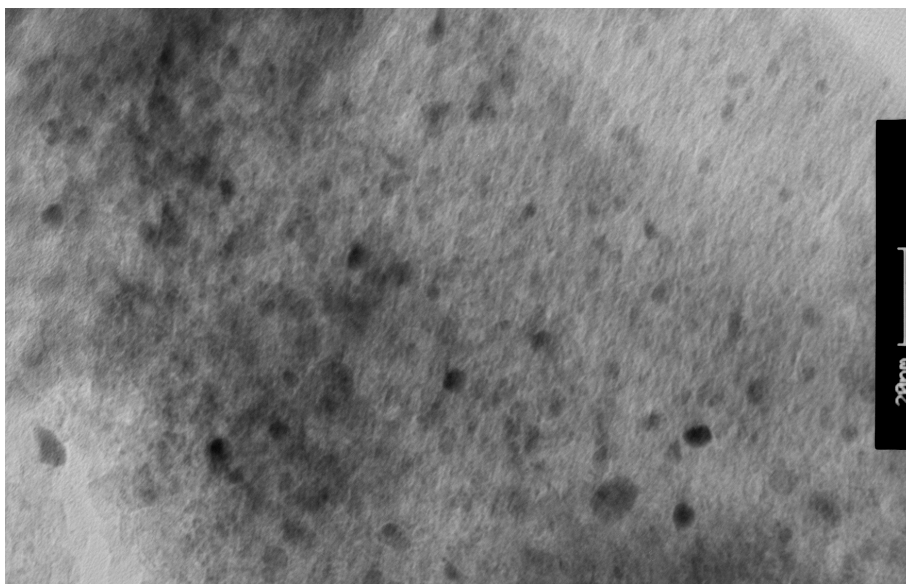


Figura 3.19: Microscopía Electrónica de Transmisión del platino en el catalizador 0.4Pt-AgA_{150}

3.2.2. Caracterización químico-física

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los resultados del análisis XPS se recogen en las Tablas 3.4 (composición atómica) y 3.5 (energía de ligadura) para los catalizadores con distinta carga de platino y en las Tablas 3.6 (composición atómica) y 3.7 (energía de ligadura) para los catalizadores con sustitución de este metal por plata.

Catalizadores	Composición atómica superficial (%)				
	C	O	Al	Ba	Pt
0'2PtA ₁₅₀	5'9	58'1	35'7	0	0'3
0'2Pt5BaA ₁₅₀	7'7	60'2	28'1	3'5	0'5

Tabla 3.4: Composición atómica superficial de los catalizadores con menor contenido platino, expresada en porcentajes relativos

En el sistema monometálico 0'2PtA₁₅₀, el espectro correspondiente a la región *1s* del oxígeno presenta una señal que es contribución de tres componentes: una minoritaria que representa una cantidad inferior al 1 %, a una energía de ligadura de 528'5 eV que se asocia a óxidos metálicos superficiales; la siguiente en orden creciente de energía, 531'0 eV, es relacionada con el oxígeno que forma parte del soporte y supone un 89 % de la señal total y a 533'0 eV, la señal correspondiente a los grupos hidroxilos superficiales propios del soporte que llega a representar el 10 % del total. La señal correspondiente a Al_{2p} se localiza a una energía de 74'1 eV asociada al aluminio en forma de óxido, Al₂O₃. Dado que el espectro de la región *1s* del carbono presenta cierta asimetría que puede ser suma dos contribuciones: una centrada a 284'9 eV con un peso relativo del 78 % de la señal global, asignada a carbono adventicio y otra con un valor de energía de 288'3 eV asociada a carbono con impurezas de Cl presentes en el soporte, con un porcentaje del 22 %. Para la señal correspondiente al Pt_{4d5/2} se establece una contribución de tres señales: la mayoritaria a menor energía (314'8 eV) que es propia del platino en estado metálico y representa el 54 %, porcentaje

Catalizadores	Energía de ligadura (eV)				
	O _{1s}	Al _{2p}	Ba _{3d5/2}	C _{1s}	Pt _{4d5/2}
0'2PtA ₁₅₀	528'5 (<1)	74'1		284'9 (78)	314'8 (54)
	531'0 (89)			288'3 (22)	317'1 (37)
	533'0 (10)				318'9 (9)
0'2Pt5BaA ₁₅₀	528'4 (2)	73'8	779'7 (29)	284'8 (50)	314'3 (70)
	530'7 (72)		780'5 (71)	288'0 (8)	317'0 (27)
	531'8 (18)			289'6 (42)	318'4 (3)
	532'9 (8)				

Tabla 3.5: Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los catalizadores con menor contenido en platino, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie

notablemente inferior al detectado para el sistema 0'4PtA₁₅₀. Se registra una segunda contribución a 317'1 eV que supone un 37% del platino en forma PtO (Pt⁺²) y un 9% de platino en su forma más oxidada (Pt⁺⁴), con un valor de energía de ligadura de 318'9 eV.

Tras la incorporación de bario con una carga de 5 at/nm², 0'2Pt5BaA₁₅₀, en la región 1s del oxígeno se detectan cuatro bandas: una centrada en 528'4 eV con un porcentaje del 2%, que se asocia a oxígeno que forma parte de un enlace con un metal (M-O); una segunda banda a 530'7 eV propia del oxígeno presente en el soporte, siendo la de mayor peso relativo con un 72%; la tercera banda a una energía de ligadura característica del oxígeno presente en carbonato de bario (531'8 eV) que supone un 18% de la señal global y, una última señal, a 532'9 eV asociada a los grupos hidroxilos con un porcentaje inferior al estimado para el sistema que no contiene bario, próximo al 8%. Nuevamente se aprecia cierta desviación de la señal de Al_{2p} (73'8 eV). En cuanto al registro de C_{1s} se consideran tres contribuciones: a 284'8 eV con un peso relativo del 50% se registra la banda asociada al carbono adventicio; la siguiente a 288'0 eV, es minoritaria representando sólo un 8% del total y se asocia a grupos C=O procedentes de la descomposición del acetato utilizado como precursor de bario y con un 42% del total de la señal y centrada a 289'6 eV se encuentra la asociada

al carbono presente en forma de carbonato de bario. La región $3d_{5/2}$ del Ba presenta un perfil asimétrico formado por dos componentes: una minoritaria con un 29 % y localizada a 779'7 eV, asignada al bario en forma de óxido y la mayoritaria (71 %) a 780'5 eV propia del bario en forma de carbonato. En la zona espectral $4d_{5/2}$ del platino se registra una señal muy ancha y netamente asimétrica que cabe interpretar nuevamente como contribución de tres señales: a 314'3 eV se encuentra la de platino en estado metálico con un porcentaje que llega a representar el 70 %, que ha aumentado probablemente promovido por el efecto de la presencia de bario; la segunda a 317'0 eV que se asocia al platino en forma de óxido (PtO) y, en tercer lugar, se localiza una señal a 318'4 eV muy inferior en peso relativo ($\approx 3\%$) y correspondiente a platino en su estado más alto de oxidación.

En la Tabla 3.7 se recogen los resultados del análisis XPS realizado a los sistemas catalíticos en los que se sustituye parcial o totalmente el metal noble. Para el sistema 0'4Pt-AgA₁₅₀, el espectro correspondiente al O_{1s} presenta una señal que se divide en tres: la de menor energía de ligadura (528'6 eV) del enlace oxígeno-metal (M-O) que representa un porcentaje inferior al 1 %; la mayoritaria que representa el 87 % de la señal global de oxígeno y cuya energía de ligadura (530'9 eV) está asociada al oxígeno que forma parte del soporte y una señal (12 %) a mayor energía de ligadura, 532'8 eV, que se asocia al oxígeno de los grupos hidroxilos superficiales. El espectro de la región $2p$ del aluminio presenta una única señal centrada a 73'9 eV, característica del óxido. La señal del C_{1s} es resultado de la contribución de dos componentes: la relativa al carbono adventicio a 284'9 eV con un porcentaje de 64 % y la minoritaria (36 %) a 288'8 eV asociada a C con Cl procedente de las impurezas de la alúmina. La región $3d$ de la Ag presenta un doblete ($3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$) caracterizado por una separación de 6 eV y una relación de área 2:3. Se encuentra que está compuesta por dos contribuciones una a 367'5 eV con su doblete a 373'5 eV, asociada a plata en forma óxido (Ag₂O) con un peso relativo del 85 % y otra localizada a 368'0 eV con su doblete a 374'0 eV de Ag en estado metálico, con un porcentaje del 15 % respecto

Catalizadores	Composición atómica superficial (%)					
	C	O	Al	Ba	Pt	Ag
0'4Pt-AgA ₁₅₀	3'1	59'9	36'8	0	0'1	0'1
0'8AgA ₁₅₀	7'6	58'4	33'9	0	0	0'1
0'4Pt-Ag5BaA ₁₅₀	8'9	58'0	29'7	3'2	0'1	0'1
0'8Ag5BaA ₁₅₀	6'3	60'9	29'5	3'2	0	0'1

Tabla 3.6: Composición atómica superficial de los catalizadores con sustitución de platino, expresada en porcentajes relativos

a la señal global (Sales *et al.*, 1998). Por último, la señal $Pt_{4d5/2}$ es resultado de la suma de tres contribuciones: una de menor valor de energía de ligadura (314'6 eV) que es mayoritaria (52%), característica de Pt en estado metálico; la segunda con un porcentaje del 30% centrada en 316'9 eV, es asignada a PtO y a 318'7 eV con un 18%, la asociada a Pt en su estado más alto de oxidación; los porcentajes son similares a los del sistema con menor carga de platino (0'2PtA₁₅₀).

El sistema monometálico con sustitución total de la carga de platino por plata, 0'8AgA₁₅₀, presenta una señal correspondiente al O_{1s} dividida como contribución de tres componentes: una minoritaria a 528'7 eV, en cantidades traza próxima al 1% y que se asigna al oxígeno que forma parte del óxido de plata; una segunda componente mayoritaria (85%) y centrada a 531'1 eV, correspondiente al oxígeno presente en la alúmina del soporte; la tercera de las componentes, en orden creciente de energía, a 532'9 eV, representa un 14% del total y pertenece al oxígeno de los grupos hidroxilos superficiales. Tampoco la señal del Al_{2p} sufre modificación neta y está centrada a 74'1 eV, energía característica de la alúmina. En la región $1s$ del carbono, además de la señal asociada al C adventicio a 284'8 eV con un porcentaje del 82%, se aprecia otra superpuesta a 288'6 eV asignable a C-Cl de impurezas de la alúmina. Por último, la plata en la región $3d$, formada por un doblete a 6 eV de separación, presenta una señal centrada en 367'6 eV con su correspondiente doblete a 373'6 eV, con un 89% de contribución que se asocia a Ag_2O ; el resto (11%) localizado a 368'0 eV y su doblete a 374'0 eV se asocia a Ag^0 .

Catalizadores	Energía de ligadura (eV)					
	O _{1s}	Al _{2p}	Ba _{3d5/2}	C _{1s}	Pt _{4d5/2}	Ag _{3d}
0'4Pt-AgA₁₅₀	528'6 (<1) 530'9 (87) 532'8 (12)	73'9		284'9 (64) 288'8 (36)	314'6 (52) 316'9 (30) 318'7 (18)	367'5 (85) 373'5 368'0 (15) 374'0
0'8AgA₁₅₀	528'7 (1) 531'1 (85) 532'9 (14)	74'1		284'8 (82) 288'6 (18)		367'6 (89) 373'6 368'0 (11) 374'0
0'4Pt-Ag5BaA₁₅₀	529'5 (<1) 530'6 (79) 531'2 (19) 533'5 (2)	73'4	778'9 (10) 780'2 (90)	284'7 (46) 287'0 (12) 289'4 (42)	314'1 (71) 317'1 (23) 319'1 (6)	367'2 (90) 373'2 368'0 (10) 374'0
0'8Ag5BaA₁₅₀	528'2 (1) 530'9 (82) 531'7 (9) 532'9 (8)	73'7	778'8 (10) 780'4 (90)	284'9 (49) 287'7 (7) 289'6 (44)		367'7 (91) 373'7 368'8 (9) 374'8

Tabla 3.7: Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los catalizadores con sustitución de platino, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie

En el sistema bimetálico, 0'4Pt-Ag5BaA₁₅₀, el espectro del O_{1s} se establece como suma de cuatro señales: la primera presenta un peso relativo inferior al 1 %, con un valor de energía de 529'5 eV y se atribuye al oxígeno de los óxidos metálicos resultando imposible diferenciar la contribución correspondiente a cada metal incorporado; la segunda componente se centra en 530'6 eV, con un 79 % en peso es la mayoritaria y se asocia al oxígeno del soporte. La tercera a 531'2 eV, con un porcentaje del 19 % es atribuible al oxígeno que forma parte de la carbonatación del bario; por último, la señal de mayor energía de ligadura, 533'5 eV, se asocia a los grupos hidroxilos superficiales. El valor registrado para la energía de ligadura del nivel *2p* del aluminio es 73'4 eV, con una pequeña desviación respecto a los anteriormente registrados para el soporte, consecuencia de la presencia de bario (ver Tabla 3.3). La señal de carbono en la región *1s* está formada por la contribución de tres componentes: la asociada al

C adventicio a una energía de 284'7 eV con un peso del 46 %, la segunda componente asociada a grupos C=O de restos de acetato a 287'0 eV (12 %) y el resto, un 42 %, a 289'4 eV asociados al carbono que forma parte del carbonato bario. Éste se encuentra de forma mayoritaria como BaCO₃ a una energía de 780'2 eV y con un peso relativo de la señal global del 90 %, el resto se encuentra en forma BaO a 778'9 eV. La región 3d de la Ag presenta un doblete (3d_{3/2} y 3d_{5/2}) caracterizado por una separación de 6 eV y por una relación de área 2:3; en este caso la señal Ag_{3d} está compuesta por dos contribuciones, una a 367'2 eV con un doblete a 373'2 eV asociada a plata en forma óxido (Ag₂O) con un peso relativo del 90 % y por otra contribución localizada a 368'0 eV, con un doblete a 374'0 eV de Ag en estado metálico, con un porcentaje del 10 % respecto a la señal global. El espectro del Pt_{4d5/2}, como en el resto de los materiales, presenta una forma ancha y asimétrica por lo que las señales ordenadas en orden creciente de energía resultan a 314'1 eV y con un 71 % en peso se encuentra la componente asociada al estado metálico; la segunda contribución con un 23 % y a 317'1 eV se asigna a Pt⁺² en forma de óxido y, debido a la cola presente en la señal, cabe una última contribución que llegaría al 6 %, centrada en 319'1 eV de platino en su estado más alto de oxidación. Nuevamente se observa una desviación de la contribución de la señal relativa a Pt⁰ como consecuencia de la presencia de bario.

En el sistema bimetálico, 0'8Ag5BaA₁₅₀, la señal 1s del oxígeno puede ser resultado de la contribución de cuatro componentes: la primera a 528'2 eV, con tan sólo un 1 % en peso de la señal global, se asigna al oxígeno unido a los metales (O-M). La segunda componente y mayoritaria, 82 %, centrada a 530'9 eV es asociada al oxígeno de la alúmina empleada como soporte. Una tercera componente a 531'7 eV que representa el 9 % corresponde al oxígeno del carbonato de bario y, por último, una cuarta componente a 532'9 eV, que representa el 8 % y se asocia al oxígeno de los grupos OH superficiales. La señal registrada en la zona del espectro correspondiente al nivel 2p del aluminio presenta desviación en la energía de ligadura, registrada a 73'7 eV. El C_{1s}, siempre que está el bario presente, es el resultado de tres contribuciones: la

asociada al carbono adventicio a 284'9 eV y con un 49 % en peso de la señal global; en segundo lugar, en orden creciente de energía de ligadura (287'7 eV) con un porcentaje igual al 7 %, se registra la señal asignada a grupos carbonilos procedentes de la descomposición del precursor de bario y la tercera está centrada a una energía de 289'6 eV y representa un 44 % de contribución y se asocia al carbono presente en los carbonatos de bario. La señal asociada al bario en la región $3d_{5/2}$ presenta dos bandas: una minoritaria (10 %) centrada a 778'8 eV de bario en forma de óxido y la mayoritaria, a una energía de 780'4 eV y con un 90 % de la señal global, asociada a bario en forma de carbonato. La región $3d$ de la plata está formada por un doblete a 6 eV de separación y presenta una señal centrada en 367'7 eV con su correspondiente doblete a 373'7 eV y que con un 91 % se asocia a Ag_2O ; el resto (9 %) localizado a 368'8 eV y su doblete a 374'8 eV se asocia a Ag^0 , observándose como la presencia de bario ha desplazado los valores de BE a mayor energía.

Los resultados del análisis XPS de estos materiales siguen la línea del sistema modelo: el bario se encuentra mayoritariamente carbonatado y se vuelve a encontrar el platino en sus diferentes estados de oxidación y la variación que presentan sus concentraciones relativas confirma su dependencia con el entorno químico. En presencia de bario aumenta el porcentaje de platino en estado metálico con respecto al platino de los sistemas sin bario; el efecto contrario se observa al disminuir la carga incorporada o al acompañarlo con plata. En cuanto a la plata se encuentra mayoritariamente en forma óxido.

Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR)

Se han registrado los espectros IR de los sistemas catalíticos en forma de pastillas auto-soportadas, realizando la activación térmica del catalizador. En la Figura 3.20 se representa el espectro resultado de la activación térmica (vacío, 500 °C, 1 hora) en transmitancia frente al número de onda, entre 500 y 4000 cm^{-1} , de las dos muestras con menor contenido en platino (0'2PtA₁₅₀ y 0'2Pt5BaA₁₅₀) y los espec-

tros registrados de los catalizadores que contienen 0.4 at-Pt/nm^2 como referencia. En todos los espectros se registra el límite (*cutoff*) a 1000 cm^{-1} , característico de la alúmina empleada como soporte. En el perfil del espectro registrado para 0.2PtA_{150} pueden observarse señales asociadas a la alúmina, concretamente a los sobretonos a 1590 cm^{-1} y 1470 cm^{-1} , apantallados en el sistema con mayor carga de platino debido a un mayor recubrimiento superficial. A mayor número de onda se registra una banda a 2030 cm^{-1} , relacionada con la incorporación del platino y asignable a Pt formando un grupo carbonilo lineal, que resulta más evidente en el catalizador bimetalico ($0.2\text{Pt}5\text{BaA}$). Destacar que en el caso de los sistemas con 0.4 átomos de Pt, la banda se desplaza en función de la presencia o no de Ba en la formulación (2040 cm^{-1} para 0.4PtA y 2025 cm^{-1} en $0.4\text{Pt}5\text{BaA}$); con menor carga de platino no hay desplazamiento tras la incorporación del bario, indicando una interacción menor entre centros. La incorporación de 5 at-Ba/nm^2 al sistema 0.2PtA_{150} , da lugar a la aparición de una banda ancha e intensa entre 1400 y 1500 cm^{-1} , con un hombro a 1550 cm^{-1} , atribuible a carbonatos de bario de distinta configuración. Además, los modos a 2450 y 1750 cm^{-1} también son asociados a carbonato de bario de origen orgánico. Señalar que entre 2400 y 2100 cm^{-1} se pueden observar unas bandas muy débiles asociadas a la retención superficial de CO_x procedentes de la descomposición parcial de los carbonatos en el proceso de activación “in situ”.

En la Figura 3.21 se representan los espectros registrados para aquellos catalizadores con sustitución parcial o total de platino por plata. Los espectros de los sistemas monometálicos que contienen plata (a y b) muestran un perfil próximo al del soporte activado sin destacar modos apreciables significativos, dado el bajo contenido metálico incorporado; sólo se aprecian los asociados al soporte a 1580 y 1470 cm^{-1} . En los sistemas que incluyen bario en su formulación, los espectros están dominados por señales asociadas a la presencia de carbonatos: una señal intensa, ancha y distorsionada entre los 1400 - 1500 , además de las registradas a 1750 y 2450 cm^{-1} y una señal muy débil a 1200 cm^{-1} . Para el sistema que contiene Ag y Ba ($0.8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$)

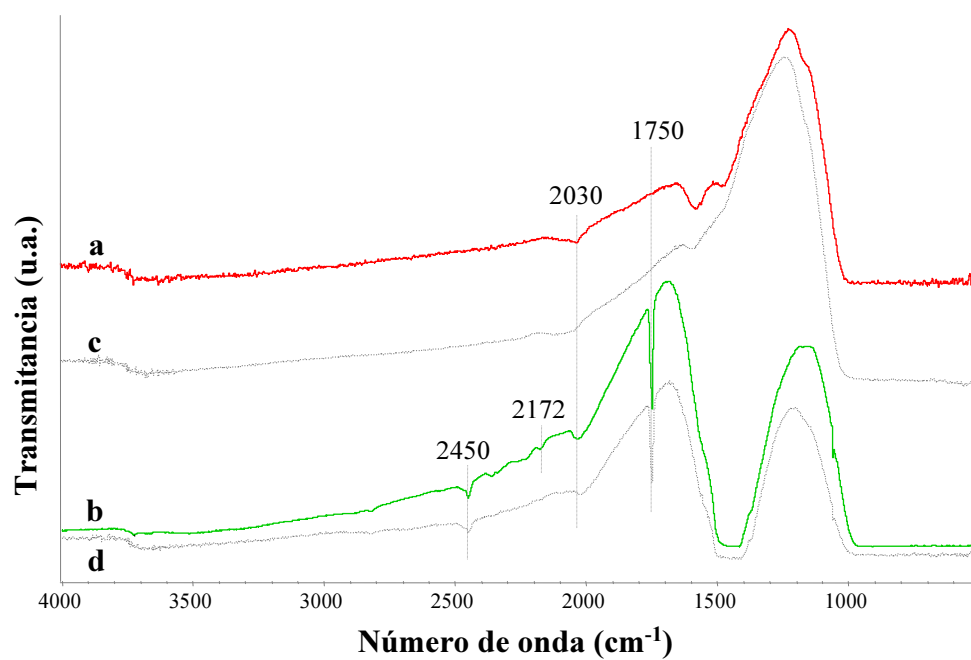


Figura 3.20: Espectros IR de los catalizadores de los catalizadores con menor carga de platino: (a) 0'2PtA₁₅₀, (b) 0'2Pt5BaA₁₅₀, (c) 0'4PtA₁₅₀ y (d) 0'4Pt5BaA₁₅₀

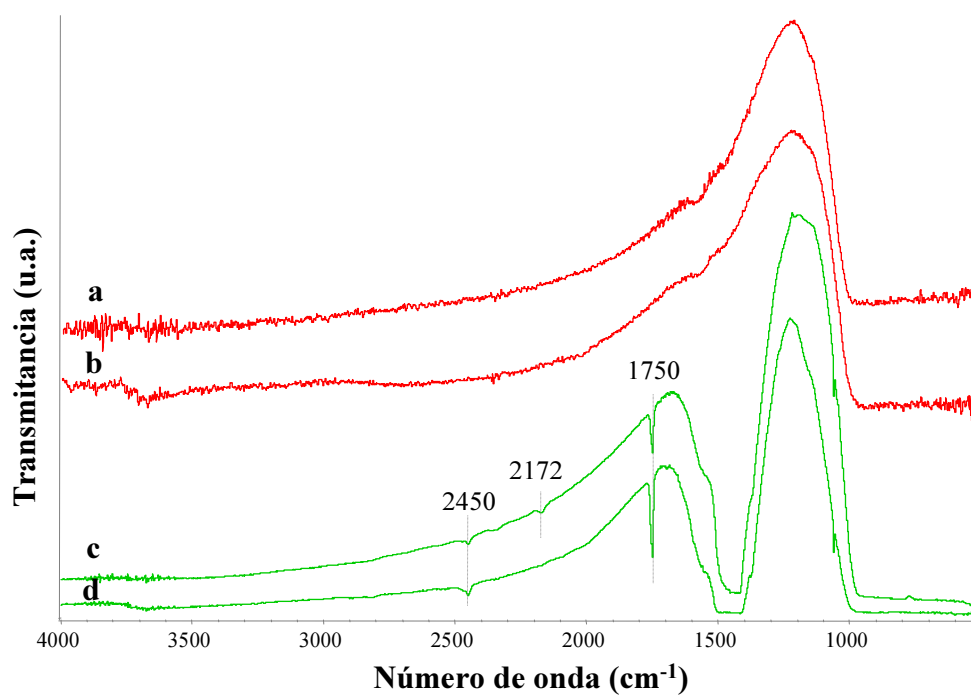


Figura 3.21: Espectros IR de los catalizadores con sustitución de platino por plata: (a) 0'8AgA₁₅₀, (b) 0'4Pt-AgA₁₅₀, (c) 0'8Ag5BaA₁₅₀ y (d) 0'4Pt-Ag5BaA₁₅₀

se aprecia una señal adicional a 2172 cm^{-1} que podría asociarse a la presencia de grupos carbonilos enlazados sobre un óxido metálico, en este caso de plata, debido a una débil unión metal-oxígeno y a la formación del grupo O-C-O con comportamiento similar al dióxido de carbono, probablemente consecuencia de la descomposición de los grupos carbonatos superficiales.

3.3. Modificación del contenido incorporado de metal alcalino y sustitución

Bajo este epígrafe se presentan los resultados de caracterización de los catalizadores sintetizados con el objeto de analizar la influencia de la presencia del metal alcalino en la formulación catalítica, variando la densidad metálica hasta un valor máximo de 5 at-Ba/nm^2 y sustituyéndolo por otro elemento alcalino. El conjunto de nuevos catalizadores sintetizados estaría formado, en el caso de la variación de la carga del alcalino-térreo, por los catalizadores bimetálicos $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$, $0'4\text{Pt}3\text{BaA}_{150}$ y sus correspondientes monometálicos de referencia 4BaA_{150} y 3BaA_{150} . En el caso de la sustitución de Ba por Mg y K estarían los catalizadores $0'4\text{Pt}4\text{MgA}_{150}$, $0'4\text{Pt}4\text{KA}_{150}$ y los monometálicos 4MgA_{150} y 4KA_{150} .

3.3.1. Características morfológicas y estructurales

Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de Rayos X tanto de monometálicos como de bimetálicos con distinta carga de bario y con distinto componente de almacenamiento (sustitución del bario) se muestran en las Figuras 3.22 y 3.23, respectivamente. En la Figura 3.22 se presentan los difractogramas registrados de los sistemas bimetálicos con distinta carga de bario ($0'4\text{Pt}3\text{BaA}_{150}$, $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ y $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$) y los monometálicos (3BaA_{150} , 4BaA_{150} y 5BaA_{150}). Todos los perfiles de difracción muestran la fuerte

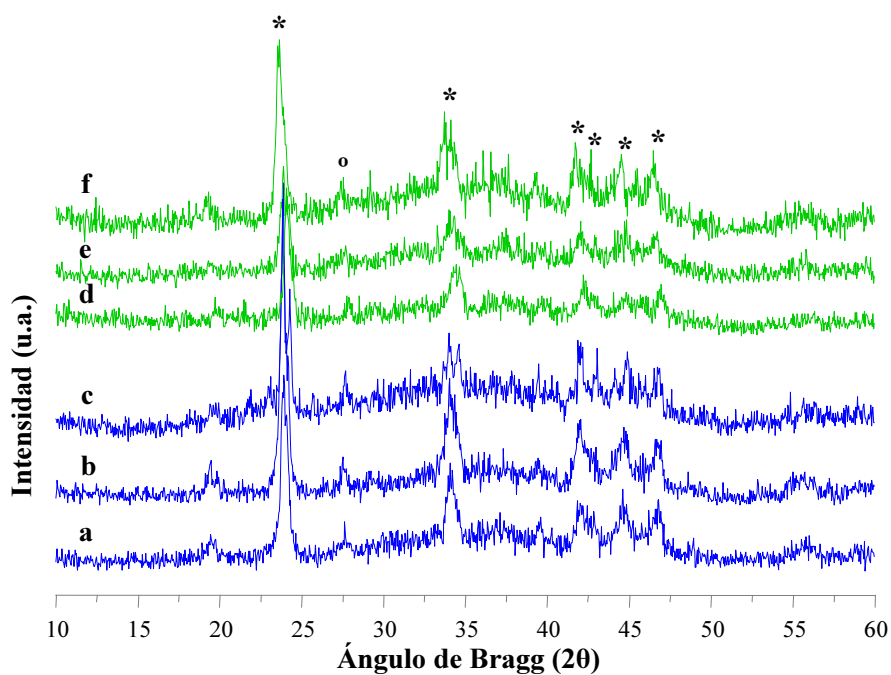


Figura 3.22: Difractogramas de los catalizadores con diferente carga de bario: (a) 3BaA₁₅₀, (b) 4BaA₁₅₀, (c) 5BaA₁₅₀, (d) 0'4Pt3BaA₁₅₀, (e) 0'4Pt4BaA₁₅₀ y (f) 0'4Pt5BaA₁₅₀. *BaCO₃ ortorrómbico, oBaCO₃ monoclinico

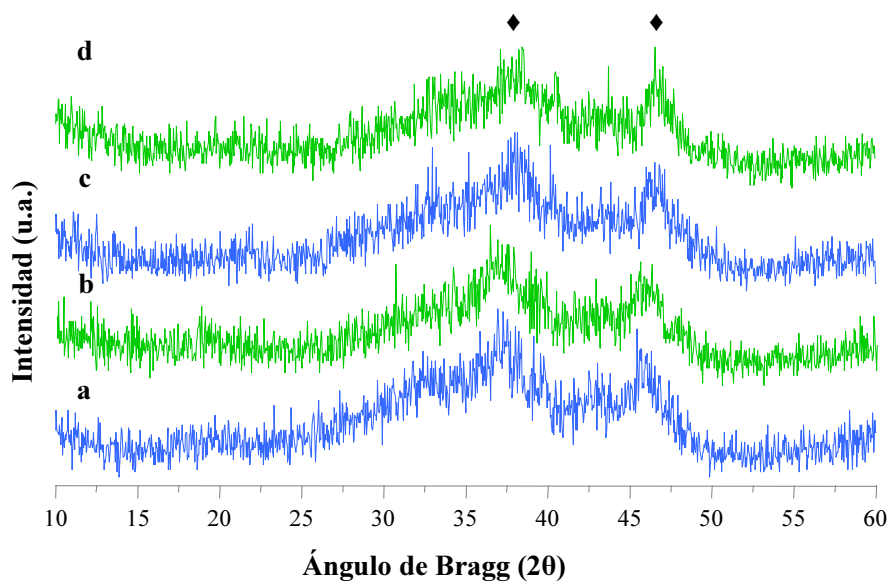


Figura 3.23: Difractogramas de los catalizadores con sustitución de bario por potasio o magnesio: (a) 4MgA₁₅₀, (b) 0'4Pt4MgA₁₅₀, (c) 4KA₁₅₀ y (d) 0'4Pt4KA₁₅₀. ◆ γ -Al₂O₃

carbonatación detectada en los materiales, observándose líneas asociadas a carbonato de bario en la forma ortorrómbica (23'9 y 24'3°, JCPDS 05-0378) y monoclina (26'8 y 27°, JCPDS 78-2057). Se ha observado que con el paso del tiempo los carbonatos tienden a aumentar su cristalinidad, resultado del envejecimiento de los materiales.

Los difractogramas de los materiales en los que el bario ha sido sustituido por magnesio y potasio se representan en la Figura 3.23 (4MgA₁₅₀, 0'4Pt4MgA₁₅₀, 4KA₁₅₀ y 0'4Pt4KA₁₅₀). Los perfiles de difracción muestran un patrón próximo al del soporte (ver Fig 3.1, A₁₅₀), no distinguiéndose líneas adicionales después de la incorporación de los metales. Lo que permite avanzar que se trata de especies no cristalinas con cierta dispersión, al menos en los que respecta al alcalino o alcalino-térreo.

Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)

En las Figuras 3.24 y 3.25 se recogen los resultados obtenidos de la respuesta electrónica mediante análisis UV-Vis-NIR de los sistemas en estudio. En la Figura 3.24.A se representan los perfiles electrónicos de los sistemas con diferente carga de bario y en 3.24.B una ampliación de la zona entre 200 y 600 nm. Se puede observar que cuando el contenido en bario se encuentra entre los 3 y 4 at/nm² el perfil electrónico es muy similar, registrándose una señal cuyo máximo se puede localizar antes de los 500 nm y puede estar asociada a la transferencia de carga del bario en su forma óxido ($O^{2-} \rightarrow Ba^{2+}$). Mientras que un contenido en bario superior da lugar a un desplazamiento del espectro causado, posiblemente, por el aumento de tamaño de las partículas por agregación y carbonatación. La incorporación del platino (sistemas bimetalicos 0'4Pt3BaA₁₅₀, 0'4Pt4BaA₁₅₀ y 0'4Pt5BaA₁₅₀) provoca un aumento sensible del nivel de absorbancia junto a la aparición de señales en la zona de alta energía próxima a los 250 nm. Esta última señal asociada al platino tiene dos máximos localizados a 230 y 350 nm respectivamente y las intensidades parecen ser proporcionales al contenido relativo Pt/Ba en cada catalizador. Aparentemente

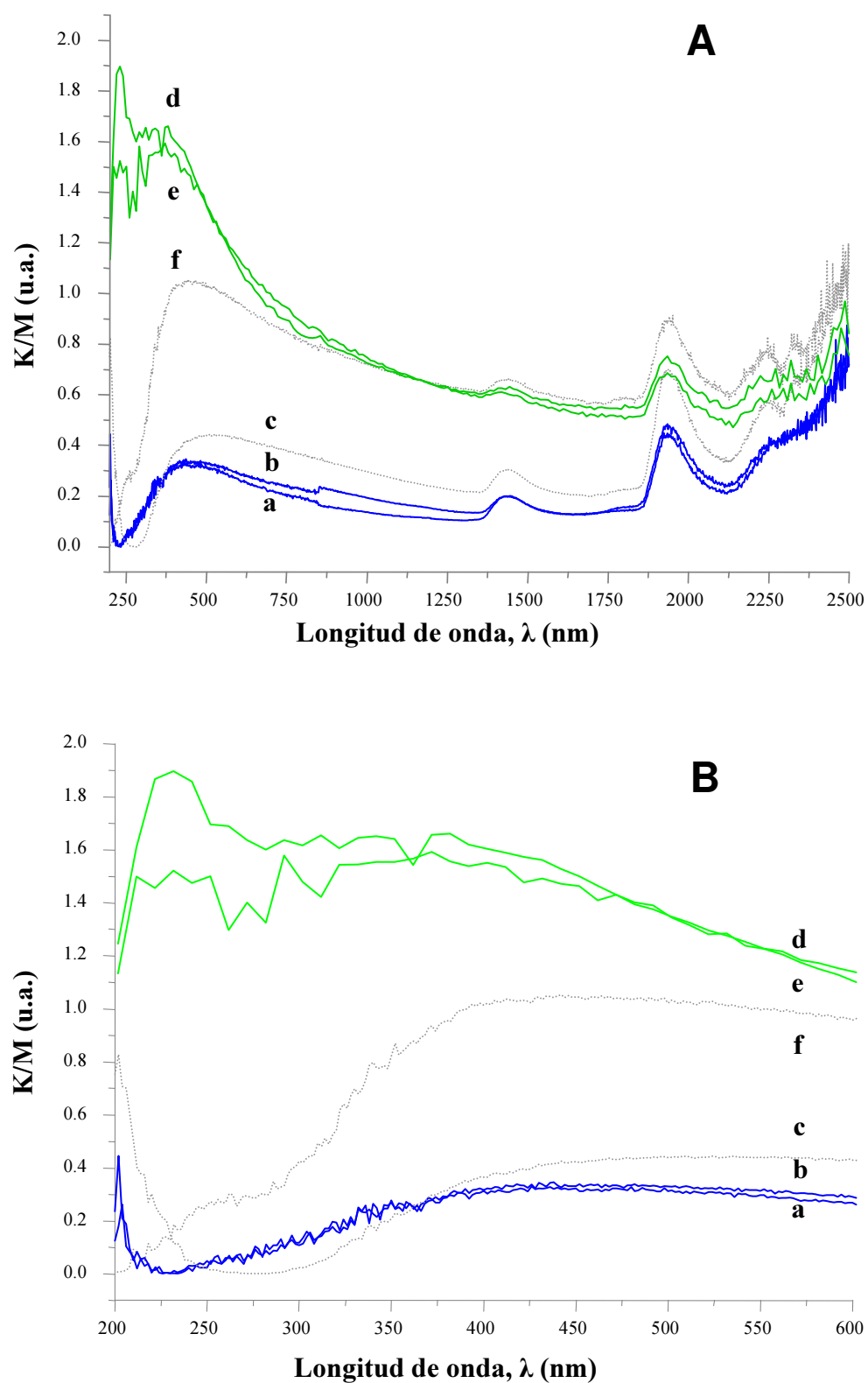


Figura 3.24: Espectros UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los catalizadores con diferente carga de bario: (a) $3BaA_{150}$, (b) $4BaA_{150}$, (c) $5BaA_{150}$, (d) $0.4Pt3BaA_{150}$, (e) $0.4Pt4BaA_{150}$ y (f) $0.4Pt5BaA_{150}$. (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm

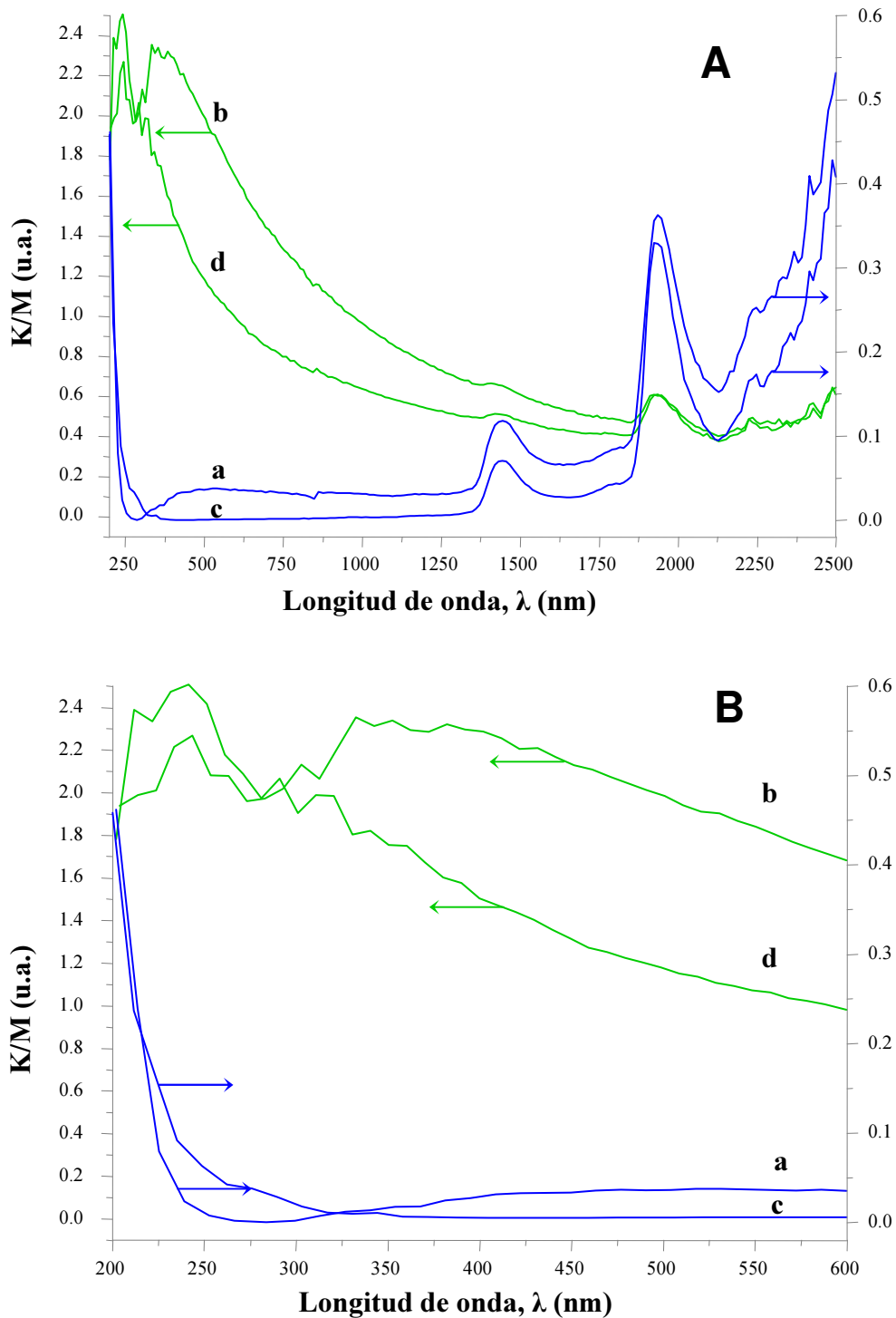


Figura 3.25: Espectros UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los catalizadores con sustitución de bario por potasio o magnesio: (a) 4MgA₁₅₀, (b) 0'4Pt4MgA₁₅₀, (c) 4KA₁₅₀ y (d) 0'4Pt4KA₁₅₀. (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm

se observa cierta discontinuidad en la tendencia de los espectros electrónicos en las muestras con 5 átomos de bario, a pesar de mantener la densidad atómica del platino; su proporción parece diluida por el mayor contenido en bario, cuando el recubrimiento es próximo o superior al de máxima capacidad de dispersión de la alúmina.

La Figura 3.25 muestra los espectros UV-Vis-NIR-RD de los sistemas soportados con sustitución del bario por Mg ó K, mostrando el espectro completo en la figura A y una ampliación entre 200 y 600 nm en la B. En la parte inferior de la figura se observan los perfiles resultado de los sistemas monometálicos (4KA_{150} y 4MgA_{150}) donde, aparte de los sobretonos del soporte en la región NIR, no se presenta ninguna señal electrónica adicional. Esto difiere del catalizador 4BaA_{150} , que sí presenta una señal a 500 nm y asociada, por tanto, a la transferencia de carga del bario (Fig. 3.24). En cambio en el caso de los catalizadores bimetálicos, la incorporación del platino provoca la presencia de dos bandas de cierta intensidad, superpuestas en la región ultravioleta y centradas aproximadamente a 240 y 340 nm; esta última más evidente en el caso de Mg-Pt.

A pesar de mantener constante la densidad atómica superficial de Ba, Mg y K en 4 at/nm² los perfiles electrónicos varían, lo que podría asociarse a la baja concentración porcentual en peso que supone esta carga metálica ($4 \text{ at/nm}^2 = 13'7 \%$ de Ba, $3'9 \%$ de K y $2'4 \%$ de Mg).

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se presentan algunas de las fotografías de los catalizadores bimetálicos que incorporan bario, potasio o magnesio, manteniendo una misma densidad atómica superficial (4 at/nm^2) presentadas como Figuras 3.26, 3.27 y 3.28 que corresponden a $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$, $0'4\text{Pt}4\text{KA}_{150}$ y $0'4\text{Pt}4\text{MgA}_{150}$, respectivamente. Cuando el bario está presente se observa un mayor recubrimiento de la alúmina, con formación de estructuras cristalinas cubriendo gran parte del soporte. Por el contrario, en el caso de la sustitución por K ó Mg se observa alúmina descubierta (zonas granulosas) y las

estructuras que se forman son de inferior tamaño, densidad y cristalinidad que cuando se emplea bario. En la Figura 3.29 se observa que las estructuras cristalinas de bario alcanzan un tamaño aproximado de 200 x 300 nm y presentan una difracción neta igual a la observada en la Figura 3.8 para el sistema 5BaA₁₅₀. Mientras que el potasio y el magnesio (Figuras 3.30 y 3.31) presentan una inferior cristalinidad y próxima a la del soporte (ver Figura 3.4).

Por último, se presentan 3 fotografías (Figuras 3.32, 3.33, 3.34) donde se muestran las partículas asociadas a Pt presentes en los catalizadores. En todas el tamaño se mantiene aproximadamente constante y menor de 20 nm, lo que parece indicar que el protocolo de preparativa asegura la dispersión y un tamaño de partícula de platino próximo en todos los catalizadores. Sí hay que destacar que en los catalizadores conteniendo K y Mg (Fig. 3.32 y 3.33) el Pt se encuentra soportado sobre alúmina de forma aislada, mientras que en el catalizador que contiene bario se observa que el platino se encuentra en próximo o parcialmente recubierto, aunque visible, por el bario (Figura 3.34, ampliación de la Fig. 3.26). Señalar que en el catalizador con alto contenido en Ba (0'4Pt5BaA₁₅₀, Fig. 3.9) no se consigue observar, posiblemente por una mayor densidad de las estructuras asociadas a bario y parte del platino podría estar apantallado.

3.3.2. Caracterización químico-física

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

En la Tabla 3.8 se presentan los valores de concentración atómica superficial. Se incluye la Tabla 3.9 con los resultados XPS de los sistemas sintetizados con diferente carga bario, teniendo como referencia el sistema modelo en la Tabla 3.3 (A₁₅₀, 0'4PtA₁₅₀, 5BaA₁₅₀ y 0'4Pt5BaA₁₅₀).

Del conjunto de resultados para el sistema con menor carga de bario 3BaA₁₅₀, con una densidad superficial de 3 at-Ba/nm² de soporte, se desprende que la señal del O_{1s}

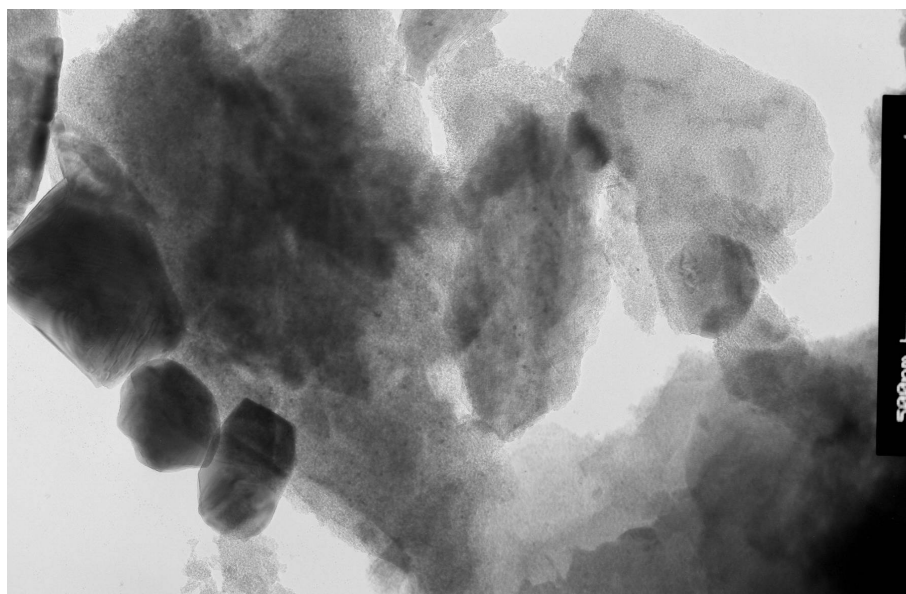


Figura 3.26: Microscopía Electrónica de Transmisión del catalizador 0'4Pt4BaA₁₅₀

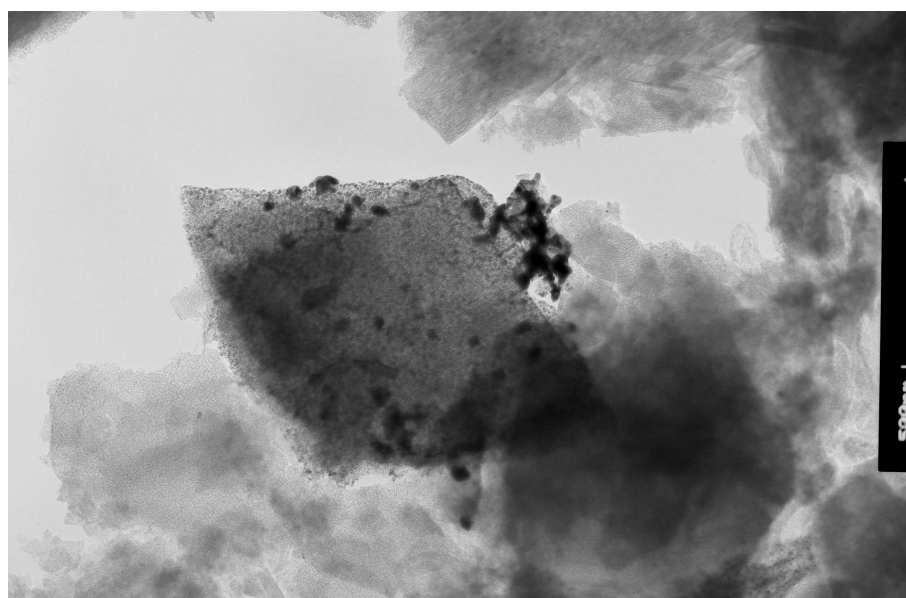


Figura 3.27: Microscopía Electrónica de Transmisión del catalizador 0'4Pt4KA₁₅₀

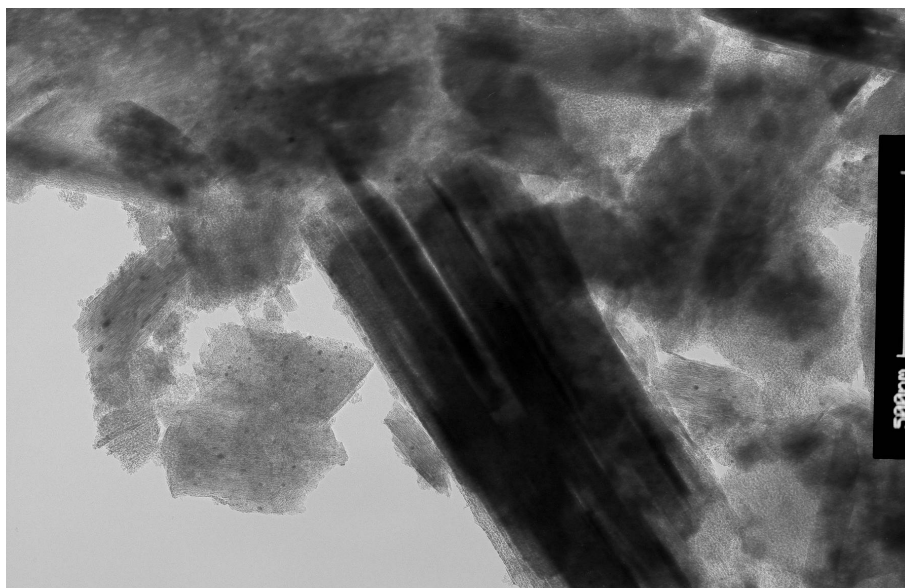


Figura 3.28: Microscopía Electrónica de Transmisión del catalizador 0.4Pt4MgA₁₅₀

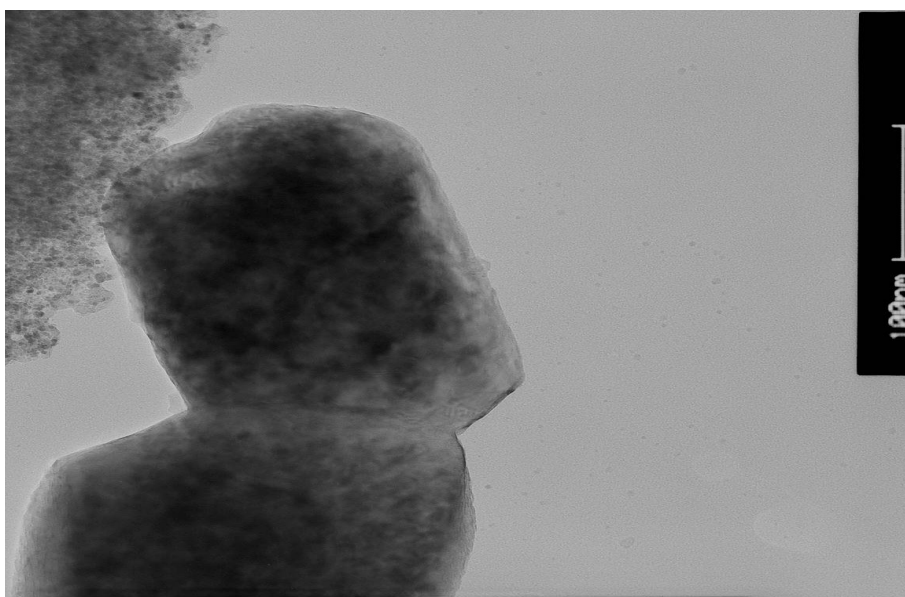


Figura 3.29: Microscopía Electrónica de Transmisión del catalizador 0.4Pt4BaA₁₅₀

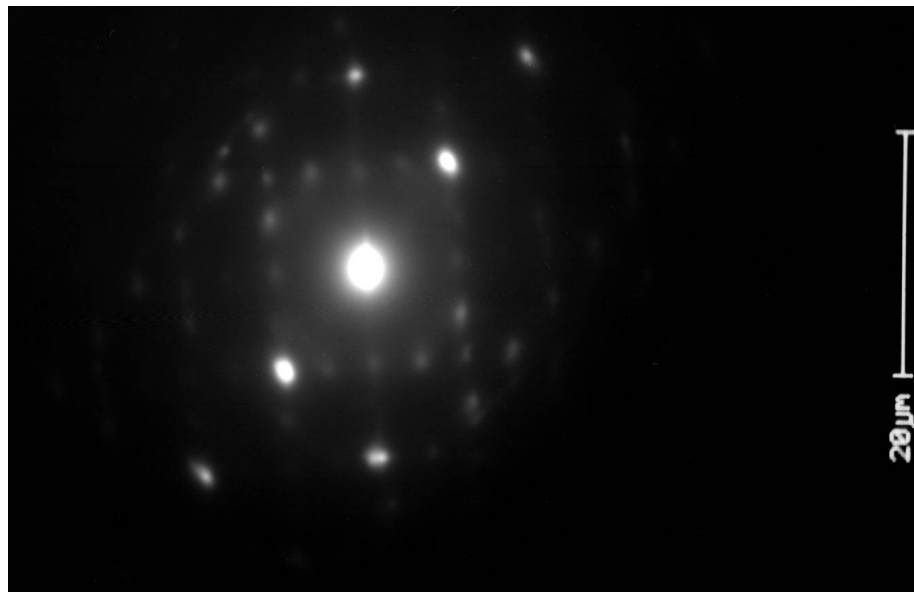


Figura 3.30: Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) de $0.4\text{Pt}4\text{KA}_{150}$

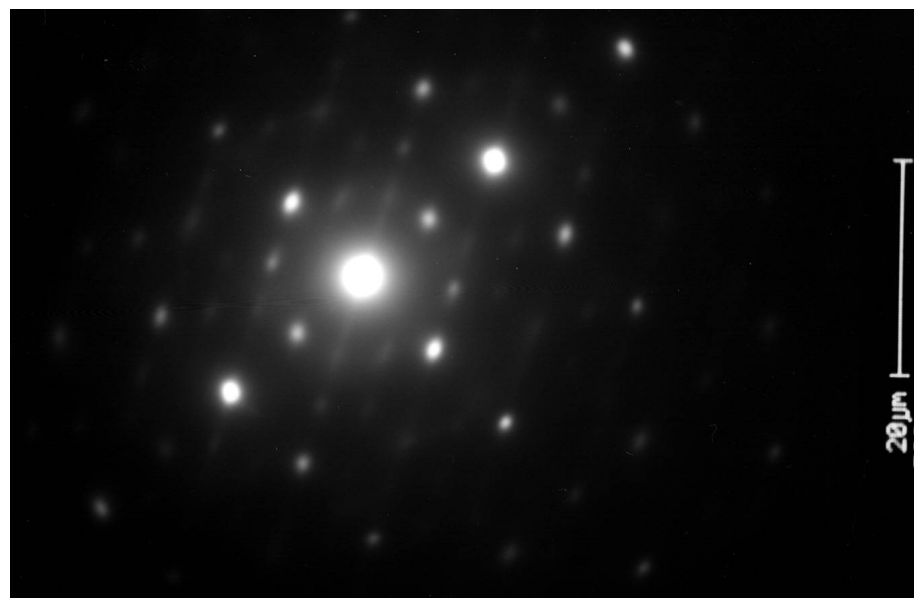


Figura 3.31: Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) de $0.4\text{Pt}4\text{MgA}_{150}$

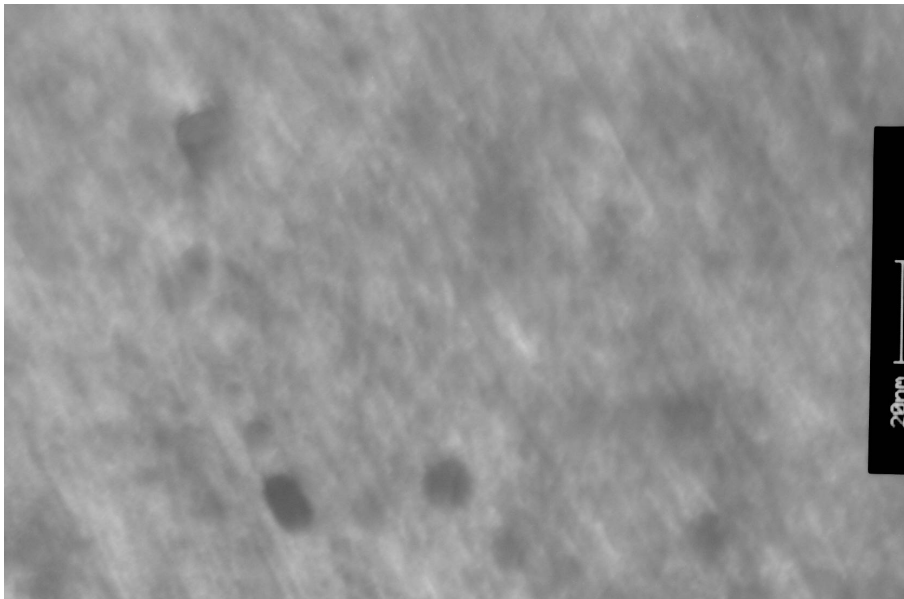


Figura 3.32: Microscopía Electrónica de Transmisión de platino en 0'4Pt4KA₁₅₀

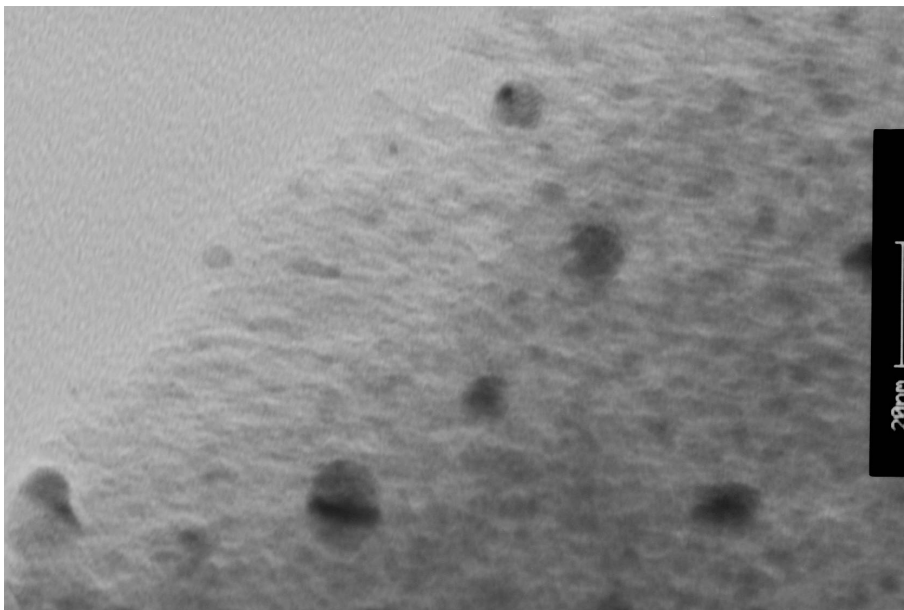


Figura 3.33: Microscopía Electrónica de Transmisión de platino en 0'4Pt4MgA₁₅₀

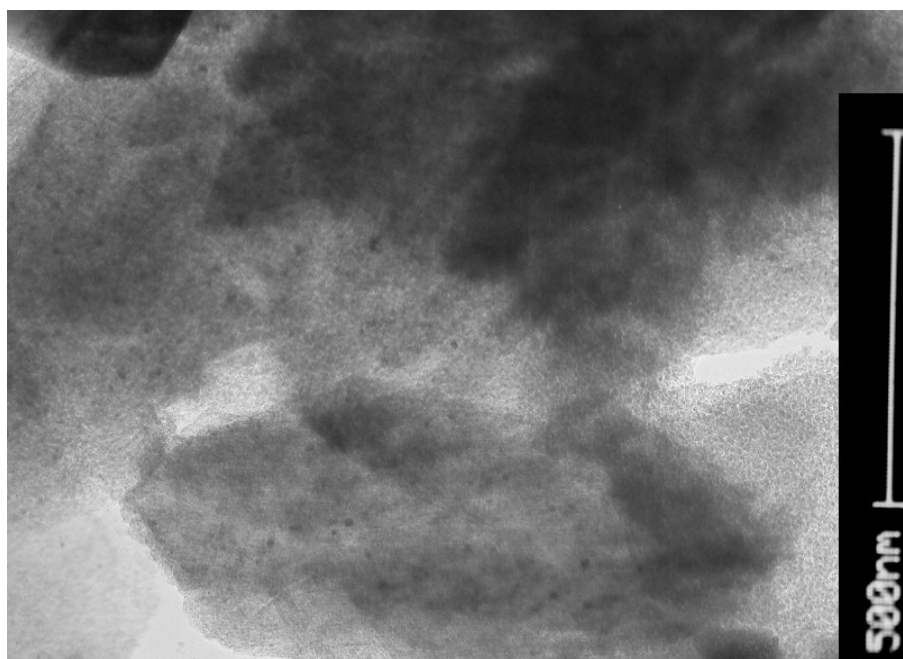


Figura 3.34: Microscopía Electrónica de Transmisión de platino en $0.4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$

puede ser contribución de cuatro componentes. La primera, a menor energía (528'1 eV) y con una contribución mínima, se asigna a O-Ba; la mayoritaria, con un 78 % del total y centrada a 530'8 eV, es característica del oxígeno de la alúmina. En tercer lugar, a 531'9 eV, la señal del oxígeno de los carbonatos, con un porcentaje del 11 % del total y en último lugar, la señal a 532'6 eV asociada a los hidroxilos de la superficie. El Al_{2p} sufre una menor modificación y se registra a una energía de 73'9 eV, propia del óxido de aluminio. La señal $1s$ del carbono se deconvoluciona en tres bandas: la centrada a la energía característica del C adventicio (284'9 eV) con un 53 % de la señal global; a 287'4 eV y con un 8 % de la señal global, la asociada a grupos C=O relacionados con restos del precursor de bario y la componente asignada al carbono de los carbonatos de bario a 289'6 eV (39 %). La región $3d_{5/2}$ del Ba presenta, además de la señal más importante en porcentaje (90 %) propia de los carbonatos a 780'6 eV, una asociada al bario en forma óxido (10 %) centrada a 779'3 eV.

Para el sistema monometálico 4BaA_{150} , la señal del espectro correspondiente al oxígeno $1s$ del sistema está formada por cuatro componentes: en orden creciente de energía de ligadura se encuentra una centrada a $528'5$ eV, asociada al oxígeno del óxido de bario (1 %); la segunda señal registrada está centrada a $530'6$ eV y, siendo la mayoritaria (74 %), es atribuida al oxígeno del soporte. En tercer lugar, a $531'6$ eV, con un porcentaje de la señal global del 14 %, el oxígeno que forma parte de los carbonatos; finalmente a $532'6$ eV, con un porcentaje del 11 % se registra la señal relacionada con el oxígeno de los grupos hidroxilos superficiales. El valor registrado para la región $2p$ del aluminio es $73'7$ eV, característico de la alúmina. La señal correspondiente al C_{1s} está formada por tres señales: la correspondiente al C adventicio a $284'7$ eV que representa el 51 % de la señal global; una segunda, localizada a una energía de $287'1$ eV y con un 10 % de contribución, se asocia a grupos C=O posiblemente residuales de la preparativa del catalizador con acetato y el resto (39 %) centrado a $289'5$ eV es asignado al C que forma parte de los carbonatos de bario. El análisis de la región $3d_{5/2}$ Ba presenta una señal mayoritaria asociada a carbonato de bario $780'3$ eV (83 %) y otra correspondiente al bario en su forma óxido a $779'5$ eV (17 %).

De forma general se puede decir que los sistemas monometálicos con distinta carga de bario presentan unos resultados de XPS próximos entre sí; aunque cabe destacar la mayor proporción de Ba en forma óxido para el sistema 4BaA_{150} , un menor porcentaje de oxígeno en forma de grupos hidróxidos superficiales para el sistema con mayor carga de bario consecuencia de un mayor recubrimiento superficial y, por último, un porcentaje de grupos C=O, asociados a restos de la descomposición de acetato de bario, que es proporcional a la carga de bario incorporada.

A continuación se describen los resultados correspondientes a aquellos sistemas con distinto contenido de bario que incorporan una carga de $0'4$ at-Pt/nm² de soporte. Concretamente, el sistema bimetálico con menor carga de bario, $0'4\text{Pt}3\text{BaA}_{150}$, presenta una señal correspondiente al O_{1s} contribución de cuatro componentes: una minoritaria a $528'5$ eV, que puede llegar a representar el 1 % de la señal total y que

Catalizadores	Composición atómica superficial (%)				
	C	O	Al	Ba	Pt
3BaA₁₅₀	4'2	61'2	33'0	1'6	0
4BaA₁₅₀	6'0	61'2	30'6	2'2	0
0'4Pt3BaA₁₅₀	5'9	58'9	32'6	1'9	0'7
0'4Pt4BaA₁₅₀	6'0	59'7	31'8	2'2	0'3

Tabla 3.8: Composición atómica superficial de los catalizadores con distinta carga de bario, expresada en porcentajes relativos

Catalizadores	Energía de ligadura (eV)				
	O _{1s}	Al _{2p}	Ba _{3d5/2}	C _{1s}	Pt _{4d5/2}
4BaA₁₅₀	528'5 (1)	73'7	779'5 (17)	284'7 (51)	
	530'6 (74)			287'1 (10)	
	531'6 (14)			289'5 (39)	
	532'6 (11)				
3BaA₁₅₀	528'1 (<1)	73'9	779'3 (10)	284'9 (53)	
	530'8 (78)			287'4 (8)	
	531'9 (11)			289'6 (39)	
	532'6 (10)				
0'4Pt4BaA₁₅₀	528'2 (<1)	73'9	779'2 (9)	284'7 (55)	315'1 (81)
	530'8 (81)			287'6 (7)	317'6 (9)
	531'9 (9)			289'6 (38)	319'2 (10)
	532'8 (8)				
0'4Pt3BaA₁₅₀	528'5 (1)	73'9	779'1 (5)	284'9 (71)	315'2 (81)
	530'9 (85)			287'2 (6)	317'7 (10)
	532'0 (6)			289'5 (23)	319'2 (9)
	533'0 (8)				

Tabla 3.9: Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los catalizadores con distinto contenido en bario, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie

se asigna al oxígeno de los óxidos de Ba y Pt; la mayoritaria (85%), centrada a 530'9 eV y asociada al oxígeno presente en la alúmina del soporte; una tercera, en orden creciente de energía (532 eV), que representa un 6% del total, señal que pertenece al oxígeno de los carbonatos, y la cuarta a 533 eV asociada a los grupos hidroxilos superficiales (8%). La señal del Al_{2p} no sufre desviación significativa del valor carac-

terístico para la alúmina (73'9 eV). En la región $1s$ del carbono, además de la señal asociada al C adventicio a 284'9 eV y con un 71 % de porcentaje, se registra la del C=O a 287'2 eV con un porcentaje del 6 % y a mayor energía, 289'4 eV, la asociada a carbonatos de bario, con un peso relativo del 23 %. Igualmente el espectro correspondiente al $Ba_{3d5/2}$ es resultado de la contribución de dos señales: una mayoritaria (95 %) asociada a que la superficie se encuentra fuertemente carbonatada y el resto (5 %) a 779'1 eV de bario en forma de óxido. Por último, para la región $4d_{5/2}$ del platino se han registrado en tres contribuciones: con un 81 % la asociada a Pt^0 a 315'2 eV; la segunda a 317'7 eV asociada a Pt^{+2} (10 %) y la de mayor energía, a 319'2 eV, con un porcentaje del 9 % asociada a Pt^{+4} .

En el sistema bimetalico bario-platino, $0'4Pt4BaA_{150}$, la señal correspondiente al O_{1s} se divide en cuatro componentes: a baja energía, 528'2 eV, contribuyendo con un peso inferior al 1 % de la señal total, se encuentra la correspondiente al oxígeno que, como ya se ha establecido, estaría relacionada con los enlaces O-M de los óxidos metálicos formados por la incorporación del Ba y el Pt; la componente mayoritaria se centra a 530'8 eV, con una contribución relativa del 81 % se asigna al enlace O-Al de la alúmina empleada como soporte; la tercera componente, a 531'9 eV que representa el 9 %, se atribuye al oxígeno de los carbonatos formados con el bario y, por último, la cuarta componente a 532'8 eV con un 9 %, correspondiente a OH de la superficie hidroxilada. No se ha registrado para el espectro del nivel $2p$ del aluminio modificación de la energía de ligadura a 73'9 eV, característica del óxido utilizado como soporte. La señal correspondiente al nivel $1s$ del carbono sugiere la contribución de tres bandas: la de mayor peso (55 %) y menor energía de ligadura (284'8 eV) que corresponde a la del carbono adventicio; una segunda a 287'6 eV asociada a la presencia de grupos C=O con un 7 % y la del carbono que forma parte de los carbonatos, con un peso del 38 % centrada a 289'6 eV. El espectro asimétrico del $Ba_{3d5/2}$ lleva a su deconvolución en dos señales, la de carbonatos a 780'5 eV y la del Ba-O a 779'2 eV con unos porcentajes de 91 y 9 %, respectivamente. El $Pt_{4d5/2}$ vuelve a presentar, al igual que en el catalizador

0'4Pt5BaA₁₅₀, tres bandas asociadas a sus tres posibles estados de oxidación: a menor energía (315'1 eV) la mayoritaria (81 %) de Pt⁰; a una energía de 317'6 eV, con un porcentaje del 9 % de Pt⁺² y, por último, a 319'2 eV con peso del 10 % de la señal global la de Pt⁺⁴.

Se puede establecer como primera aproximación que los contenidos superficiales registrados para la señal asociada a la presencia de C=O, resultado de la descomposición del acetato empleado en la preparativa, varían en función de la carga de bario empleada; tal descomposición resultaría limitada cuando el contenido en bario sea próximo o superior a la capacidad de dispersión del soporte. También resulta evidente que la proporción de Pt⁰ estimada es dependiente del contenido en bario incorporado, observándose que es el catalizador 0'4Pt5BaA₁₅₀ el que mayor porcentaje de platino en estado metálico se registra. En los catalizadores bimetalicos con 3 y 4 at-Ba/nm² se registra un desplazamiento en los valores de BE de la región del Pt_{4d5/2}, que se pueden asociar con una posible interacción entre metales.

En la Tabla 3.10 se recogen los valores obtenidos durante el análisis XPS de concentración atómica de los principales elementos presentes en la superficie. La tabla 3.11 presenta los resultados del análisis XPS de las muestras con sustitución del bario por otro metal alcalino: 4KA₁₅₀, 4MgA₁₅₀, 0'4Pt4KA₁₅₀ y 0'4Pt4MgA₁₅₀. Para el sistema 4KA₁₅₀ la señal de espectro del O_{1s} puede ser representada como contribución de cuatro componentes, como en el resto de materiales. En primer lugar se encuentra una banda que puede llegar al 1 % de contribución a 529'9 eV y asociada al oxígeno que forma parte de enlaces O-K; la segunda señal registrada a 530'8 eV, es la mayoritaria con un 84 % de contribución y se atribuye al oxígeno del soporte (O-Al); el oxígeno presente en forma de carbonato se localiza a 531'2 eV, con un porcentaje de la señal global del 4%; por último, a mayor energía de ligadura (532'5 eV) y con un porcentaje de 11 %, la señal asociada a grupos hidroxilos superficiales. El valor registrado para el aluminio en la región 2p es 74'2 eV, ligeramente desplazado a mayor energía con respecto a los catalizadores que contienen bario. El espectro

correspondiente al C_{1s} es resultado de tres contribuciones: a una energía de 284'9 eV se localiza la correspondiente al C adventicio que representa el 81 % de la señal global; la segunda en orden creciente de energía de ligadura (286'8 eV) es la asociada a grupos C=O con un 12 % de contribución; el resto, 7 % a 289'1 eV, se asigna al C de grupos carbonatos superficiales. La región $2p$ del K presenta un doblete ($2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$) caracterizado por una separación de 2'8 eV y una relación de área 1:2. En esta misma región se registra una señal "fantasma" asociada al O_{1s} que se localiza a 297'8 eV solapando con la señal K_{2p} . Teniendo esto en consideración, resta una señal a 293'1 eV y su correspondiente doblete a 295'9 eV que se asocia a K probablemente en forma de óxido o hidróxido.

La señal correspondiente al oxígeno $1s$ del sistema $4MgA_{150}$ también está formada por cuatro señales. La primera, de menor energía (529'9 eV), asignada al enlace O-Mg; la mayoritaria con un 89 % centrada a 530'6 eV, característica del oxígeno de la alúmina. En tercer lugar, a 531'9 eV, está la señal de oxígeno asignada a carbonatos con un porcentaje del total del 7 % y, en último lugar, la señal a 533'0 eV asociada a los hidroxilos de la superficie. La señal asociada Al_{2p} no sufre desviación apreciable y se localiza a una energía de 74'0 eV, propia de Al_2O_3 . En cuanto a la señal C_{1s} también es resultado de la contribución de tres componentes: la primera a 284'7 eV, característica del C adventicio con un 73 % de la señal global, la componente asignada al grupo C=O a 286'9 con un 13 % de contribución a la señal global y, por último, el carbono de carbonatos superficiales a 288'9 eV (14 %). La región $2p$ del Mg presenta una señal simétrica a una energía de ligadura de 50'0 eV que se podría asociar a Mg^{+2} , tanto en su forma óxido (MgO , 50'8 eV) como hidróxido ($Mg(OH)_2$, 49'5 eV) (Moulder *et al.*, 1992).

Se describen los resultados registrados para los catalizadores que incorporan platino en la formulación, manteniendo los contenidos metálicos superficiales del sistema $0'4Pt4BaA_{150}$. En el sistema bimetálico potasio-platino ($0'4Pt4KA_{150}$) la señal correspondiente al espectro del nivel $1s$ del oxígeno se divide en cuatro componentes: la de

Catalizadores	Composición atómica superficial (%)				
	C	O	Al	K/Mg	Pt
4KA ₁₅₀	5'9	58'8	33'4	1'9	0
0'4Pt4KA ₁₅₀₀	7'0	55'5	34'9	2'3	0'3
4MgA ₁₅₀	10'6	55'4	31'5	2'5	0
0'4Pt4MgA ₁₅₀	6'3	56'4	35'7	1'4	0'2

Tabla 3.10: Composición atómica superficial de los catalizadores con sustitución del bario, expresada en porcentajes relativos

Catalizadores	Energía de ligadura (eV)				
	O _{1s}	Al _{2p}	K _{2p} /Mg _{2p}	C _{1s}	Pt _{4d5/2}
4KA ₁₅₀	529'9 (1)	74'2	293'1	284'9 (81)	
	530'8 (84)			286'8 (12)	
	531'2 (4)			289'1 (7)	
	532'5 (11)				
0'4Pt4KA ₁₅₀	529'9 (2)	74'0	293'0	284'8 (82)	314'8 (64)
	530'6 (91)			286'6 (10)	316'9 (28)
	531'3 (3)			288'6 (8)	318'6 (8)
	532'9 (4)				
4MgA ₁₅₀	529'9 (1)	74'0	50'0	284'7 (73)	
	530'6 (89)			286'9 (13)	
	531'9 (7)			288'9 (14)	
	533'0 (3)				
0'4Pt4MgA ₁₅₀	530'1 (1)	74'1	50'2	284'8 (69)	314'7 (76)
	530'7 (81)			286'7 (17)	317'0 (21)
	531'4 (14)			289'1 (14)	318'3 (3)
	533'1 (4)				

Tabla 3.11: Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los catalizadores con sustitución de bario, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie

inferior energía de ligadura a 529'9 eV, que llega a representar el 2% de la señal total y se asocia los óxidos metálicos superficiales de K y Pt; la mayoritaria que se registra a 530'6 eV con una contribución relativa del 91% corresponde al oxígeno de la alúmina utilizada como soporte; la tercera componente que únicamente representa el 3% de la señal global, se localiza a 531'3 eV y se atribuye al oxígeno de especies

carbonato y la cuarta componente, a 532'9 eV con un peso del 4 %, correspondiente a grupos hidroxilos superficiales. El espectro del nivel $2p$ del aluminio presenta una única banda centrada a 74'0 eV, característica del óxido utilizado como soporte. El registro de la señal correspondiente al nivel C_{1s} presenta tres bandas: la mayoritaria (82 %) pero de menor energía de ligadura (284'8 eV) de carbono adventicio; a mayor energía (286'6 eV) se localiza la de grupos C=O y la centrada a 288'6 eV se asocia al C de los carbonatos con un peso del 8 %. En la región $2p$ del K no se evidencia modificación de las señales, registrándose la línea “fantasma” del O_{1s} y otra a 293'0 eV con su correspondiente doblete a 295'8 eV asignada a K en su forma óxido. El espectro asimétrico del $Pt_{4d5/2}$ puede ser resultado de la suma de tres bandas, asociadas a sus tres posibles estados de oxidación: a menor energía (314'8 eV), el estado metálico que resulta mayoritario (64 %); a una energía de 316'9 eV y con un porcentaje del 28 % la asociada a Pt^{+2} y a 318'6 eV y con peso del 8 % de la señal global, el platino en forma Pt^{+4} .

En último lugar, se presenta el sistema bimetálico $0'4Pt4MgA_{150}$, para el que la señal correspondiente al O_{1s} puede ser dividida como contribución de cuatro componentes: a 530'1 eV la asociada al oxígeno de los óxidos metálicos incorporados, con una contribución de tan sólo el 1 %; la componente mayoritaria (81 %), centrada a 530'7 eV y asociada al oxígeno que forma parte de la alúmina del soporte; la tercera de las componentes en orden creciente de energía representa un 14 % del total, está centrada a 531'4 eV y se relaciona con el oxígeno de los carbonatos y la cuarta componente a 533'1 eV se asocia a los grupos hidroxilos superficiales. La señal del Al_{2p} no sufre modificación y está centrada a 74'1 eV. En la región $1s$ del carbono además de la señal asociada al C adventicio a 284'8 eV con un porcentaje del 69 %, se registra la de los grupos C=O localizada a 286'7 eV con un peso del 17 % del total y la de los grupos carbonatos a 289'1 eV con un peso del 14 %. La señal correspondiente al Mg_{2p} se localiza a 50'2 eV, energía asociada a un grupo hidróxido u óxido superficial. Por último, en la región $Pt_{4d5/2}$ se registran tres componentes: la siempre mayoritaria, con

un 76 %, a una energía propia del estado metálico del platino (314'7 eV), la segunda a 317'0 eV con un porcentaje de 21 % asociada a Pt^{+2} y el resto (3 %) centrada a 318'3 eV correspondiente a Pt^{+4} .

Los resultados sugieren que la sustitución de bario por otro elemento alcalino o alcalino-térreo en la formulación de los catalizadores con una densidad atómica superficial determinada provoca una menor carbonatación superficial de los materiales. La distribución de especies platino no se ve alterada si se compara con los resultados obtenidos para el sistema que no contiene alcalino ($0'4\text{PtA}_{150}$), lo que sugiere una menor interacción entre las especies metálicas superficiales, quizás consecuencia del muy distinto recubrimiento.

Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros IR de los catalizadores activados (vacío, 500 °C, 1 h) con distinta carga de bario en su formulación se presentan en la Figura 3.35, incluyendo como referencia los espectros de los sistemas con alta carga de bario (5BaA_{150} y $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$). Para todos los espectros resulta evidente el límite o *cutoff* propio de la alúmina a 1000 cm^{-1} . En los sistemas monometálicos, los perfiles IR de los catalizadores con 4 ó 5 átomos por nanómetro cuadrado (4BaA_{150} (b) y 5BaA_{150} (c)) son muy próximos, dominados por una señal ancha e intensa entre $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ y un hombro a 1550 cm^{-1} asociadas a una carbonatación severa de la superficie. Además, se observa un modo relativamente intenso a 1750 cm^{-1} y otro menos evidente a 2450 cm^{-1} asociados a carbonatos estables de origen orgánico. El sistema 3BaA_{150} presenta un perfil más resuelto y menos carbonatado, destacando el modo a 1420 cm^{-1} propio de carbonatos de bario superficiales (Linstrom y Mallard, 2005) que solapa con otros a 1580 y 1470 cm^{-1} ; también se registra una señal más débil a 1750 cm^{-1} asociada a los carbonatos orgánicos.

Los perfiles IR de los sistemas bimetálicos Pt-Ba son similares a los sistemas sin metal noble, aunque cabe destacar la ausencia de la señal a 1750 cm^{-1} en el catalizador

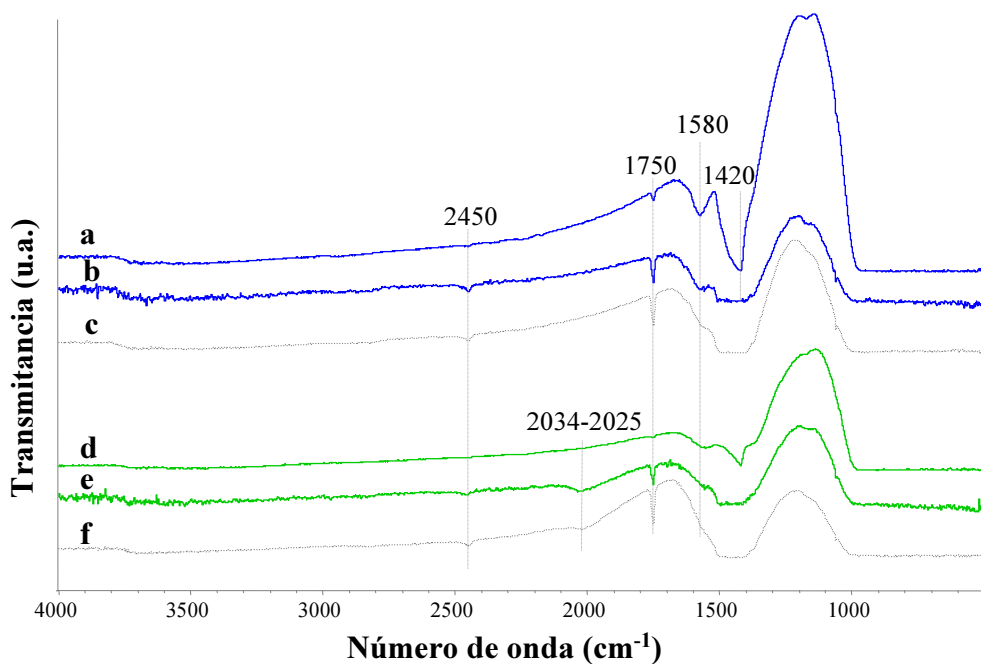


Figura 3.35: Espectros IR de los sistemas con diferente carga de bario evacuados a 500 °C durante 1 hora: (a) 3BaA₁₅₀, (b) 4BaA₁₅₀, (c) 5BaA₁₅₀, (d) 0'4Pt3BaA₁₅₀, (e) 0'4Pt4BaA₁₅₀ y (f) 0'4Pt5BaA₁₅₀

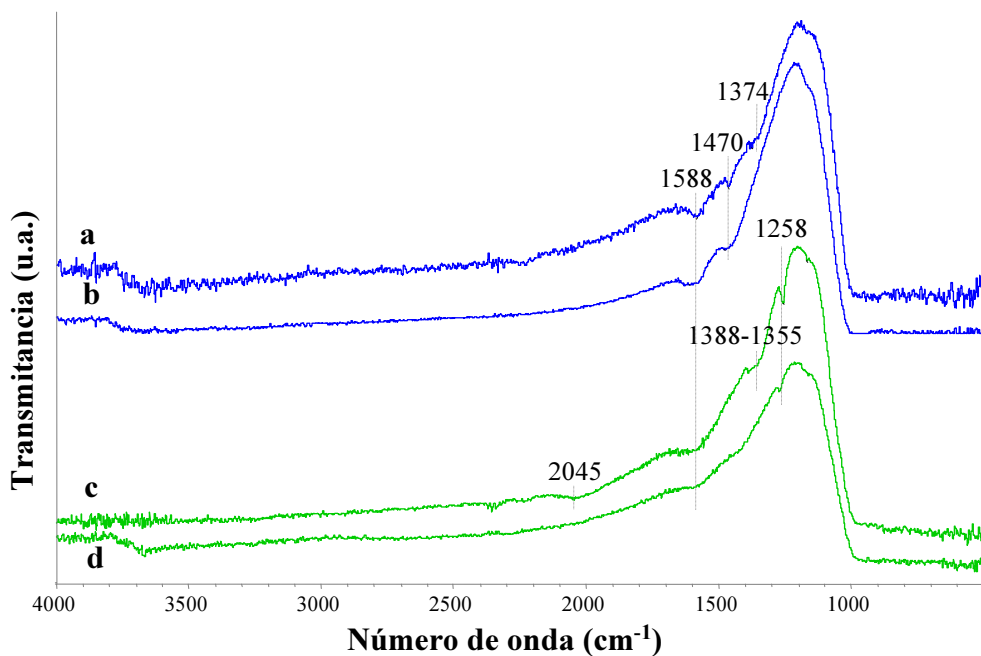


Figura 3.36: Espectros IR de los catalizadores con sustitución de bario por potasio o magnesio: (a) 4KA₁₅₀, (b) 4MgA₁₅₀, (c) 0'4Pt4KA₁₅₀ y (d) 0'4Pt4MgA₁₅₀

de menor carga de bario ($0'4\text{Pt}3\text{BaA}_{150}$) y la aparición de un modo ancho y débil a 2034 cm^{-1} en el sistema $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$, que se desplaza a 2025 cm^{-1} en $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$. Esta señal también fue registrada en el sistema sin alcalinotérreo $0'4\text{PtA}_{150}$ a 2042 cm^{-1} (ver Fig. 3.12). Dada la zona en la que se registra este modo y la variación en el número de onda de 2042 hasta los 2025 cm^{-1} para el catalizador con mayor contenido en bario, podría asociarse al grupo carbonilo cuando se enlaza con platino, modificándose la frecuencia de la señal por el diferente recubrimiento superficial dada la distinta carga de Ba incorporada.

En la Figura 3.36 se presentan los espectros registrados para los sistemas activados (vacío, $500\text{ }^\circ\text{C}$, 1h) en los que el bario ha sido sustituido por magnesio o potasio. Los espectros IR de los materiales que no contienen platino (4KA_{150} y 4MgA_{150}) muestran un perfil próximo al del soporte, observándose los sobretonos de la alúmina a 1580 y 1470 cm^{-1} . Destacar que en el sistema 4KA_{150} se registra una señal poca intensa, que disminuye con la temperatura de evacuación, centrada a 1374 cm^{-1} atribuible a hidróxido de potasio o carbonatos hidratados. Para el sistema bimetalico $0'4\text{Pt}4\text{KA}_{150}$, la diferencia más notable con respecto al sistema que no contiene platino es una banda que se localiza a 1258 cm^{-1} , además de una señal débil aunque relativamente ancha entre 1388 - 1355 cm^{-1} . Se observa un modo a 2045 cm^{-1} asociado al platino. Para el caso del catalizador con magnesio ($0'4\text{Pt}4\text{MgA}_{150}$) resultan menos evidentes las señales asociadas al soporte a excepción del *cutoff*; sin embargo, sí se detecta un desplazamiento de la señal anteriormente localizada a 1258 cm^{-1} que para este material es detectada a 1270 cm^{-1} .

Se registran notables diferencias entre los catalizadores que contienen bario con aquellos en los que se ha sustituido por potasio o magnesio. Considerando que tienen una carga metal equivalente por unidad de superficie parece que es el menor grado de recubrimiento del soporte lo que condiciona las características superficiales tras la activación, siendo espectros próximos a los del soporte.

Análisis Termodiferencial del contenido de bario en el catalizador (ATD)

Se han realizado experimentos dinámicos en aire de la evolución térmica de la descomposición del precursor de bario (acetato) y de éste impregnado sobre alúmina y sobre 0'4PtA₁₅₀ sin calcinar. Se emplea una cantidad de acetato de bario equivalente a una carga entre 3 y 5 átomos de bario por nanómetro cuadrado de soporte y se impone una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C evaluando el flujo de calor, expresado como μV , en función de la temperatura. Paralelamente, se han analizado los gases de escape mediante espectrometría de masas, monitorizando las m/e: 15 y 58 (acetona), 25 y 42 (acetaldehído), 17 y 18 (H₂O) y 22 y 12 (CO₂), para establecer la composición de los productos de calcinación (Figura 3.37). Los resultados experimentales de los sistemas que no contienen platino (3BaA₁₅₀, 4BaA₁₅₀ y 5BaA₁₅₀ frescos) se muestran en la Figura 3.38 y aquellos que incorporan platino en su formulación (0'4Pt3BaA₁₅₀, 0'4Pt4BaA₁₅₀ y 0'4Pt5BaA₁₅₀ frescos) en la Figura 3.39.

Los perfiles ATD están dominados por señales de carácter exotérmico de procesos en serie y paralelos. Con cualquiera de los materiales, la distribución de productos procedentes de la descomposición de acetato de bario no cambia. Se registra acetona (CH₃COCH₃), acetaldehído (CH₃CHO), dióxido de carbono y agua. En la Figura 3.37 se representa la evolución temporal de las señales registradas por el masas, donde se observa una primera salida de H₂O, posteriormente acetona y en menor extensión acetaldehído; algo retrasadas en el tiempo se registran las masas asociadas a CO₂ y H₂O, esta vez como producto de combustión.

En la Figura 3.38 puede observarse que los perfiles ATD registrados de las muestras que contienen 3 y 4 átomos de bario por nanómetro cuadrado de soporte son relativamente próximos entre sí. Aún no siendo absolutamente superponibles, sí que se aprecia que la descomposición del acetato de bario soportado en alúmina transcurre, de forma simplificada, a través de dos procesos de carácter exotérmico localizados a unas temperaturas próximas a los 300 y 410 °C. El termograma obtenido para el

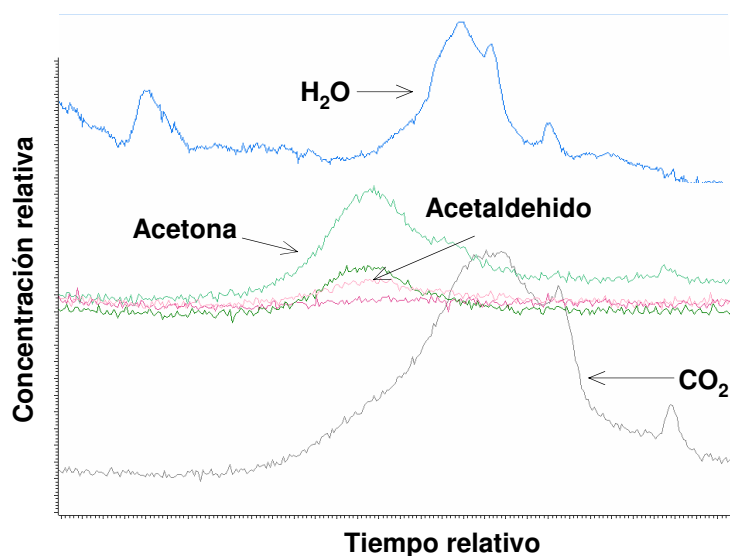


Figura 3.37: Evolución temporal de las especies registradas por espectrometría de masas durante la calcinación en aire a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 5BaA_{150} fresco

sistema que contiene mayor carga de bario (5BaA_{150}) presenta un comportamiento distinto: se aprecia una señal próxima a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, una segunda más adelantada con respecto a las anteriores a $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una más compleja, de procesos exotérmicos superpuestos, por encima de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se extiende hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se aprecia una notable diferencia entre la descomposición de un material soportado y el mismo material másico. Así el termograma del acetato de bario sin soportar muestra una señal asociada a un proceso exotérmico a $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un conjunto de señales, más intensas, que se extienden entre 430 y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se puede establecer que la descomposición del precursor, tanto para el sistema másico como el soportado con alta carga de bario, proceden de una forma próxima apuntando que en 5BaA_{150} deben existir agregados de acetato que se comportan como un material másico. Con contenidos inferiores o iguales a $4\text{ at-Ba}/\text{nm}^2$ el proceso de descomposición es función del recubrimiento del soporte. Existe cierta discontinuidad entre el comportamiento de los sistemas con 4 y $5\text{ at-Ba}/\text{nm}^2$ de soporte, lo que indicaría que la máxima capacidad de dispersión del soporte se encuentra entre estos valores, que suponen entre un 14 y un 17 % w/w de

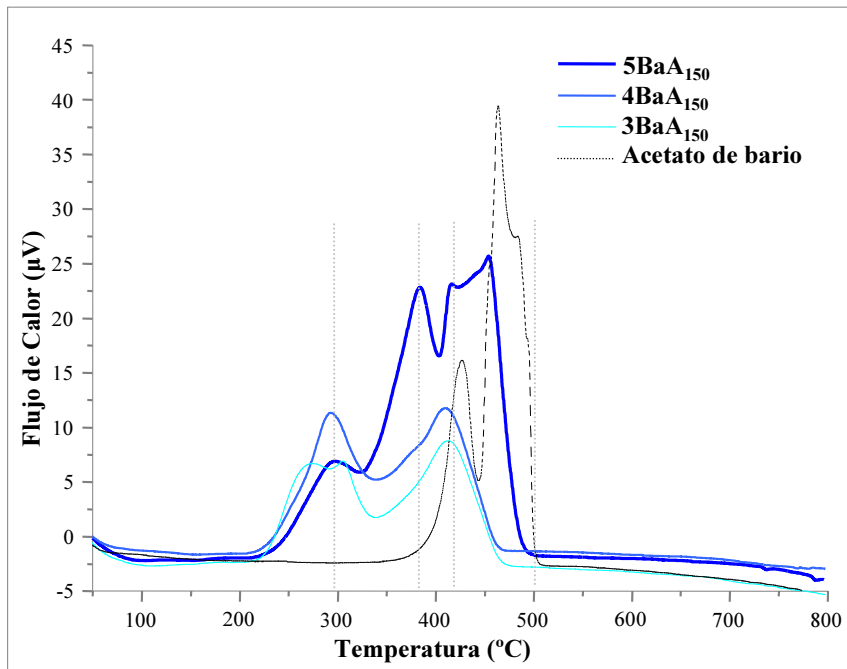


Figura 3.38: Perfiles ATD para sistemas con diferente carga de bario sobre A₁₅₀, empleando acetato de bario como precursor. Se incluye el perfil del acetato másico como referencia. Escala térmica entre t.a. y 800 °C a razón de 10 °C/min. Material secado a 90 °C durante 12 horas.

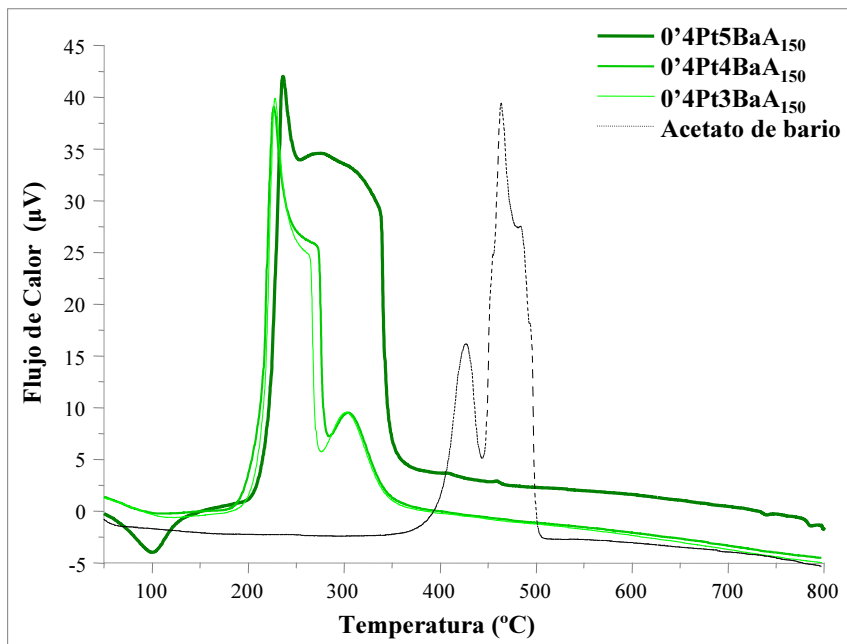
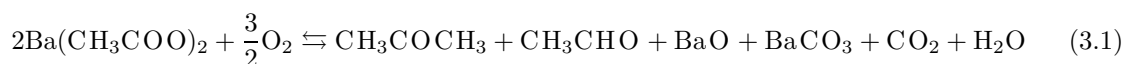


Figura 3.39: Perfiles ATD para sistemas con diferente carga de bario sobre 0'4PtA₁₅₀, empleando acetato de bario como precursor. Se incluye el perfil del acetato másico como referencia. Escala térmica entre t.a. y 800 °C a razón de 10 °C/min. Material secado a 90 °C durante 12 horas.

Ba en nuestra alúmina; concordando con lo propuesto por Castoldi *et al.* (2004) y Piacentini *et al.* (2005b).

Dada la distribución de productos monitorizada por espectrometría de masas, el proceso de descomposición tiene lugar vía acetona y acetaldehído, de acuerdo con Piacentini *et al.* (2005a), resultando una reacción global de descomposición como:



La influencia de la presencia de platino en la descomposición del precursor del alcalinotérreo se presenta a través de los perfiles ATD que se representan en la Figura 3.39, manteniendo constante la carga de platino en 0'4 at/nm². Tanto el patrón como las temperaturas de los procesos exotérmicos están notablemente modificadas. El balance térmico se aproxima a cero a una temperatura inferior a los 350 °C y se mantiene la desviación entre el comportamiento del sistema con mayor carga de bario (0'4Pt5BaA₁₅₀) con respecto a los de cargas inferiores a 4 at-Ba/nm², más alejados de la monocapa (0'4Pt4BaA₁₅₀ y 0'4Pt3BaA₁₅₀). Dado que el protocolo de preparativa estableció que el sistema de incorporación de los metales era de impregnaciones sucesivas, comenzando con platino, con una etapa de calcinación intermedia e incorporación posterior del precursor del alcalino-térreo, lo que sugiere que el platino soportado sobre la alúmina cataliza el proceso de descomposición, facilitando la proximidad entre los componentes finales del catalizador y su interacción.

3.4. Influencia de la adición de un dopante en la formulación

En este apartado se incluyen los resultados recogidos cuando se adiciona un elemento de transición, como el wolframio, en la formulación. Se conoce el efecto reestructurante que induce el W en la formulación de óxidos mixtos soportados y se ha considerado la incorporación de una carga equivalente de 0'04 at de W por nm² de so-

porte, manteniendo una composición del resto de metales como la que corresponde al catalizador $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$. Como resultado se obtiene un catalizador con la siguiente formulación: $0'04\text{W}0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$.

3.4.1. Características morfológicas y estructurales

Difracción de Rayos X (DRX)

El difractograma del catalizador trimetálico con presencia de wolframio en su formulación ($0'04\text{W}0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$) está representado en la Figura 3.40. La incorporación de W no provoca modificaciones estructurales netas, en cuyo perfil únicamente se observan líneas de difracción asociadas al bario carbonatado, concretamente BaCO_3 de configuración ortorrómbica (JCPDS 05-0378), sin diferenciar ninguna línea de difracción asociada a la forma monoclina.

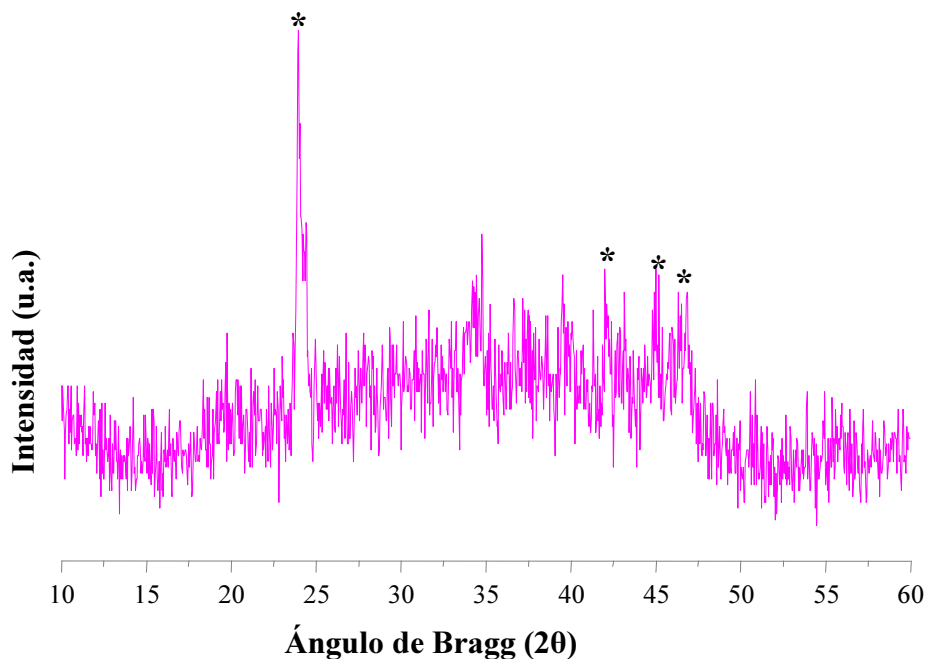


Figura 3.40: Difractograma del catalizador con wolframio $0'04\text{W}0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$.
* BaCO_3

Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)

En la Figura 3.41 se representa el perfil electrónico de $0.04W0.4Pt4BaA_{150}$ y se incluye el de $0.4Pt4BaA_{150}$ como referencia. Destaca el aumento en la intensidad de la señal con respecto al sistema sin W en la formulación y se observa un ensanchamiento y desplazamiento hacia mayor longitud de onda de la banda a 350 nm, que se localiza próxima a 450 nm.

3.4.2. Caracterización químico-física superficial

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

De los resultados XPS para este catalizador se obtienen unos valores de concentración atómica superficial que se presentan en la Tabla 3.12; mientras que los valores de energía de ligadura (B.E., *Binding-Energy*) expresados en electrones-voltios (eV), así como los porcentajes relativos superficiales se recogen en la Tabla 3.13.

Siguiendo la estrategia establecida, la señal correspondiente al O_{1s} es resultado de cuatro contribuciones: la de menor energía a 528.4 eV, cuya proporción representa un 2% del total que se asocia al oxígeno que forma parte de los enlaces O-M, donde M puede representar Pt, Ba ó W. Una segunda a 530.8 eV que es mayoritaria (84%) y corresponde al oxígeno presente en la alúmina del soporte. La tercera a una energía de 531.6 eV y con un peso del 12% asignada a oxígeno de los carbonatos superficiales y la cuarta, a mayor energía (533.5 eV) asociada a los grupos hidroxilos superficiales. El valor de energía de ligadura para el Al_{2p} apenas se modifica y se registra a 74.1 eV. Para el C_{1s} se pueden establecer tres contribuciones: la asociada con el carbono adventicio (284.9 eV, 50%) a una energía de 287.5 eV y con un porcentaje del 10%, la relacionada con el C que forma parte de grupos C=O residuales y la señal de mayor energía (289.7 eV) asociada al C del carbonato de bario que llega a representar un 40% de la señal total. La incorporación de W a la formulación parece incidir

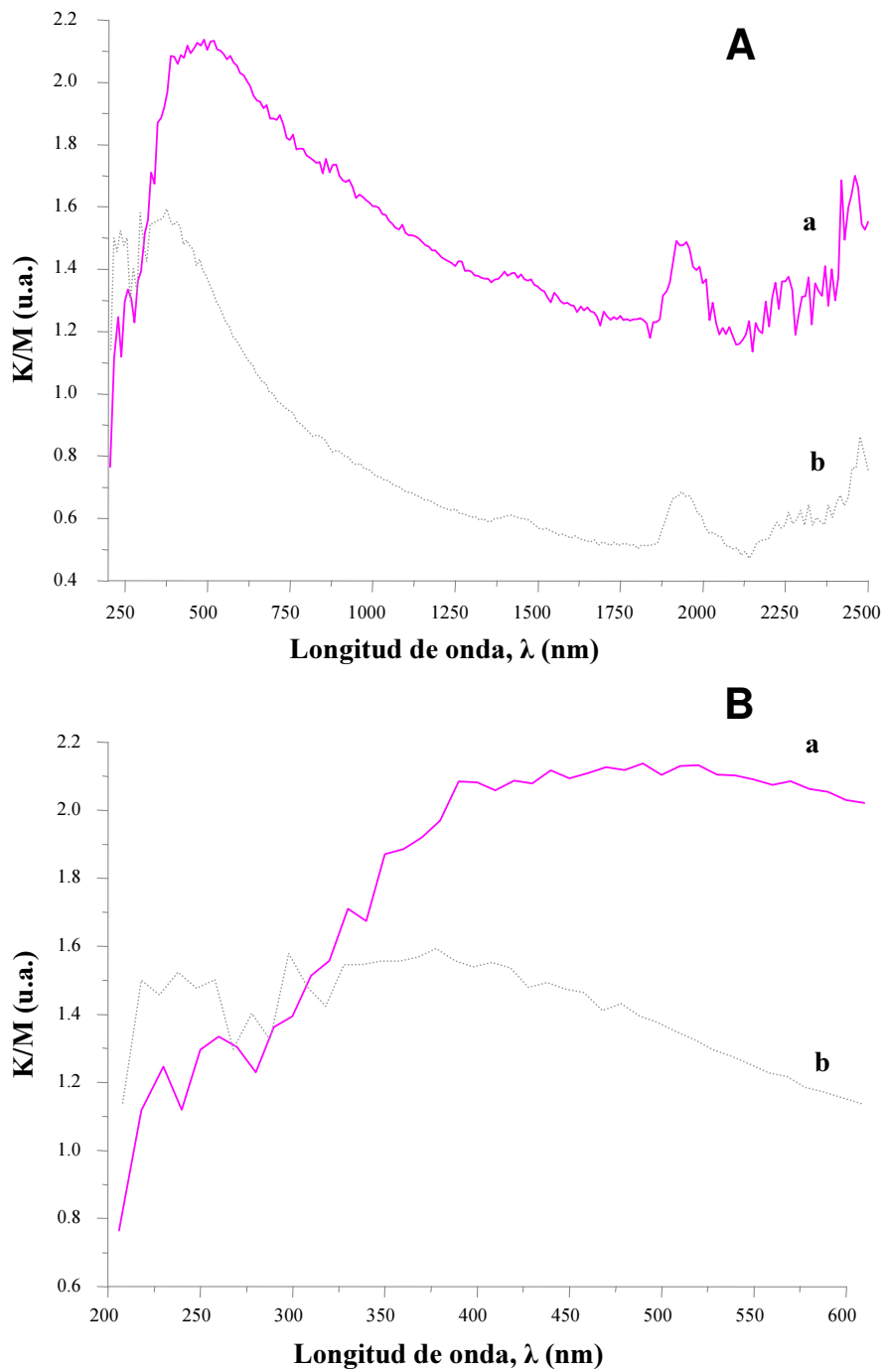


Figura 3.41: Espectro UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa del catalizador con y sin wolframio: (a) 0'04W0'4Pt4BaA₁₅₀ y (b) 0'4Pt4BaA₁₅₀. (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm

Catalizadores	Composición atómica superficial (%)					
	C	O	Al	Ba	Pt	W
0'04W0'4Pt4BaA ₁₅₀	10'4	57'7	27'4	4'2	0'3	0'03

Tabla 3.12: Composición atómica superficial de los catalizadores con wolframio, expresada en porcentajes relativos

Catalizadores	Energía de ligadura (eV)					
	O _{1s}	Al _{2p}	Ba _{3d5/2}	C _{1s}	Pt _{4d5/2}	W _{4f7/2}
0'04W0'4Pt4BaA ₁₅₀	528'4 (2)	74'1	779'5 (29)	284'9 (50)	314'6 (68)	35'7
	530'8 (84)		780'2 (71)	287'5 (10)	317'0 (18)	
	531'6 (12)			289'7 (40)	319'0 (14)	
	533'5 (2)					

Tabla 3.13: Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura del catalizador con wolframio, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie

de una forma más apreciable en la distribución de especies superficiales referidas a bario y a platino. El bario se encuentra mayoritariamente carbonatado (780'2 eV, 71 %), aunque el porcentaje relativo es inferior al registrado para el catalizador que no contiene W y el resto del bario se encuentra en la forma óxido a una energía de 779'5 eV. La presencia de W provoca una modificación del valor de energía de ligadura que se asocia a la presencia de especies Pt⁰ y Pt⁺² y a la proporción relativa de ambas con respecto a los resultados obtenidos para el sistema 0'4Pt4BaA₁₅₀ (ver Tabla 3.9). Así se detecta un desplazamiento hasta los 314'6 eV, disminuyendo su proporción hasta el 68 %, de la señal asociada a platino metálico; la segunda se registra con una desviación de 0'6 eV (317'0 eV) y duplicando su proporción relativa hasta el 18 % y es asociada al Pt⁺². Menos influenciada, de forma aparente, parece la correspondiente a platino en su más alto estado de oxidación (319'0 eV, 14 %). Por último, a pesar de la asimetría que presenta la región W_{4f7/2} se considera que el W se encuentra en superficie como especie en alto estado de oxidación, W⁺⁶, cuyo valor de energía de ligadura se localiza a 35'7 eV, que se confirma con el valor registrado a 253'8 eV en

la región $W_{4d5/2}$, ambas energías asociadas a la forma WO_3 (Moulder *et al.*, 1992). Indicar que a pesar del bajo contenido de W incorporado al catalizador, un orden de magnitud inferior al de platino, éste consigue modificar el entorno químico superficial.

Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.42 se representa el espectro IR del catalizador $0.04W0.4Pt4BaA_{150}$ después de activación en vacío a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Dado el bajo contenido de dopante, en el perfil IR no se registran cambios evidentes con respecto al sistema que no contiene W ($0.4Pt4BaA_{150}$), espectro incluido en la figura como referencia.

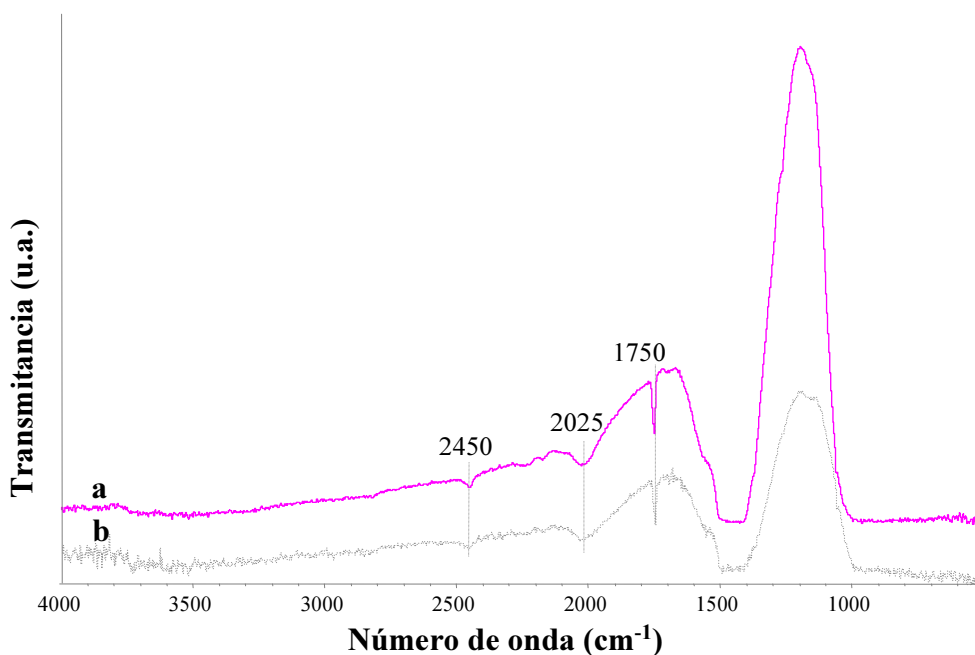


Figura 3.42: Espectro IR del catalizador con wolframio $0.04W0.4Pt4BaA_{150}$ evacuado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora. Se incluye el espectro de $0.4Pt4BaA_{150}$ como referencia

3.5. Influencia de las características del soporte

En este apartado se presentan los resultados de caracterización de un conjunto de catalizadores sintetizados con formulación igual al sistema modelo y empleando como soporte una alúmina de diferentes características morfológicas, que se identifica en la Memoria como A_{250} . La serie la constituyen la alúmina (A_{250}), un catalizador que contiene 0.4 at-Pt/nm^2 de soporte ($0.4\text{Pt}A_{250}$), el que únicamente contiene bario ($5\text{Ba}A_{250}$) con una carga de 5 at-Ba/nm^2 y el catalizador bimetálico $0.4\text{Pt}5\text{Ba}A_{250}$.

3.5.1. Características morfológicas y estructurales

Desarrollo superficial

Los valores de desarrollo superficial (área BET) se describen a continuación. Se puede observar que el valor de A_{BET} para la alúmina empleada como soporte (A_{250}) es sensiblemente mayor y prácticamente duplica al de la alúmina A_{150} , resultando en $250 \text{ m}^2/\text{g}$. También el valor del diámetro medio de poro (D_p) es superior, alcanzando los 126 \AA y con un volumen de poro (V_p) de $1.045 \text{ cm}^3/\text{g}$. La incorporación de los metales modifica ligeramente los valores de A_{BET} en la misma línea que los registrados para la serie modelo.

Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 3.43 se presentan los difractogramas de la serie que emplea la alúmina A_{250} como soporte. De igual forma que la alúmina A_{150} , se puede observar que en el nuevo soporte no destaca ninguna línea de difracción bien definida, como corresponde a un perfil característico de una alúmina de baja cristalinidad; si bien se evidencian dos señales débiles a 37° y 45° (2θ) que se asocian a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 04-0880). La línea de difracción a 44° (2θ) corresponde al portamuestras empleado. Dada la baja carga de platino, el difractograma del catalizador $0.4\text{Pt}A_{250}$ es prácticamente idéntico al del soporte empleado. En el resto de los perfiles de difracción, que corresponden a

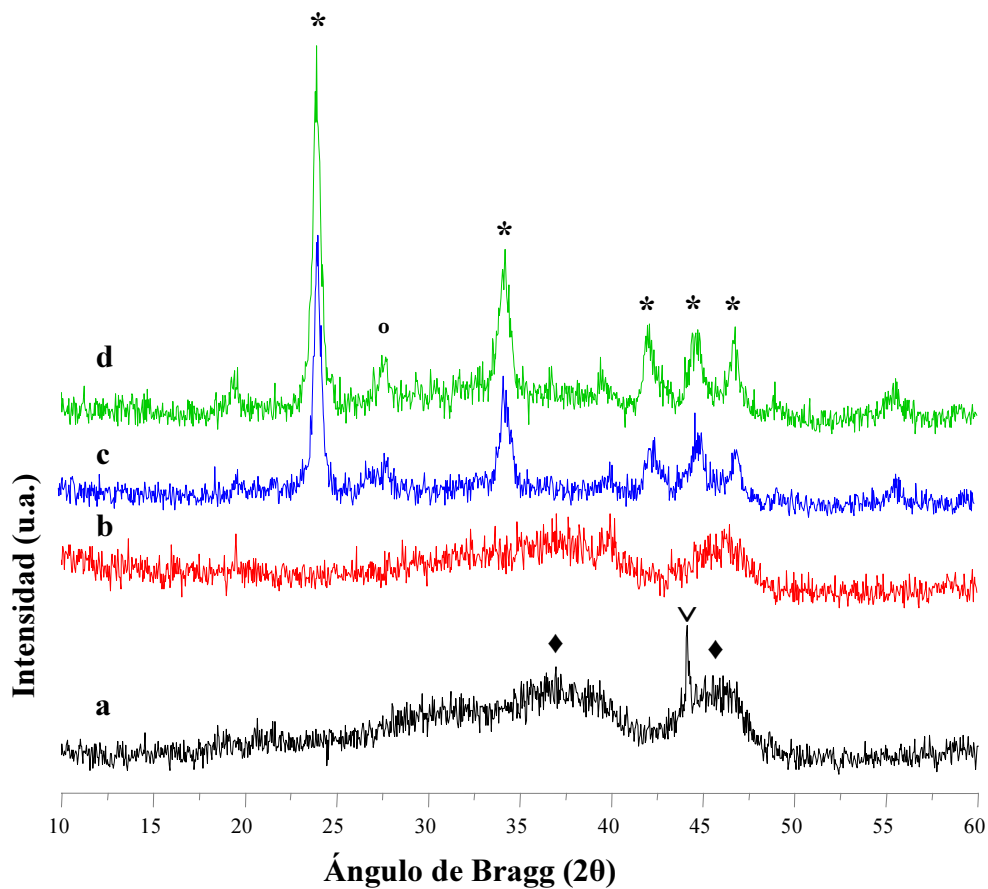


Figura 3.43: Difractogramas de los sistemas soportados en A_{250} : (a) A_{250} , (b) $0.4PtA_{250}$, (c) $5BaA_{250}$ y (d) $0.4Pt5BaA_{250}$. * $BaCO_3$, \circ $BaCO_3$ monoclinico, \blacklozenge $\gamma-Al_2O_3$, ∇ portamuestra

las muestras que contienen Ba en su formulación ($5BaA_{250}$, $0.4Pt5BaA_{250}$) destacan líneas de difracción bien definidas asociadas al bario en forma de carbonato en distinta configuración, mayoritariamente ortorrómbico (JCPDS 05-0378), aunque también cabe señalar la presencia de una señal más débil a 27° (2θ) que se corresponde con carbonato en su forma cristalográfica monoclina (JCPDS 78-2057). De la comparativa entre las dos series que emplean distintas alúminas cabe indicar que estructuralmente son similares, si bien la cristalinidad es algo superior para la serie que emplea el soporte de mayor desarrollo superficial.

Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)

El conjunto de espectros electrónicos registrados para los sistemas soportados en la alúmina A_{250} se presentan en la Figura 3.44. El soporte (A_{250}) al igual que la alúmina A_{150} es casi transparente hasta la zona visible, presentando un perfil plano hasta la región NIR donde se aprecian bandas entre 1400-2000 nm asociadas a sobretonos de grupos superficiales. Indicar que no se observa absorción entre 200-300 nm, como se registraba en la alúmina A_{150} asociada a la presencia de impurezas.

El perfil electrónico del sistema monometálico $5BaA_{250}$ se representa frente al eje de ordenadas derecho, ya que es de menor intensidad que el resto de espectros. El perfil es prácticamente idéntico al del soporte, aunque las señales registradas en la región NIR están apantalladas. Destacar que en este caso no se registra la banda de adsorción ancha centrada en 500 nm evidente en el sistema homólogo soportado sobre la alúmina A_{150} (Fig. 3.2) probablemente consecuencia del cierto tono grisáceo, frente al nuevo sistema de alta área, $5BaA_{250}$, de color blanco.

La incorporación de platino, $0'4PtA_{250}$, produce una importante modificación del espectro en la región ultravioleta-visible pero manteniéndose prácticamente el mismo perfil en la zona del infrarrojo cercano (NIR), consecuencia del menor recubrimiento del soporte. Destacan una absorción a 260 nm y una segunda a 350 nm que se extiende hasta la región visible. La incorporación del platino en la formulación provoca un aumento en la intensidad de las señales. En el sistema bimetálico ($0'4Pt5BaA_{250}$) puede observarse que, en la región ultravioleta, destaca una banda intensa y relativamente ancha que se extiende hasta los 800 nm, cuyo máximo se localiza a 390 nm y una señal superpuesta próxima a 260 nm, que también se detecta en el catalizador monometálico con platino. También son evidentes las señales asociadas al soporte en la región NIR. De forma general el perfil electrónico es similar al del catalizador $0'4Pt5BaA_{150}$, aunque la incorporación del platino ha provocado que la intensidad de las señales sean notablemente superiores en los sistemas soportados en la alúmina de

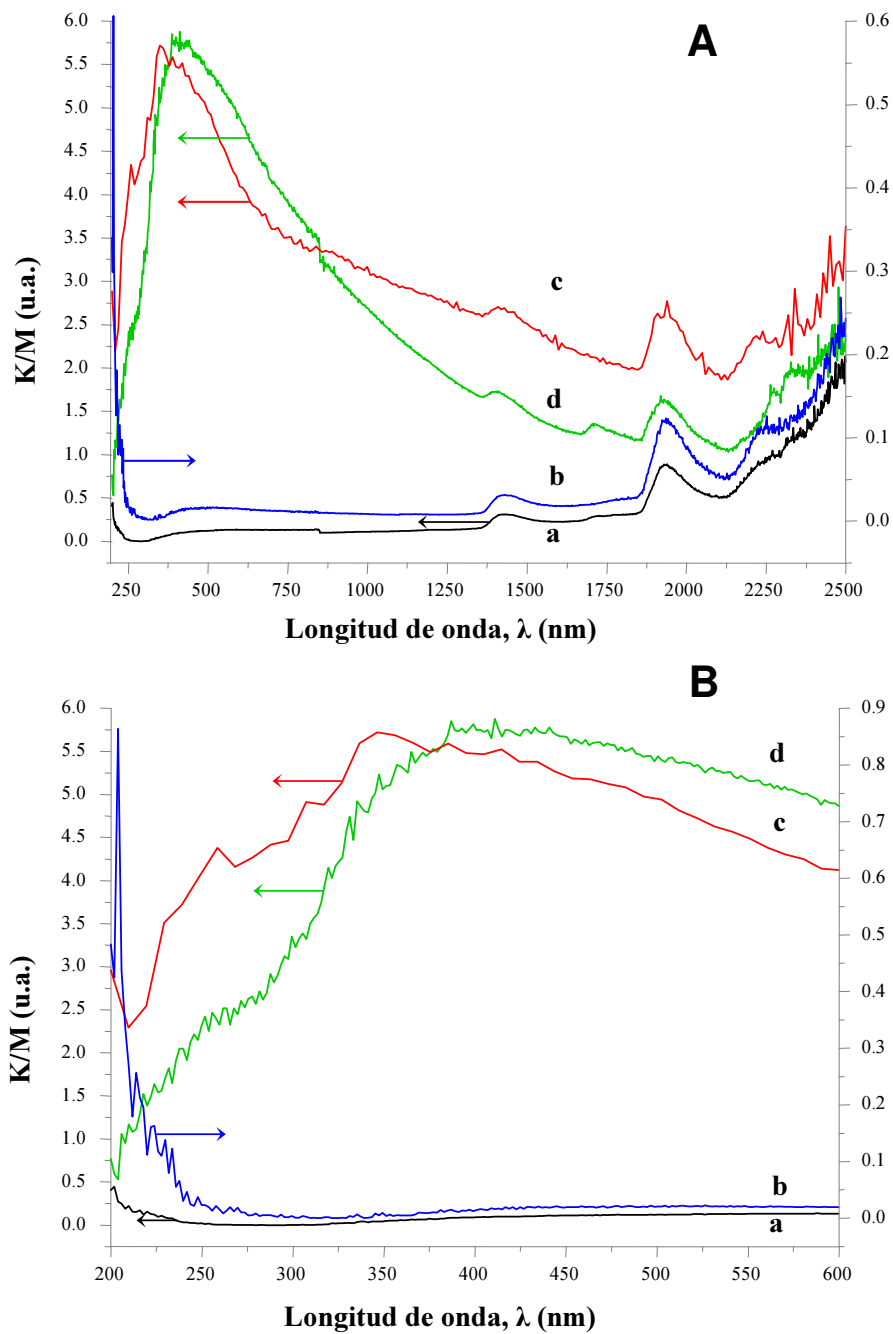


Figura 3.44: Espectro UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los sistemas soportados en la alúmina A₂₅₀: (a) A₂₅₀, (b) 5BaA₂₅₀, (c) 0.4PtA₂₅₀ y (d) 0.4Pt5BaA₂₅₀. (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm

alta área (ver Figura 3.2).

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se presentan un conjunto de fotografías que corresponden a los catalizadores soportados sobre la alúmina de alto desarrollo superficial (A_{250}). La alúmina A_{250} , en la Figura 3.45, presenta una morfología más homogénea que la A_{150} y es de carácter filamentoso, cuyo tamaño medio puede establecerse inferior a 100 nm. Visualmente está alejada de la alúmina A_{150} (ver Fig. 3.3) que presenta una estructura más compacta y granular destacando algún filamento de mayor tamaño y densidad. En la Figura 3.46 se muestra la difracción de la alúmina de mayor área (A_{250}), más débil y en forma de anillos concéntricos que se asocia a partículas cristalinas de pequeño tamaño. La Figura 3.47 corresponde a una fotografía del catalizador $0'4PtA_{250}$ donde se observa que el Pt está disperso, con un tamaño similar e incluso inferior que el registrado en el sistema soportado sobre A_{150} , estableciéndose un tamaño medio cercano a 10 nm. En el sistema $5BaA_{250}$ (Figura 3.48) se observan zonas oscuras que se asocian al bario que aparentemente resulta más disperso que cuando está soportado sobre la alúmina de menor desarrollo superficial, a pesar de incorporar el mayor contenido en bario (5 at/nm²). Las estructuras de bario son de inferior tamaño (50 x 100 nm), menos densas y con un patrón de difracción menos intenso y superpuesto al del soporte (Figura 3.49). En el catalizador bimetalico $0'4Pt5BaA_{250}$ resulta más difícil distinguir el platino, se aprecia alúmina descubierta y un aparentemente mejor recubrimiento del bario (Figura 3.50).

3.5.2. Caracterización químico-física

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

En la Tabla 3.14 se presentan los valores de concentración atómica superficial de los elementos estudiados y en la Tabla 3.15 las energías de ligadura obtenidas para los

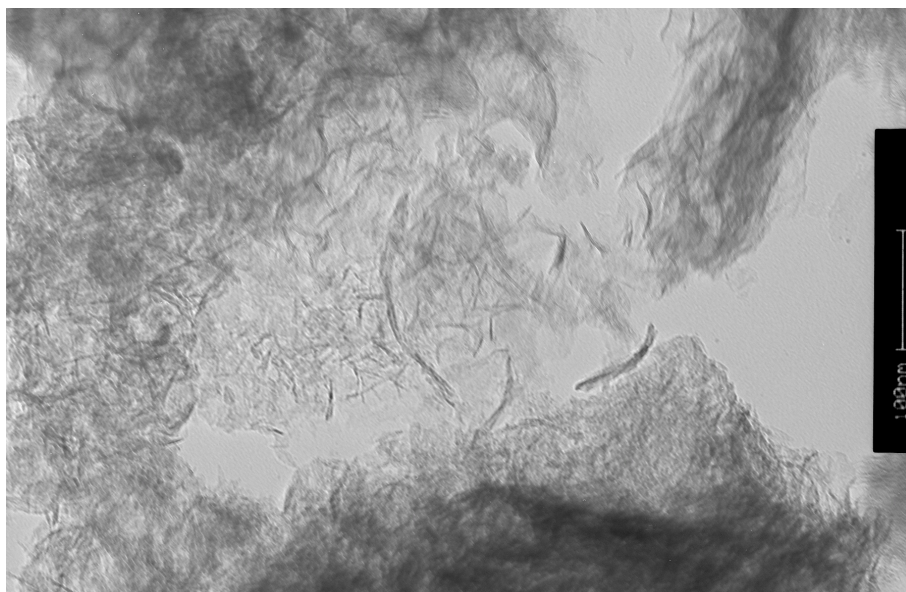


Figura 3.45: Microscopía Electrónica de Transmisión del soporte A₂₅₀

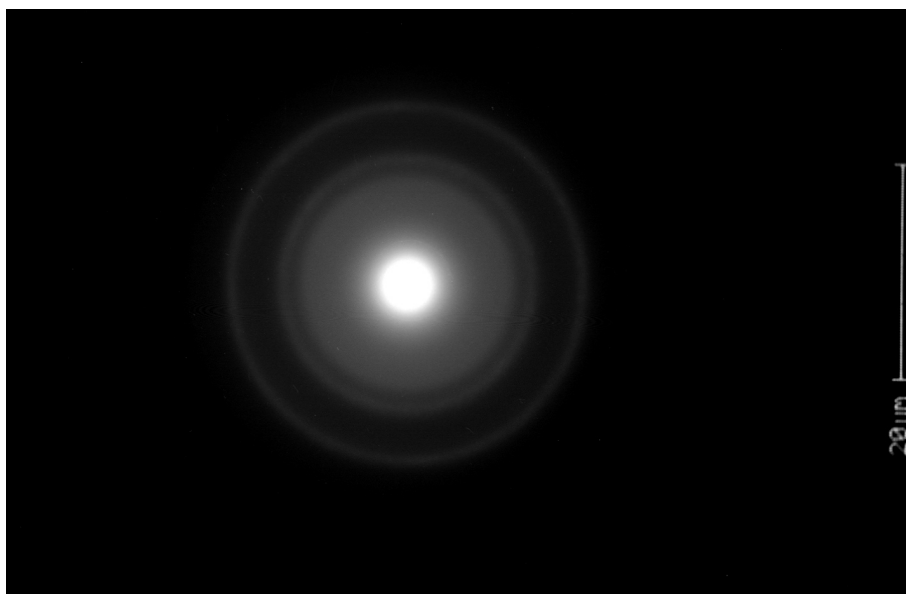


Figura 3.46: Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) de A₂₅₀

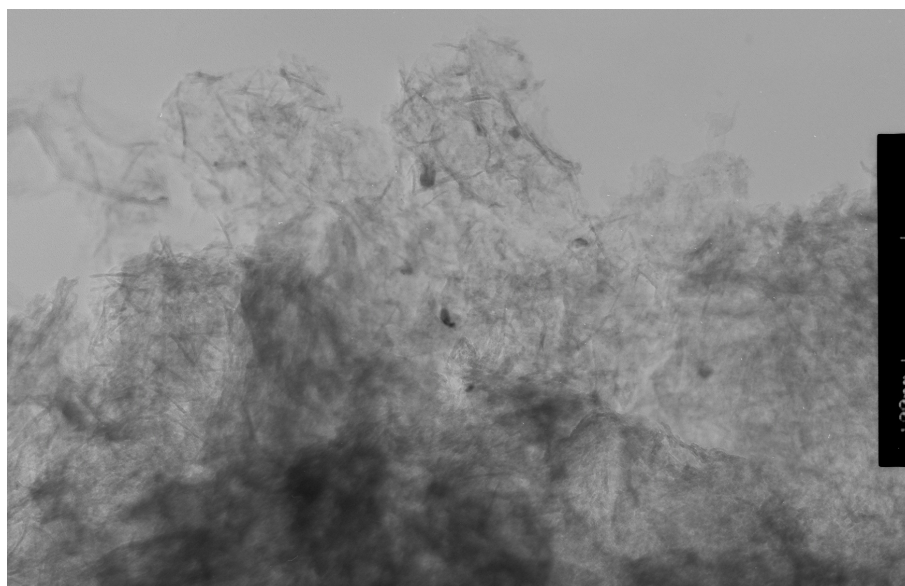


Figura 3.47: Microscopía Electrónica de Transmisión del platino en el catalizador 0.4PtA₂₅₀

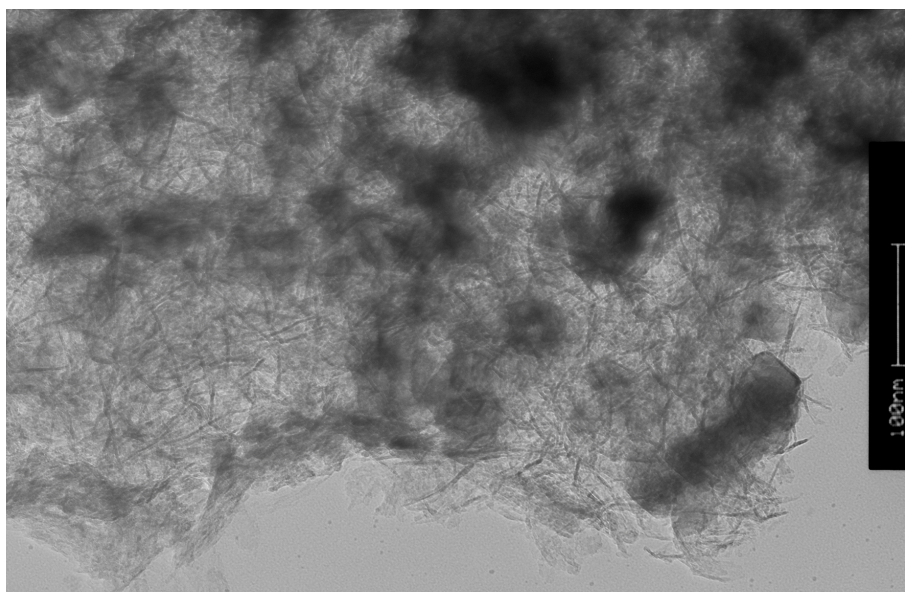


Figura 3.48: Microscopía Electrónica de Transmisión del bario en el catalizador 5BaA₂₅₀

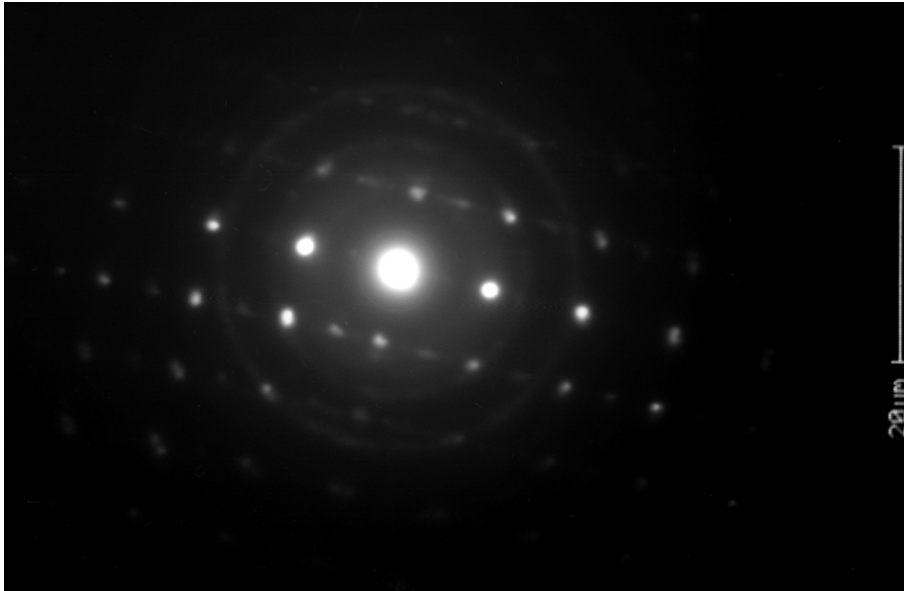


Figura 3.49: Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) del bario en 5BaA₂₅₀

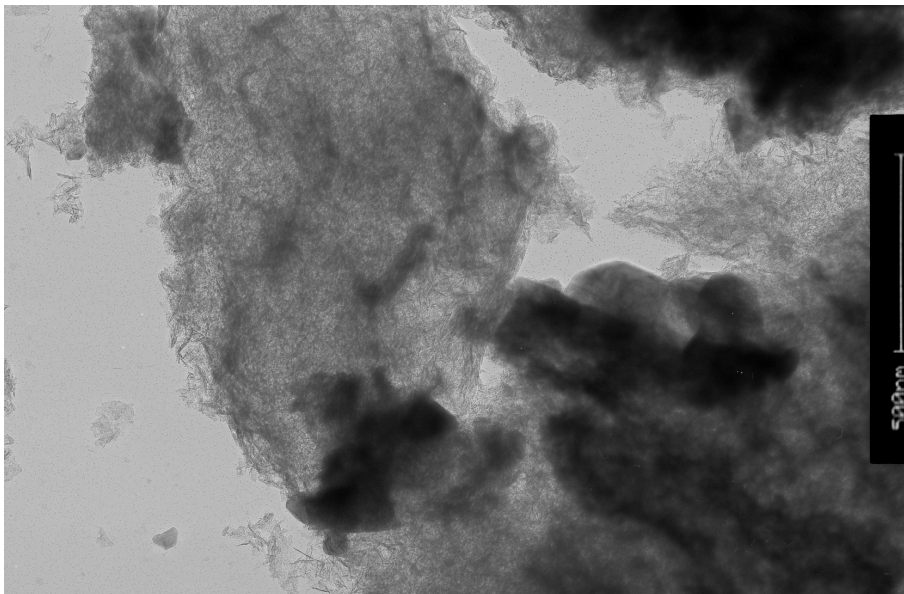


Figura 3.50: Microscopía Electrónica de Transmisión (difracción) de 0'4Pt5BaA₂₅₀

Catalizadores	Composición atómica superficial (%)				
	C	O	Al	Ba	Pt
A₂₅₀	9'7	59'1	31'2	0	0
0'4PtA₂₅₀	4'6	59'9	35'1	0	0'4
5BaA₂₅₀	6'8	60'5	31'2	1'5	0
0'4Pt5BaA₂₅₀	8'6	57'8	31'6	1'6	0'4

Tabla 3.14: Composición atómica superficial de los catalizadores soportados en la alúmina A₂₅₀, expresada en porcentajes relativos

sistemas soportados sobre A₂₅₀. Para el nuevo soporte (A₂₅₀), el espectro del O_{1s} es suma de dos señales: una localizada a 530'9 eV con un peso relativo del 77 % asociada al oxígeno presente como óxido de aluminio y otra señal centrada a 532'5 eV, asignada al oxígeno de los grupos hidroxilos superficiales con un porcentaje del 23 % del total, material más hidroxilado que la alúmina de baja área (ver Tabla 3.3). Los siguientes registros sí muestran valores similares en ambos soportes, tanto de energía de ligadura como de porcentajes. La señal del Al_{2p} aparece con un valor de 74'0 eV y en la región 1s del carbono se establecen dos componentes, la de carbono adventicio a 284'8 eV con un 78 % en peso y el resto (22 %) a una energía de 288'3 eV asociada a C con impurezas.

El sistema monometálico que contiene platino, 0'4PtA₂₅₀, presenta una señal del oxígeno 1s que es resultado de la contribución de tres componentes: en orden creciente de energía de ligadura se obtiene una señal a 529'5 eV asociada a O-Pt que representa un valor próximo al 1 %, en línea con la carga de platino incorporada. En segundo lugar, se encuentra la componente asignada al oxígeno del soporte a 530'9 eV, que es mayoritaria (87 %) y la tercera componente, a 532'8 eV con un 12 %, asociada a los grupos hidroxilos superficiales. El valor de BE para el Al_{2p} resulta algo desviada aunque se mantiene en 74'0 eV, característico del aluminio en forma de óxido (Al₂O₃). La región 1s del carbono es suma de dos contribuciones, la mayoritaria con un 82 % del total de la señal, centrada en 284'8 eV y relativa al carbono adventicio y una segunda contribución, de menor intensidad (18 %) y centrada a 288'3 eV, de C con

impurezas. Para el $Pt_{4d_{5/2}}$ se registran tres señales: una que se localiza a 314'9 eV, con un porcentaje netamente inferior que el registrado para el catalizador soportado sobre la alúmina de baja área (50 % frente al 75 %); una segunda a 317'1 eV que representa un 49 % de la señal total y es propia del Pt^{+2} y, finalmente, la señal a mayor valor de energía (318'5 eV) que llega al 1 % del total. Se comprueba que la sustitución del soporte produce una variación de los porcentajes relativos de las especies superficiales de platino sin modificar los valores de las energías de ligadura asociados.

En el sistema monometálico que contiene bario soportado sobre la alúmina de alta área (5BaA₂₅₀), se registra una señal de O_{1s} formada por cuatro componentes. Los valores de energía superior e inferior sufren alguna desviación con respecto a los de la muestra 5BaA₁₅₀. Se trata de las energías localizadas a 529'2 eV y 532'6 eV que se asocian a O-Ba y al oxígeno de los hidroxilos superficiales, respectivamente. El resto de valores no sufre modificación y tampoco se detectan desviaciones notables de los valores de porcentajes relativos de las distintas especies superficiales asociadas. El valor de la señal Al_{2p} está centrado a 73'8 eV, en el rango correspondiente al óxido. La señal del C_{1s} puede estar constituida por tres componentes. En orden creciente de energía, a 284'7 eV con el 73 % de la señal global, estaría la asociada al C adventicio; la de energía intermedia se localiza a 287'2 eV, representa el 8 % del total y puede pertenecer a C de grupos carbonilos procedentes de la preparativa y la de mayor energía a 289'5 eV asociada al carbono de los grupos carbonatos superficiales (19 %). La región $3d_{5/2}$ del Ba presenta además de la señal más importante en porcentaje (98 %) a 780'5 eV propia de los carbonatos, una pequeña "cola" de tan sólo un 2 % de la señal global centrada a 779'8 eV y asociada al bario en forma óxido. Los valores de energía no sufren modificaciones sensibles pero sí se observan desviaciones en los porcentajes relativos de las poblaciones, disminuyendo la asociada a C de carbonatos comparada con el catalizador 5BaA₁₅₀ a pesar de que aumenta la proporción de bario en forma carbonato.

Los resultados XPS para el sistema bimetálico bario-platino soportado en alúmina

Catalizadores	Energía de ligadura (eV)				
	O _{1s}	Al _{2p}	Ba _{3d5/2}	C _{1s}	Pt _{4d5/2}
A₂₅₀	530'9 (77) 532'5 (23)	74'0		284'8 (78) 288'3 (22)	
0'4PtA₂₅₀	529'5 (<1) 530'9 (87) 532'8 (12)	74'0		284'8 (82) 288'3 (18)	314'9 (50) 317'1 (49) 318'5 (<1)
5BaA₂₅₀	529'2 (<1) 530'8 (80) 531'7 (10) 532'6 (9)	73'8	779'8 (2) 780'5 (98)	284'7 (73) 287'2 (8) 289'5 (19)	
0'4Pt5BaA₂₅₀	528'4 (1) 530'8 (80) 531'9 (7) 532'9 (12)	74'0	779'9 (9) 780'5 (91)	284'8 (74) 287'3 (12) 289'6 (14)	314'5 (67) 317'2 (32) 318'4 (1)

Tabla 3.15: Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los catalizadores soportados en la alúmina A₂₅₀, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie

de alta área (0'4Pt5BaA₂₅₀) se detallan a continuación. La señal correspondiente al nivel *1s* del oxígeno se divide en cuatro componentes: una a baja energía (528'4 eV) que contribuye con un peso menor del 1% y la señal está asociada a O-M (Pt ó Ba); la mayoritaria a 530'8 eV (80%) se asigna al oxígeno que forma parte del soporte (O-Al); la tercera componente con un peso relativo del 7%, a 531'9 eV se atribuye al oxígeno que forma parte de los carbonatos y, finalmente, a 532'9 eV con un peso del 12%, la correspondiente a grupos OH superficiales. El espectro del nivel *2p* del aluminio se localiza a 74'0 eV, energía característica del óxido utilizado como soporte. La señal correspondiente al nivel *1s* del carbono se divide en tres contribuciones, la de menor energía de ligadura (284'8 eV) con mayor porcentaje (74%) del carbono adventicio; a mayor energía, 287'3 eV con un 12%, la asociada a grupos C=O superficiales procedentes de la descomposición del precursor de bario y, por último, a 289'6 eV con un peso del 40%, la asociada al C de los carbonatos. El espectro asimétrico del Ba_{3d5/2} lleva a su deconvolución en dos señales, la del BaCO₃ a

780'5 eV y la del BaO a 779'9 eV, con unos porcentajes de 91 y 9 %, respectivamente. En el análisis de la respuesta para el $\text{Pt}_{4d5/2}$ se siguen las tres bandas asociadas a sus tres posibles estados de oxidación: el estado metálico, mayoritario (67 %), a menor energía (314'5 eV); con un valor de energía de 317'2 eV y un porcentaje del 32 % se encuentra la señal que se asocia a la presencia de Pt^{+2} y, finalmente, a 318'4 eV con un 1 % de contribución a la señal total, el platino en su estado de oxidación más alto (Pt^{+4}). Nuevamente, si se somete a comparación los sistemas bimetalicos soportados en las distintas alúminas, se observa que las proporciones relativas de las especies de platino varían de forma notable; sin embargo, estas desviaciones son anteriores a la incorporación del bario y se detectan dada la distinta capacidad de dispersión y retención del platino sobre las distintas alúminas ($0'4\text{PtA}_{250}$ y $0'4\text{PtA}_{150}$). Sí se mantiene el efecto del aumento del porcentaje de Pt^0 presente en el catalizador bimetalico con respecto a su monometalico de referencia.

Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR)

En este apartado se recogen los resultados de la activación térmica de la serie de catalizadores soportados sobre la alúmina A_{250} . En la Figura 3.51 se representan los espectros registrados desde temperatura ambiente a 500 °C relativos al nuevo soporte (A_{250}) y en la Figura 3.52 se recogen los espectros IR tras una hora de evacuación a 500 °C de todos los catalizadores, incluyendo el soporte. En el perfil de la alúmina A_{250} se diferencian dos bandas localizadas a alto número de onda, a 3726 y 3672 cm^{-1} , asociadas a grupos hidroxilos de la superficie, difíciles de observar con la alúmina de baja área (Fig. 3.11). Además, con el aumento en la temperatura de evacuación se elimina la banda localizada a 1640 cm^{-1} y la señal ancha entre 3700 y 3000 cm^{-1} , ambas asociadas a agua superficialmente retenida. A última temperatura de evacuación (500 °C, 1 hora), se obtiene un espectro nítido, con dos señales a 1571 y 1460 cm^{-1} propias de la estructura de la alúmina, además del *cutoff* a 1000 cm^{-1} y las bandas asociadas a los OH. La incorporación del Pt sobre el soporte, $0'4\text{PtA}_{250}$, produce la

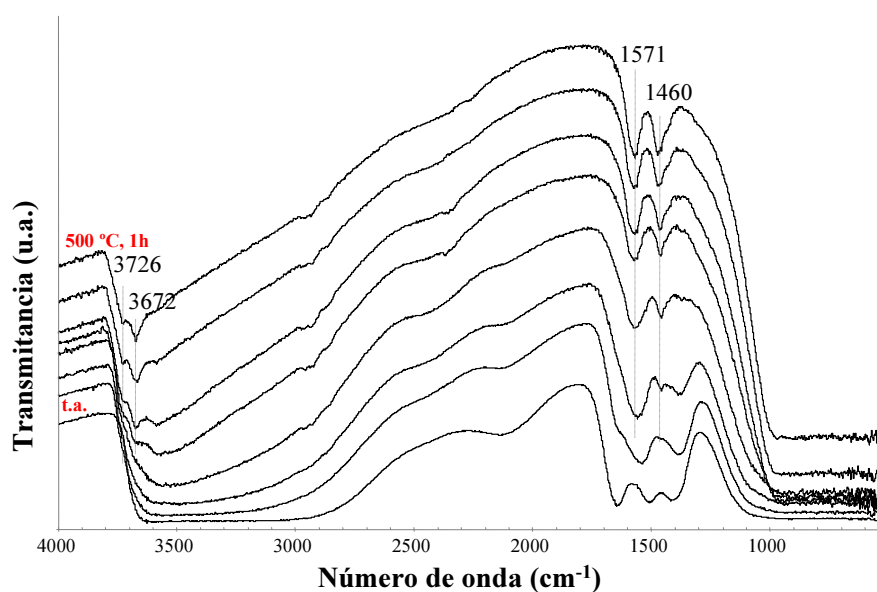


Figura 3.51: Espectros IR del soporte A₂₅₀, correspondientes a la activación térmica en vacío desde temperatura ambiente (t.a.) a 500 °C durante 10 minutos y sólo a 500 °C 1 hora (t.a., 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 500 °C 1h)

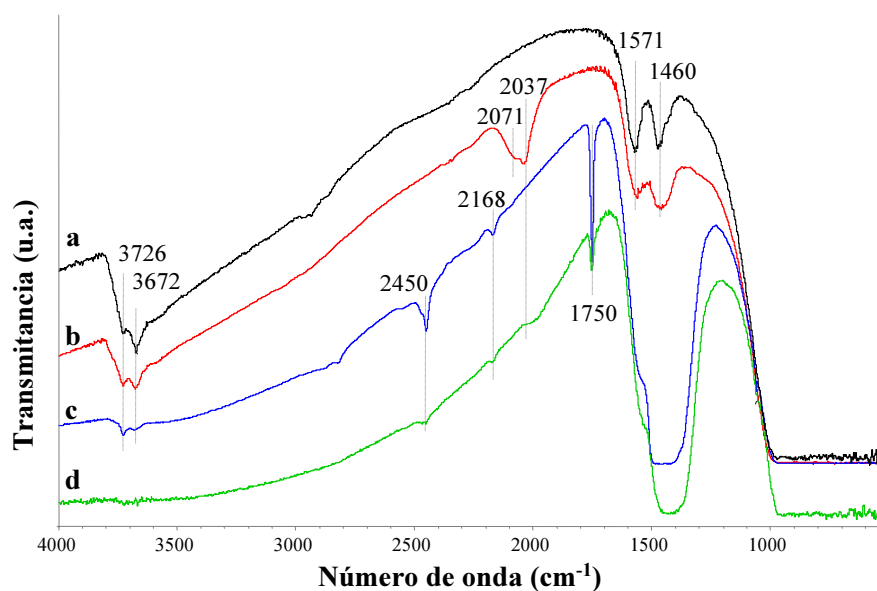


Figura 3.52: Espectros IR de los sistemas soportados en la alúmina A₂₅₀, evacuados a 500 °C durante 1 hora: (a) A₂₅₀, (b) 0.4PtA₂₅₀, (c) 5BaA₂₅₀ y (d) 0.4Pt5BaA₂₅₀

modificación parcial del perfil IR con la detección de una banda ancha en la que se identifican los modos a 2037 cm^{-1} y un hombro a 2071 cm^{-1} asociadas a Pt-C-O. Esta absorción asociada al platino se vuelve a registrar en el catalizador bimetalico, aunque con un desplazamiento hacia menor número de onda (2025 cm^{-1}), debido a una interacción Pt-Ba. La presencia de bario, tanto en el sistema monometalico 5BaA_{250} como en el bimetalico $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{250}$, provoca el apantallamiento de las bandas del soporte, debido al recubrimiento de la superficie por parte del Ba, aunque se mantiene el *cutoff* a 1000 cm^{-1} . Además se observan las bandas asociadas a los carbonatos entre $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ y los más estables de origen orgánico a 2450 y 1750 cm^{-1} . En el catalizador bimetalico $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{250}$ se detecta una disminución de las señales anteriores dado que la presencia del platino promueve la movilidad y descomposición de los carbonatos superficiales, como ya se vio en el análisis termodiferencial. Por último, señalar la presencia de una señal a 2168 cm^{-1} que se asocia al bario y que podría relacionarse con la formación de especies relativamente estables de tipo Ba-O=C=O proveniente del enlace entre bario en forma óxido con enlace débil y un grupo CO.

Acidez superficial mediante FTIR. Adsorción de PV

Dentro de este apartado se incluye el análisis de la acidez de los distintos soportes empleando como molécula sonda el pivalonitrilo (PV, trimetil acetonitrilo). Tiene fácil detección en la zona del espectro infrarrojo, consecuencia de que la banda asociada al modo de vibración del grupo CN (2235 cm^{-1} , en estado líquido) muestra una alta sensibilidad según su posible interacción con los sitios activos a través de centros tipo Brönsted o Lewis (por desplazamiento de la banda hacia mayor número de onda). Se ha empleado un pulso de 15 torr de PV y se registra la evolución térmica desde temperatura ambiente hasta 500 °C . Los resultados de las sustracciones tras la adsorción de PV sobre los dos tipos de alúminas empleadas como soporte, A_{150} y A_{250} , se muestran en las Figuras 3.53 y 3.54, respectivamente. En las figuras se incluye el

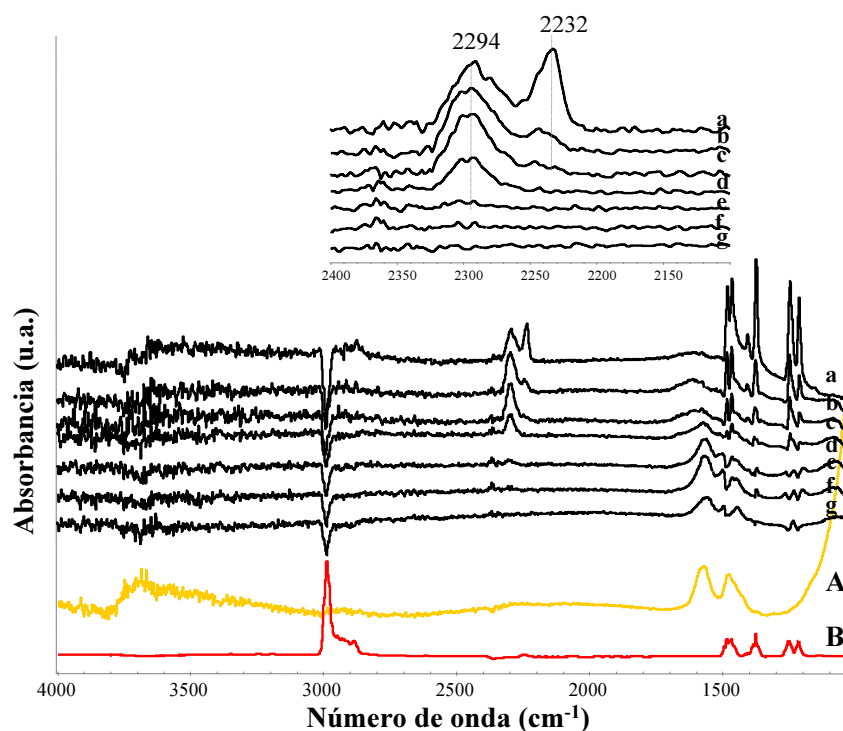


Figura 3.53: Espectros sustracción IR tras la adsorción de pivalonitrilo sobre la alúmina A_{150} y evacuación en temperatura desde temperatura ambiente (t.a.) a 500 °C: (a) sin evacuar a t.a.; (b) evacuado t.a.; (c) ev. 100 °C; (d) ev. 200 °C; (e) ev. 300 °C; (f) ev. 400 °C; (g) ev. 500 °C; (A) pastilla activada; (B) Pulso de PV

espectro del catalizador activado, la fase gas (PV), los espectros-sustracción y una ampliación de la región entre 2100 y 2400 cm^{-1} .

En la Figura 3.53 se muestran los espectros correspondientes a la alúmina de baja área, A_{150} . Se puede observar en todos los espectros registrados la formación, tras la introducción del pulso de PV, de una señal débil que se localiza a 3700 cm^{-1} de carácter negativo cuya intensidad disminuye según aumenta la temperatura de evacuación, desapareciendo cuando se superan los 300 °C. En la región entre los 3000 y 2800 cm^{-1} aparecen una serie de bandas que corresponden a los modos de vibración de los grupos metilos de la molécula de pivalonitrilo, que también se detectan en la zona entre 1200 y 1500 cm^{-1} y se mantienen a alta temperatura.

En el perfil IR registrado a temperatura ambiente sin evacuación (Fig. 3.53, a)

destaca una banda a 2235 cm^{-1} correspondiente al *stretching* del grupo CN de la molécula de PV. Señal que se relaciona con la interacción, a través de enlaces de hidrógeno, de la molécula sonda con los grupos OH superficiales; su casi completa desaparición tras evacuación a 100 °C es indicativo de la débil acidez. Para todos los espectros y hasta 200 °C se detecta una banda a 2295 cm^{-1} que se asocia a la coordinación de la molécula de PV con la superficie de la alúmina, relacionada con la acidez de tipo Lewis. El tratamiento en evacuación a temperaturas superiores a 200 °C produce casi la completa desaparición de las señales, dejando la superficie prácticamente libre.

Un comportamiento más alejado del registrado para la alúmina de baja área se observa para la alúmina A_{250} . En la Figura 3.54 se puede observar que en los espectros registrados hasta 200 °C , la banda centrada a 3735 cm^{-1} tiene carácter negativo, su intensidad disminuye según aumenta la temperatura de evacuación y llega a desaparecer cuando se alcanzan los 300 °C de evacuación, contemporáneamente con la señal que se registra a 2235 cm^{-1} .

En la zona comprendida entre 3000 y 2800 cm^{-1} se registran los modos vibrationales correspondientes a los grupos metilos de la molécula sonda, que también se detectan en la región entre los 1200 - 1500 cm^{-1} y se mantienen a alta temperatura. En el espectro IR correspondiente al sistema sin evacuar a temperatura ambiente (Fig. 3.27, a) destaca la señal a 2235 cm^{-1} desplazada hacia mayor número de onda, 2241 cm^{-1} , que disminuye en intensidad, llegando casi a desaparecer tras evacuación a 100 °C . En todos los espectros diferencia se detecta el modo a 2295 cm^{-1} , asociado a acidez del tipo Lewis, cuya intensidad aumenta con la temperatura de evacuación.

De este estudio se puede establecer que ambas alúminas tienen características ácidas netamente distintas: la alúmina A_{150} presenta una acidez residual tipo Brønsted a muy baja temperatura y un carácter Lewis muy débil. Sin embargo, la alúmina de alta área (A_{250}) que también presenta una acidez tipo Brønsted a baja temperatura, muestra en la evolución térmica que tiene un importante carácter ácido tipo Lewis lo

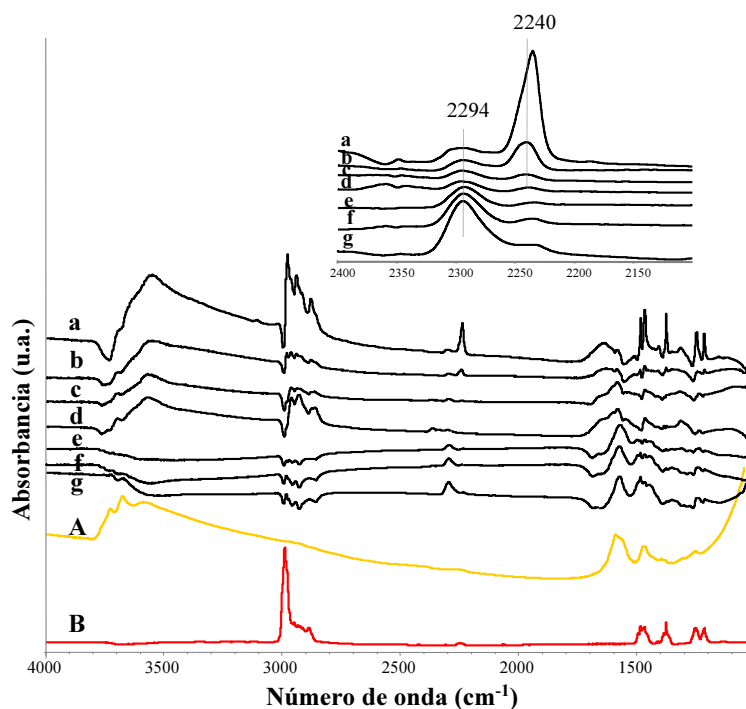


Figura 3.54: Espectros sustración IR tras la adsorción de pivalonitrilo sobre la alúmina A₂₅₀ y evacuación en temperatura desde temperatura ambiente (t.a.) a 500 °C: (a) sin evacuar a t.a.; (b) evacuado t.a.; (c) ev. 100 °C; (d) ev. 200 °C; (e) ev. 300 °C; (f) ev. 400 °C; (g) ev. 500 °C; (A) pastilla activada; (B) Pulso de PV

que le puede inducir un distinto comportamiento superficial.

3.6. Influencia del empleo del material estructural en forma monolito

En este apartado se agrupan y comentan los resultados de los sistemas sintetizados en forma de monolito, que emplean como soporte (M) una cordierita ($2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) que incorpora un recubrimiento de Al_2O_3 . Como se indicó en la preparativa se han considerado el sistema monometálico 4BaM y el bimetalico (0'4Pt4BaM); además de los conformados con sustitución parcial de Pt por Ag, 0'4Pt-Ag4BaM, y otro con sustitución total 0'8Ag4BaM.

3.6.1. Características morfológicas y estructurales

Desarrollo superficial

El soporte empleado (M) es un monolito comercial, cedido por el Centro de Investigación de Ford, compuesto por una matriz de cordierita con un recubrimiento de alúmina. Tienen una densidad de 400 celdas por pulgada cuadrada (400 cpsi, *cell per square inch*), unas dimensiones de 2'54 x 7'60 cm (1 x 3") y un peso de 18 g (Ver Figura 3.55). El valor de área es de 55 m²/g (área BET, A_{BET}) y el volumen total de poros (V_p) de 6'5 cm³/monolito (0'36 cm³/g).

Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 3.56 se muestran los difractogramas del material pulverizado, tanto del soporte como del conjunto de catalizadores sintetizados. En el difractograma del soporte estructurado (M) destacan líneas de difracción bien definidas y asociadas a una cordierita (JCPDS 84-1222) que es el material base. Estas señales se evidencian en todas las muestras analizadas dada la proporción relativa de este material en la formulación. Cabe destacar la presencia, en todas las muestras que incorporan bario, de una línea de difracción que se localiza a 24° (2θ), asociada a la presencia de carbonatos de bario en forma ortorrómbica (JCPDS 05-0378).

Espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa (UV-Vis-NIR-RD)

Los espectros electrónicos de los materiales pulverizados se representan en la Figura 3.57. El soporte (M) no presenta señales en la región UV-Vis, aunque sí se puede apreciar una perturbación a 350 nm asociada a los óxidos metálicos del material. En la región NIR, sí se observan bandas centradas a 1400, 1900 y 2250 nm, asociadas al contenido en alúmina incorporado como recubrimiento. La incorporación del bario, 4BaM, no provoca modificaciones del perfil electrónico y resulta muy próximo al re-

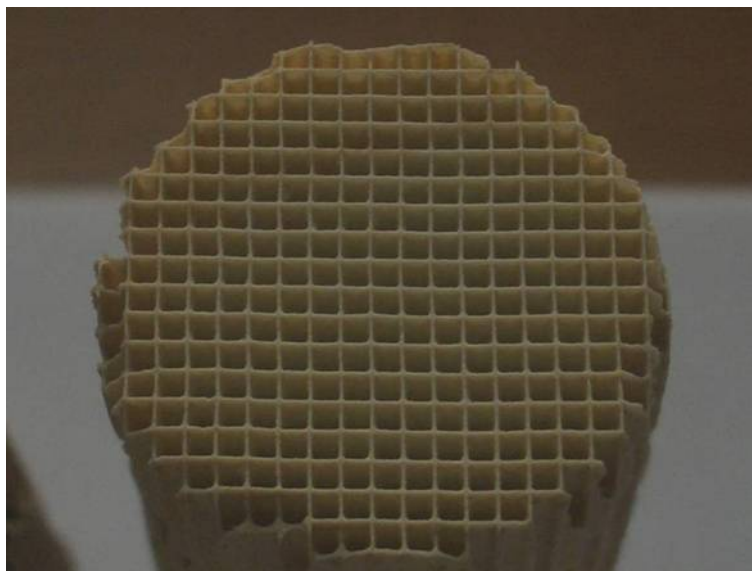


Figura 3.55: Fotografías de los catalizadores estructurados en forma de monolito

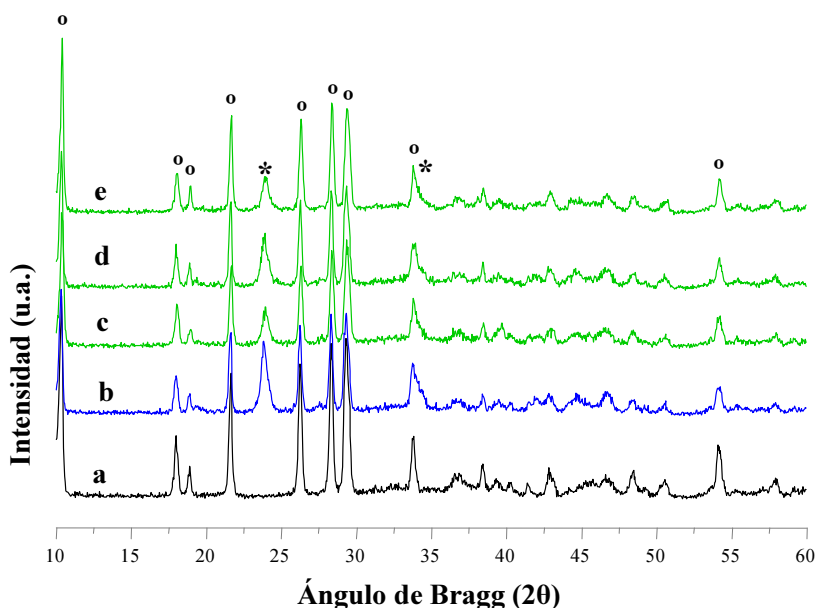


Figura 3.56: Difractogramas de los catalizadores estructurados en forma de monolito: (a) M, (b) 4BaM, (c) 0'4Pt4BaM, (d) 0'4Pt-Ag4BaM y (e) 0'8Ag4BaM. *BaCO₃ ortorrómbico, o cordierita

gistrado para el sistema monometálico soportado en la alúmina de alta área (5BaA₂₅₀, Fig. 3.44).

Para el conjunto de los catalizadores que incorporan un segundo metal en la formulación (0'4Pt4BaM, 0'4Pt-Ag4BaM y 0'8Ag4BaM) además de la señal registrada en la región NIR, se detecta una señal intensa cuyo perfil y valor máximo de absorbancia se desplaza dependiendo del metal noble incorporado. Concretamente el catalizador 0'8Ag4BaM presenta una banda ancha asimétrica que se extiende más allá del visible cuyo máximo se localiza a 490 nm y un hombro menos intenso a 360 nm. Cuando en la formulación está presente el platino, 0'4Pt4BaM y 0'4Pt-Ag4BaM, se detecta un aumento en la intensidad relativa de los valores de absorbancia y un desplazamiento hacia mayor energía localizándose el máximo a 430 nm. Además, se detecta una señal más compleja con dos máximos a 340 nm y 270 nm que aumentan en intensidad conforme aumenta la cantidad de platino incorporada en el catalizador.

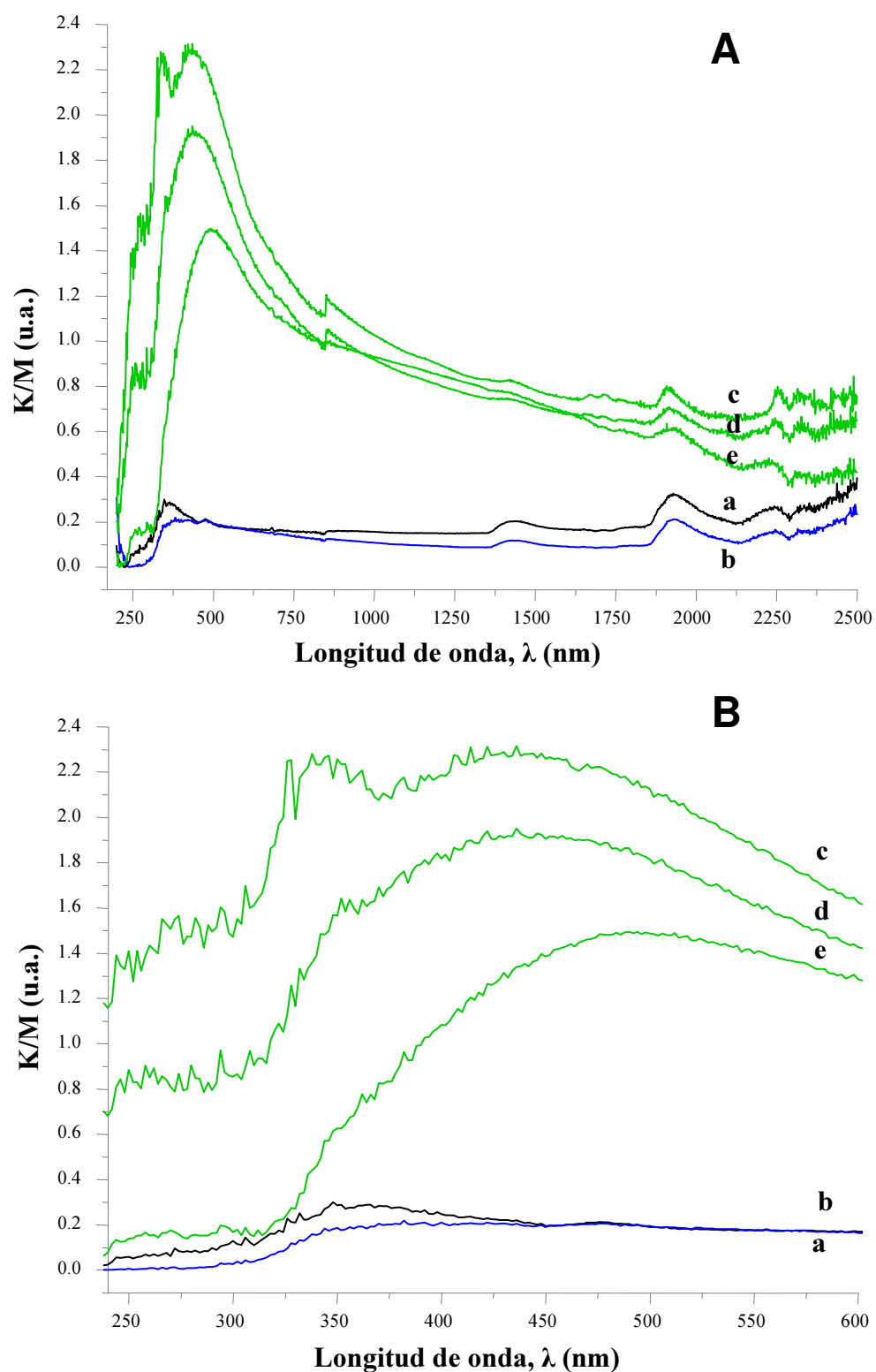


Figura 3.57: Espectros UV-Vis-NIR en Reflectancia Difusa de los catalizadores conformados en forma de monolito: (a) M, (b) 4BaM, (c) 0'4Pt4BaM, (d) 0'4Pt-Ag4BaM y (e) 0'8Ag4BaM. (A) Región entre 200 y 2500 nm. (B) Ampliación entre 200 y 600 nm

Estas diferencias indican que la presencia de Pt y/o Ag en la formulación provocan cambios en el entorno químico.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En este apartado se comentan algunos de los resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, *Scanning Electronic Microscopy*) realizadas sobre el material conformado. La Figura 3.58 se observa un corte transversal del monolito, apreciándose la forma circular de las celdas que constituyen los canales del monolito. Se puede distinguir un eje central de distinta textura y densidad, que corresponde a la cordierita base y el recubrimiento interno de los canales por alúmina (Ver detalle Figura 3.59), con huecos de gran tamaño (Ver detalle Figura 3.60) y de carácter poroso (Figura 3.61).

La incorporación de una carga de bario sobre el material base conformado, igual a 4 átomos de bario por nanómetro cuadrado de soporte (4BaM), da lugar a la presencia de filamentos sobre la estructura porosa interna de los canales que corresponde a bario en forma de carbonato, Figura 3.62; estas estructuras filamentosas coinciden con las observadas en la fotografías TEM realizadas sobre los sistemas en polvo con bario en su formulación (ver Figuras 3.7 y 3.9). Se han realizado un gran número de fotografías electrónicas de barrido de los monolitos para analizar visualmente el recubrimiento metálico incorporado. A modo de ejemplo, se muestran las Figuras 3.63 y 3.64 de un corte transversal donde se puede apreciar el resultado después de impregnación y calcinación del aspecto interno de un canal, para el catalizador conformado que incorpora platino y plata, 0'4Pt-Ag4BaM.

En la Figura 3.65 se presenta una vista interior longitudinal de uno de los canales y las Figura 3.66 y 3.67 muestran la superficie interna del canal de un monolito sin recubrimiento metálico y otro con metales incorporados, respectivamente, apreciándose el “brillo” metalizado que diferencia el material con metales incorporados.

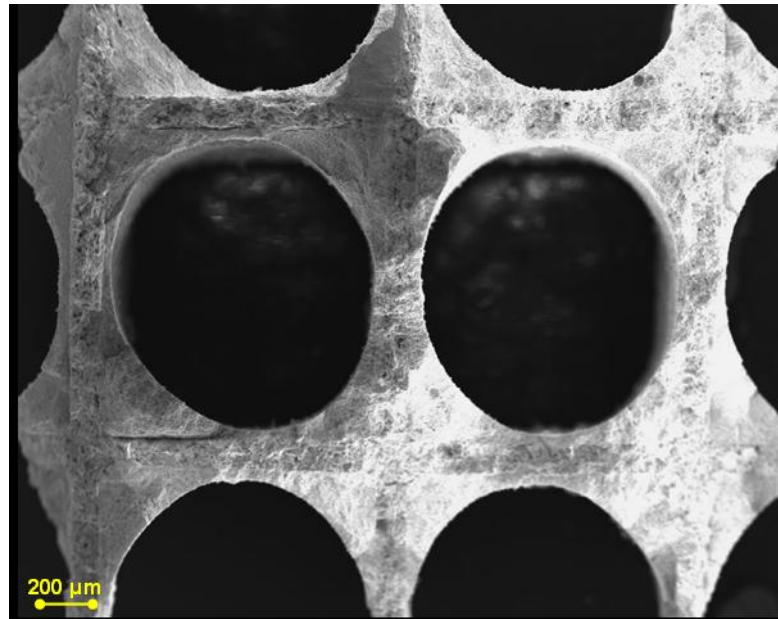


Figura 3.58: Microscopía Electrónica de Barrido de un monolito

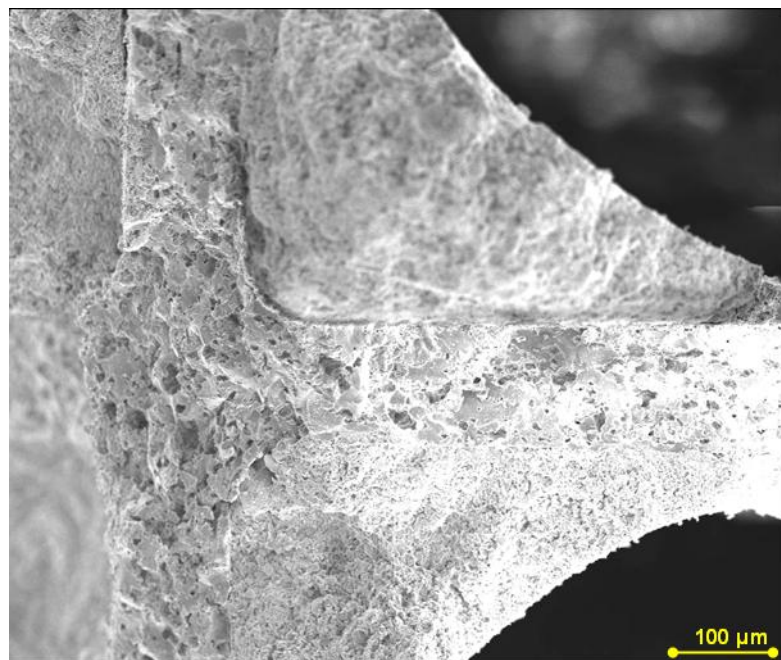


Figura 3.59: Detalle de la estructura de un monolito

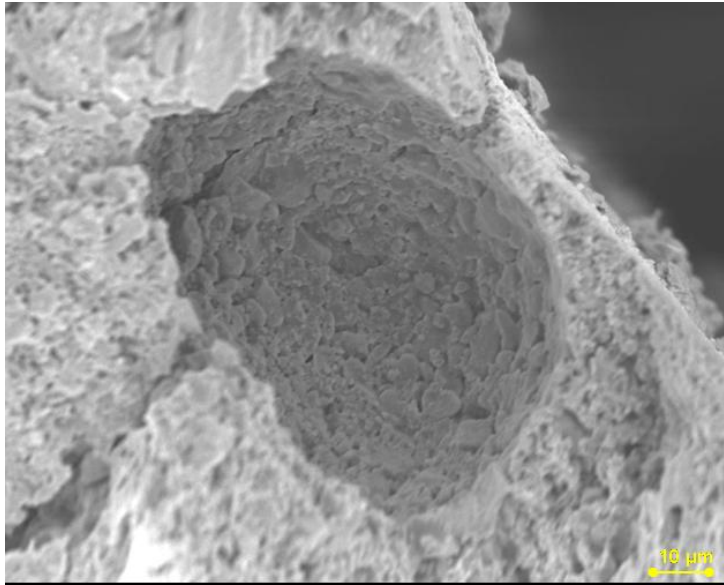


Figura 3.60: Microscopía Electrónica de Barrido de la pared de un monolito

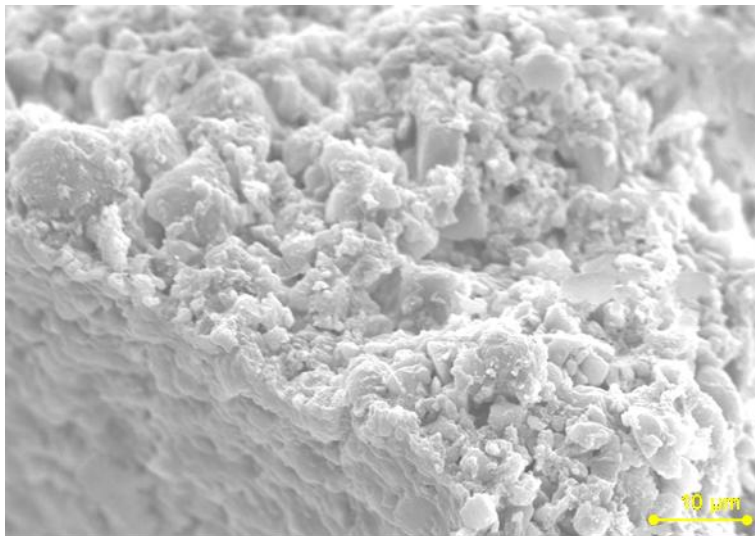


Figura 3.61: Microscopía Electrónica de Barrido de 4BaM

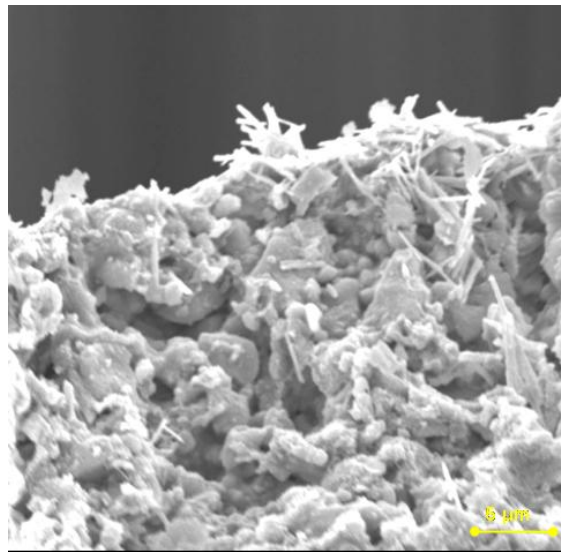


Figura 3.62: Detalle de Microscopía Electrónica de Barrido de 4BaM

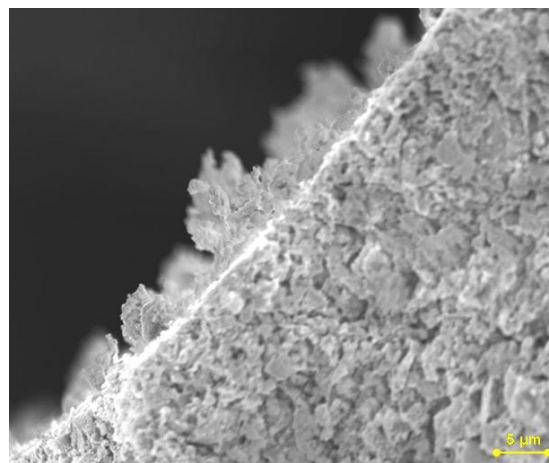


Figura 3.63: Microscopía Electrónica de Barrido de 0.4Pt5BaM

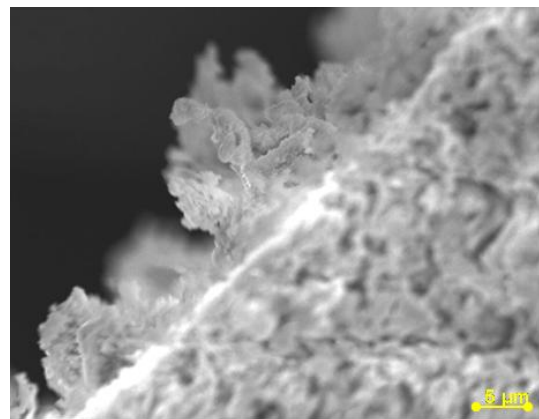


Figura 3.64: Microscopía Electrónica de Barrido de 0.4Pt5BaM, ampliación

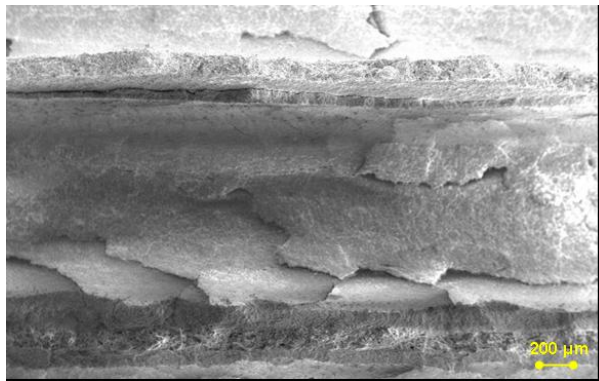


Figura 3.65: Microscopía Electrónica de Barrido de un corte longitudinal de un canal

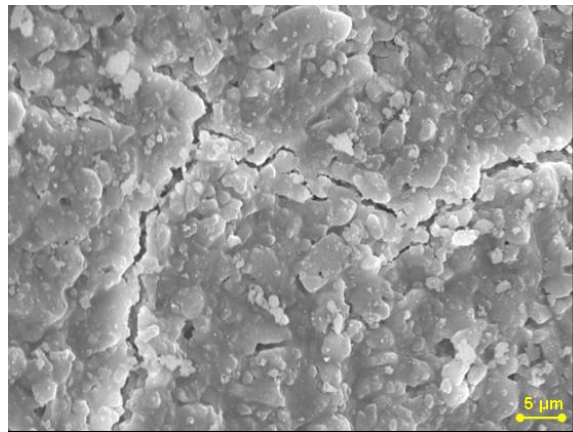


Figura 3.66: Microscopía Electrónica de Barrido de la pared interna de un canal sin impregnación metálica

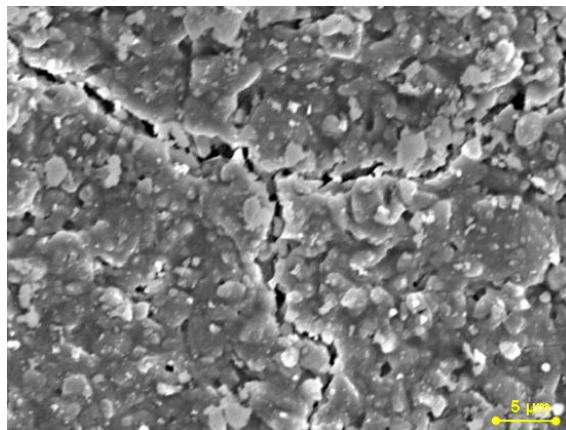


Figura 3.67: Microscopía Electrónica de Barrido de la pared interna de un canal con impregnación metálica

3.6.2. Caracterización químico-física

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El análisis superficial mediante Espectroscopía Electrónica de Rayos X (XPS) se ha abordado de forma convencional sobre el material en forma de polvo (del raspado superficial del recubrimiento metálico, evitando en lo posible el arrastre de cordierita) y en profundidad sobre la pared interna de un canal del catalizador 0'4Pt4BaM conformado.

i) Análisis XPS de las muestras en forma de polvo

La composición de los monolitos en concentración atómica se presentan en la Tabla 3.16 y los resultados correspondientes a los materiales conformados se recogen en la Tabla 3.17, teniendo en cuenta que las muestras han sido analizadas en forma de polvo. En el caso del soporte, M, el espectro correspondiente al O_{1s} presenta dos señales: una mayoritaria (82 %) a una BE de 531'3 eV que se asocia al oxígeno de la alúmina que recubre el soporte de cordierita y una segunda a 532'8 eV con un 18 % de contribución de la señal global que se asigna a los grupos hidroxilos superficiales. La señal del Al_{2p} está centrada a 74'3 eV con un leve desplazamiento de energía, característica de aluminio en forma de óxido. Además se ha analizado la región $1s$ del C que muestra una señal a 285'0 eV del C adventicio con un 83 % y otra señal a 288'0 eV que se asocia a C con impurezas con un 17 % del total.

La incorporación de bario (4BaM) indica que la señal del O_{1s} es suma de cuatro componentes: la de menor energía (528'8 eV) que se asocia a O-Ba con un peso relativo del 2 % del total; una segunda componente, mayoritaria (76 %) y centrada a 530'8 eV, propia del O-Al. La tercera componente a 531'9 eV con 11 % se asigna al oxígeno que forma parte de los carbonatos de bario y la de mayor energía, a 532'8 eV con un 11 % de contribución, propia de grupos hidroxilos. La señal del Al_{2p} está en el rango del óxido de aluminio, 73'7 eV, aunque se mantiene cierta desviación hacia menor valor observada cuando el bario está presente. La señal correspondiente al nivel

1s del carbono está constituida por tres contribuciones: a menor energía (284'7 eV) la correspondiente a carbono adventicio, siempre mayoritaria (71 %); la segunda a 287'0 eV con un peso del 12 % de la señal global, se asocia a grupos C=O procedentes de la descomposición del acetato usado como precursor y a 289'2 eV se localiza la del C en forma de carbonato de bario. El $Ba_{3d_{5/2}}$ presenta dos únicas señales: una a 779'4 eV propia del BaO que representa el 13 % y a mayor energía, 780'6 eV, la del bario en forma carbonato con un 87 %, valores y razones que no sufren desviaciones con respecto al material en forma de polvo con una proporción de bario equivalente ($4BaA_{150}$).

Los valores de BE y las proporciones relativas registradas para el sistema bimetálico con Pt y Ba (0'4Pt4BaM) correspondientes a la región 1s del oxígeno indican que es suma de cuatro contribuciones: la minoritaria (2 %) y a menor energía de ligadura (529'1 eV) correspondiente a los óxidos de los metales incorporados; una segunda, en orden creciente de energía (530'9 eV) y con mayor porcentaje (63 %), que se asigna al oxígeno de la alúmina del recubrimiento de la cordierita; la tercera contribución a 532'0 eV y con un 26 % se corresponde con oxígeno de los grupos carbonatos superficiales y la de mayor energía (533'4 eV) llega a representar el 9 % del total y está desplazada a una energía algo superior que la que corresponde a grupos hidroxilos por lo que puede ser también atribuida a agua retenida. No se observa desplazamiento de la señal de Al_{2p} y el C_{1s} se divide en tres contribuciones: a 284'9 eV, la que corresponde al carbono adventicio, de mayor importancia en porcentaje (71 %); una segunda a 286'9 eV con un 17 % de contribución que se asocia a grupos C=O y la tercera componente a 289'3 eV, correspondiente a los grupos carbonatos. La señal correspondiente a la región $3d_{5/2}$ del bario es composición de dos contribuciones: a menor energía (778'6 eV) la señal correspondiente a BaO con tan sólo un 3 % de contribución y el resto se asocia a una segunda señal a 780'7 eV, correspondiente al bario en forma carbonato. Finalmente, para el platino se registran tres señales: una a 314'8 eV de platino metálico con un 69 % de contribución de la señal global; a mayor

Monolitos	Composición atómica superficial (%)					
	C	O	Al	Ba	Pt	Ag
M	6'8	57'1	32'5	0	0	0
4BaM	11'3	63'1	24'6	1'0	0	0
0'8Ag4BaM	10'1	57'8	28'8	1'1	0	0'1
0'4Pt4BaM	12'1	50'0	34'9	1'0	0'2	0
0'4Pt-Ag4BaM	9'2	61'7	24'7	1'5	0'1	0'1

Tabla 3.16: Composición atómica superficial de los catalizadores estructurados en forma de monolito, expresada en porcentajes relativos

energía (317'1 eV) y con un 21 % en peso, la señal correspondiente a Pt^{+2} y la de mayor energía de ligadura, a 318'9 eV con un 10 %, correspondiente a platino en su alto estado de oxidación. Hay que indicar la modificación, con el tipo de alúmina, de la distribución de los porcentajes relativos de las especies asociadas a platino.

Los datos XPS para el sistema conformado con sustitución parcial del platino por plata, 0'4Pt-Ag4BaM, indican que la región O_{1s} es resultado de la suma de cuatro contribuciones. La de menor energía a 529'4 eV con un peso relativo del 4 % del total se asocia al oxígeno que forma parte de enlaces con los metales incorporados en su forma óxido (PtO , Ag_2O y BaO). Una segunda componente localizada a 531'1 eV, con una contribución del 61 % de la señal total de oxígeno, asignable a la alúmina; la tercera contribución, localizada a 532'1 eV y con un 26 %, está asociada al oxígeno de los grupos carbonatos y, por último, la señal a 533'0 eV de grupos hidroxilos. Se registra un valor de BE a 74'2 eV en la región del Al_{2p} que se asocia a la alúmina que forma parte del recubrimiento de la cordierita. El C_{1s} vuelve a ser suma de tres bandas: la de menor energía, a 284'9 eV con un peso relativo de 78 %, de carbono adventicio; la siguiente en orden creciente de energía (287'2 eV, 7 %) asociada a restos de acetato ($\text{C}=\text{O}$) y la tercera, a 289'3 eV, de carbonatos de bario con un 15 %. El nivel $3d_{5/2}$ del bario muestra cierta asimetría que se asocia a la presencia de bario en forma de óxido con una proporción del 3 % a una energía de 778'6 eV; el resto de la contribución (97 %) con un valor de BE de 781'0 eV, se relaciona con bario en forma

Monolitos	Energía de ligadura (eV)					
	O _{1s}	Al _{2p}	Ba _{3d5/2}	C _{1s}	Ag _{3d}	Pt _{4d5/2}
M	531'3 (82) 532'8 (18)	74'3		285'0 (83) 288'0 (17)		
4BaM	528'8 (2) 530'8 (76) 531'9 (11) 532'8 (11)	73'7	779'4 (13) 780'6 (87)	284'7 (71) 287'0 (12) 289'2 (17)		
0'8Ag4BaM	528'5 (1) 530'9 (75) 532'0 (9) 532'8 (15)	74'0	778'2 (1) 780'8 (99)	285'0 (73) 287'1 (10) 289'5 (17)	367'8 (52) 373'8 368'3 (48) 374'3	
0'4Pt4BaM	529'1 (2) 530'9 (63) 532'0 (26) 533'4 (9)	74'0	778'6 (3) 780'7 (97)	284'9 (71) 286'9 (17) 289'3 (12)		314'8 (69) 317'1 (21) 318'9 (10)
0'4Pt-Ag4BaM	529'4 (4) 531'1 (61) 532'1 (26) 533'0 (9)	74'2	778'6 (3) 781'0 (97)	284'9 (78) 287'2 (7) 289'6 (15)	367'6 (83) 373'6 368'2 (17) 374'2	314'6 (70) 316'9 (24) 318'6 (6)

Tabla 3.17: Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura de los catalizadores estructurados en forma de monolito, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie

carbonato. La región *3d* de la Ag presenta dos señales, cada una con un doblete a una separación de 6'0 eV. La registrada a 367'6 eV y su doblete a 373'6 eV, con un peso proporcional de 83%, se asocian a plata en forma de óxido; la segunda señal a 368'2 eV y su doblete a 374'2 eV, con un 17% que estaría asociada a plata superficial en estado metálico. Por último, la asimetría y anchura de la señal registrada para el Pt_{4d5/2} hace que sea posible establecer la señal como suma tres componentes: la mayoritaria con un 70% y de menor energía (314'6 eV) asociada a Pt⁰; la siguiente, en orden creciente de energía (316'9 eV) con un 24%, asociada al platino en su forma óxido y la última componente, localizada a 318'6 eV y con 6%, relacionada con platino en su estado más alto de oxidación (Pt⁺⁴).

El catalizador con sustitución total del platino por plata, $0.8\text{Ag}4\text{BaM}$, muestra una región O_{1s} que puede ser suma de cuatro contribuciones. A baja energía de ligadura (528.5 eV) y con un 1 % de contribución a la señal global, la relativa a enlaces O-M superficiales. La mayoritaria, que en este caso alcanza el 75 % y centrada a 530.9 eV, está en el rango de la energía característica de O-Al. La tercera contribución está localizada a 532.0 eV y tiene un peso proporcional al 9 % se asigna al oxígeno de los grupos carbonato y la última contribución a 532.8 eV del oxígeno de los grupos hidroxilos superficiales. El valor de Al_{2p} se localiza a 74.0 eV, característico de la alúmina. El espectro de C_{1s} es suma de las señales a: 285.0 eV con un 73 % del carbono adventicio, una segunda a 287.1 eV con un porcentaje del 10 % asignada a grupos C=O y la tercera a 289.5 eV correspondiente a carbonatos. Se encuentra que el bario está severamente carbonatado, con un valor de energía de ligadura de 780.8 eV, aunque puede encontrarse un residual próximo al 1 % del total a 778.2 eV, que sería de bario en forma óxido. La desviación más apreciable en los contenidos relativos de las especies superficiales se encuentran en la región Ag_{3d} . Se encuentra que la plata presenta dos señales con sus dobletes correspondientes a 6 eV: a 367.8 eV (doblete a 373.8 eV) con un porcentaje relativo del 30 % asociada a la presencia de Ag_2O ; la segunda a 368.3 eV (doblete a 374.3 eV) que se asocia a Ag^0 , con un peso relativo de 70 %. Estos valores porcentuales se invierten con respecto a los registrados para el catalizador estructurado con platino ($0.4\text{Pt-Ag}4\text{BaM}$) probablemente promovido por la co-impregnación del Pt.

Comparando estos resultados con los sistemas en forma de polvo se observa que en ambas estructuras se encuentra un similar porcentaje de grupos hidroxilos (10 %) y el bario se encuentra mayoritariamente en forma de carbonato, pero hay que destacar que en los monolitos se encuentra una mayor proporción de plata en estado metálico, sobre todo en el caso de $0.8\text{Ag}4\text{BaM}$, mientras que en los sistemas en forma de polvo mayoritariamente se registraban óxidos de plata formando agregados. Por último, se destaca que el platino se encuentra estabilizado mayoritariamente en estado metálico

con un 70 % .

ii) Análisis XPS en profundidad sobre la pared interna del canal de un monolito

Se presentan los datos XPS de un perfil, modificando el ángulo de incidencia de la fotoexcitación sobre la pared interna de uno de los monolitos; concretamente sobre el 0'4Pt4BaM. El análisis se realiza a 15°, 45° y 75°, aumentando la profundidad conforme aumenta el ángulo de incidencia. Se obtiene la composición en porcentaje atómico superficial a cada profundidad (Tabla 3.18), los valores de BE registrados y la población relativa de los elementos incorporados que componen la formulación del catalizador (Tabla 3.19).

En la Tabla 3.18 se observa que, con independencia del ángulo de incidencia, los elementos mayoritarios son Al y O, manteniéndose en una relación atómica próxima a la de una Al_2O_3 , que es el material empleado en el recubrimiento de la cordierita. La concentración de bario se mantiene en un valor entre 1'10 y 1'13%; el mayor valor registrado coincide con un máximo en el contenido de carbono (4%) que podría estar relacionado con una mayor proporción de bario en forma carbonato. Para el platino, la tendencia con la profundidad del análisis es a disminuir su concentración. Los porcentajes de Si y Mg son bajos, lo que aparentemente indica la homogeneidad y amplio grado de recubrimiento de la cordierita por parte de los metales y óxidos incorporados.

En la Tabla 3.19 se muestran los datos de energía de ligadura (B.E.) de los metales incorporados y su población relativa en función del ángulo de incidencia empleado. Se puede observar que a 15°, la región $2p$ del aluminio mantiene el valor a 74'1 eV que es característico de aluminio que forma parte de alúmina. El C_{1s} es suma de tres contribuciones: la de menor energía (284'7 eV) con un 67% de la señal global correspondiente a C adventicio; una segunda, a 287'0 eV con un peso del 9%, se asocia con la presencia de grupos carbonilo de restos de la descomposición del precursor del bario; la última contribución, a 289'4 eV y con un 24%, se asigna al C presente en los carbonatos de bario. La señal $3d_{5/2}$ de bario está formada mayoritariamente (70%)

Ángulo	Composición atómica (%)						
	C	O	Al	Ba	Pt	Si	Mg
15°	2'9	55'6	37'3	1'1	0'6	1'84	0'7
45°	4	54'8	37'1	1'13	0'51	1'6	0'8
75°	2'4	55'4	37'9	1'1	0'45	1'6	1'15

Tabla 3.18: Composición atómica superficial del monolito 0'4Pt4BaM a distintos ángulos de incidencia, expresada en porcentajes relativos

Ángulo	Energía de ligadura (eV)			
	Al _{2p}	Ba _{3d5/2}	C _{1s}	Pt _{4d5/2}
15°	74'1	779'2 (30)	284'7 (67)	314'3 (75)
		780'4 (70)	287'0 (9)	317'2 (22)
			289'4 (24)	319'0 (3)
45°	74'0	779'4 (21)	284'7 (67)	314'7 (69)
		780'0 (79)	287'0 (10)	316'9 (24)
			289'1 (23)	318'6 (7)
75°	74'0	779'5 (25)	284'6 (59)	314'5 (65)
		780'2 (75)	287'1 (14)	317'0 (35)
			289'4 (27)	

Tabla 3.19: Datos correspondientes a los valores de energía de ligadura del monolito 0'4Pt4BaM a distintos ángulos de incidencia, entre paréntesis se indica el porcentaje relativo de cada especie

por una banda a 780'4 eV asignada a carbonato de bario y el resto, a 779'2 eV, es de bario en forma óxido. Para el Pt_{4d5/2} se mantienen tres señales: la primera, en orden creciente de energía, a 314'3 eV es la mayoritaria (75 %) y corresponde a Pt metálico; la segunda a 317'2 eV con el 22 % que correspondería a PtO y la tercera a 319'0 eV de platino en su estado más alto estado de oxidación (Pt⁺⁴) en una proporción próxima al 3 % de la señal global.

El resultado del análisis modificando el ángulo de incidencia hasta los 45° indica que tanto la señal Al_{2p} como la distribución de las señales registradas para las distintas especies de carbono sufren modificación. Sí se aprecia cierta desviación en los valores de energía de ligadura y en los porcentajes relativos de las especies asociadas tanto

a bario como a platino: aumentando la presencia de carbonatos y disminuyendo el contenido de Pt^0 ; tendencia que parece confirmarse a mayor ángulo de incidencia.

Espectroscopía de Infrarrojo en Transformada de Fourier (FTIR)

Se han registrado los espectros IR del material pulverizado diluido en KBr al 1 % w/w en peso. En la Figura 3.68 se representa la absorbancia frente al número de onda registrado entre 2000 y 400 cm^{-1} de los espectros resultado de la sustracción del soporte. Para el conjunto se registran modos relativamente intensos centrados a 1440 cm^{-1} con un hombro a 1380 cm^{-1} , 858 y 692 cm^{-1} asociados a carbonatos e hidróxidos de bario que dominan la estructura superficial de los catalizadores (Linstrom y Mallard, 2005).

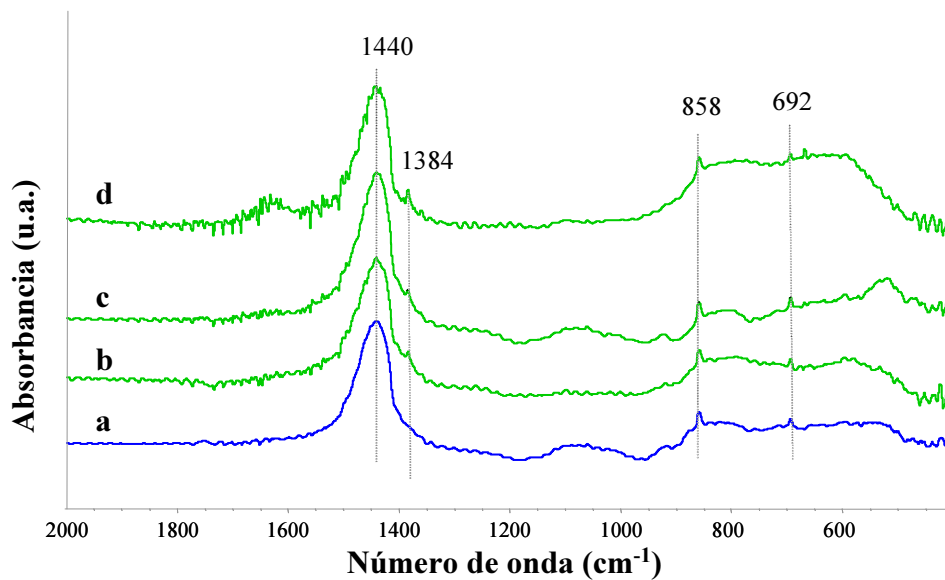


Figura 3.68: Espectros IR de los catalizadores estructurados en forma de monolito, pulverizados y diluidos al 1 % en peso en KBr: (a) M, (b) 4BaM, (c) 0'4Pt4BaM, (d) 0'4Pt-Ag4BaM y (e) 0'8Ag4BaM

Capítulo 4

Resultados de Reactividad

En este Capítulo se presentan los resultados de reactividad divididos en tres secciones: reactividad FTIR “in situ” (4.1), actividad a flujo en régimen transitorio e isoterma (4.2) y resultados de la actividad a flujo en régimen cíclico (4.3).

En la primera sección (4.1) se presentan los resultados correspondientes a la adsorción de distintas moléculas sonda nitrogenadas sobre los sistemas catalíticos activados; se organizan según la etapa estudiada del proceso NSR: *i*) etapa de acumulación y *ii*) etapa de reducción. En la segunda sección (4.2) se estudia la respuesta de los catalizadores en condiciones de flujo en régimen transitorio e isoterma, es decir, variando los gases de entrada al reactor según la filosofía de trabajo del proceso NSR y estudiando las curvas de ruptura y los tiempos de acumulación y reducción de los materiales hasta saturación, a una temperatura determinada. Por último, en la tercera sección (4.3) se presentan los resultados de algunos catalizadores bimetalicos estructurados en forma de monolito, seleccionados para estudiarlos a flujo y en régimen cíclico, sin llegar a saturación, considerando distintas temperaturas.

4.1. Reactividad FTIR in-situ

La espectroscopia de infrarrojo es una de las técnicas convencionales más usada para el estudio de los mecanismos de reacción que engloban los procesos de adsorción de moléculas sobre superficies. Concretamente en el proceso NSR se utiliza para obtener información a cerca de las especies formadas en la superficie del catalizador en la fase de almacenamiento y/o reducción.

La metodología seguida ha sido el empleo de moléculas sonda y la presentación de algunos de los resultados experimentales, en régimen estático y/o dinámico, registrados mediante espectroscopia IR. Se mantiene la diferenciación entre el tipo de moléculas adsorbidas y la etapa del proceso a estudiar, con el objetivo de establecer un análisis comparativo con los resultados obtenidos a flujo en régimen transitorio. Esta sección se ha dividido en tres apartados: en el primero (4.1.1.) se aborda el estudio correspondiente a la etapa de acumulación mediante la adsorción de NO y la evolución térmica de la interacción entre la molécula y la superficie catalítica. En el 4.1.2 se incluyen los resultados de la coadsorción de NO y O₂ con una proporción entre ambos de NO/O₂ \approx 1/10, con el fin de asegurar condiciones de exceso de oxígeno. Se realizan en condiciones dinámicas, analizando las especies formadas y su estabilidad en condiciones de evacuación a diferentes temperaturas, con lo que se obtiene la ventana térmica de trabajo, además de poder comparar el efecto de la presencia de exceso de oxígeno en la reactividad superficial. El último apartado (4.1.3) corresponde a los resultados del estudio de los catalizadores en la etapa de reducción, mediante la interacción de un pulso de reductor (hidrógeno, propano o propileno) sobre una superficie catalítica anteriormente saturada en NO_x. Se realiza en condiciones estáticas, manteniendo el gas en la celda a distintas temperaturas y analizando los espectros diferencia resultado de la sustracción, tanto de la pastilla activada como del gas de la celda.

4.1.1. Análisis de la etapa de almacenamiento. Pulso de NO

Se presentan los resultados de la evolución térmica “in situ” en régimen dinámico de la interacción de la molécula de NO con la superficie catalítica. No se reproducen todos y cada uno de los espectros registrados sino que han sido seleccionadas las temperaturas más representativas, evitando las que no mostraban diferencias significativas. Los espectros reproducidos corresponden a espectros diferencia, en los que la contribución de la pastilla del material activado durante una hora a 500 °C ha sido sustraída con el fin de facilitar el estudio de la interacción gas-superficie. Se representa la absorbancia, en unidades arbitrarias, frente al número de onda (cm^{-1}) seleccionando, para cada sistema, la región espectral donde se localizan los modos vibracionales más representativos de las especies formadas. Se mantiene una escala común proporcional para todos los registros.

En la Figura 4.1 se presenta el espectro correspondiente al pulso de 40 torr de NO empleado. Se caracteriza por la presencia de una señal doble e intensa centrada en 1875 cm^{-1} y los dobletes a 1844 y 1907 cm^{-1} , característica de NO gas. Además se observa una señal doble a $2215\text{-}2234 \text{ cm}^{-1}$ asociada a la formación de N_2O y otras señales secundarias menos intensas en los intervalos entre $1272\text{-}1299 \text{ cm}^{-1}$ y $3460\text{-}3495 \text{ cm}^{-1}$ (Linstrom y Mallard, 2005). Dada la concentración empleada de NO y que el pulso se introduce a temperatura ambiente se detecta cierta formación de NO_2 y N_2O , aunque de pequeña extensión si se tiene en cuenta que el coeficiente de extinción del N_2O es 20 veces mayor que el de NO, por lo que el NO_2 es casi inapreciable ($3\text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$).

Sistemas modelo

En las Figuras 4.2 a 4.5 se presentan los espectros correspondientes a la adsorción de NO en los catalizadores soportados en la alúmina de baja área: A_{150} , $0'4\text{PtA}_{150}$, 5BaA_{150} , $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$. En la Figura 4.2 se representa los espectros de la alúmina A_{150}

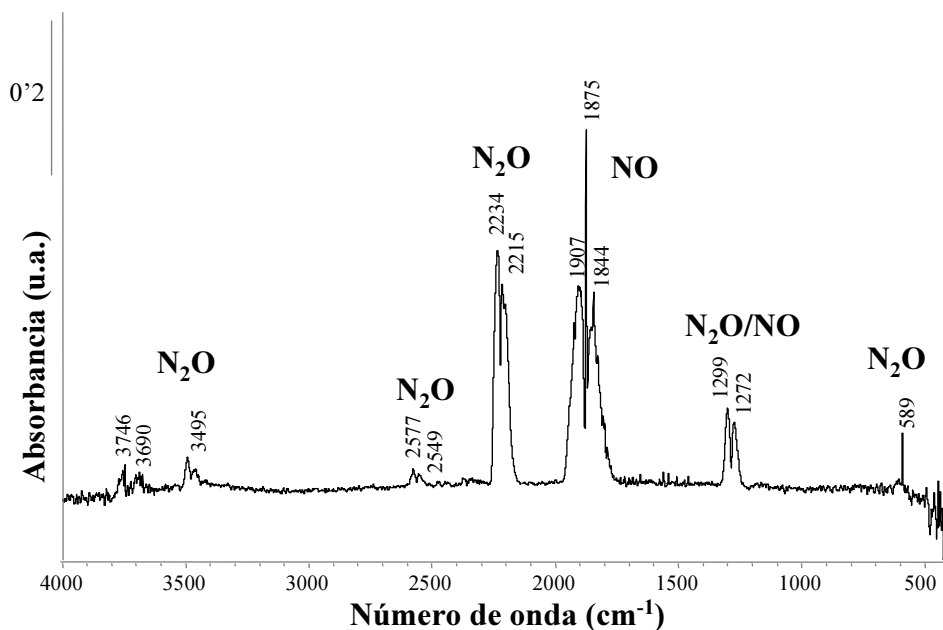


Figura 4.1: Espectros IR correspondiente al pulso de NO introducido (40 torr, t.a.)

empleada como soporte. A temperatura ambiente se pueden observar dos bandas, una de mayor intensidad a 1225 cm^{-1} y una segunda a 1320 cm^{-1} , ambas asociadas a la formación de nitritos y corresponden a los modos $\nu_{as}\text{ NO}_2$ y $\nu_s\text{ NO}_2$, respectivamente. En la región de alto número de onda, no mostrada ($4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), se detecta cierta perturbación consecuencia de que la interacción NO-superficie involucra a los grupos hidroxilos superficiales.

La evolución térmica muestra que a baja temperatura (t.a. - $200\text{ }^\circ\text{C}$) estas especies se mantienen estables en superficie; cuando se alcanzan los $300\text{ }^\circ\text{C}$ se detecta un desplazamiento hasta 1250 cm^{-1} lo que sugiere cierta descomposición y formación de NO_2^- en forma libre y sólo tras evacuación a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos se registra un espectro sin señales de especies superficiales. Considerando la escala y dada la relación intensidad-ruido, se observa que las señales son muy débiles y se establece una baja capacidad de retención de NO del soporte.

En la Figura 4.3 se muestran los resultados del catalizador 0.4PtA_{150} . Igual que

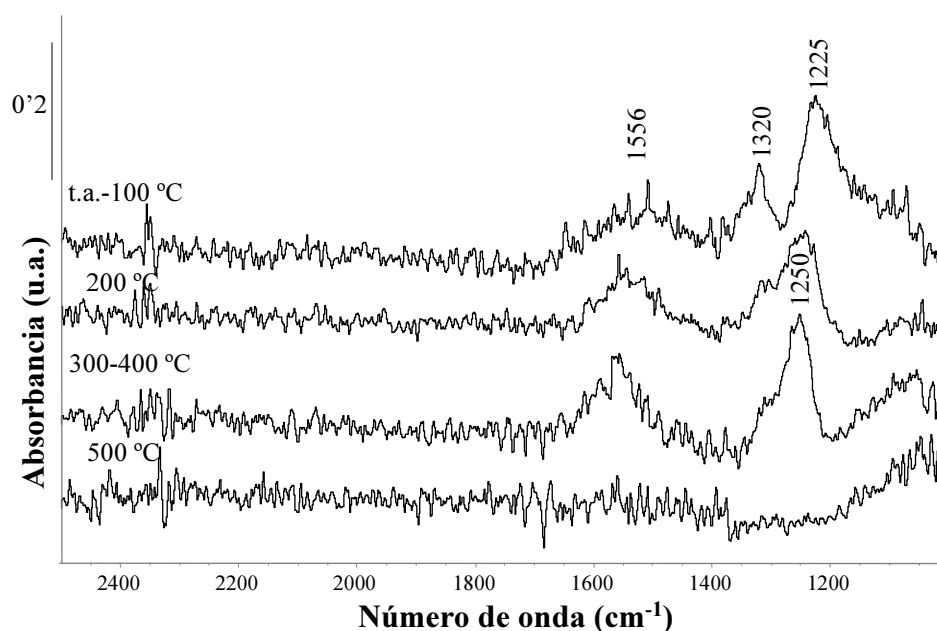


Figura 4.2: Espectros FTIR de A₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

en el soporte, tras la evacuación a temperatura ambiente, se observan bandas a 1225 cm⁻¹ y a 1321 cm⁻¹ asociadas a especies nitrito superficiales. En este caso, se trata de señales mejor definidas y de mayor intensidad lo que hace pensar en cierta promoción de la adsorción de NO por parte del platino. Entre 1450 y 1600 cm⁻¹ se observa una señal poco definida y ruidosa de difícil identificación, probablemente asociada a la presencia de agua superficial o cierta formación de especies nitrato cuyos modos vibracionales se observan en esta zona. El aumento de la temperatura de evacuación provoca que a 200 °C se registre una disminución de la población superficial de nitritos ya que la intensidad de las bandas es considerablemente menor; además, hay cierto desplazamiento de la banda más intensa hacia mayor número de onda. A 300 °C sólo se observa una débil señal centrada a 1250 cm⁻¹ que indica que los nitritos que quedan se encuentran en forma iónica libre (NO₂⁻), forma en la que se desorben de la superficie. La superficie queda regenerada a 400 °C, facilitándose la descomposición de las especies retenidas debido a la incorporación del platino. Por último, destacar

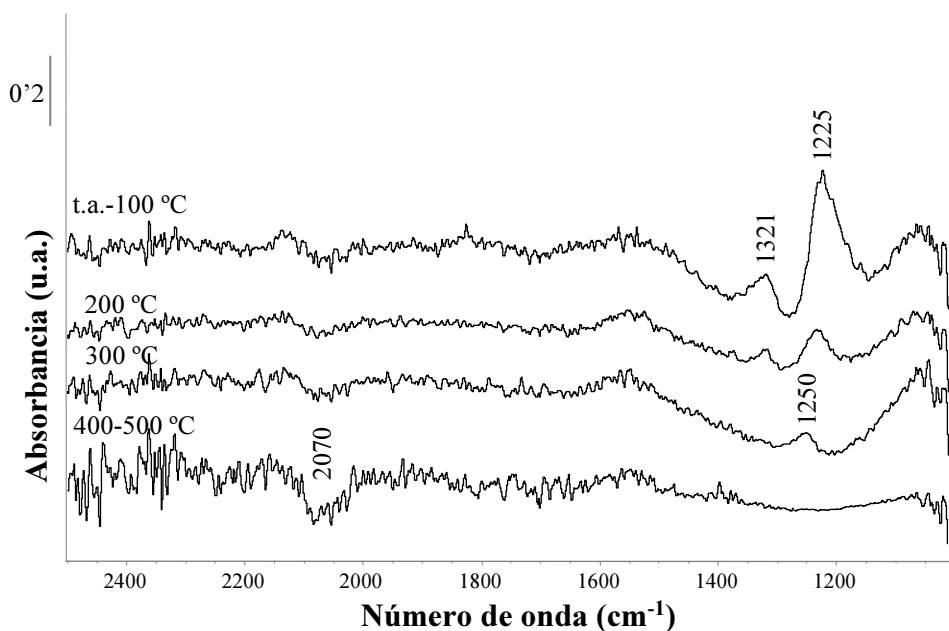


Figura 4.3: Espectros FTIR de 0'4PtA₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

una señal de carácter negativo, ancha y próxima a 2070 cm^{-1} , donde se registraba una señal característica de platino, indicando que está involucrado en la adsorción del NO, ya que se ha modificado con respecto al espectro activado.

Los espectros resultantes de la adsorción de NO sobre 5BaA₁₅₀ se muestran en la Figura 4.4. A baja temperatura se observa una señal intensa centrada a 1224 cm^{-1} que se asocia a la formación de especies nitrito sobre BaO ; otra menos intensa es localizada alrededor de 1330 cm^{-1} y asociada al ν_s NO₂. Una banda ancha menos resuelta a 1555 cm^{-1} se puede asociar con la formación de especies nitrato a la que acompañaría una señal menos intensa a inferior número de onda, que resulta apantallada por la perturbación que provoca la severa carbonatación superficial del material (1400-1500 cm^{-1}); además, se registra una banda ancha a bajo número de onda, 1030-1100 cm^{-1} , también asociada a nitritos y nitratos retenidos.

Hasta los 200 °C el perfil del espectro no se modifica y cuando se alcanzan los 300 °C se detecta una disminución de la intensidad de las especies nitrito, incluso llegando

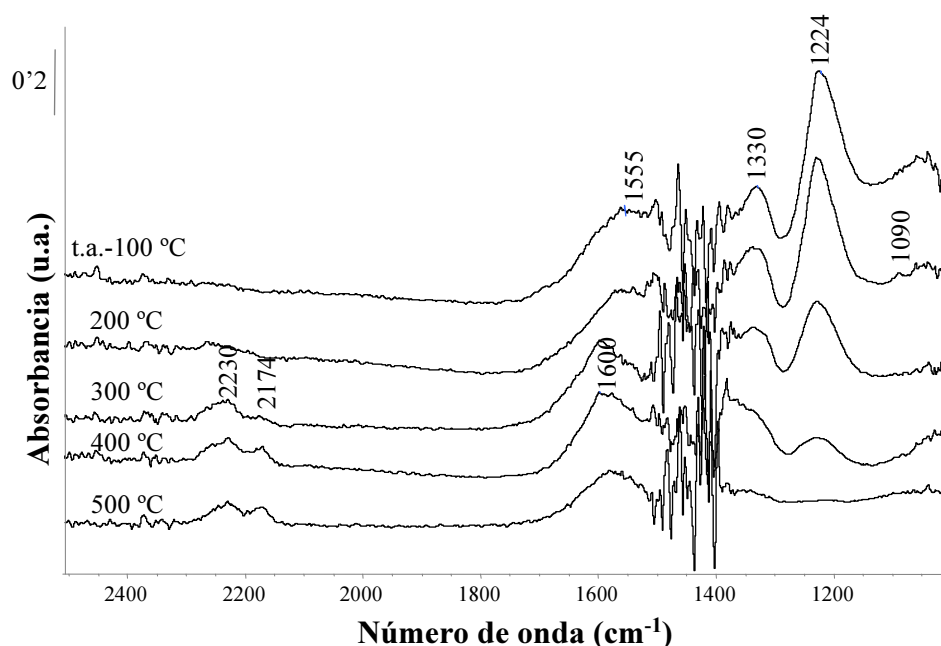


Figura 4.4: Espectros FTIR de 5BaA₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

a desaparecer la detectada a 1090 cm^{-1} ; las señales asociadas a las especies nitrato, más estables, se mantienen incluso a 500 °C. A partir de 300 °C aparecen unas señales débiles que se mantienen hasta evacuación a 500 °C, centradas a 2230 y 2174 cm^{-1} ; podrían relacionarse con la formación de grupos tipo ciano (-CN) o cianatos (-NCO) por interacciones entre especies superficiales competitivas.

En la Figura 4.5 se presentan los espectros registrados en la adsorción de NO sobre el sistema catalítico 0'4Pt5BaA₁₅₀, observándose cómo la co-presencia de Pt y Ba modifica notablemente el comportamiento global, alejándose de lo registrado para el 5BaA₁₅₀ (Figura 4.4). A temperatura ambiente, tras diez minutos de contacto con el gas, se observa la formación directa de especies nitrito (1231 cm^{-1}) y una señal más intensa asociada a nitratos de distinta configuración: la señal intensa asimétrica a 1324 cm^{-1} con un hombro próximo a 1400 cm^{-1} es consecuencia de la presencia de especies nitrato de tipo monodentado. La banda ancha localizada entre 1500 y 1650 cm^{-1} se

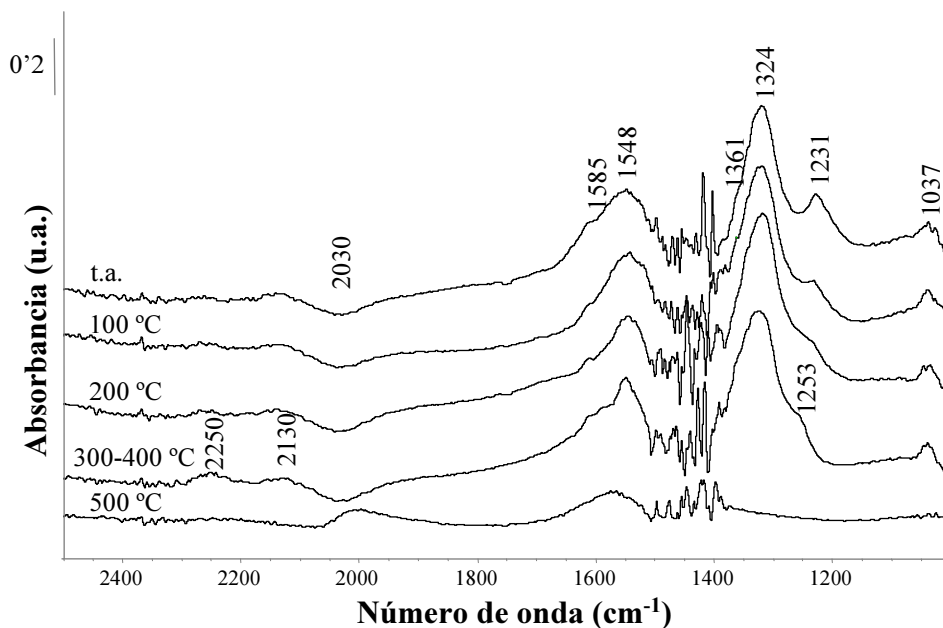


Figura 4.5: Espectros FTIR de $0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

asocia al modo ν_{3as} correspondiente a nitratos bidentados y puente (conocidos como *bridged*), no distinguiéndose el modo ν_{3s} al solapar con la señal correspondiente a los nitratos monodentados (1320 cm^{-1}). En la región correspondiente a bajo número de onda se observa una banda ancha asimétrica con un máximo a 1037 cm^{-1} que coincide con el ν_1 característico de grupos nitratos; esta señal presenta cierta asimetría hacia mayor número de onda, consecuencia del solapamiento con algún modo de especies nitrito. Por último, destacar la presencia de una señal de carácter negativo próxima a 2030 cm^{-1} característica de platino, cuyo sentido se asocia con un cambio bien en la coordinación o en el estado de oxidación del mismo, por estar involucrado en el proceso de almacenamiento oxidativo del NO.

La evolución térmica en evacuación muestra modificaciones significativas incluso a baja temperatura. A $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa una disminución en la intensidad de las bandas asociadas a nitritos y un pequeño desplazamiento a mayor número de onda. Simultáneamente aumenta la intensidad relativa de las bandas asociadas a especies

nitrito, fundamentalmente la correspondiente a los monodentados (1324 cm^{-1}) lo que puede corresponder a una posible evolución superficial de especies nitrito a nitrato monodentado. Estos cambios se confirman a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde la señal de nitritos ya no se aprecia y desaparece la asimetría de la banda localizada a bajo número de onda ($1100\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$), cambios que se mantienen a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. A esta temperatura se aprecian unas señales débiles localizadas a 2250 y 2130 cm^{-1} que se relacionan con la formación de grupos que contienen C y N (ciano o cianatos, CN ó NCO). Por encima de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ no se registran modos asociados a especies superficiales retenidas, lo que confirma que la presencia de platino favorece la descomposición y desorción de las especies nitrito y nitrato en un rango de temperatura entre 300° y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Modificación del contenido incorporado de metal noble y su sustitución

En este apartado se presentan los resultados de las pruebas realizadas sobre los sistemas con menor carga de platino, 0.2PtA_{150} y 0.2Pt5BaA_{150} en las Figuras 4.6 y 4.7, respectivamente. En la Figura 4.6 y para el espectro a temperatura ambiente se detectan señales asociadas a especies nitrito caracterizados por el modo intenso centrado a 1231 cm^{-1} y un segundo a 1320 cm^{-1} , conjuntamente con la señal a bajo número de onda entre 1060 y 1100 cm^{-1} ; posiblemente la asimetría de esta banda podría ser resultado del solapamiento de la señal asociada a nitritos ($1100\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$) con la de nitratos ($980\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$). La señal ancha y asimétrica localizada entre 1450 y 1650 cm^{-1} probablemente se deba a agua superficial o a los sobretonos de la alúmina que también se localizan en esta región. También se observa la presencia de una banda de carácter negativo a 2040 cm^{-1} , que debería involucrar al Pt.

En la evolución térmica de las especies superficiales adsorbidas se observa cómo a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ disminuyen las intensidades relativas, resultando más acusado cuando la temperatura es de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde ya se aprecian cambios netos en el perfil de los espectros: estrechamiento de la banda a 1230 cm^{-1} y pérdida de asimetría en la zona a $1050\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, efectos asociados a la desorción de nitritos superficiales. A $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

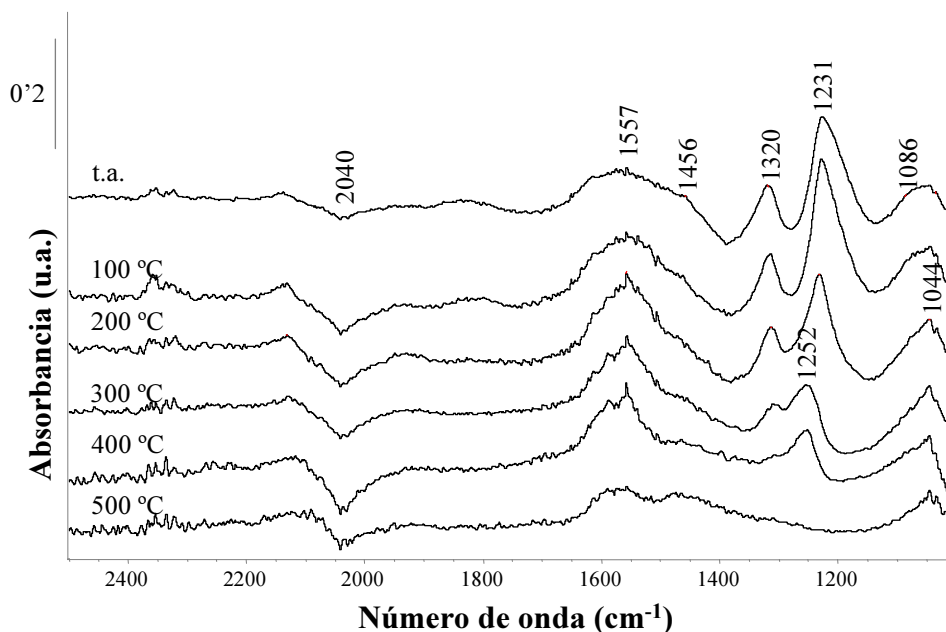


Figura 4.6: Espectros FTIR de 0.2PtA_{150} tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

estos cambios son totalmente netos y se observa la señal relativa a nitritos iónicos libres (1250 cm^{-1}), que van disminuyendo progresivamente con la temperatura hasta quedar la superficie prácticamente regenerada cuando se alcanzan los $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El comportamiento registrado en la adsorción de NO al comparar la carga de platino empleada en ausencia de alcalino-térreo muestra que es muy próximo en cuanto a la formación de especies superficiales. Sin embargo, un mayor contenido en platino, 0.4PtA_{150} , favorece la regeneración obteniendo una superficie libre de nitritos y nitratos a una menor temperatura de evacuación por la descomposición y desorción de las especies retenidas.

En la Figura 4.7 se representan los espectros obtenidos tras la adsorción de NO sobre el catalizador $0.2\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$. El perfil del espectro diferencia, tras evacuación a temperatura ambiente, muestra un conjunto de bandas asociadas a la formación inmediata de especies nitrito y nitrato superficiales, además de la región perturbada

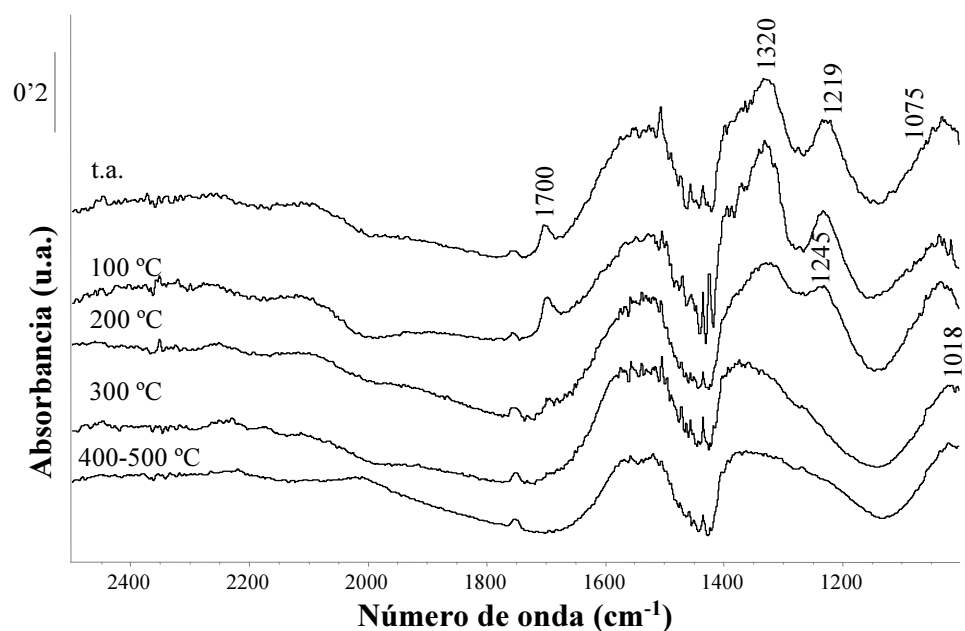


Figura 4.7: Espectros FTIR de 0.2Pt5BaA₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

por las señales de la carbonatación remanente, entre 1400 y 1500 cm⁻¹. A temperatura ambiente (t.a.) se puede observar una banda asimétrica y ancha con el máximo a 1219 cm⁻¹, que puede ser contribución de señales asociadas a la formación de especies nitrito. Destaca una segunda señal localizada entre 1300 y 1420 cm⁻¹ que podría asignarse a los modos vibracionales de nitratos monodentados y a las tensiones ν_{3s} de especies nitrato bidentados o puente, para los cuales se registra su ν_{3as} entre 1500-1650 cm⁻¹ y la contribución en el espectro del modo ν_1 entre 1000 y 1050 cm⁻¹. Cabe destacar una señal a 1700 cm⁻¹ asociada a la formación de Pt-NO relativamente poco estables en temperatura (Nakamoto, 1986).

La evacuación en temperatura pone de manifiesto que a partir de 200 °C desaparecen las especies térmicamente menos estables como los nitritos y nitratos monodentados, permaneciendo las señales correspondientes a nitratos puente y bidentados, aunque disminuyen en intensidad, sin llegar a apreciarse la evolución de nitritos a nitratos que se observaba en el sistema con mayor carga de platino. A temperaturas

superiores a 300 °C restan especies nitrato superficiales estables, a diferencia del material con mayor carga de platino, 0'4Pt5BaA₁₅₀, en el que se registraba una superficie regenerada a 400 °C. Existen diferencias significativas con la carga de platino y la copresencia de bario en la adsorción de NO en condiciones dinámicas, apreciándose la modificación de la capacidad de formación y de descomposición-desorción de especies nitrato superficiales.

Esto puede explicarse porque, al haber menos carga de platino, existe bario que apenas está en contacto con el metal noble no facilitándose, por tanto, ni la evolución de unas especies a otras ni la descomposición de los nitratos más estables. Es, por tanto, necesario el uso de una carga mínima de platino que asegure que gran parte de bario está en contacto con éste. Además, con mayor carga de platino se promueve un mayor almacenamiento-oxidativo, pues las señales son mucho más intensas.

En este mismo apartado se incluyen las pruebas realizadas sobre los catalizadores en los que el platino se ha sustituido parcial (0'4Pt-AgA₁₅₀ y 0'4Pt-Ag5BaA₁₅₀) o totalmente (0'8AgA₁₅₀ y 0'8Ag5BaA₁₅₀) por plata. El conjunto de resultados de adsorción de NO en condiciones dinámicas se recogen en las Figuras 4.8 a 4.11. En la Figura 4.8 se muestran los registros de 0'4Pt-AgA₁₅₀. Después del pulso de NO y evacuación a temperatura ambiente en el perfil destaca una señal intensa centrada a 1225 cm⁻¹, junto con otra de menor intensidad a 1330 cm⁻¹ y una tercera más débil y ancha (entre 1100 y 1060 cm⁻¹), conjunto de señales que se asocia a la presencia de especies nitrito superficiales. El aumento de temperatura de evacuación provoca la simultánea pérdida de intensidad de las bandas, llegando a desaparecer completamente cuando la temperatura alcanza los 300 °C. Superada esta temperatura no se detectan cambios sensibles en la superficie, si bien indicar la presencia de ciertas señales de carácter residual que se localizan a 1460 y alrededor de 1600 cm⁻¹, que coinciden con los modos vibracionales asociados a parte de la superficie expuesta del soporte y a la formación de agua formada por la participación de grupos hidroxilos en la adsorción de NO.

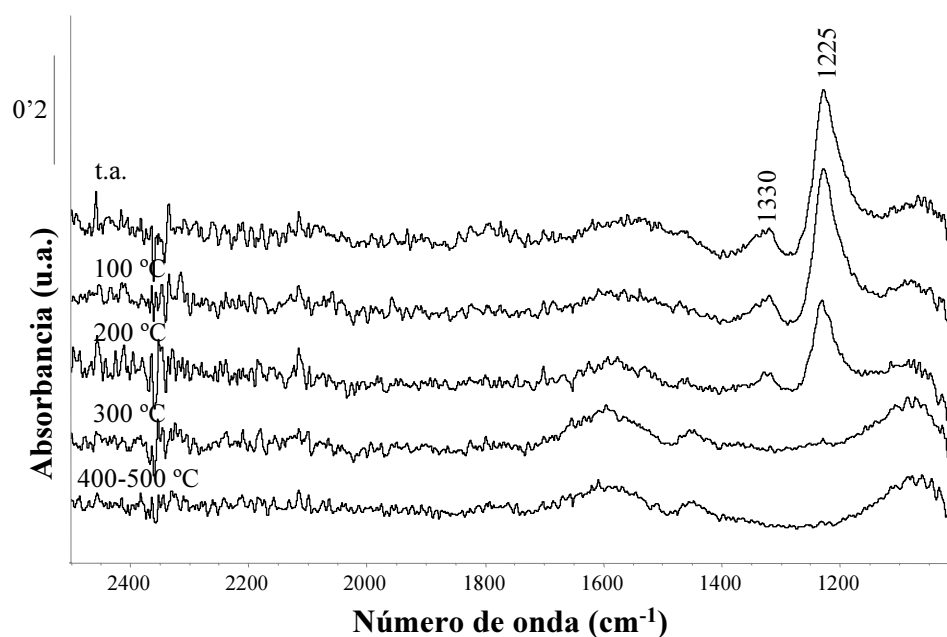


Figura 4.8: Espectros FTIR de 0'4Pt-AgA₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

Los espectros diferencia del sistema 0'4Pt-Ag5BaA₁₅₀ se muestran en la Figura 4.9. Destacar que la incorporación de bario da lugar a que en los espectros sea evidente una zona ruidosa entre los 1420 y 1500 cm⁻¹ correspondiente a la carbonatación que sufre el material. Además, se pueden observar señales bien definidas: una relativamente intensa centrada a 1228 cm⁻¹ de especies nitrito y otra ancha y asimétrica que abarca desde 1270 a 1420 cm⁻¹, centrada a 1320, se asocia a la formación de nitratos del tipo monodentado. También se registra una señal ancha entre 1500 y 1670 cm⁻¹, con dos máximos poco definidos que se podrían localizar a 1558 y 1617 cm⁻¹ que estarían relacionados con la formación de nitratos puente y bidentados. La evacuación a distintas temperaturas muestra que hasta 200 °C el perfil de los espectros no se modifica. A 300 °C disminuye la intensidad de las bandas asociadas a nitritos que a la vez se desplaza hasta 1250 cm⁻¹, modo característico de la forma iónica de los nitritos. A este efecto le acompaña una disminución de la contribución de los

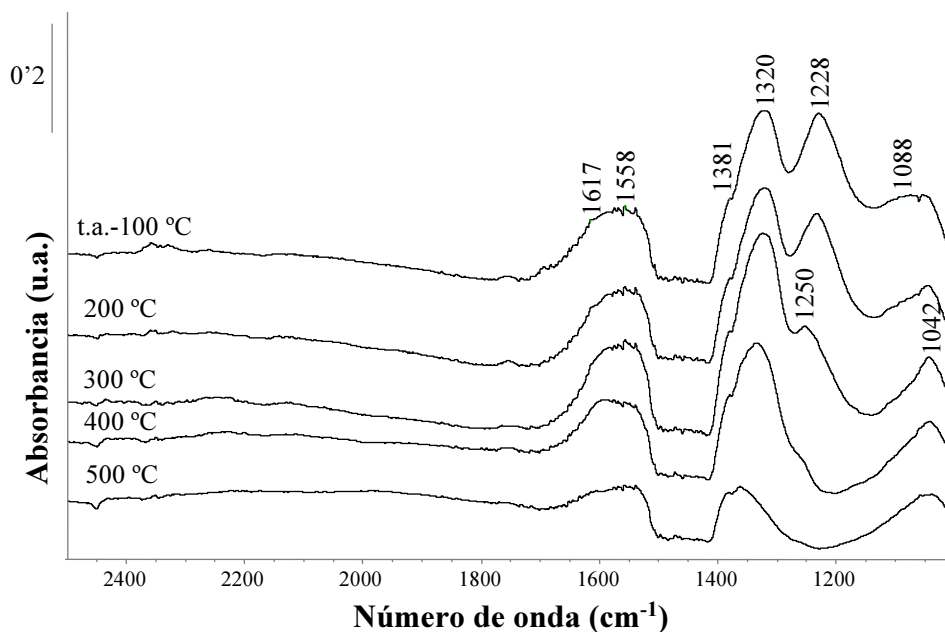


Figura 4.9: Espectros FTIR de 0'4Pt-Ag5BaA₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

nitritos a bajo número de onda, entre 1100 y 1060 cm^{-1} , haciéndose más evidente el modo ν_1 de nitratos (1042 cm^{-1}). A alta temperatura de evacuación ha disminuido la intensidad de las señales, pero quedan retenidas especies nitrato, sin observarse la completa regeneración superficial. Cabe destacar que la incorporación del bario favorece la capacidad de retención de especies nitrogenadas superficiales.

En la Figura 4.10 se muestran los espectros resultantes de la adsorción de NO empleando como catalizador el sistema donde el platino ha sido sustituido por plata, 0'8AgA₁₅₀. De forma general, se puede establecer que los perfiles a baja temperatura son próximos a los obtenidos tras la adsorción de NO y evacuación en temperatura para el sistema 0'4Pt-AgA₁₅₀ (Figura 4.8). Tras evacuación a temperatura ambiente (t.a.) resulta evidente una señal centrada a 1227 cm^{-1} , junto con otras dos más débiles a 1070 cm^{-1} y 1325 cm^{-1} que se asignan a la formación de especies superficiales nitrito. Además, se observa una señal ancha y débil, no resuelta y localizada entre

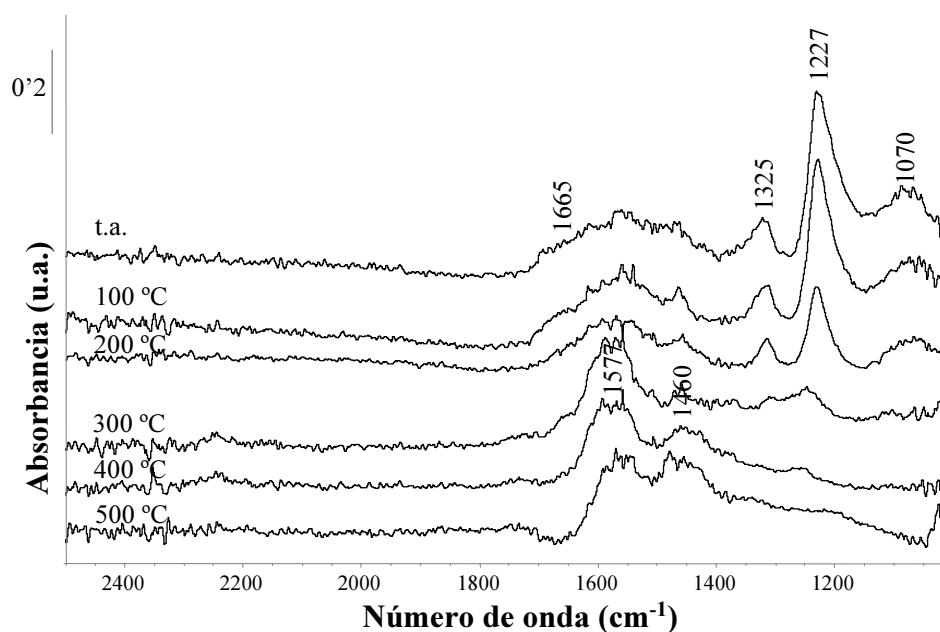


Figura 4.10: Espectros FTIR de 0.8AgA_{150} tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

1450 y 1700 cm^{-1} que inicialmente se podrían asociar a cierta hidratación superficial y la observación de los sobretonos de la alúmina. Se puede establecer en una primera aproximación que la estabilidad de las especies nitrito es mayor cuando se sustituye el platino, ya que aún se observan señales débiles asociadas a estas especies a 400 y 500 °C de temperatura de evacuación.

Los resultados del sistema bimetálico soportado que contiene plata, $0.8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$, se muestran en la Figura 4.11. Dada la presencia de bario en la formulación, destaca la carbonatación que presenta el material que se refleja en la zona comprendida entre 1400 y 1500 cm^{-1} . Tras el pulso de NO y evacuación a temperatura ambiente se observa una banda intensa que se localiza a 1228 cm^{-1} , además de una más débil con un máximo a 1333 cm^{-1} y otra más ancha y menos resuelta que se localiza alrededor de 1576 cm^{-1} ; estas señales se asocian a nitritos, a nitratos del tipo monodentado y en menor extensión a nitratos en coordinación superior, respectivamente. Es el único

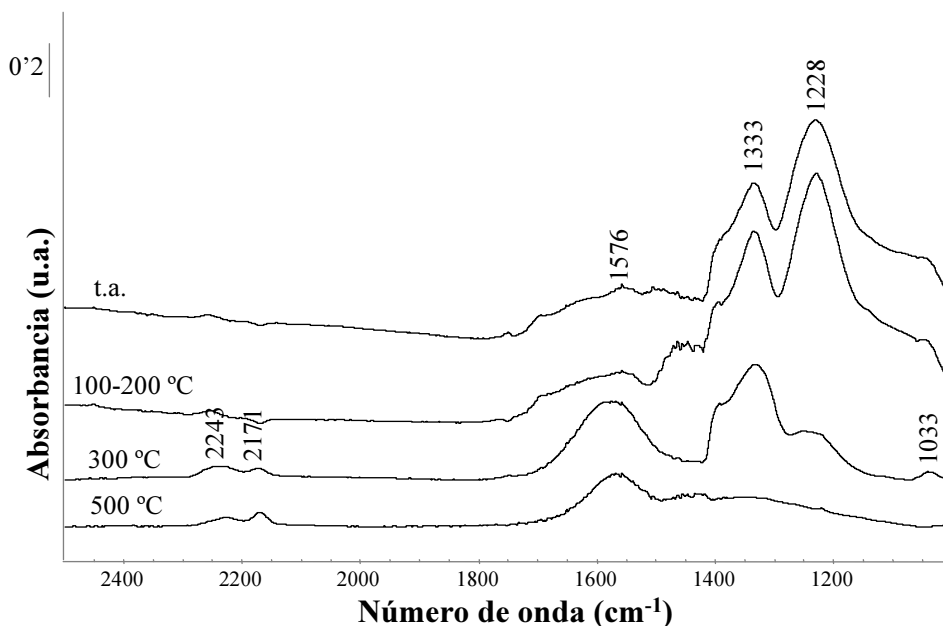


Figura 4.11: Espectros FTIR de $0.8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

sistema bimetalico donde la intensidad relativa de las bandas asociadas a nitritos sigue siendo superior a la de especies nitrato. A mayor número de onda se encuentran dos señales, 2243 y 2171 cm^{-1} , asociadas a grupos $-\text{CN}$ y $-\text{NCO}$, muy estables, pues se mantienen hasta alta temperatura de evacuación.

Hasta temperaturas de evacuación superiores a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ no se aprecian cambios significativos; alcanzados los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ casi desaparecen las señales asociadas a nitritos (1228 cm^{-1}) y disminuyen en intensidad las de nitratos monodentados. Sólo a alta temperatura de evacuación, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, se registra la casi completa regeneración de la superficie y se observan los señales a 1575 y 1460 cm^{-1} de sobretonos de la alúmina y las bandas débiles a 2243 y 2171 cm^{-1} que se asocian con la formación de especies tipo ciano $-\text{CN}$ o cianato $-\text{NCO}$ estables que involucran al bario en forma carbonatada en el proceso de almacenamiento. Se puede observar que la incorporación de una alta densidad atómica de bario en la formulación del material aumenta la capacidad de almacenamiento-oxidativo del catalizador, con respecto a su monometalico

de referencia.

Modificación del contenido incorporado de metal alcalino y su sustitución

En este apartado se analiza el comportamiento en la adsorción de NO, tanto del material con distinto contenido en bario, así como del que ha sido sustituido por potasio o magnesio. En las Figuras 4.12 y 4.13 se representan los espectros diferencia de los sistemas con distinta carga de bario tras un pulso de NO en condiciones dinámicas. En todos los sistemas se observa una perturbación severa entre 1400-1500 cm^{-1} correspondiente a la presencia de especies carbonato superficiales cuya intensidad relativa es casi proporcional a la carga de bario, coincidiendo con las bandas observadas en los materiales activados (ver Fig. 3.35). Estas señales solapan con las bandas asociadas a las especies nitrogenadas formadas y retenidas superficialmente, lo que dificulta su asignación.

En la Figura 4.12, correspondiente al sistema 4BaA₁₅₀ (equivalente a un 13,7% w/w de Ba), se observa una señal relativamente intensa a 1227 cm^{-1} , una de intensidad similar que se encuentra a 1335 cm^{-1} y otra a 1559 cm^{-1} , asignadas a la presencia de nitritos y nitratos sobre BaO, respectivamente. Las últimas están perturbadas por la presencia de carbonatos y todas permanecen prácticamente sin alterarse hasta 200 °C. A 300 °C disminuye la intensidad de la señal localizada correspondiente a nitritos y desaparece cuando se supera esta temperatura. A 400 °C se observa una pérdida de señal de las especies de nitratos superficiales y la detección de los modos localizados a 2230 y 2171 cm^{-1} , que permanecen visibles hasta la última temperatura de evacuación. Aparentemente, se mantiene cierta cantidad residual de especies nitrato asociadas a las térmicamente más estables y la formación de especies ciano y cianato, consecuencia de reacciones entre los nitratos y carbonatos superficiales.

Los espectros registrados para el sistema con menor carga de bario, 3BaA₁₅₀, se presentan en la Figura 4.13. Aparentemente no destacan grandes diferencias con respecto al material que contiene 4 at-Ba/nm², aunque sí una menor carbonatación.

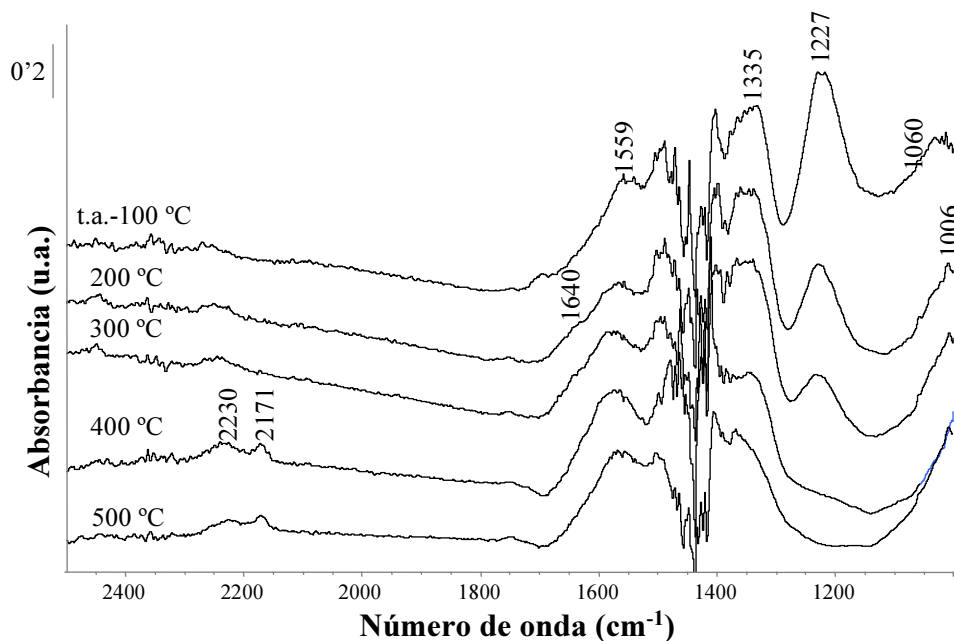


Figura 4.12: Espectros FTIR de 4BaA_{150} tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

Desde evacuación a temperatura ambiente se observan señales asociadas a la presencia de nitritos (1225 y 1085 cm^{-1}) y nitratos con distinta coordinación, monodentados (1335 , 1440 cm^{-1}) y de tipo puente y bidentados en bandas localizadas entre 1560 y 1645 cm^{-1} , además del modo ν_1 aproximadamente a 1015 cm^{-1} . Hasta 300 °C no se observan cambios en los perfiles registrados, sólo una disminución de intensidad en las señales asociadas a nitritos que desaparecen totalmente a 500 °C . A esta temperatura sólo quedan modos asociados a nitratos y las señales que se registran a 2233 y 2173 cm^{-1} . Estas bandas están siempre relacionadas con la intervención del bario, como posible resultado del proceso de descarbonatación-nitración del material a estas temperaturas, ya que sólo aparecen cuando el bario está presente en la formulación catalítica y a alta temperatura de evacuación. Revisando las intensidades relativas en unidades de absorbancia se observa cómo las menos intensas corresponden al material con 3 at-Ba/nm^2 , lo que indicaría una menor capacidad de retención de NO respecto

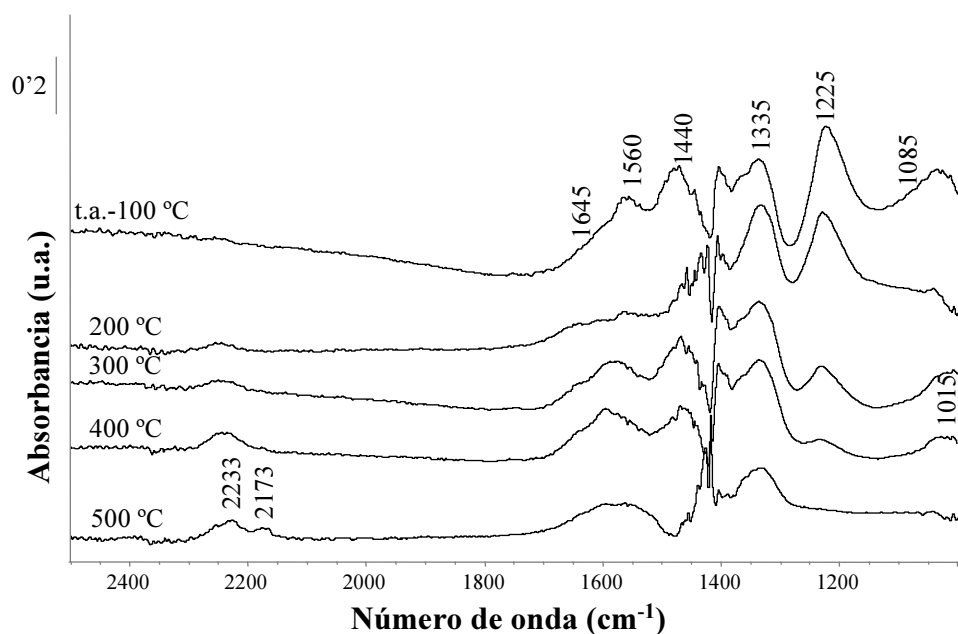


Figura 4.13: Espectros FTIR de 3BaA₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

al material sin platino con 4 átomos de bario por nanómetro cuadrado de soporte.

Los espectros diferencia de los catalizadores conteniendo platino y con distinta carga de bario en su formulación, 0.4Pt4BaA₁₅₀ y 0.4Pt3BaA₁₅₀, se presentan en las Figuras 4.14 y 4.15, respectivamente. Para el catalizador 0.4Pt4BaA₁₅₀, tras la adsorción de NO y evacuación a temperatura ambiente, se observa que en la zona entre 1400 y 1500 cm⁻¹ las señales correspondientes a especies carbonato esta vez son de carácter positivo con respecto al material activado, probablemente por superposición con modos asociados a la formación de especies nitrogenadas de tipo nitrato de forma directa. Señalar que, además de las especies nitrato en distinta configuración (1324 y 1558 cm⁻¹), se distingue una banda intensa relativa a la presencia de nitritos a 1225 cm⁻¹. Si se compara con el sistema 4BaA₁₅₀ se observa que la diferencia más apreciable cuando se incorpora platino es la disminución de la temperatura a la cual se descomponen y desorben las especies nitrito, que se registra entre 200 y 300 °C y

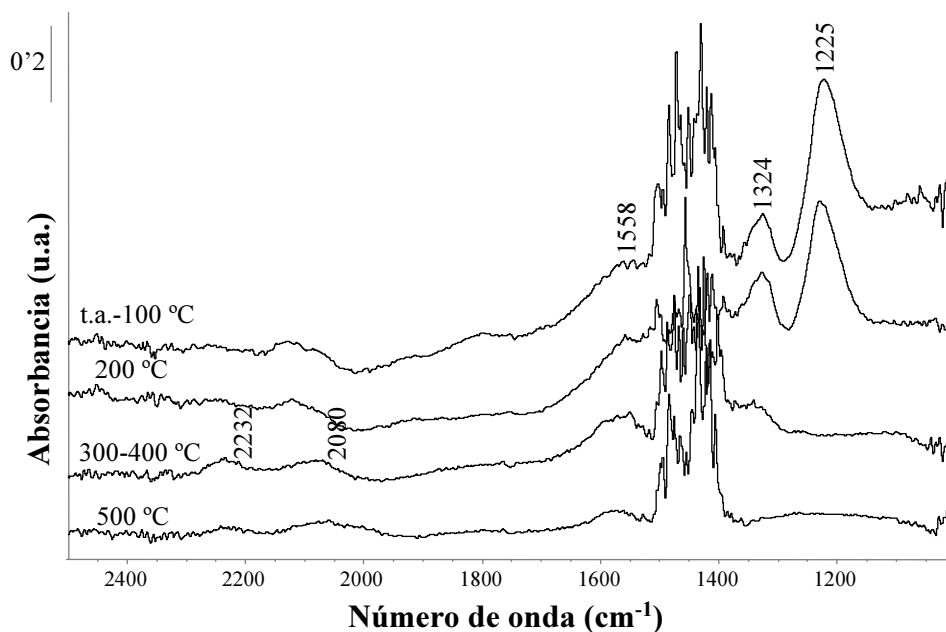


Figura 4.14: Espectros FTIR de $0.4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

se observa una completa regeneración de la superficie cuando se superan los 400 °C .

Los resultados del sistema con platino y menor carga de bario, $0.4\text{Pt}3\text{BaA}_{150}$, se presentan en la Figura 4.15. Dada la menor carga de bario incorporada, equivalente a algo más de un 10% w/w de Ba, es el sistema que menor carbonatación presenta. Los registros vibracionales muestran señales próximas al resto de materiales con bario, destacando la presencia de especies nitrito (1225 cm^{-1}) y de nitratos de tipo monodentado ($1335\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$), además de un banda de menor intensidad y resolución cuyo máximo se localiza a 1555 cm^{-1} y que se extiende hasta los 1600 cm^{-1} asociados a especies nitrato de tipo bidentados y puente. Destaca la disminución de la población de especies nitrito cuando aumenta la temperatura de evacuación y el contemporáneo incremento de las intensidades de las señales asociadas a nitratos monodentados, fenómeno ya observado con el catalizador $0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$ (Figura 4.4). Entre los 200 y 300 °C se detecta la completa desaparición de la señal asociada a la

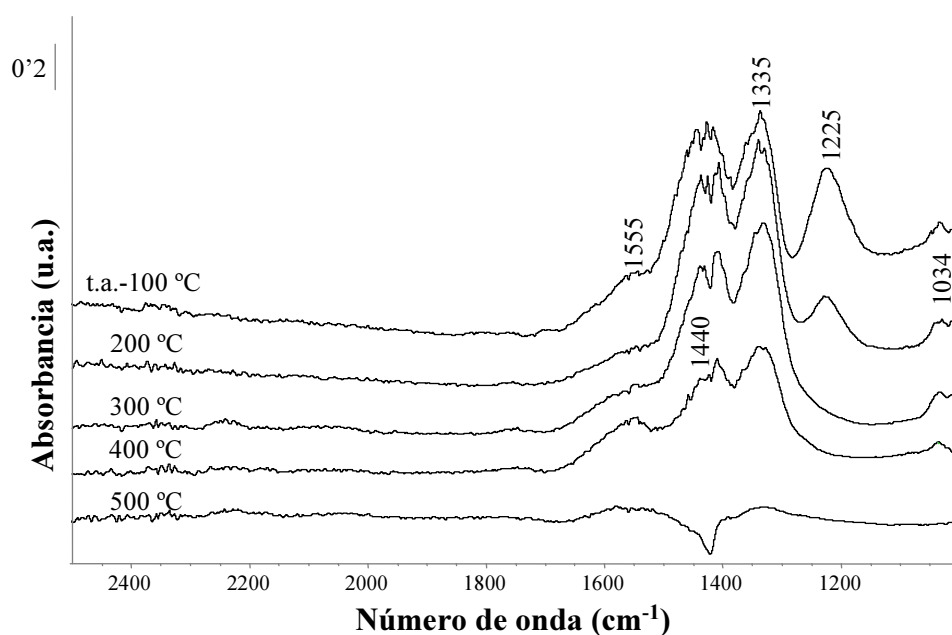


Figura 4.15: Espectros FTIR de 0.4Pt3BaA₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

presencia de nitritos, a 400 °C la disminución de las intensidades de los asociados a nitratos y entre 400 y 500 °C la regeneración de la superficie. En el último registro se distingue una señal de carácter negativo a 1420 cm⁻¹, lo que indica que después del proceso de adsorción de NO y formación de especies nitrogenadas la población de especies carbonato es inferior a la inicial, probablemente parte de los carbonatos más lábiles estén involucrados en el proceso de almacenamiento.

Así, la incorporación de platino con independencia de la carga de bario favorece la formación de especies nitrogenadas retenidas en superficie y disminuye la temperatura de descomposición y desorción de las especies superficiales formadas.

En este epígrafe también se incluyen los resultados de la sustitución del Ba por K o Mg para sistemas que contienen o no platino en la formulación. En la Figura 4.16 se presentan los espectros diferencia tras la adsorción de NO del sistema 4KA₁₅₀ a distintas temperaturas de evacuación. Si se compara con los registros del material 4BaA₁₅₀,

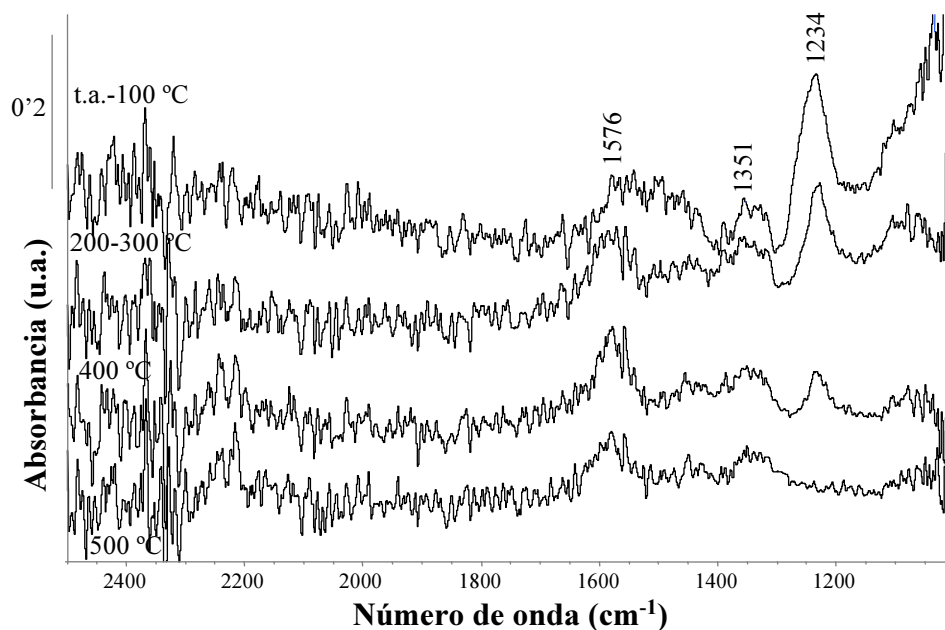


Figura 4.16: Espectros FTIR de $4KA_{150}$ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

destaca la ausencia de carbonatación y la baja intensidad de las señales registradas, observándose la presencia de una única banda localizada a 1234 cm^{-1} asociada a la formación de especies nitrito que disminuye en intensidad con la temperatura y que desaparece cuando se alcanzan los $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la región entre 1300 y 1630 cm^{-1} , se observa un conjunto de bandas poco resueltas que coinciden con los sobretonos del material activado y antes de la adsorción de NO (ver Fig. 3.36).

En la Figura 4.17 se presentan los espectros diferencia del material que contiene magnesio, $4MgA_{150}$. Coincide con el sistema anterior en la no presencia de carbonatos y la baja intensidad de las señales registradas. Se observa una única banda localizada a 1225 cm^{-1} y su intensidad disminuye cuando aumenta la temperatura de evacuación, aunque aún se registra a alta temperatura. También se observa un conjunto de señales débiles que coincide con las bandas registradas en el material activado (Fig. 3.36). No se aprecian diferencias significativas en la adsorción de NO entre los sistemas que contienen potasio o magnesio; en cambio si presentan cambios con respecto al

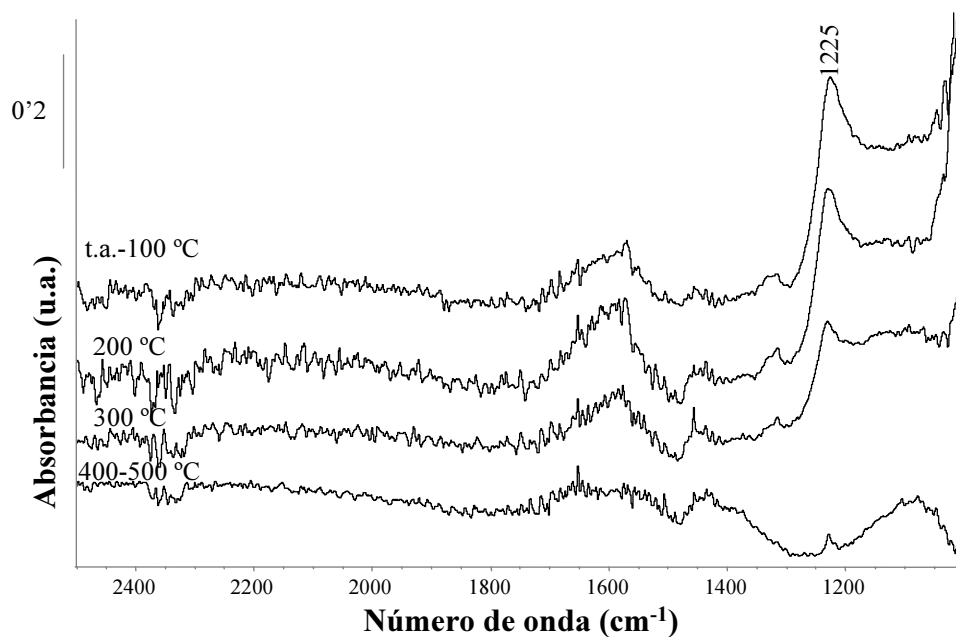


Figura 4.17: Espectros FTIR de 4MgA₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

sistema que incorpora bario, 4BaA₁₅₀: la extensión de la carbonatación superficial, la formación y retención de especies nitrito y la menor capacidad oxidativa del material, puesto que no se observan nitratos en superficie.

En las Figuras 4.18 y 4.19 se presentan los resultados de las pruebas realizadas sobre los catalizadores bimetalicos que contienen platino y K ó Mg. En la Figura 4.18 se muestran los espectros correspondientes al sistema 0'4Pt4KA₁₅₀; a baja temperatura de evacuación (hasta 100 °C) se observan modos a 1228 y 1076 cm⁻¹ asociados a la presencia de especies nitrito. Al aumentar la temperatura de tratamiento hasta los 200 °C se evidencia pérdida de intensidad de las bandas anteriores; simultáneamente se registran modos a 1339, 1455 cm⁻¹ y 1576 cm⁻¹, característicos de especies nitrato que permanecen hasta una temperatura de 400 °C.

Se pueden observar significativas diferencias con el catalizador 0'4Pt4MgA₁₅₀ (Figura 4.19). En el perfil vibracional a temperatura ambiente se registra una única

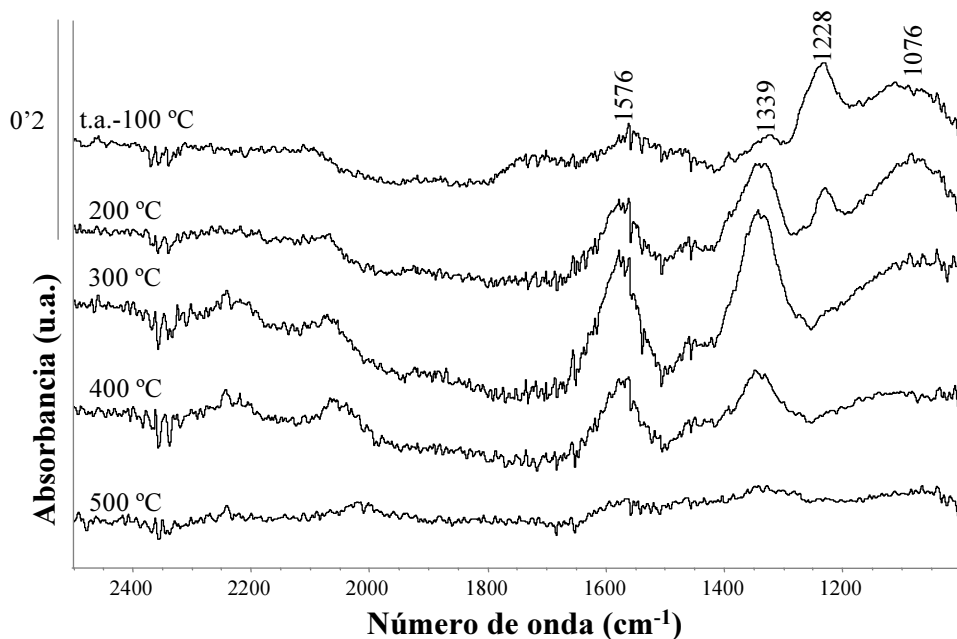


Figura 4.18: Espectros FTIR de 0.4Pt4KA₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

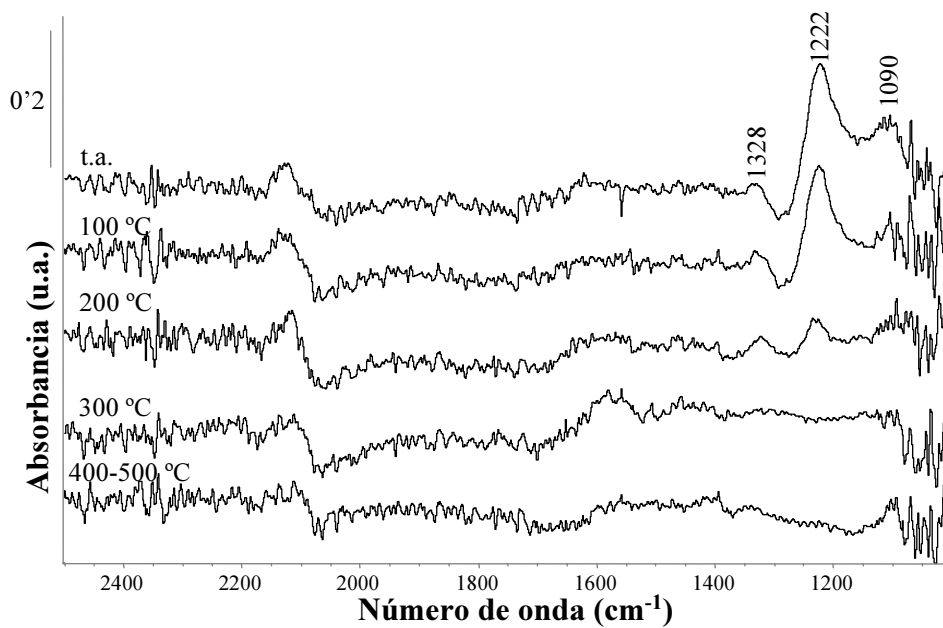


Figura 4.19: Espectros FTIR de 0.4Pt4MgA₁₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

señal a 1222 cm^{-1} , a la que acompaña una segunda más débil y ancha cuyo máximo se localiza a 1090 cm^{-1} , correspondientes a nitritos superficiales. La evacuación a una temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ provoca la descomposición y desorción de las especies nitrito, regenerándose la superficie.

La incorporación del platino, en todos los sistemas, promueve una menor temperatura de descomposición de las especies superficiales y en el caso del Ba y K parece promocionar una evolución superficial de nitritos a nitratos. La sustitución del bario por potasio o magnesio produce cambios tanto en la capacidad como en la forma de almacenamiento: la intensidad de las señales es mayor cuando el bario está presente, por lo que es el metal que favorece el almacenamiento, siendo el magnesio el de menor capacidad de retención.

Influencia de la adición de un dopante en la formulación

En la Figura 4.20 se presentan los resultados tras la adsorción de NO en condiciones dinámicas del catalizador que contiene, además de platino y bario, wolframio en su formulación ($0.04\text{W}0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$). A temperatura ambiente, tras diez minutos de contacto con el pulso de NO, se observa la zona carbonatada y presencia de una banda débil asociada a nitritos (1226 cm^{-1}). Además, se registran bandas de cierta intensidad asociadas a la formación de nitratos de distinta configuración: una señal intensa asimétrica localizada a 1337 cm^{-1} , con un “hombro” próximo a 1400 cm^{-1} , que se asignan a nitratos del tipo monodentado. También hay una banda ancha que se extiende entre 1500 y 1650 cm^{-1} (ν_{3as}) a la que acompaña una a 1040 cm^{-1} (ν_1), características de grupos nitrato de tipo bidentado y puente. La evolución térmica muestra que a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ la intensidad de la señal asociada a nitritos disminuye y sufre un desplazamiento hasta 1240 cm^{-1} (evolución hacia la forma iónica libre); contemporáneamente se observa una intensificación de los modos asociados a las especies nitrato, fundamentalmente la del tipo monodentado (1340 cm^{-1}) lo que nos hace pensar en la evolución superficial de nitritos a nitratos monodentados. Estos cambios

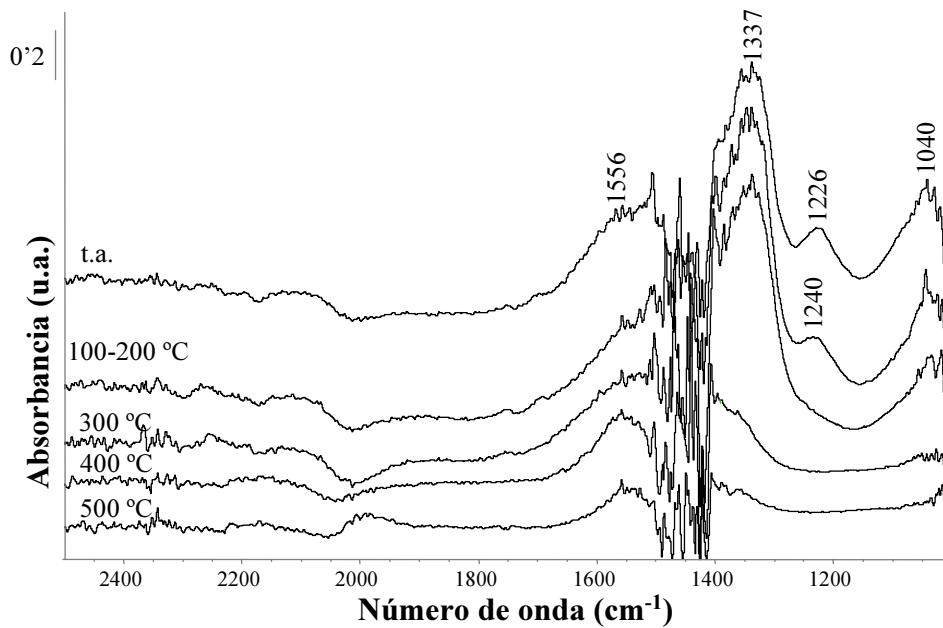


Figura 4.20: Espectros FTIR de $0.04W0.4Pt4BaA_{150}$ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

se mantienen hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y cuando se alcanzan los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ la señal de nitritos desaparece ya que se supera su temperatura de descomposición. A $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ restan señales débiles asociadas a especies nitrato residuales. Si se comparan los resultados con los del catalizador que no incorpora wolframio en su formulación, $0.4Pt4BaA_{150}$ (Figura 4.14), se observa la mayor población relativa de especies nitrato porque, aparentemente, aún sin oxígeno se potencia la capacidad oxidativa del catalizador.

Influencia de las características del soporte

Se ha analizado cómo el empleo de otra alúmina con distintas propiedades morfológicas podría modificar la capacidad de adsorción de NO. Concretamente, en las Figuras 4.21 a 4.24 se presentan los espectros IR después de la adsorción de NO a temperatura ambiente y evolución térmica de la serie: A_{250} , $0.4PtA_{250}$, $5BaA_{250}$, $0.4Pt5BaA_{250}$.

Los espectros correspondientes al comportamiento del nuevo soporte (A_{250}) se

recogen en la Figura 4.21. A temperatura ambiente (t.a.) se puede observar, en la región de alto número de onda, una banda en sentido negativo localizada a 3765 cm^{-1} , consecuencia de que la interacción NO-superficie involucra a los grupos hidroxilos superficiales apareciendo la banda asociada a estos grupos, perturbada y negativa; además, se registra la formación de una banda ancha centrada alrededor de 3560 cm^{-1} que puede indicar la formación de agua superficial. En la región de bajo números de onda, entre 1000 y 1700 cm^{-1} , se registra un conjunto de bandas definidas asociadas a la presencia de agua ($>1600\text{ cm}^{-1}$) y a la formación de especies nitrito (1231 cm^{-1}) y nitrato superficiales, distinguiéndose de tipo monodentado (1305 - 1470 cm^{-1}) y bidentados (ν_{3as} , 1550 cm^{-1}), apantallado el modo ν_{3s} con la señal de los monodentados. A baja temperatura de evacuación no se registran cambios significativos, exceptuando la señal correspondiente a los nitritos que disminuye en intensidad y desaparece a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. El resto de señales se registra a todas las temperaturas y, aunque se detecta una menor intensidad a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, no se alcanza la regeneración de la superficie.

El material con platino ($0'4\text{PtA}_{250}$) se presenta en la Figura 4.22 donde, a primera vista, se puede apreciar un perfil próximo al del soporte ya que existe una gran superficie de alúmina expuesta dada la baja carga de platino incorporado. En la región de alto número de onda, se distingue una señal de carácter negativo a 3771 cm^{-1} , consecuencia de la ya comentada interacción NO con los grupos hidroxilos superficiales de la alúmina; además se registra una banda ancha alrededor de 3580 cm^{-1} que se puede asociar a la formación de agua superficial, que también se evidencia en la zona de 1620 cm^{-1} . A diferencia de lo registrado para el soporte se observa entre 1800 y 2100 cm^{-1} modificaciones del perfil vibracional apreciándose señales que se asignan a NO adsorbido a 1830 cm^{-1} y una de carácter negativo a 2037 cm^{-1} con un hombro a 2078 cm^{-1} que involucran al platino en la etapa de almacenamiento, probablemente en distinto estado de oxidación o coordinación con respecto al espectro activado (ver Fig. 3.52).

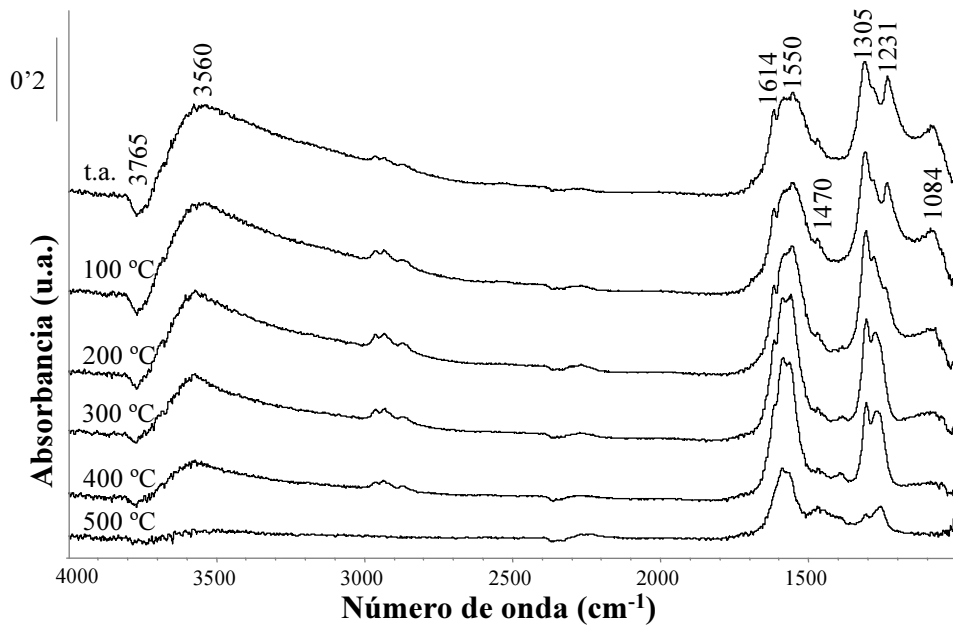


Figura 4.21: Espectros FTIR de A₂₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

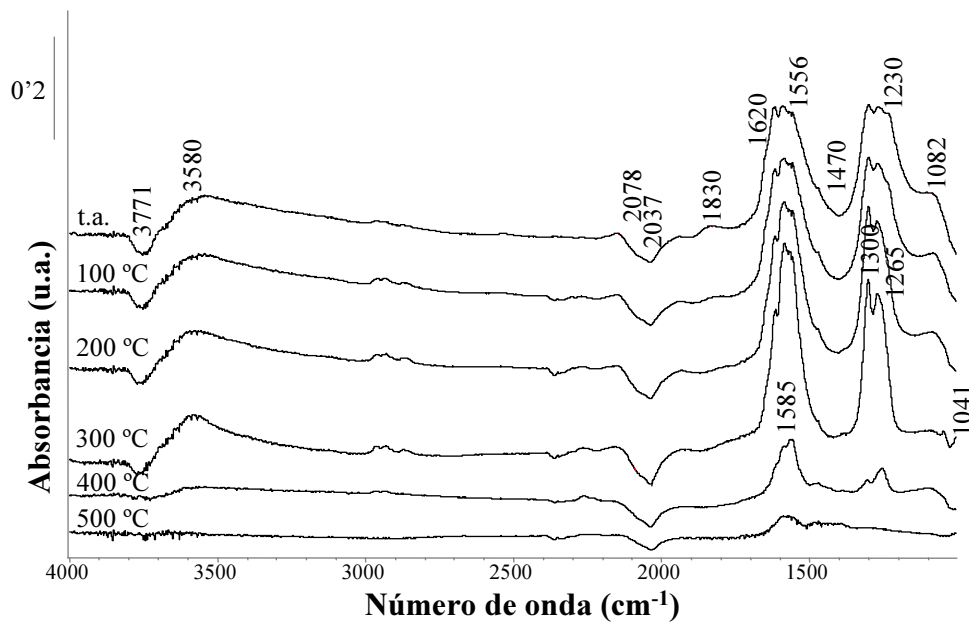


Figura 4.22: Espectros FTIR de 0.4PtA₂₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

En la zona de menor número de onda, entre 1000 y 1700 cm^{-1} , se registran señales asociadas a la formación de especies nitrito (1230-1082 cm^{-1}). Se distinguen bandas a 1300-1470 cm^{-1} , consecuencia de la presencia de nitratos de tipo monodentado y bandas de nitratos bidentados y puente con los modos localizados entre 1500 y 1650 cm^{-1} (ν_{3as}) y a 1265 cm^{-1} (ν_{3s}). La evacuación en temperatura provoca una evolución sensiblemente distinta a la registrada para el soporte. Después de 300 °C han desaparecido completamente los modos asociados a nitritos (1230 y 1082 cm^{-1}). A 400 °C disminuyen considerablemente las señales de nitratos así como la señal asociada al agua y a los grupos hidroxilos. Por último, a 500 °C se llega a la completa regeneración superficial, promovida por la presencia de platino y observándose únicamente la banda negativa asociada al platino y las señales de los sobretonos relacionados con la alúmina empleada como soporte.

Los resultados del sistema monometálico que contiene bario, 5BaA₂₅₀, se muestran en la Figura 4.23. Como en el resto de los casos en los que el bario está presente en la formulación catalítica, se registra una zona ruidosa entre 1400 y 1500 cm^{-1} consecuencia de la carbonatación del material que puede condicionar la capacidad de adsorción. A temperatura ambiente se observa una banda a 1230 cm^{-1} asociada a la formación y retención de especies nitrito. También destacan unas bandas asociadas la formación de nitratos superficiales en distinta configuración a 1331 y 1550 cm^{-1} y en mayor proporción relativa. La evacuación a 200 °C hace que disminuya la intensidad de las especies nitrito que casi desaparecen cuando se supera esta temperatura. Dada la carbonatación estable del material resulta difícil establecer cambios significativos, aunque sí resulta evidente que la superficie no se regenera de forma completa ya que se mantienen las especies nitrato estables a alta temperatura de evacuación (500 °C). También destaca la presencia de una señal, cuya intensidad aumenta entre 400 y 500 °C, que se localiza a 2168 cm^{-1} y podría estar relacionada con la formación de especies de la interacción por descomposición de nitratos y especies carbonato superficiales.

Los resultados del sistema bimetálico que emplea la alúmina A₂₅₀ como soporte,

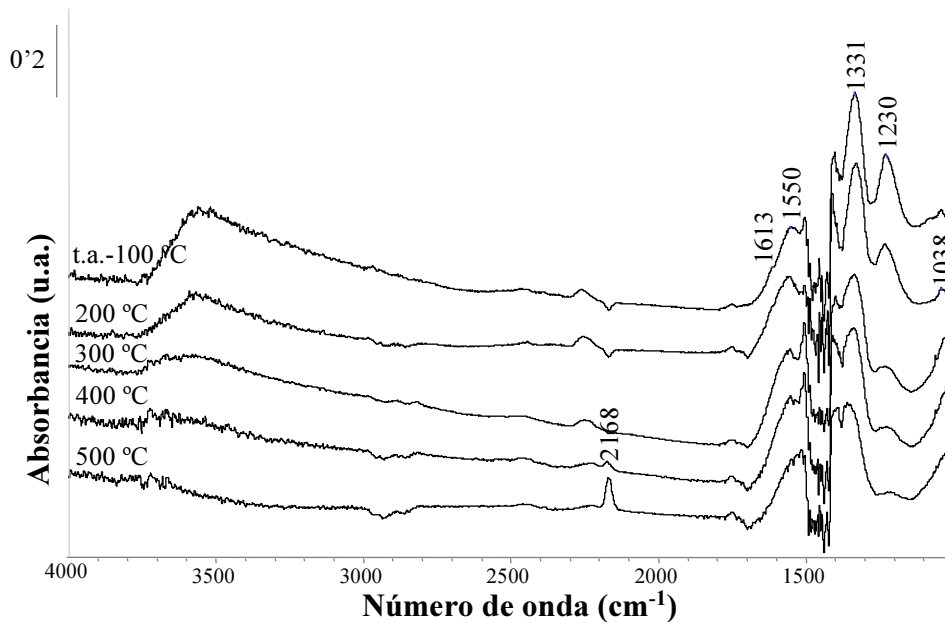


Figura 4.23: Espectros FTIR de 5BaA_{250} tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

$0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{250}$, se presentan en la Figura 4.24. La evacuación a temperatura ambiente, tras el pulso de NO y diez minutos de contacto, da lugar a la formación directa tanto de especies nitrito (1226 y menos evidente a 1084 cm^{-1}) como de nitratos de distinta configuración (1322 , 1550 y 1038 cm^{-1}). Como en el resto de catalizadores que contienen bario se observa la carbonatación del material que puede apantallar o dificultar la observación de algunos modos vibracionales. En cualquier caso, las intensidades relativas de las bandas observadas sugieren que la población de especies nitrato es superior a los nitritos, incluso a baja temperatura. La evacuación en temperatura da lugar a una disminución de la intensidad de las bandas de nitritos y a 200 °C un desplazamiento de la señal hacia mayor número de onda (1245 cm^{-1}), probablemente porque su descomposición sea vía forma iónica libre y desaparecen cuando se alcanzan los 400 °C . Contemporáneamente se registra a menor temperatura un aumento de las bandas asociadas a nitratos (entre 200 y 300 °C) y a partir de 300 °C de evacuación una disminución de la anchura y altura de las señales, pero sin llegar a una completa

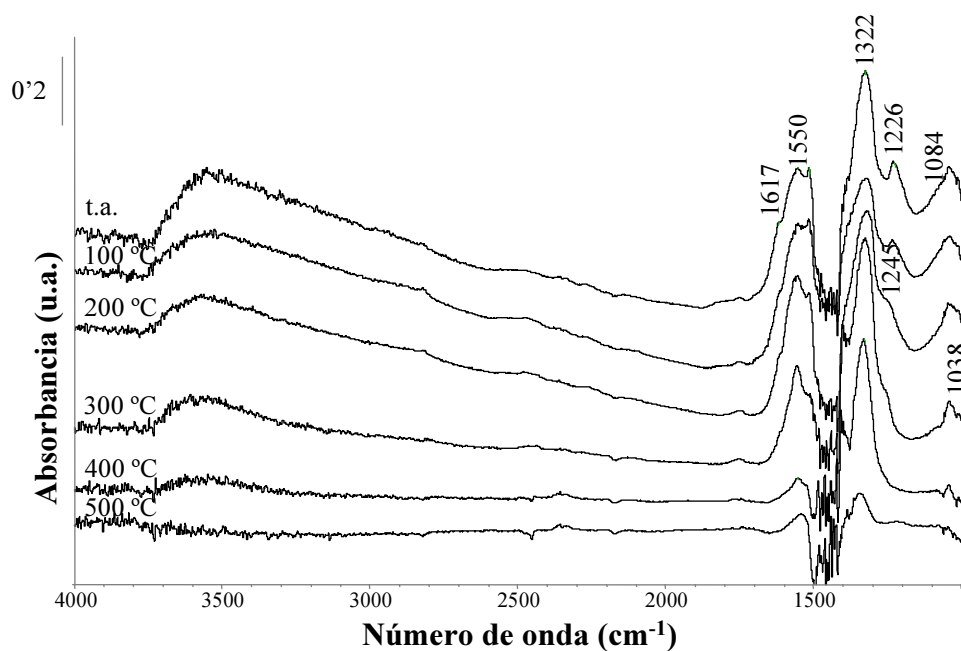


Figura 4.24: Espectros FTIR de 0'4Pt5BaA₂₅₀ tras la adsorción de NO y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

regeneración superficial a 500 °C.

De forma aparente, y en una primera aproximación, la adsorción de NO a temperatura ambiente y sin presencia de oxígeno provoca la formación de especies nitrito en todos los materiales estudiados y nitratos sólo cuando el bario está incluido en la formulación catalítica y cuando se emplea como soporte la alúmina A₂₅₀. La proporción relativa de especies y su evolución térmica está condicionada por la presencia de platino y bario. La estabilidad y población están relacionadas con las características del soporte, la naturaleza del metal alcalino o alcalino-térreo y la presencia de platino.

4.1.2. Análisis de la etapa de almacenamiento. Pulso de NO+O₂

En este apartado se presentan los resultados correspondientes a la adsorción de NO y O₂ a temperatura ambiente y su evolución térmica en régimen dinámico. Se emplea una mezcla que intenta simular las condiciones oxidantes, conteniendo NO y O₂ en una proporción NO:O₂ = 1:10. No se reproducen todos y cada uno de los espectros de infrarrojo, sino que se han seleccionado los más significativos, presentándose de forma conjunta varios sistemas para facilitar su comparación. Los espectros reproducidos corresponden a espectros diferencia en unidades de absorbancia frente al número de onda.

En la Figura 4.25 se presenta el registro IR de la mezcla NO+O₂ a temperatura ambiente, igual en todos los casos. La alimentación de óxido nítrico y oxígeno a temperatura ambiente da lugar a la formación de distintas especies, por lo que se observan bandas que corresponden a NO₂, especie que resulta mayoritaria en estas condiciones por oxidación directa del NO. Así, en la fase gas se registran señales próximas a 1800 cm⁻¹ asociadas NO o a su dímero (ONNO) cuyos modos vibracionales se registran a 1773-1861 cm⁻¹. También se observan bandas localizadas entre 1600-1630 cm⁻¹ y alrededor de 2900 cm⁻¹ asociadas todas a NO₂ formado por oxidación directa del NO con el O₂ (reacción favorecida termodinámicamente a temperatura ambiente). Las bandas registradas alrededor de 2200 cm⁻¹, 1200 cm⁻¹, 2600 cm⁻¹ y 590 cm⁻¹ son características del óxido nitroso, N₂O. Además, se detecta una banda alrededor de 1750 cm⁻¹ que puede asociarse a la presencia de un compuesto más complejo, O₂NNO₂, formado por la presencia conjunta de NO, NO₂ y O₂ (Linstrom y Mallard, 2005; Davydov, 1983). La presencia de este número de compuestos da una idea de alta reactividad de la molécula de NO en presencia de O₂ y de las diferentes especies que pueden dar lugar sobre la superficie de los catalizadores.

En la Figura 4.26 se presentan los espectros diferencia correspondientes a la adsorción de NO+O₂ sobre los catalizadores monometálicos que contienen distinta carga de platino y la alúmina de baja área (A₁₅₀, 0'2PtA₁₅₀ y 0'4PtA₁₅₀). De forma general la

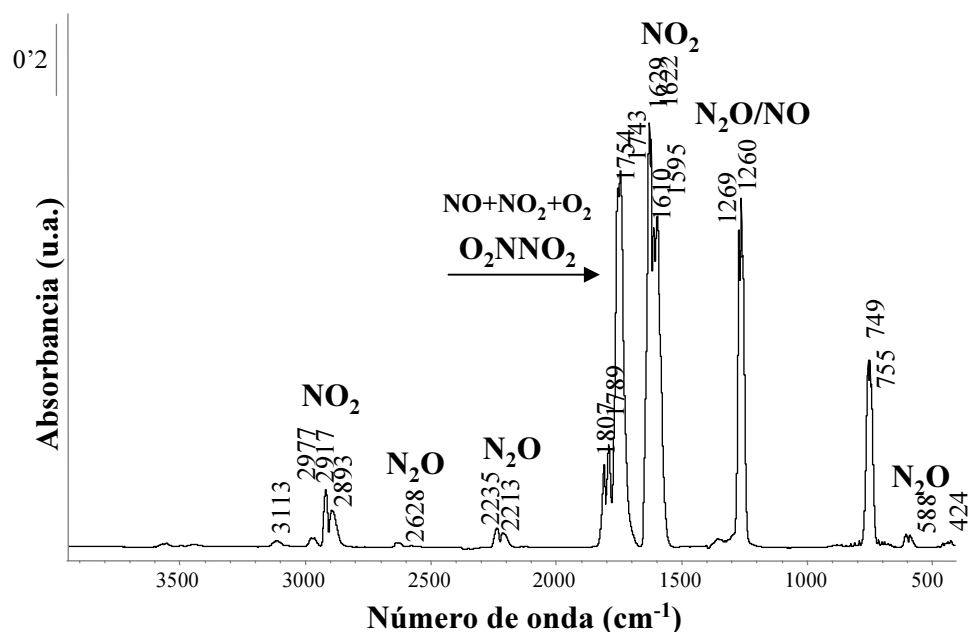


Figura 4.25: Espectro IR correspondiente al pulso de NO introducido (40 torr, t.a.)

adsorción de NO y O₂ a temperatura ambiente provoca la saturación de la superficie de los distintos materiales. En los espectros a baja temperatura de evacuación (<300 °C) se distinguen unas bandas muy anchas, no resueltas que abarcan la región espectral propia de los modos vibracionales asociados a especies nitrito y nitrato en distinta configuración. En la región de alto número de onda (>3500 cm⁻¹, no mostrada) se localiza una banda en sentido negativo a 3760 cm⁻¹, consecuencia de que la adsorción involucra a los grupos hidroxilos superficiales apareciendo también una banda ancha cuyo máximo se localiza en torno a 3600 cm⁻¹, asociada a agua superficial.

A temperaturas de evacuación por encima de 300 °C la anchura media de las bandas disminuye y se pueden distinguir algunos máximos de forma más resuelta. Se localizan señales a 1253, 1302 y 1041 cm⁻¹, junto con una más ancha y menos definida cuyo máximo se sitúa a 1581 cm⁻¹, correspondientes a especies de nitrato estables. Mientras que la alúmina presenta especies nitrato retenidas en superficie a 500 °C, existen diferencias sensibles en la evolución térmica de los sistemas que in-

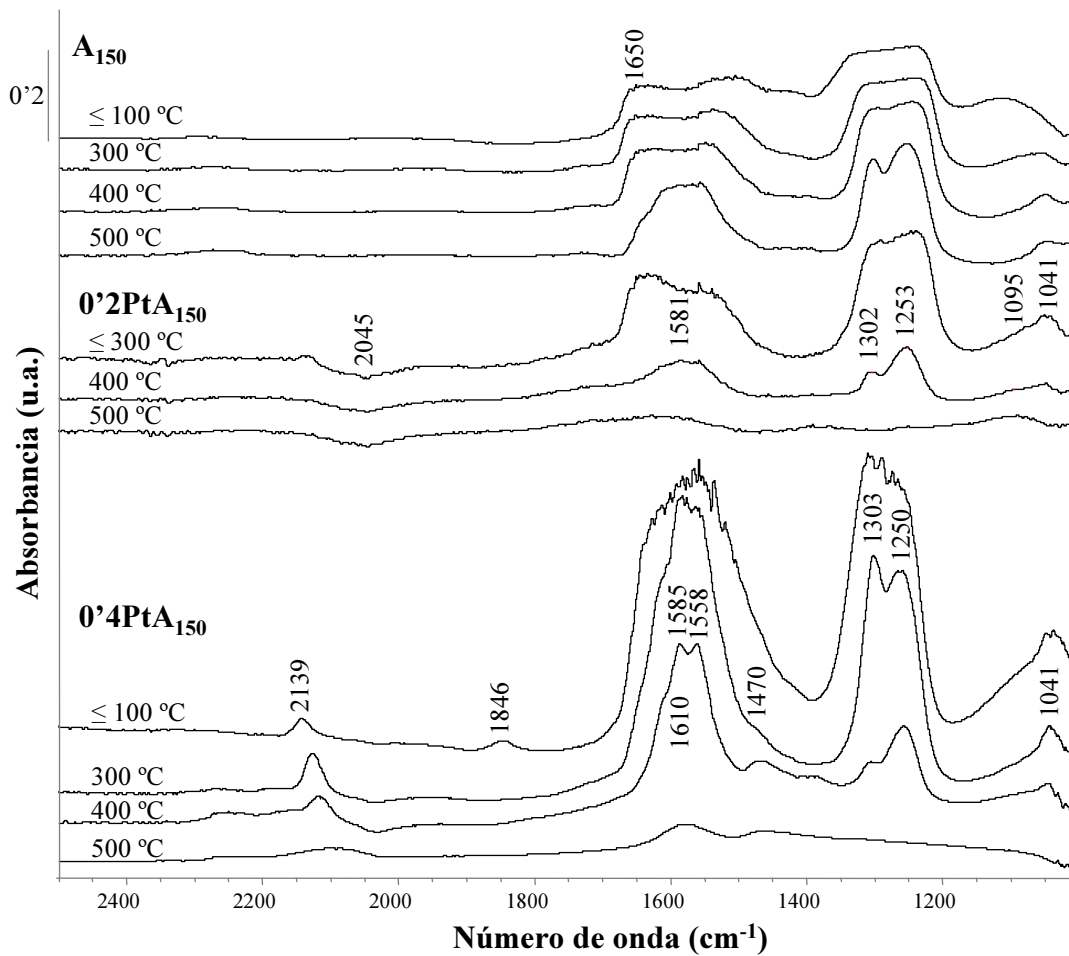


Figura 4.26: Espectros FTIR de A_{150} , $0.2PtA_{150}$ y $0.4PtA_{150}$, tras la adsorción de $NO+O_2$ y evacuación térmica desde t.a. hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$

corporan platino. En primer lugar, la carga de platino influye tanto en la capacidad de retención como en la capacidad de regeneración de la superficie favoreciendo la descomposición de las especies superficiales formadas. Los espectros de los catalizadores con platino son similares entre sí, aunque se observa que la intensidad de las señales, proporcional a la población superficial de nitratos, es sensiblemente superior en el sistema $0.4PtA_{150}$, lo que indica que el platino aumenta la capacidad de almacenamiento global. Conforme aumenta la temperatura de evacuación disminuyen las intensidades de las señales, regenerándose la superficie en ambos sistemas a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Otra diferencia apreciable cuando se comparan los espectros es que en el material con 0'4 at/nm² de Pt (0'4PtA₁₅₀) se distingue una señal relativamente débil que se localiza a 2139 cm⁻¹, registrándose un máximo de intensidad a 300 °C, desplazando su máximo y disminuyendo su intensidad hasta su desaparición cuando se llega a 500 °C. Esta señal es más evidente cuanto mayor es la carga de platino incorporada, lo que coincide con una mayor población de especies nitrato y se asocia a la interacción de especies cargadas del tipo NO⁺/NO₂⁺ con centros metálicos, especies intermedias para la formación de compuestos nitrogenados oxidados superficiales. En primera aproximación, dado el carácter de platino, se puede establecer que la mayor carga de platino favorece una mayor capacidad de almacenamiento-oxidativo del sistema.

Los espectros de los sistemas bimetálicos con distinta carga de platino y manteniendo la de bario en 5 at/nm² de soporte, 0'2Pt5BaA₁₅₀ y 0'4Pt5BaA₁₅₀, se presentan en la Figura 4.27. Se observa cómo la región comprendida entre 1400 y 1500 cm⁻¹ se encuentra especialmente perturbada, consecuencia de la carbonatación del material. Al igual que en los sistemas anteriores, la superficie se encuentra saturada de especies nitrito y mayoritariamente nitratos y hasta que la temperatura de evacuación no alcanza 300 °C no se registran cambios significativos tras la adsorción de NO y O₂. La modificación en las señales, con respecto a los sistemas sin bario, se debe a que la retención en los catalizadores bimetálicos se produce preferentemente sobre el metal alcalino-térreo. Se observa una señal que se localiza a 1773 cm⁻¹, que no se registra en los sistemas sin bario, asociada a la formación de nitratos por posible desplazamiento de carbonatos que se registraban a 1750 cm⁻¹. Esta señal de carbonatos es de carácter negativo cuando se evacua a 500 °C, consecuencia de la disminución superficial de especies carbonato tras el proceso de almacenamiento, fenómeno que se promueve en presencia de oxígeno.

En ambos sistemas se aprecia una disminución tanto en la intensidad como en la anchura de las señales a partir de 300 °C, aunque la regeneración mediante evacua-

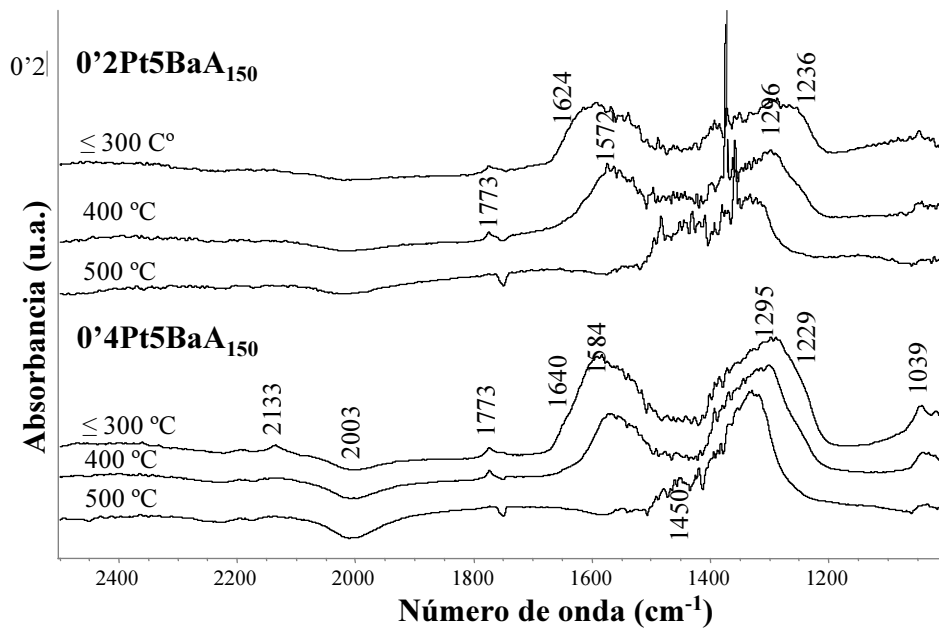


Figura 4.27: Espectros FTIR de $0.2\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$ y $0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$, tras la adsorción de $\text{NO}+\text{O}_2$ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

ción a alta temperatura no es completa, restando nitratos retenidos en superficie. La naturaleza de las especies nitrato que quedan en superficie son de tipo monodentado ($1330\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$), cuyo ν_{3as} queda apantallado por la carbonatación, señales próximas a los nitratos de bario de carácter másico (*bulk*) (Linstrom y Mallard, 2005). La diferencia destacable entre estos sistemas con distinta carga de platino es que tanto la capacidad de formación como retención de especies nitrato superficiales es mayor para el catalizador $0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$, indicada por la intensidad relativa de las señales.

En la Figura 4.28 se recogen los espectros de los sistemas monometálicos con sustitución parcial o total de platino por plata, 0.4Pt-AgA_{150} y 0.8AgA_{150} . Después del pulso de $\text{NO}+\text{O}_2$ y evacuación hasta 300 °C no se observan modificaciones aparentes en los perfiles vibracionales registrados. Se puede observar que la sustitución total de platino por plata da lugar a la formación de especies nitrito y nitratos que saturan

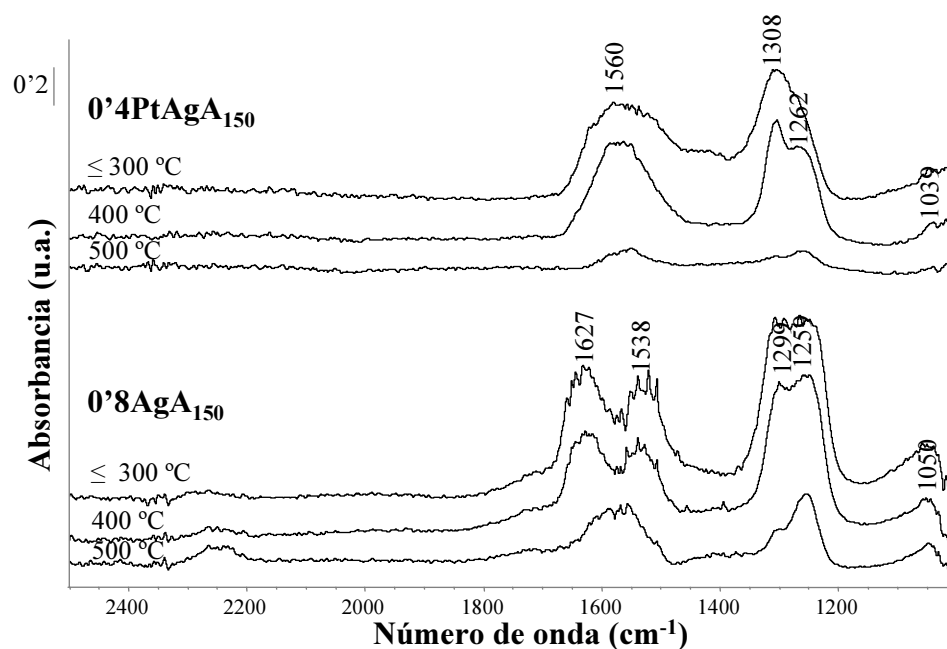


Figura 4.28: Espectros FTIR de 0'4Pt-AgA₁₅₀ y 0'8AgA₁₅₀, tras la adsorción de NO+O₂ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

parcialmente la superficie. Se mantiene una señal ancha, intensa y no resuelta que se extiende entre 1200 y 1350 cm^{-1} , junto a dos que se localizan a 1538 y 1627 cm^{-1} . La evacuación a 400 °C permite distinguir dos máximos a 1299 y 1259 cm^{-1} . A la última temperatura de evacuación se mantienen las señales a 1299, 1259 y 1565 cm^{-1} , con una evidente pérdida de intensidad. El comportamiento es próximo al del soporte, no completándose la regeneración superficial del material. Cuando parte del platino es sustituido por plata, 0'4Pt-AgA₁₅₀, se observan dos señales asimétricas y anchas cuyos máximos se localizan a 1308 y 1560 cm^{-1} . A 400 °C, las señales aparecen más estrechas y resueltas, registrándose cierto desplazamiento del número de onda y localizándose otro máximo a 1262 cm^{-1} . Finalmente, cuando se evacua el sistema a 500 °C se registra una casi completa regeneración superficial. Se puede decir que la incorporación de plata parece ralentizar la descomposición de especies nitrato y su comportamiento se aproxima al registrado para el soporte, mientras que el que

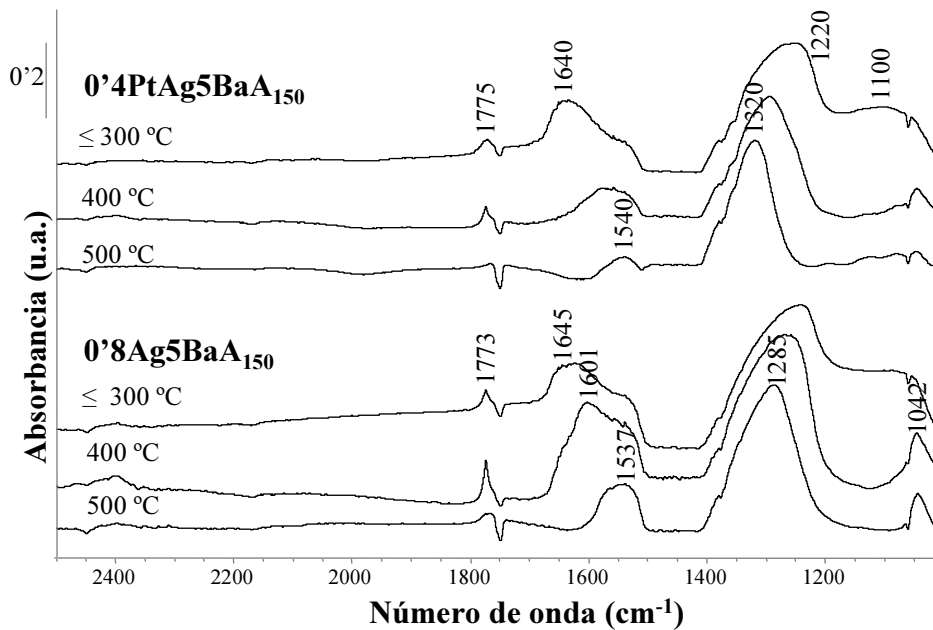


Figura 4.29: Espectros FTIR de $0.4\text{Pt-Ag}5\text{BaA}_{150}$ y $0.8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$, tras la adsorción de $\text{NO}+\text{O}_2$ y evacuación térmica desde t.a. hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$

contiene Pt y Ag se aproxima al del sistema catalítico platino en baja carga.

El efecto de la incorporación de bario sobre estos sistemas catalíticos, $0.4\text{PtAg}5\text{BaA}_{150}$ y $0.8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$, se presenta en la Figura 4.29. Al igual que en los sistemas anteriores, hasta que la temperatura de evacuación no alcanza los $300\text{ }^\circ\text{C}$ no se observan modificaciones sensibles en los perfiles IR, siendo a esta temperatura muy próximos entre sí. Nuevamente la incorporación del bario en la formulación da lugar a espectros de menor calidad dada la carbonatación que sufren los materiales y que la activación a vacío no elimina. A $400\text{ }^\circ\text{C}$ para el catalizador que contiene platino y plata se observa una pérdida de intensidad y una disminución de la anchura de la banda localizada a menor número de onda, consecuencia de la pérdida de especies nitrito (1220 y 1100 cm^{-1}). A temperaturas de evacuación próximas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, en el catalizador $0.4\text{PtAg}5\text{BaA}_{150}$, se mantienen las señales correspondientes a nitratos del tipo monodentado (1320 cm^{-1})

y restos de nitratos bidentados (1540 cm^{-1}). Cuando en el catalizador el platino se ha sustituido completamente el proceso de regeneración necesita de mayor temperatura para su evolución, observándose una mayor población de nitratos bidentados incluso a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. En ambos catalizadores se observa una banda a 1775 cm^{-1} asociada a la interacción entre nitratos y carbonatos que se registraban a 1750 cm^{-1} , señal que aparece con carácter negativo indicando que ha disminuido su población superficial tras la adsorción de $\text{NO}+\text{O}_2$.

En la Figura 4.30 se presentan los espectros diferencia de los sistemas monometálicos que contienen bario con distinta densidad metálica: 3BaA_{150} , 4BaA_{150} y 5BaA_{150} . Los registros corresponden a las últimas temperaturas de evacuación, 400 y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya que los perfiles anteriores son próximos entre sí y no se observan modificaciones suficientemente apreciables. Se aprecia una distinta población superficial de carbonatos que está condicionada por la carga de bario y que se advertía en la activación de estos materiales (ver Fig. 3.35). Incluso en estas condiciones de exceso de oxígeno se observan en todos los materiales la formación de especies nitrito estables, ya que se mantienen hasta $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, y nitratos en distinta configuración. Para los materiales con carga igual o superior a 4 at/nm^2 y cuando la temperatura de evacuación alcanza $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ se evidencia la eliminación de los nitritos superficiales y parte de nitratos. Prácticamente las especies superficiales que no se eliminan por temperatura corresponden a nitratos del tipo monodentado ($1320\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) y restos de bidentados (1540 cm^{-1}). En todos los casos, aunque de forma más acusada en los materiales que contienen mayor proporción de bario, y carbonato, se observa evidencia del intercambio superficial entre las especies nitrato y carbonato al registrarse una banda localizada a 1775 cm^{-1} asociada a nitratos formados en sitios carbonato, pues sólo aparecen cuando hay bario presente y siempre modifican la banda a 1750 cm^{-1} (de carbonatos) que aparece con carácter negativo. Esto sugiere que después de la adsorción de NO y O_2 se reduce la población superficial de especies carbonato lo que, además, indica que

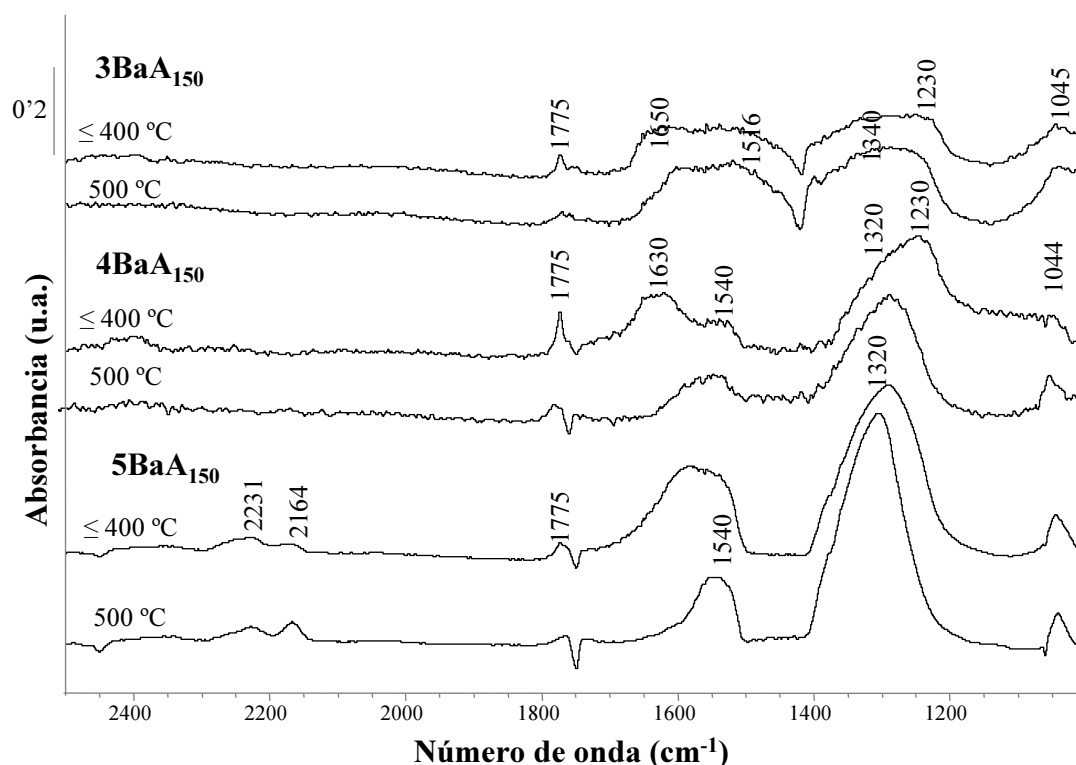


Figura 4.30: Espectros FTIR de 3BaA₁₅₀, 4BaA₁₅₀ y 5BaA₁₅₀, tras la adsorción de NO+O₂ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

participan en el proceso de almacenamiento.

El comportamiento en la adsorción de NO y O₂ de los sistemas bimetalicos que contienen platino y bario con distinta carga se presentan en la Figura 4.31. Para el catalizador 0'4Pt3BaA₁₅₀ se observa que la superficie queda saturada de especies, fundamentalmente nitratos, cuya población comienza a disminuir tras evacuar el material a temperaturas próximas a los 400 °C, restando en superficie especies de nitratos estables del tipo bidentado, probablemente asociadas al soporte de forma parcial ya que la carga metálica global incorporada deja cierta superficie expuesta.

El sistema catalítico 0'4Pt4BaA₁₅₀ muestra una superficie saturada con especies nitrato que evolucionan disminuyendo su población superficial, de una forma más

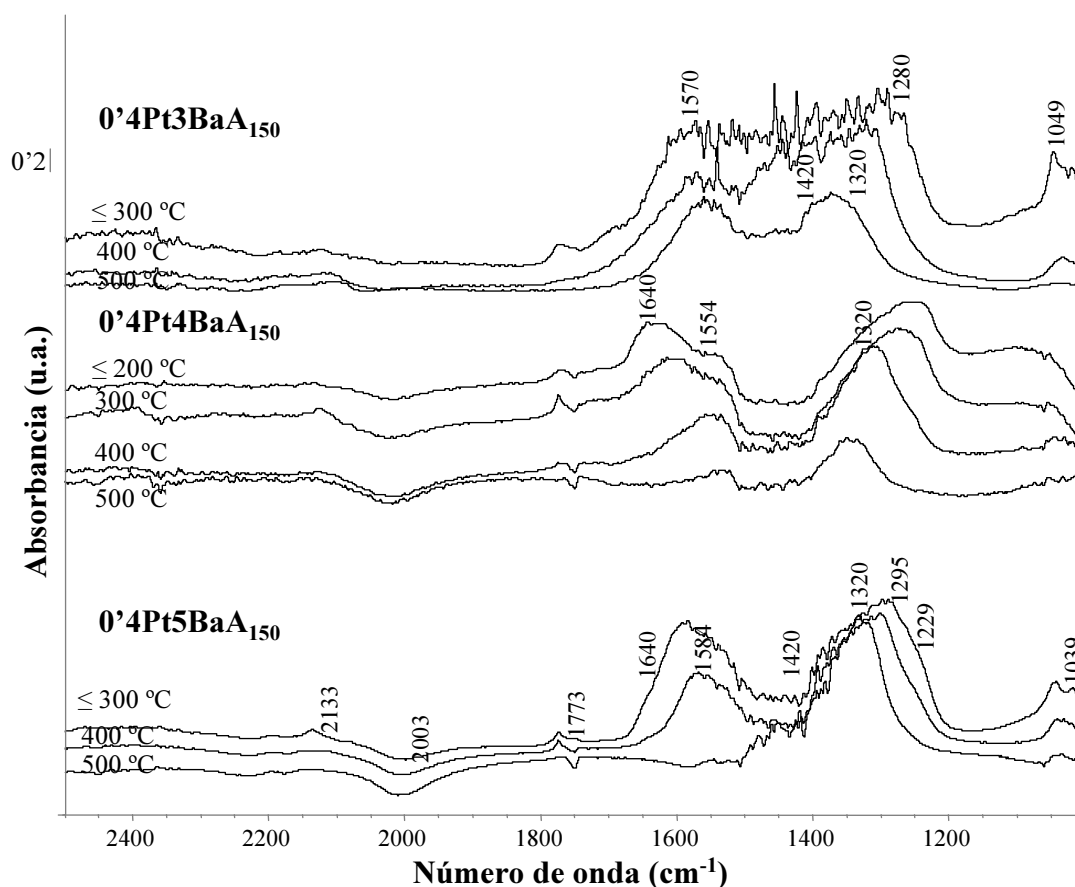


Figura 4.31: Espectros FTIR de $0.4\text{Pt}3\text{BaA}_{150}$, $0.4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ y $0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$, tras la adsorción de $\text{NO}+\text{O}_2$ y evacuación térmica desde t.a. hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$

eficaz que en el catalizador con menor carga de bario, dejando una superficie más regenerada. El catalizador $0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$ acumula una mayor población superficial de especies nitrato, tanto monodentados como del tipo bidentado. También se observa que estas especies se movilizan a temperaturas de evacuación próximas a $400\text{ }^\circ\text{C}$, aunque cuando se alcanza la máxima temperatura de evacuación restan en superficie una mayor densidad de especies nitrato impidiendo la regeneración superficial mediante evacuación. Cabría indicar que aparentemente debe existir una razón Ba/Pt óptima que favorezca la interacción entre los metales soportados que forman parte de la formulación catalítica, de tal forma que sea posible una mayor formación de especies

nitrato, pero que se facilite la descomposición de las especies retenidas con el fin de asegurar la regeneración superficial en la ventana de temperatura de operación.

De forma comparativa con los sistemas monometálicos sin platino en la formulación, sólo cabe destacar que en los catalizadores bimetálicos ha disminuido la temperatura a la que comienzan a reducirse las especies superficiales, fenómeno asociado a la presencia del platino en la formulación catalítica.

En la Figura 4.32 se representan los espectros de los sistemas en los que el bario se ha sustituido por potasio o magnesio, manteniendo una densidad atómica superficial constante de 4 at/nm² de soporte (4KA₁₅₀, 4MgA₁₅₀, 0'4Pt4KA₁₅₀ y 0'4Pt4MgA₁₅₀). En estos materiales no se observa carbonatación, como resulta evidente cuando el bario forma parte de la formulación. En los sistemas que contienen potasio, 4KA₁₅₀ y 0'4Pt4KA₁₅₀, se distingue una única señal relativamente poco intensa que se extiende desde 1200 hasta 1650 cm⁻¹, que podría englobar tanto a especies nitrito como nitratos superficiales. Para el material que no contiene platino, 4KA₁₅₀, se observa que hasta 300 °C los espectros no sufren ninguna modificación apreciable. Cuando se alcanzan los 400 °C disminuye la anchura de la banda y sólo a 500 °C es posible apreciar señales más resueltas con máximos a 1370 y un “hombro” a 1477 cm⁻¹, asociados a la presencia de especies nitrato del tipo monodentado y un segundo par de bandas que se localizan a 1318 y 1551 cm⁻¹ relativas a nitratos bidentados. El sistema que contiene platino, 0'4Pt4KA₁₅₀, presenta entre 200 y 300 °C una ligera disminución de la intensidad de la banda localizada alrededor de 1100 cm⁻¹, junto a un estrechamiento de la banda que satura el espectro en la zona de bajo número de onda (próximo a 1220 cm⁻¹), que correspondería a una pérdida de posibles especies nitrito. Un aumento de la temperatura de evacuación consigue una disminución de la anchura de la señal hasta que la superficie queda completamente regenerada a alta temperatura de evacuación (500 °C). A pesar del bajo recubrimiento global por la incorporación de 0'4 at/nm² de Pt y 4 at/nm² de K, el catalizador puede almace-

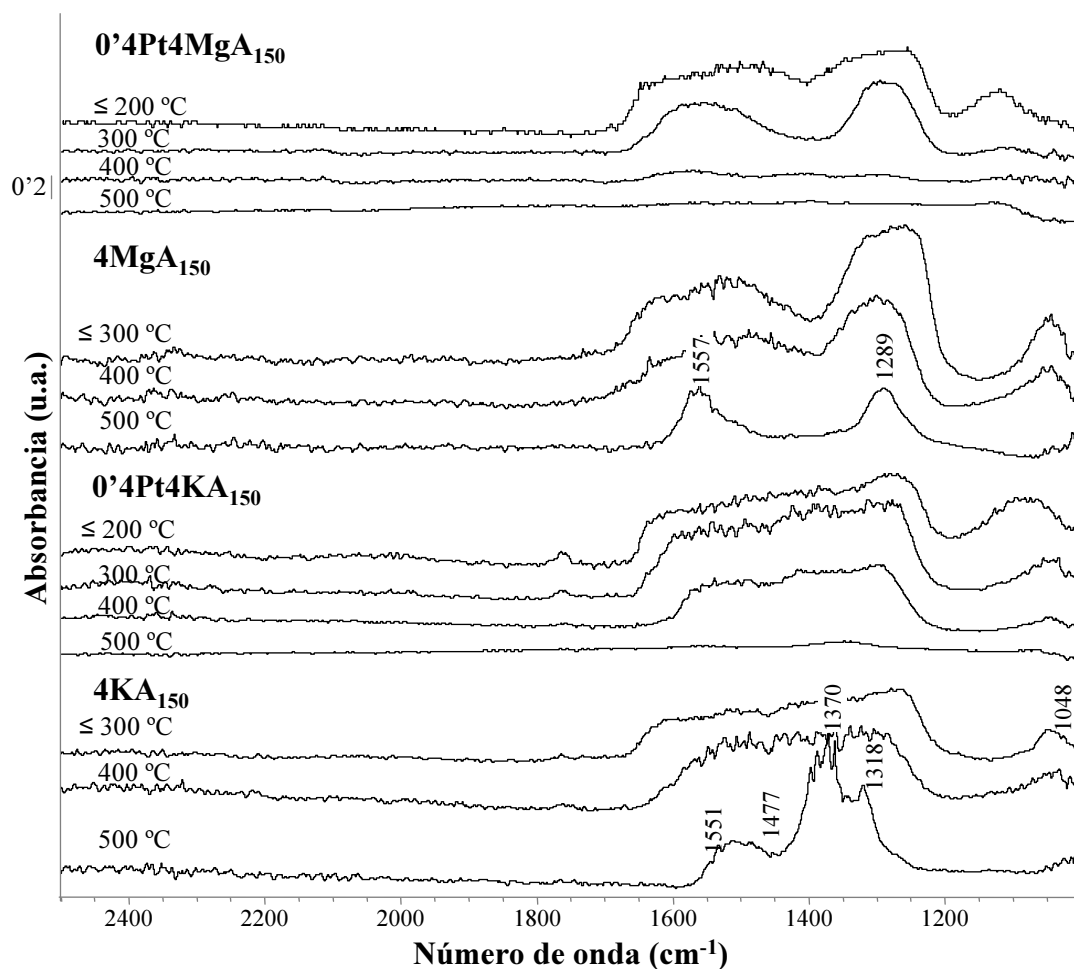


Figura 4.32: Espectros FTIR de $4KA_{150}$, $4MgA_{150}$, $0.4Pt4KA_{150}$ y $0.4Pt4MgA_{150}$, tras la adsorción de $NO+O_2$ y evacuación térmica desde t.a. hasta $500\text{ }^{\circ}C$

nar una modesta cantidad de especies y a alta temperatura de evacuación consigue restablecer su superficie.

En los sistemas con magnesio en la formulación se distinguen, desde temperatura ambiente, dos señales muy anchas y no resueltas que se localizan entre $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ y $1425\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. En el sistema que no contiene platino, $4MgA_{150}$, no se registra modificación de las bandas y cuando se alcanzan $400\text{ }^{\circ}C$ en evacuación se detecta una disminución tanto en la intensidad como en la anchura de las bandas, debido a la descomposición parcial de las especies formadas. Solamente a $500\text{ }^{\circ}C$ es posible

distinguir dos máximos a 1289 y 1557 cm^{-1} , que pueden asociarse a la presencia de especies nitrato del tipo bidentado si se considera que la separación entre los modos ν_3 es de aproximadamente 268 cm^{-1} (Fanson *et al.*, 2003). El sistema 0'4Pt4MgA₁₅₀ presenta, entre 200 y 300 °C, una disminución de la intensidad de la banda y a 400 °C no se mantiene ninguna en especie superficie completándose la regeneración de la superficie.

La sustitución del bario por potasio o magnesio, manteniendo la densidad atómica superficial, provoca que se detecte un desplazamiento de los máximos de las señales asociadas a nitritos y nitratos superficiales; esto en parte apoya que las especies se almacenan mayoritariamente en el metal alcalino o alcalino-térreo. Los espectros no resultan apantallados por los carbonatos superficiales, por lo que tampoco se advierte el posible intercambio entre grupos carbonatos y nitratos a alta temperatura de evacuación. En estos sistemas la incorporación del platino favorece la movilidad de las especies a relativamente baja temperatura, siendo este efecto más acusado en los sistemas que contienen K ó Mg que en el sistema con bario donde no se conseguía mediante evacuación una regeneración superficial completa. En la capacidad de retención de NO_x en superficie el platino presenta una influencia menor que la que se evidencia por el metal alcalino(-térreo) empleado.

Los resultados tras la adsorción de NO y O_2 sobre el catalizador 0'04W0'4Pt4BaA₁₅₀ se presentan en la Figura 4.33. Debido a la presencia de bario en la formulación catalítica se observa la presencia de carbonatos en la región entre 1400 y 1500 cm^{-1} . Desde temperatura ambiente hasta 200 °C no se modifican los perfiles IR; se registran bandas asociadas a formación superficial de nitritos y nitratos que solapan, dando lugar a modos anchos y no resueltos entre 1700-1500 cm^{-1} , 1400-1200 cm^{-1} , 1000-1150 cm^{-1} y a 1775 cm^{-1} . A 300 °C se registra un estrechamiento de la señal en la zona de los 1228 y en la región próxima a los 1100 cm^{-1} que se asocia a la pérdida de nitritos superficiales y su evolución a nitratos de tipo monodentados. Cuando la

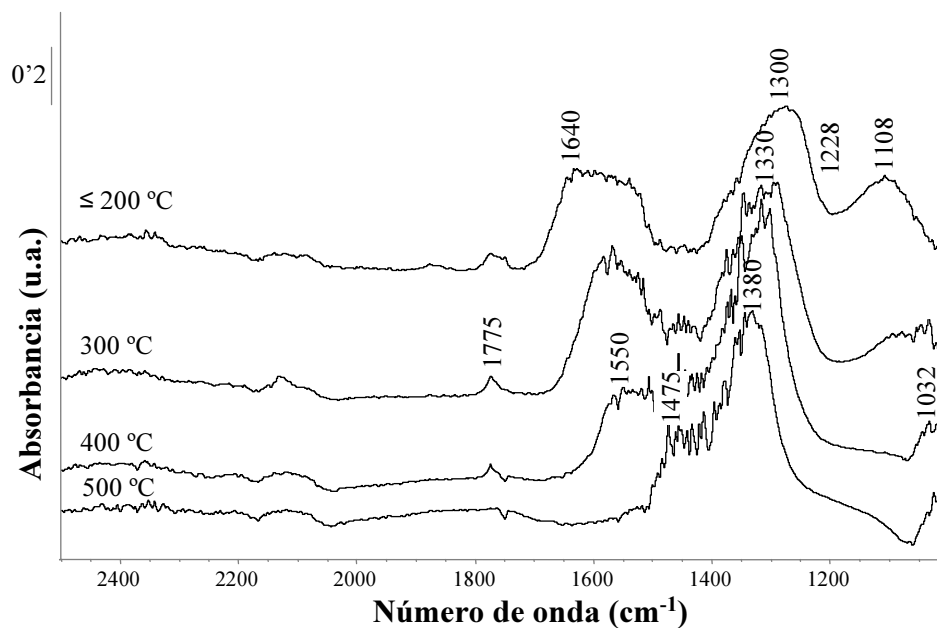


Figura 4.33: Espectros FTIR de 0'04W/0'4Pt/4BaA₁₅₀, tras la adsorción de NO+O₂ y evacuación térmica desde t.a. hasta 500 °C

temperatura de evacuación alcanza los 400 °C se registra una pérdida de intensidad y estrechamiento de la señal localizada a 1700-1500 cm⁻¹. A la temperatura más alta de evacuación, 500 °C, se llegan a discriminar máximos de las señales a 1380 y 1475 cm⁻¹ que corresponden a especies estables de tipo nitrato monodentado, las mismas especies que restan en superficie en el catalizador que no contiene W.

El conjunto de resultados para la serie de catalizadores que emplean como soporte la alúmina con distintas propiedades morfológicas, A₂₅₀, se presentan en las Figuras 4.34 y 4.35. Concretamente, en la Figura 4.34 se muestran los espectros diferencia del soporte A₂₅₀ y del sistema 0'4PtA₂₅₀ y en la Figura 4.35 los sistemas que contienen bario: 5BaA₂₅₀ y 0'4Pt5BaA₂₅₀.

En la Figura 4.34 se puede observar que la adsorción de NO y O₂ a temperatura ambiente provoca perfiles casi idénticos que responden a una superficie saturada de

especies nitrito y nitrato, ya que se aprecian los modos vibracionales, en forma de señales anchas y no resueltas, que se encuentran en la región propia de tales especies (1100 ν_1 de nitritos, 1200 a 1380 y 1470 a 1675 cm^{-1}). En la región de alto número de onda ($>3500 \text{ cm}^{-1}$, no mostrada) se localiza una banda de carácter negativo a 3740 cm^{-1} , consecuencia de que en la adsorción están involucrados los grupos hidroxilos superficiales; además se recoge una banda a 3600 cm^{-1} asociada a agua superficial. En la alúmina A₂₅₀, a baja temperatura de evacuación ($<300 \text{ }^\circ\text{C}$), no se observan cambios significativos en los perfiles IR, sólo un ligero estrechamiento de las señales. Cuando se alcanzan los 400 $^\circ\text{C}$ se observa una pérdida de intensidad y mayor resolución de los modos, distinguiéndose máximos localizados a 1258 y 1295 cm^{-1} , a los que acompaña una señal más ancha y menos resuelta, contribución de varias señales, cuyo máximo puede localizarse a 1589 cm^{-1} y una señal más débil a 1045 cm^{-1} que se asocian a la presencia de especies nitrato de tipo bidentado. Estas especies permanecen en superficie a la mayor temperatura de evacuación (500 $^\circ\text{C}$). De forma general el comportamiento registrado para el sistema que contiene platino, 0'4PtA₂₅₀, a baja temperatura de evacuación es muy próximo al registrado para el soporte, debido al bajo recubrimiento y a la alta dispersión del platino. Sin embargo, por encima de 400 $^\circ\text{C}$ y, más concretamente, a 500 $^\circ\text{C}$ la superficie queda completamente regenerada de NO_x , porque la incorporación de platino facilita la descomposición y desorción de las especies retenidas.

La incorporación del bario en la formulación de los materiales, Figura 4.35, tal y como se citó anteriormente, provoca una perturbación en la zona correspondiente a las especies carbonatos que están presentes incluso después del proceso de activación previo a la introducción del pulso de NO y O_2 . En el sistema 5BaA₂₅₀ se observa un continua pérdida de intensidad hasta los 300 $^\circ\text{C}$ de evacuación, que se corresponde con la descomposición de especies nitrito (1230 y 1100 cm^{-1}). Además se forman gran variedad de nitratos superficiales de diversa configuración. A 400 $^\circ\text{C}$ aparece

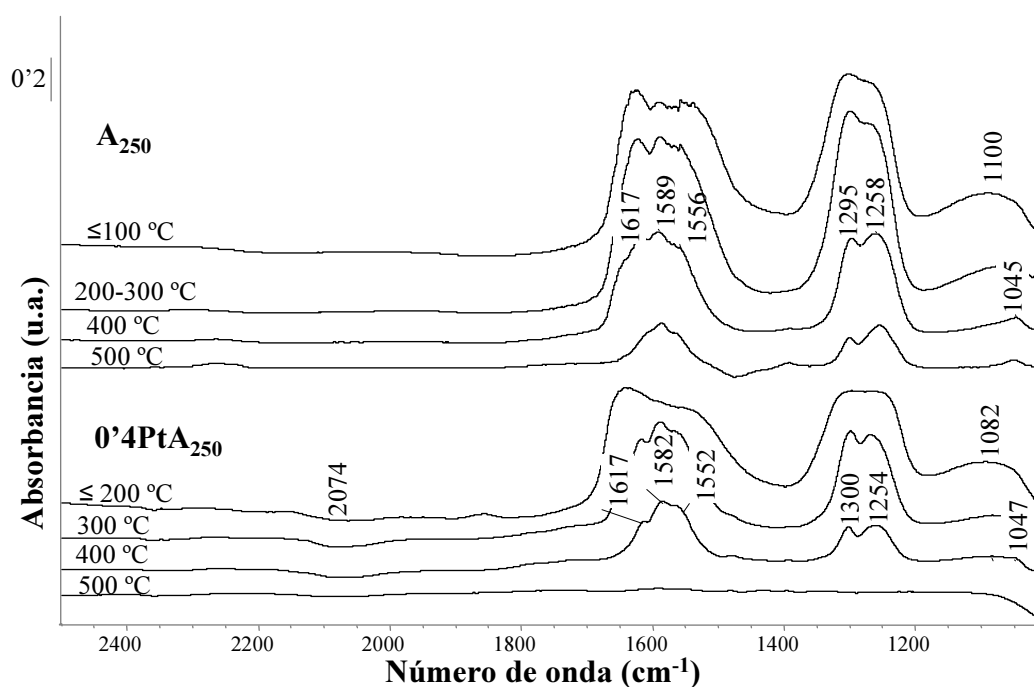


Figura 4.34: Espectros FTIR de A_{250} y $0.4PtA_{250}$, tras la adsorción de $NO+O_2$ y evacuación térmica desde t.a. hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$

un cambio neto del perfil, registrándose una señal intensa próxima a 1320 cm^{-1} y una segunda superpuesta en forma de “hombro” a 1420 cm^{-1} , que se mantienen relativamente intensas a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Estas señales se asocian a la presencia de especies nitrato del tipo monodentado, que son estructuras químicas ciertamente próximas a la del nitrato de bario másico.

El registro del catalizador bimetálico $0.4Pt5BaA_{250}$ tras la adsorción de NO y O_2 a temperatura ambiente muestra una relativamente importante retención de especies nitrogenadas, no modificándose el perfil hasta temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$. La superficie está saturada con especies nitrito y nitrato, siendo las nitrito las primeras en evolucionar térmicamente perdiendo intensidad la señal en esta región. A diferencia del sistema que no contiene platino, los nitritos monodentados no restan en superficie; en cambio se favorece la estabilización de las especies de tipo bidentado (1315 y 1576 cm^{-1}) que no se eliminan completamente con el tratamiento térmico. Cabe destacar

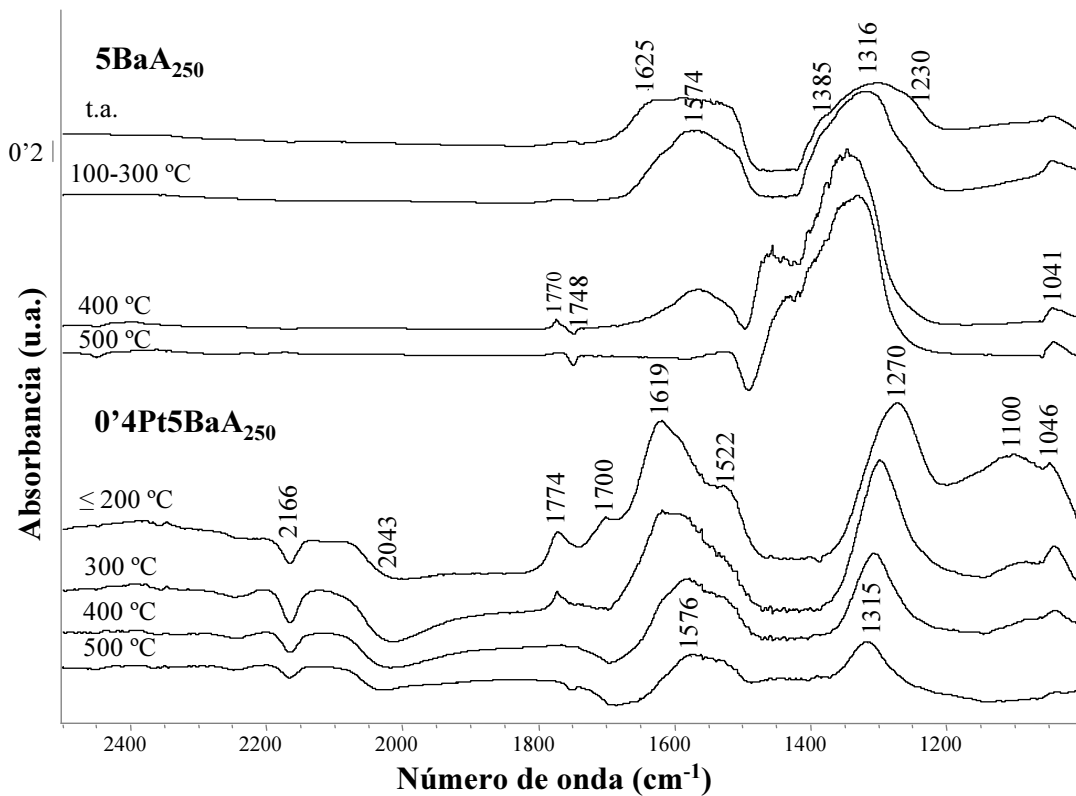


Figura 4.35: Espectros FTIR de 5BaA_{250} y $0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{250}$, tras la adsorción de $\text{NO}+\text{O}_2$ y evacuación térmica desde t.a. hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$

que se registran otras señales de carácter negativo a 2166 y 2043 cm^{-1} que eran visibles en el material activado y que involucran al platino. Cuando el bario está presente se distingue nuevamente la modificación de las señales asociadas a especies carbonato y nitrato localizadas a 1750 cm^{-1} y 1775 cm^{-1} , lo que podría asociarse a la sustitución de especies carbonato por nitratos superficiales.

Del conjunto de resultados se puede extraer que la sustitución de la alúmina que se emplea como soporte por otra de distinta morfología provoca una mejora en el almacenamiento de NO_x que podría estar relacionada con una mejora de la dispersión del componente alcalino-térreo. Además, cuando el bario es el único componente en la formulación, las especies nitrato retenidas en superficie son del tipo monodentado, con señales próximas a los nitratos de bario máxicos. Esta situación se repite en todos

los sistemas con una carga de bario próxima a la máxima capacidad de dispersión del soporte, exceptuando el sistema 0'4Pt5BaA₂₅₀ donde las especies nitrato que restan en la superficie a alta temperaturas evolucionan a nitratos del tipo bidentado, como ocurre en los sistemas con menor carga de bario. También destacar que las especies carbonato parecen estar involucradas en el proceso de almacenamiento, efecto que se observa cuando la temperatura se sitúa por encima de los 300 °C y tras la adsorción de NO y O₂.

4.1.3. Análisis de la etapa de reducción

En este apartado se presentan los resultados de la evolución térmica registrada mediante IR “in situ” de la interacción de un pulso de reductor con la superficie catalítica, anteriormente saturada de NO_x , en régimen estático. Concretamente, tras la activación del catalizador, se introduce un pulso de $\text{NO} + \text{O}_2$ y se mantiene el gas en la celda a la temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos para asegurar la máxima formación de nitritos y nitratos en superficie. Se emplea esta temperatura y la mezcla de NO y O_2 para asegurar una superficie saturada de especies nitrito y nitrato que simulen el final de la etapa de acumulación en condiciones oxidantes. Una vez superado este tiempo de contacto, se evacua el gas de la celda IR y a temperatura ambiente se introduce un pulso de reductor (≈ 10 torr). Con el reductor en la celda (condiciones estáticas) se incrementa la temperatura desde temperatura ambiente hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$, recogiendo espectros IR tanto de la superficie del material como de la fase gaseosa cada $100\text{ }^\circ\text{C}$. Los espectros IR del material son resultado de la sustracción del espectro del material activado a vacío a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y del gas en la celda. Se representa en unidades de absorbancia frente al número de onda (cm^{-1}). Se ha seleccionado el catalizador $0.4\text{Pt}/4\text{BaA}_{150}$ y el 4BaA_{150} y como agentes reductores: hidrógeno (H_2), propileno (C_3H_6) y propano (C_3H_8).

En la Figura 4.36 se recogen los espectros correspondientes a la prueba que emplea H_2 como reductor; se incluye el registro del material tras el proceso de nitración superficial anterior a la introducción del pulso de reductor. Tras el pulso de NO y O_2 la superficie se encuentra saturada de especies nitrito y nitrato en distinta configuración, cuyas bandas se superponen y además solapan con las de especies carbonatos. Después de la introducción del pulso de H_2 , que se mantiene en la celda, tanto a temperatura ambiente como a $100\text{ }^\circ\text{C}$ no se detectan modificaciones de las especies superficiales. A $200\text{ }^\circ\text{C}$ es evidente una sensible disminución de anchura de las bandas registradas en la zona entre 1200 y 1300 cm^{-1} , la desaparición de la señal próxima a 1555 cm^{-1} y la disminución en intensidad de la que se localiza a 1775 cm^{-1} . Si se comparan estos

espectros con los registrados en evolución térmica sin presencia de reductor (ver 4.31), donde hasta 400 °C no se observan cambios netos, se puede intuir que la reducción de los NO_x adsorbidos no depende de la descomposición térmica de las especies formadas como paso previo, sino que es por reducción por parte del H₂. Cuando la temperatura alcanza 300 °C continúa la reducción de los NO_x adsorbidos y a 400 °C sólo destacar la aparición de una banda localizada a 2013 cm⁻¹ que se asocia a platino metálico, reducido por H₂. Un mayor tiempo de exposición a esta temperatura no produce ninguna modificación.

En la Figura 4.37 se presentan los espectros IR del gas de la celda obtenidos contemporáneamente a los de la pastilla y a la misma temperatura de tratamiento. En el intervalo a baja temperatura (t.a. y 100 °C) se observa una señal doble a 1600 y 1625 cm⁻¹ junto con otras más débiles a 2890 y 2917 cm⁻¹ que se asocian a la presencia de NO₂ en la fase gas. Dado que no se evidencian señales derivadas de productos intermedios de reducción adicionales, ni se modifican las señales asociadas a las especies superficiales formadas, el NO₂ se asocia a la desorción o parcial descomposición de nitritos menos estables o incluso a NO₂ parcialmente adsorbido en la superficie. A 200 °C se observan bandas débiles a 2206 y 2232 cm⁻¹ asociadas a N₂O y un conjunto de señales a 3333, 1626, 966 y 930 cm⁻¹ asociadas a la formación de NH₃, además de una señal ruidosa que se interpreta como presencia de agua y amoníaco. Todos son productos derivados del inicio de la reducción de los NO_x adsorbidos. A 300 °C se mantienen los productos exceptuando las señales asociadas a N₂O que desaparecen. Cuando se alcanzan 400 °C, además del amoníaco, se observa un conjunto de señales relativamente intensas a 2373, 2350 y 2321 cm⁻¹ que parecen coincidir con los modos característicos de CO₂ (2340-2357 cm⁻¹), aunque sensiblemente desplazados y modificados en sus intensidades relativas; este fenómeno podría estar inducido según Nakamoto (1986) y Hadjiivanov (2000a) por la activación en infrarrojo de la molécula de nitrógeno cuando está adsorbida sobre una superficie. El proceso de reducción por H₂ se extiende temporalmente hasta 40 minutos a 400 °C y de forma cualitativa se

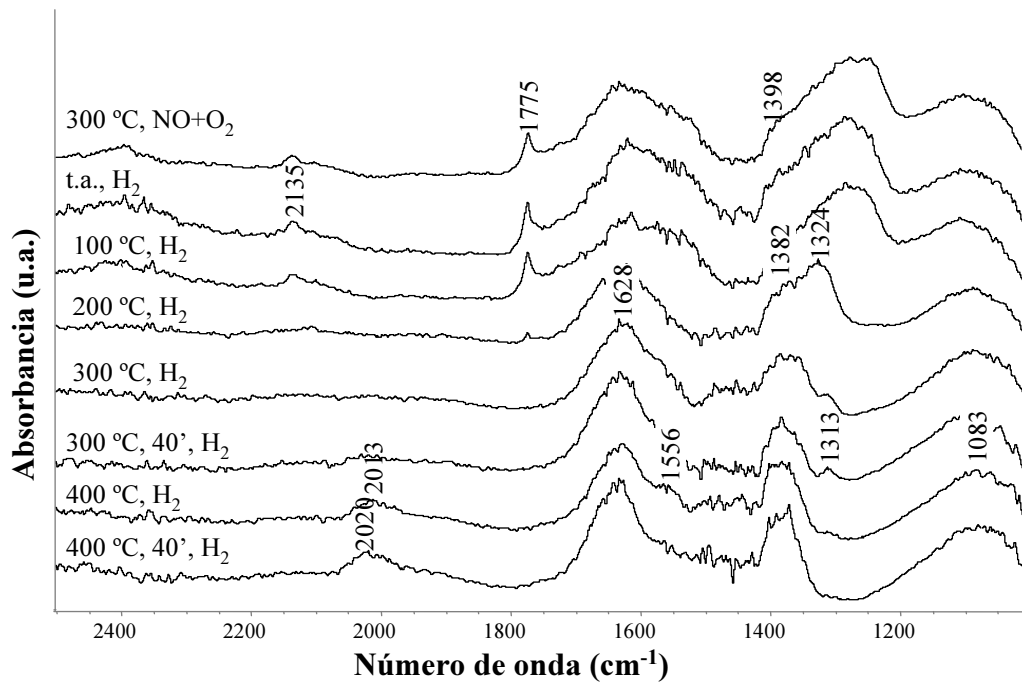


Figura 4.36: Espectros diferencia de $0.4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ durante la etapa de reducción con H_2 como agente reductor. Se incluye el espectro del material tras acumulación de NO_x ($\text{NO}+\text{O}_2$, 1/10) a $300\text{ }^\circ\text{C}$

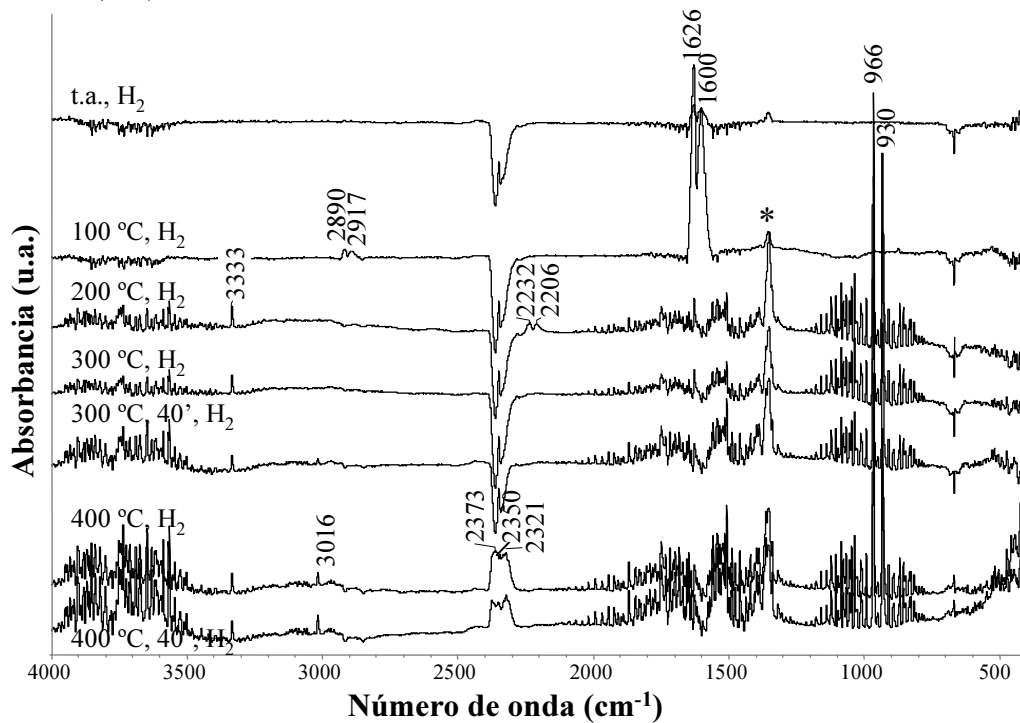


Figura 4.37: Espectros del gas en la celda durante la etapa de reducción de $0.4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ empleando H_2 como agente reductor. * KNO_3 en las ventanas de KBr

puede observar que se mantiene la distribución de productos. Hay que admitir que también existe una parcial reducción de los compuestos en fase gas, debido a la desaparición de las bandas asociadas a NO_2 y N_2O . El registro contemporáneo de la superficie de la pastilla, donde se observa la disminución de las bandas asociadas a nitritos y nitratos, es el que permite asegurar que la mayoría de estos productos son de descomposición de los NO_x retenidos. Por último, anotar que la señal marcada a 1380 cm^{-1} corresponde a KNO_3 formado en las ventanas de KBr que equipa la celda.

Los resultados registrados cuando el agente reductor que se emplea en la etapa de regeneración del catalizador es propileno (C_3H_6) se recogen en la Figura 4.38. Se parte de una superficie saturada en especies nitrito, además de carbonatada, consecuencia del tratamiento con NO y O_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ que correspondería a la etapa de almacenamiento-oxidativo. Tras el pulso de 10 torr de C_3H_6 desde temperatura ambiente hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$, sin evacuación del gas de la celda, se observa que el perfil del espectro correspondiente a la superficie catalítica no se modifica. Únicamente cuando la temperatura alcanza $300\text{ }^\circ\text{C}$ se detecta una disminución en la intensidad del perfil (evidente alrededor de 1550 cm^{-1}), junto a un estrechamiento en la anchura de la banda que se localiza entre 1200 y 1300 cm^{-1} , consecuencia de la reducción de especies. También se observa la localización de una señal a 2130 cm^{-1} que podría estar relacionada con la formación de especies del tipo isocianato ($-\text{NCO}$) en superficie. Estas señales no se modifican cuando se extiende el tiempo de contacto hasta 40 minutos. Cuando se alcanzan $400\text{ }^\circ\text{C}$ desaparece la banda a 1775 cm^{-1} asociada a nitratos formados por intercambio con carbonatos (1750 cm^{-1}) y la señal a 2130 cm^{-1} , relacionada con intermedios $-\text{NCO}$ se mantiene algo más ancha e intensa. Además, se observa un aumento de las señales en la región comprendida entre 1500 y 1650 cm^{-1} y cierta perturbación de la zona de carbonatos. Dado que no se evacua la fase gas, los productos procedentes de la interacción entre el propileno empleado como reductor y la superficie podrían ser readsorbidos hasta alcanzar su equilibrio a esta temperatura. Cuando se emplea propileno es necesaria una mayor de temperatura

que con H_2 para el inicio de la regeneración superficial; si bien, esta temperatura es menor que la necesaria para la descomposición térmica de los nitratos que se registra a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig 4.31).

En la Figura 4.39 se representan los espectros de la fase gas en la celda a cada una de las temperaturas estudiadas, donde se observan los modos asociados a C_3H_6 y otros de especies registradas durante la reducción de los NO_x adsorbidos. A baja temperatura (t.a. y $100\text{ }^\circ\text{C}$) se observa una serie de modos vibracionales centrados alrededor de $3101, 2950, \approx 1840, 1664, 1640, \approx 1440, 991, 913$ y 575 cm^{-1} , todos ellos asociados a la molécula de propileno y registrados en todos los espectros. Además, se observan unas señales débiles a 2334 y 2358 cm^{-1} asociadas a CO_2 . Entre 100 y $200\text{ }^\circ\text{C}$ se observan, además de las señales asociadas al propileno, unas bandas a 1628 y 1600 cm^{-1} que se asocian a NO_2 de nitritos menos estables o incluso NO_2 desorbido, al igual que ocurría a baja temperatura en la prueba realizada con H_2 . También se registra de forma más intensa el CO_2 y NO_2 . A $300\text{ }^\circ\text{C}$ se registran los modos detectados ya descritos, una señal doble centrada a 2203 y 2236 cm^{-1} asociada a N_2O , bandas centradas a 1900 y 1840 cm^{-1} asociadas a la presencia de NO y un aumento de intensidad de las señales de CO_2 (2334 y 2358 cm^{-1}). Todos son productos derivados del inicio de la reducción de los NO_x adsorbidos. A esta temperatura, pero tras 40 minutos de contacto, sólo se observa una disminución de la banda asociada a NO_2 ($1628\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) y un aumento de CO_2 . A $400\text{ }^\circ\text{C}$ tampoco se observa el NO ($1840\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$) y aparecen más intensos los modos vibracionales característicos de la molécula de CO_2 ($2340\text{-}2361\text{ cm}^{-1}$) y de N_2O ($2203\text{-}2236\text{ cm}^{-1}$). Esto hace pensar que se está produciendo, simultáneamente a la reducción de los nitritos y nitratos superficiales, una reducción del NO y NO_2 presentes en fase gas.

En la Figura 4.40 se presentan los espectros diferencia correspondientes a la etapa de reducción cuando se emplea propano (C_3H_8) como reductor. Se incluye el perfil vibracional del material saturado con nitritos y nitratos tras la simulación de la etapa de almacenamiento con una mezcla de NO y O_2 ($1/10$) a una temperatura de 300

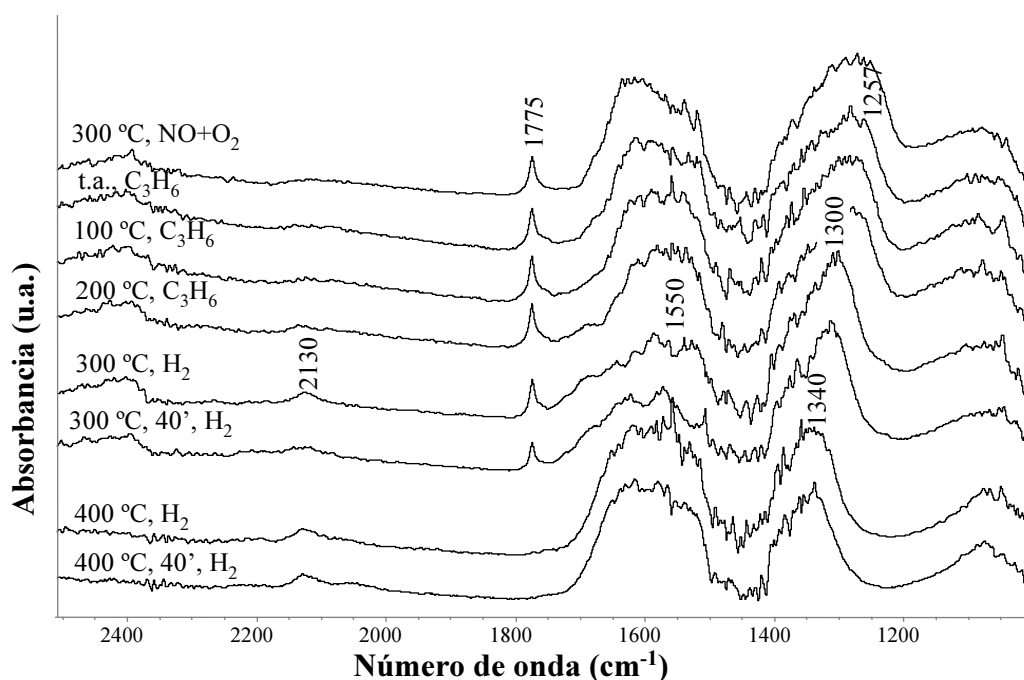


Figura 4.38: Espectros diferencia de $0.4Pt4BaA_{150}$ durante la etapa de reducción con C_3H_6 como agente reductor. Se incluye el espectro del material tras acumulación de NO_x ($NO+O_2$, 1/10) a $300\text{ }^\circ\text{C}$

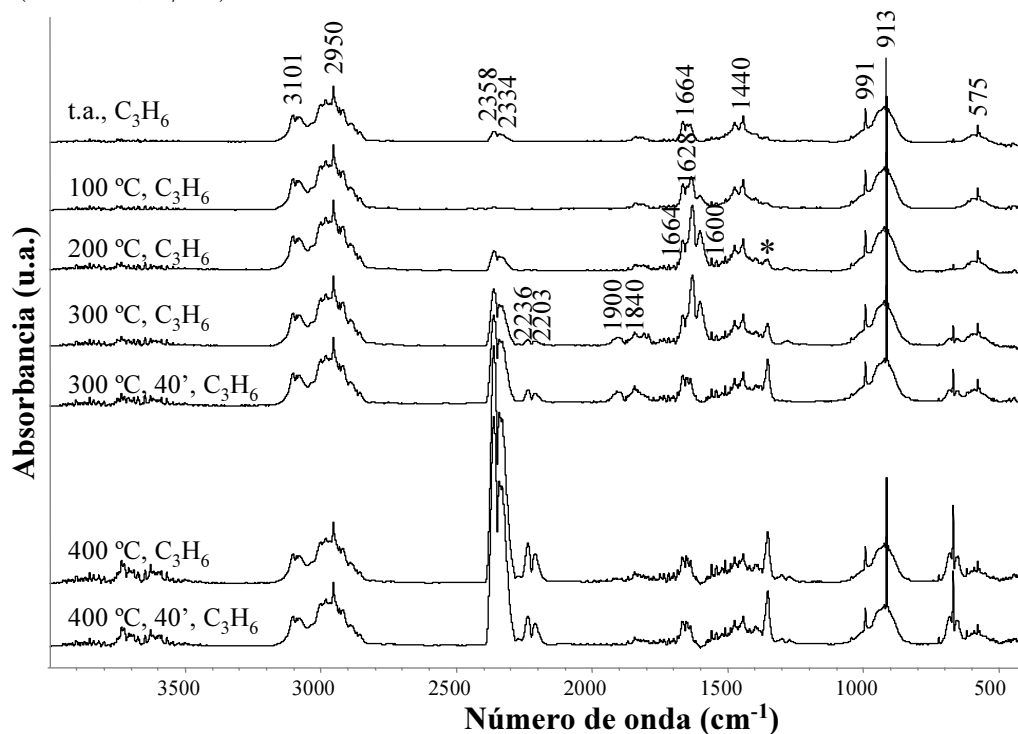


Figura 4.39: Espectros del gas en la celda durante la etapa de reducción de $0.4Pt4BaA_{150}$ empleando C_3H_6 como agente reductor. * KNO_3 en las ventanas de KBr

°C y diez minutos de contacto. Tras la introducción del pulso de C_3H_8 (10 torr) a temperatura ambiente (t.a.) no se observa ninguna modificación de la superficie, manteniéndose las señales a 1774 cm^{-1} , una banda muy ancha y asimétrica entre los 1650 y 1500 cm^{-1} , otra no resuelta entre 1400 y 1200 cm^{-1} , junto a una menos intensa y ancha cuyo máximo se puede establecer a 1080 cm^{-1} correspondientes a nitritos y nitratos. También se registra una banda centrada a 2136 cm^{-1} asociada a la formación de especies superficiales del tipo CNO por interacción entre nitratos y carbonatos durante el almacenamiento, que ya se han registrado durante el estudio de la etapa de almacenamiento con NO y O_2 . Hasta los 300 °C no se observan modificaciones en el espectro aunque, aumentando el tiempo de contacto hasta 40 minutos, se observa una disminución de la anchura de la banda localizada entre 1200 y 1400 cm^{-1} , concretamente en la zona de menor número de onda (1250 cm^{-1}). Contemporáneamente hay una disminución de la intensidad de la banda a 1550 cm^{-1} y un desplazamiento de la señal localizada a 2130 cm^{-1} hasta 2120 cm^{-1} , cambios asociados al inicio de la reducción de los NO_x almacenados. Cuando se alcanzan los 400 °C continua la pérdida de intensidad de los modos anteriormente descritos y de las bandas a 1775 cm^{-1} y a 2120 cm^{-1} . La evolución, manteniendo la temperatura a 400 °C y aumentando el tiempo de contacto a 40 minutos, muestra la desaparición del modo a 1774 cm^{-1} y una disminución en la intensidad de la banda ancha ahora centrada a 1340 cm^{-1} . Sorprende un cambio en la intensidad relativa de la banda entre 1500 y 1650 cm^{-1}), fenómeno asociado con la posible readsorción de especies presentes en la fase gas. El comportamiento registrado en el proceso de reducción con propano muestra que se necesitan mayores tiempos de contacto para lograr una reducción parcial de las especies superficiales retenidas, así como una temperatura algo superior.

Los espectros de la fase gas que se obtienen de forma contemporánea a los de la superficie se presentan en la Figura 4.41. Tras el pulso de propano y a temperatura ambiente destaca que, además de los modos asociados a C_3H_8 (2967 , 2897 , 1472 y 1378 cm^{-1}), se observan unas señales débiles a 1630 y 1600 cm^{-1} que se asocian a

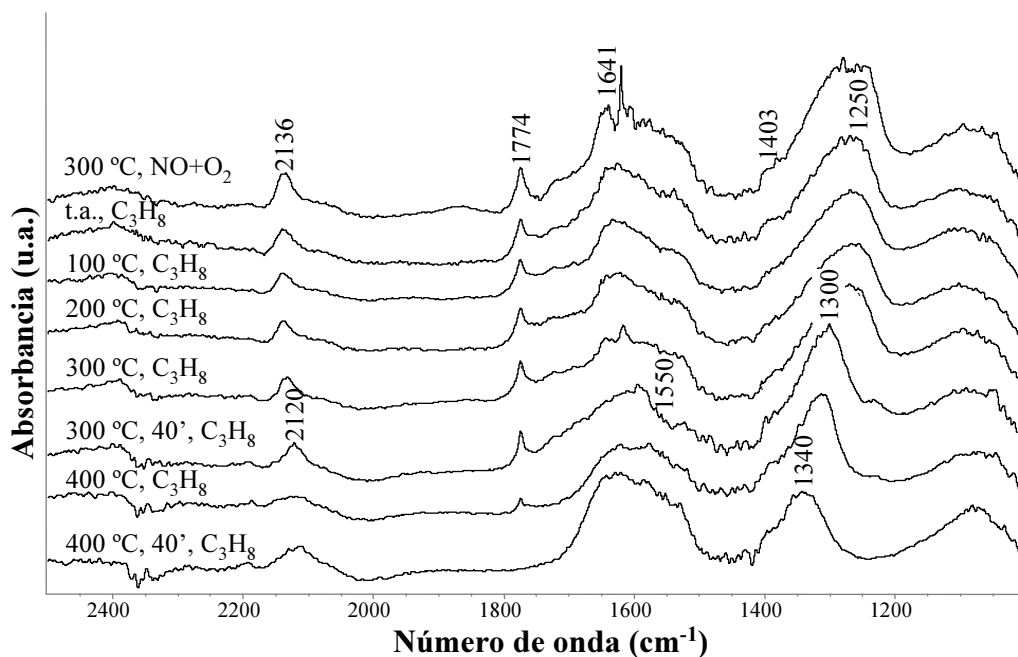


Figura 4.40: Espectros diferencia de 0.4Pt4BaA₁₅₀ durante la etapa de reducción con C₃H₈ como agente reductor. Se incluye el espectro del material tras acumulación de NO_x (NO+O₂, 1/10) a 300 °C

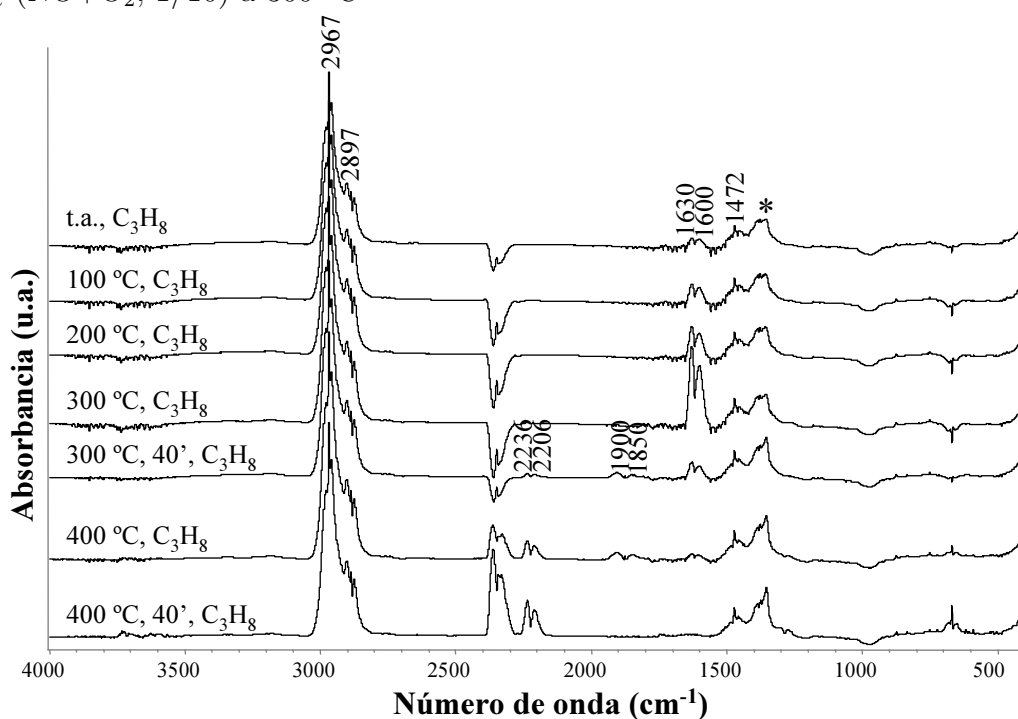


Figura 4.41: Espectros del gas en la celda durante la etapa de reducción de 0.4Pt4BaA₁₅₀ empleando C₃H₈ como agente reductor. *KNO₃ en las ventanas de KBr

la desorción de NO_2 que aumentan con la temperatura hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$. Un tiempo de contacto prolongado (40 minutos) a esta temperatura da lugar a la aparición en fase gas de modos a 2206 y 2236 cm^{-1} asociados a la formación de N_2O y otra señal doble a $1900\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ asociada a NO que corresponderían a especies intermedias del proceso de reducción, ya que en este momento comienza a registrarse la disminución de los NO_x adsorbidos de la superficie. Cuando se alcanzan $400\text{ }^\circ\text{C}$, además de las señales anteriores, se detecta la formación de CO_2 cuyos modos vibracionales ($2340\text{-}2361\text{ cm}^{-1}$) aumentan en intensidad cuando se extiende temporalmente el contacto; lo que confirma cierta regeneración superficial y reducción química de las especies nitrogenadas almacenadas. Todo parece indicar que también se ha producido una reducción del NO y NO_2 presentes en fase gas (productos de la reducción parcial de los NO_x adsorbidos).

Existen diferencias apreciables por el empleo como agente reductor de hidrógeno, propileno o propano. Su potencial carácter reductor se aprecia según la temperatura a la que, en condiciones estáticas, comienza la reducción parcial de los nitritos y nitratos superficiales siendo próxima a los $200\text{ }^\circ\text{C}$ y 10 minutos de contacto para el H_2 , una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ y 10 minutos de contacto para el propileno y al menos 40 minutos de contacto cuando se emplea el propano. Además, la distribución de productos registrados para cada reductor varía: detección de NH_3 cuando se emplea hidrógeno y con los hidrocarburos se registran especies intermedias como N_2O , NO y NO_2 . Los datos indican que el proceso de reducción no es sencillamente una descomposición térmica de los nitratos y posterior reducción en la fase gaseosa ya que la temperatura a la que se inicia el proceso de regeneración es inferior a la detectada para la descomposición térmica de los nitratos, por lo que el proceso de reducción tiene cierta componente catalítica.

Con el fin de discernir si el platino juega un papel en el proceso de regeneración, previo a la descomposición térmica de los NO_x almacenados, se estudia la fase de reducción empleando H_2 como reductor sobre el sistema catalítico sin platino 4BaA_{150} .

En la Figura 4.42 se recogen los registros correspondientes a la superficie catalítica durante la prueba. Tras el pulso de NO y O₂ la superficie se encuentra saturada de especies nitrito y nitrato en distinta configuración cuyas bandas se superponen y solapan con las de especies carbonatos. Tras la introducción del pulso de H₂ (10 torr) a temperatura ambiente (t.a.) no se observa ninguna modificación de la superficie, manteniéndose las señales a 1774 cm⁻¹, una banda muy ancha y asimétrica entre los 1650 y 1500 cm⁻¹ y otra tampoco resuelta entre 1400 y 1200 cm⁻¹, correspondientes a nitritos y nitratos. Hasta los 300 °C no se observan modificaciones en el espectro aunque, aumentando el tiempo de contacto hasta 40 minutos, se observa una disminución de la anchura de la banda localizada entre 1200 y 1400 cm⁻¹, concretamente en la zona de menor número de onda (1250 cm⁻¹). Contemporáneamente hay una disminución de la intensidad de la banda a 1550 cm⁻¹. Estos cambios se asocian al inicio de la reducción de los NO_x almacenados. Cuando se alcanzan los 400 °C continúa la pérdida de intensidad de los modos anteriormente descritos y desaparece la banda a 1774 cm⁻¹. Un mayor tiempo de exposición a esta temperatura no produce ninguna modificación por reducción de especies superficiales.

En la Figura 4.43 se presentan los espectros IR del gas de la celda obtenidos contemporáneamente a los de la pastilla y a la misma temperatura de tratamiento. En el intervalo a baja temperatura (desde t.a. hasta 300 °C) sólo se observa una señal doble a 1600 y 1628 cm⁻¹ que se asocia a la presencia de NO₂ en la fase gas, mucho más intensa a 300 °C. Dado que no se evidencian señales derivadas de productos intermedios de reducción adicionales, ni se modifican las señales asociadas a las especies superficiales formadas (figura anterior), el NO₂ se asocia con desorción o parcial descomposición de nitritos menos estables o incluso a NO₂ parcialmente adsorbido en la superficie. A 400 °C se observan bandas a 2208 y 2238 cm⁻¹ asociadas a N₂O, otra señal doble a 1844 y 1905 cm⁻¹ correspondiente a la presencia de NO y a 2340 y 2361 cm⁻¹ la señal asociada a CO₂; además desaparece la señal de NO₂. El proceso de reducción por H₂ se extiende temporalmente hasta 40 minutos y se

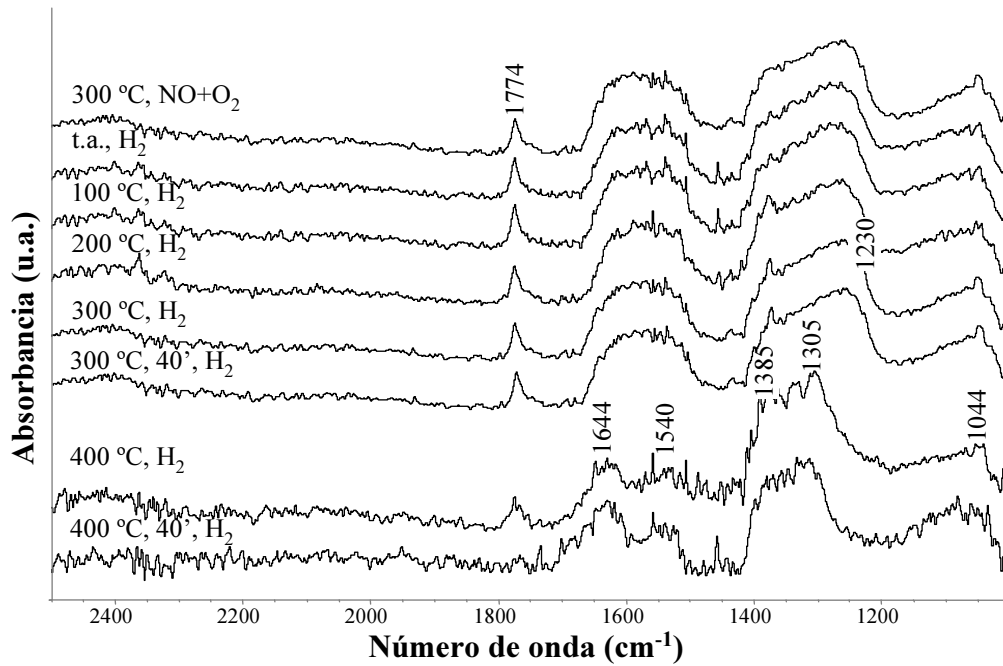


Figura 4.42: Espectros diferencia de 4BaA₁₅₀ durante la etapa de reducción con H₂ como agente reductor. Se incluye el espectro del material tras acumulación de NO_x (NO+O₂, 1/10) a 300 °C

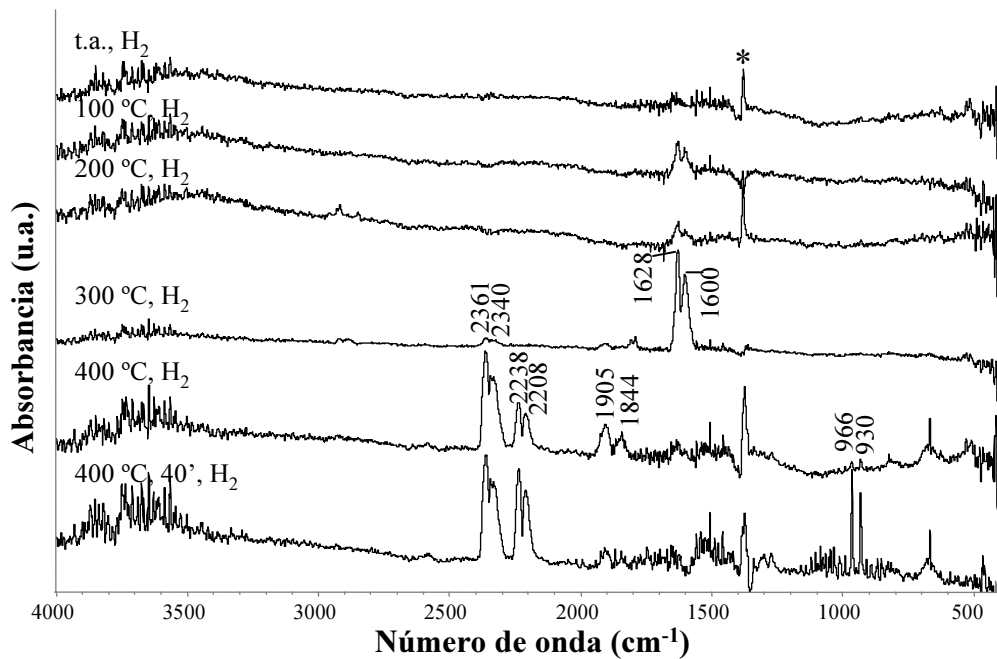


Figura 4.43: Espectros del gas en la celda durante la etapa de reducción de 4BaA₁₅₀ empleando H₂ como agente reductor. *KNO₃ en las ventanas de KBr

detecta de forma adicional señales a 966 y 930 cm^{-1} asociadas a la formación de NH_3 , además de una señal ruidosa que se interpreta como presencia de agua y amoníaco. Todos son productos derivados del inicio de la reducción de los NO_x adsorbidos.

Si se comparan estos espectros con los registrados para el sistema con platino en la formulación (ver Fig. 4.36 y 4.37), donde a 200 °C comienza el proceso de regeneración superficial, se puede concluir que es la intervención del platino la que le da una componente catalítica al proceso de reducción de los NO_x almacenados a baja temperatura.

4.2. Reactividad a flujo en régimen transitorio para el material en forma de polvo. Método de Respuesta Transitorio, *TRM*

En este apartado se presentan los resultados experimentales del estudio de actividad a flujo en régimen químico e isoterma (350 °C) cuando se emplea el Método de Respuesta Transitorio (*TRM*). Se han seleccionado los catalizadores bimetalicos más representativos de cada serie para su estudio y en algún caso sistemas monometalicos para análisis puntuales, con el objetivo de aclarar ciertos aspectos del funcionamiento de los catalizadores bimetalicos.

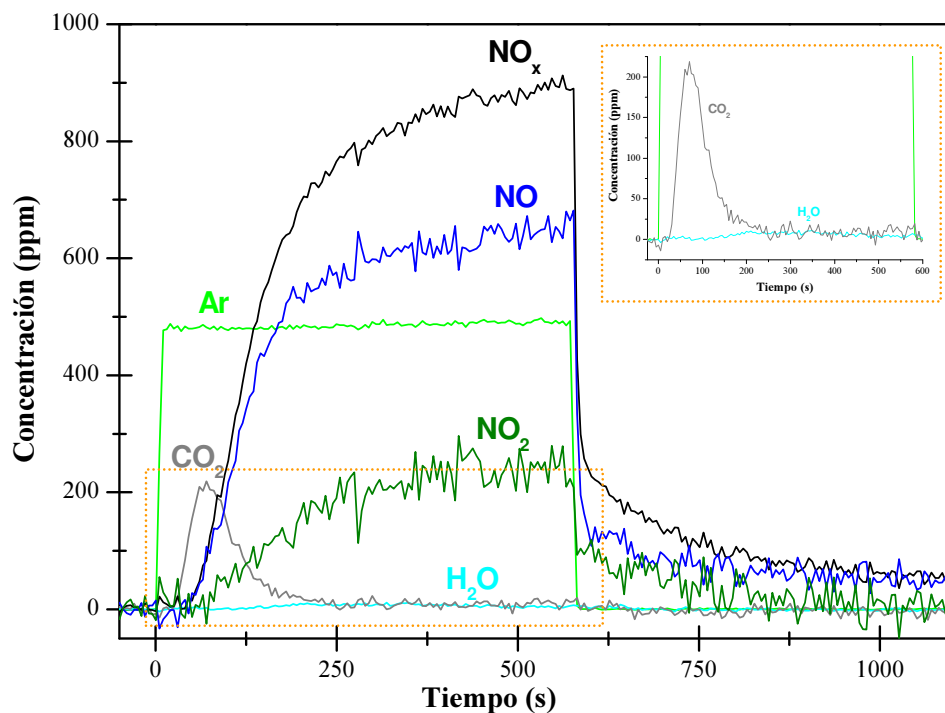
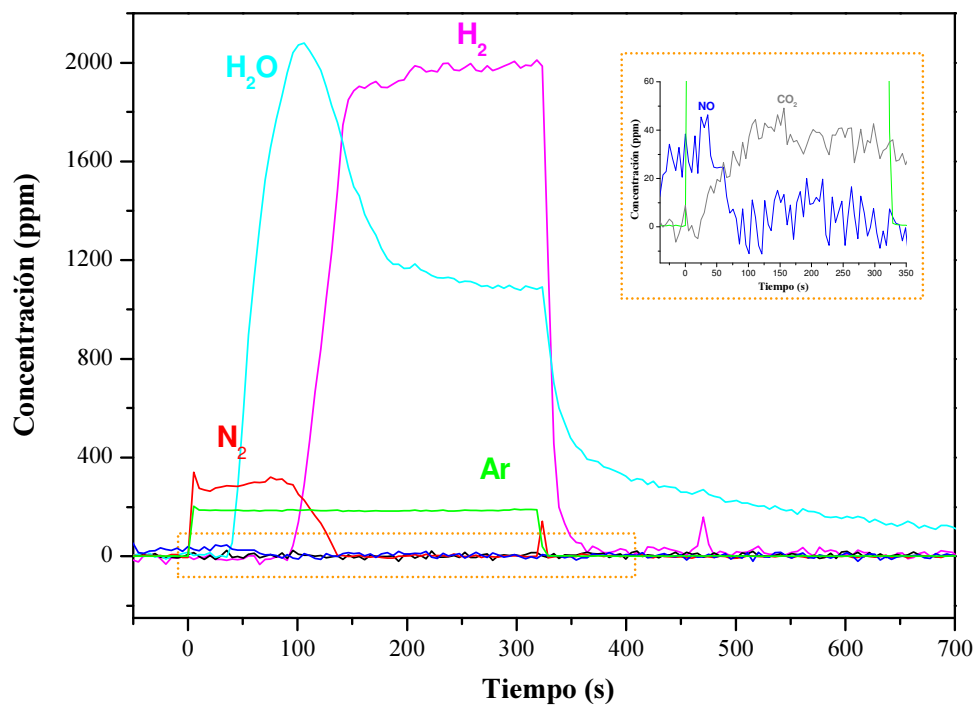
Para cada catalizador se presentan dos gráficas, una correspondiente a la etapa de acumulación para la que se emplea un pulso cuadrado de 1000 ppm de NO + 3% de O₂ en He y Ar y la segunda correspondiente a la etapa de regeneración, para la que se introduce un pulso de 2000 ppm de H₂ en He y Ar. Se emplea Ar como trazador para establecer el inicio y el final de cada pulso y se representan las concentraciones de los gases (ppm) a la salida del reactor en función del tiempo (s). En todos los casos el ciclo analizado corresponde al tercero realizado sobre el catalizador para asegurar su acondicionamiento y la reproducibilidad de los datos. Además, se presenta la conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento, calculada según la ecuación 2.7 del Capítulo 2.

En las Figuras 4.44 y 4.45 se presentan los resultados de la actividad registrados para el sistema 0'4Pt5BaA₁₅₀ según las condiciones establecidas en el Capítulo 2. La etapa de acumulación de NO_x está representada en la Figura 4.44, donde se considera $t = 0$ cuando se introduce el pulso de 1000 ppm de NO en presencia de 3% de O₂. Las curvas correspondientes a las concentraciones de salida de los NO_x tienen una forma próxima sigmoideal en las que el "periodo de inducción" corresponde al de

acumulación total de NO_x , es decir, periodo en el que la señal de salida se mantiene a cero y se denomina tiempo de ruptura, (t_r , *breakthrough time*). Concretamente el tiempo de ruptura para NO es de unos 50 s; durante este tiempo la concentración de NO a la salida es igual a cero, por lo que todo el NO está siendo acumulado por el catalizador. A partir de este tiempo la concentración aumenta gradualmente hasta llegar a un valor máximo de 675 ppm después de 540 s. Cuando se considera que finaliza el pulso, a 575 segundos, la señal tiende a cero aunque se produce cierta desorción consecuencia del cambio de concentraciones en la alimentación. El perfil registrado para la señal asociada a NO_2 es próximo al de NO aunque el tiempo de acumulación total se extiende hasta 75 s, alcanzando un valor de saturación de 270 ppm. En la figura se incluye una ampliación del rango de baja concentración en la que se distingue CO_2 al inicio del pulso, registrando un valor próximo a las 200 ppm.

En la Figura 4.45 se presentan los resultados de la etapa de regeneración (*rich-step*) que también se corresponde con el tercer ciclo. La señal asociada a argón indica el inicio y final del pulso y se considera $t = 0$ cuando se alimenta al reactor 2000 ppm de H_2 en helio como agente de reducción. Se puede observar que el H_2 se consume desde el inicio del pulso para la reducción de los NO_x almacenados, con un tiempo de ruptura de 90 segundos. El producto primario que se registra es N_2 cuya concentración se mantiene en un valor por encima de las 300 ppm de forma constante y prácticamente durante todo el intervalo en el que el H_2 es completamente consumido. Algo más retrasada aparece la señal correspondiente a la formación de agua. La ampliación de la zona permite distinguir la presencia de NO en los momentos iniciales y cierta evolución de CO_2 cuya concentración relativa no supera las 50 ppm.

De acuerdo con la metodología mostrada en el Capítulo 2 de esta Memoria, según las ecuaciones 2.6 y 2.8, se ha determinado un valor de eficiencia y un valor de selectividad del ciclo estudiado. Para este catalizador $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$ se obtiene un valor del 15 % de eficiencia del ciclo llevando el sistema a saturación y del 96 % de selectividad a nitrógeno en la etapa de regeneración. Por último, se ha calculado la conversión

Figura 4.44: Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre 0'4Pt5BaA₁₅₀ a 350 °CFigura 4.45: Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre 0'4Pt5BaA₁₅₀ a 350 °C

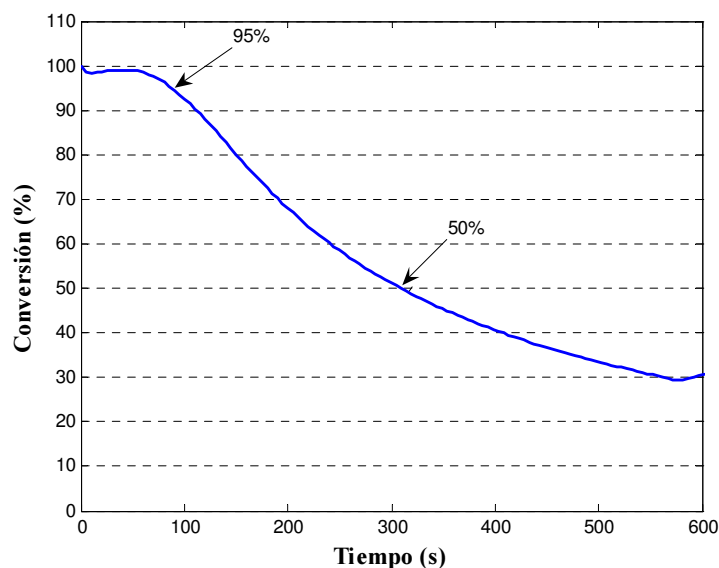


Figura 4.46: Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$

acumulada de NO_x durante la etapa de almacenamiento del ciclo representado, calculada según la ecuación 2.7. Se representa en función del tiempo (s) en la Figura 4.46, donde se observa una conversión del 100 % durante 55 s y mayor del 50 % durante 309 s.

Los resultados obtenidos con el catalizador bimetalico con menor carga de platino, $0.2\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$, se recogen en las Figuras 4.47 y 4.48. Se puede observar que el tiempo máximo de acumulación total de NO (t_r) es de unos 8 s, valor sensiblemente inferior al registrado para el material que contiene 0.4 at-Pt/nm^2 . La concentración de salida aumenta gradualmente hasta llegar a un valor máximo de 825 ppm después de 600 s. También, al terminar el pulso ($t = 715 \text{ s}$) se observa una ligera desorción cuando se realiza el cambio de concentraciones de entrada. El nivel de formación de NO_2 por la capacidad oxidante del catalizador apunta que la velocidad de oxidación depende de la cantidad de platino presente en la formulación catalítica. Se registra un tiempo de

acumulación total ligeramente superior al de NO, cercano a los 40 s. Se incluye una ampliación en la figura para las especies que, además de NO_x, se detectan como co-productos en la salida. Indicar cierta presencia residual de N₂ y la evolución de CO₂, cuya concentración alcanza las 10 ppm; algo más retrasada se detecta la formación de H₂O que no sobrepasa el valor de 20 ppm. Parece que en la etapa de almacenamiento están involucradas tanto las especies carbonatadas como los grupos hidroxilos superficiales, ya que la evolución secuencial de formación de CO₂ y H₂O provienen de la formación de especies nitrito y nitrato en los centros de almacenamiento superficiales.

En la Figura 4.48 se presentan los resultados de la etapa de reducción para este mismo catalizador y ciclo. El tiempo para el que el consumo de H₂ es total se extiende a 85 s, similar al tiempo de ruptura registrado para el material que contiene una mayor densidad superficial de platino. Durante este mismo intervalo se registra la formación de N₂; también, aunque algo retrasada en el tiempo, se detecta la señal de formación de H₂O, consecuencia directa de la reducción de especies superficiales. En la ampliación de la figura se llega a registrar una discreta desorción de NO al inicio del pulso y la formación de CO₂, aunque de inferior extensión que para el sistema 0'4Pt5BaA₁₅₀ ya que alcanza un valor próximo a las 10 ppm. Destaca la formación de NH₃ que coincide temporalmente con el tiempo de ruptura del H₂. Se ha calculado el valor de eficiencia que supone el 16 % y un valor de selectividad en la fase de reducción hacia formación de N₂ del 98 %. De forma general pueden considerarse valores próximos a los obtenidos para el catalizador 0'4Pt5BaA₁₅₀, como cabría esperar de valores obtenidos con pulsos extendidos hasta saturación. La conversión de NO_x, en porcentaje, frente al tiempo se representa en la Figura 4.49, donde se observa una conversión total (C₁₀₀, 100 %) durante 15 s (menor tiempo que el catalizador anterior) y mayor del 50 % hasta los 330 s.

Los resultados de la actividad en régimen químico mediante análisis transitorio para el material que contiene platino y plata en la formulación , 0'4Pt-Ag5BaA₁₅₀,

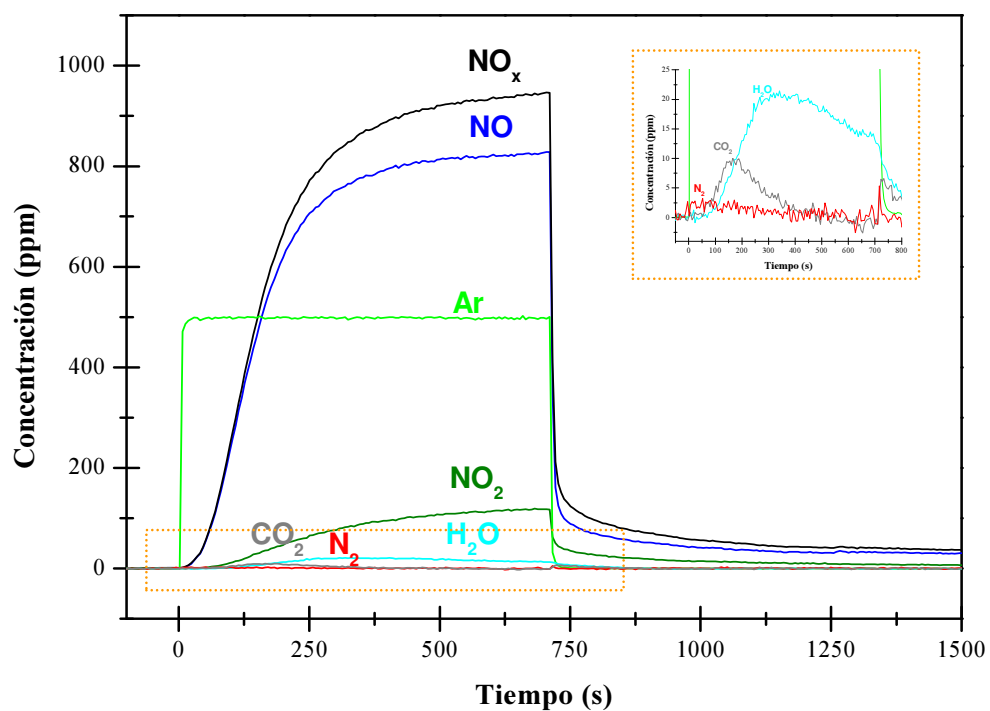


Figura 4.47: Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre 0'2Pt5BaA₁₅₀ a 350 °C

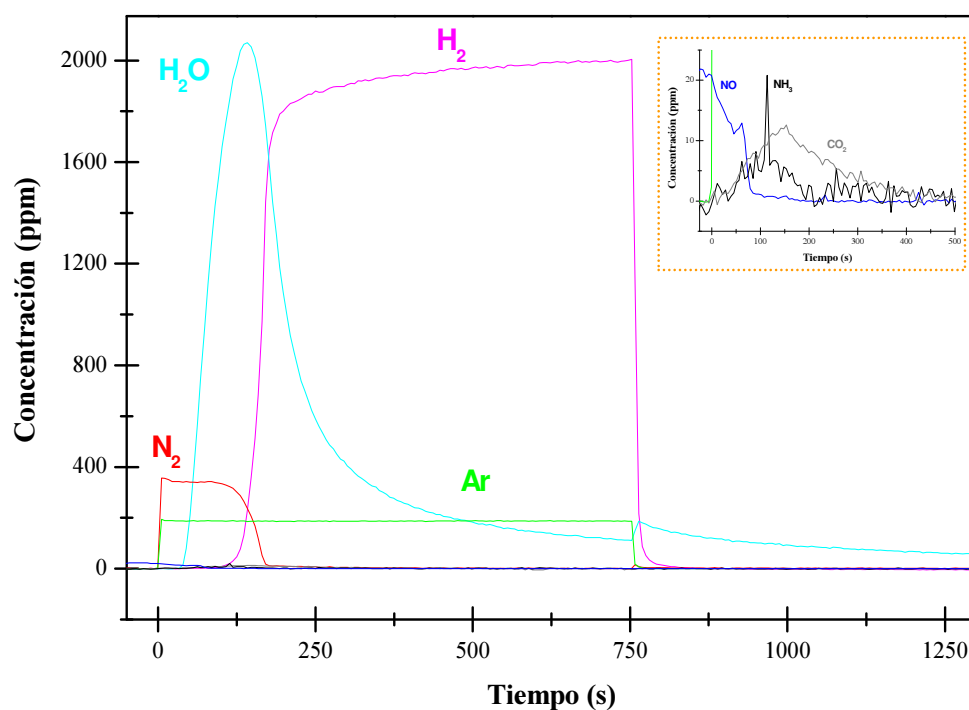


Figura 4.48: Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre 0'2Pt5BaA₁₅₀ a 350 °C

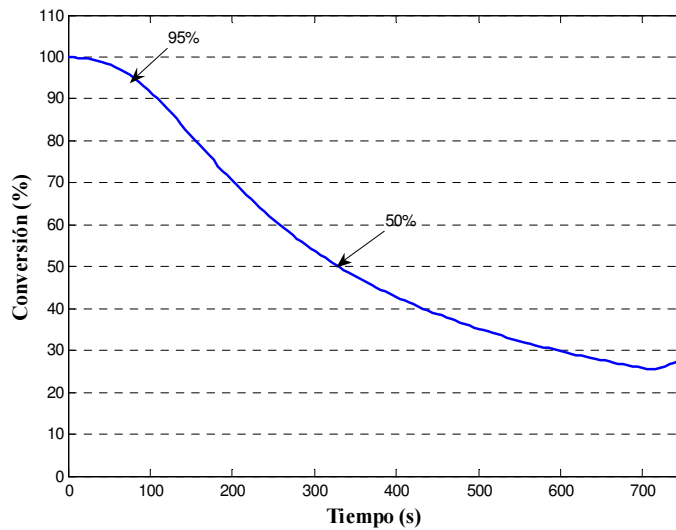


Figura 4.49: Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0'2\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$

se presentan en las Figuras 4.50 y 4.51. La respuesta registrada en la etapa de almacenamiento oxidativo se recogen en la Figura 4.50, donde se observa que la curva de NO_x tiene un perfil similar al registrado para los anteriores catalizadores. Si bien aparecen particularidades como que el tiempo de acumulación total para el NO es de unos 30 s que se sitúa como valor intermedio entre el registrado para el catalizador $0'2\text{Pt}5\text{BaA}$ ($t_r = 8$ s) y el del catalizador $0'4\text{Pt}5\text{BaA}$ ($t_r = 50$ s), lo que sugiere una sensible inferior capacidad de almacenamiento, a igual carga metálica, propiciada por la incorporación de plata en la formulación. El valor máximo de concentración de NO se registra a 700 ppm después de 500 s y se mantiene hasta el final del pulso ($t = 1050$ s). En cuanto a la señal de NO_2 presenta un perfil muy ruidoso y resulta difícil indicar un tiempo de acumulación total, aparentemente se puede establecer entre 60 y 70 s, alcanzando un valor de concentración máximo de 100 ppm. Este valor resulta menor que el registrado con el catalizador con menor carga de Pt, lo que apunta a una menor capacidad oxidante del material.

El detalle de la figura, correspondiente a la ampliación de la región cuya concen-

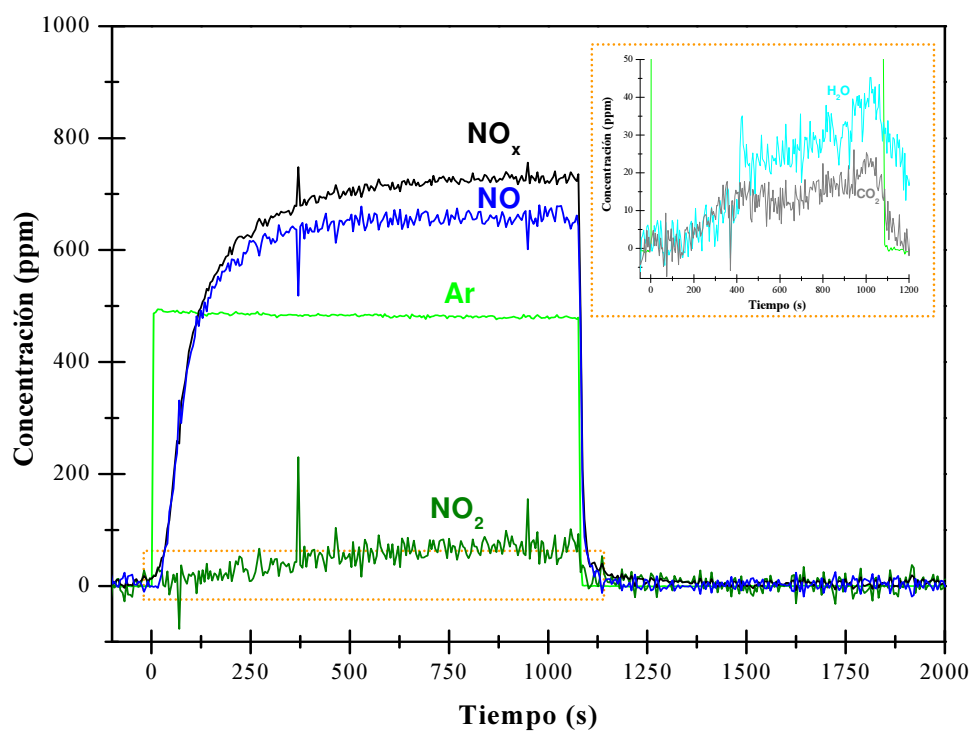


Figura 4.50: Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre 0'4Pt-Ag5BaA₁₅₀ a 350 °C

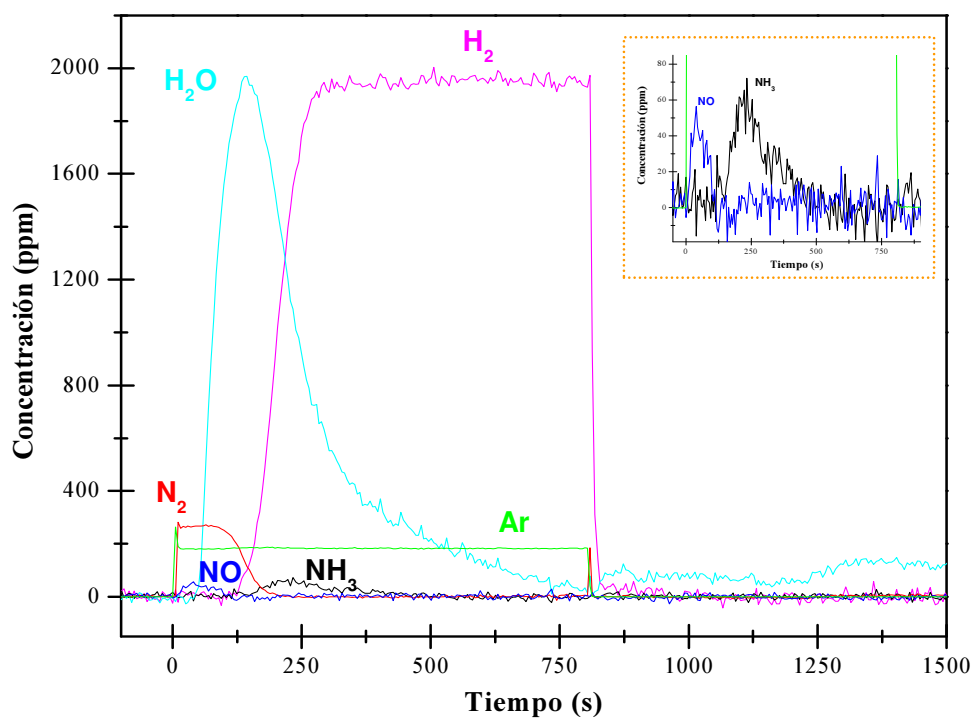


Figura 4.51: Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre 0'4Pt-Ag5BaA₁₅₀ a 350 °C

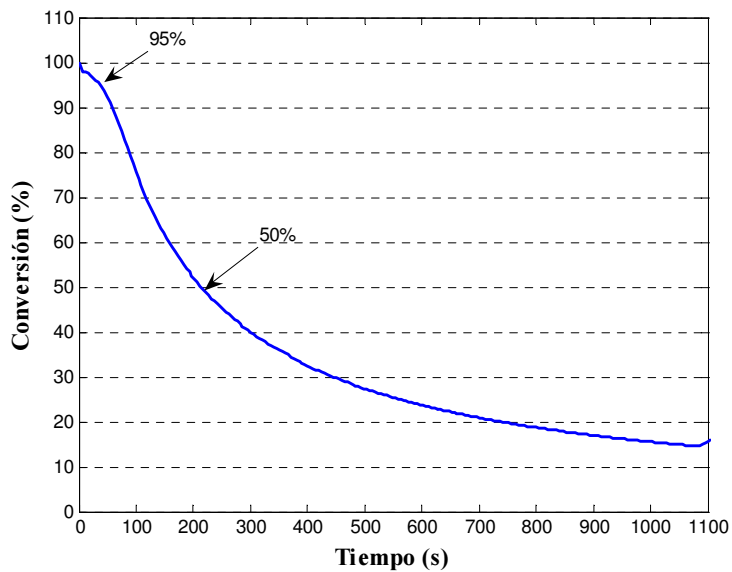


Figura 4.52: Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de 0'4Pt-Ag5BaA₁₅₀

tración no supera las 60 ppm, advierte la formación más o menos simultánea de H₂O y CO₂, debido a la participación como centros de almacenamiento de NO_x de los grupos carbonatos e hidróxidos.

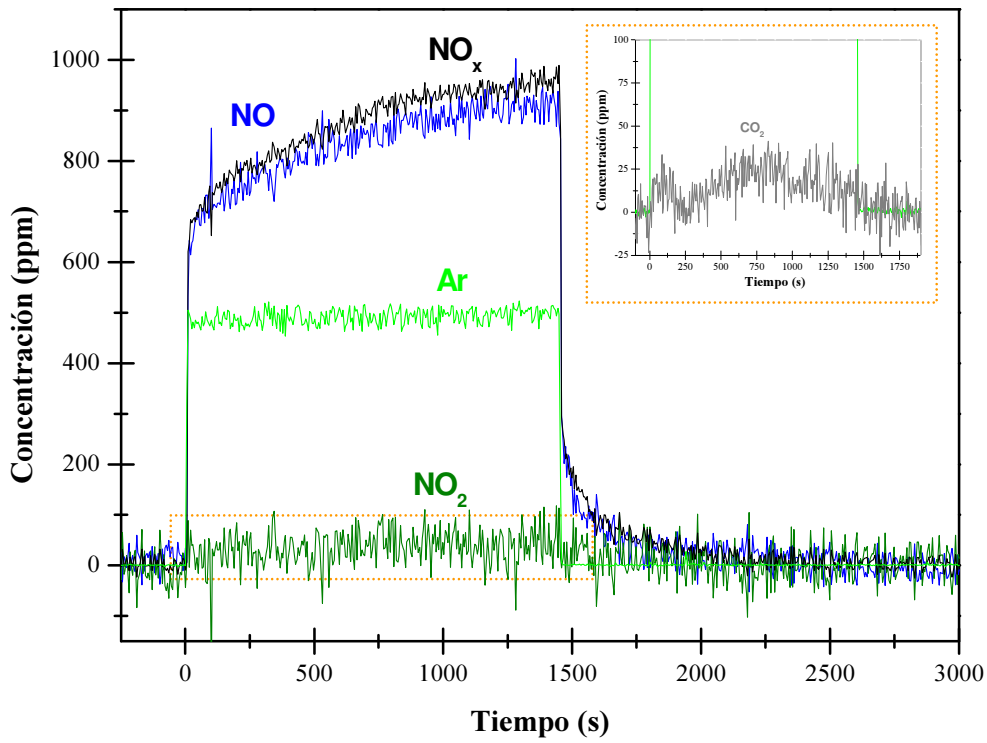
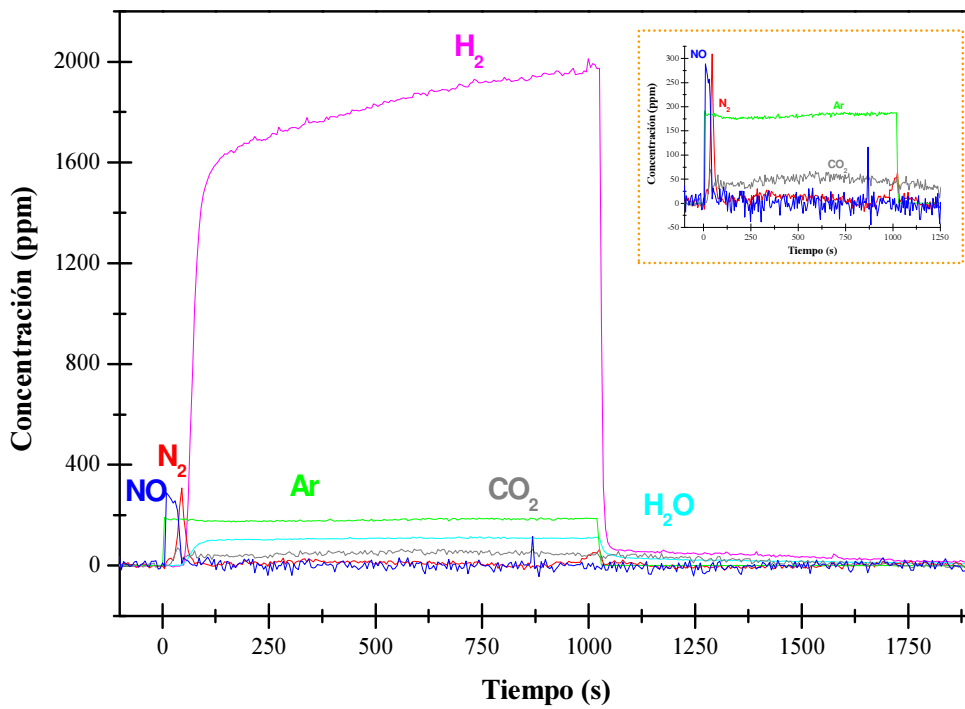
En la Figura 4.51 se muestran los resultados de la etapa de reducción correspondiente al tercer ciclo y empleando 2000 ppm de H₂ como reductor. La señal de H₂ muestra que su tiempo de ruptura es de unos 110 s, el mayor registrado hasta el momento a pesar de ser el catalizador con menor capacidad de retención de NO_x, lo que podría indicar que la etapa de reducción está algo ralentizada. Como productos iniciales se observa la formación de N₂ y H₂O, esta última señal algo retrasada en el tiempo. En la ampliación se recoge junto a los productos de mineralización la formación de NO al inicio del pulso de H₂. Coincidiendo con el fin del periodo de formación de N₂ se registra la evolución de amoníaco como producto secundario que alcanza un valor máximo próximo a 60 ppm instantes antes de que la concentración de salida de hidrógeno alcance el valor de entrada.

Se calcula la cantidad de NO_x retenidos a lo largo de la prueba a 350 °C, obte-

niéndose un dato de eficiencia de 13 % y un valor de 83 % de selectividad a N_2 , que ha disminuido notablemente. La conversión acumulada de NO_x durante la etapa de almacenamiento se representa en función del tiempo en la Figura 4.52. Se observa una conversión mayor del 95 % durante los primeros 38 s y mayor del 50 % hasta los 214 s.

Los resultados TRM en régimen isoterma registrados con el catalizador bimetalico que contiene plata en su formulación (0'8Ag5BaA150) se presentan en las Figuras 4.53 y 4.54 para la etapa de almacenamiento y reducción, respectivamente. Se puede observar el bajo rendimiento de este catalizador para la etapa de retención y se estima un tiempo de ruptura de NO entre 2 y 5 s. La señal de NO asciende de forma lineal hasta un valor próximo a 675 ppm y progresivamente sigue aumentando hasta alcanzar prácticamente el valor de entrada (950 ppm) después de 950 s. La señal de NO_2 no supera el valor de 50 ppm, lo que sugiere una escasa capacidad oxidante superficial. En el detalle de la gráfica se registra una escasa producción de CO_2 , debido a la baja retención de NO_x . En la Figura 4.54 se muestra el comportamiento en la etapa posterior, correspondiente a la de regeneración. Cabe destacar la inmediata desorción de NO cuando se inicia el pulso de H_2 , que tiene un tiempo de ruptura de 50 s. Además se observa que, coincidiendo con el final del periodo de desorción de NO, aparece la formación de N_2 de forma discreta y la de H_2O y CO_2 , que se mantienen en un valor prácticamente constante hasta la finalización del periodo de regeneración. El registro constante de CO_2 y H_2O coincide con un continuo consumo de H_2 , lo que podría asociarse a que estas especies se producen por descomposición de grupos carbonatos e hidroxilos superficiales.

Los valores calculados para el sistema 0'8Ag5BaA₁₅₀ han disminuido notablemente, siendo el de eficiencia un 7'5 % y un 79 % de selectividad a nitrógeno para la etapa de reducción. La conversión de NO_x , en porcentaje, frente al tiempo se representa en la Figura 4.55, donde se observa un 95 % de conversión durante sólo 10 s y el 50 %

Figura 4.53: Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre $0.8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$ Figura 4.54: Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre $0.8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$

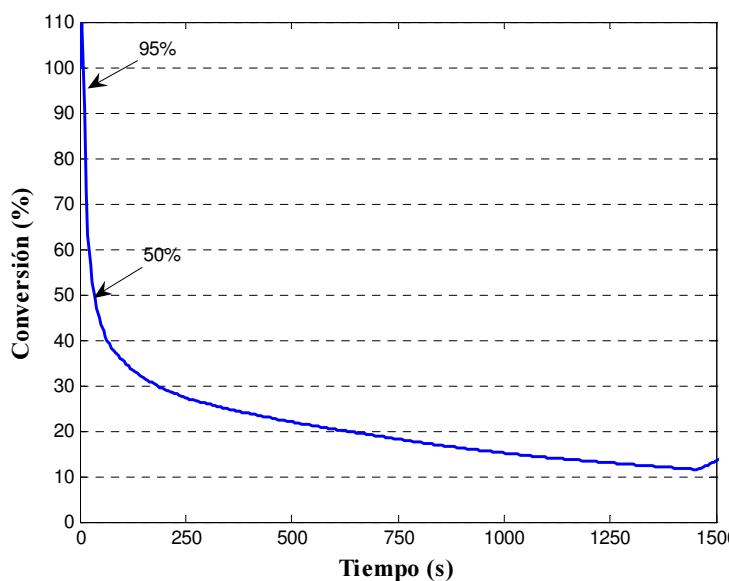


Figura 4.55: Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de 0'8Ag5BaA₁₅₀

durante 32 s, lo que confirma la poca capacidad de acumulación que presenta este sistema.

En las Figuras 4.56 y 4.57 se presentan los resultados del catalizador seleccionado que contiene un contenido intermedio de bario (0'4Pt4BaA₁₅₀) y que corresponden al tercer ciclo realizado. En la Figura 4.56 se puede observar que el tiempo de acumulación (t_r) de NO es de unos 110 s, tiempo muy superior al registrado para el sistema modelo (0'4Pt5BaA₁₅₀) que también empleaba la alúmina A₁₅₀. A partir del tiempo de ruptura, la concentración de salida de NO aumenta gradualmente hasta un valor de 578 ppm que se mantiene prácticamente inalterado desde los 555 s. Cuando se considera finalizado el pulso por saturación ($t = 907$ s) se observa la disminución de la concentración de NO y una pequeña desorción debida al cambio en las concentraciones de entrada. Distinto perfil se registra para el NO₂ que presenta un tiempo de ruptura superior, cercano a los 130 s y que llega hasta un valor en saturación de

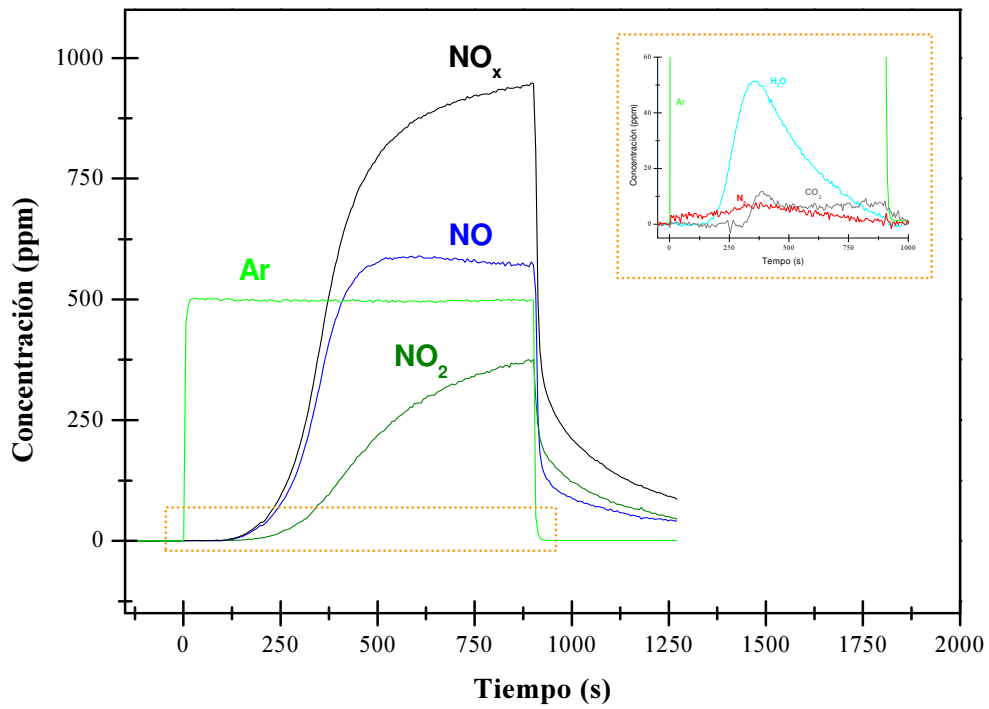


Figura 4.56: Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre $0.4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$

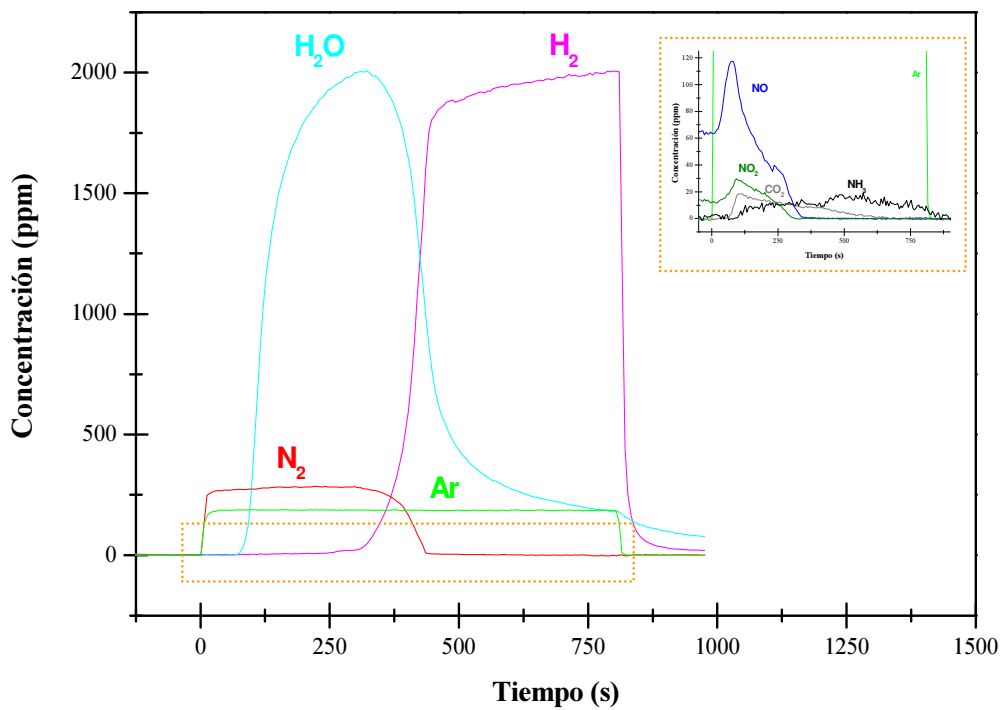


Figura 4.57: Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre $0.4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$

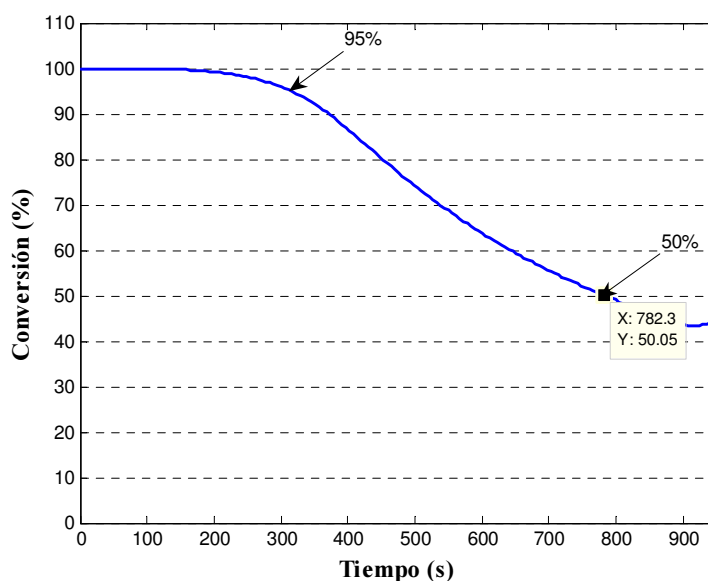


Figura 4.58: Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$

376 ppm de NO_2 , aumentando el nivel de formación de NO_2 con respecto al sistema modelo.

En la ampliación de la figura se observa la formación de H_2O a partir de los 120 s, llegando a alcanzar unas 50 ppm y la posterior formación de CO_2 a partir de los 300 s, que no supera las 10 ppm, además de una cantidad residual de N_2 . Sobre este catalizador, $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$, la evolución de las especies minoritarias durante el periodo de almacenamiento parece indicar que este material, después de tres ciclos, sufre una menor carbonatación residual y una mayor hidroxilación superficial, contrariamente a lo que se puede establecer para el catalizador con una mayor carga de bario ($0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$). Se puede establecer que el almacenamiento se produce en primer lugar sobre centros de bario, después en sitios hidroxilados que dan lugar a la formación de agua y en último lugar sobre sitios carbonatados que provocan ulterior formación de CO_2 .

En la Figura 4.57 se muestran los resultados correspondientes a la etapa de rege-

neración para el catalizador $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$. El tiempo de ruptura para el H_2 es de 115 s, aunque se mantiene en un valor muy bajo hasta los 300 s. Se observa la inmediata formación de N_2 al inicio del pulso y algo más retrasada la detección de la señal de agua a la salida. En cuanto a las especies minoritarias se observa producción de NO y NO_2 al inicio de la etapa y cierta concentración de CO_2 ; sólo cuando comienza a salir H_2 se detecta una baja formación de NH_3 . De forma cuantitativa se obtiene un valor de selectividad de 87 %, algo inferior que el registrado para el sistema modelo. Por otro lado, se alcanza un aumento notable de la capacidad de almacenamiento y se obtiene un valor del 41 % de eficiencia al final del ciclo.

La conversión de NO_x obtenida por este sistema durante la etapa de almacenamiento se representa en la Figura 4.58; se observa una conversión del 100 % durante 140 s y mayor del 50 % hasta 783 s, siendo los valores más altos registrados hasta ahora lo que demuestra la alta capacidad de almacenamiento de este sistema.

Los resultados del catalizador en el que el bario ha sido sustituido por potasio, manteniendo la misma densidad superficial que el catalizador anterior, $0'4\text{Pt}4\text{KA}_{150}$, se presentan en las Figuras 4.59 y 4.60. El perfil de concentración de NO_x es sensiblemente distinto al registrado para el material que contiene bario en la formulación. El tiempo de acumulación total de NO es de unos 4 s, muy alejado del registrado para el sistema $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ y la concentración de NO en la salida aumenta de forma progresiva hasta alcanzar un valor de 600 ppm después de 550 s, valor que se mantiene hasta la finalización del pulso. El perfil de NO_2 presenta un tiempo de ruptura algo superior, cercano a los 30 s, y llega a saturación con un valor de 270 ppm. Este valor, aunque coincide con el alcanzado por $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$, es menor que el registrado en el sistema que contiene bario y los mismos contenidos metálicos ($0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$). En la ampliación de la figura se puede distinguir la formación de una pequeña cantidad de N_2 y una casi simultánea producción de CO_2 y H_2O , esta última mayoritaria (335 ppm) frente a las 10 ppm registradas para el CO_2 .

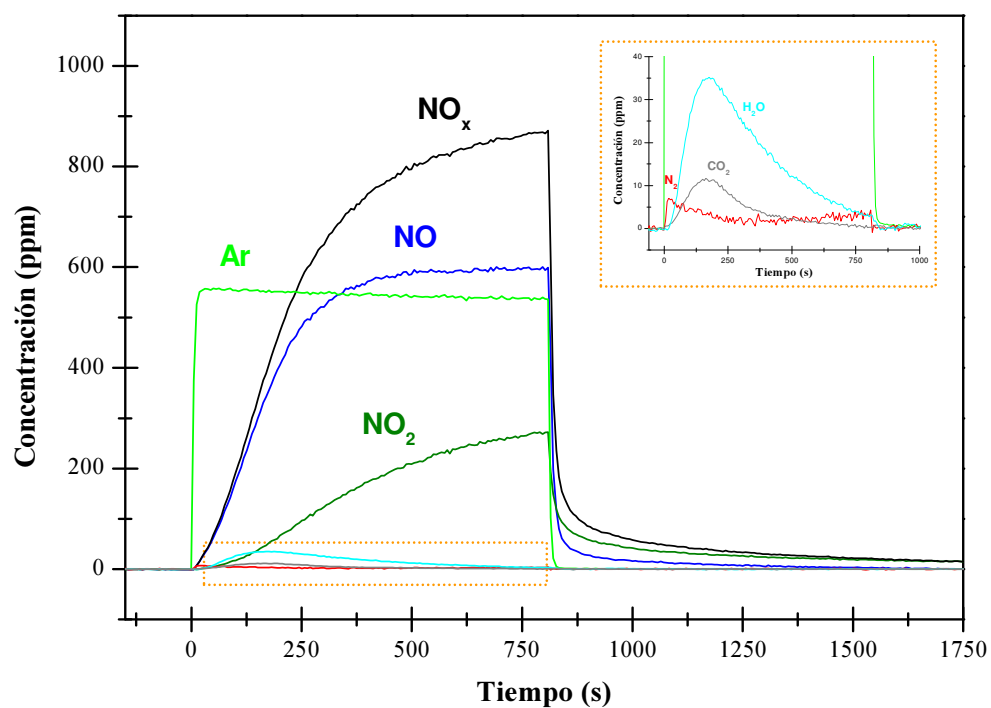


Figura 4.59: Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre 0.4Pt4KA₁₅₀ a 350 °C

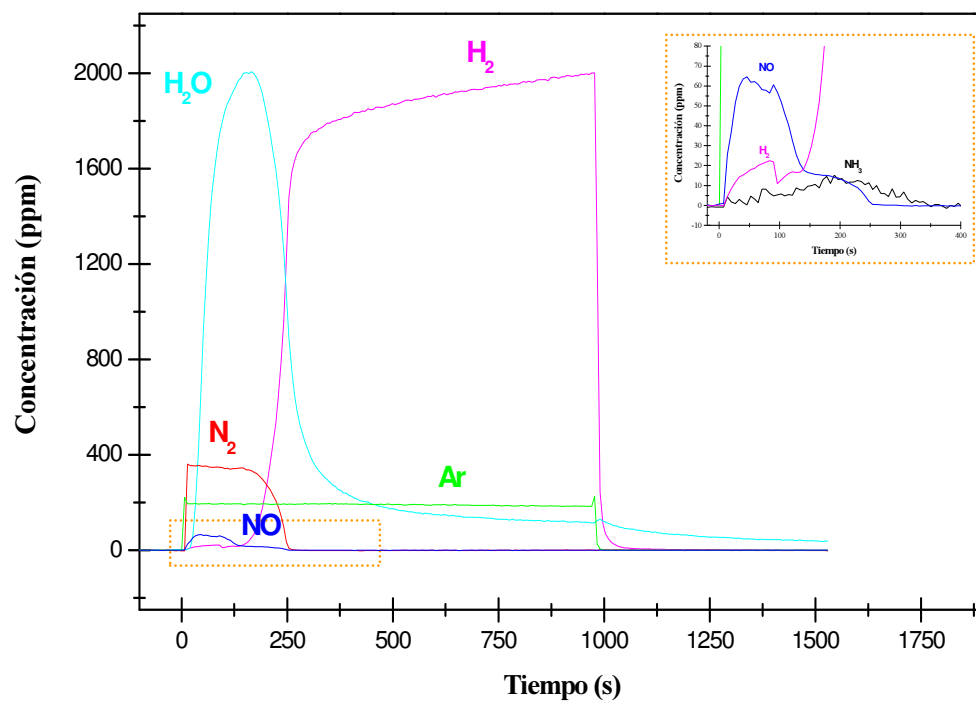


Figura 4.60: Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre 0.4Pt4KA₁₅₀ a 350 °C

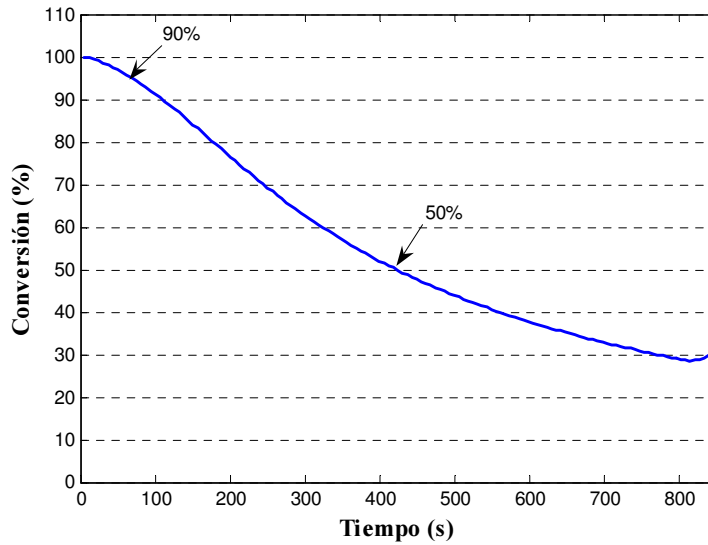


Figura 4.61: Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0.4\text{Pt}4\text{KA}_{150}$

La Figura 4.60 corresponde a la evolución temporal de las distintas especies durante el ciclo de regeneración empleando H_2 como agente reductor. Destaca cierta perturbación en la evolución de la concentración de H_2 al inicio de la etapa hasta los 100 s, a partir de los cuales comienza a aumentar de nuevo la concentración de salida de H_2 . Se detectan como productos primarios N_2 y algo retrasada la formación de agua. Con este catalizador también se registra la desorción de NO al inicio del pulso y con cierto retraso NH_3 , sin llegar a superar las 15 ppm. Los valores calculados de eficiencia y selectividad son de 21 % y 94 %, respectivamente. La conversión de NO_x , en porcentaje, frente al tiempo se representa en la Figura 4.61, observándose una conversión cercana al 100 % durante 30 s y mayor del 50 % durante 422 s.

En las Figuras 4.62 y 4.63 se recogen los resultados del sistema con sustitución del bario por magnesio, $0.4\text{Pt}4\text{MgA}_{150}$. Los resultados correspondientes a la etapa de almacenamiento sobre este catalizador se observan en la Figura 4.62. Como se puede apreciar por la forma de los perfiles de las curvas de concentración de NO_x , no

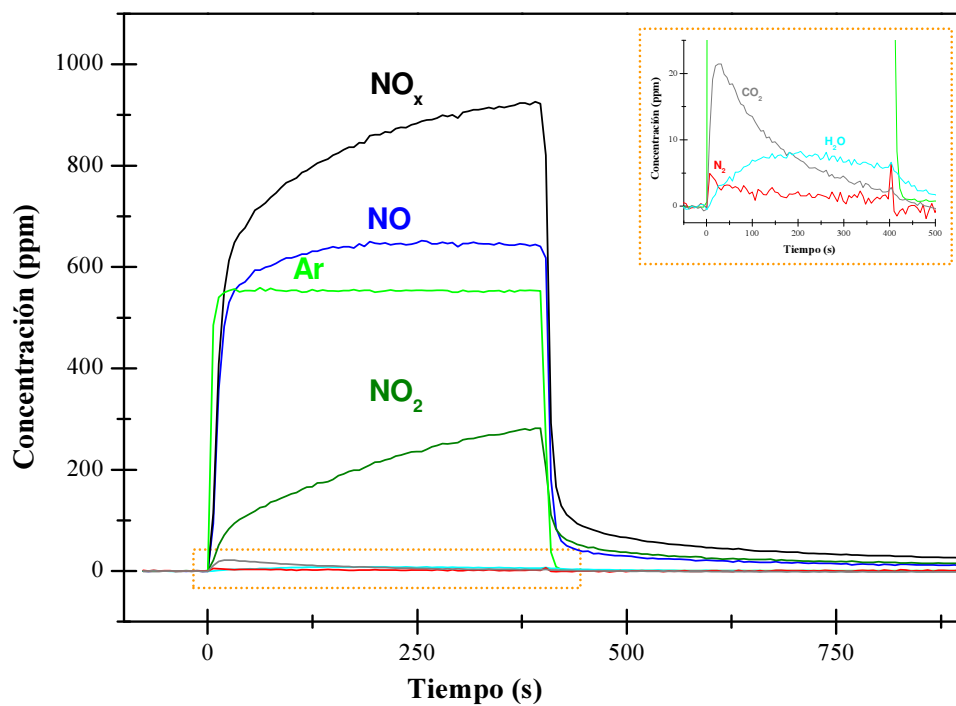


Figura 4.62: Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre 0.4Pt4MgA₁₅₀ a 350 °C

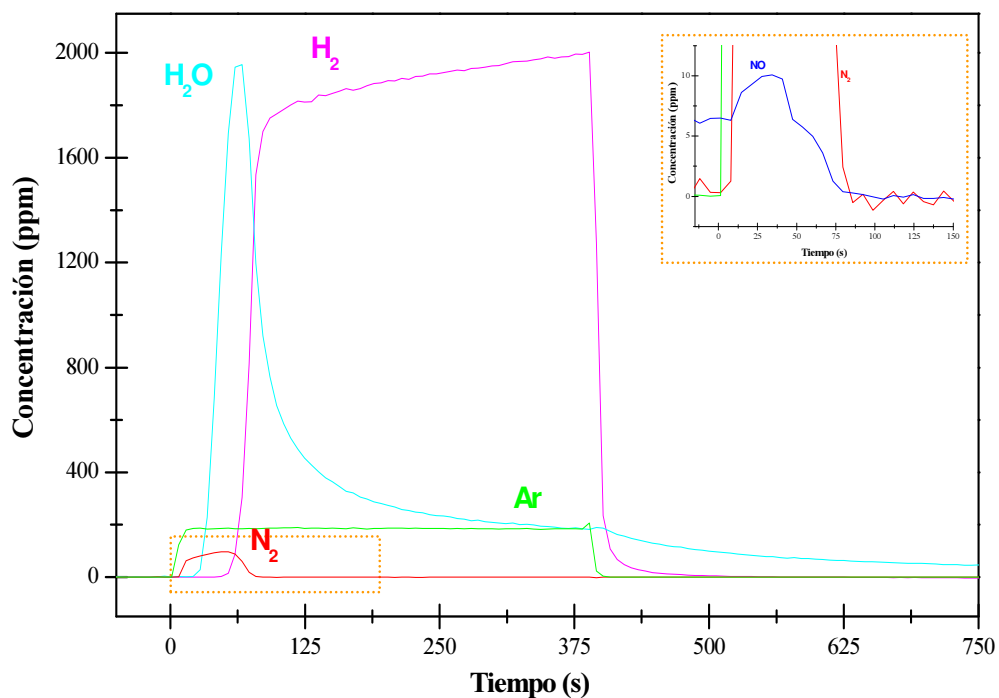


Figura 4.63: Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre 0.4Pt4MgA₁₅₀ a 350 °C

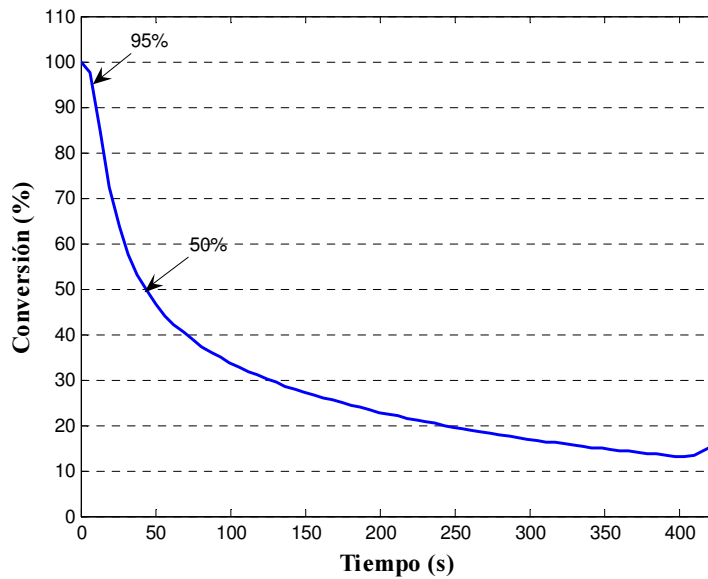


Figura 4.64: Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0.4\text{Pt}4\text{MgA}_{150}$

existe acumulación significativa en el catalizador. La concentración de NO a la salida aumenta rápidamente hasta un valor máximo de 645 ppm a los 180 s, que se mantiene hasta la finalización del pulso ($t = 400$ s). Para el NO_2 el tiempo de acumulación total también es mínimo, pero el aumento de la concentración es más gradual y al final del pulso se alcanza un valor de 300 ppm, manteniéndose cierta capacidad oxidante del catalizador. En la ampliación se puede observar una baja formación de N_2 al inicio del pulso, de CO_2 (hasta 20 ppm) y la producción de agua que se extiende prácticamente durante todo la etapa de almacenamiento.

En la Figura 4.63 se muestran los resultados del pulso de 2000 ppm de H_2 , correspondientes a la etapa de regeneración. El tiempo de ruptura de H_2 es de 35 s, durante el cual está siendo consumido para la reducción de los NO_x almacenados con la consecuente formación de N_2 y posteriormente H_2O . Sólo se detecta una baja formación de NO que no llega a 10 ppm, lo que resulta en un sistema altamente selectivo a nitrógeno, probablemente debido a la baja capacidad de almacenamiento. El valor de

eficiencia calculado representa un 7% y el de selectividad a nitrógeno un 95%. Por último, los datos de conversión de NO_x en función del tiempo se representan en la Figura 4.64; se obtiene un valor mayor del 95% durante sólo 8 s y del 50% durante 43 s.

Se incluye en este conjunto de pruebas las del catalizador en el que se incorpora en la formulación wolframio como dopante, con una contenido un orden de magnitud inferior al de platino y dos órdenes con respecto a la de bario, $0.04\text{W}0.4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$. En las Figuras 4.65 y 4.66 se recogen los resultados correspondientes a las etapas de almacenamiento y regeneración en régimen isoterma. En la Figura 4.65 se observa un tiempo de ruptura de NO de 6 s, muy bajo si se compara con su homólogo sin wolframio. Pasado este tiempo, la concentración aumenta de forma más gradual hasta alcanzar un valor máximo de 525 ppm después de 710 s, que se mantiene hasta el final del pulso. El tiempo de acumulación total para el NO_2 es de unos 25 s, llegando a un valor de saturación de 440 ppm, valor más alto registrado para la formación de NO_2 lo que sugiere la promoción de la capacidad oxidante global por incorporación del W, aunque no aumenta el almacenamiento con respecto a los sistemas anteriores.

En la zona ampliada de la figura se puede observar la formación de N_2 , H_2O y algo más retrasada la de CO_2 . Dependiendo de los ciclos realizados, del contenido en bario y del nivel de carbonatación de este componente existe cierta variación en la evolución de las especies secundarias producidas a favor de la formación de agua. Los sitios hidroxilados de bario pueden ser regenerados gracias a la formación de agua durante la etapa de reducción, mientras que la formación de CO_2 está restringida ya que no hay aporte durante los ciclos y los carbonatos no pueden ser regenerados.

El pulso de 2000 ppm de H_2 , etapa de reducción, se presenta en la Figura 4.66. El tiempo de ruptura de H_2 es de unos 60 s, el más corto de los estudiados. Durante este tiempo se registran N_2 y H_2O . Prácticamente coincidiendo con la disminución de

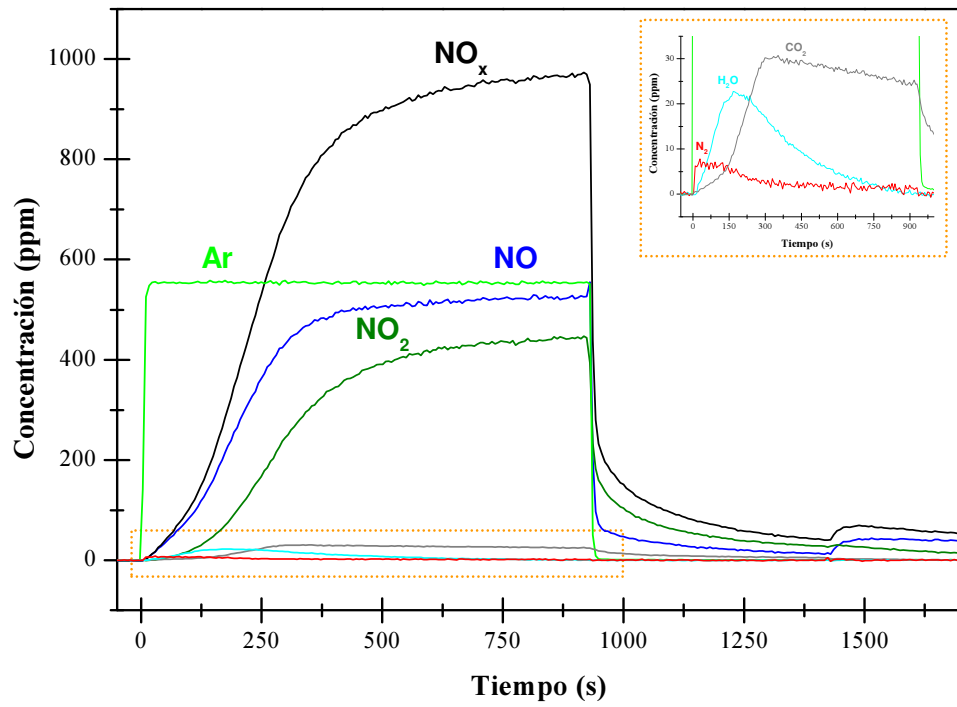


Figura 4.65: Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre 0'04W0'4Pt4BaA₁₅₀ a 350 °C

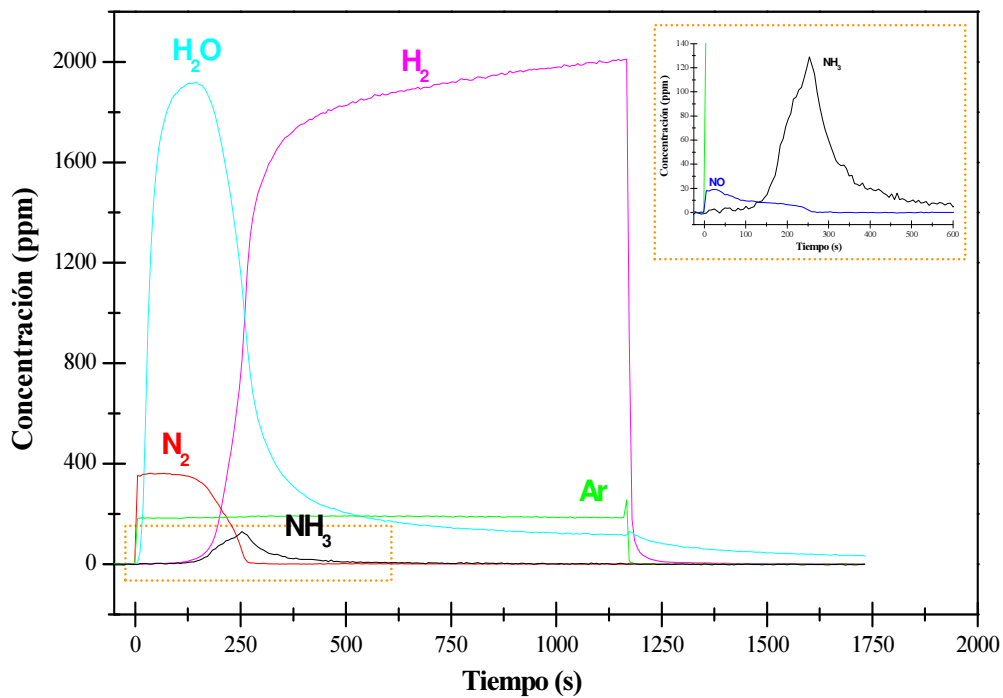


Figura 4.66: Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre 0'04W0'4PtBaA₁₅₀ a 350 °C

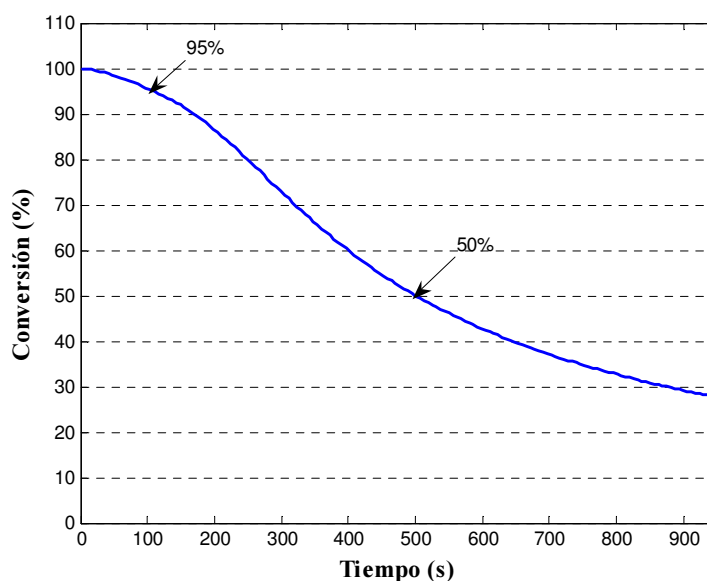


Figura 4.67: Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0'04\text{W}0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$

la concentración de N_2 y el aumento de la de H_2 , es decir, cuando la regeneración del catalizador está finalizando, se detecta la formación de NH_3 , alcanzándose un valor próximo a las 130 ppm. Se calculan los valores de eficiencia y selectividad del catalizador en estudio que corresponden a un 26 % y 87 %, respectivamente. La conversión de NO_x obtenida para este sistema durante la etapa de almacenamiento se representa en la Figura 4.67 y se obtiene una conversión total, 100 %, durante 12 s y mayor del 50 % durante 501 s.

Se presentan los resultados de las pruebas en régimen transitorio isoterma, correspondientes al material que emplea la alúmina mayor desarrollo superficial como soporte ($0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{250}$). En las Figuras 4.68 y 4.69 se presentan los resultados de las etapas de almacenamiento y reducción, respectivamente. En la Figura 4.68, correspondiente a la etapa de retención de NO_x , se observa la forma sigmoideal de los perfiles de concentración de NO_x , NO y NO_2 registrados a la salida del reactor. El tiempo de

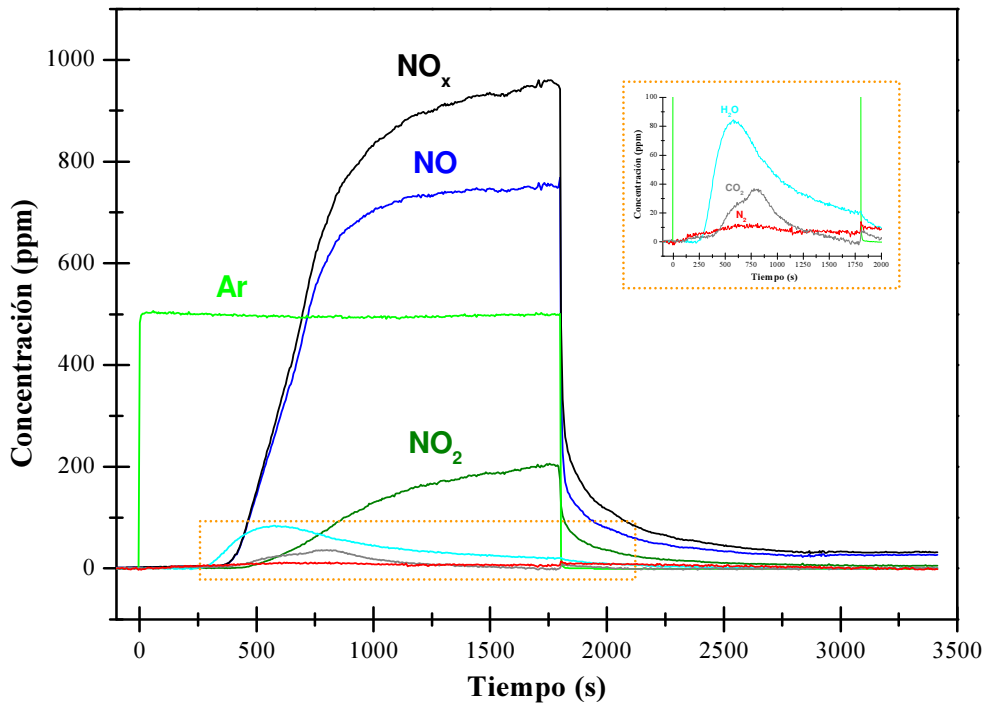


Figura 4.68: Etapa de almacenamiento de NO_x (TRM) sobre 0.4Pt5BaA₂₅₀ a 350 °C

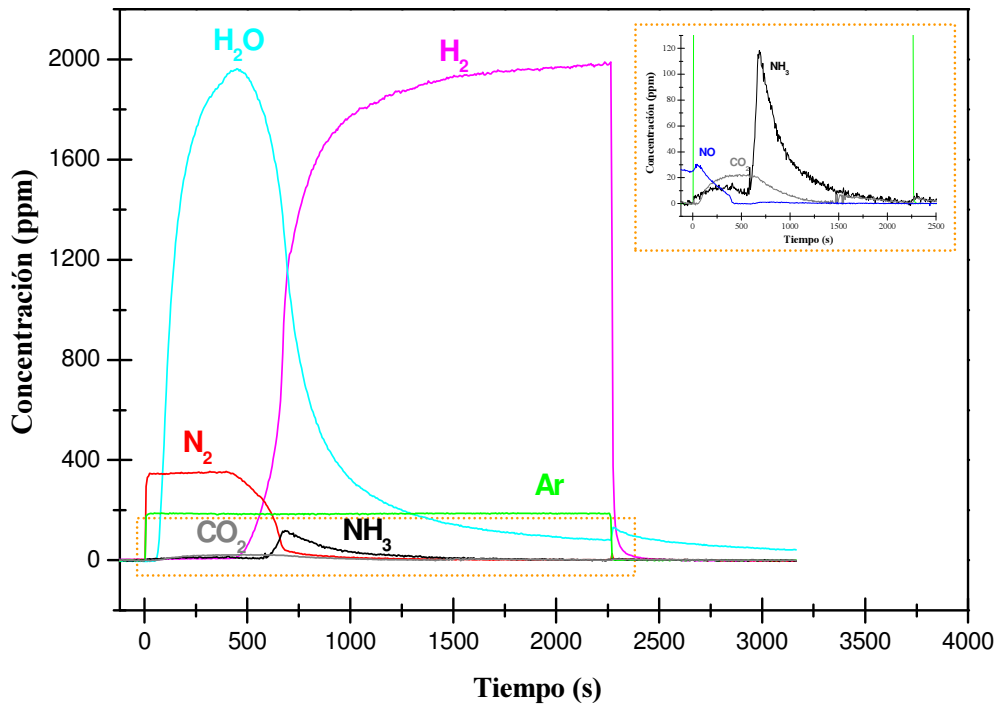


Figura 4.69: Etapa de reducción de NO_x (TRM) sobre 0.4Pt5BaA₂₅₀ a 350 °C

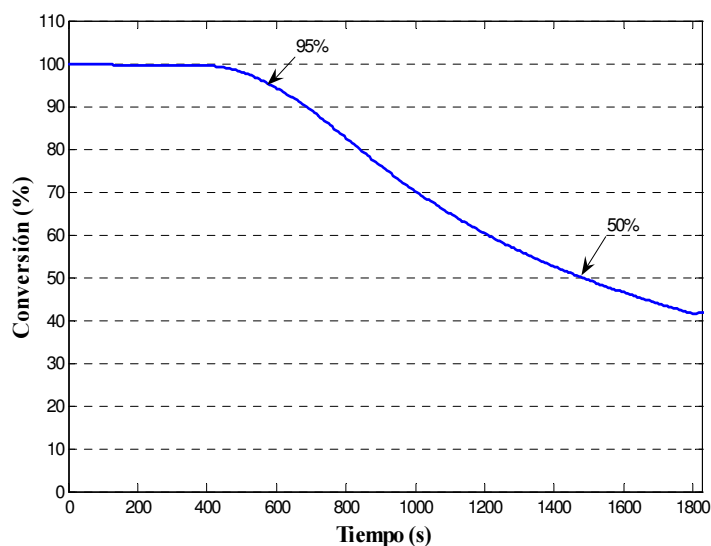


Figura 4.70: Conversión de NO_x en función del tiempo durante la etapa de almacenamiento de $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{250}$

acumulación total para el NO es de 350 s, consecuencia de una mayor capacidad de retención de los óxidos de nitrógeno. Después del tiempo de ruptura, en el que la señal de NO se mantiene a cero, su concentración aumenta hasta las 750 ppm al final del pulso. El tiempo de ruptura de NO_2 es superior que el registrado para el NO, como en el resto de pruebas realizadas, lo que apunta a una mayor facilidad de retención de estas especies en la superficie de los materiales; en este caso este tiempo se alarga hasta los 390 s. La concentración máxima de NO_2 es de 200 ppm, algo inferior que la del sistema modelo. En la ampliación de la figura se registra la formación inicial de H_2O y posterior de CO_2 , lo que es interpretado “a priori” como intervención de los distintos centros de bario involucrados en el almacenamiento de NO_x . También se registra una pequeña cantidad de N_2 .

Los resultados correspondientes a la etapa de regeneración por reducción mediante un pulso cuadrado de H_2 se presentan en la Figura 4.69. El H_2 presenta un tiempo de ruptura de 430 s, consumido para la reducción de los NO_x almacenados en la etapa anterior; durante este periodo se detecta inicialmente N_2 y con cierto retraso la

formación de H_2O . Necesariamente un tiempo de acumulación extenso en la etapa de almacenamiento conlleva un tiempo de ruptura inevitablemente largo en el ciclo de regeneración. Al inicio del periodo de regeneración también se observa cierta desorción de NO , no superando el valor de 30 ppm, CO_2 en concentración siempre inferior a 20 ppm y la desorción de NH_3 cuyo máximo alcanza 110 ppm a los 630 s de etapa, cuando prácticamente la totalidad de la superficie está regenerada.

El valor de eficiencia es el más alto de todos los catalizadores estudiados con un 42 % y el de selectividad a N_2 para la etapa de regeneración es del 89 %. La Figura 4.70 representa la conversión de NO_x durante la etapa de almacenamiento, donde se observa una conversión del 100 % durante 437 s y mayor del 50 % durante 1478 s, siendo los valores más altos obtenidos entre todos los sistemas.

De los resultados registrados mediante TRM en régimen isoterma se puede establecer que los sistemas con menor capacidad de almacenamiento son aquellos que contienen plata o magnesio en su formulación; que la incorporación de potasio mejora la selectividad a N_2 pero tiene tiempos de ruptura de NO_x menores y que la incorporación de wolframio favorece la formación de NO_2 . Finalmente la relación Pt/Ba y el grado de recubrimiento condiciona los aspectos químicos de las etapas.

4.3. Reactividad a flujo en régimen cíclico *lean-rich* para el material estructurado en forma de monolito

En este apartado se presentan los resultados de reactividad a flujo con cambios de composición alternados de forma cíclica, *lean-rich*, sobre el material estructurado en forma de monolito. Se modifican de forma instantánea las condiciones pobres en combustible (oxidantes, *lean step*) a ricas (reductoras, *rich step*) empleando propileno como reductor. Se han seleccionado aquellas formulaciones catalíticas más representativas y con las que se han obtenido resultados significativos en pruebas anteriores. Las formulaciones de los materiales conformados han sido 4BaM, que corresponde al sistema monometálico que contiene bario con una carga de 4 átomos por nanómetro cuadrado de soporte y la formulación bimetalica con 0'4 at/nm² de platino y 4 at/nm² de bario (0'4Pt4BaM). De forma adicional se han preparado los catalizadores en los que la plata forma parte de la formulación catalítica : 0'4Pt-Ag4BaM y 0'8Ag4BaM. Todos los catalizadores se prepararon con el mismo protocolo que cuando el material está en forma de polvo, siguiendo las mismas condiciones de activación.

La mezcla de alimentación en condiciones pobres (oxidantes) contiene: 760 ppm de NO, 9'6 % de O₂, 5 % de CO₂ y 5 % de H₂O (NO/O₂/CO₂/H₂O=0'076/9'6/5/5) con un caudal volumétrico de 3'28 l/min y estableciendo una duración de etapa de 60 s. La alimentación durante la etapa de reducción contiene: 1 % de C₃H₆, 0'5 % de O₂, 5 % de CO₂ y 5 % de H₂O (C₃H₆/O₂/CO₂/H₂O=1/0'5/5/5), con un caudal total de 3'10 l/min y una duración de la etapa de regeneración de 10 s. Se establece un valor de velocidad espacial de 5000 h⁻¹ y una ventana de temperatura entre 200 y 400 °C. Los datos cuantitativos de conversión se calculan de acuerdo a la ecuación 2.9 del Capítulo de Materiales y Metodología.

En la Figura 4.71 se muestran las señales registradas de NO, NO₂ y NO_x a la salida

del reactor correspondiente al sistema 4BaM. Se han realizado numerosos ciclos a 200 °C y después se aumentó la temperatura hasta 250 °C y en la figura se indica por líneas punteadas el cambio entre las etapas de operación *rich-lean*. Una vez estabilizada la temperatura, medida mediante un termopar alojado en la zona distal del ingreso de la alimentación, la señal correspondiente a NO_x no sufre modificaciones durante la etapa oxidante. Durante la etapa de reducción se observa una disminución drástica de la señal que puede llegar hasta 200-250 ppm consecuencia de la supresión del aporte de NO en esta etapa del ciclo. La señal asociada a NO registra un aumento de la concentración de NO_x hasta el nivel de entrada durante las etapas oxidantes, lo que indica la baja capacidad de almacenamiento de NO_x y posterior eliminación en la reducción; por tanto, la prueba presenta un perfil típico de un catalizador no activo. Cabe indicar que se detecta cierta formación de NO_2 , sin superar el valor de 30 ppm, que tampoco se retiene durante la extensión del experimento. Estos resultados registrados a 200 y 250 °C se repiten para todo el intervalo de temperaturas ensayado que se extiende hasta 400 °C y se muestran en las Figuras 4.72, 4.73 y 4.74. Sólo cabe destacar una cierta retención de NO_x a alta temperatura que se observa por el aumento progresivo, no instantáneo, de la concentración de NO_x cuando se cambia a condiciones oxidantes, hasta alcanzar la concentración de ingreso durante la etapa *lean*.

Los valores cuantitativos de conversión de NO_x , calculados para cada una de las temperaturas ensayadas muestran que este catalizador no es activo ya que tan sólo se alcanza un 3% de conversión a 400 °C.

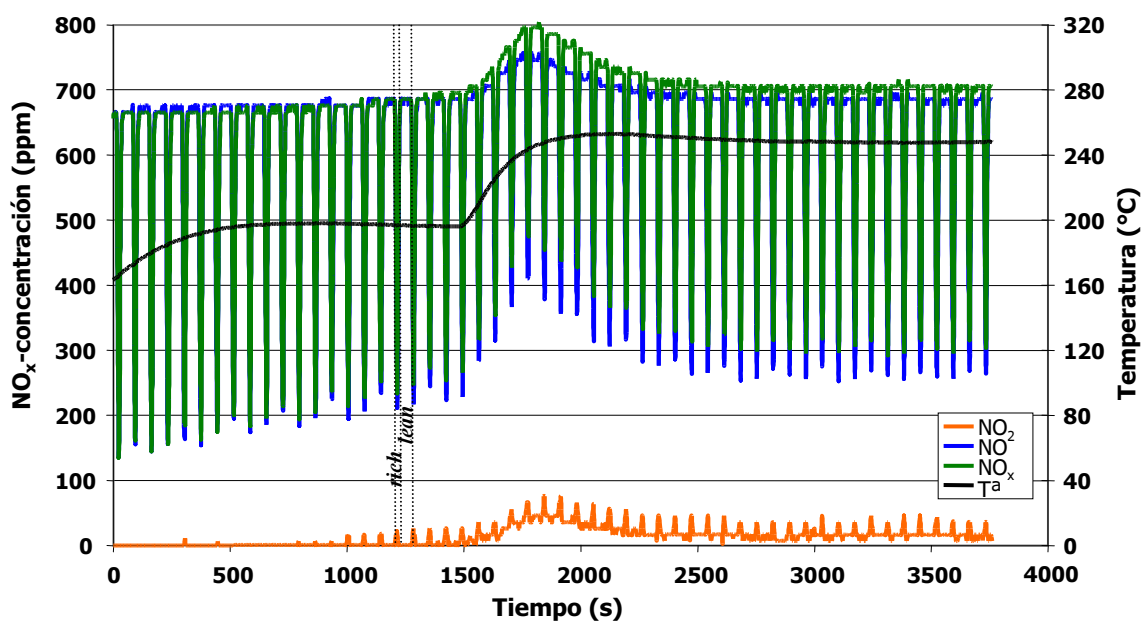


Figura 4.71: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 4BaM entre 200 y 250 °C

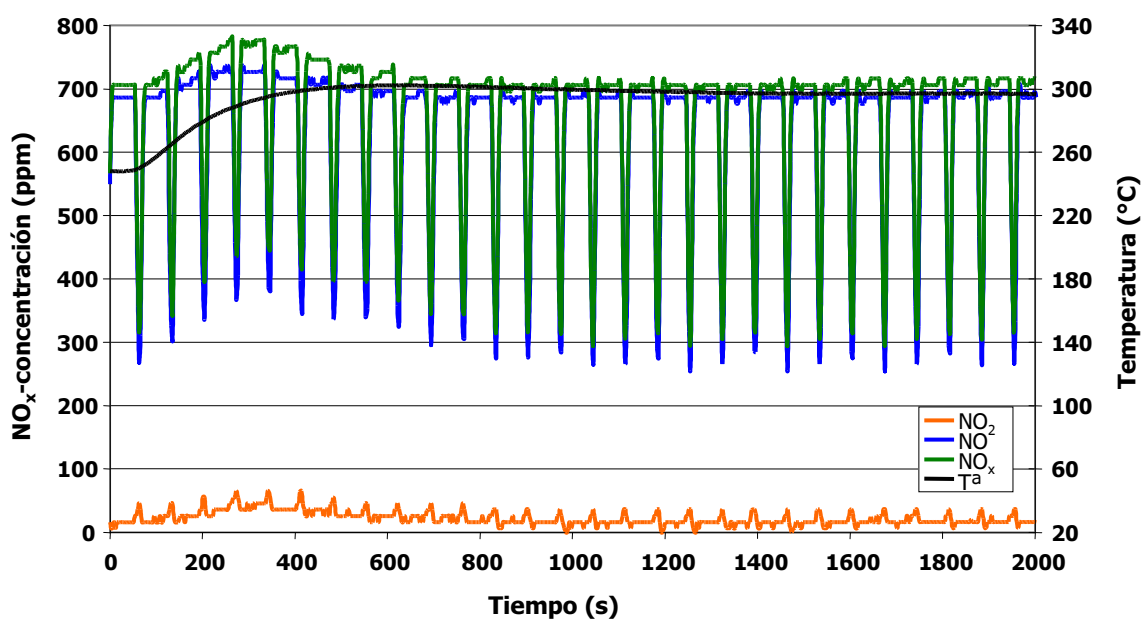


Figura 4.72: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 4BaM a 300 °C

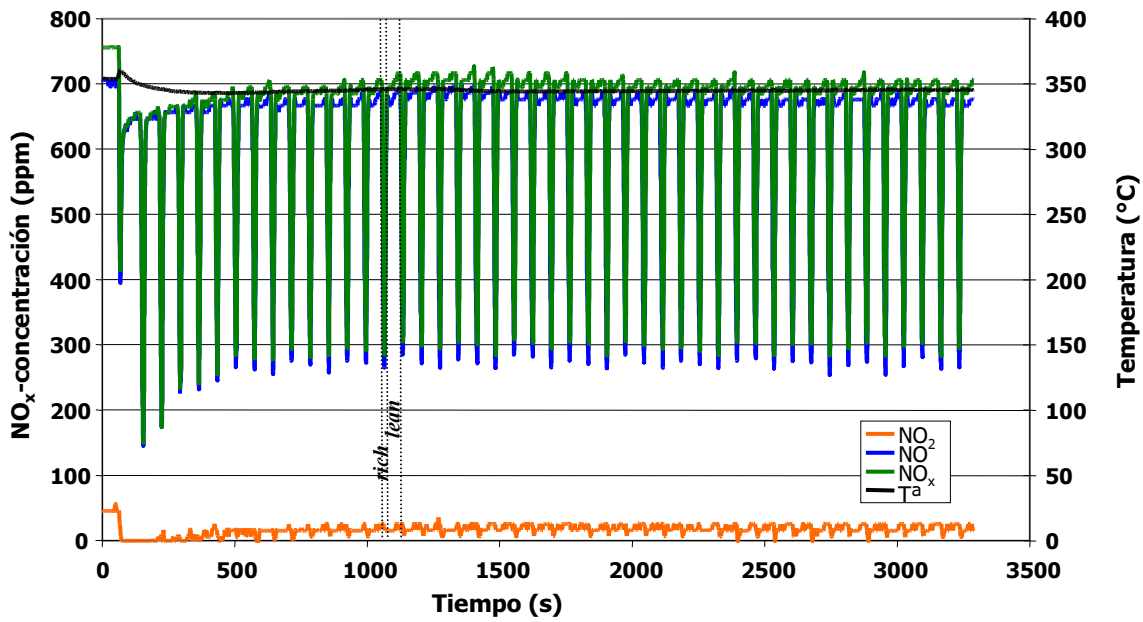


Figura 4.73: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 4BaM a 350 °C

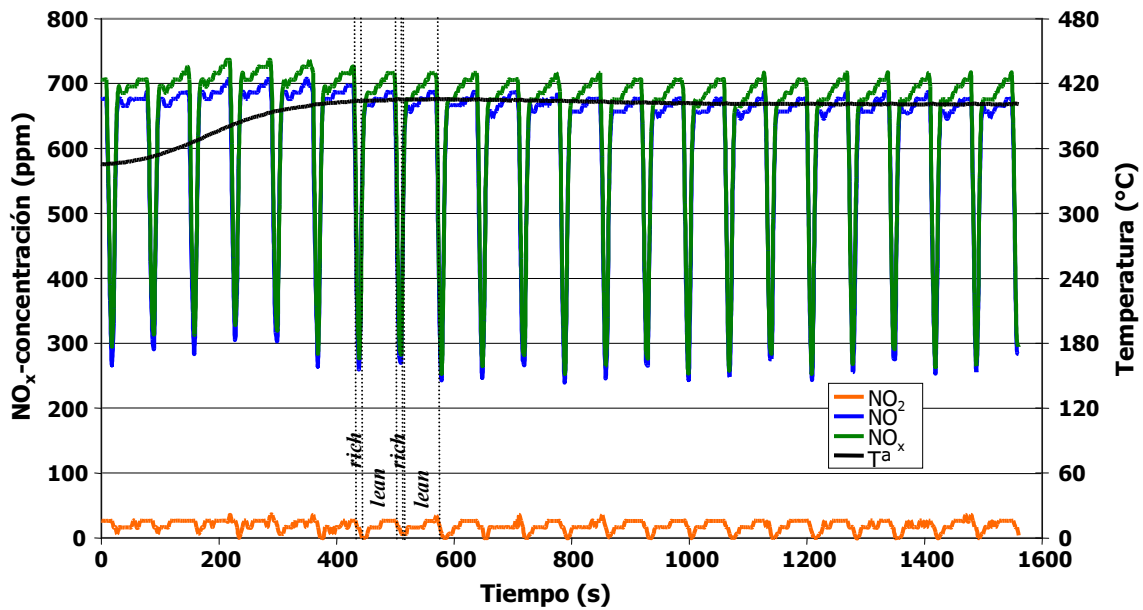


Figura 4.74: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 4BaM a 400 °C

Los resultados obtenidos para el catalizador que contiene plata y bario en la formulación, 0'8Ag4BaM, registrados a una temperatura de operación de 200 °C se presentan en la Figura 4.75.

La presencia de plata no modifica, aparentemente, la capacidad de retención de NO_x con respecto al catalizador que sólo contiene bario en su formulación. Se puede observar cómo la concentración de NO_x disminuye hasta valores próximos a 200 ppm durante las etapas de reducción (*rich*) y aumenta durante las etapas oxidantes (*lean*) hasta casi alcanzar la concentración inicial de ingreso. La variación de la temperatura para el caso del sistema 4BaM no producía modificaciones en el comportamiento global; sin embargo, para el material que contiene plata la temperatura de operación da lugar a algunas observaciones anteriormente no registradas. Mientras que a 250 y 300 °C el perfil es próximo al registrado para la menor temperatura estudiada (Figuras 4.76 y 4.77), cuando la temperatura llega a 350 y 400 °C (Figuras 4.78 y 4.79, respectivamente) el sistema 0'8Ag5BaM es capaz de retener parte de los NO_x durante la etapa oxidante, aunque también se observa cómo durante la etapa de reducción la concentración de salida de los NO_x sólo disminuye hasta un valor próximo a 350 ppm. Esto indica que parte de lo que se retiene durante la etapa oxidante se desorbe de nuevo en forma de NO_x durante la etapa reductora. Por último destacar la mayor formación de NO_2 que puede alcanzar valores cercanos a 80 ppm a alta temperatura, cuando se compara con el material que no contiene plata; por la promoción de la capacidad oxidativa de este elemento, como ya se vio en las pruebas de IR. Los valores cuantitativos calculados permiten establecer que para el sistema 0'8Ag4BaM no se registra conversión hasta que la temperatura no supera 350 °C, alcanzando el 5% de conversión cuando se trabaja en el extremo más alto del intervalo.

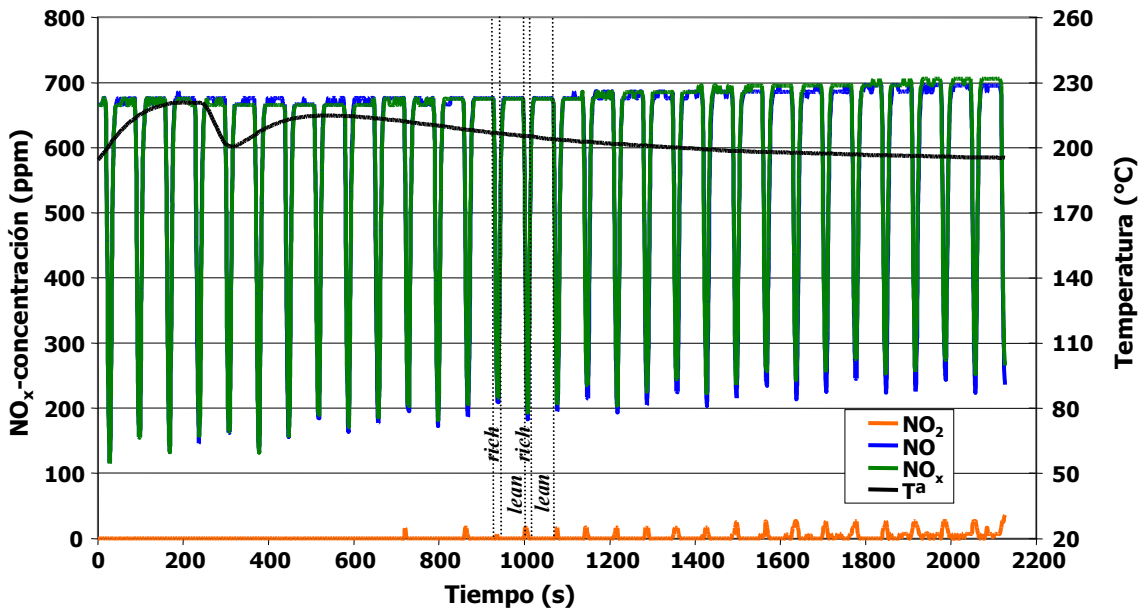


Figura 4.75: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0,8Ag4BaM a 200 °C

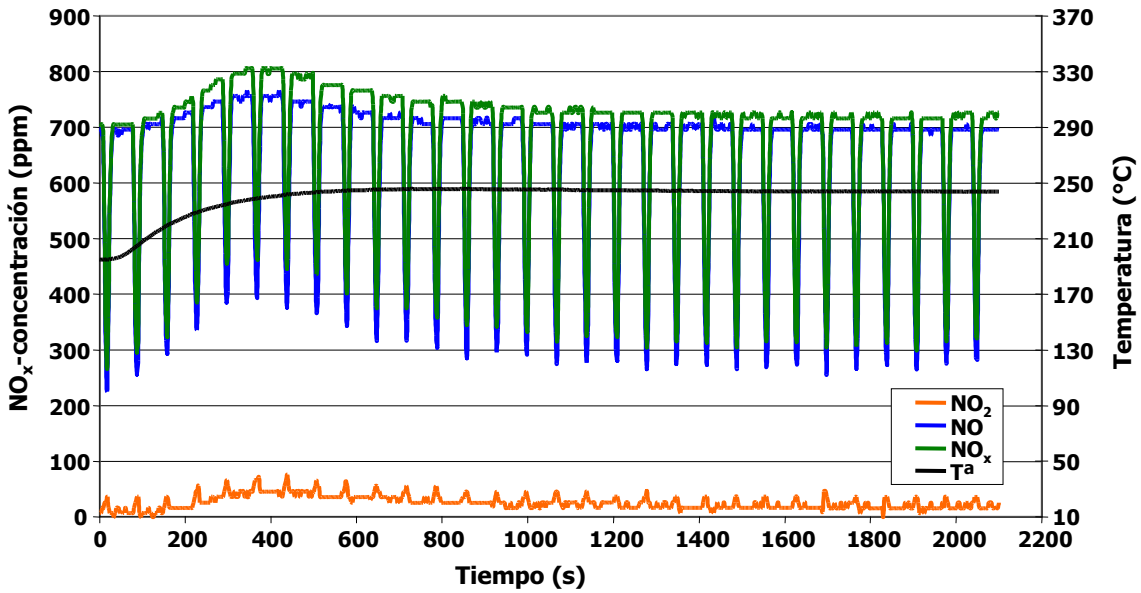


Figura 4.76: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0,8Ag4BaM a 250 °C

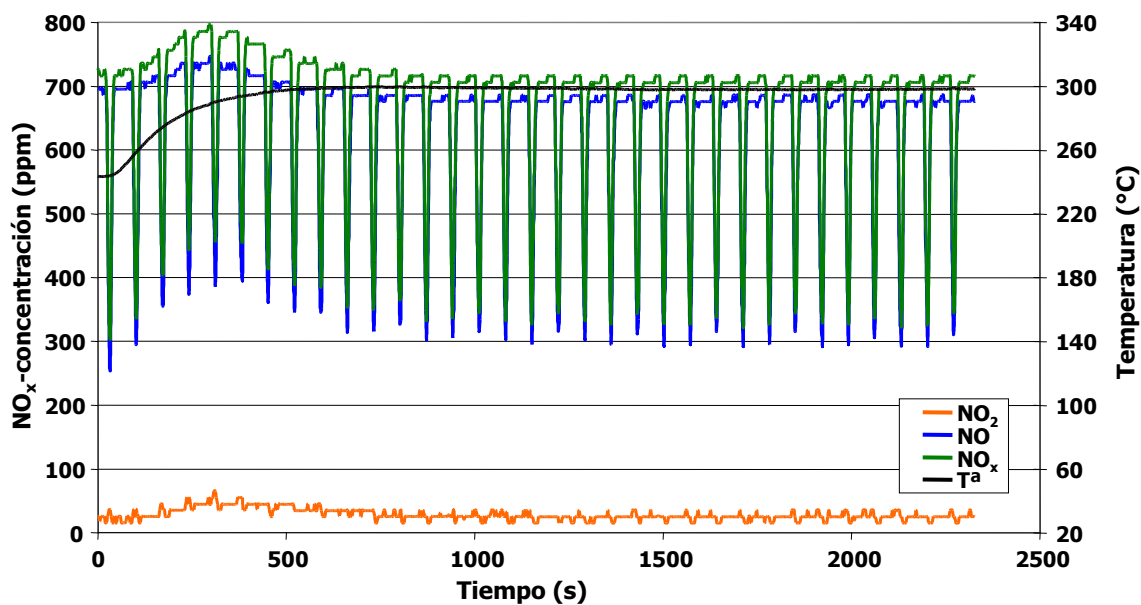


Figura 4.77: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'8Ag4BaM a 300 °C

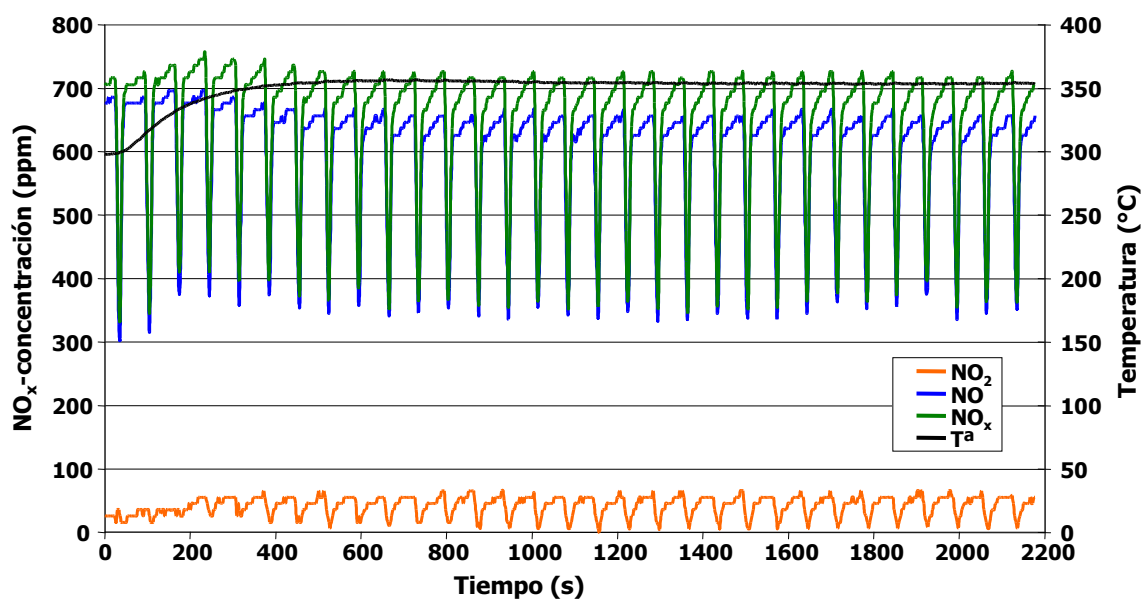


Figura 4.78: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'8Ag4BaM a 350 °C

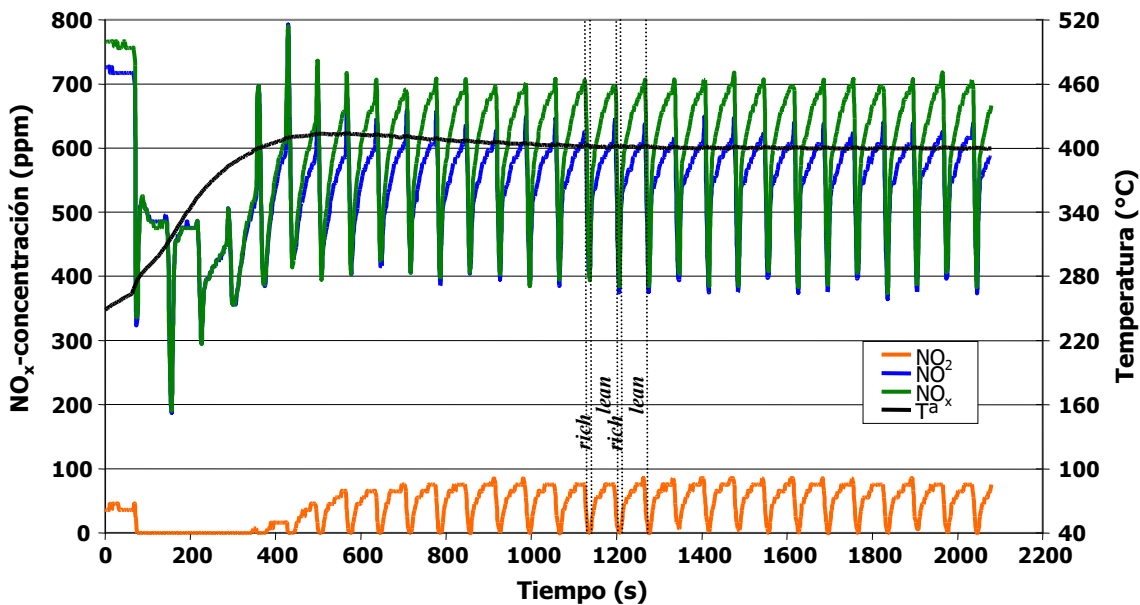


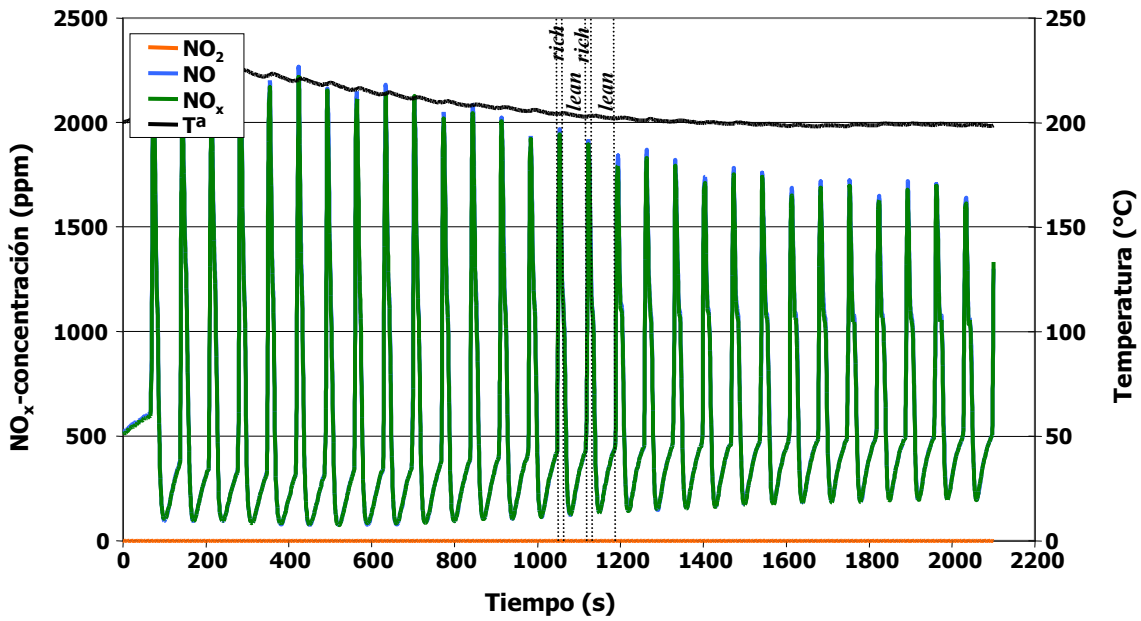
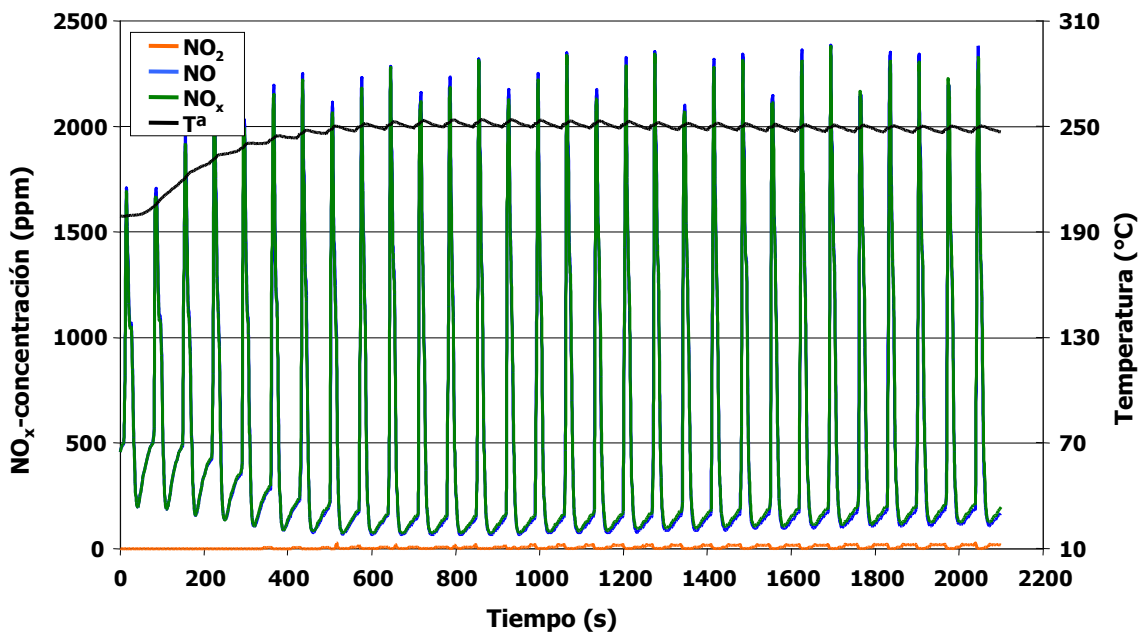
Figura 4.79: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0,8Ag4BaM a 400 °C

Los resultados correspondientes al catalizador en cuya formulación el platino ha sido parcialmente sustituido por plata, 0,4Pt-Ag4BaM, muestran un comportamiento completamente distinto a los catalizadores que no contienen platino. Una vez se estabiliza la temperatura a 200 °C (Figura 4.80) y después de 18 ciclos, se registra que en las etapas oxidantes se produce una relativamente buena retención de los óxidos de nitrógeno ya que los valores de salida se encuentran entre 150 y 450 ppm. Sin embargo, en las de reducción (ricas en combustible) el catalizador no resulta selectivo hacia la producción de N_2 , sino que se produce una importante desorción de óxido nítrico (*slip* de NO) alcanzándose concentraciones de hasta 1700 ppm. Este comportamiento se traduce en un valor de conversión del 9%.

En el intervalo de temperaturas entre 250 y 350 °C (Figuras 4.81, 4.82 y 4.83, respectivamente) se registra una mejora, en primer lugar de la capacidad de almacenamiento y conforme aumenta la temperatura en la de reducción. Cuando la temperatura es de 250 °C el nivel de retención mejora variando la concentración de NO_x a la salida

entre 100 y 200 ppm. En las etapas de reducción se mantiene la desorción de parte las especies retenidas en la etapa de almacenamiento sin llegar a N_2 , alcanzándose valores próximos a 2250 ppm. Considerando estos efectos, de forma general el valor de conversión de NO_x aumenta alcanzando el 25 %. A 300 °C la capacidad de almacenamiento es casi completa ya que la concentración de salida es prácticamente cero durante toda la etapa oxidante. A esta temperatura también se registra una mejora de la etapa de reducción, ya que, a pesar de aumentar significativamente el almacenamiento de NO_x , los valores de desorción (*slip*) de NO se mantienen por debajo de 3000 ppm. Esto da lugar a valores de conversión del 39 % a 300 °C. La tendencia con la temperatura se mantiene y cuando se alcanzan los 350 °C (Figura 4.83) permanece constante la retención de NO_x y se reducen los episodios de desorción por debajo de 2800 ppm, lo que se traduce en valores de conversión del 51 %.

Por último, cuando la temperatura de operación es de 400 °C (Figura 4.84) se puede detectar que la capacidad de almacenamiento de NO_x es completa y durante las etapas de reducción la desorción de las especies anteriormente retenidas queda parcialmente limitada hasta 300 ppm, puntualmente hasta 400 ppm; por lo que hay una mayor mineralización a nitrógeno con la consecuente regeneración superficial. A esta temperatura el porcentaje de conversión alcanza el 95 %. En el rango alto de temperaturas entre 300 y 400 °C, para este catalizador, se observa el fenómeno de comportamiento en “dientes de sierra” en los valores registrados de temperatura medida en el canal del monolito. Se detectan desviaciones de la temperatura, alcanzándose valores máximos al final de las etapas de reducción y llegando al mínimo cuando finaliza la retención. Tales desviaciones son proporcionales a la actividad del catalizador y, por tanto, a la cantidad de especies regeneradas; pueden representar un incremento de unos 5 °C a una temperatura de 250 °C y llegar hasta 50 °C de oscilación a 400 °C.

Figura 4.80: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0.4Pt-Ag4BaM a $200\text{ }^\circ\text{C}$ Figura 4.81: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0.4Pt-Ag4BaM a $250\text{ }^\circ\text{C}$

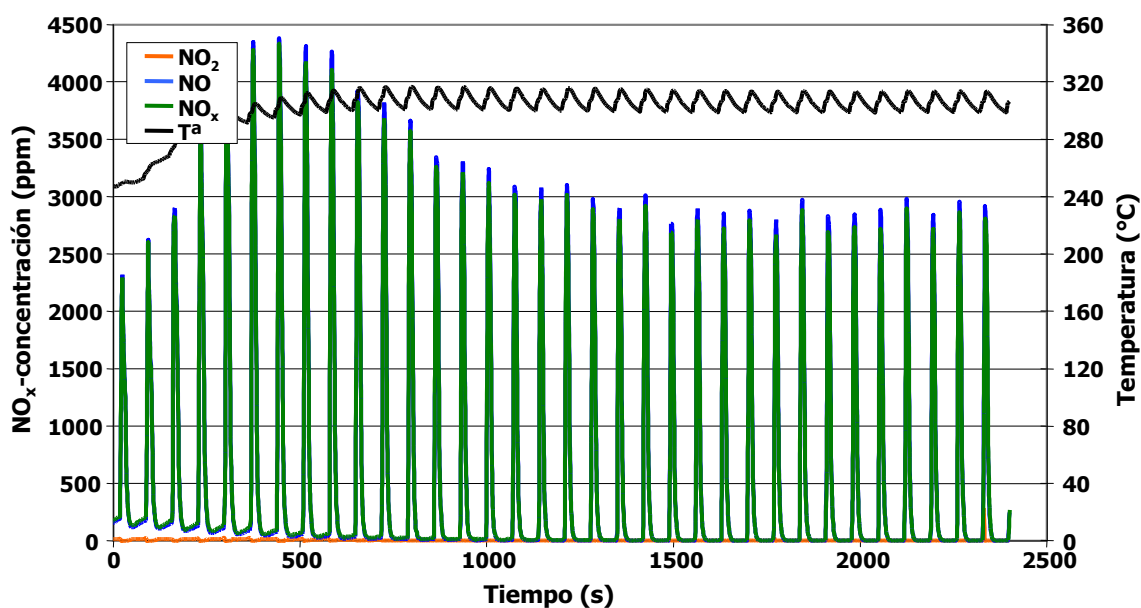


Figura 4.82: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0.4Pt-Ag4BaM a 300 °C

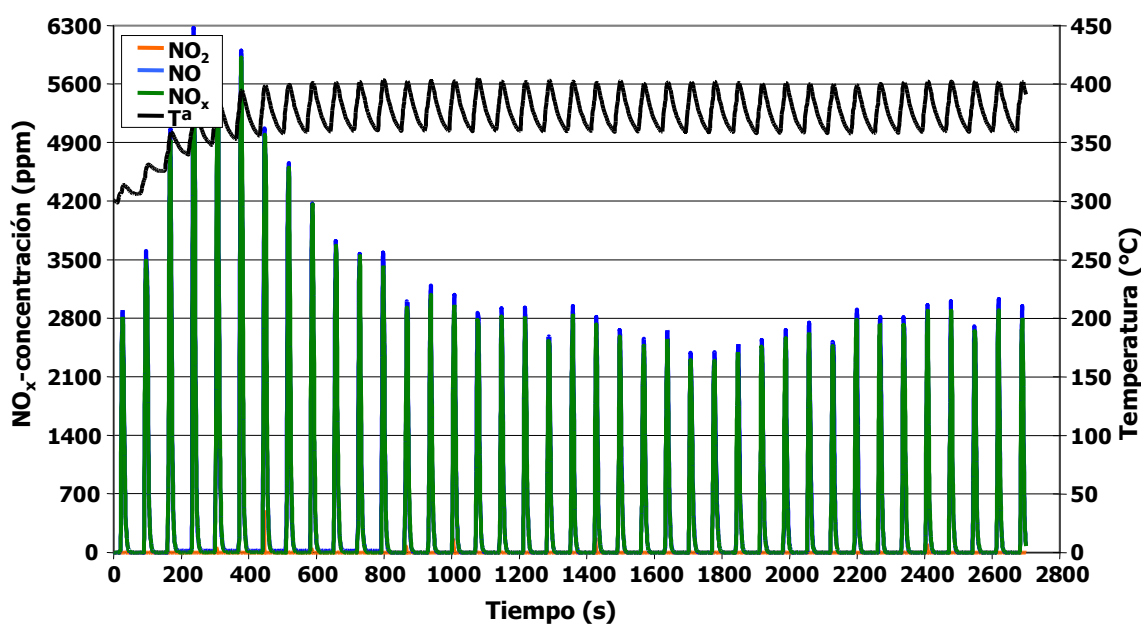


Figura 4.83: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0.4Pt-Ag4BaM a 350 °C

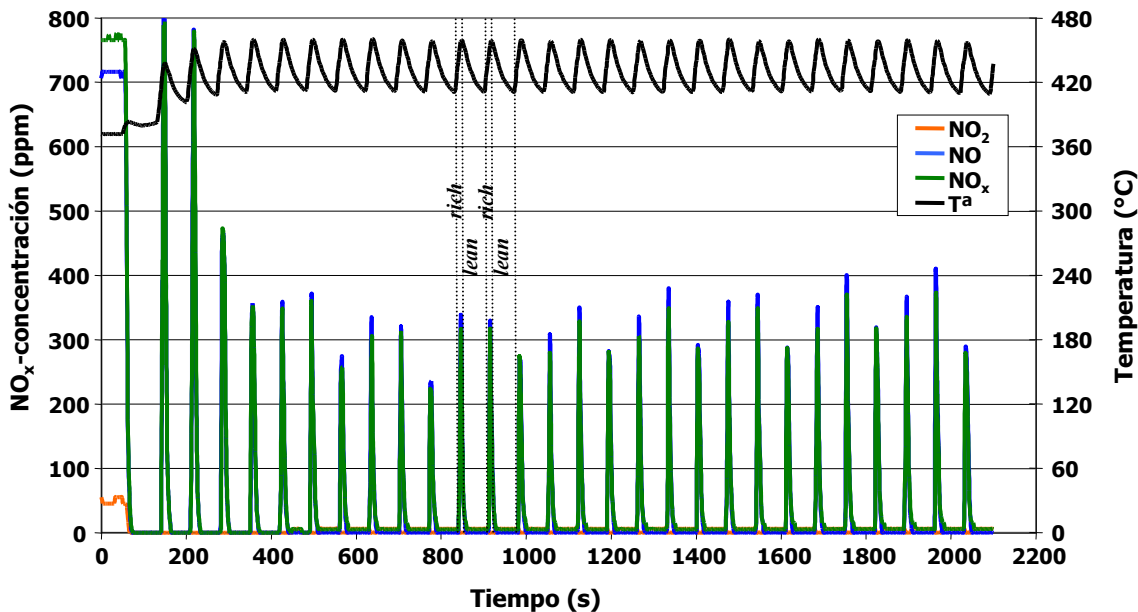


Figura 4.84: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'4Pt-Ag4BaM a 400 °C

Los resultados obtenidos para el sistema estructurado en forma de monolito con la formulación 0'4Pt4BaM se muestran en la Figura 4.85 a una temperatura de 200 °C. La forma de los perfiles de concentración sorprende ya que no se detectan modificaciones de las señales a la salida, lo que indica que los óxidos de nitrógeno alimentados son almacenados en el catalizador y durante la etapa de regeneración son reducidos sin observarse ningún *slip* de NO_x . Este comportamiento se extiende a todo el rango de temperaturas estudiado (Figuras 4.86 y 4.87) y se traduce en niveles máximos de conversión. También destaca la evolución de la temperatura en los canales del monolito con desviaciones próximas a 60 °C.

Se incluye la Tabla 4.1, donde se presentan los resultados cuantitativos de los valores de conversión de NO_x para la “ventana de temperatura de operación” típica de NSR y para el conjunto de materiales estructurados que se incluyen en la Memoria. Se puede observar la baja o nula actividad de los sistemas que contiene bario o bario-plata (4BaM y 0'8Ag4BaM). Con el sistema mixto Pt-Ag la conversión depende de la

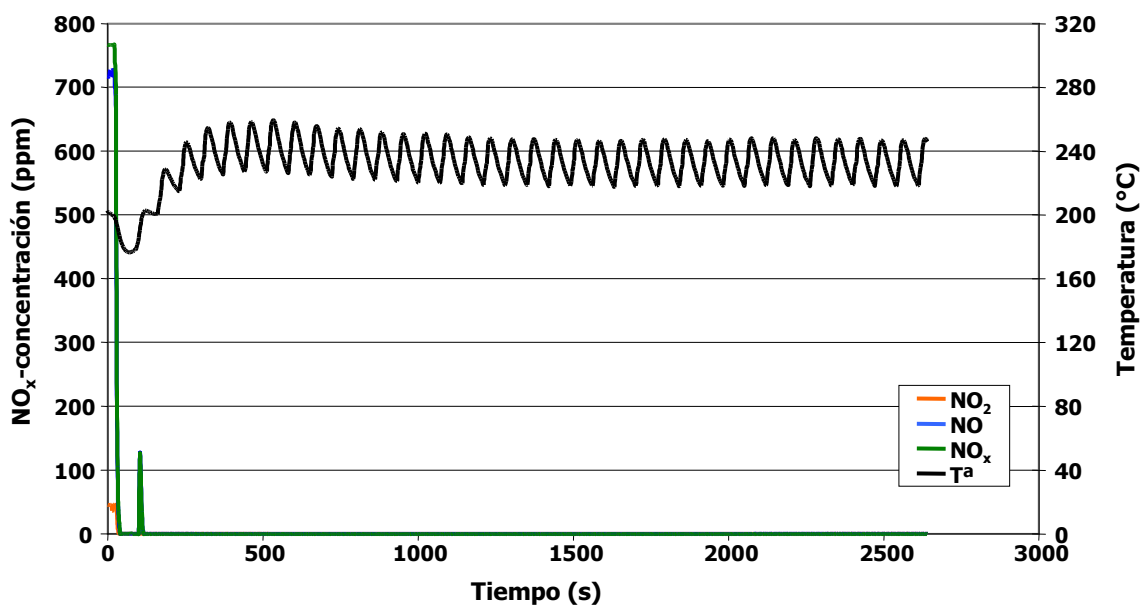


Figura 4.85: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'4Pt4BaM a 200 °C

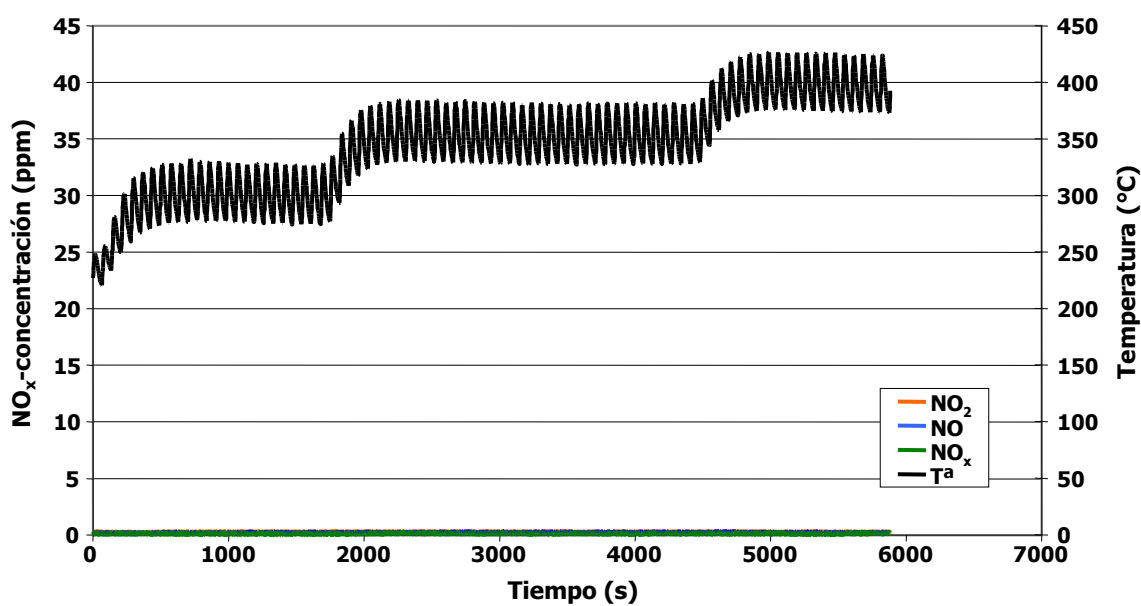


Figura 4.86: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'4Pt4BaM entre 250 y 350 °C

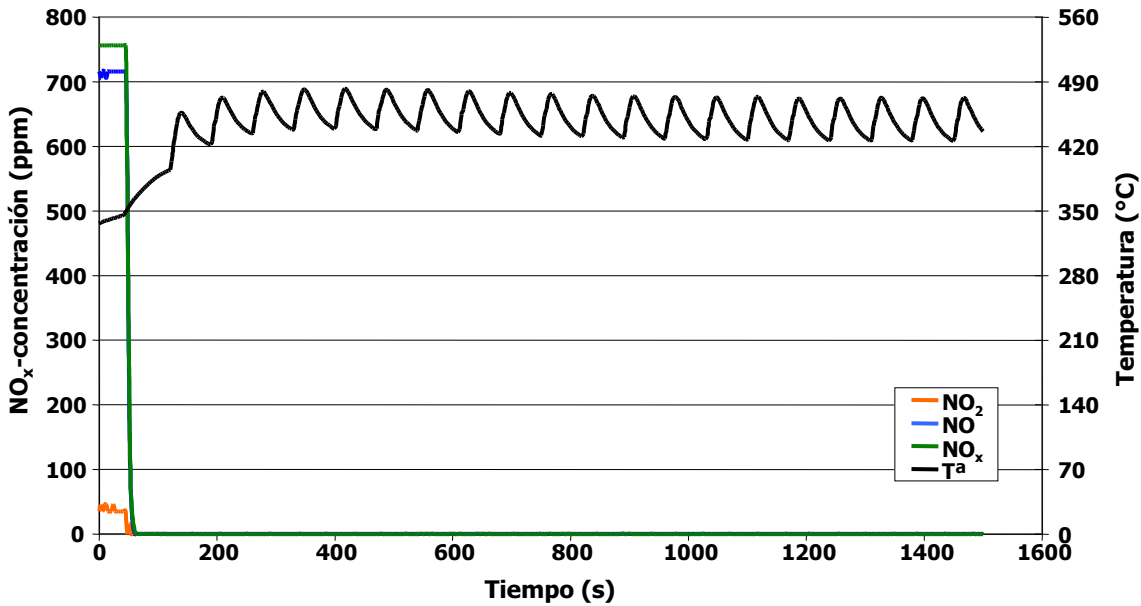


Figura 4.87: Ciclos de almacenamiento-reducción sobre 0'4Pt4BaM a 400 °C

temperatura; se alcanzan valores del 9 % cuando la temperatura es baja (200 °C) y del 95 % en el extremo superior del rango (400 °C). Destaca el catalizador que contiene Pt-Ba que en todas las temperaturas alcanza unos valores de conversión del 100 %. Se incluye en esta tabla unos valores de conversión correspondiente a un sistema comercial de referencia en el que por debajo de 300 °C los niveles de conversión no son aceptables.

Catalizadores	200 ° C	250 ° C	300 ° C	350 ° C	400 ° C
	Conversión NO _x (%)				
4BaM	0	0	1	2	3
0'8Ag4BaM	0	0	0	0	5
0'4Pt-Ag4BaM	9	25	39	51	95
0'4Pt4BaM	100	100	100	100	100
PtBaM-Comercial	40	89	100	98	93

Tabla 4.1: Conversión de NO_x de los catalizadores estructurados en monolitos durante las pruebas de operación cíclica

Capítulo 5

Discusión de Resultados

Como se ha descrito en el Capítulo de Introducción de esta Memoria, existen distintas tecnologías que permiten el tratamiento de los óxidos de nitrógeno (NO_x), aunque en todas existe una dificultad inherente que es el proceso de reducción de los NO_x de forma selectiva a N_2 en condiciones oxidantes sin penalizar la eficiencia del motor. Efectivamente, se han establecido dos estrategias: la primera que se corresponde con el proceso de Reducción Catalítica Selectiva (SCR), donde se cataliza selectivamente la reacción entre una cantidad limitada de un agente reductor con los óxidos de nitrógeno, empleando urea, amoníaco o hidrocarburos ligeros; la segunda, Almacenamiento-Reducción de NO_x (NSR), que es un proceso cíclico alterante de almacenamiento selectivo en condiciones oxidantes (pobres en combustible) y de reducción de los NO_x retenidos en una etapa de inferior duración en condiciones reductoras (rica en combustible).

Es evidente que esta última tecnología presenta una serie de puntos fuertes y debilidades: la aplicación de catalizadores NSR para la eliminación de NO_x en fuentes móviles inicialmente no requiere de significativas modificaciones funcionales de adaptación a los vehículos, aunque sí tiene asociadas una serie de inconvenientes como son el relativamente alto consumo episódico durante los periodos de regeneración y el control que exige un funcionamiento transitorio de operación. Su implantación en

el post-tratamiento de NO_x en centrales de potencia y de turbinas a gas requiere de sistemas de control algo más sofisticados por tratarse de una tecnología menos desarrollada (Czarnecki *et al.*, 2000). Se requiere un avanzado conocimiento y desarrollo del catalizador, dado que se trata de un material multicomponente y multifuncional.

Las etapas del ciclo catalítico pueden ser sintetizadas en tres y éstas deben ser necesariamente consecutivas: *i*) la de oxidación superficial de las especies NO_x , *ii*) la de retención física inicial durante la etapa pobre en combustible y estabilización de las posibles especies químicas y *iii*) la de regeneración de los sitios de adsorción, por reducción de las especies superficiales con formación de nitrógeno molecular. Tal operación cíclica por parte del catalizador requiere de una combinación de propiedades básicas para lograr un almacenamiento efectivo y de propiedades *redox* para facilitar las dos etapas.

En la formulación típica de un catalizador aplicable al proceso de NSR se requieren componentes que permitan esta doble funcionalidad: la de almacenamiento de NO_x , por lo que se precisa de cierta afinidad y carácter fuertemente básico, por lo que la contribución más significativa en la capacidad de adsorción de los NO_x la proporciona la presencia de un componente alcalino o alcalino-térreo; además, se ha de facilitar la movilidad de oxígeno, por lo que se requiere la presencia de al menos un metal noble, ya que facilita la oxidación a relativamente baja temperatura, soportado en un óxido refractario con alto desarrollo superficial. Así, la formulación para los catalizadores NSR incluyen platino (Pt) y bario (Ba) soportados en alúmina. Se suele emplear Ba por su conocida capacidad como adsorbente debido a su fuerte carácter básico y es el componente de almacenamiento más estudiado en literatura. Para promocionar las reacciones de oxidación-reducción se impone la presencia de un metal noble y se elige el platino por su conocida actividad como catalizador de oxidación, su presencia en la formulación de los catalizadores de tres vías y su relativamente fácil manejo y dispersión. Por último, estos elementos se soportan sobre alúmina, concretamente del tipo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se descarta la sílice por su baja capacidad de dispersión de los metales,

inferior a 1 at/nm^2 frente a los 4.5 átomos por nanómetro cuadrado para la alúmina (Busca *et al.*, 1986; Jonson *et al.*, 1986; Eckert y Wachs, 1989; Deo y Wachs, 1994; Wachs, 1996). El óxido de titanio también se descarta por su reactividad química y por su relativamente baja estabilidad térmica.

Para poder abordar un estudio general del proceso NSR se requiere afrontar algunos retos, como el de analizar una operación cíclica y cómo se puede establecer un estudio lo más exhaustivo posible de las características del catalizador, para poder individualizar el papel de cada uno de los componentes. El hecho de que las condiciones de operación cambien de forma cíclica y el proceso de transformación presente naturaleza transitoria puede provocar que los resultados experimentales tengan cierta dependencia, por ejemplo, de la resolución temporal de los sistemas de análisis, de la simplificación en la simulación de los gases para conocer el comportamiento químico intrínseco del proceso y de la evolución no isoterma del proceso. Teniendo en cuenta estas consideraciones, la aproximación metodológica se ha establecido atendiendo a dos análisis paralelos: el estudio del material catalítico y su caracterización mediante técnicas convencionales y el establecimiento de un estudio de reactividad.

Con respecto al catalizador se han sintetizado un conjunto de 28 catalizadores encuadrados en cuatro series para facilitar el análisis de sistemas catalíticos modelo, el comportamiento de los catalizadores cuando se sustituye algunos de los componentes de la formulación o se modifica el contenido empleado, la sustitución del soporte y una serie correspondiente a algunas formulaciones de catalizadores conformados en forma de monolitos. En cuanto a la sección sobre reactividad de los distintos materiales se han establecido, en un intento de desacoplar las etapas del proceso, un conjunto de pruebas en las que se aborda el comportamiento a nivel molecular mediante análisis IR "in situ" de los catalizadores: en la etapa de almacenamiento, considerando la respuesta frente a mezclas de NO y NO+O₂ y en la etapa de reducción, con el empleo de distintos agentes reductores. La reactividad de los materiales en forma de polvo para el estudio en régimen químico de las dos etapas mediante el método de análisis de

la respuesta en régimen transitorio (TRM) y, finalmente, el estudio de reactividad en condiciones cíclicas-reales de algunos sistemas estructurados en forma de monolitos.

Con respecto a la formulación catalítica se ha establecido una composición inicial conteniendo Pt y Ba y se ha sintetizado una serie donde los catalizadores han sido agrupados como sistemas modelo, para poder definir unos rangos de contenidos. Es habitual encontrar en la literatura que el contenido de elementos activos se exprese en porcentaje en peso del metal con respecto al del catalizador (% en peso). Así, el rango para el contenido en metal noble oscila entre el 1 y el 3% en peso y para el alcalino-térreo varía entre el 5 y el 30% en peso. Como punto de partida se estableció una situación conservadora y se consideró una carga intermedia para el platino del 2% en peso y lo que se puede considerar un contenido alto de bario del 20%. Sin embargo, esta forma de expresar los contenidos puede conducir a equívocos y con objeto de homogeneizarlos se ha sustituido el dato de porcentaje en peso por el de densidad atómica superficial, expresada en átomos de metal por nanómetro cuadrado de soporte (at/nm^2), lo que permite comparar catalizadores soportados con valores de densidad metálica.

Sobre una γ -alúmina de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ de área BET y de $0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ de volumen de poro se sintetizó un catalizador modelo que contiene 0.4 átomos de platino por nanómetro cuadrado de soporte, que equivale a un 2% en peso de platino, y un contenido de 5 átomos de bario por nanómetro cuadrado de soporte, que equivaldría a un 20% en peso en bario, y se identifica como $0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$. El resto de los catalizadores que constituyen la serie son el soporte (A_{150}), el modelo sin platino (5BaA_{150}) y el modelo sin bario (0.4PtA_{150}). Se varían las cargas metálicas empleadas, por lo que se sintetizan catalizadores con una menor carga de platino ($0.2 \text{ at-Pt}/\text{nm}^2$) sin bario o conteniendo $5 \text{ at-Ba}/\text{nm}^2$, identificados como 0.2PtA_{150} y $0.2\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$, respectivamente. También se han considerado aquellos materiales que, manteniendo el contenido de platino constante en $0.4 \text{ at}/\text{nm}^2$ de soporte, se ha modificado la carga de bario; preparándose catalizadores conteniendo 4 y $3 \text{ at-Ba}/\text{nm}^2$, equivalentes a un 14

y 10 por ciento en peso de bario, respectivamente ($0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ y $0'4\text{Pt}3\text{BaA}_{150}$) y los correspondientes sin platino de referencia, identificados como 4BaA_{150} y 3BaA_{150} .

Se han sintetizado un conjunto de materiales donde los elementos activos han sido parcial o totalmente sustituidos con el objetivo de mejorar la formulación del catalizador. Así se ha considerado la sustitución del platino por plata, elemento seleccionado por su creciente empleo en catalizadores SCR y los buenos resultados que se obtiene en la eliminación de NO_x en condiciones oxidantes, sintetizando cuatro sistemas catalíticos, identificados como: $0'4\text{Pt-Ag}5\text{BaA}_{150}$, $0'4\text{Pt-AgA}_{150}$, $0'8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$ y $0'8\text{AgA}_{150}$. El componente alcalino-térreo también se sustituye por otros, en un intento de conocer cómo afecta el carácter del elemento de acumulación al proceso. Se han seleccionado el potasio y el magnesio por estar empleados en formulaciones para la eliminación de NO_x en fuentes estacionarias o bien por su empleo ocasional en catalizadores NSR de automóviles (Livi *et al.*, 2005). Se mantiene la misma densidad metálica superficial que $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$, dando lugar a cuatro catalizadores identificados como: $0'4\text{Pt}4\text{KA}_{150}$, 4KA_{150} , $0'4\text{Pt}4\text{MgA}_{150}$ y 4MgA_{150} . En un caso se ha introducido un tercer elemento (wolframio) en la formulación catalítica como aditivo y se ha identificado como $0'04\text{W}0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$.

Dado que las propiedades y características morfológicas del soporte empleado (A_{150}) pueden tener algún tipo de incidencia sobre la actividad, se ha considerado la sustitución de la alúmina por otra de mayor área BET ($250 \text{ m}^2/\text{g}$) y volumen de poro ($1'04 \text{ cm}^3/\text{g}$), manteniendo la misma formulación que los catalizadores modelo y dando lugar a un grupo identificado como A_{250} , $0'4\text{PtA}_{250}$, 5BaA_{250} y $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{250}$.

La última serie de catalizadores la componen aquellos materiales cuya formulación incluye elementos como platino y plata, además de bario, estructurados en forma de monolito. El soporte empleado es una cordierita con un recubrimiento de alúmina (M) y el conjunto de catalizadores se han identificado como: M, 4BaM , $0'4\text{Pt-Ag}5\text{BaM}$, $0'8\text{Ag}5\text{BaM}$ y $0'4\text{Pt}4\text{BaM}$.

El procedimiento empleado para la preparación de los sistemas catalíticos sopor-

tados ha sido el de impregnación a humedad incipiente (*incipient wetness impregnation*), empleando el volumen de poro del material como referencia para la disolución acuosa de las sales precursoras de cada metal. Como más apropiadas se consideran el complejo soluble de platino (II), que mejora sensiblemente la preparativa con respecto a la que se consigue con la rápida hidrólisis superficial del ácido cloroplatínico (IV), y los acetatos como precursores alcalinos. Se han registrado distintas secuencias de incorporación de los elementos activos al soporte. Olsson y Fridell (2002) ocasionalmente incorporan en primer lugar el elemento de mayor porcentaje en peso (bario) y posteriormente el metal noble (Pt), finalizando con una calcinación final en aire a 600 °C durante dos 2 horas. Otros establecen un orden distinto en la incorporación, incluso emplean muy distintas temperaturas de activación. Concretamente, se ha comprobado que la secuencia de impregnación con la que se consigue una mayor homogeneidad y reproducibilidad es cuando se incorpora al soporte el platino en primer lugar con una etapa intermedia de calcinación en aire a 300 °C durante 3 horas y, posteriormente, el bario con una calcinación final en aire a 500 °C durante dos horas. Se asegura la descomposición completa de los precursores empleados, según análisis térmico-diferencial (ATD) para el que no se observan fenómenos térmicos adicionales por encima de esta temperatura. De hecho se observa que en el caso de haber impregnado el bario en primer lugar, el tamaño de partícula del Pt calculado por TEM, aumenta desde 20-30 nm a 80-100 nm (Milanesi, 2006); además disminuye la dispersión del platino con respecto al valor máximo alcanzado en el catalizador 0'4PtA₁₅₀ (en torno a 95 %), calculado por quimisorción de hidrógeno. Así, después de una serie de experimentos previos que no han sido incluidos en la Memoria, se ha establecido un protocolo para la síntesis de los materiales en forma de polvo que se ajusta, igualmente, para los sistemas conformados.

Según se desprende de los resultados experimentales registrados mediante adsorción-desorción de N₂, la calcinación previa de los soportes afecta a los valores de A_{BET}

dados por la casa comercial (Ver Tabla 3.1 incluida en el Capítulo de Resultados de Caracterización). La incorporación de platino y posterior calcinación en aire no modifica de forma apreciable los valores de morfología, debido a la baja proporción de metal en la formulación. Con la incorporación de bario se aprecia una sensible disminución del desarrollo superficial, resultado de una oclusión parcial de la estructura porosa del soporte, ya que se emplean cargas metálicas muy próximas o incluso superiores a la máxima capacidad de dispersión teórica de la alúmina; lo que supone valores de recubrimientos superficiales próximos al de monocapa, tal y como se extrae de la disminución neta de los valores registrados para el volumen de poro.

Desde el punto de vista estructural, según se desprende de los perfiles de difracción de Rayos X, tras la incorporación de platino no se registran cambios y se mantiene el perfil asociado a la estructura primaria del soporte, que corresponde a una γ -alúmina de baja cristalinidad. La presencia de plata en la formulación, incluso con los contenidos empleados relativamente bajos y próximos a los de platino, da lugar al registro de alguna línea de difracción localizada, la de mayor intensidad, a $32'3''$ de ángulo de Bragg y asociada con la formación de agregados cristalinos de plata en forma de óxido; lo que sugiere la modesta capacidad de dispersión por parte de la alúmina. De hecho, coincide con las fotografías TEM donde se aprecian cristales de un tamaño muy superior al de las partículas de platino, en torno a 100 nm; también con los datos de dispersión inferiores al 5 %, extraídos por quimisorción de hidrógeno. En todos los casos, la presencia de bario modifica el perfil de forma sensible y se registran un conjunto de líneas de difracción asociadas a la presencia de bario estabilizado como carbonato en forma ortorrómbica ($2\theta = 23'9$ y $24'3''$) y ocasionalmente monoclina ($2\theta = 26'8$ y $27''$), cuya proporción relativa se modifica hacia la forma cristalográfica más estable cuando aumenta la carga de bario y por envejecimiento del catalizador. La sustitución de bario por potasio o magnesio, aún manteniendo una misma densidad metálica superficial (4 at/nm^2 de soporte), no provoca modificaciones significativas y se mantiene el perfil de difracción del soporte, no registrándose la formación de espine-

la entre el magnesio y el aluminio. Lo que inicialmente pudiera resultar sorprendente, es evidente cuando se comparan los porcentajes en peso equivalentes incorporados (3'9% en peso para el K y un 2'4% en peso para el Mg) lo significa que estas especies se encuentran esencialmente dispersas y cuyo valor de recubrimiento queda muy alejado al que correspondería a una monocapa teórica. Estos resultados coinciden con lo observado en las fotografías TEM, donde los catalizadores conteniendo K ó Mg presentan un menor recubrimiento de la alúmina si se compara con el que emplea bario como componente de almacenamiento. Tampoco se evidencian variaciones significativas cuando el soporte de baja área es sustituido por otro de propiedades morfológicas diferentes o cuando se incorpora wolframio, con un contenido en la formulación del catalizador dos órdenes de magnitud inferior al de bario. En los perfiles de difracción correspondientes al material pulverizado proveniente de los monolitos destacan las líneas asociadas a la estructura interna que conforma el material base empleado y corresponden a una cordierita; no se observan señales adicionales cuando se incorporan los metales en bajo contenido y sólo destaca alguna señal asociada a la formación de carbonato de bario.

La caracterización estructural se complementa con los espectros electrónicos en Reflectancia Difusa del conjunto de materiales, registrados a temperatura ambiente. (ver Figuras 3.2, 3.15, 3.16, 3.24, 3.25, 3.41, 3.44 y 3.57). Inicialmente, cabe indicar que en literatura abierta no se han encontrado reseñas bibliográficas relacionadas con registros electrónicos para este tipo de catalizadores a excepción, evidente, de alguna asociada al soporte. Se comprueba que las alúminas empleadas como soporte, identificadas como A₁₅₀ y A₂₅₀, son prácticamente transparentes en la región espectral comprendida entre los 300 y los 1350 nm, como cabe de esperar dado su carácter aislante y caracterizada por un *gap* electrónico superior a los 7'2 eV (French, 1990); si bien destaca una banda débil en la región UV, de mayor extensión para la alúmina de inferior desarrollo superficial, que se asocia a la presencia de impurezas de estos materiales y aquellas correspondientes a los “sobretonos” relacionados con los grupos

hidroxilos superficiales registrados a 1400, 1900 y 2250 nm (Larrubia y Busca, 2001).

La presencia de platino soportado en la alúmina de bajo desarrollo superficial se advierte por la presencia de señales intensas en el espectro electrónico que se localizan en la zona de transferencia de carga, entre los 200-250 nm; una segunda señal próxima a los 400 nm, que se extiende más allá de la región del visible, lo que se asocia con la movilidad electrónica de centros reducidos (Alemany *et al.*, 1995a; Herrera, 2004) próxima a materiales con carácter metálico. Comportamiento electrónico próximo, aunque globalmente más intenso, se ha registrado para el sistema sintetizado que incorpora una misma densidad superficial de platino soportado en la alúmina de mayor desarrollo superficial (0.4PtA_{250}). Hechos que sugieren que el platino podría encontrarse formando parte de estructuras aisladas en baja coordinación, cuya población debería disminuir cuando aumenta el contenido metálico, y formando parte de agregados de dimensiones discretas de Pt^0 .

La modificación que se produce en los perfiles electrónicos por la presencia de bario sugiere que un aumento de su contenido, de 3 a 5 at-Ba/nm² de soporte, provoca necesariamente un aumento del recubrimiento bidimensional de la alúmina por la presencia de especies poliméricas en la forma de óxido y que tal recubrimiento podría ser muy próximo o incluso superar la capacidad de dispersión de la alúmina. Según se desprende de los espectros electrónicos se detecta una señal, que aumenta en intensidad y en anchura de forma progresiva con la carga de bario, a muy alta energía (205 nm) que debería estar asociada con una transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ba}^{+2}$ de un óxido alcalino-térreo disperso. Una segunda banda más extensa se localiza antes de los 500 nm y prácticamente se puede superponer cuando el contenido en bario es de 3 ó 4 at/nm². Cuando el contenido en bario es superior (5 at/nm²) se registra un desplazamiento hacia menor energía, consecuencia del mayor recubrimiento y del aumento del tamaño hasta la formación de estructuras 3D, lo que induce a argumentar que con esta carga se puede haber alcanzado la máxima capacidad de dispersión de la alúmina de baja área BET (A_{150}). Esta capacidad de dispersión aparentemente no

se vería superada, según se puede extraer del espectro electrónico registrado, con el sistema 5BaA_{250} . Las fotografías TEM realizadas a estos sistemas también muestran que cuando se emplea un contenido de 5 at-Ba/nm^2 el recubrimiento de la alúmina por parte del bario es mayor en el caso del soporte de menor desarrollo superficial.

La copresencia de platino y bario en el catalizador produce efectos reseñables en los perfiles electrónicos. Manteniendo una misma densidad de platino superficial de 0.4 at/nm^2 se puede observar que, cuando la carga de bario es próxima a la máxima capacidad de dispersión de la alúmina, la intensidad de las señales en la región UV aparecen parcialmente disminuidas, probablemente por un efecto de apantallamiento o dilución y favorecido por la secuencia de incorporación seguida en la preparativa de los catalizadores. Sin embargo, cuando las cargas de bario son inferiores (3 ó 4 at/nm^2) no se detecta tal apantallamiento en las señales sino que se registra una intensificación más que notable de la señal global de los perfiles electrónicos. Así, se puede observar (ver Figura 3.24) que se magnifican los valores de intensidad para los espectros electrónicos de los bimetálicos, $0.4\text{Pt}3\text{BaA}_{150}$ y $0.4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$, con respecto al sistema que no contiene bario en la formulación 0.4PtA_{150} ; hecho que se pone de manifiesto en una menor extensión para el catalizador que contiene la máxima cantidad de bario probada, $0.4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$. Este fenómeno se repite en los sistemas bimetálicos donde el alcalino-térreo es sustituido por potasio o magnesio (Figura 3.25), observándose una magnificación de las señales de los espectros electrónicos en un orden de magnitud. Este desplazamiento es evidente, aunque con menor extensión, para el caso del sistema con una alta carga de bario cuando el soporte es la alúmina de alto desarrollo superficial. También en los catalizadores bimetálicos estructurados en forma de monolito se observa el aumento de intensidad K/M que parece proporcional al contenido relativo de platino incorporado. En una primera aproximación se puede establecer que el grado de recubrimiento metálico del soporte en una misma partícula induce la modificación del perfil electrónico dependiendo de una forma más directa de la carga de alcalino-térreo o de alcalino incorporada; por lo que la movilidad

electrónica está relacionada con la extensión de la interacción lateral entre centros Ba y Pt e indirectamente de la razón Pt/Ba soportada, resultando restringida cuando el contenido en alcalino-térreo es equivalente al de la máxima capacidad de dispersión del soporte.

Al igual que sobre registros electrónicos, los datos asociados a la caracterización mediante XPS de catalizadores NSR son escasos. Los recogidos sólo se refieren a la zona de región de análisis y ocasionalmente a cómo cambia el valor de la energía de enlace del platino cuando se realizan tratamientos “in situ” en presencia de NO (Olsson y Fridell, 2002), aunque en catalizadores con un protocolo de preparación contrario al establecido en esta Memoria. De los datos de XPS realizados sobre el conjunto de materiales sintetizados y teniendo en cuenta la distribución por deconvolución de las especies superficiales se puede establecer que existen diferencias entre la población de grupos hidroxilos estimadas para los soportes, que resulta superior para la alúmina de alto desarrollo; población que aparentemente disminuye cuando se incorpora el elemento alcalino-térreo a la formulación. En las alúminas empleadas como soportes (A₁₅₀ y A₂₅₀) se ha detectado una concentración superficial de cloro residual que no llega a desaparecer de forma completa, ni después del tratamiento térmico anterior a la síntesis de los catalizadores.

Cabe indicar que se registran señales asociadas a carbono distinto al adventicio, tanto en los soportes como en los materiales que únicamente incorporan platino que se han relacionado con restos de impurezas del tipo C-Cl, cuyo valor de energía de enlace asociado se ha establecido alrededor de 288 eV (Moulder *et al.* , 1992). En los catalizadores que contienen bario, destacar la presencia de especies C-O con un valor de energía de ligadura cercano a 287 eV (Delpeux *et al.* , 1998), asociadas a restos procedentes del empleo de acetato como precursor (Viviani *et al.* , 1999), junto a las señales correspondientes a grupos carbonatos asociados a bario a 289 eV (Au *et al.* , 1997). El bario se encuentra carbonatado, como también queda manifiesto median-

te DRX, y parcialmente en forma de óxido. La sustitución por potasio o magnesio en la formulación, manteniendo una densidad metálica superficial de 4 at/nm^2 , da lugar a una inferior carbonatación y a una menor proporción de especies residuales del tipo C-O provenientes del precursor, disminuyendo los valores registrados de las energías de enlace con respecto a las registradas para el bario, por el carácter menos electropositivo de estos metales.

Habitualmente la región de estudio para el platino es la 4f, pero dado que la proporción que se incorpora a los catalizadores es relativamente baja y como soporte se emplea una alúmina, se evitó esta región por su solapamiento con la zona asociada al Al_{2p} y se establece como región de análisis la correspondiente a $\text{Pt}_{4d5/2}$, como viene siendo habitual en los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 (Damyanova y Bueno, 2003; Corro *et al.*, 2005). Para el conjunto de muestras se observó una significativa y sistemática asimetría de la señal, junto a una anchura de señal siempre superior a los 10 eV, lo que sugirió el mantener la deconvolución matemática en tres componentes que deberían asociarse a los posibles estados de oxidación y cuyas contribuciones relativas se detectó que eran sensibles al entorno químico. Inicialmente se estimó para el catalizador monometálico de platino (0.4PtA_{150}) después de calcinación en aire, un contenido en Pt^0 alto, llegando a representar el 75 % de la contribución total; valor que se reduce hasta el 54 % para una menor carga y descendía hasta el 50 % cuando esa misma carga de platino era soportada en una alúmina de mayor desarrollo superficial (0.4PtA_{250}). Se encuentran dos efectos: el de dispersión superficial y reducibilidad que dependen de la interacción entre el metal y el soporte de forma opuesta (Martinez y Prieto, 2006), lo que influye en los porcentajes relativos de las especies de Pt registradas. Navarro *et al.* (2006) indican que la existencia de distintas interacciones entre Pt, soporte y otros metales incorporados producen cambios en la concentración relativa superficial de platino metálico. Los resultados de XPS detectan que la presencia y el contenido del alcalino-térreo provocan un aumento de la contribución relativa de Pt^0 ; efecto que queda anulado cuando el bario es sustituido por potasio o mag-

nesio dado que los contenidos están muy alejados del recubrimiento correspondiente al de una monocapa y aparentemente ambos componentes (alcalino-metal noble) se encuentran esencialmente dispersos, lo que sugiere una menor interacción entre las especies metálicas superficiales. Fenómeno que inducido por el bario se advierte incluso cuando parte del platino de la formulación es parcialmente sustituido por plata, no incidiendo directamente sobre la distribución de especies de plata que esencialmente se encuentra estabilizada formando microagregados en forma de óxido. En cualquier caso, tal modificación se debe producir por el cambio del entorno químico inmediato del platino y exige una interacción electrónica entre las especies Pt-O-Ba, ya que paralelamente se observa una variación en los valores de energía de enlace. Variaciones en las energías de enlace (BE) del platino han sido asociadas a un efecto electrónico Pt-Metal, a partir de un cierto contenido del metal (Damyanova y Bueno, 2003); incluso estas variaciones se han asociado a cambios en la transferencia de carga (Siri *et al.*, 2005). Este efecto electrónico de interacción entre Pt y Ba resulta más acentuado cuando la carga es inferior a 5 at-Ba/nm², efecto que también se aprecia en el perfil electrónico de los catalizadores con distinta carga de bario.

La incorporación de wolframio en la formulación (0'04W0'4Pt4BaA₁₅₀), incluso con un contenido en un orden de magnitud inferior al de platino y de dos órdenes de magnitud con respecto al de bario, provoca desviaciones tanto en los valores registrados para las poblaciones relativas como en los de energía de enlace. El carácter ácido del W⁺⁶ aparentemente favorece cierta descarbonatación superficial del material y modifica la proporción de Pt⁰, además de disminuir el valor de energía de ligadura asociado a esta especie.

Los datos XPS extraídos de los materiales conformados en forma de monolito (pulverizados) muestran una tendencia muy próxima a la encontrada para los materiales en forma de polvo y que emplean como soporte las distintas alúminas. Sin considerar el recubrimiento de alúmina que presenta el material conformado, se puede establecer que la distribución de especies encontrada para el platino es relativamente

próxima a la que se registra cuando se emplea una alúmina relativamente más ácida que la de menor desarrollo superficial, para un contenido en bario correspondiente a 4 at/nm². Para el material bimetálico que contiene plata y bario, 0'8Ag4BaM, se detecta una contribución del 70 % de la señal asociada a la presencia de especies Ag⁰, resultado muy alejado de su homólogo sintetizado en forma polvo. Sin embargo, en el sistema multimetálico donde parte del contenido en Pt ha sido sustituido por Ag, 0'4Pt-Ag4BaM, se invierte la distribución hacia un mayor contenido en Ag⁺¹, aunque no se aprecia modificación en la distribución de especies correspondientes al platino.

Se puede establecer, en líneas generales, que se detecta una disminución de la intensidad asociada a los grupos hidroxilos superficiales accesibles cuando se incorporan los metales a los soportes. La presencia del componente alcalino da lugar a diferentes comportamientos, desde el punto de vista electrónico, siendo dependientes del grado de recubrimiento superficial y en definitiva de la carga metálica incorporada. El resultado es la formación de especies superficiales con cierto carácter metálico y centros reducidos o especies dispersas en distintos estados de oxidación cuya proporción está condicionada por el entorno químico tras la incorporación del componente alcalino. Si predomina una interacción metal-soporte, en los catalizadores bimetálicos los porcentajes relativos de las distintas especies superficiales se mantienen próximos a los de sus correspondientes sistemas monometálicos. Si la interacción es metal-metal, la incorporación del componente alcalino modifica el entorno químico de los metales anteriormente impregnados, lo que ocurre con el bario, elemento que mayor recubrimiento superficial produce.

El conjunto de datos se ha complementado con aquellos correspondientes a la activación térmica, registrada mediante IR, de los materiales. Aunque se han registrado espectros cada 100 °C entre temperatura ambiente y 500 °C, únicamente se muestran

aquellos resultados asociados a la última de las temperaturas ensayadas (500 °C en vacío y una hora). De forma general todos los registros vibracionales de los materiales autoportados están dominados por el límite (*cut-off*) propio del soporte a 1000 cm^{-1} . Soportes (A_{150} y A_{250}) que, como se deriva de la adsorción de pivalonitrilo (PV) y evolución térmica (Figuras 3.35 y 3.36), presentan una respuesta sensiblemente diferente tanto de acidez como de población de hidroxilos superficiales. Cierta acidez Brönted y Lewis con muy baja estabilidad térmica (inferior a los 200 °C) presenta la de menor desarrollo superficial (A_{150}), mostrando una acidez superficial superior la de mayor A_{BET} (A_{250}). Este comportamiento podría estar relacionado con la morfología superficial, que es muy distinta a juzgar por la observación mediante microscopía de transmisión (TEM) y con el contenido en cloro residual que pudiera afectar a las propiedades ácidas del soporte. De hecho, alúminas obtenidas a partir de la hidrólisis a alta temperatura de AlCl_3 (Lavalley *et al.*, 1986; Busca, 2006) registran diferencias netas entre las densidades superficiales de grupos hidroxilos, además de los contenidos finales en halógeno que repercuten en las propiedades ácidas finales de los materiales.

Experimentos realizados por adsorción de CO (1 torr) y coadsorción de $\text{CO}+\text{O}_2$, $\text{CO}/\text{O}_2=1/3$ a temperatura ambiente, sobre catalizadores NSR (con contenidos próximos a los sintetizados y presentados en esta Memoria) y analizando la activación térmica (Fanson *et al.*, 2003), encuentran que para el catalizador que contiene 1'7% en peso de platino soportado en una $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Condea) se registra una señal que se localiza próxima a 2080 cm^{-1} que no se modifica aunque su intensidad disminuye con la temperatura de evacuación. La presencia de bario da lugar a la modificación de la señal que se desplaza entre 5 cm^{-1} y 25 cm^{-1} a menor número de onda, dependiendo del contenido en bario. Estos autores establecen valores próximos de señal entre catalizadores que no contienen bario y otros con bajo contenido, que se puede asociar a que el platino se encuentra aislado de los sitios de BaO dispersos; conforme aumenta la carga del alcalino-térreo se observa una mayor desviación de la posición de la señal por la existencia de una interacción electrónica entre centros. Cuando el platino

está soportado en la alúmina de menor desarrollo superficial ($0'4PtA_{150}$) se registra un modo inesperado próximo a 2042 cm^{-1} que se modifica cuando el bario está presente en la formulación. Se desplaza hasta 2033 cm^{-1} en el catalizador $0'4Pt4BaA_{150}$ y a 2025 cm^{-1} para el catalizador con mayor carga de bario $0'4Pt5BaA_{150}$, por lo que tal desplazamiento es sensible al contenido en alcalino-térreo. Sin embargo, en aquellos sistemas catalíticos donde el Ba ha sido sustituido por K ó Mg esta señal también se registra, aunque con una menor intensidad, a 2042 cm^{-1} coincidiendo en número de onda con la registrada para el catalizador monometálico que contiene platino. Lo que sugiere que tal modificación, en línea con lo descrito por los anteriores autores, estaría relacionada con la relajación de la señal por la existencia de algún tipo de interacción entre los centros metálicos soportados y que tal interacción no se da en los sistemas en que el bario fue sustituido por potasio o magnesio al estar estos centros metálicos esencialmente dispersos. Quizás esta variación de la señal está relacionada con la modificación electrónica, registrada en UV-Vis-NIR, de los centros metálicos soportados entre las especies de oxígeno de carácter básico de Lewis que forman parte de las especies dispersas BaO, que favorecen que sobre los sitios de platino próximos se localice una mayor densidad electrónica.

En la alúmina de alto desarrollo superficial (A_{250}) se aprecia una mejora sustancial en la calidad final de los espectros, incluso a la última temperatura de activación térmica todavía se aprecian los modos de vibración asociados a los grupos hidroxilos. Después de la incorporación de los metales al soporte se registra una disminución en la intensidad de la banda asociada a la presencia de los grupos -OH superficiales, llegando casi a desaparecer completamente en el caso del catalizador bimetálico $0'4Pt5BaA_{250}$ lo que sugiere que debería haber un alto recubrimiento de la superficie, involucrando a los grupos OH en el mecanismo inicial de anclaje a la superficie.

También la presencia de bario provoca la aparición de bandas asociadas a especies de diversa configuración. Así, la banda localizada entre 1560 y 1580 cm^{-1} se asocia a especies carbonato de tipo "monodentado". Los modos registrados a 2450 (Yasu-

kawa *et al.*, 2005), 1750 y 1064 cm^{-1} se asocian a la presencia de especies carbonato “puente” o de tipo “orgánico”, cuyas intensidades relativas disminuyen al aumentar la temperatura de evacuación aunque llegan a permanecer en superficie tras el proceso de activación térmica. La intensidad de las señales también son sensibles a la carga de bario, evidenciándose un modo más definido a 1420 cm^{-1} que se asocia a especies carbonato de tipo “simétrico” (Busca y Lorenzelli, 1982) para el material de menor contenido en bario (3 at-Ba/ nm^2). Aquellos catalizadores que contienen 4 y 5 at-Ba/ nm^2 , después de activación a alta temperatura, presentan una señal menos definida y ancha entre los 1400 y 1500 cm^{-1} asociada a la formación de carbonatos próximos a los máxicos. Piacentini *et al.* (2005a) establece una diferenciación de las especies carbonato por su estabilidad térmica, que necesariamente está condicionada por el grado de dispersión del alcalino-térreo sobre el soporte. En línea con estos datos se encuentran los extraídos de la evolución térmica (ATD) donde se encontraba cierta discontinuidad en el proceso de descomposición de los precursores en función de la carga de bario estando o no presente el platino en la formulación. Cuando el óxido de bario se encuentra bien disperso y en unas concentraciones alejadas e inferiores a la de la máxima dispersión del soporte cabe esperar que tales especies superficiales tengan un carácter más lábil y parcialmente reversible, como se observa en el proceso de activación térmica, proceso que incluso podría estar en parte favorecido por la presencia de platino. Aquellas muestras en las que la carga de bario sobre el soporte favorece la formación de agregados 3D, inducen la formación de carbonatos “máxicos” más estables térmicamente e inertes, delimitando la ventana de temperatura de operación. Tuttles *et al.* (2004) proponen la formación de estructuras máxicas que disminuyen la reactividad, ya que éstas resultan menos activas que aquellas moleculares estabilizadas superficialmente, porque el incremento de volumen de los agregados aumenta la resistencia difusional bloqueando la posible interacción superficial. Este equilibrio superficial, además, puede resultar alterado, bien por la presencia de CO_2 ó H_2O , dando lugar a una reestructuración menos reversible que condicione el com-

portamiento final en reactividad a distinta temperatura o bien por envejecimiento del catalizador.

La secuencia para abordar los estudios de reactividad para poder individualizar las etapas del proceso NSR, se ha establecido analizando el comportamiento superficial mediante IR a nivel molecular durante la fase de almacenamiento y la de reducción de los NO_x . Son numerosos los estudios realizados para analizar el comportamiento de la adsorción de los NO_x sobre distintas superficies, lo que da lugar a muy diferentes interpretaciones de las especies formadas y asignación de los modos vibracionales asociados. Sin duda, debido a la distinta reactividad y diversidad de compuestos N-derivados superficiales, junto a que los principales modos vibracionales se localizan en un estrecho rango de número de onda (entre 1200 y 1700 cm^{-1}) pueden solapar dificultando su completa identificación. Después de una revisión de trabajos más generales y otros dedicados a NSR (Lin-Vien *et al.*, 1991; Davydov, 1983; Bellamy, 1980; Kiselev y Lygin, 1975; Pretsch *et al.*, 1988), se ha establecido la identificación de las señales asociadas a las especies en IR.

El N_2 , que no es activo en infrarrojo, ocasionalmente puede ser identificado por la detección de una banda que se localiza entre 2320 y 2360 cm^{-1} , siendo el desplazamiento de la banda proporcional a la fortaleza de la adsorción (Nakamoto, 1986; Hadjiivanov, 2000a). Para la molécula de NO (óxido nítrico) en fase gas se detecta una señal cuyo máximo se registra a 1876 cm^{-1} y un doblete menos intenso a 1844 y 1907 cm^{-1} ; señal que se desplaza a los 1866 cm^{-1} en presencia de O_2 y a 1883 cm^{-1} en CO_2 y puede ser detectado adsorbido en forma nitrosilo entre 1970 y 1710 cm^{-1} (Davydov, 1983; Hadjiivanov, 2000a). El óxido nitroso (NO_2), que se forma y es estable a baja temperatura en presencia de oxígeno, en fase gas presenta una señal más intensa a 1612 cm^{-1} y un doblete a 1600 y 1627 cm^{-1} (Laane y Ohlsen, 1980); en cambio para la molécula de N_2O se observa una señal doble cuyos máximos se localizan a 2215 y 2234 cm^{-1} y adsorbida entre 2290 y 2210 cm^{-1} (Hadjiivanov, 2000a;

Larrubia *et al.*, 2001) y el NO^+ , resultado de la adsorción en vacantes catiónicas, se registra entre 2100 y 2400 cm^{-1} , (Hadjiivanov *et al.*, 2003).

Las especies nitrito pueden quedar retenidas como $-\text{O}-\text{N}-\text{O}^-$ o bien, a través del nitrógeno, como nitro derivados $-\text{NO}_2^-$ (Nakamoto, 1986). Como ión libre, los modos se localizan a 1250 cm^{-1} que se asocia al modo (*stretching*) asimétrico ($\nu_{as}-\text{NO}_2$) y 1335 cm^{-1} asociado al simétrico ($\nu_s-\text{NO}_2$) (Nakamoto, 1986; Hadjiivanov, 2000b), modos que pueden estar desplazados dependiendo de la coordinación con el metal alcalino. Se suele aceptar que el modo localizado a 1225 cm^{-1} se asocia a especies nitrito formadas y estabilizadas sobre BaO como $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ (Su y Amiridis, 2004). Para poder diferenciarlos de las especies nitrato adsorbidas, Hadjiivanov (2000b) propone la observación de la zona próxima a 1100 cm^{-1} en la que las especies nitritos presenta una señal adicional correspondiente al modo ν_1 que para los nitratos se registra a menor número de onda, entre los 1000 y 1060 cm^{-1} (Davydov, 1983).

La banda activa en infrarrojo asociada a nitrato como ión libre (NO_3^-) y que corresponde al modo ν_3 se localiza a 1380 cm^{-1} (Hadjiivanov, 2000a; Davydov, 1983); cuando se encuentra adsorbido este modo se divide en el correspondiente modo simétrico (ν_{3s}) a menor número de onda, localizado entre 1200 y 1350 cm^{-1} y en el modo asimétrico (ν_{3as}) entre 1450 y 1650 cm^{-1} . Además, el modo (ν_1) es activo entre 1000 y 1060 cm^{-1} , pudiendo variar en este rango dependiendo de las características del metal y de la coordinación (Nakamoto, 1986; Lin-Vien *et al.*, 1991; Hadjiivanov, 2000b). La distinción entre los tipos de especies de nitrato resulta, frecuentemente, difícil ya que suele existir cierto solapamiento entre las señales. Se acepta que la separación entre los modos correspondientes a ν_{3as} y ν_{3s} depende de la coordinación del metal, resultando menor para las especies monodentadas, intermedia para los nitratos bidentados y una separación mayor para los tipo “puente”; orden que se mantiene para la estabilidad térmica de estas especies (Hadjiivanov, 2000a; Fanson *et al.*, 2003). Otros autores han coincidido en asignar los modos localizados próximos a 1320 y 1440-1480 cm^{-1} a especies nitrato monodentados o iónicos (Prinetto *et al.*

, 2001; Fanson *et al.*, 2003; Nova *et al.*, 2004b) que también se registran para el nitrato de bario másico (Linstrom y Mallard, 2005). Por último, aquellos registrados a un número de onda superior a 1500 cm^{-1} se asocian a las especies del tipo puente y bidentados (Hadjiivanov, 2000b).

En las condiciones de salida de los gases de escape para vehículos automóviles los NO_x preferentemente se encuentran como NO y sin embargo los materiales empleados como trampas de NO_x son, aparentemente, más efectivos para la retención de NO_2 que NO. Resulta también conocido que el equilibrio termodinámico entre el NO y NO_2 en presencia de oxígeno está condicionado por la presión parcial de O_2 y la temperatura, aunque tales limitaciones no aparecen hasta temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Cuando aumenta la temperatura el equilibrio se modifica haciendo que disminuya la concentración de NO_2 . Paralelamente, cuando la concentración de oxígeno disponible decrece se modifica la temperatura para mantener una proporción de NO_2 constante. De tal forma que la velocidad de oxidación de NO a temperaturas superiores a $350\text{ }^\circ\text{C}$ estaría condicionada por el equilibrio termodinámico mientras que es cinéticamente dependiente por debajo de esta temperatura, siendo dependiente de la concentración de oxígeno y de la velocidad espacial o tiempo de residencia. Efectivamente, Epling *et al.* (2004b) en una revisión sobre NSR indican que con un catalizador Pt/ Al_2O_3 y una mezcla de reacción de 250 ppm de NO, un 8% de O_2 y balance N_2 se detecta cierta oxidación por debajo de $200\text{ }^\circ\text{C}$, aunque en una limitada extensión. Indican, además, que a una velocidad espacial de 10.000 h^{-1} la conversión máxima alcanzada es del 57% a $310\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que a 25.000 h^{-1} a $362\text{ }^\circ\text{C}$ la conversión de NO fue del 47%; por encima de estas temperaturas se alcanzan las concentraciones correspondientes a las del equilibrio termodinámico. El primer objetivo sería la promoción de la reacción de oxidación del NO, por lo que la presencia de metales nobles es una elección casi obvia en la formulación de los catalizadores NSR. Algunas formulaciones NSR incluyen otros metales nobles distintos al platino, como el paladio o mezclas. Tanto el paladio

como el rodio, empleados frecuentemente en aplicaciones catalíticas ambientales, son menos activos en la oxidación de NO aunque pueden resultar más activos en el proceso de reducción posterior (Ohtsuka y Tabata, 2001; Ohtsuka, 2001; Amberntsson *et al.*, 2003). También la proporción, la dispersión e incluso la elección del soporte pueden influenciar la cinética de oxidación de NO. Si se comparan el ZrO_2 , SiO_2 y Al_2O_3 , con y sin platino, el proceso de oxidación se observa cuando está presente el platino y cuando se emplea la sílice como soporte, preferentemente por la formación de enlaces relativamente débiles que favorecen la migración de las especies superficiales y la desorción del NO_2 formado (Xue *et al.*, 1996). En otros trabajos se registraron efectos similares justificando que la existencia de diferente grado de dispersión sobre los distintos soportes (Denton *et al.*, 2000), el tamaño de las partículas de platino soportadas (Lee y Kung, 1998) o la temperatura por sinterización inciden sobre el tamaño de las partículas, dispersión de platino soportado en alúmina e incluso en el estado químico del platino (Olsson y Fridell, 2002), siendo los factores que tienen una incidencia directa en la reacción de oxidación de NO. Necesariamente existe una situación de compromiso entre dispersión y entorno químico, además del tamaño de los agregados, para encontrar una actividad específica adecuada.

El abordar la extensión de la cinética de oxidación en presencia de un componente que favorezca el almacenamiento resulta complejo, ya que desde un punto de vista termodinámico simplista el equilibrio del proceso de oxidación de NO con platino resultaría modificado por la retención superficial del NO_2 formado. Algunas evidencias apuntan a que el NO_2 es el precursor del proceso de almacenamiento directo sobre el componente alcalino o alcalino-térreo y por otro lado, el NO_2 se puede encontrar en fase gas, en la superficie o ser una especie intermedia en el proceso NSR. Distintos estudios que emplean BaO/Al_2O_3 indican que el NO no se registra en superficie incluso en presencia de oxígeno, mientras que el NO_2 es eficientemente retenido (Hodjati *et al.*, 1998; Rodrigues *et al.*, 2001). También la copresencia de NO y O_2 en fase gas, empleando un catalizador con Pt y Ba soportados en alúmina, permite la retención

de cantidades apreciables de NO_x aunque a temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y en ausencia de O_2 no se consigue una retención significativa de NO (Erkfeldt *et al.* , 2001) .

En sentido estricto, la molécula de NO podría ser retenida en ausencia de oxígeno por los distintos componentes que forman parte de la formulación NSR; sin embargo, tanto la capacidad de oxidación como la de retención están condicionadas por la composición de la fase gas, la temperatura a la que se realiza la adsorción y, naturalmente, por el pretratamiento anterior de activación al que se somete al catalizador que, como se advierte en el trabajo de Kung y Kung (1985), pueden afectar a la población de especies oxidadas y grupos hidroxilos superficiales y condicionar severamente el comportamiento de reactividad global registrado.

Como se ha indicado en la Memoria, se ha intentado desacoplar las etapas del proceso NSR, la de almacenamiento en condiciones oxidantes y la de reducción química con regeneración del catalizador, para analizar la influencia de los componentes que forman parte de la composición catalítica mediante IR. Para simular la etapa de almacenamiento (condiciones pobres de combustible) se emplea tanto NO como una mezcla de $\text{NO}+\text{O}_2$ a temperatura ambiente y con los materiales activados térmicamente “in situ”. La diferenciación entre NO y $\text{NO}+\text{O}_2$ reside en que se pretende dilucidar cómo varía, de forma cualitativa, la capacidad oxidativa y de adsorción, cuáles son los tipos de especies generadas y su evolución térmica. La presencia o no de oxígeno puede causar gran impacto tanto en el nivel de oxidación superficial del material como en el proceso de oxidación del NO y en la estabilidad de las especies nitrito y nitrato superficiales formadas.

Se ha empleado una presión de NO de 40 torr y un tiempo de contacto de diez minutos, ya que se trata de asegurar la saturación superficial en estas condiciones. La concentración de NO es alta si se considera que otros autores emplean presiones relativas de 1 mtorr de NO como pulso en celdas IR (Fanson *et al.* , 2003). También hay diferencias con pruebas realizadas en microrreactores a flujo (Fridell *et al.* , 1999)

o en celdas DRIFTS (Nova *et al.* , 2004c) debido a los diferentes tiempos de residencia. Además, la mayoría de los autores suelen realizar una activación del catalizador con hidrógeno a alta temperatura durante un período prolongado, provocando una modificación superficial con una descarbonatación y deshidroxilación prácticamente total y una reducción superficial; ya que son unas condiciones muy severas, resultando una superficie que no es próxima a como restaría después de un ciclo anterior de regeneración. El pretratamiento de activación empleado, mediante evacuación a vacío (1.10^{-4} torr de presión residual) a 500 °C, se justifica porque se ha optado por mantener una superficie parcialmente oxidada, hidroxilada y carbonatada, a riesgo de la calidad final de los registros IR, pero que representaría una superficie más próxima a la que restaría en condiciones reales.

El espectro vibracional del pulso en fase gas recogido antes de su puesta en contacto con el catalizador y a temperatura ambiente revela la mayoritaria presencia de NO y la existencia de cantidades pequeñas, pero apreciables, de N₂O y NO₂, consecuencia de la reacción de desproporción del NO (Hadjiivanov, 2000a; Busca *et al.* , 2005):



siendo los modos asociados a N₂O más intensos de lo que cabría esperar, debido a que tiene un coeficiente de extinción veinte veces más intenso que el de NO (Underwood *et al.* , 1999). En las pruebas de adsorción sobre el soporte de menor desarrollo superficial (A₁₅₀) se muestra la formación y retención, aunque con reducida capacidad, de especies nitrito.

Nova *et al.* (2004b) informan que, en experimentos de adsorción de NO a 350 °C en IR, no observan la formación de especies superficiales sobre γ -Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃; aunque registran bandas a 1220 cm⁻¹ correspondientes a nitritos en el caso del sistema monometálico que contiene bario. En el caso del sistema bimetálico 1%Pt-16%Ba/ γ -Al₂O₃ tras un pulso de NO a 350 °C y evacuación a temperatura ambiente observaron además de la formación de nitritos, en mayor proporción que en el monometálico de

bario, señales a 1320, 1410 y 1550 cm^{-1} asociadas a nitratos monodentados y tipo puente. De estos resultados, establecen que las muestras que contienen Ba tienen cierta función oxidante asociada a BaO ó BaO₂ y que tal función oxidante se relacionaba con la detección de O₂ en experimentos posteriores de desorción térmica programada. La adsorción de NO a temperatura ambiente sobre sistemas monometálicos soportados con Pt, Ag ó Pt-Ag, (0'4PtA₁₅₀, 0'2PtA₁₅₀, 0'4Pt-AgA₁₅₀ y 0'8AgA₁₅₀) aparentemente favorece la formación de especies nitrito y la descomposición de estas especies a menor temperatura, vía formación NO₂⁻, se asocia al contenido en platino. A alta temperatura se registra que con el catalizador que contiene Pt la superficie queda regenerada por descomposición y desorción de las especies superficiales cuando la temperatura de evacuación alcanza los 400 °C.

Los registros de los sistemas que sólo contienen un elemento alcalino o alcalinotérreo y que han sido activados a 500 °C durante una hora a vacío, muestran una resistente carbonatación superficial asociada a la formación de carbonatos máxicos, cuya extensión varía con la carga de bario y con el carácter básico del óxido metálico, lo que sin duda repercute en la calidad de los espectros recogidos. En los sistemas monometálicos que incorporan un alcalino o alcalinotérreo (Ba, K ó Mg) la capacidad y la forma de almacenamiento varía dependiendo de la formulación catalítica. Así, en los sistemas que emplean Ba se ha observado mayor intensidad de las señales y la formación de especies nitrito y nitrato superficiales, sin la presencia de un elemento con capacidad oxidante adicional. Contrariamente a lo que indican Hodjati *et al.* (1998), donde los catalizadores que no contienen un metal noble en la formulación no pueden absorber NO y en el proceso de oxidación superficial no estarían involucrados ni el Ba ni la Al₂O₃. Sin embargo, como el catalizador no ha sido preactivado en hidrógeno, el suministro de oxígeno para la oxidación podría provenir del oxígeno superficial de las especies que recubren al soporte e incluso de cierta contribución por la descomposición de carbonatos (Au *et al.*, 1997). Coincidiendo con los resultados obtenidos de formación de nitritos y nitratos sobre el soporte, se puede involucrar sitios Al³⁺-NO como

indican Centi *et al.* (1995) y, episódicamente, especies OH superficiales del soporte con evolución de agua, cuando hay un contenido en bario o sin bario en la formulación. Hay que admitir que parte del NO₂ residual registrado en la fase gas puede intervenir como intermedio, aunque en muy poca extensión dado que estos compuestos están siempre presentes en el pulso introducido en la celda, pero la capacidad oxidante no es siempre la misma sino que varía dependiendo del metal incorporado. De hecho, los materiales que contienen K ó Mg no presentan notables diferencias entre ellos, pero sí con respecto al bario: se detecta una menor proporción relativa de especies nitrito y la no formación de especies oxidadas tipo nitrato, probablemente porque los metales se encuentran esencialmente dispersos. También para los sistemas que contienen Ba/Al₂O₃ y cuando se evacua a alta temperatura, se detectan señales asociadas a la presencia de especies -NCO y -CN (2230 y 2171 cm⁻¹, respectivamente) tal y como referencian Haneda *et al.* (2002); Lesage *et al.* (2003). Se sugiere cierta, aunque limitada, interacción entre las especies nitrato durante su descomposición térmica con los carbonatos superficiales, ya que sólo se observan cuando el bario está presente, sólo se registran a alta temperatura de tratamiento y su intensidad es proporcional a la presencia de carbonatos y, consecuentemente, al contenido en bario.

Los resultados de la adsorción de NO sobre los sistemas bimetálicos muestran, de forma generalizada para todos los sistemas, un aumento de la intensidad de las señales lo que se traduce en una promoción de la capacidad de almacenamiento. En los catalizadores bimetálicos con platino presente se promueve un mayor almacenamiento oxidativo, pues la intensidad relativa de las señales asociadas a las especies nitrato son más intensas que las de nitritos. En el caso del sistema que contiene plata, 0'8Ag5BaA₁₅₀, aunque la intensidad de las señales aumenta con respecto a sus monometálicos de referencia, no se llega a apreciar una mayor cantidad de nitratos que de especies nitrito, por lo que la promoción del almacenamiento oxidativo la confiere el platino. En el sistema 0'4Pt5BaA₁₅₀ sí se llega a diferenciar la posible evolución superficial de especies nitrito a nitrato, ya que simultáneamente a la disminución

de intensidad de la banda asociada a especies nitrito, aumenta la intensidad de las bandas de nitratos del tipo monodentados (modo a 1324 cm^{-1}). Lo que apoyaría la ruta de almacenamiento “vía nitrito”, a través de especies nitrato monodentados y la desorción de NO y que también refieren Fanson *et al.* (2003), cuando aumenta la concentración del pulso de NO. Este hecho también se intuye entre 200 y 300 °C en el sistema donde el bario ha sido sustituido por potasio en la formulación, 0'4Pt4KA₁₅₀, que a pesar del bajo recubrimiento por parte del K, sí tiende a formar especies estables nitrato del tipo monodentado a partir de 200 °C. Para el sistema que contiene magnesio, 0'4Pt4MgA₁₅₀, independientemente de la reducida capacidad de almacenamiento, sólo se detecta una baja población de nitritos, lo que apunta a que el recubrimiento de especies es muy limitado y quedaría inhibida la ruta de estabilización de nitratos.

Queda indicar que para el catalizador bimetálico con menor carga de platino (0'2Pt5BaA₁₅₀) no se detecta evolución de las especies nitrito a nitrato, a temperaturas intermedias de evacuación; probablemente porque la razón Pt/Ba sea insuficiente para promover la capacidad oxidativa del material y puede existir mayor parte del bario carbonatado, disminuyendo la capacidad acumulativa y favoreciendo la estabilización de determinadas especies nitrato. Esa capacidad oxidativa se promociona, aparentemente, cuando en la formulación se incorpora W, lo que incide en que en el catalizador 0'04W'0Pt4BaA₁₅₀ aparezca una mayor población de especies nitrato, con respecto a la de nitritos, si se compara con el material que no incorpora wolframio. El cambio de soporte, A₂₅₀, favorece la adsorción inicial de NO a baja temperatura involucrando a los grupos OH superficiales y sitios Al³⁺ con formación de agua. La presencia de platino y bario promociona la formación directa de especies nitrato.

Existe cierta controversia en lo que respecta a la etapa de almacenamiento de NO en ausencia de oxígeno: si reacciona o no con BaO o bien si no se detecta almacenamiento cuando sólo está presente el NO en la alimentación; Arena *et al.* (2001); Cant y Patterson (2002) y otros, sin embargo, observan adsorción de NO en catalizadores tipo NSR y en los que también el bario ha sido sustituido por calcio (Fridell

et al., 1999; Mahzoul *et al.*, 1999; Huang *et al.*, 2001). De los resultados se puede establecer que es posible la adsorción de NO sobre los catalizadores NSR en forma de especies nitrito y nitrato superficiales cuando se emplea una concentración elevada y a temperatura ambiente, incluso en ausencia de oxígeno o de platino en la formulación, involucrando eventualmente a las especies hidroxilos superficiales y preferencialmente al elemento alcalino-térreo. Mecanísticamente exige un alto recubrimiento de la superficie por parte del NO y que moléculas adyacentes (quimicooperación) interaccionen a través de la transferencia electrónica entre un átomo de oxígeno de una molécula a otra, dando como resultado la formación de una especie nitrato del tipo monodentado en superficie y la desorción de una molécula de NO. La estabilidad y la población de las diferentes especies están directamente relacionadas con el tipo de soporte, el recubrimiento del material alcalino-térreo y la carga relativa del metal noble.

El espectro registrado de la mezcla NO+O₂ en relación 1/10 en fase gas antes de su puesta en contacto con el catalizador y a temperatura ambiente revela la mayoritaria presencia de NO₂ por la reacción de oxidación directa del NO en exceso de oxígeno y favorecida termodinámicamente a baja temperatura. Estudios anteriores mediante IR (Prinetto *et al.*, 2001; Westerberg y Fridell, 2001; Paterson *et al.*, 2001) demuestran que tanto el NO como el NO₂ se adsorben sobre Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, BaO/Al₂O₃ y Pt/BaO/Al₂O₃ y que las especies nitrato son las únicas especies retenidas incluso sobre Al₂O₃, cuando se introduce un pulso de NO₂+O₂ o de NO₂; mientras que se detectan nitritos y nitratos cuando se emplea mezclas de NO+O₂. El tiempo de contacto afecta a la población relativa de especies superficiales; inicialmente se registran especies nitrito y cuando el tiempo progresa o el recubrimiento crece la población de especies nitrato aumenta. La incorporación de platino en la formulación del catalizador favorece la cantidad relativa de especies nitrato sobre la de nitritos, paralelamente a como influye la temperatura. Según los resultados encontrados en las pruebas de FTIR se puede establecer que el soporte juega un papel importante cuando

la coadsorción se realiza a temperatura ambiente y sobre una superficie parcialmente hidroxilada y no completamente deshidratada, dejando especies superficiales que no se desorben a la temperatura máxima de evacuación ensayada asociadas a las especies nitrato del tipo bidentado. La presencia y carga de platino (0.4PtA_{150} y 0.2PtA_{150}), como también establece Mahzoul *et al.* (1999), tiene cierta influencia sobre la capacidad de almacenamiento, quizás sencillamente por la disponibilidad de sitios accesibles o porque en los bimetálicos se favorece la superficie de contacto Pt/Ba. También la carga de platino rebaja la temperatura a la que sucede la descomposición y desorción de las especies retenidas asegurando, con la carga más alta ensayada, la regeneración de la superficie por evacuación a alta temperatura. La presencia de plata no facilita la descomposición ni la regeneración de las especies nitrato a las temperaturas registradas para los que contienen platino y el comportamiento del catalizador en el que se incluye Pt y Ag, aparentemente, es inferior al de baja carga de platino, lo que sin duda hace que la plata tenga un comportamiento más próximo al de un “inhibidor”.

Las intensidades de las señales registradas asociadas a nitritos y nitratos están relacionadas con el contenido en bario, resultando favorecida la acumulación con un alto contenido. Sin embargo, cuando la carga de bario es de 5 at-Ba/nm^2 después de evacuación a la mayor temperatura, se distinguen señales (1320 y 1480 cm^{-1}) que se asocian a especies nitrato que coinciden con las de nitrato másico, que serán más resistentes en la etapa la regeneración. Estas especies son completamente distintas a las que se identifican como bidentados cuando el contenido de bario se aleja del que correspondería al de la máxima capacidad de dispersión del soporte. Como excepción se observa el comportamiento registrado para el sistema bimetálico soportado en alúmina de alta área en el que la carga de Ba es de 5 at/nm^2 y para el que no se detectan señales asociadas a nitratos másicos después de la coadsorción de $\text{NO}+\text{O}_2$ a temperatura ambiente y evacuación a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora, que sí se registran para el material, sin platino, con la misma formulación (Fig. 4.35). Como se cita anteriormente, los datos parecen comprobar que un recubrimiento próximo al de una

monocapa teórica se sitúa en los 4 átomos de bario por nanómetro cuadrado de soporte para los catalizadores de la serie correspondiente a la alúmina de bajo desarrollo superficial (A_{150}) y para el de alta área (A_{250}) correspondería a los 5 átomos de Ba/nm².

Cabe destacar que durante la coadsorción de NO+O₂ sobre catalizadores que incorporan bario en la formulación se detectó una banda localizada a 1775 cm⁻¹ asociada a nitratos (Laane y Ohlsen, 1980), junto a la modificación contemporánea de la señal registrada a 1750 cm⁻¹, esta última asociada a bario carbonatado y de carácter negativo por pérdida superficial. Este fenómeno se ha asociado a la participación de especies carbonato más lábiles como sitios potenciales de almacenamiento de NO_x que conllevan a la formación de nitratos superficiales; además se confirma al registrar salida de CO₂ durante la etapa de almacenamiento de NO+O₂ en flujo (TRM).

La sustitución del bario por potasio o magnesio, aparte del desplazamiento observado en los máximos de los modos asociados a las especies superficialmente retenidas que apoyaría que son los centros de almacenamiento, indica indirectamente que la capacidad de retención en presencia de NO+O₂ estaría relacionada con la basicidad del componente y su capacidad de regeneración asociada a la temperatura de descomposición y con sus constantes de equilibrio para la adsorción de NO_x a 350 °C (Takahashi y Kasahara, 1996; Fornasari *et al.*, 2002). Se ha detectado que el uso de un componente distinto al Ba, manteniendo la densidad metálica superficial, provoca modificaciones en la capacidad de almacenamiento durante la etapa oxidante. Se observa que para el K y el Mg las señales visibles a alta temperatura de evacuación se asocian a distintas especies superficiales de nitratos estables a alta temperatura. Para los catalizadores bimetálicos (0'4Pt4KA₁₅₀ y 0'4Pt4MgA₁₅₀) se registra que la presencia de platino favorece la descomposición, aunque la temperatura depende del tipo de nitrato formado (cuya descomposición en aire se sitúa en torno a 400 °C, KNO₃ ≤ MgNO₃ < BaNO₃, ≈ 600 °C, (Linstrom y Mallard, 2005)).

Se puede establecer de una forma general que los NO_x quedan retenidos durante

la etapa de almacenamiento, desde el punto de vista químico, como nitritos y nitratos y desde el punto de vista físico responden a especies distribuidas superficialmente o a nitratos próximos a los de carácter másico cuando el contenido metálico incorporado supera la monocapa. Se ha descrito que es frecuente que se registren mayoritariamente especies nitrato cuando se adsorbe NO_2 en materiales del tipo BaAl_2O_4 y BaSnO_3 (Hodjati *et al.*, 2000) ya que estos no interaccionan con el NO . Fridell *et al.* (2000) observan especies del tipo $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ másico con catalizadores NSR con alto contenido en alcalino-térreo si se emplea $\text{NO}+\text{O}_2$ ó NO_2 como fuente de NO_x ; también la formación de nitratos cuando ocasionalmente se emplea NO . Cabe indicar que se han detectado especies nitrito cuando se emplean formulaciones cercanas a las NSR y en presencia de $\text{NO}+\text{O}_2$ (Liotta *et al.*, 2002). Estas especies se registran incluso en atmósferas oxidantes de $\text{NO}+\text{O}_2$ cuando la temperatura de evacuación se ha mantenido en un rango relativamente bajo, entre los 100 y 200 °C ya que a alta temperatura las distintas especies nitrato son más estables. Así, las especies nitrato son las más abundantes a alta temperatura cuando emplea una alta presión relativa y en condiciones de exceso de oxígeno; además incide en la facilidad de oxidación de las especies nitrito a nitrato, por la inestabilidad térmica de los nitritos comparada con la de los nitratos, cuya temperatura de descomposición térmica estaría próxima a los 300 °C para los nitritos y cercana a los 400 °C para los nitratos.

Existen evidencias de la coexistencia de especies nitrogenadas, tanto dispersas superficialmente como de carácter másico, próximas a $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Hodjati *et al.*, 2000; Anderson *et al.*, 2000; Rodrigues *et al.*, 2001; Despres *et al.*, 2003). En otros resultados experimentales sólo detectan especies superficiales (Fridell *et al.*, 2000; Liotta *et al.*, 2002). En estos trabajos se indica que la formación de nitratos del tipo másico se explica por la baja capacidad de eliminación de los NO_x cuando se mantienen etapas largas de acumulación o bien cuando los sitios de adsorción y los de Pt se encuentran muy dispersos para que la difusión superficial sea efectiva. Algunas de las diferencias encontradas podrían estar relacionadas con los contenidos en bario y con

la formación de carbonatos con distinta estabilidad cuando la carga del alcalino-térreo pudiera estar próxima o superar la correspondiente a la de recubrimiento del soporte. Algunas determinaciones termodinámicas indican que una vez formados carbonatos másicos los nitratos del mismo carácter no se observan, estableciéndose incluso que las especies nitrato de bario no podrían formarse en presencia de CO_2 a temperaturas superiores a los $150\text{ }^\circ\text{C}$. Aunque como proponen Tuttlies *et al.* (2004), podrían existir especies estructuradas no reactivas y la formación de especies de nitratos estables podría ocurrir en la interfase de contacto con el soporte.

Es evidente que se observan diferencias cualitativas en la capacidad de almacenamiento cuando varía la densidad superficial de bario incorporado o el porcentaje y que una vez superado cierto contenido no se registra una mejora apreciable en la capacidad de acumulación. Según Castoldi (2004) existe una variación apreciable entre 5 y 30 % de Ba en peso, estimando que una tercera parte del contenido en bario se encuentra en la forma cristalina BaCO_3 cuando el contenido es del 16 % en peso. Este contenido es próximo al correspondiente al de la monocapa, por lo que necesariamente se modifica la densidad de centros de retención que se registran según el contenido especies de Ba dispersas, en fase amorfa y hasta en agregados con distinta dimensión cristalina. Independientemente de la presencia de agregados cristalinos BaCO_3 más “inertes”, cuya densidad es la causa primera de envejecimiento de los materiales NSR, cabe pensar que existen estructuras superficiales de bario con un entorno químico distinto que facilitan la estabilización de las especies nitrato y otros en los que cierta descarbonatación parcial, más lábiles superados los $400\text{ }^\circ\text{C}$ en evacuación, proveerían sitios donde fuera posible la formación de nitratos estables; lo que amplía los sitios superficiales que actúan como centros de retención de NO_x .

Desde el punto de vista mecanístico de la coadsorción de $\text{NO}+\text{O}_2$, esencialmente NO_2 como se ha observado en las condiciones analizadas, el proceso de almacenamiento en la etapa de oxidación transcurre desde la adsorción de NO_2 hasta la formación final de nitratos, pasando por un proceso en el que el estado de oxidación del nitrógeno

cambia de +4 a +5. Los datos recogidos mediante IR indican que se registran tanto especies nitrito como nitrato y un proceso en el que el nitrito es un intermedio en la formación de nitratos también resulta evidente. Parece que, a diferencia de lo registrado en la adsorción de NO, las especies nitrito y nitrato son formadas en superficie de forma simultánea. Esto es consistente cuando se hace a baja temperatura ya que a alta temperatura, como recogen otros autores a temperaturas de 350 °C, la estabilidad de las especies nitrito estaría severamente comprometida ya que la temperatura de descomposición del $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ en aire es próxima a los 270 °C y queda por debajo de la temperatura a la que se realiza la adsorción, por lo que la existencia de los nitritos como especies intermedias podría ser obviada. Es evidente que resulta necesaria la participación de oxígeno, como se ha podido establecer de forma indirecta a través de los resultado de la adsorción de NO a temperatura ambiente sobre el conjunto de los catalizadores sintetizados, aunque considerando que en este caso la adsorción se hace en exceso de oxígeno la posible intervención del oxígeno superficial queda apantallada, siendo más clara su participación en las pruebas de adsorción de NO.

En condiciones estáticas y análisis IR se puede establecer que en presencia de NO la ruta de almacenamiento es mediante la retención oxidativa de especies y cuando el recubrimiento es suficiente, bien por la presión parcial o bien si se mantiene un tiempo de contacto extenso de la etapa de almacenamiento, se forman especies nitrito que secuencialmente pasan a nitratos. El nivel de conversión dependerá de si está el platino presente y de la disponibilidad de aporte de oxígeno superficial, que es dependiente del recubrimiento y del tipo de alcalino-térreo.

Cuando se emplea una mezcla de NO en exceso de oxígeno y se co-adsorben a temperatura ambiente, previa activación del catalizador, el NO_2 directamente formado en fase gas, que es una molécula neutra, base de Lewis débil y con baja afinidad electrónica, necesita de cierta saturación superficial para favorecer por quimisorción cooperativa entre centros próximos la formación de especies nitrito. También dado que el BaO disperso no es un óxido reducible, la molécula de NO_2 podría interaccio-

nar con las especies superficiales de oxígeno permitiendo la transferencia electrónica desde el oxígeno y formándose nitratos con desorción de NO según una reacción de desproporción del NO₂ ($3\text{NO}_2 + \text{O}^{2-} \longrightarrow 2\text{NO}_3^- + \text{NO}$). La movilidad de las especies nucleofílicas debería estar promocionada por la presencia de platino, justificando el papel de este metal en la etapa de almacenamiento y facilitando la formación preferencial de especies nitrato fuertemente adsorbidas.

Como se ha mencionado en la Memoria, el proceso NSR es un proceso cíclico en el que se alternan periódicamente una etapa de acumulación en condiciones oxidante seguida de una de reducción, más rápida, donde la superficie catalítica es regenerada y los NO_x retenidos son reducidos a nitrógeno. Lo que significa que es necesario el empleo de un agente reductor y que en los vehículos esa acción la realiza el mismo combustible. Se requiere eliminar prácticamente el oxígeno de la fase gas y adicionar una proporción de reductor que permita la reducción química sobre la superficie del material, generando calor que favorece la desorción.

Según Narula *et al.* (2001) y Abdulhamid *et al.* (2004) el hidrógeno es el agente reductor más eficaz y permite la regeneración más eficiente de la superficie. Moléculas como el monóxido de carbono y el propileno resultan menos efectivas a baja temperatura, aunque comparables cuando el proceso se realiza a alta temperatura. Lo que significa que el tipo de reductor, la proporción, la temperatura de operación junto con la duración de la etapa son los factores que afectan de una forma más directa al proceso de regeneración del catalizador. Se ha analizado de forma individual mediante IR la etapa de regeneración empleando un pulso de reductor en régimen estático. Se han seleccionado materiales que previamente han sido saturados con una mezcla de NO+O₂ mantenida a 300 °C durante 10 minutos y se ha valorado el proceso de reducción por evacuación térmica, tanto de la superficie del material como del gas contenido en la celda. Como se mostró en la sección experimental los materiales seleccionados fueron 4BaA₁₅₀ y 0'4Pt4BaA₁₅₀, conteniendo una carga de bario inferior a la que

corresponde a la máxima capacidad de dispersión de la alúmina, conteniendo o no platino en la formulación y, para analizar el efecto del reductor, se empleó hidrógeno (H_2), propileno (C_3H_6) y propano (C_3H_8).

La temperatura a la que se inicia el proceso de reducción, empleando H_2 como agente reductor depende de que el platino esté o no presente en la formulación, registrándose para el material 4BaA₁₅₀ la regeneración de las especies nitrito y nitrato superficiales en esta atmósfera reductora a una temperatura de 400 °C. Sin embargo, para el catalizador conteniendo platino 0'4Pt4BaA₁₅₀ comienza a los 200 °C en línea con lo mostrado por otros autores (Abdulhamid *et al.*, 2004) que, con catalizadores NSR y empleando H_2 como agente reductor, la temperatura efectiva para el proceso de reducción a N_2 y regeneración superficial se inicia a partir de los 150 °C. Lo que sin duda evidencia que sin platino en la formulación la descomposición de las especies retenidas transcurre preferencialmente por vía térmica. Mientras que con el material conteniendo platino no se requiere la descomposición térmica como paso previo a la regeneración superficial. También estos resultados concuerdan con aquellos registrados por Nova *et al.* (2006) en sistemas soportados conteniendo Ba y Pt en la formulación mediante TPD y TPSR, observando que la reducción de las especies NO_x retenidas se produce a temperaturas inferiores a aquellas correspondientes a la de la descomposición, sugiriendo que debe existir interacción entre los centros de platino y bario formando parte de la misma partícula, ya que no estando próximos la etapa de regeneración no resulta efectiva.

En el mismo trabajo anterior de Abdulhamid *et al.* (2004) se indica que mientras el H_2 es efectivo a una temperatura de 150 °C, el CO no lo es. En el trabajo de Epling *et al.* (2004b) se indica que el propileno es efectivo a alta temperatura, mostrando que a 350 °C se consigue un comportamiento comparable al que se registra cuando se emplea como reductor bien CO al 3% o bien una mezcla $H_2/CO=0'75/2'25$, expresada como razón de porcentajes en volumen. Existen diferencias apreciables, tanto en la superficie del material como en los productos registrados en la fase gas, durante la etapa de

reducción dependiendo del carácter del agente reductor. Los datos de temperatura registrados concuerdan con aquellos reflejados en la literatura, que indican que la regeneración superficial se inicia a temperaturas diferentes. Casi de forma instantánea y a 200 °C con hidrógeno, a partir de una temperatura de 300 °C y 10 minutos de contacto cuando se emplea como reductor propileno (C₃H₆) y a partir de 300 °C después de 40 minutos de contacto con propano (C₃H₈), lo que incide en la extensión de la ventana térmica de la etapa (Malpartida *et al.*, 2006b). De los experimentos se extrae que también la distribución cualitativa de productos es diferente dependiendo del agente reductor empleado. Si se considera que la saturación de la superficie en NO_x alcanzada para el catalizador, 0'4Pt4BaA₁₅₀, es similar, los productos registrados mediante el análisis IR de la fase gas de la celda son, para cuando se utiliza hidrógeno como agente reductor, amoníaco (NH₃) y N₂ y con los hidrocarburos de tres átomos de carbono, saturados e insaturados, se detecta NO, NO₂ y N₂O; lo que parece estar relacionado inicialmente con la ruta mecanística y la capacidad reductora del agente empleado.

Resulta difícil establecer un mecanismo para la etapa de reducción, aunque son dos los propuestos en literatura. Aquél que está basado en la descomposición de NO_x en los sitios reducidos de platino después de la activación del hidrocarburo siguiendo un mecanismo Mars-van Krevelen (Olsson *et al.*, 2002) y el basado en un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood que, necesariamente, involucra la interacción de NO₂ y la molécula de reductor, siendo detectados mediante IR grupos nitro, nitrito e isocianato como especies intermedias de alta temperatura, en catalizadores Ce-ZSM-5, Pt/SiO₂ y Pt/Rh/Ba/Al₂O₃ (Burch *et al.*, 1994; Tanaka *et al.*, 1994; Lesage *et al.*, 2004). Otros estudios muestran que cuando se emplea propileno en la etapa de reducción el platino superficial se encuentra cubierto por especies carbonosas; mientras que con propano el platino retiene oxígeno (Burch y Watling, 1997), lo que apunta a que el mecanismo de reducción es dependiente del tipo de reductor. Se puede establecer, de los datos registrados, que el platino es necesario en la formulación y que debe activar

bien al agente reductor o a las especies superficiales retenidas, para iniciar el proceso de reducción de forma efectiva.

El conjunto de experimentos realizados en FTIR “in situ” en condiciones estáticas para individualizar las etapas del proceso NSR proporcionan un escenario sobre la evolución del proceso de retención y la influencia que presentan los distintos componentes que forman parte de la formulación del catalizador. Se puede concluir que la incorporación de platino, en catalizadores bimetálicos soportados, promueve el almacenamiento oxidativo favoreciendo la retención mayoritaria de especies nitrato y que favorece la descomposición a menor temperatura de las especies retenidas, regenerándose la superficie más fácilmente. La sustitución del bario por potasio o magnesio, manteniendo la densidad metálica superficial, provoca un ralentizamiento del proceso de almacenamiento, fundamentalmente por el bajo recubrimiento. La presencia de plata provoca un efecto casi contrario al que presenta el platino. Los contenidos relativos de los componentes que forman parte de la formulación del catalizador determinan el comportamiento; tanto el grado de recubrimiento del elemento alcalino-térreo como la razón Pt/Ba son parámetros que determinan la capacidad de almacenamiento, el proceso de oxidación superficial y la estabilización de especies nitratos susceptibles de regeneración superficial.

La etapa catalítica de regeneración también depende de la presencia de platino en la formulación y el grado de saturación depende del grado de recubrimiento metálico global; iniciándose la regeneración superficial a menor temperatura que la descomposición térmica de los NO_x estabilizados en el proceso anterior de almacenamiento. La capacidad reductora del agente empleado modifica la distribución de productos, registrándose nitrógeno y productos de descomposición (NO y NO_2), de reducción parcial (N_2O) y sobre-reducción (NH_3). Igualmente varía la ventana térmica para la etapa de reducción, resultando más efectivo el propileno en el rango de temperaturas del proceso NSR.

El segundo conjunto de pruebas de los estudios de reactividad se plantean para establecer el comportamiento de los materiales en forma de polvo en condiciones de flujo, en régimen químico e isoterma. El método de la respuesta transitoria permite analizar en forma dinámica el comportamiento de los procesos en etapas empleando pulsos cuadrados de alimentación, siendo la aproximación más fiel para evaluar el comportamiento, esencialmente, transitorio y cíclico del proceso NSR. De la respuesta de las curvas y de la evolución temporal de las especies se extrae información sobre la capacidad de acumulación, tiempos de ruptura y tiempo de saturación, particularizado para cada una de las especies, valores de eficiencia, conversión y selectividad para cada etapa. La separación de las etapas y su extensión hasta saturación, para el caso de la etapas de acumulación en condiciones oxidantes, permite establecer unos tiempos adecuados de retención útil para no comprometer al catalizador y adecuar la duración real de las etapas y la extensión del ciclo.

Como se comentó, el acondicionamiento del catalizador condiciona el comportamiento final del mismo y el proceso de activación del material en evacuación a 500 °C durante una hora en la celda IR daba lugar a que se mantuvieran en superficie especies carbonato residuales que podían limitar, en alguna extensión, la capacidad de almacenamiento. Hecho que no se evaluaba en forma cuantitativa en el conjunto de experimentos descritos en la sección de adsorción y coadsorción de NO y NO+O₂ mediante FTIR “in situ”. Sin embargo, para este tipo de medidas sí que resulta obligado un preacondicionamiento del material, pretratamiento que permitió reproducir los resultados y consistió en someter al catalizador a la temperatura de operación (350 °C) y con una velocidad espacial de 10.000 h⁻¹ en ausencia de H₂O y de CO₂, al menos a dos ciclos de almacenamiento hasta saturación (1000 ppmv de NO + 3% O₂ en He) seguido de reducción (2000 ppmv H₂ en He).

La corriente de alimentación en la etapa de acumulación de NO_x es en presencia o no oxígeno y puede contener NO o bien NO₂, lo que puede modificar el tiempo de acumulación (tiempo de ruptura) de los NO_x. Se observa que, a una temperatura

de 200 °C, la extensión del periodo de acumulación variaba de los 64 segundos a los 220 segundos cuando se empleaba NO+O₂ y NO₂, respectivamente (Epling *et al.*, 2004b). Tal mejora en la capacidad de acumulación ha sido también significada por otros autores (Mahzoul *et al.*, 1999; Prinetto *et al.*, 2001; Salasc *et al.*, 2002; Schmitz y Baird, 2002), fenómeno asociado a que con NO₂ se elimina la limitación que impone la oxidación del NO; lo que sugiere que el NO₂ es el precursor en el proceso de retención en NSR y aunque no es absolutamente necesario, globalmente, el proceso de acumulación es más eficaz. Esto no significa que el NO que contiene los gases de salida no pueda ser adsorbidos, ya que se encuentran en exceso de oxígeno y el platino, normalmente, formaría parte de la formulación catalítica. Sin embargo, esto no es rigurosamente así, ya que en algunas condiciones y especialmente a alta temperatura, por encima de los 350 °C, se observa que la oxidación no es limitante y como registran Fridell *et al.* (1999) no existen apreciables diferencias entre emplear NO ó NO₂.

Como se extrae de los resultados, el bario es el componente de almacenamiento, posiblemente el Ba en su forma óxido y disperso sobre la alúmina debería ser el precursor de los centros de adsorción. Cuando los NO_x se almacenan sobre BaO, ningún compuesto se registra a la salida del reactor, lo que ocurre al principio de la etapa, pero deben existir otros centros, tal y como se extrae de la Figura 5.1. Se representan las concentraciones de salida de CO₂ y H₂O durante la etapa de almacenamiento de los tres primeros ciclos realizados sobre el catalizaor 0'4Pt4BaA₁₅₀. Durante el primer ciclo de acondicionamiento a 350 °C, el principal producto registrado después de 65 segundos era CO₂ que necesariamente procedía de la descarbonatación superficial ya que no se alimenta CO₂; en cantidades menos apreciables se registra la salida de H₂O pasados 250 segundos. Después de los ciclos de acondicionamiento se observa que la desorción de estos productos se invierte, registrándose la salida de agua esta vez mayoritaria a 125 s y la de CO₂ a partir de 165 s, que coincide prácticamente con el fin del periodo neto de acumulación de NO. Lo que apunta a que existe una distribución

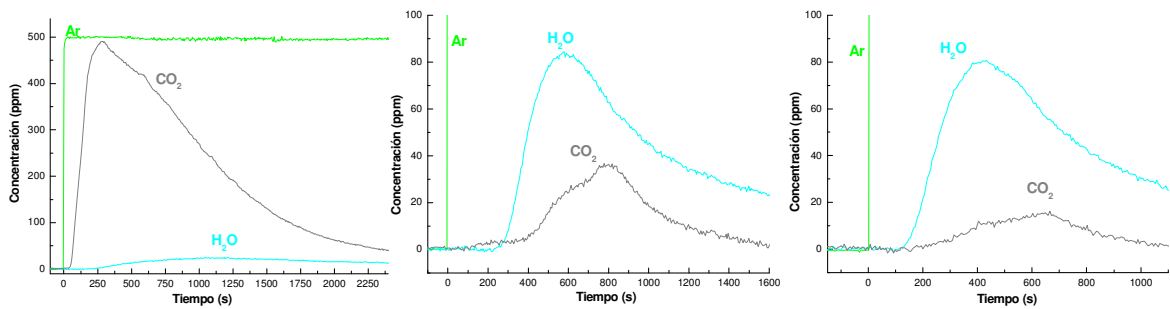


Figura 5.1: Concentración de H₂O y CO₂ a la salida del reactor durante los tres primeros ciclos (a, b y c) de acondicionamiento en las pruebas TRM realizadas sobre el catalizador 0'4Pt4BaA₂₅₀

de centros de adsorción una vez alcanzada la estabilización del catalizador, que sigue el orden preferencial BaO, Ba(OH)₂ e incluso la participación de centros BaCO₃, tal y como también se observa en los IR registrados a alta temperatura de evacuación. Indicar que la proporción de los productos registrados responde a la carga de los elementos incorporados al catalizador, de forma que cuando el contenido en bario es el más alto e incluso tras tres ciclos de acondicionamiento aún el CO₂ es mayoritario, lo que demuestra que este catalizador está fuertemente carbonatado, lo que puede reducir la capacidad de almacenamiento global (Piacentini *et al.*, 2006). Además, estos resultados concuerdan con los retrasos observados en la salida de agua durante las etapas de regeneración, debido a su consumo para rehidroxilar la superficie. Estos datos se aproximan a los reseñados por Lietti *et al.* (2001) y Nova *et al.* (2002), donde muestran que a una temperatura de aproximadamente 360 °C en la superficie de una γ -Al₂O₃, que emplean como soporte, coexisten BaO, Ba(OH)₂ y BaCO₂ y que el almacenamiento de los NO_x ocurre inicialmente en sitios de Ba en la forma óxido, seguido del Ba en la forma hidróxido y, finalmente, involucra al Ba en forma carbonato y el orden de adsorción es consecuencia de la distinta evolución temporal del H₂O y del CO₂ formados durante el proceso de acumulación.

Se ha incluido la Figura 5.2 de la concentración de NO_x monitorizada por MS, que

resume el comportamiento en la etapa de almacenamiento en condiciones oxidantes en la que se pueden evaluar los tiempos de ruptura para el conjunto de catalizadores ensayados. De forma adicional se extrae de los resultados cuantitativos la cantidad de NO_x que se almacenan en cada catalizador durante la etapa en condiciones oxidantes. Se calcula en términos de moles de NO_x almacenados por gramos de catalizador y hay que tener en cuenta que son resultados de la capacidad de almacenamiento de cada catalizador hasta saturación (Figura 5.3). Se puede establecer que los catalizadores con una menor capacidad de acumulación global son el que, conteniendo bario en la formulación, incorpora plata ($0'8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$) y el que conteniendo platino se ha sustituido el bario por magnesio ($0'4\text{Pt}4\text{MgA}_{150}$). En el primer caso la baja capacidad de retención está, probablemente, asociada a que la plata no favorece la adsorción por su limitada capacidad oxidante, a pesar de la presencia del metal alcalino-térreo facilita la capacidad de almacenamiento. En el caso de la sustitución por magnesio, aunque puede tener cierto nivel oxidante por el contenido en Pt, no favorece la formación de nitritos y de nitratos, mostrando una muy pobre capacidad de retención que se relaciona con que, aun manteniendo una misma densidad superficial, en términos de recubrimiento, los metales incorporados quedan formalmente aislados. También la sustitución parcial de platino por plata en la formulación ($0'4\text{PtAg}5\text{BaA}_{150}$) no favorece la retención, alcanzándose una saturación casi inmediata de la superficie.

Sorprende registrar que el contenido en platino ($0'2\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$ y $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$) en términos generales, no afecte de forma notable al comportamiento global en la etapa de acumulación en condiciones oxidantes mostrando casi perfiles superpuestos. Aunque se aprecia una modificación en los tiempos de ruptura y en la cantidad total de NO_x almacenados, lo que favorece que se pueda extender temporalmente la duración de la etapa de retención y mejorar el almacenamiento total de NO_x para el de mayor contenido en platino. Con respecto al catalizador de referencia, $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{150}$, los catalizadores que incluyen modificación de la composición y que de alguna manera han mejorado algunos de los aspectos del comportamiento general en la etapa de

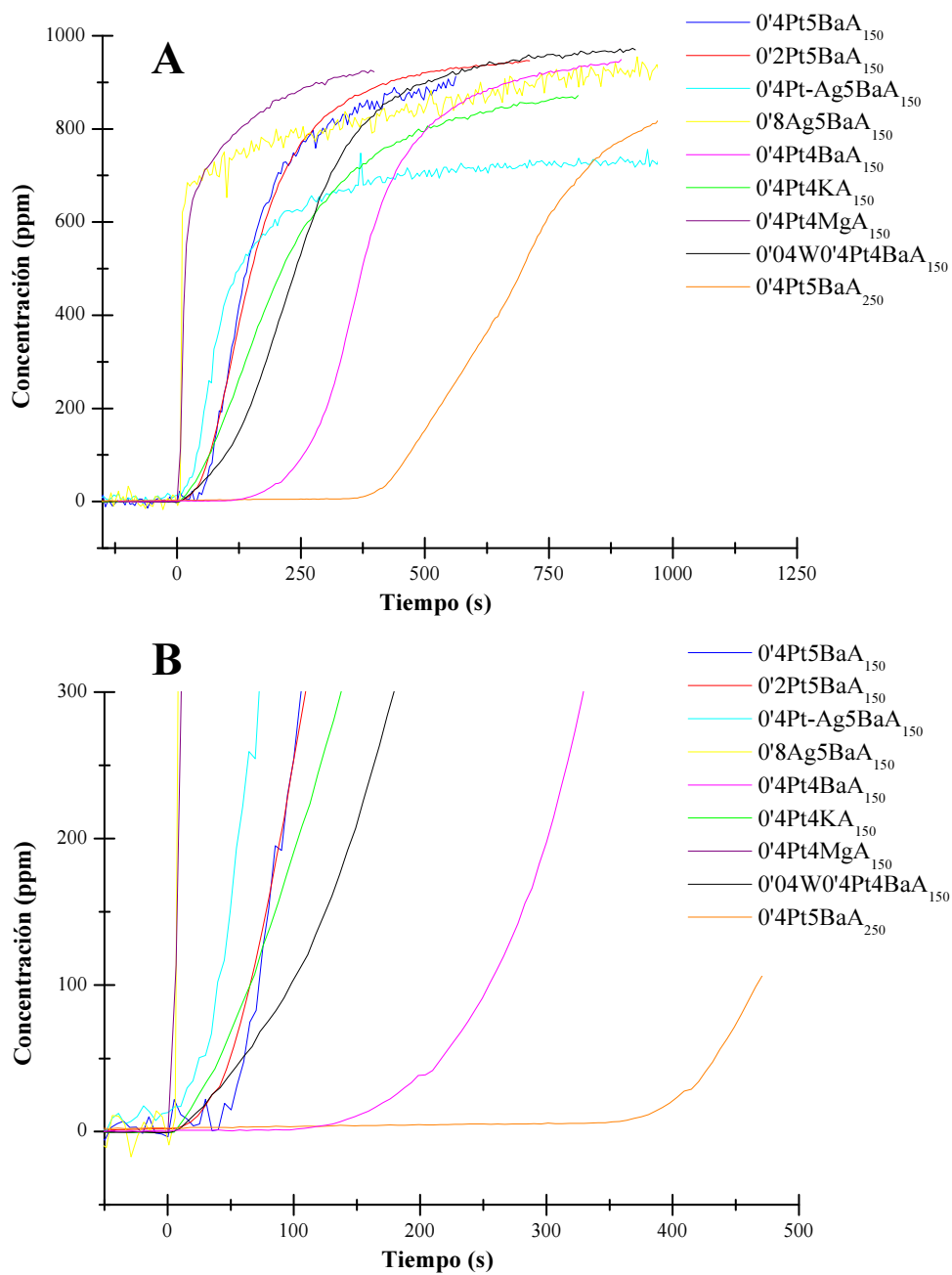


Figura 5.2: Evolución temporal de la concentración de NO_x a la salida del reactor en la etapa de almacenamiento durante las pruebas TRM realizadas sobre el conjunto de catalizadores y ampliación entre 0 y 500 s

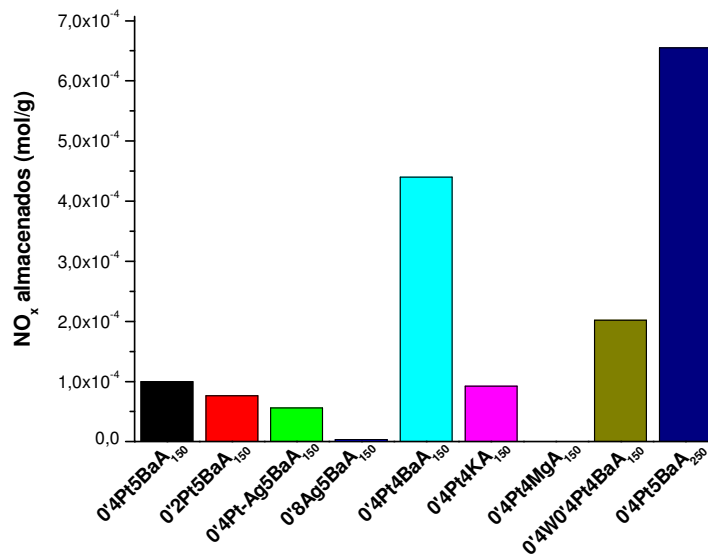


Figura 5.3: Cantidad de NO_x almacenados durante un ciclo de las pruebas TRM realizadas sobre el conjunto de catalizadores bimetalicos, expresada en términos de mol/g_{cat}

almacenamiento de NO_x en orden creciente son: 0'4Pt4KA₁₅₀ y 0'04W0'4Pt4BaA₁₅₀ que, aunque no mejoran los tiempos de ruptura de NO_x, sí presentan una aceptable acumulación en términos globales; 0'4Pt4BaA₁₅₀ y 0'4Pt5BaA₂₅₀ aumentan los tiempos de almacenamiento total de NO_x a 110 y 350 s, respectivamente y la cantidad de NO_x almacenados por gramo de catalizador (4'4e-4 mol/g y 6'6e-4 mol/g, respectivamente) se aproxima a valores alcanzados en anteriores estudios (Castoldi, 2004).

En la Figura 5.4 se presentan los valores de Conversión de NO_x durante la etapa de almacenamiento en función del tiempo, extraídos de los datos de concentración-tiempo de los ensayos en régimen transitorio e isoterma. Para los catalizadores que contienen Ag y Mg los tiempos de retención en los que se consiguen valores de conversión del 95% son inferiores a 5 segundos y sólo se extiende hasta 50 s con el catalizador que incorpora Pt y Ag en su formulación. Se han obtenido tiempos de acumulación próximos a 100 segundos y valores de conversiones del 95% (C₉₅) para la mayor

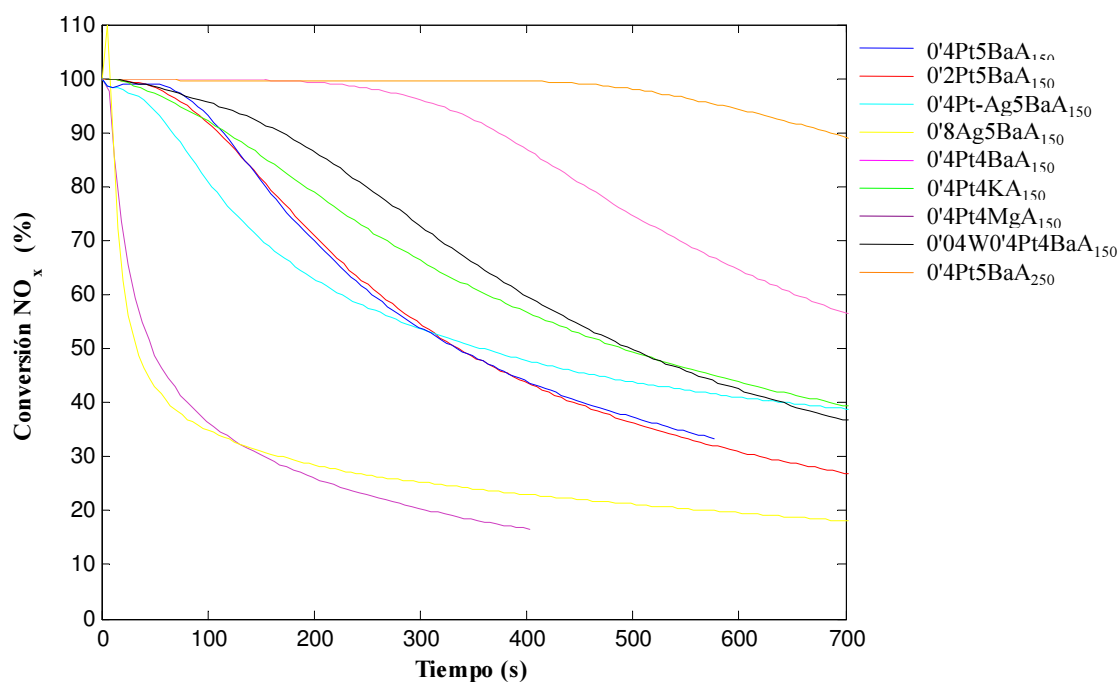


Figura 5.4: Conversión de NO_x en la etapa de almacenamiento durante las pruebas TRM realizadas sobre el conjunto de catalizadores

parte de catalizadores, destacando, con niveles de conversión mantenidos en el 100 % de los NO_x alimentados, aquellos catalizadores cuyo contenido en platino y bario se encuentra por debajo del correspondiente al recubrimiento teórico de cada una de las alúminas ensayadas.

La influencia de la incorporación de distintos metales nobles en formulaciones NSR ha sido evaluada según otros autores (Kobayashi *et al.*, n.d.; Narula *et al.*, 2001) en términos de actividad global de acumulación. Correlacionan de forma directa la actividad con la capacidad de oxidación de NO y, por tanto, con la mejora del rendimiento en términos de retención por la mayor concentración de NO₂ disponible. Aunque la capacidad de oxidación de NO se mejore, no necesariamente implica que la capacidad de retención global de NO_x sea promovida, ya que afectaría a la población de NO₂ que potencialmente podría ser más fácilmente retenida en superficie. Con independencia de esa mayor capacidad para la retención mostrada por el NO₂ a juzgar por

los tiempos de ruptura registrados a la temperatura de 350 °C, la información que se extrae sobre la capacidad oxidante de los catalizadores, dependiendo del tipo de formulación, es que tal capacidad queda limitada por la carga de platino y fuertemente inhibida por la presencia de plata en la formulación. Se consiguen valores próximos para los sistemas que emplean platino y cualquiera de los componentes de almacenamiento (Ba, K ó Mg) empleados. Destaca cómo la incorporación de W conjuntamente con la presencia de Pt, con un contenido de un orden de magnitud inferior al de Pt, promueve de forma sensible la formación de NO₂; lo que se traduciría en que al ser el catalizador de mayor capacidad de oxidante, debería ser el de mayor capacidad de retención. Sin embargo, se consiguen rendimientos más adecuados en aquellos con una capacidad oxidante intermedia de las registradas; lo que sugiere nuevamente la existencia de dos rutas distintas de almacenamiento (Prinnetto *et al.* , 2003; Nova *et al.* , 2004b; Forzatti *et al.* , 2006). Una a partir de NO+O₂ que daría lugar a la presencia de nitritos, en menor extensión por la temperatura de operación, y de nitratos superficiales de forma prevalente cuando se alcanza la saturación como se desprende de los resultados recogidos en IR. Una segunda, la que considera la presencia de NO₂, que se orienta hacia la formación directa de nitratos, sin intermedios tipo nitrito ($\text{BaO} + 3\text{NO}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}$).

Al igual que se realiza el análisis de la etapa de almacenamiento en régimen oxidante se aborda el de la segunda etapa, que corresponde a la de reducción que completa el ciclo del proceso; empleando la misma metodología y el mismo grupo de materiales, sin cambiar las condiciones fluidodinámicas, manteniendo el régimen isoterma y empleando como agente de reducción el hidrógeno.

Como se desprende de los resultados, la reacción de reducción es más rápida aunque su extensión queda limitada por la concentración de H₂. En general todos los perfiles presentan un patrón aproximado: formación inicial de N₂ (alcanzando un valor que no supera las 360 ppm) y una vez que se completa la reducción de los

NO_x almacenados, la señal de N_2 retorna a cero; mientras que la señal asociada a la presencia de agua, que está retrasada con respecto a la de N_2 , continua aumentando y la de H_2 crece hasta alcanzar su valor asintótico. La extensión de la etapa varía con el catalizador, al igual que los intermedios (como N_2O y NH_3) y productos de desorción como NO y NO_2 .

En la misma línea que lo argumentado por Lietti *et al.* (2001), las posibles especies nitrito y nitrato consumen estequiométricamente distinta proporción de H_2 en el proceso de reducción. En esta etapa se producen N_2 y H_2O , liberando los centros de retención localizados en el elemento alcalino-térreo (BaO); por lo que las señales asociadas a N_2 y H_2O deberían ser registradas de forma contemporánea. Sin embargo, se detecta cierto retraso, que se aproxima a los 50 segundos entre la aparición de la señales y que se relaciona con la retención superficial del agua producida, facilitando la hidroxilación del bario regenerado. Como también indican los autores anteriormente citados, la estequiometría de reducción indicaría el tipo de especies retenidas durante la etapa de almacenamiento hasta saturación. Se detecta que la concentración de N_2 en los experimentos no supera las 380 ppm; si se establece un paralelismo con los resultados de los autores, donde se generaría una concentración puntual de N_2 de 360 ppm cuando el proceso de reducción corresponde a las especies nitrato y de 600 ppm la reducción de nitritos, justificaría que la proporción de N_2 producido es relativamente consistente con la estequiometría de la reacción de reducción de nitratos ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), por lo que las especies mayoritarias retenidas corresponden a nitratos.

Aquellos catalizadores que su capacidad de almacenamiento ha resultado más limitada, como $0.8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$ y $0.4\text{Pt}4\text{MgA}_{150}$, presentan un tiempo de ruptura para la señal de H_2 próximo a los 50 segundos que resulta muy superior al tiempo necesario para regenerar la superficie de la población de NO_x retenida; lo que asociado a la secuencia temporal en el registro de las distintas especies y la detección de otras secundarias, distintas al N_2 , indica una ulterior reducción de la superficie catalítica. Tal y como cabría esperar, los tiempos de ruptura para el H_2 en la etapa de reducción

siguen una tendencia similar a la registrada para la etapa de almacenamiento referida a NO_x , resultando de mayor extensión los correspondientes a los catalizadores $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ y $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{250}$.

Según Abdulhamid *et al.* (2004) en la etapa de reducción se obtienen productos indeseados, concretamente NH_3 cuando el H_2 se usa como agente reductor y N_2O cuando se emplea el CO . Los experimentos se realizan, al igual que los descritos en la Memoria y en esta sección, en condiciones secas y no resulta evidente si la presencia de H_2O en la alimentación pudiera incidir cuando se emplea CO como reductor, por la reacción de desplazamiento de agua (WGS) y modificar la formación de amoníaco. Se indica que una estrategia para disminuir la formación de NH_3 sería rebajar la temperatura de reducción desde los $350\text{ }^\circ\text{C}$ a los $150\text{ }^\circ\text{C}$. En la mayor parte de los catalizadores sintetizados y analizados e inmediatamente al comenzar el ciclo de reducción se ha registrado cantidades variables de NO en forma mayoritaria, CO_2 en los catalizadores que contienen bario en la formulación y muy ocasionalmente NO_2 , no detectándose N_2O . Los valores de NO pueden llegar a 300 ppm para el catalizador $0'8\text{Ag}5\text{BaA}_{150}$, lo que sugiere que la incorporación de plata favorece la desorción de las especies retenidas durante el período de almacenamiento. Otro producto que también se registra es NH_3 , que sin duda representa, al igual que el *slip* de NO , cierta desviación de lo considerado como adecuado para un material. Se han registrado valores significativos para NH_3 de 130 ppm y 120 ppm con los catalizadores $0'4\text{Pt}5\text{BaA}_{250}$ y $0'04\text{W}0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$, respectivamente y de 120 ppm de NO con $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$; coincidiendo con la mayor capacidad de acumulación mostrada en la etapa oxidante, aunque el amoníaco se registra a tiempos de reducción muy superiores a los 100 segundos. Para el conjunto de materiales analizados se consigue una mejora en la selectividad a N_2 con la disminución de la extensión de la etapa de regeneración, para asegurar la selectividad y prevenir la formación de amoníaco. También es recomendable no llevar a saturación las etapas de almacenamiento, ya que niveles altos de almacenamiento de NO_x parecen comprometer los valores de selectividad.

El último de los apartados de reactividad se aborda a través de un escalado con el propósito de analizar la reactividad en sistemas seleccionados estructurados en forma de monolitos y en condiciones reales. En literatura son muy escasas las referencias que analizan materiales NSR conformados y menos aún en condiciones reales de reacción. Como se ha presentado en la sección experimental de esta Memoria se ha establecido una estrategia para analizar, mediante una etapa de almacenamiento oxidante seguida de una de reducción de forma alternada y cíclica, la reactividad de un conjunto de materiales con distintas formulaciones en el rango de temperaturas del proceso NSR. Así las condiciones fluidodinámicas y las concentraciones de alimentación seleccionadas resultan próximas a un gas de escape de un vehículo automóvil que equipa una motorización diésel aunque exento de partículas y la duración de las etapas ha sido consistente con los datos recogidos en la experimentación, estableciendo un tiempo de 60 segundos para la etapa de almacenamiento y de 10 segundos para la de regeneración, analizando la actividad entre 200 y 400 °C y empleando como agente reductor propileno.

Los resultados muestran que el sistema identificado como 4BaM, que únicamente contiene bario en la formulación (4 at/nm²), después de más de 10 ciclos que se establecen como acondicionamiento, muestra un perfil típico de un catalizador no activo. Se observa la disminución de los NO_x durante la etapa de reducción, puesto que estos componentes no se alimentan y se registra episódicamente un *slip* de unas 30 ppm de NO₂. Por lo que el bario no permite el almacenamiento del NO ó NO₂, en forma de nitritos o nitratos, sin la incorporación de un metal noble de acuerdo con otros estudios (Nova *et al.* , 2004c). Manteniéndose esta tendencia a cualquiera de las temperaturas ensayadas y contrariamente a lo observado cuando se hacen experimentos en forma estática y a baja temperatura.

La incorporación de Ag en la formulación (0'8Ag4BaM) presenta un comportamiento parecido al del sistema 4BaM. Sin embargo se detecta cierto nivel de NO₂ a alta temperatura (350 y 400 °C) ya que la presencia de plata en la formulación favo-

rece la capacidad oxidante del material aunque resulta insuficiente para la formación y retención de especies nitrito y nitrato. No se aprecia cierto nivel de conversión hasta que la temperatura supera los 350 °C y se aproxima al 5 % cuando la temperatura ensayada corresponde a la mayor del intervalo (400 °C). Un escenario muy diferente se obtiene cuando en la formulación del catalizador, además de bario, están presentes Pt y Ag (0'4PtAg4BaM) donde la actividad es dependiente de la temperatura de operación. Se alcanza casi una completa retención de los NO_x en la etapa de almacenamiento a partir de una temperatura de 300 °C. Durante la etapa de regeneración, el catalizador no es selectivo en la reducción de los NO_x y favorece el *slip* de las especies retenidas hasta alcanzar un valor próximo a las 2000 ppm. Cuando la temperatura está entre los 350 y 400 °C la capacidad de almacenamiento es casi completa y se detecta una disminución del *slip* de NO hasta las 350 ppm, llegando al 95 % de conversión a los 400 °C. Pruebas adicionales no incluidas con catalizadores con inferior contenido en platino apuntan que no es un problema de dilución por parte de la plata, sino que ésta ejerce un efecto de envenenamiento de la actividad catalítica, sobretodo, durante la etapa de reducción ya que no parece modificar de forma sensible el comportamiento en el proceso de oxidación y almacenamiento; efecto que queda diluido cuando aumenta la temperatura. Con el sistema catalítico 0'4Pt4BaM es con el que se alcanza los valores de conversión máximos a todas las temperaturas ensayadas. Esto significa que durante la etapa de almacenamiento todos los NO_x que ingresan son retenidos de forma eficiente, predominantemente como nitratos, con conversiones del 100 % y son selectivamente reducidos, manteniendo valores de selectividad a N₂ superiores al 95 % en todo el intervalo de temperaturas ensayados.

Normalmente en los experimentos se asume que el régimen de temperatura es isoterma durante el proceso NSR. En los experimentos se ha registrado la temperatura en el interior del canal del monolito y se han observado unas desviaciones mayores cuando la actividad del catalizador es máxima, llegando a oscilaciones de hasta de 60 °C al final de las etapas de reducción, lo que en el intervalo de temperatura

más alto ensayado puede afectar a la etapa de almacenamiento del siguiente ciclo, comprometiendo la estabilidad de las especies superficiales retenidas. Además, en los materiales en forma de polvo estas desviaciones de las temperaturas podrían ser más significativas por la mayor densidad del catalizador. Que el proceso de regeneración sea de carácter exotérmico y desemboque en oscilaciones de temperatura, sólo cuando el catalizador es activo, se asocia a la existencia de una reacción superficial entre el HC y los nitratos, ya que el incremento de temperatura es proporcional a la cantidad de NO_x reducidos. Los sistemas 4BaM y 0'8Ag4BaM prácticamente no presentan conversión a ninguna de las temperaturas ensayadas y no hay ningún proceso exotérmico durante la etapa de regeneración. El catalizador 0'4Pt-Ag4BaM mejora el nivel de conversión y, de igual forma, el incremento térmico es mayor conforme aumenta la temperatura. El catalizador conteniendo Pt y Ba (0'4Pt4BaM) con un 100 % de conversión en todo el rango de temperaturas, presenta un oscilaciones constante de 60 °C.

Nuevamente cabe resaltar el papel de la presencia de platino, de la razón Pt/Ba en la formulación del catalizador y el posible efecto sinérgico al alcanzar una dispersión apropiada para que resulte efectiva la etapa de almacenamiento, tal y como apuntan Nova *et al.* (2004a); Forzatti *et al.* (2006); Tonkyn *et al.* (2006) en la exigencia de la presencia de platino para favorecer el proceso de retención oxidativo y como Malpartida *et al.* (2006b) indican también su intervención en la etapa de retención. Es interesante destacar que con este par metálico, conteniendo 0'4 at-Pt/nm² y 4 at-Ba/nm², valores inferiores a la máxima capacidad de dispersión del soporte, se consigue una ampliación del rango de temperaturas NSR hasta los 200 °C, si se compara con el catalizador comercial. Así, con la formulación catalítica 0'4Pt4BaM se alcanza una completa eliminación de NO_x mediante el proceso de almacenamiento seguido de reducción, NSR, como tratamiento de final de línea en fuentes móviles.

Capítulo 6

Alcance y Conclusiones

A lo largo del trabajo de investigación se ha pretendido establecer un conocimiento sobre la estructura-reactividad del proceso NSR. Los resultados de caracterización muestran que los catalizadores que se emplean en este proceso son sistemas soportados con un recubrimiento cercano, aunque inferior, a la monocapa, donde el platino está disperso en la superficie, tal y como indican los datos de quimisorción de H₂ y TEM. Es necesario un contenido en bario mínimo, tanto para asegurar un almacenamiento suficiente, como para que se alcance cierta interacción entre Pt-Ba; pero sin sobrepasar la capacidad de dispersión de la alúmina para evitar la segregación del componente alcalino-térreo y la formación de carbonatos de carácter másico que comprometen la capacidad de almacenamiento, pudiendo ocasionalmente quedar cierta superficie de la alúmina expuesta. De hecho, el contenido en bario con el que se consigue aunar ambas necesidades se encontraría alrededor de 4 at/nm² expresado en términos de densidad metálica superficial.

Como se desprende de la caracterización para los catalizadores con distinto contenido en bario, se ha encontrado cierta discontinuidad en los resultados de las muestras con 4 y 5 átomos de bario por nanómetro cuadrado; como el cambio notable registrado en los perfiles térmico-diferenciales, que muestran un proceso de descomposición más complejo una vez que el contenido sobrepasa el del valor asociado al de la monocapa y

que se aproximaría al del precursor. Además, los espectros electrónicos registrados para los catalizadores $0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$ y $0'4\text{Pt}3\text{BaA}_{150}$ son, prácticamente, superponibles mientras que el de mayor contenido en bario es significativamente diferente. También se detectan variaciones registradas en las BE al incorporar el metal alcalino, indicando la existencia de cierta interacción electrónica, que sólo se observan para los catalizadores bimetálicos conteniendo 3 y 4 at-Ba/nm². Finalmente, la formulación catalítica conteniendo platino y una carga de bario de 4 at/nm² ($0'4\text{Pt}4\text{BaA}_{150}$) es una de las que mejores resultados han mostrado durante las pruebas TRM, al igual que esta formulación llevada a monolito ($0'4\text{Pt}4\text{BaM}$) por lo que una razón de densidades metálicas superficiales Ba/Pt = 1/10 resultaría ser la más adecuada.

Todos los datos apuntan a que existe una relación estructura-reactividad, consecuencia de la posible sinergia entre los centros Pt y Ba que forman parte de una estructura bidimensional sobre la alúmina. Esta interacción se registra y se asocia a la existencia de una modificación de la señal registrada en la región UV-Vis y por el aumento de intensidad relativa en los perfiles electrónicos de los catalizadores bimetálicos. La modificación de la banda de IR asociada al platino, con un desplazamiento dependiente del contenido incorporado, el citado desplazamiento de los valores de energía de enlace (a mayor BE) y la modificación de la población relativa de las distintas especies superficiales de platino cuando se incorpora el bario en la formulación refuerzan la posible sinergia entre el par metálico.

La sustitución de bario por potasio o magnesio muestra que, a pesar del empleo de una misma densidad atómica superficial (4 at/nm²), se obtiene un inferior recubrimiento de la superficie de la alúmina. Los difractogramas de Rayos X no muestran evidencias de estructuras cristalinas, lo que sin duda indica que se hallan esencialmente dispersas. En las fotografías TEM se observa gran parte de alúmina descubierta, los espectros vibracionales de los materiales activados son muy próximos al perfil del propio soporte, no hay modificación de las señales de XPS tras su incorporación y las pruebas de coadsorción “in situ” muestran una más que discreta adsorción de NO_x.

Estos resultados indican que la capacidad de almacenamiento está limitada, consecuencia del menor recubrimiento y, necesariamente, por la menor interacción entre los centros metálicos, comparado con los catalizadores conteniendo bario.

Las características morfológicas del soporte también influyen en el comportamiento global en reactividad de los catalizadores. De hecho, el catalizador bimetálico soportado sobre la alúmina de mayor desarrollo superficial (A_{250}) ha mostrado mejores resultados en cuanto a conversión de NO_x y tiempos de ruptura en la fase de almacenamiento-oxidativo. La alúmina facilita una mejor dispersión de los metales, permitiendo aumentar la carga de bario y, por tanto, el nivel de almacenamiento. Este fenómeno se relaciona con la interacción entre los centros metálicos, según se asocia con el aumento de absorbancia en casi cinco unidades en valores relativos en los perfiles electrónicos.

Los resultados de adsorción y coadsorción apuntan a que el almacenamiento de NO_x se produce a través de dos rutas paralelas cuya implicación depende de los contenidos relativos entre NO y NO_2 en la corriente de alimentación. Cuando el NO es la especie mayoritaria, todo apunta que la “ruta nitrito” es la preferencial porque el NO debe ser oxidado en centros de Pt y directamente adsorbido como nitrito. Además, muestra cierta evolución a nitrato en saturación, siendo la fuente de oxígeno la superficial. En catalizadores sin Ba , la adsorción de NO debe involucrar a los grupos hidroxilos superficiales con formación de agua. Cuando se introduce NO en presencia de exceso de oxígeno a temperatura ambiente, NO_2 es la especie mayoritaria en la corriente gaseosa. Se registra directamente formación de nitratos, lo que se asocia a un almacenamiento cooperativo de NO_2 en sitios próximos cuando la superficie está saturada o bien es a través de la “ruta nitrato”.

Se registran diferentes comportamientos dependiendo de la formulación catalítica. La presencia de platino promueve el almacenamiento oxidativo, a través de la formación y estabilización de especies nitrato superficiales cuya población es mayor para los catalizadores bimetálicos. También modifica la descomposición de las especies ni-

trito y nitrato superficiales lo que permite una más pronta regeneración superficial; este efecto es contrario cuando se incorpora plata. La sustitución de Ba por K ó Mg indica que la presencia de platino no incide de igual forma en la etapa de almacenamiento, lo que sugiere que para que sea eficaz es necesario un recubrimiento mínimo superficial y una interacción entre los centros metálicos.

El análisis de la etapa de regeneración indica que se trata de un proceso catalítico que no depende de la descomposición térmica de los nitratos como paso previo a la regeneración y es necesaria la presencia del platino. Este hecho, sumado a la diferente temperatura a la que comienza la regeneración con los distintos agentes empleados (H_2 , C_3H_6 y C_3H_8), parece indicar que el proceso de reducción precisa de una activación bien del reductor, bien de las especies superficiales retenidas.

Los resultados de reactividad para los catalizadores en forma de polvo analizados en flujo, a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y con la alimentación en forma de pulsos cuadrados, indican que los tiempos de ruptura para el NO_2 son superiores que para NO por lo que su adsorción es mayor. Además, la reducción de los tiempos con pruebas realizadas en catalizadores sin platino revela que el almacenamiento está promocionado por este metal. El hecho de que las concentraciones de salida de H_2O y CO_2 durante la etapa de almacenamiento no sean simultáneas se asocia una retención sobre centro preferentes de almacenamiento, según el orden $BaO > Ba(OH)_2 > BaCO_3$. Relacionado con este fenómeno también se observa que el agua formada durante la reducción de los NO_x almacenados sale retrasada con respecto a la salida de N_2 , lo que indica que se emplea en la regeneración de los hidroxilos superficiales. El empleo de hidrógeno durante la etapa de reducción implica ocasionalmente la formación de amoníaco, aunque su salida se produce una vez que la formación de N_2 prácticamente ha finalizado; por lo que una apropiada y reducida duración de esta etapa favorece la regeneración y previene la formación y *slip* de amoníaco.

Los resultados de reactividad obtenidos para aquellos materiales con la misma formulación conformados en forma de monolitos, en condiciones reales en un rango

de temperatura entre 200 y 400 °C y con al menos diez ciclos de acondicionamiento, sugieren que en función de la reactividad del catalizador se registra una oscilación de la temperatura. La temperatura es medida en el interior de los canales y puede significar desviación de hasta 60 °C y el máximo se registra al final de la etapa de regeneración. La copresencia de Pt y Ba (Pt/Ba=1/10, razón de densidades metálicas superficiales) cuyo perfil electrónico UV-Vis-NIR-RD también incide en la posible interacción Pt-O-Ba asociada al efecto sinérgico, permite un completo y selectivo abatimiento de NO_x . Los valores comparativos de conversión con otro material comercial y en las mismas condiciones operativas indican que la preparativa y formulación del catalizador favorecen además la extensión de la ventana de operación para el proceso NSR.

Conclusiones

En función de los resultados del trabajo de investigación, obtenidos y estructurados según el planteamiento inicial que se extiende desde el nivel molecular hasta el macroscópico, que conforman la Tesis Doctoral en la que se aborda el estudio del proceso de almacenamiento seguido de reducción (NSR, *NO_x-Storage-Reduction*; LNT, *Lean-NO_x-Trap*) para la eliminación de NO_x , se puede establecer la existencia de una relación entre la estructura superficial de los materiales y la reactividad, a través del análisis particularizado concluyendo que:

1. El protocolo establecido de preparación, manteniendo la secuencia de incorporación, permite la reproducibilidad de las características de los materiales y que el contenido global de metales incorporados debe ser inferior al de la máxima capacidad de dispersión del soporte.
2. Las propiedades superficiales de los materiales están condicionadas por el par metálico empleado; siendo la interacción electrónica Pt-O-Ba, a través de su efecto sinérgico, la que induce una sensible mejora de las distintas etapas del

proceso NSR.

3. Durante la etapa de almacenamiento-oxidativo, las especies superficiales retenidas se forman paralelamente vía nitrito o nitrato, dependiendo de las condiciones de operación. En la etapa de regeneración, la reducción no depende de la descomposición térmica de las especies superficiales. La extensión de las etapas, la conversión y selectividad están condicionadas por la razón de densidades superficiales metal-noble/metal-alcalino-térreo, siempre que la global sea inferior al recubrimiento de la alúmina.

De forma general, se concluye que para la eliminación de NO_x en fuentes móviles este proceso, como tratamiento de final de línea, resulta eficiente cuando se emplean catalizadores soportados en forma de monolito y conteniendo el par metálico Pt-Ba, en unas condiciones de operación cíclicas y reales.

Apéndice A

Abstract

A.1. Study of Storage Reduction process, NSR, for NO_x removal in mobile sources

A.1.1. Introduction

Air pollution is a broad term applied to any chemical, physical or biological agent that modifies the natural characteristics of the atmosphere. While major stationary sources are often identified with air pollution, nowadays the greatest source of emissions is mobile sources, mainly the automobile powered engines. The fossil fuels contain nitrogen compounds in their composition and the combustion produces the emission of nitrogen oxides, NO and NO₂, addressed as NO_x.

Three different mechanisms of NO_x formation are known: thermal-NO_x, prompt-NO_x and fuel-NO_x. This last is produced by the oxidation of the nitrogen contained in the fuel as part of aromatic structures. The nitrogen compounds decompose in CN-groups that are finally oxidized to NO. Their formation depends on the conditions of the combustion process. Another mechanism of NO_x formation during combustion was discovered by Zeldovich in 1943 (thermal NO_x). At temperatures higher than 1550 °C, the nitrogen from the air combines with oxygen producing NO in the combustion

chamber, according to the proposed mechanism:

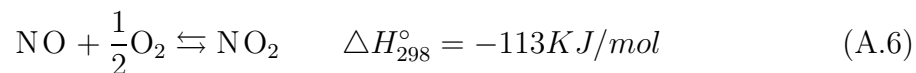


Thermal NO could represent between 90 and 95 % of the NO_x , depending on the characteristics of the fuel used and the operation conditions in the engine.

Third mechanism of NO_x formation was discovered by Fenimore in 1971 (prompt NO_x), who declares that there are reactions between nitrogen molecular and hydrocarbon radicals in the flame.



NO_2 formation is thermodynamically favoured at low temperatures, so it takes place when the gas is emitted to the atmosphere (eq. A.6). N_2O is also produced under certain conditions with some fuels, although it is generally an intermediate in the oxidation of HCN to NO.



Once emitted, photochemical and oxidation reactions complete the cycle of the nitrogen oxides in the atmosphere

Nowadays, most of vehicles use fossil fuels, that means the transport sector is responsible for the main part of the emissions of CO, HC, PM and NO_x ; to be exact, it is responsible of 55 % of the total emissions of NO_x . The rest comes from other combustion forms as energy production plants, industrial processes as residue incinerators, agriculture and other natural sources. Inside this sector road transport is the main responsible of nitrogen oxides; this originates a serious problem of contamination in city centres where there are the highest concentration of vehicles.

The need to decrease this negative traffic impact to the air quality led to the establishment of legislative emission standards for the major pollutants from automobile exhaust such as CO, HC, NO_x and particulate matter. Emission standards are requirements that set specific limits to the amount of pollutants that can be released into the environment. Many emission standards focus on regulating pollutants released by automobiles and other vehicles.

In the United States, emissions standards are managed by the Environmental Protection Agency (EPA). Some of the strictest standards in the world are enforced in California by the California Air Resources Board (CARB), following the California AB 1493. Currently, vehicles sold in the United States must meet "Tier II" standards that went into effect in 2004. "Tier II" standards are currently in an adaptation process that should be complete and obligatory in 2009. The "Tier II" establishes a range from 1 to 10; 1 correspond to the cleanest automobile (Zero Emission vehicles) and 10 to the dirtiest. The former "Tier I" standards that were applied from 1994 to 2003, differs between automobiles and light trucks, but "Tier II" standards are the same for both types. A common measurement system for American standards is unit of grams per mile.

The European Union has its own emission standards defining the acceptable limits for exhaust emissions of new vehicles sold in EU member states. The standards are defined in a series of European Union directives staging the progressive introduction of increasingly strict standards. Currently, standards are set for all road vehicles, trains and mobile machinery (such as tractors). No standards are applied to ships or airplanes. For each vehicle type, different standards apply. Compliance is determined by running the engine at a standardized test cycle.

Noncompliant vehicles cannot be sold in the EU, but new standards do not apply to vehicles already on the roads. The stages are typically referred to as Euro 1, Euro 2, Euro 3, Euro 4 and Euro 5, or alternatively using Roman numerals instead of numbers. Here is a summary list of the standards, when they come into force, what

they apply to, and which EU directives provide the definition of the standard:

Euro 1 (1993); directive 91/441/EEC for passenger cars and 93/59/EEC for light trucks.

Euro 2 (1996); directive 94/12/EC for passenger cars and 96/69/EC.

Euro 3 (2000); directive 98/69/EC for any vehicle.

Euro 4 (2005); directive 98/69/EC and 2002/80/EC for any vehicle.

Euro 5 will be applied next 2008-09 for any vehicle; but now it is a proposal (European Commission, 2005). These limits supersede the original directive on emission limits 70/220/EEC.

The classifications for vehicle types are defined by 2001/116/EC (amending Directive 70/156/EEC).

A.1.2. Automobile catalytic systems

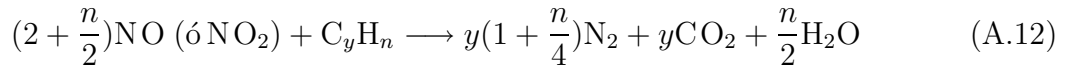
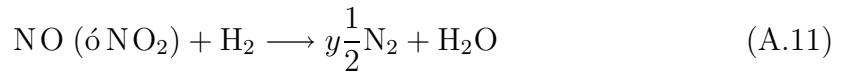
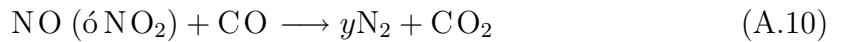
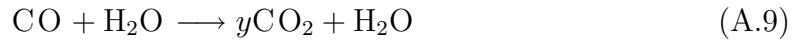
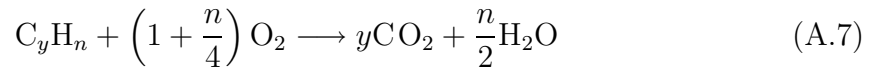
As discussed above, major part of NO_x emissions are produced by traffic. This implies that it is necessary the development of aftertreatment deNO_x technology to reduce the NO_x production by car. A catalytic converter is a device used to reduce the toxicity of emissions from an internal combustion engine. Firstly, it was introduced on series-production automobiles in the US market during 1975, in order to comply with the EPA regulations on auto exhaust. A catalytic converter provides an environment for a chemical reaction wherein toxic combustion by-products are converted to less-toxic gases.

The catalytic converter consists of several components: the core or substrate, the washcoat and metal loadings. In modern catalytic converters, the core is frequently a ceramic honeycomb; however stainless steel foil honeycombs are also used. The purpose of the core is to support the catalyst. In an effort to make converters more efficient, a washcoat is utilized, most often a mixture of silica and alumina. The washcoat, when added to the core, forms a rough, irregular surface which has a greater surface area than the core, which is desirable to give the converter core a

larger surface area, and therefore more places for active precious metal sites. Finally, some metals are incorporated onto the support to promote desirable reactions.

Three way catalysts, TWC

A three-way catalytic converter has three simultaneous tasks: the reduction of nitrogen oxides to nitrogen and oxygen, the oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide and the oxidation of unburnt hydrocarbons (HC) to carbon dioxide and water.



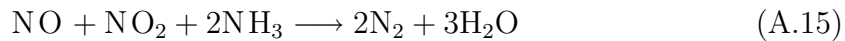
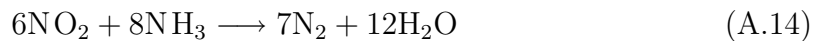
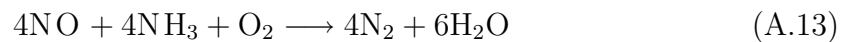
These reactions occur most efficiently when the catalytic converter receives exhaust from an engine running at the stoichiometric point: 14.6 parts oxygen per 1 part fuel, expressed in weight, for gasoline (Air/Fuel, A/F = 14.6, $\lambda = 1$). When there is more oxygen than required, the system is said to be running lean, it is in oxidizing conditions. In that case, the oxidizing reactions (oxidation of CO and hydrocarbons) are favoured, at the expense of the reducing reaction. When there is excessive fuel, then the engine is running rich. The reduction of NO_x is favoured, at the expense of CO and HC oxidation. If an engine could be held at the strict stoichiometric point for the fuel used, it is theoretically possible to reach high conversion efficiencies for the three components.

The growing environmental regulation has caused the development of the lean-burn engines that operate in excess of oxygen to offer better fuel economy than the stoichiometric engines, minimizing the fuel consumption and reducing the CO_2 and pollutants emissions except for NO_x . The oxygen excess conditions ($A/F > 14.6$, λ

> 1) increase the NO_x emitted and reduce the efficiency of the classic Three-Way-Catalysts (TWC); so NO_x abatement under these lean fuel conditions is a challenge.

Selective Catalytic Reduction, SCR

Selective Catalytic Reduction (SCR) is a process where a reducing gas or liquid (most commonly ammonia or urea) is added to the gas stream and is absorbed onto a catalyst. The reducing agent reacts with NO_x in the gas to form H₂O and N₂.



Most common SCR system is a Vanadium based catalyst or a catalyst with Zeolites in the washcoat. Nowadays, a silver supported catalyst is offering better performance. SCR catalysts function well only within a narrow temperature window; an Engine Control Unit is specially programmed to keep the exhaust gas temperature in that range that could be a difficult. Besides there is considerable discussion about which reducing agent is best. While ammonia offers slightly better performance, it is poisonous, and a difficult substance to handle safely. Urea is safer to handle, however not quite as effective; however up to now, it is the most popular choice for engine manufacturers. In both cases, the reducing agent must be extremely pure, because the impurities can deactivate the catalyst.

These are major problems of the SCR deNO_x technology for mobile sources; it makes that the abatement of NO_x in lean fuel conditions is still a challenge for the car manufacturers.

NO_x Storage-reduction, NSR

Lean Burn engines present a special challenge to emission control system designers because of the relatively high levels of O₂ (atmospheric oxygen) in the exhaust gas stream. A “chemical-operation” so-called NO_x-Storage-Reduction (NSR) or Lean-NO_x-Trap (LNT) is a smart process that can effectively reduce NO and NO₂ emit-

ted in the exhaust gas off lean burn internal combustion engine using NO_x storage-reduction catalysts. This multi-stage process requires operation under cyclic lean-rich conditions. During lean (oxygen excess) conditions, the NO_x are stored onto catalyst surface as nitrites and nitrates species. When storage capacity is close to NO_x saturation, the operation conditions are changed to a short period of rich conditions with high fuel and low oxygen level where begins the chemical reduction of the stored NO_x species, thus providing the catalyst regeneration.

The different components have been chosen to achieve the dual-function for the NO_x -traps and the mineralization process. An alkaline-earth oxide is included in the catalyst formulation due to its efficiency as NO_x potential adsorbent; another component in the formulation is required for oxidation-reduction processes, so a noble supported metal is used to. There is a standard formulation of NSR-catalyst developed and marketed by Toyota for lean-burn gasoline engines based on Ba and Pt as active elements that seems to offer good performance for NO_x abatement.

A.1.3. Objective

The evaluation of NSR process present a number of experimental challenges due to the complexity of the cyclic operation and the multicomponent and multifunctional nature of the catalyst. To understand the operation a general study of NO_x Storage-Reduction process is required, due to the complexity of catalytic properties; beyond its cyclic operation originates from the fact that each step is dependent of the others, the reaction process, the operation and the system are inherently transient. The role of the catalytic components in the formulations has been analysed with a special attention to the content and the possible interactions at surface level; extending the analysis to chemical regime and to macroscopic catalytic overall behaviour.

A.1.4. Experimental Setup

Characterization analysis

A set of characterization techniques were employed to evaluate the overall properties of materials. A_{BET} have been determined by nitrogen adsorption and recorded on an automatic Micromeritics TriStar 3000 apparatus. DTA-TG (Setaram CS32-CS332) was used to evaluate the thermal decomposition of precursors and establish the protocol to preparation and calcinations. XRD patterns were recorded using a Siemens D-501 diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation (40 kV, 22.5 mA) registering the Bragg's angle between $10\text{-}60^\circ$ (2θ). A Philips CM200 (200 kV) instrument was employed to photograph the powder catalysts by Transmission Electron Microscopy and micro-photographs of the monoliths were recorded by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a Jeol-840 instrument. Ultraviolet-Visible-Infrared spectroscopy in Diffuse Reflectance (UV-Vis-NR-RD) was recorded using a Jasco V-570 model spectrometer between 200 and 2500 nm of wavelength. Spectra were normalized according to Kubelka-Munk function.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) data were acquired with a Physical Electronic 5700 spectrometer equipped with a hemispherical electron analyser and Mg $\text{K}\alpha$ X-ray exciting source (1253.6 eV, 15 kV, 300 W). C_{1s} has been used as an internal patron for calibration (284.8 eV), considering a deviation 0.2 eV. Consequence of the asymmetry presented by the signal registered for O_{1s} , $\text{Ba}_{3d5/2}$, C_{1s} , $\text{Pt}_{4d5/2}$ and $\text{Ag}_{3d5/2}$ regions, the bands are the result of the contribution of more than one species and the relative population have been determined by deconvolution. A strategy was developed for the mathematical deconvolution; in all cases the signal was adjusted to a mathematical response consistent of a Gaussian-Lorentzian distribution (80-20 %, respectively) with a minimal χ^2 deviation. FTIR spectra were carried out in a Nicolet-Avatar 360 instrument; the samples were pressed on self-supported pellets and placed in a special quartz cell equipped with KBr windows, permanently connected to a conventional vacuum line (residual pressure 1.10^{-4} torr). The data acquisition

spectra have been considered of 100 scans (4 cm^{-1} resolution) in the $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ wavenumber region. For characterization it is showed the spectrum of the activated samples by heating in vacuum at $500\text{ }^\circ\text{C}$ during one hour. Besides, an acidity study is made by adsorption of pivalonitrile (PV, 25 torr pulse) over different samples. After the adsorption at room temperature, it is analyzed the thermal evolution of the signals up to $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Catalytic Tests

i) FTIR "in situ" analysis

The first approach considered is the decoupling of the storage and reduction steps. Previously to the adsorption, the samples were activated by heating in vacuum at $500\text{ }^\circ\text{C}$ during one hour. The storage step involves the contact of the activated pellet with the gas phase both a NO (40 torr) as NO+O₂ pulses (NO/O₂, 20/200 torr) adsorbed at room temperature. After ten minutes of contact, it was made an evacuation from room temperature to $500\text{ }^\circ\text{C}$. Data acquisition consisted of 100 scans of 4 cm^{-1} resolution, and the range of wavenumbers is between 4000 and 400 cm^{-1} as function of absorbance.

Previous to the regeneration step, the sample was saturated of NO_x at $300\text{ }^\circ\text{C}$ with a NO+O₂ mixture (1:10); then the sample is cooled at room temperature and a reduction agent is introduced (H₂, C₃H₆ or C₃H₈). The thermal evolution of the contemporaneously spectra, both sample and gas phase, were registered from room temperature up to $400\text{ }^\circ\text{C}$.

ii) Transient Response Method Analysis (TRM)

NO_x abatement under transient conditions has been investigated by Transient Response Method (TRM) runs using a flow system with a quartz tube reactor (7 mm i.d.) directly coupled to a MS (Mass Spectrometer, Balzers QMS 200). Powder catalyst loaded into reactor was 0.120 g (ϕ 200 mesh) and it is previously activated at $500\text{ }^\circ\text{C}$ in 20% O₂ in He atmosphere ($200\text{ cm}^3/\text{min}$). The temperature was set at $350\text{ }^\circ\text{C}$ in a stream of He containing 3% O₂. After stabilization of MS signals, a rectangular pulse

of 1000 ppm NO (containing Ar as internal reference, i.r.) was admitted to the reactor until saturation of catalyst; then, the NO_x concentration was decrease back to zero. The NO_x species adsorbed during the pulse were removed by feeding a stream of 2000 ppm H₂ (with Ar as internal reference) in He. The reactor gas-off was monitored as temporal evolution following the m/e ratios: 2 (H₂), 15 (NH₃), 18 (H₂O), 28 (N₂), 30 (NO), 32 (O₂), 40 (Ar), 44 (N₂O or CO₂) and 46 (NO₂). The comparison of the NSR catalysts was made in terms of N₂-selectivity during the regeneration stage and NO_x efficiency during the complete cycle:

$$\text{NO}_x \text{ Efficiency} = \left(1 - \frac{\text{NO}_{x-out} + \text{NO}}{\text{NO}_{in}}\right) \cdot 100 \quad (\text{A.16})$$

$$\text{Selectivity} = \left(\frac{N_2 \cdot 2}{N_2 \cdot 2 + \text{NO}_{x-out}}\right) \cdot 100 \quad (\text{A.17})$$

iii) Real cyclic operation tests

The activity of monolithic catalysts was tested under transient cyclic conditions using a flow reactor system in which the monolith was placed in a reactor and NO, NO₂ concentrations were measured by NO_x chemiluminescent analyzer. Tests were carried out under lean-rich cycles, alternating the lean stage (60 s) with the rich one (10 s) and employing propylene as a reducing agent during the rich conditions. The reaction mixture for lean (oxidizing) conditions was: 760 ppm NO, 9.6 % O₂, 5 % CO₂ and 5 % H₂O (NO/O₂/CO₂/H₂O = 0.076/9.6/5/5 % v/v) with a total flow rate of 3.28 l/min with lean time of 60 s. The reaction mixture for rich conditions was selected as following: 1 % C₃H₆, 0.5 % O₂, 5 % CO₂ and 5 % H₂O (C₃H₆/O₂/CO₂/H₂O = 1/0.5/5/5 % v/v), 3.10 l/min of total flow during 10 seconds. The temperature range between 200-400 °C and GHSV of 5000 h⁻¹ were maintaining during the tests. The NO_x conversion was calculated as the integral difference between the inlet and outlet NO concentrations for the lasts 10 cycles (typically catalyst was exposed to lean- rich cycles for 30-40 minutes to reach steady-state activity of catalyst):

$$\text{NO}_x \text{ Conversion} = \frac{\text{AC dif}}{\text{NO}_{x-in}} \cdot 100 \quad (\text{A.18})$$

Where NO_{in} is the NO inlet concentration for the lasts 10 cycles (mmol); ACdif, is the integral difference between the inlet and outlet NO concentrations during the lasts 10 cycles ($\text{NO}_{in} - \text{NO}_{out}$); NO_{out} is the NO_x outlet concentration for the lasts 10 cycles (mmol).

Catalyst synthesis

The series of catalysts that have been prepared are shown in Table 1. The labelled of the catalysts is made employing the symbol of the different metals incorporated onto the support in terms of atomic superficial density. Metals precursors are barium acetate (barium), potassium acetate (potassium), magnesium acetate (magnesium), diamminedinitritoplatinum II (platinum), silver nitrate (silver) or ammonium metatungstate hydrate (tungsten) and the numbers in brackets are the different metal loadings employed expressed as % w/w.

i) Powder form

The supports used for the materials in powder form were A_{150} and A_{250} , which are related with two commercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with different morphological properties: A_{150} is related with an A_{BET} c.a. $150 \text{ m}^2/\text{g}$ and $V_p = 0.230 \text{ cm}^3/\text{g}$ and second alumina, A_{250} , with a $A_{BET} = 250 \text{ m}^2/\text{g}$ and $V_p = 1.025 \text{ cm}^3/\text{g}$.

The metal incorporation onto the alumina support was made by incipient wetness impregnation using precursor salt solutions by steps. The preparation procedure for bimetallic catalysts involves two sequential impregnation steps: firstly, the Pt or Ag was dispersed onto the carrier, dried overnight at $90 \text{ }^\circ\text{C}$ and calcined in air at $300 \text{ }^\circ\text{C}$ for three hours. Then, the corresponding alkaline(-earth) metal is added by new impregnation of the activated Pt/ Al_2O_3 , dried and finally calcined in air at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ for two hours. For monometallic reference catalysts preparation was only necessary the last calcination step.

Catalysts	Metallic loadings at/nm ² (% w/w)					
	Pt	Ba	Ag	K	Mg	W
Reference System						
A ₁₅₀	-	-	-	-	-	-
5BaA ₁₅₀	-	5 (17.1)	-	-	-	-
0.4PtA ₁₅₀	0.4 (2)	-	-	-	-	-
0.4Pt5BaA ₁₅₀	0.4 (2)	5 (17.1)	-	-	-	-
Lower platinum load						
0.2PtA ₁₅₀	0.2 (1)	-	-	-	-	-
0.2Pt5BaA ₁₅₀	0.2 (1)	5 (17.1)	-	-	-	-
Parcial substitution of platinum						
0.4Pt-AgA ₁₅₀	0.13 (0.7)	-	0.27 (0.7)	-	-	-
0.4Pt-Ag5BaA ₁₅₀	0.13 (0.7)	5 (17.1)	0.27 (0.7)	-	-	-
Complete substitution of platinum						
0.8AgA ₁₅₀	-	-	0.8 (2)	-	-	-
0.8Ag5BaA ₁₅₀	-	5 (17.1)	0.8 (2)	-	-	-
Lower barium load						
3BaA ₁₅₀	-	3 (10.3)	-	-	-	-
4BaA ₁₅₀	-	4 (13.7)	-	-	-	-
0.4Pt3BaA ₁₅₀	0.4 (2)	3 (10.3)	-	-	-	-
0.4Pt4BaA ₁₅₀	0.4 (2)	4 (13.7)	-	-	-	-
Substitution of barium						
4KA ₁₅₀	-	-	-	4 (3.9)	-	-
4MgA ₁₅₀	-	-	-	-	4 (2.4)	-
0.4Pt4KA ₁₅₀	0.4 (2)	-	-	4 (3.9)	-	-
0.4Pt4MgA ₁₅₀	0.4 (2)	-	-	-	4 (2.4)	-
Additive						
0.4Pt0'04W4BaA ₁₅₀	0.4 (2)	4 (13.7)	-	-	-	0.04 (0.2)
Support change						
A ₂₅₀	-	-	-	-	-	-
0.4PtA ₂₅₀	0.4 (3.2)	-	-	-	-	-
5BaA ₂₅₀	-	5 (28.5)	-	-	-	-
0.4Pt5BaA ₂₅₀	0.4 (3.2)	-	-	-	-	-
Monoliths						
M	-	-	-	-	-	-
4BaM	-	4 (5)	-	-	-	-
AgBaM	-	4 (5)	0.8 (0.4)	-	-	-
Pt-AgBaM	0.13(0.23)	4 (5)	0.27(0.26)	-	-	-
PtBaM	0.4 (0.7)	4 (5)	-	-	-	-

Tabla A.1: Catalysts synthesized

The incorporation of a third element depends on the final catalyst formulations. For the partial substitution of platinum by silver (0'4Pt-AgA₁₅₀ and 0'4Pt-Ag5BaA₁₅₀) it is used a unique solution where the precursors are simultaneously incorporated. In the case of an additive, as tungsten (0'04W0'4Pt4BaA₁₅₀), the impregnation was made after the platinum impregnation with a partial calcination at 300 °C for three hours.

ii) Monolith form

A set of selected conformed catalysts (core samples) was prepared for this study. The structured support (monolithic) employed is a commercial cordierite coated with alumina. The characteristics of the cores are: alumina loading closed to 40% w/w. $A_{BET} = 55 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p = 6.5 \text{ cm}^3/\text{monolith}$ (used as a reference for the maximum volume employed for the precursor salt solutions), 18 g, dimensions of 1"x3" and a cell density of 400 cpsi. The precursor solutions for the metallic impregnation were kept at least for 12 h before the impregnation procedure. The metals wet impregnation was carried out by filling the channels with the solutions, then dried first at room temperature for 12 hours and after at 90 °C (12 h). The samples were calcined in air at 500 °C during 2h; between the two impregnation steps the monoliths were calcined in air at 300 °C for 3 h to stabilize the first metal incorporated (platinum in all cases), according to synthesis procedure of the powder catalysts.

The overall metal contents are shown in table A.2 expressed as surface atomic density (atoms per nanometer square of support, at/nm²) and are into brackets its corresponding values in percentage of weight of monolith. The Ba-loading for all systems was kept constant at 4.0 at/nm², for platinum 0.4 at/nm², a mixture of silver and platinum with an overall content of 0.4 at/nm² (Pt/Ag atomic ratio=1/2, that means 0.23% w/w and 0.27% w/w, respectively) and a silver content of 0.8 at/nm² (0.4% w/w).

Catalyst Series prepared

Initially it is established a model formulation for the reference system. The usual

contents addressed in literature for NSR-catalysts are included in percentage weight range between of 1-3 % w/w of noble metal and wide range of barium loading normally between 5 and 30 % w/w. For the considered model catalytic system, 0'4Pt5BaA₁₅₀, was chosen platinum as noble metal with an average value of 0'4 at/nm² of Pt (2 % w/w) and a relative Ba-high load of 5 at-Ba/nm² (c.a.17 % w/w); using an alumina support, named as A₁₅₀ (150 m²/g). The series was completed with the monometallic counterparts: 0'4PtA₁₅₀ and 5BaA₁₅₀.

It was also considered different metal loadings taken account of a lower Pt-content of 0.2 at-Pt/nm², (0'2PtA₁₅₀ and 0'2Pt5BaA₁₅₀) and a Ba-content of 4 and 3 at-Ba/nm² (14 and 10 % w/w respectively), 0'4Pt4BaA₁₅₀, 4BaA₁₅₀, 0'4Pt3BaA₁₅₀ and 3BaA₁₅₀ samples.

For a possible enhance of the overall activity was considered the substitution of catalytic components. In this line the replacement of platinum by silver was analysed, due to its efficacy for NO_x abatement in oxidizing conditions by Selective Catalytic Reduction (SCR) with the formulations: 0'4Pt-Ag5BaA₁₅₀, 0'4Pt-AgA₁₅₀, 0'8Ag5BaA₁₅₀ and 0'8AgA₁₅₀. Barium was also substituted by potassium or magnesium, preparing catalysts labelled as 0'4Pt4KA₁₅₀, 4KA₁₅₀, 0'4Pt4MgA₁₅₀ and 4MgA₁₅₀. An acid promoter as tungsten was included in the NSR formulation to test the capability in the regeneration step; considering an unique formulation as 0.04W0.4Pt4BaA₁₅₀. A series with the same initial formulation was prepared employing another alumina, (0'4PtA₂₅₀, 5BaA₂₅₀ and 0'4Pt5BaA₂₅₀); to evaluate the influence of the morphological properties by change of the support with an alumina of different surface area and pore volume, A₂₅₀.

Finally, it is known that the typical catalyst employed in the automotive industry is a material shaped as ceramic monoliths with a cordierite structure washcoated with alumina and incorporated metals in the formulations. It has been chosen some formulations of the powder catalysts and a new series was prepared, labelled as: M (monolith core of cordierite), 4BaM, 0.4Pt4BaM, 0.4Pt-Ag4BaM and 0.8Ag4BaM.

A.1.5. Significance and Conclusions

From the data reported in the Memory, concerning the analysis of different parameters of the NSR catalysts, it can be concluded with a thorough knowledge of the structure-reactivity of the process.

Characterization results suggest that NSR catalysts are *quasi*-monolayer supported catalysts where platinum are dispersed as nanoparticles and, in spite of the high alkaline-earth load, surface of alumina could be rest uncovered. It is necessary the presence of an alkaline-earth component with an optimal loading that it permits a surface well spreading to enhance the NO_x storage.

Data obtained from characterization have shown a discontinuity between the catalysts containing 4 and 5 atoms of barium per nanometer square of support (at/nm²). This fact suggests that the dispersion capacity of support was overpassed when the overall metal loading is close to 5 atoms per nm² of support. UV-Vis-NIR DR spectra show similar profiles in UV-region for 0'4Pt3BaA₁₅₀ and 0'4Pt4BaA₁₅₀ catalysts. XPS data also suggest a nearby behaviour for the BE values with a similar surface species relative population. Thermal-Differential (TD) runs show that the catalyst containing 5 at-Ba/nm² has a different decomposition-profile, close to barium acetate bulk one, where overlapped exothermic processes are registered. All results point out that a loading of 5 at-Ba/nm² overpasses the dispersion capacity of the alumina, so 0.4Pt4BaA seems to be a better catalyst formulation. Finally, conversion results registered on TRM runs confirm that the catalyst with Ba/Pt ratio 1/10 has better performance than the highest barium load catalyst.

Characterization and reactivity results point that a surface-reactivity relationship should exist as consequence of a synergy between Pt and Ba centers dispersed onto alumina. It was already registered an enhancement of the electronic profile on the K/M intensity for the bimetallic systems. Besides the Pt-BE values and the relative superficial platinum species are modified probably by the local interaction between metallic centers that it is not detected with other alkaline (earth) component.

The substitution of barium by potassium or magnesium shows that, in spite of the use of the same atomic surface density (4 at/nm²), different alumina coverage is obtained; according to alkaline (-earth) properties. Nearly all barium is in carbonate form, as can be registered by showing formation of crystalline carbonate cluster in RX diffraction patterns; when barium is present in catalyst formulation on the IR spectra vibrational modes associated to barium carbonate are visible. In the opposite, the dispersion is higher for potassium and magnesium: no diffraction lines are observed and IR spectrum of activated pellets is similar to the support one; besides there is no modification of XPS signals and less storage capacity of NO_x was registered during FTIR adsorptions. These results suggest that with the same metallic surface density for the alkaline (-earth) the storage capacity is limited consequently of the low coverage and the possible discrete interaction between metallic centers; compared with the Ba containing catalysts. The morphological characteristics of the support also apparently influence the overall behaviour during reactivity runs. The catalytic system prepared onto the alumina with high A_{BET} , pore volume and acidity showed a better performance during the lean cycles carried out by TRM runs.

FTIR results point out that the storage of NO_x proceeds through different routes depending on the presence of NO or NO₂ in the gas-phase. When NO is fed the "nitrite route" has to be the preferential route because NO is oxidized onto Pt sites and directly adsorbed as barium nitrite and the spectra show a possible evolution to nitrate. For free-Ba catalysts, the NO adsorption must be through surface hydroxyls groups with water formation and no nitrate evolution. When NO in oxygen excess is introduced at room temperature, NO₂ is detected in the gas-phase. On the surface is directly registered nitrate-barium species; it could be associated to a cooperative NO₂ adsorption on proximal-sites or the reported "nitrate route".

These experiments also provide information about different adsorption behaviours depending on the catalytic formulation. Platinum presence promotes the oxidative storage because the nitrate formation is enhanced in bimetallic catalysts. Besides,

the platinum modifies the decomposition of nitrites and nitrates surface species. The decomposition temperature decreased and the surface regeneration was favoured. During the regeneration step it is observed that the reduction cycle is clearly promoted by the Pt presence and the surface regeneration occurs before the thermal nitrate decomposition. This fact was observed during the rich-cycle using H_2 as reducing agent over $0.4Pt/4BaA$ compared with $4BaA$ material. The use of several reducing agents produced different distribution products that might be related with red-capability. N_2 and NH_3 are detected in the gas-off when H_2 was used and N_2O , NO and NO_2 when C_3 -hydrocarbons were employed. Besides, temperature window depends on the molecule used $H_2 > C_3H_6 > C_3H_8$; so the regeneration cycle with C_3 -hydrocarbons resulted effective when the temperature is close to the end temperature NSR range.

TRM runs show the behaviour of the powder catalyst tested in flow experiments with rectangular step feed. During the storage stage ($NO+O_2$ pulses) the NO_2 dead-times registered are longer than NO ones, suggesting that NO_2 adsorption is favoured. Besides, the further modification of breakthrough time values for NO and NO_2 in Pt-free reference materials reveals that the storage process is enhanced by the platinum presence.

The fact of the outlet concentrations of H_2O and CO_2 during the storage stage are not simultaneous might be associated to the preferentially NO_x storage onto $BaO > Ba(OH)_2 > BaCO_3$, in line with the basic character of the different Ba adsorption sites. For comparative purposes in Figure 1 are collected the NO_x conversion data for the bimetallic catalysts resulting from lean-cycle of TRM tests

During regeneration step N_2 and H_2O profiles, produced in the reduction process, appear with different delay-times consequence of the prompt superficial chemical reduction and regeneration of $Ba(OH)_2$ superficial sites, respectively. The use of hydrogen as reducing agent implies NH_3 formation, although the outlet concentration is registered once N_2 -production is practically finished. Appropriate and shorter times for lean-rich stages might favour the complete oxidative accumulation and prevent

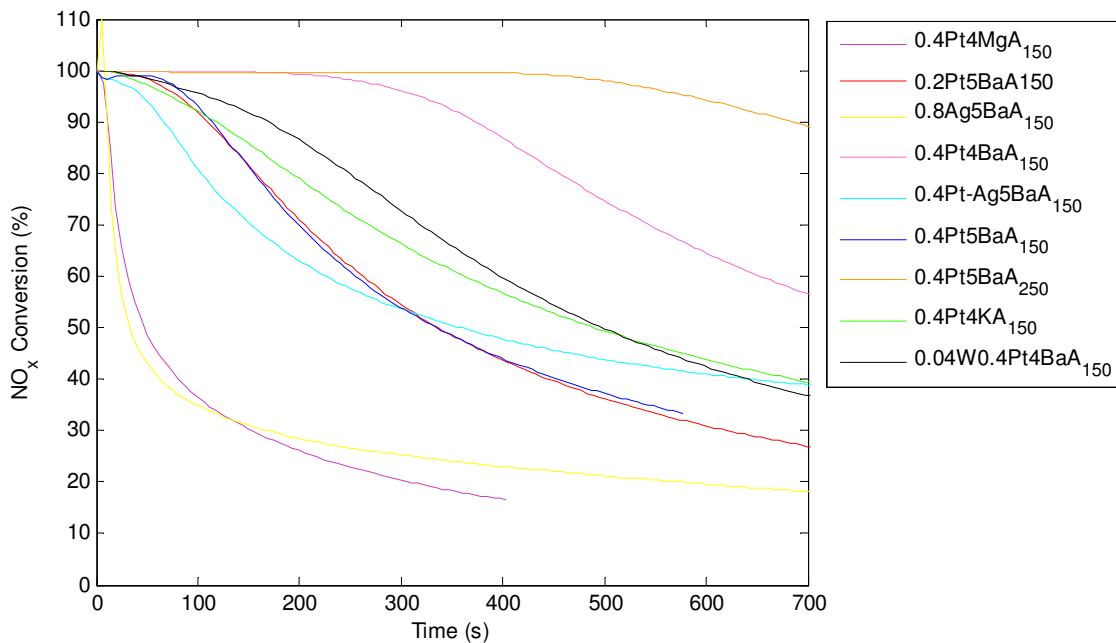


Figura A.1: NO_x conversion as function of time of powder catalysts during the storage stage of TRM runs

the ammonia production.

The results obtained from similar powder-form catalyst formulations conformed as monoliths furnished the real behaviour of materials for NO_x abatement by NSR cyclic operation. A preparative protocol has been established that allows to reproducing the NSR monolith catalysts with the same surface characteristics and properties. The catalysts were studied under the test protocol which simulates a quasi-real exhaust with cyclic mode of operation, switching from lean to rich conditions, in a temperature range between 200-400 °C. Data suggest that the barium and platinum co-presence is necessary to facilitate the NO_x storage during the lean-cycle; while effectively the platinum participates both in storage and regeneration processes leading to the complete NO_x abatement. During the lean and rich cycles it is registered an oscillation in the temperature, measured inside the channel, whose variation supposes a deviation of the operation temperature of until 60 °C; where the maximum was regis-

Catalysts	NO _x Conversion				
	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
4BaM	0	0	1	2	3
0.4Pt4BaM	100	100	100	100	100
NSR commercial Pt-Ba-M	40	89	100	98	93

Tabla A.2: NO_x conversion values of monolithic catalysts during cyclic operation conditions

tered at the end of the rich-cycle. Comparative data, (Table 2) with another catalyst with commercial formulation indicate that 0.4Pt4BaM catalytic formulation shaped in monolithic-form revealed a complete NO_x abatement and high N₂-selectivity in the NSR whole temperature.

Bibliografía

- Abdulhamid, Hussam, Fridell, Erik, y Skoglundh, Magnus. 2004. Influence of the type of reducing agent (H_2 , CO , C_3H_6 and C_3H_8) on the reduction of stored NO_x in a Pt/BaO/ Al_2O_3 model catalyst. *Topics in Catalysis*, **30/31**, 161–168.
- Abdulhamid, Hussam, Fridell, Erik, y Skoglundh, Magnus. 2006. The reduction phase in NO_x storage catalysis: Effect of type of precious metal and reducing agent. *Applied Catalysis B: Environmental*, **62**, 319–328.
- Ahlvik, P. 2002 (August). A comparison of two gasoline and two diesel cars with varying emission control technologies. 8th Diesel Engine Emissions Reduction Conference.
- Aleman, L. J., Lietti, L., Ferlazzo, N., Forzatti, P., Busca, G., Giamello, E., y Bregani, F. 1995a. Reactivity and Physicochemical Characterization of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ De- NO_x Catalysts. *Journal of Catalysis*, **155**, 117–130.
- Aleman, L. J., Delgado, F., Blasco, J.M., y Svachula, J. 1995b. Reducción Catalítica Selectiva de los NO_x con amoníaco. *Ingeniería Química*, 119–124.
- Amberntsson, Annika, Skoglundh, Magnus, Jonsson, Martin, y Fridell, Erik. 2002. Investigations of sulphur deactivation of NO_x storage catalysts: influence of sulphur carrier and exposure conditions. *Catalysis Today*, **73**, 279–286.
- Amberntsson, Annika, Fridell, Erik, y Skoglundh, Magnus. 2003. Influence of platinum and rhodium composition on the NO_x storage and sulphur tolerance of a barium based NO_x storage catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **46**, 429–439.
- Anderson, J., Paterson, A., y Fernández-García, M. 2000. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **130**, 1331.
- Anderson, J.A., Bachiller-Baeza, B., y Fernández-García, M. 2003. Role of Pt in Pt/Ba/ Al_2O_3 NO_x storage and reduction traps. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4418–4427.

- Arena, G.E., Bianchini, A., Centi, G., y Vazzana, F. 2001. Transient Surface Processes of Storage and Conversion of NO_x Species on Pt–Me/Al₂O₃ Catalysts (Me = Ba, Ce, Cu). *Topics in Catalysis*, **16**, 157.
- ATSDR. 1995. *Toxicological profile for fuel oils*. Tech. rept. Agency for Toxic Substances and Disease Registry-U.S. Department of Health and Human Services.
- Au, C.T., Zhang, Y.Q., He, H., Lai, S.Y., y Ng, C.F. 1997. The characterization of BaCO₃-modified LaOF catalysts for the OCM reaction. *Journal of Catalysis*, **167**, 354–363.
- Bartley, Gordon J.J. 2004. Alternative catalytic approach for reduction of cold-start hydrocarbon emissions. *Topics in Catalysis*, **30/31**, 383–388.
- Bellamy, L. J. 1980. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. 2nd edn. Chapman and Hall.
- Bögner, W., Krämer, M., Krutzsch, B., Pischinger, S., Voigtländer, D., Wenninger, G., Wirberleit, F., Brogan, M.S., Brisley, D., y Webster, D.E. 1995. Removal of nitrogen oxides from the exhaust of a lean-tune gasoline engine. *Applied Catalysis B: Environmental*, **7**, 153–171.
- Bion, Nicolas, Saussey, Jacques, Haneda, Masaaki, y Daturi, Marco. 2003. Study of in situ FTIR spectroscopy of the SCR of NO_x by ethanol on Ag/Al₂O₃-Evidence of the role of isocyanate species. *Journal of Catalysis*, **217**, 47–58.
- Blumberg, K.O. Walsh, M.P. Pera C. 2003. *Gasolina y Diesel de bajo azufre: la clave para disminuir las emisiones vehiculares*. Tech. rept. European Environment Agency, EEA.
- Bünger, J. 2000. Mutagenicity of diesel exhaust particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis*, **15**, 391–397.
- Burch, R., y Millington, P. J. 1995. Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts. *Catalysis Today*, **26**, 185–206.
- Burch, R., y Watling, T.C. 1997. The difference between alkanes and alkenes in the reduction of NO by hydrocarbons over Pt catalysts under lean-burn. *Catalysis Letters*, **43**, 19.
- Burch, R., Millington, P. J., y Walker, A. 1994. Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*, **4**, 65.

- Burch, R., Fornasiero, P., y Southward, B. W. L. 1999. An Investigation into the Reactivity, Deactivation, and in Situ Regeneration of Pt-Based Catalysts for the Selective Reduction of NO_x under Lean Burn Conditions. *Journal of Catalysis*, **182**, 234–243.
- Burch, R., Breen, J.P., y Meunier, F.C. 2002. A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **39**, 283–303.
- Busca, G. 2006. *Metal Oxides. Chemistry and Applications*. CRC Press. Chap. 9.
- Busca, Guido, y Lorenzelli, V. 1982. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces. *Materials Chemistry*, **7**, 89–126.
- Busca, Guido, Centi, G., Marchetti, L., y Trifirò, F. 1986. *Langmuir*, **2**, 568.
- Busca, Guido, Larrubia, Maria Angeles, Arrighi, Laura, y Ramis, Gianguido. 2005. Catalytic abatement of NO_x : chemical and mechanistic aspects. *Catalysis Today*, **107-108**, 139–148.
- Calvert, J., Heywood, J., Sawyer, R., y Seinfeld, J. 1993. Achieving Acceptable Air Quality: Some Reflections on Controlling Vehicle Emissions. *Science*, **261**, 37–45.
- Cant, N.W., y Patterson, M.J. 2002. The storage of nitrogen oxides on alumina-supported barium oxide. *Catalysis Today*, **73**, 271.
- Castoldi, L., Nova, I., Lietti, L., y Forzatti, P. 2004. Study of the effect of Ba loading for catalytic activity of Pt-Ba/ Al_2O_3 model catalysts. *Catalysis Today*, **96**, 43–52.
- Castoldi, Lidia. 2004. *Pt-Ba/ γ - Al_2O_3 NO_x storage-reduction catalysts: characterization and activity*. Ph.D. thesis, Politecnico di Milano.
- Castoldi, Lidia, Matarrese, Roberto, Lietti, Luca, y Forzatti, Pio. 2005. Simultaneous removal of NO_x and soot on Pt-Ba/ Al_2O_3 NSR catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **64**, 25–34.
- Centi, G., Perathoner, S., Biglino, D., y Giamelo, E. 1995. Adsorption and reactivity of NO on Copper on alumina catalysts. *Journal of Catalysis*, **151**, 75–92.
- Choo, Soo Tae, Yim, Sung Dae, Nam, In-Sik, Ham, Sung-Won, y Lee, Jeong-Bin. 2003. Effect of promoters including WO_3 and BaO on the activity and durability of V_2O_5 /sulfated TiO_2 catalyst for NO reduction by NH_3 . *Applied Catalysis B: Environmental*, **44**, 237–252.

- Corro, G., Fierro, J.L.G., Montiel, Ramón., y Bañuelos, F. 2005. Improved sulfur resistance of Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalysts for C₃H₈-NO-O₂ reaction under lean conditions due to Pt-Sn surface interactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **228**, 275–282.
- Czarnecki, L., Oegema, R., Fuhr, J., y Milton, R. 2000. Proceedings of 2000 International Joint Power Generation Conference.
- Damyanova, S., y Bueno, J.M.C. 2003. Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **245**, 135–150.
- Davydov, A. A. 1983. *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*. John Wiley and Sons.
- Dawody, J., Skoglundh, Magnus, y Fridell, Erik. 2004. The effect of metal oxides (WO₃, MoO₃, V₂O₅, Ga₂O₃) on the oxidation of NO and SO₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/Ba/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **209**, 215–225.
- Dawody, J., Skoglundh, M., Wall, S., y Fridell, E. 2005. Role of Pt-precursor on the performance of Pt/BaCO₃/Al₂O₃ NO_x storage catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **225**, 259–269.
- Delpeux, S., Beguin, F., Benoit, R., Erre, R., Manolova, N., y Rashkov, I. 1998. Fullerene core star-like polymers-1. Preparation from fullerenes and monoazidopolyethers. *European Polymer Journal*, **34**, 905–915.
- Denton, P., Giroir, A., Priliaud, H., y Primet, M.J. 2000. Role of the Nature of the Support (Alumina or Silica), of the Support Porosity, and of the Pt Dispersion in the Selective Reduction of NO by C₃H₆ under Lean-Burn Conditions. *Journal of Catalysis*, **189**, 410.
- Deo, G., y Wachs, I.E. 1994. Effect of Additives on the Structure and Reactivity of the Surface Vanadium Oxide Phase in V₂O₅/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, **146**, 335.
- Despres, J., Koebel, M., Krocher, O., Elsener, M., y Wokaun, A. 2003. Storage of NO₂ on BaO/TiO₂ and the influence of NO. *Applied Catalysis B: Environmental*, **43**, 389.
- Dettling, J., Hwang, H., Pudick, S., y Tauster, S. 2005. *Control of H₂S Emissions from High-Tech TWC Converters*. Tech. rept. 900506.
- Eckert, H., y Wachs, I.E. 1989. *Journal of Physical Chemistry*, **93**, 6796.

- Engström, P., Amberntsson, A., Skoglundh, M., Fridell, E., y Smedler, G. 1999. Sulphur dioxide interaction with NO_x storage catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **22**, L241–L248.
- Epling, William S., Campbell, Greg C., y Parks, James E. 2003. The effects of CO_2 and H_2O on the NO_x destruction performance of a model NO_x storage/reduction catalyst. *Catalysis Letters*, **90**, 45–56.
- Epling, William S., Parks, James E., Campbell, Greg C., Yezerets, Aleksey, Currier, Neal W., y Campbell, Larry E. 2004a. Further evidence of multiple NO_x sorption sites on NO_x storage/reduction catalysts. *Catalysis Today*, **96**, 21–30.
- Epling, William S., Campbell, Larry E., Yezerets, Aleksey, Currier, Neal W., y Parks, James E. 2004b. Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO_x Storage/Reduction Catalysts. *Catalysis Reviews*, **46**, 163–245.
- Erkfeldt, S., Jonson, E., y Larsson, M. 2001. Novel low temperature NO_x storage-reduction catalysts for diesel light-duty engine emissions based on hydrotalcite compounds. *Topics in Catalysis*, **16/17**, 127.
- Ertl, G., Knözinger, H., y Weitkamp, J. 1997. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. VCH.
- European-Commission, CEC. 2005. *Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council on type approval of motor vehicles with respect to emissions and on access to vehicle repair information, amending Directive 72/306/EEC*.
- European Environment Agency, EEA. 2004a. *Señales mediambientales de la AEMA*. European Reports.
- European Environment Agency, UE. 2004b. *Contaminación del aire*. Tech. rept.
- Fanson, Paul T., Horton, Margaret R., Delgass, W. Nicholas, y Lauterbach, Jochen. 2003. FTIR analysis of storage behavior and sulfur tolerance in barium-based NO_x storage and reduction (NSR) catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **46**, 393–413.
- Fenimore, C. P. 1971. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. *Page 373 of: Thirteenth Symposium (International) on Combustion*.
- Fernández Fera, R., y del Pino Peñas, C. 2006. *Introducción a la combustión*. Universidad de Málaga.
- Fornasari, G., Trifiro, F., Vaccari, A. and, Prinetto F., Ghiotti, G., y Centi, G. 2002. *Catalysis Today*, **75**, 421.

- Fornasari, G., Glockler, R., Livi, M., y Vaccari, A. 2006. Role of the Mg/Al atomic ratio in hydrotalcite-based catalysts for NO_x storage/reduction. *Applied Clay Science*, **In Press**.
- Forzatti, Pio. 2001. Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis. *Applied Catalysis A: General*, **222**, 221–236.
- Forzatti, Pio, Castoldi, Lidia, Nova, Isabella, Lietti, Luca, y Tronconi, Enrico. 2006. NO_x removal catalysis under lean conditions. *Catalysis Today*, In-Press.
- French, R.H. 1990. *Journal of The American Ceramic Society*, **73**, 477.
- Fridell, Erik, Skoglundh, Magnus, Westerberg, Björn, Johansson, Stefan, y Smedler, Gudmund. 1999. NO_x Storage in Barium-Containing Catalysts. *Journal of Catalysis*, **183**, 196–209.
- Fridell, Erik, Persson, Hans, Westerberg, Björn, Olsson, Louise, y Skoglundh, Magnus. 2000. The mechanism for NO_x storage. *Catalysis Letters*, **66**, 71–74.
- Fritz, A., y Pitchon, V. 1997. The current state of research on automotive lean NO_x catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **13**, 1–25.
- Furusawa, Takeshi, Seshan, Kulathuier, Lercher, Johannes A., Lefferts, Leon, y Aika, Ken-ichi. 2002. Selective reduction of NO to N₂ in the presence of oxygen over supported silver catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**, 205–216.
- González-Velasco, J.R., González-Marcos, M.P., Gutiérrez, M.A., y Botas, J.A. 2002. Catálisis, Automóvil y Medio Ambiente. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, Octubre-Diciembre, 24–35.
- Hadjiiivanov, K., Penkova, A., Daturi, Marco, Saussey, Jacques, y Lavalley, Jean-Claude. 2003. FTIR spectroscopic study of low-temperature co-adsorption of NO and O₂ on H-ZSM-5: evidence of formation of [ONNO]⁺ species. *Chemical Physics Letters*, **377**, 642–646.
- Hadjiiivanov, Konstantin. 2000a. Identification of neutral N_xO_y surface species by IR spectroscopy. *Catalysis Reviews*, **42**, 71–144.
- Hadjiiivanov, Konstantin. 2000b. Use of overtones and combination modes for the identification of surface NO_x anionic species by IR spectroscopy. *Catalysis Letters*, **68**, 157–161.
- Haneda, Masaaki, Joubert, Emmanuel, Menezó, Jean-Christophe, Duprez, Daniel, Barbier, Jacques, Bion, Nicolas, Daturi, Marco, Saussey, Jacques, Lavalley, Jean-Claude, y Hamada, Hideaki. 2001. Reaction intermediates in the Selective Reduction of NO with Propene over Ga₂O₃-Al₂O₃ and In₂O₃-Al₂O₃. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, **175**, 179–188.

- Haneda, Masaaki, Bion, Nicolas, Daturi, Marco, Saussey, Jacques, Lavalley, Jean-Claude, Duprez, Daniel, y Hamada, Hideaki. 2002. In Situ Fourier Transform Infrared Study of the Selective Reduction of NO with Propene over $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Catalysis*, **206**, 114–124.
- Heck, Ronald M., y Farrauto, Robert J. 2001. Automobile exhaust catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **121**, 443–457.
- Heck, Ronald M., y Farrauto, Robert J. 2002. *Catalytic air pollution control*. Second edn. John Wiley & Sons.
- Heck, Ronald M., Suresh, Gulati, y Farrauto, Robert J. 2001. The applications of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chemical Engineering Journal*, **82**, 149–156.
- Hegedus, L.L., y Baron, K. 1978. Phosphorus Accumulation in Automotive Catalysts. *Journal of Catalysis*, **54**, 115.
- Hegedus, L.L., Summers, J., Schlatter, J., y Baron, K. 1979. Poison-Resistant Catalysts for the Simultaneous Control of Hydrocarbon, Carbon Monoxide, and Nitrogen Oxide Emissions. *Journal of Catalysis*, **56**, 521.
- Hendershot, Reed J., Rogers, W. Benjamin, Snively, Christopher M., Ogunnaike, Babatunde A., y Lauterbach, Jochen. 2004. Development and optimization of NO_x storage and reduction catalysts using statistically guided high-throughput experimentation. *Catalysis Today*, **98**, 375–385.
- Hendershot, Reed J., Vijay, Rohit, Snively, Christopher M., y Lauterbach, Jochen. 2006. High-throughput study of the performance of NO_x storage and reduction catalysts as a function of cycling conditions and catalyst composition. *Chemical Engineering Science*, **61**, 3907–3916.
- Herrera, Concepción. 2004. *Estudio de catalizadores bimetálicos soportados, conteniendo vanadio, para la activación de propano*. Ph.D. thesis, Universidad de Málaga.
- Hodjati, S., Bernhardt, P., Petit, C., Pitchon, V., y Kiennemann, A. 1998. Removal of NO_x : Part I. Sorption/desorption processes on barium aluminate. *Applied Catalysis B: Environmental*, **19**, 19.
- Hodjati, S., Petit, C., Pitchon, V., y Kiennemann, A. 2000. Absorption/desorption of NO_x process on perovskites Nature and stability of the species formed on BaSnO_3 . *Applied Catalysis B: Environmental*, **27**, 117.
- Huang, H.Y., Long, R.Q., y Yang, R.T. 2001. *Energy Fuels*, **15**, 205.

- Iliopoulou, E.F., Evdou, A.P., Lemonidou, A.A., y Vasalos, I.A. 2004. Ag/alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x using various reductants. *Applied Catalysis A: General*, **274**, 179–189.
- James, David, Fourre, Elodie, Ishii, Masaru, y Bowker, Michael. 2003. Catalytic decomposition/regeneration of Pt/Ba(NO₃)₂ catalysts: NO_x storage and reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **45**, 147–159.
- Jen, Hung-Wen. 1998. Study of nitric oxide reduction over silver/alumina catalysts under lean conditions: Effects of reaction conditions and support. *Catalysis Today*, **42**, 37–44.
- Jin Wang, Hong He, Qingcai Feng, Yunbo Yu, y Kiyohide, Yoshida. 2004. Selective catalytic reduction of NO_x with C_3H_6 over an Ag/Al₂O₃ catalyst with a small quantity of noble metal. *Catalysis Today*, **93-95**, 783–789.
- Jonson, B., Rebenstrof, B., Larson, R., Anderson, S.L.T., y Lundin, S.T. 1986. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **82**, 767.
- Kabin, K.S., Khanna, P., Muncrief, R. L., Medhekar, V., y Harold, P. 2006. Monolith and TAP reactor studies of NO_x storage on Pt/BaO/Al₂O₃: Elucidating the mechanistic pathways and roles of Pt. *Catalysis Today*, **114**, 72–85.
- Kanazawa, Takaaki. 2004. Development of hydrocarbon adsorbents, oxygen storage materials for three-way catalysts and NO_x storage-reduction catalyst. *Catalysis Today*, **96**, 171–177.
- Kiselev, A. V., y Lygin, V. I. 1975. *Infrared Spectra of Surface Compounds*. Halsted.
- Kobayashi, T., Yamada, T., y Kayano, K. *Technical Paper Series*. Tech. rept. 970745. SAE, Society Advancing mobility Engineering.
- Koci, Petr, Marek, Milos, Kubicek, Milan, Maunula, Teuvo, y Harkonen, Matti. 2004. Modelling of catalytic monolith converters with low- and high-temperature NO_x storage compounds and differentiated washcoat. *Chemical Engineering Journal*, **97**, 131–139.
- Kung, Mayfair C., y Kung, Harold H. 1985. IR Studies of NH₃, Pyridine, CO and NO Adsorbed on Transition Metal Oxides. *Catalysis Reviews*, **27**, 425–460.
- Laane, Jaan, y Ohlsen, James R. 1980. Characterization of Nitrogen Oxides by Vibrational Spectroscopy. *Materials Chemistry and Physics*, **27**, 465–513.
- Larrubia, M.A., y Busca, G. 2001. An ultraviolet–visible–near infrared study of the electronic structure of oxide-supported vanadia–tungsta and vanadia–molybdena. *Materials Chemistry and Physics*, **72**, 337–346.

- Larrubia, M.A., Ramis, G., y Busca, G. 2001. An FTIR study of the adsorption and oxidation of N-containing compounds over Fe₂O₃-TiO₂ SCR catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **30**, 101–110.
- Lavalley, J.C., Benaissa, M., Busca, G., y Lorenzelli, V. 1986. *Applied Catalysis A: General*, **24**, 249–255.
- Lee, J.H., y Kung, H.H. 1998. Effect of Pt dispersion on the reduction of NO by propene over alumina-supported Pt catalysts under lean-burn conditions. *Catalysis Letter*, **51**, 1.
- Lesage, T., Verrier, C., Bazin, P., Saussey, J., y Daturi, M. 2003. Studying the NO_x-trap mechanism over a Pt-Rh/Ba/Al₂O₃ catalyst by operando FT-IR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4435–4440.
- Lesage, T., Verrier, C., Bazin, P., Saussey, J., Malo, S., Hedouin, C., Blanchard, G., y Daturi, M. 2004. Comparison between a Pt-Rh/Ba/Al₂O₃ and a newly formulated NO_x-trap catalysts under alternate lean-rich flows. *Topics in Catalysis*, **30/31**, 31–36.
- Lietti, Luca. 1996. Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ de-NO_x catalysts by transient methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, **10**, 281–297.
- Lietti, Luca, Nova, Isabella, Ramis, Gianguido, dall'Ácqua, Lorenzo, Busca, Guido, Giamello, Elio, Forzatti, Pio, y Bregani, Fiorenzo. 1999. Characterization and Reactivity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ De-NO_x SCR Catalysts. *Journal of Catalysis*, **187**, 419–435.
- Lietti, Luca, Forzatti, Pio, Nova, Isabella, y Tronconi, Enrico. 2001. NO_x Storage Reduction over Pt-Ba/γ-Al₂O₃ Catalyst. *Journal of Catalysis*, **204**, 175–191.
- Limousy, L., Mahzoul, H., Brillhac, J.F., Gilot, P., Garin, F., y Maire, G. 2003. SO₂ sorption on fresh and aged SO_x traps. *Applied Catalysis B: Environmental*, **42**, 237—249.
- Lin-Vien, Daimay, Colthup, Norman B., Fateley, William G., y Grasselli, Jeanette G. 1991. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. 1st edn. AP.
- Linstrom, P.J., y Mallard, W.G. (eds). 2005. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Vol. 69.
- Liotta, L.F., Macaluso, A., Arena, G.E., Livi, M., Centi, G., y Deganello, G. 2002. A study of the behaviour of Pt supported on CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃-BaO as NO_x storage-reduction catalyst for the treatment of lean burn engine emissions. *Catalysis Today*, **75**, 439–449.

- Lippincott, A., Segal, J., y Wang, S. 1994. Advanced Technology Vehicle Emissions with California Phase 2 Gasoline. *Automobile Engineering*, 59–61.
- Liu, Zhaoqiong, y Anderson, James A. 2004a. Influence of reductant on the regeneration of SO₂-poisoned Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction catalyst. *Journal of Catalysis*, **228**, 243–253.
- Liu, Zhaoqiong, y Anderson, James A. 2004b. Influence of reductant on the thermal stability of stored NO_x in Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction traps. *Journal of Catalysis*, **224**, 18–27.
- Livi, M., Basile, F., Fornasari, G., Grimandi, A., y A., Vaccari. 2005. Influence of reductant on the regeneration of SO₂-poisoned Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction catalyst. *Pages 243–253 of: Proceedings of the 4th International Conference on Environmental Catalysis*, vol. 228.
- Lox, E.S., Engler, B.H., y Koberstein, E. 1989. *Development of Scavenger-Free Three-Way Automotive Emission Control Catalysts with Reduced Hydrogen Sulfide Formation*. Tech. rept. 890795. Society of Automotive Engineering.
- Lövblad, G., Palmgren, F., Van Aalst, R., Allegrini, I., Bauman, R., Derouane, A., Edwards, L., Fiala, I., Hauer, A., Hawkins, M., Lahtinen, T., van Leeuwen, R., Nilsson, M., Pohjola, V., De Saeger, E., y de Santis, F. 1997. *Position paper on Air Quality: nitrogen dioxide*. Tech. rept. European Commission.
- Mahzoul, H., Brillhac, J.F., y Gilot, P. 1999. Experimental and mechanistic study of NO_x adsorption over NO_x trap catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **20**, 47–55.
- Malpartida, Irene, Larrubia, Maria Ángeles, y Alemany, Luis J. 2006a. Alkaline component substitution in NO_xSR catalysts analysed by Transient Response Method and FTIR in-situ. *Topics in Catalysis*-Submitted.
- Malpartida, Irene, Guerrero-Pérez, M. Olga, Herrera, M. Concepción, Larrubia, Maria Ángeles, y Alemany, Luis J. 2006b. MS-FTIR Reduction-stage Study of NO_x-SR catalysts. *Catalysis Today*-Submitted.
- Malpartida, Irene, Larrubia, Maria Ángeles, Chigapov, Albert N., y Alemany, Luis J. 2006c. NO_x abatement in mobile sources with NSR monolith catalysts under cyclic lean-rich conditions. *Catalysis Today*-Submitted.
- Malpartida, Irene, Larrubia, Maria Ángeles, y Alemany, Luis J. 2006d. Nuevas tendencias en la catálisis de fuentes móviles: eliminación de NO_x mediante “NSR”. *Ingeniería Química* In Press.

- Manufacturers of Emission Controls Association, MECA. 2000. *Statement of the Manufacturers of Emissions Controls Association on the U.S. Environmental Protection Agency's Proposed Heavy-duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Sulfur Control*. Tech. rept.
- Martinez, A., y Prieto, G. 2006. Preparación de nanopartículas de cobalto soportadas en ITQ-2 altamente dispersas y reducibles. *In: Actas del Simposio Ibero-americano de Catálisis, SICAT XX*, vol. 1.
- Matsumoto, Shinichi. 1996. DeNO_x catalyst for automotive lean-burn engine. *Catalysis Today*, **29**, 43–45.
- Matsumoto, Shinichi. 2004. Recent advances in automobile exhaust catalysts. *Catalysis Today*, **90**, 183–190.
- Matsumoto, Shinichi, Ikeda, Yasuo, Suzuki, Hiromasa, Ogai, Masahiko, y Miyoshi, Naoto. 2000. NO_x storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning. *Applied Catalysis B: Environmental*, **25**, 115–124.
- Meunier, F. C., Breen, J. P., Zuzaniuk, V., Olsson, M., y Ross, J. R. H. 1999. Mechanistic Aspects of the Selective Reduction of NO by Propene over Alumina and Silver-Alumina Catalysts. *Journal of Catalysis*, **187**, 493–505.
- Milanesi, Davide. 2006. *Studio di sistemi catalitici NO_x-Storage-Reduction: Caratterizzazione ed attività*. M.Phil. thesis, Politecnico di Milano.
- Ministerio de Medio Ambiente. 2001. *Inventario de emisiones contaminantes a la atmósfera*. Tech. rept.
- Moulder, John F., Stickle, William F., Sobol, Peter E., y Bomben, Kenneth D. 1992. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation.
- Nakamoto, Kazuo. 1986. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th edn. John Wiley and Sons, Inc.
- Narula, C., Nakouzi, S., Wu, R., Goralski, C., y Allard, L. 2001. *Journal of American Institute of chemical Engineers*, **47**, 744.
- Navarro, R.M., Álvarez Galván, M.C., Rosa, F., y Fierro, J.L.G. 2006. Hydrogen production by oxidative reforming of hexadecane over Ni and Pt catalysts supported on Ce/La-doped Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General*, **297**, 60–72.
- Neeft, John P.A., Makkee, Michiel, y Moulijn, Jacob A. 1996. Diesel particulate emission control. *Fuel Processing Technology*, **47**, 1–69.

- Nova, I., Castoldi, L., Lietti, L., Tronconi, E., Forzatti, P., Prinetto, F., y Ghiotti, G. 2004a. NO_x adsorption study over Pt–Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments. *Journal of Catalysis*, **222**, 377–388.
- Nova, Isabella, dall'Acqua, Lorenzo, Lietti, Luca, Giamello, Elio, y Forzatti, Pio. 2001. Study of thermal deactivation of a de-NO_x commercial catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **35**, 31–42.
- Nova, Isabella, Castoldi, Lidia, Lietti, Luca, Tronconi, Enrico, y Forzatti, Pio. 2002. On the dynamic behaviour of “NO_x storage-reduction” Pt–Ba/alumina catalyst. *Catalysis Today*, **75**, 431–437.
- Nova, Isabella, Castoldi, Lidia, Lietti, Luca, Tronconi, Enrico, y Forzatti, Pio. 2004b. NO_x adsorption study over Pt–Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments. *Journal of Catalysis*, **222**, 377–388.
- Nova, Isabella, Castoldi, Lidia, Prinetto, F., Dal Santo, V., Lietti, Luca, Tronconi, Enrico, Forzatti, Pio, Ghiotti, G., Psaro, R., y Recchia, S. 2004c. NO_x adsorption study over Pt–Ba/alumina catalysts: FT-IR and reactivity study. *Topics in Catalysis*, **30-31**, 181–186.
- Nova, Isabella, Lietti, Luca, Castoldi, Lidia, Tronconi, Enrico, y Forzatti, Pio. 2006. New insights in the NO_x reduction mechanism with H₂ over Pt–Ba/γ-Al₂O₃ lean NO_x trap catalysts under near-isothermal conditions. *Journal of Catalysis*, **239**, 244–254.
- Ntziachristos, L., Tzourou, P.M., Samaras, Geivanidis, Z.S., y Andrias, A. 2002. *National and central estimates for air emissions from road transport*. Tech. rept. European Environment Agency.
- Ohtsuka, H. 2001. Roles of palladium and platinum in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides by methane on palladium–platinum-loaded sulfated zirconia. *Applied Catalysis B: Environmental*, **33**, 325.
- Ohtsuka, H., y Tabata, T. 2001. The selective catalytic reduction of nitrogen oxides by methane on noble metal-loaded sulfated zirconia. *Applied Catalysis B: Environmental*, **29**, 177.
- Okuhara, T., Hasada, Y., y Misono, M. 1997. In situ diffuse reflectance IR of catalytic reduction of nitrogen oxides by propene in the presence of oxygen over silica-supported platinum. *Catalysis Today*, **35**, 83–88.
- Olsson, Louise, y Fridell, Erik. 2002. The influence of Pt Oxide formation and Pt Dispersion on the reactions NO₂ to NO + 1/2 O₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, **210**, 340–353.

- Olsson, Louise, Björn, Westerberg, Persson, Hans, Fridell, Erik, Skoglundh, Magnus, y Andersson, Bengt. 1999. A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 10433–10439.
- Olsson, Louise, Persson, Hans, Fridell, Erik, Skoglundh, Magnus, y Andersson, Bengt. 2001. A Kinetic Study of NO Oxidation and NO_x Storage on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃. *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 6895–6906.
- Olsson, Louise, Fridell, Erik, Skoglundh, M., y Andersson, B. 2002. Mean field modelling of NO_x storage on Pt/BaO/Al₂O₃. *Catalysis Today*, **73**, 263.
- Olsson, Louise, Abul-Milh, Mirosława, Karlsson, Hanna, Jobson, Edward, Thormählen, Peter, y Hinz, Andreas. 2004. The effect of a changing lean gas composition on the ability of NO₂ formation and NO_x reduction over supported Pt catalysts. *Topics in Catalysis*, **30/31**, 85–90.
- Paterson, A., Rosenberg, D., y Anderson, J. 2001. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **138**, 429.
- Piacentini, M., Maciejewski, M., Bürgi, T., y Baiker, A. 2004. Role of support in lean DeNO_x catalysis. *Topics in Catalysis*, **30/31**, 71–80.
- Piacentini, M., Maciejewski, M., y Baiker, A. 2005a. Pt-Ba/alumina NO_x storage-reduction catalysts: Effect of Ba-loading on build-up, stability and reactivity of Ba-containing phases. *Applied Catalysis B: Environmental*, **59**, 187–195.
- Piacentini, M., Maciejewski, M., y Baiker, A. 2005b. Pt-Ba/alumina NO_x storage-reduction catalysts: Influence of Ba loading on NO_x storage behavior. *Applied Catalysis B: Environmental*, **60**, 273–283.
- Piacentini, M., Strobel, R., Maciejewski, M., Pratsinis, S.E., y Baiker, A. 2006. Flame-made Pt-Ba/Al₂O₃ catalysts: Structural properties and behavior in lean-NO_x storage reduction. *Journal of Catalysis*, **243**, 43–56.
- Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., y Simon, W. 1988. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*. 2 edn. Alhambra.
- Prinetto, F., Ghiotti, G., Nova, Isabella, Lietti, Luca, Tronconi, Enrico, y Forzatti, Pio. 2001. FT-IR and TPD Investigation of the NO_x Storage Properties of BaO/Al₂O₃ and Pt-Ba/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 12732–12745.
- Prinetto, F., Ghiotti, G., Nova, Isabella, Castoldi, L., Lietti, Luca, Tronconi, Enrico, y Forzatti, Pio. 2003. In situ FT-IR and reactivity study of NO_x Storage over Pt-Ba/Al₂O₃ catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4428–4434.

- Rodrigues, F., Yuste, L., Potvin, C. and, Tempere J.F., Blanchard, G., y Djega-Mariadassou, G. 2001. *Catalysis Letters*, **72**, 59.
- Salasc, S., Skoglundh, M., y Fridell, E. 2002. A comparison between Pt and Pd in NO_x storage catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **36**, 145–160.
- Sales, E. A., Benhamida, B., Caizergues, V., Lagier, J.P., Fiévet, Fernand, y Bozon-Verduraz, F. 1998. Alumina-supported Pd, Ag, and Pd-Ag catalysts: preparation through the polyol process, characterization and reactivity in hexa-1,5-diene hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, **172**, 273–283.
- Sato, K., Yoshinari, T., Kintaichi, Y., Haneda, M., y Hamada, H. 2003a. Remarkable promoting effect of rhodium on the catalytic performance of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for the selective reduction of NO with decane. *Applied Catalysis B: Environmental*, **44**, 67–78.
- Sato, K., Yoshinari, T., Kintaichi, Y., Haneda, M., y Hamada, H. 2003b. Rh-post-doped $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ as a highly active catalyst for the selective reduction of NO with decane. *Catalysis Communications*, **4**, 315–319.
- Satsuma, Atsushi, y Shimizu, Ken-ichi. 2003. In situ FTIR study of selective catalytic reduction of NO over alumina-based catalysts. *Progress in Energy and Combustion Science*, **29**, 71–84.
- Schmitz, P., y Baird, R.J. 2002. NO and NO_2 Adsorption on Barium Oxide: Model Study of the Trapping Stage of NO_x Conversion via Lean NO_x Traps. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 4172.
- Sedlmair, Ch, Seshan, K., Jentys, A., y Lercher, J. A. 2003. Elementary steps of NO_x adsorption and surface reaction on a commercial storage-reduction catalyst. *Journal of Catalysis*, **214**, 308–316.
- Shen, S. C., y Kawi, S. 2003. Mechanism of selective catalytic reduction of NO in the presence of excess O_2 over Pt/Si-MCM-41 catalyst. *Journal of Catalysis*, **213**, 241–250.
- Shi, J. P., y Harrison, R.M. 1999. Investigation of Ultrafine Particle Formation during Diesel Exhaust Dilution. *Environmental Science & Technology*, **33**, 3730–3736.
- Shibata, Junji, Shimizu, Ken ichi, Satsuma, Atsushi, y Hattori, Tadashi. 2002. Influence of hydrocarbon structure on selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons over $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$. *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**, 197–204.
- Shinjoh, Hirohumi, Tanabe, Toshitaka, Yokota, Kouji, y Sugiura, Masahiro. 2004. Comparative NO_x reduction behavior of Pt, Pd, and Rh supported catalysts in

- simulated exhaust gases as a function of oxygen concentration. *Topics in Catalysis*, **30/31**, 319–323.
- Siri, G.J., Ramallo-lópez, J.M., Casella, M.L., Fierro, J.L.G., Requejo, F.G., y Ferretti, O.A. 2005. XPS and EXAFS study of supported PtSn catalysts obtained by surface organometallic chemistry on metals. Application to the isobutane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, **278**, 239–249.
- Su, Yu, y Amiridis, Michael D. 2004. In situ FTIR studies of the mechanism of NO_x storage and reduction on Pt/Ba/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, **96**, 31–41.
- Svedberg, Pernilla, Jobson, Edward, Erkfeldt, Sara, Andersson, Bengt, Larsson, Mikael, y Skoglundh, Magnus. 2004. Influence of the storage material on the storage of NO_x at low temperatures. *Topics in Catalysis*, **30/31**, 199–206.
- Takahashi, N., Yamazaki, K., Sobukawa, H., y Shinjoh, H. 2006. Influence of NO_x Species and the Residual CO and C₃H₆ on NO_x Storage Performance of NSR Catalysts at Low Temperatures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **39**, 437–443.
- Takahashi, N., Shinjoh H. Iijima T. Suzuki T. Yamazaki K. Yokota K. Suzuki H. Miyoshi N. Matsumoto S. Tanizawa T. Tanaka T. Tateishi S., y Kasahara, K. 1996. The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst. *Catalysis Today*, **27**, 63–69.
- Tanaka, T., Okuhara, T., y Misono, M. 1994. *Applied Catalysis B: Environmental*, **4**, L1.
- Thomas, S., Vaezzadeh, K., y Pitchon, V. 2004. Supported heteropolyacids for NO_x storage and reduction. *Topics in Catalysis*, **30/31**, 207–213.
- Tonkyn, R.G., Disselkamp, R.S., y Peden, C.H.F. 2006. Nitrogen release from a NO_x storage and reduction catalyst. *Catalysis Today*, **114**, 94–101.
- Toyota Patent. 1992. *European Patent Application*. Tech. rept. 0573 672A1.
- Tuttles, U., Schmeiber, V., y Eigenberger, G. 2004. *Topics in Catalysis*, **187**, 30–31.
- UN. 1999. *Annual Populations 1950–2050: The 1998 Revision*. Tech. rept. United Nations.
- Underwood, G.M., Miller, T.M., y Grassian, V.H. 1999. Transmission of FTIR and Knudsen Cell Study of the Heterogeneous Reactivity of Gaseous Nitrogen Dioxide on Mineral Oxide Particles. *Journal of Physical Chemistry*, **103**, 6184–6190.

- Vijay, Rohit, Hendershot, Reed J., Rivera-Jimenez, Sindia M., Rogers, W. Benjamin, Feist, Benjamin J., Snively, Christopher M., y Lauterbach, Jochen. 2005. Noble metal free NO_x storage catalysts using cobalt discovered via high-throughput experimentation. *Catalysis Communications*, **6**, 167–171.
- Viviani, M., Buscaglia, M. T., Nanni, P., Parodi, R., Gemme, G., y Dacca, A. 1999. XPS investigation of surface properties of $\text{Ba}(1-x)\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ powders prepared by low temperature aqueous synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 1047–1051.
- Wachs, I.E. 1996. *Catalysis Today*, **27**, 437.
- Westerberg, Björn, y Fridell, Erik. 2001. A transient FTIR study of species formed during NO_x storage in the $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **165**, 249–263.
- Xue, E., Seshan, K., y Ross, J.R.H. 1996. *Applied Catalysis B: Environmental*, **11**, 65.
- Yamamoto, Kohei, Kikuchi, Ryuji, Takeguchi, Tatsuya, y Eguchi, Koichi. 2006. Development of NO sorbents tolerant to sulfur oxides. *Journal of Catalysis*, **238**, 449–457.
- Yamazaki, Kiyoshi, Suzuki, Tadashi, Takahashi, Naoki, Yokota, Kouji, y Sugiura, Masahiro. 2001. Effect of the addition of transition metals to $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst on the NO_x storage-reduction catalysis under oxidizing conditions in the presence of SO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, **30**, 459–468.
- Yamazaki, Kiyoshi, Takahashi, Naoki, Shinjoh, Hirofumi, y Sugiura, Masahiro. 2004. The performance of NO_x storage-reduction catalyst containing Fe-compound after thermal aging. *Applied Catalysis B: Environmental*, **53**, 1–12.
- Yasukawa, A., Ueda, E., Kandori, K., y Ishikawa, T. 2005. Preparation and characterization of carbonated barium–calcium hydroxyapatite solid solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **288**, 468–474.
- Yentekakis, I.V., Tellou, V., Botzolaki, G., y Rapakousios, I.A. 2004. A comparative study of the $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NO} + \text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ and $\text{NO} + \text{O}_2$ reactions in excess oxygen over Na-modified $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **56**, 229–239.
- Zeldovich. 1946. Automobile exhaust catalysts. *Acta Physico-Chem URSS*, **21**, 577–656.

