Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

División de ciencias básicas e ingeniería

Posgrado en ciencias (Ingeniería Química)

Chabazita natural como trampa pasiva de NO

para el control de emisiones durante el encendido en frío de motores Diesel

Tesis para obtener el grado de

Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Presenta: **M. en C. Julio C. López Curiel**

Matricula: **2143805610**

Asesor: Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita

Jurado Evaluador

Presidente: Dr. Tomás Viveros García

Secretario: Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes

Vocal: Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Vocal: Dr. Isidro Mejía Centeno

Vocal: Dr. Juan Carlos Fierro González

Iztapalapa, ciudad de México, 26 de noviembre de 2021

Dedico esta tesis,

A mi madre Elena Curiel

A mi padre Mateo López

A mi esposa Gabriela G. Rodriguez

A mis hermanos Héctor, Roque y Gloria

A mis sobrinos Alan Josué, Luis Abraham, Naomi Leilani y José Eduardo

Al Dr. Gustavo A. Fuentes

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita por la oportunidad de realizar este proyecto, por sus enseñanzas, sus críticas, sus consejos y todo su apoyo.

Agradezco a los sinodales, Dr. Tomás Viveros, Dr. Hugo Ávila, Dr. Sergio Gómez, Dr. Isidro Mejía y Dr. Juan Fierro, por sus valiosos comentarios, sus críticas y su aportación en mi formación académica y a mi investigación.

Agradezco a la Dra. María E. Hernández Terán por su infinito apoyo, su paciencia, su excelente guía, sus sabios consejos, y lo más importante por su amistad.

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa y a sus profesores por contribuir en mi formación profesional.

Agradezco al CONACYT por la beca de posgrado otorgada durante la realización de mi proyecto de maestría y Doctorado.

Agradezco al Laboratorio de Materiales Catalíticos Avanzados y los colegas Alfonso Talavera, Enrique Cervantes, Gabriela Hernández, Mara Cordero y Alejandro Ortega.

Agradezco a mis padres Mateo López y Elena Curiel por darme la vida y por apoyarme siempre, gracias a ustedes pude lograr un sueño más. A mis hermanos, Héctor, Roque y Gloria por todo el apoyo que han brindado. A mis sobrinos, Alan Josué, Luis Abraham, Naomi Leilani y José Eduardo por quererme y darme la inspiración de seguir adelante y darles un ejemplo para su futuro.

Agradezco a la vida por darme la oportunidad de haberte conocido, por apoyarme en los momentos más difíciles de mi vida y porque te has convertido en la persona más importante en mi vida, este logró es nuestro …Te amo… Gabriela G. Rodriguez Trejo.

A todos y a cada uno de ustedes
Muchas Gracias

Resumen

En este proyecto se mostró que la chabazita natural es excelente material para utilizarlo como trampa pasiva de NOx (TPN) para el control de emisiones de NO durante el encendido en frío de los motores Diesel. La chabazita natural es una mezcla de tres estructuras: chabazita, clinoptilolita y erionita, además contiene varios óxidos metálicos: Na_2O, CaO, MgO, K_2O y Fe_2O_3.

Para determinar la adsorción de NO en la chabazita (previamente calcinada a 500 °C) se realizaron pruebas de adsorción a 25 °C durante una hora con y sin presencia de O_2 en los gases de alimentación. Los resultados durante una hora de adsorción revelaron que la interacción con O_2 aumenta 5 veces la cantidad adsorbida en la chabazita, después de una hora de prueba en presencia de O_2 se adsorbieron 1080 ± 54 μmoles de NO/g, comparadas con 200 ± 10 μmoles de NO/g en ausencia de O_2, a las mismas condciones. Se realizaron pruebas a 50 y 100 °C y se observó el mismo efecto, la cantidad adsorbida de NO aumentó 11 y 7 veces, respectivamente.

Para determinar la temperatura a la cual se desorben los NOx se realizó la termodesorción de NOx a 700 °C. Se observó la desorción de NO, NO_2 y N_2O en todas las pruebas. Tanto NO como NO_2 desorben en dos intervalos de temperatura. A baja temperatura el máximo en desorción varía con la temperatura de adsorción (25, 50 y 100 °C). La desorción máxima de NO ocurre entre 100 y 180 °C y la de NO_2 entre 125 y 260 °C. Estas temperaturas son adecuadas para aplicaciones en que se reduce el NO. La desorción de NO y NO_2 fue similar a alta temperatura (300-700 °C). Estas temperaturas están fuera del intervalo requerido, pero las especies responsables no varían durante la reutilización del material.

Para determinar el efecto del envejecimiento se realizaron ciclos de adsorción a baja temperatura y desorción de NOx hasta 500 °C. Se encontró que después de la primera prueba de adsorción NO, solo se se desorbe el 65 % de los 2000 ± 100 μmoles de NO/g inicialmente adsorbidos. Durante el segundo y tercer ciclo la desorción es superior al 90 % de los 1300 ± 65 μmoles de NO/g adsorbidos en los materiales reutilizados. Esto indica que, para aplicaciones prácticas este último valor corresponde a la capacidad de adsorción de diseño. Durante la desorción los NOx son emitidos de manera prácticamente total en el intervalo de temperatura adecuado para su reducción en el catalizador de reducción selectiva empleado. La concentración de N_2O a la salida de la trampa durante la desorción fue menor a 5 ppm en todas las pruebas, lo que elimina posibles problemas ambientales.

Para entender el mecanismo de adsorción desorción de NO en la trampa se llevaron a cabo análisis espectroscópicos *ex situ* e *in situ* durante el pretratamiento, la adsorción y desorción de NOx. Los resultados UV-Vis *in situ* durante el pretratamiento en ambiente oxidante sugieren que se forman

especies, probablemente Fe^{3+} (Fe_2O_3) en coordinación octaédrica. Las especies Fe^{+3} oxidan al NO durante la prueba sin O_2 y aceleran la oxidación de NO en presencia de O_2. Después ocurre una reacción de desproporción del NO_2 formando el ion nitronio, el nitrato y/o nitrito, que a su vez reaccionan con los diferentes óxidos metálicos formando nitritos y nitratos de Na, K, Mg, Ca y Fe superficiales. Los nitratos y nitritos se detectaron en dos bandas, en 1420 y 1380 cm^{-1}, durante el análisis FTIR *in situ.* La adsorción de NO en la chabazita natural es resultado de la contribución de los óxidos metálicos presentes.

Durante la termodesorción de NOx se descomponen las especies nitrato y nitrito, y las bandas disminuyen su intensidad, sin embargo, a 260 °C se detectaron dos bandas en 1480 y 1320 cm^{-1} no observadas durante la adsorción de NO. La descomposición de estas especies al continuar aumentando la temperatura es responsable de la desorción de NOx en la región de alta temperatura.

Los datos de adsorción de NO a 25, 50 y 100 °C se ajustaron a 3 modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich. Los 3 modelos ajustan adecuadamente los datos de adsorción de NO ($R^2 > 0.99$ en todos los casos). Empleando los valores de las constantes de los modelos de pseudo primer y segundo orden se calcularon las energías de activación de la adsorción, los valores obtenidos fueron 13 ± 0.65 kJ/mol y 27 ± 1.35 kJ/mol, respectivamente.

También se realizó el ajuste de los datos experimentales obtenidos durante la desorción de NO y NO_2 utilizando el modelo de Polanyi-Wigner. Se calculó el valor de la energía de desorción de NO (67 ± 3.3 kJ/mol a 25 °C, 40 ± 2 kJ/mol a 50 °C y 145 ± 7 2 kJ/mol a 50 °C) y para el NO_2 (45-215 kJ/mol). después de las pruebas a 25, 50 y 100 °C

Al comparar la adsorción de NO en la chabazita natural con la obtenida usando Pd/SSZ-13 bajo condiciones similares encontramos que la cantidad de NO adsorbido en la chabazita natural es 4.5 veces mayor. Por otro lado, la desorción de NOx ocurre en la temperatura requerida (150-350 °C) para una TPN. Con base en todos los resultados obtenidos la chabazita tiene un alto potencial para el uso práctico como trampa pasiva de NO para el control de emisiones de NO durante el encendido en frío de motores Diesel.

Índice

Resumen iv
Índice de Figuras viii
1. Introducción 1
1.1. Los óxidos de nitrógeno 1
1.2. Tecnologías de control 2
1.3. El encendido en frío 3
1.4. Trampas pasivas de NOx 4
1.4.1. Características de una trampa pasiva de NO 6
2. Antecedentes 7
2.1. Pretratamiento en las TPN 7
2.2. Trampas pasivas a base de metal-Al_3O_2/CeO_2 /ZrO_2 8
2.3. Trampas pasivas con base de metal-zeolita 9
2.4. Trampas pasivas a base de Pd-zeolitas 10
2.5. Adsorción de NO en zeolitas naturales 11
2.6. Hipótesis 12
2.7. Objetivos generales 12
2.8. Objetivos particulares 13
3. Metodología experimental y resultados de la caracterización 14
3.1. Chabazita natural y caracterización textural 14
3.2. Espectroscopía de Absorción Atómica 14
3.3. Fisisorción de N_2 14
3.4. Difracción de rayos X 15
3.5. Desorción a Temperatura Programada de NH_3 17
3.6. Métodos espectroscópicos 18
3.6.1. Espectroscopía UV-Vis *ex-situ* e *in-situ* 18
3.6.2. Espectroscopía FTIR *in-situ* 18
3.7. Pruebas de adsorción/desorción de NOx 19
4. Resultados de adsorción de NO en la chabazita natural 21
4.1. Efecto del O_2 durante la adsorción de NO a diferentes temperaturas 21
4.2. Desorción de NOx 24
4.3. Reutilización de la TPN mediante ciclos de adsorción/desorción 27
4.4. Comparación de la CHAnat-pre y otras TPN. 30
5. Ruta de adsorción/desorción de NOx 37

5.1. Pretratamiento en ambiente oxidante 37
5.2. Formación de nitritos y nitratos 38
5.3. Desorción de NO y NO_2 44
6. Modelos de adsorción/desorción de NOx 48
6.1. Modelos cinéticos de adsorción 48
6.2. Modelo de desorción Polanyi-Wigner 54
7. Conclusiones 60
7.1. Perspectivas del proyecto 61
7.1.1. Composición de la corriente de alimentación 61
7.1.2. Tiempo de adsorción de NO 61
7.1.3. Rampa de calentamiento para la desorción de NOx 61
7.1.4. Regenaribilidad de la chabazita natural 61
7.1.5. Materiales sintéticos 62
8. Bibliografía 63
Anexo A. Reducción Catalítica Selectiva de NO con NH_3 en un motor Diesel 70
Anexo B. Preparación de muestras para absorción atómica estándar 72
Anexo C. Características del horno para las pruebas dinámicas 73
Anexo D. Método de cuantificación de NO en las pruebas de adsorción de NO 73
Anexo E. Modelos cinéticos 75
Anexo F. Espectro FTIR de la chabazita natural 79
Anexo G. Calendario de actividades 81

Índice de Figuras

Figura 1. Conversión de NO durante la RCS con NH_3 en un catalizador con 2.8 % en Cu intercambiado en chabazita natural [7]. 2

Figura 2. Prueba de encendido en frío en un motor Diesel (FTP-75 [10]). 4

Figura 3. Sistema combinado TPN-RCS-NO. 5

Figura 4. Tendencia de patentes publicadas sobre TPN en los últimos 25 años....7

Figura 5. Isoterma de adsorción de N_2 para la CHAnat....15

Figura 6. Patrones de difracción de Rayos X de la CHAnat y CHAnat-pre 16

Figura 7. TPD-NH_3 sobre la CHAnat-pre. 17

Figura 8. Diagrama de flujo de las pruebas dinámicas de adsorción/desorción de NOx....20

Figura 9. Concentración de NO a la salida de la TPN en las pruebas de adsorción de NO con CHAnat sin pretratamiento, CHAnat-pre con y sin 4.5 % v/v de O_2 a 25 ºC. 21

Figura 10. Perfil de adsorción de NO con y sin 4.5 % en vol. de O_2 con CHAnat-pre a 25 ºC....23

Figura 11. Perfil de adsorción de NO con y sin 4.5 % en vol. de O_2 con CHAnat-pre a 50 ºC....23

Figura 12. Perfil de adsorción de NO con y sin 4.5 % en vol. de O_2 con CHAnat-pre a 100 ºC....24

Figura 13. Termodesorción de NO a 25, 50 y 100 °C, después de las pruebas adsorción de NO con 4.5 % en vol. de O_2. 25

Figura 14. Termodesorción de NO a 25, 50 y 100 °C, después de las pruebas de adsorción de NO en ausencia de O_2. 25

Figura 15. Termodesorción de NO_2 a 25, 50 y 100 °C después de las pruebas adsorción de NO con 4.5 % vol. de O_2. 26

Figura 16. Termodesorción de NO_2 a 25, 50 y 100 °C después de las pruebas de adsorción de NO en ausencia de O_2. 27

Figura 17. 3 ciclos de adsorción de NO a 25 ºC con CHAnat-pre a temperatura ambiente. 27

Figura 18. Termodesorción de NO de 3 ciclos a 25 ºC con CHAnat-pre. 29

Figura 19. Termodesorción de NO_2 de 3 ciclos a 25 ºC con CHAnat-pre. 29

Figura 20. Adsorción de NO con CHAnat-pre y 0.1 % Pd/SSZ-13 a 100 °C sin O_2....31

Figura 21. Adsorción de NO con CHAnat-pre y 0.1 % Pd/SSZ-13 a 100 °C con O_2....31

Figura 22. Comparación de 3 ciclos de desorción de CHAnat, Pt/Al_2O3 y Pt/1 % La-Al_2O_3.....35

Figura 23. Asignación de especies en el espectro UV-Vis de la CHAnat antes y después del pretratamiento [56].....37

Figura 24. Espectro UV-Vis in situ de la CHAnat durante el pretratamiento. 38

Figura 25. Espectros FTIR de la trampa CHAnat-pre durante la adsorción de NO en ausencia de O_2 a temperatura ambiente.....40

Figura 26. Espectros FTIR de la trampa CHAnat-pre durante la adsorción de NO en presencia de O_2 a temperatura ambiente.....41

Figura 27. Ruta de adsorción de NO con y sin O_2. 43

Figura 28. Espectros FTIR in situ durante la desorción de NOx después de la prueba de adsorción de NO en ausencia de O_2 a temperatura utilizando la CHAnat-pre.....45

Figura 29. Espectros FTIR in situ durante la desorción de NOx después de la prueba de adsorción de NO en presencia de O_2 a temperatura utilizando la CHAnat-pre. 46

Figura 30. Ajuste de los datos de adsorción de NO con los modelos cinéticos a) pseudo primer orden, b) pseudo primer orden, c) Elovich y d) difusión intrapartícula. 50

Figura 31. Ajuste de los datos de adsorción de NO del material Pd/SSZ-13 con los modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo primer orden, Elovich y difusión intrapartícula.....51

Figura 32. Gráfica de Arrhenius con CHAnat-pre a diferentes temperaturas.....53

Figura 33. Ajuste de los datos experimental de adsorción de NO utilizando los valores del factor pre exponencial y la energía de activación de adsorción, a) Modelo de pseudo primer orden y b) Modelo de pseudo segundo orden.....54

Figura 34. Ajuste de los datos experimentales durante la desorción de NO y NO_2 después de la prueba de adsorción a 25 °C. 56

Figura 35. Ajuste de los datos experimentales durante la desorción de NO y NO_2 después de la prueba de adsorción a 50 °C. 57

Figura 36. Ajuste de los datos experimentales durante la desorción de NO y NO_2 después de la prueba de adsorción a 100 °C 58

Figura 37. Configuración típica para la reducción de NOx de un motor Diesel de gran potencia utilizando urea como agente reductor. 70

Figura 38. Perfil de temperatura del reactor de cuarzo. 73

Figura 39. Espectro infrarrojo de la CHAnat y chabazita natural.....79

Figura 40. Espectro FTIR de la CHAnat-pre después 60 min de adsorción de NO y espectros de nitrato de sodio, potasio, calcio y férrico. 80

Índice de Tablas

Tabla 1. Emisiones de un motor Diesel y los requisitos para una TPN 6
Tabla 2. Porcentaje de chabazita, clinoptilolita y erionita en la CHAnat y CHAnat-pre. 17
Tabla 3. Cuantificación de los sitios ácidos en la CHAnat-pre 18
Tabla 4. Resultados de adsorción/desorción en la TPN CHAnat 28
Tabla 5. Adsorción reportada para trampas pasivas de NO 32
Tabla 6. Asignación de las bandas FTIR para diferentes nitratos 40
Tabla 7. Modelos cinéticos de adsorción 49
Tabla 8. Parámetros cinéticos para la adsorción de NO a diferentes temperaturas. 52
Tabla 9. Parámetros obtenidos con el modelo de Polanyi-Wigner para la desorción de NO. 59
Tabla 10. Parámetros obtenidos con el modelo de Polanyi-Wigner para la desorción de NO_2. 59
Tabla 11. Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción. 77
Tabla 12. Parámetros del modelo cinético de desorción 78
Tabla 13. Asignación de las señales FTIR de la chabazita natural 79

1. Introducción

La contaminación generada en las grandes urbes es uno de los problemas más importantes que afecta la salud de la humanidad y genera daños irreparables en los ecosistemas alrededor del mundo.

La ciudad de México cuenta con uno de los mayores niveles de contaminación atmosférica en el mundo [1]. La contaminación corresponde a las fuentes puntuales, de área, móviles y naturales, de ellas, el sector de transporte es el que más contribuye, con 73 % [1]. La contaminación ambiental originada por fuentes móviles se debe a la emisión de compuestos como: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NOx), hidrocarburos no quemados (HC), dióxido de azufre (SO_2) y partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ (se componen principalmente de carbono seco, óxidos inorgánicos y sulfatos), generados durante la combustión en los motores de los vehículos [2].

1.1. Los óxidos de nitrógeno

El motor Diesel se caracteriza por tener mayor eficiencia de combustible y durabilidad, 5 a 10 veces mayor comparado con el motor a gasolina o un millón de millas de vida útil [3]. Los motores Diesel operan bajo condiciones pobres (oxidantes), esto es, con una relación másica aire/combustible entre 20-24 en comparación con la relación estequiométrica 14.7 de los motores a gasolina [3]. Operar bajo condiciones oxidantes disminuye las emisiones de NOx, HC y CO comparado con las emisiones del motor a gasolina, sin embargo, aunque las emisiones son menores, el motor Diesel forma principalmente NOx debido a la presencia de O_2 en exceso durante la combustión [3]. La formación de NOx se lleva a cabo por la reacción entre N_2 y O_2 a altas temperaturas en los cilindros (1300 °C), también son formados, aunque en menor medida, por la combustión de los compuestos nitrogenados presentes en el combustible, la formación de los NOx depende de la cantidad de compuestos nitrogenados presentes en el combustible [4]. De acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto por Zeldovich, la formación de NOx está limitada por la cantidad de O_2 disponible, por esta razón los motores Diesel generan principalmente NOx [4]. El mecanismo de Zeldovich es:

$$N_2 + O \rightarrow NO + N \quad (1)$$

$$N + O_2 \rightarrow NO + O \quad (2)$$

Se estima que el motor Diesel emite NOx en concentraciones de 350 a 1000 ppm, en su mayoría NO (90-95 %) [2]. NO y NO_2 son particularmente importantes, debido a que son precursores del ozono troposférico, componente principal del smog, así como de la lluvia ácida [2, 4]. Debido a los daños ocasionados por los NOx, se han implementado normas para regular las emisiones en los motores de combustión interna, la norma vigente es la EURO VI, la cual regula las emisiones de NOx en 0.4 g/kWh [5].

1.2. Tecnologías de control

Para controlar las emisiones de CO, NOx y HCs se han desarrollado tecnologías como el convertidor catalítico de tres vías (CCTV) para motores a gasolina, en el cual, se llevan a cabo las reacciones de reducción de los NOx y la oxidación de HC y CO [2, 6]. Por otro lado, para el control de NOx en ambiente oxidante se utiliza la Reducción Catalítica Selectiva con NH_3 (RCS-NO) propuesta inicialmente para el control de emisiones en las plantas de energía (termoeléctricas), en que, los NOx se reducen a N_2 y H_2O por medio de un catalizador de Pt [3]; esta tecnología se implementó para el motor Diesel, el control utilizando urea como fuente de NH_3 y catalizadores de Cu intercambiado en zeolitas [2, 6]. En el anexo A se describen el proceso y las reacciones de NO con NH_3 de un convertidor catalítico en un motor Diesel.

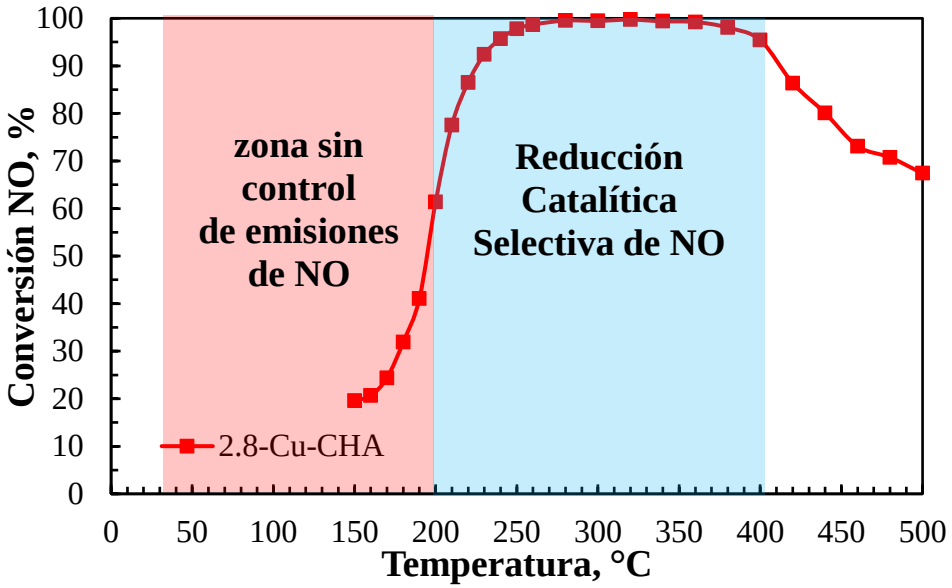


Figura 1. Conversión de NO durante la RCS con NH_3 en un catalizador con 2.8 % en Cu intercambiado en chabazita natural [7].

La RCS-NO con NH_3 es la tecnología con los mejores resultados de conversión de NO y que actualmente se emplea en los motores Diesel, el principal problema es la actividad a baja temperatura (25-200 °C). La Figura 1 muestra la reducción de NO utilizando un catalizador de cobre intercambiado en chabazita natural bajo condiciones similares de un motor Diesel. Claramente se observa alta conversión (90 %) después de 250 °C. A temperaturas menores de 200 °C hay baja reducción de NO, (conversión menor a 50 %) [7].

1.3. El encendido en frío

Un problema importante que tienen en común los automotores a gasolina y Diesel, y que recientemente ha recibido mucha atención, corresponde a las emisiones de gases contaminantes durante el arranque en frío (Cold-Start) [8].

Los procesos químicos de un motor de combustión interna son complejos, por lo que es difícil determinar qué constituye el "arranque en frío" de un motor de una manera clara. Podemos considerar que se da el "arranque en frío" cuando el motor y el convertidor catalítico se han enfriado hasta 5 ºC de la temperatura ambiente y al encender el motor el CCTV o el convertidor de la RCS-NO se calientan de manera pasiva mediante contacto directo con el gas emitido por el motor, por lo que requiere entre 2-5 minutos para alcanzar la temperatura de operación, alrededor de 400-500 ºC para motores a gasolina y por arriba de 200 ºC para motores Diesel [8, 9].

En un motor de gasolina, la temperatura de los gases de escape es alta y el CCTV puede alcanzar rápidamente su temperatura de operación cuando se coloca más cerca de la salida del motor. Por otro lado, en un motor Diesel, que genera gases de escape con temperaturas relativamente bajas, el convertidor de la RCS-NO con NH_3 puede tardar más de 100 segundos en alcanzar su temperatura de funcionamiento [9]. Por esta razón, controlar las emisiones de arranque en frío en un motor Diesel son un desafío.

El encendido en frío es una fuente importante de contaminantes atmosféricos. Se reporta que en ese periodo se emiten entre 20-30 % de emisiones de NOx y del 50 al 70 % de emisiones de HC volátiles durante la operación diaria de motores a gasolina [8].

La Figura 2 muestra el total de NOx emitido como función del tiempo durante el encendido en frío de un motor [10]. Se observa que se requieren 170 segundos para que la temperatura llegue a 200 ºC, mientras que la cantidad de NOx acumulado va aumentando hasta llegar a 0.74 g de NOx después de 200 s. Tomando como referencia, el valor de 0.74 g de NOx y la cantidad de 2.3 millones de vehículos registrados en la CDMX, se estimó que la emisión durante el encendido en frío fue 13,000 toneladas de NOx al año, esto representa 25 % de emisiones totales de NOx en 2016 [1]. De acuerdo con la EPA, la meta es lograr reducir el 90 % (11,700 toneladas) de los NOx durante el encendido en frío.

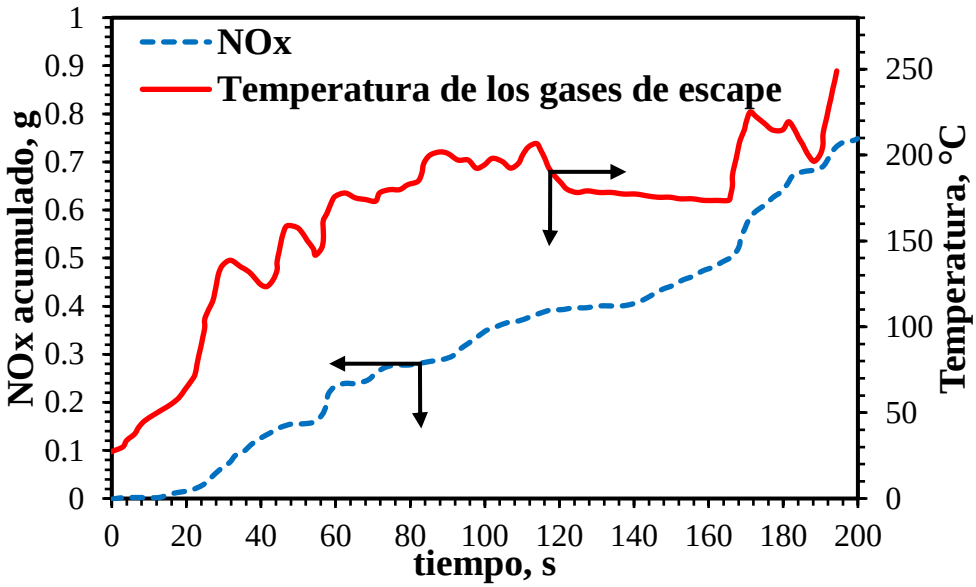


Figura 2. Prueba de encendido en frío en un motor Diesel (FTP-75 [10]).

Se reporta que el tiempo necesario para que el motor se enfríe a temperatura ambiente es de 45 min a 1 h, otras propuestas indican que es necesario tiempos más largos, como el periodo nocturno (8-10 h) para que el motor llegue a temperatura ambiente [8, 9]. El encendido y apagado frecuente durante el día causa un aumento importante en las emisiones de los automotores, aún si se trata de vehículos de modelo reciente [8, 9].

1.4. Trampas pasivas de NOx

El problema del encendido en frío se debe a que el convertidor de la RCS-NO con NH_3 no es activo a bajas temperaturas, por lo que es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para el control de emisiones de NOx a esas condiciones. La tecnología deseada debe ser compatible

con el convertidor de la RCS-NO con NH_3 y al mismo tiempo no debe impactar de manera importante la eficiencia operativa de los automotores.

El desarrollo de las trampas pasivas de NOx (TPN) de baja temperatura es una alternativa factible. La TPN debe retener temporalmente los NOx mediante adsorción, mientras el convertidor de la RCS-NO con NH_3 alcanza su temperatura de operación. Al elevarse la temperatura se liberan las especies retenidas, ya sea como NO o como NO_2. Al suceder esto, los NOx desorbidos son reducidos de manera estándar mediante reacción con NH_3 en el catalizador de la RCS-NO y convertidos en N_2 y H_2O. Sin embargo, una temperatura de desorción de NOx demasiado alta (>400 °C) podría hacer que la TPN sea ineficaz ya que no se puede completar un ciclo de adsorción-desorción-reducción. En la Figura 3 se muestra el esquema propuesto por Jarvis y col. [11] de los sistemas combinados TPN-RCS que reducirían las emisiones de NO a baja temperatura. En el caso de los motores Diesel la temperatura de encendido de los catalizadores con base en zeolita es entre 150-200 °C, la urea se hidroliza a 180 °C y produce el NH_3 necesario en la RCS-NO [2, 6].

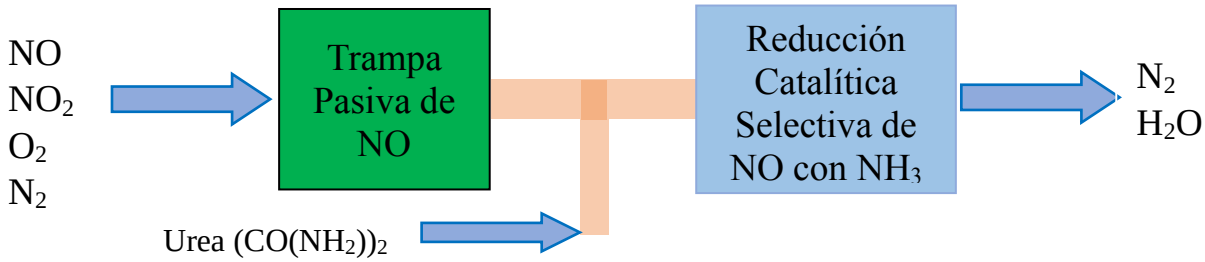


Figura 3. Sistema combinado TPN-RCS-NO.

El objetivo del presente proyecto fue estudiar un material capaz de adsorber el NO emitido durante el encendido en frío (desde temperatura ambiente) y que desorba NOx (NO y/o NO_2) a temperaturas en el intervalo de temperatura de operación del convertidor de la RCS-NO con NH_3 (200-400 ºC). Aunque el proyecto fue enfocado al control de emisiones de NO en los motores Diesel, esta tecnología puede aplicarse en los motores de combustión a gasolina [8]. El concepto de las trampas pasivas no se limita al control de las emisiones de NOx, ya que es posible aplicar también esta tecnología al control de HC emitidos durante el encendido en frío [9].

1.4.1. Características de una trampa pasiva de NO

Para determinar las características que debe cumplir una trampa pasiva de NOx se toman en cuentan las emisiones del motor Diesel, la Tabla 1 presenta dichas características requeridas en la TPN [2].

Tabla 1. Emisiones de un motor Diesel y los requisitos para una TPN [2]

Emisiones de un motor Diesel	**Característica requerida en la TPN**
Temperatura 25-420 ºC 350-1000 ppm de NOx 30,000-100,000 h^{-1} GHSV	Capacidad de adsorción - 0.74 g/min (8.2 mmol de NO/min) -temperatura de desorción de NOx entre 200-400 °C
50-330 ppm de HC 300-1200 ppm de CO 7 % en vol. de CO_2	Alta selectividad a NO
10-15 % en vol. de O_2	Adsorción de NOx en condiciones oxidantes
1.4-7 % en vol. de H_2O	Alta estabilidad hidrotérmica
20 ppm de SO_2	Resistencia a la desactivación/envenenamiento por SO_2

La eficacia y la aplicación de las TPN deben evaluarse en función de los siguientes factores: Capacidad de almacenamiento de NOx a baja temperatura, tasa de adsorción, temperatura de desorción de NOx, compatibilidad con el escape real, resistencia a la degradación (envenenamiento) y costo [12]. De acuerdo con lo anterior, se realizó una investigación en la literatura sobre los desarrollos tecnológicos ya existentes para controlar emisiones de NO durante el encendido en frío de motores Diesel.

2. Antecedentes

En la literatura predominan investigaciones de compañías automotrices. Los materiales propuestos como trampas pasivas de NO fueron seleccionados basándose en los materiales utilizados en los convertidores catalíticos de tres vías o del convertidor de la RCS-NO con NH_3. Cada compañía explora alternativas para integrar las TPN a la tecnología que utilizan actualmente para el control de emisiones de NOx. Una revisión bibliográfica de patentes publicadas en los últimos 25 años demuestra que la tendencia hacia el desarrollo de TPN está en aumento, la Figura 4 muestra que el desarrollo de patentes sobre TPN fue mayor en el periodo 2016-2019 [13] y que para el periodo de 2019-2021 (noviembre) ya se han publicado más del 50 % que el periodo anterior, de seguir la tendencia, para el periodo 2019-2022 se habrán publicado la mayor cantidad de patentes relacionadas con TPN, esto demuestra que el interés científico está enfocado en desarrollar TPN.

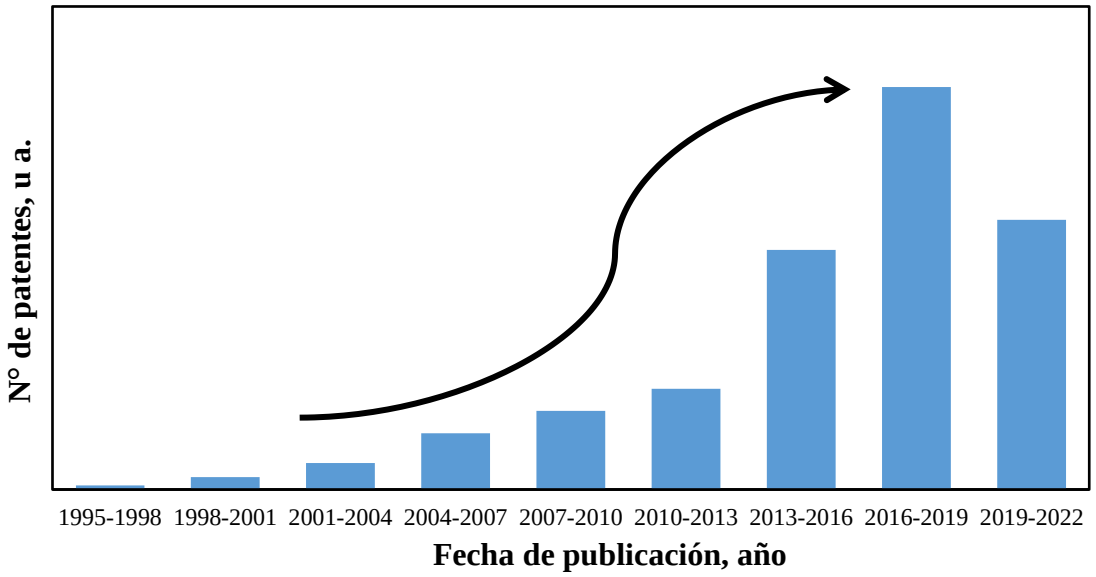


Figura 4. Tendencia de patentes publicadas sobre TPN en los últimos 25 años

2.1. Pretratamiento en las TPN

Antes de los experimentos de adsorción/desorción de NOx, se ha reportado que es necesario realizar un pretratamiento a alta temperatura para eliminar impurezas y NOx residual del material [12]. Este pretratamiento, en la mayoría de los casos, contiene una mezcla de O_2/N_2 o aire y, a veces, agua [12]. Estos pretratamientos pueden redistribuir los metales, formar partículas más grandes o causar daños al soporte que afectan el almacenamiento de NO [12]. Se

han realizado pretratamientos en ambiente reductor para estudiar la naturaleza de los sitios de almacenamiento, sin embargo, esto no es factible para un motor Diesel que opera bajo condiciones oxidantes [2]. La función del pretratamiento en ambiente oxidante no ha sido esclarecida y sigue siendo tema de debate en la literatura.

2.2. Trampas pasivas a base de metal-Al_3O_2/CeO_2 /ZrO_2

El concepto de trampa pasiva fue concebido en 1997 cuando Cole propuso poner Cr_2O_3 disperso alúmina para antes del CCTV [14] para adsorber los NOx. En los años 2000s, una serie de patentes de las industrias de fabricación de catalizadores y automóviles como: Ford, Engelhard Corporation y Johnson Matthey, mostraron que la tecnología de las trampas pasivas de NO podría ser efectiva para el control de emisiones a baja temperatura [11, 15, 16], pero debido al desarrollo de otras tecnologías de eliminación de NOx, no atrajo mucha atención en ese momento. Sin embargo, en los últimos años hay un interés renovado en el desarrollo de las TPN por su compatibilidad con las tecnologías actuales de control de NOx (CCTV y NH_3-RCS-NO).

Los primeros sistemas de TPN se basaron en platino y paladio soportado en Al_2O_3 y CeO_2 debido a que son los materiales utilizados en los convertidores catalíticos convencionales y la alta área superficial de los soportes (200-300 m^2/g) [17]. Chen y col. [9] reportaron el Cold-Start Concept (Pt/CeO_2 y Pd/Al_2O_3), los resultados indican un buen rendimiento de almacenamiento de NOx a 80 °C adsorbiendo 0.3g NOx/L catalizador, sin embargo, se detectaron emisiones de N_2O durante la desorción de NOx [18]. Por otro lado, Ji y col. [17] estudiaron la adsorción de NO a 80 °C en Pt/Al_2O_3 y $Pt/La\text{-}Al_2O_3$, se reportó que la adición del La aumenta eficiencia de adsorción hasta 70 %. Jones y col. [19] realizaron estudios en $Pt\text{-}Pd/CeO_2\text{-}M_2O_3$, (M = Y, Sm, Pr, La o Nd), la eficiencia de adsorción se reportó entre 80-90 % a 120 ºC durante 5 min de prueba. Crocker y col. [20] investigaron los materiales Pt/ZrO_2 y Pd/ZrO_2 para la adsorción de NOx, sin embargo, estos materiales presentaron problemas para adsorber NO y desorben muy poco NOx incluso a 500 °C (no reportan valores).

El principal inconveniente de los materiales con Pt y Pd es el contenido metálico requerido, hasta 200 g por ft^3 de revestimiento (washcoat), lo cual para fines de aplicación sería muy costoso considerando que Pt y Pd son metales preciosos de alto valor ($750/g de Pt y $1,322/g de Pd) [9]. Debido a esto, es necesario utilizar metales más económicos. Además, se reportó que

el Pt adsorbe más cantidad de NO que el Pd, sin embargo, con Pt se deben alcanzar temperaturas mayores a 400 °C para desorber las especies adsorbidas. Por esta razón, se optó por utilizar Pd ya que desorbe en el rango de temperatura adecuado (200-400 °C) [17, 18, 21, 22].

El Pd/CeO_2 mostró baja eficiencia de almacenamiento de NO, además de que adsorbe fuertemente SO_2 [16]. En el caso de $Pt/La\text{-}Al_2O_3$, la adición de La bloquea sitios de adsorción al realizar ciclos de adsorción y desorción, por lo que la capacidad de adsorción disminuye en cada ciclo [17]. Estas consideraciones limitan severamente el almacenamiento de NO en materiales de Pd bajo condiciones prácticas.

En la búsqueda de otros metales, Ren y col. de General Motors [21] propusieron el uso de Ag/Al_2O_3 como trampa de NOx a baja temperatura. La capacidad de almacenamiento de NOx de Ag/Al_2O_3 en el intervalo de 75-150 ºC en 17 min aumentó de 0.19 a 0.24 g de NOx por L de recubrimiento, al aumentar la carga de Ag de 0.7 a 3.4 % en peso. Sin embargo, se necesita H_2 para almacenar los NOx y la mayor parte de los NOx que se adsorbió en forma de nitratos se descompone a temperaturas de hasta 430 °C [21, 22]. Esto indica una mala regenerabilidad de este material, lo que lo hace impráctico en la aplicación real [21, 22].

2.3. Trampas pasivas con base de metal-zeolita

Como se ha mencionado, existe adsorción de NO desde 0.19 hasta 0.24 g/L en CeO_2 y Al_2O_3 en Pt, Pd y Ag, sin embargo, estos materiales no cumplen adecuadamente con los requisitos para una trampa pasiva de NOx debido a la necesidad del H_2 para adsorber NO, el SO_2 desactiva los materiales y la poca regenaribilidad, sumado al alto costo del Pt/Pd. Por estas razones, se han explorado otros materiales, recientemente, se han propuesto a las zeolitas como una alternativa importante para el control de NOx a baja temperatura. Las zeolitas, materiales microporosos, han sido ampliamente utilizadas como adsorbentes, catalizadores y soportes de catalizadores gracias a sus elevadas áreas superficiales, diferentes tamaños de poros, la capacidad de intercambio iónico y regenerabilidad [23]. Por otra parte, las zeolitas son los soportes de los catalizadores utilizados para la RCS-NO con hidrocarburos y NH_3, debido a su alta actividad de reducción de NO, estabilidad hidrotérmica y resistencia al envenenamiento por HC y SO_2 [24, 25].

Chang y col. [23] propusieron el uso 5, 10 y 15 % de CaO en zeolita beta (BEA), y encontraron que la adición del CaO aumenta la capacidad de adsorción debido al aumento en el tiempo de penetración (tiempo en el cual sigue ocurriendo la adsorción de NO), sin embargo, no reportan la cantidad adsorbida de NO en cada prueba, y que la temperatura de desorción se desplaza 200 °C al aumentar la cantidad de CaO, sin embargo, al alcanzar 15 % en peso se inhibió la adsorción de NOx. Esto se debió a la disminución del volumen de poros disponible de la zeolita, lo que generó problemas con la regenerabilidad del material.

2.4. Trampas pasivas a base de Pd-zeolitas

Chen y col [24] reportaron por primera vez la capacidad de adsorción de NOx a baja temperatura utilizando Pd-intercambiado en chabazita (CHA), ZSM-5 (MFI) y BEA, la adsorción de NO fue 48, 58 y 64 μmol/g de cat, respectivamente. Las pruebas se llevaron a cabo en presencia de CO, H_2O y n-$C_{10}H_{22}$. Un hecho importante fue que la capacidad de adsorción de los materiales no cambió por el envenenamiento por azufre [24]. Zheng y col. confirmaron estos resultados y añadieron que los catalizadores de Pd-zeolita mostraron rendimiento de 96 % de NOx desorbido con respecto al NOx adsorbido [25].

Respecto a la desorción, Chen y col. reportaron que la temperatura de desorción de NOx de la trampa de poro grande (6.6 Å) Pd-BEA fue 260 °C, con la trampa de poro mediano (5.3 Å) Pd-MFI fue 275 °C y con la trampa de poro pequeño (3.8 Å) Pd-CHA a 360 °C [24]. Esta tendencia corresponde a la disminución en el diámetro de los poros, sugiere que a menor tamaño de poro existe mayor interacción entre las moléculas y las paredes (efecto de confinamiento), por lo que, para desorber la molécula en el poro más pequeño se necesita más energía, lo que causa que la desorción de NOx ocurra a mayor temperatura en la zeolita de poro pequeño [24, 25]. Estos resultados sugieren que la liberación térmica de NOx adsorbidos en Pd-zeolitas se puede modificar dependiendo del tipo de zeolita. Esto es importante para la aplicación práctica, ya que los diferentes modelos de vehículos pueden tener diferentes perfiles de temperatura de escape. Se puede seleccionar la zeolita o mezclas de zeolitas para ajustar las temperaturas de liberación de NOx [25].

A partir de los resultados obtenidos por Chen y Zheng, se generó gran interés de utilizar materiales de Pd-zeolitas como TPN. Se han realizado estudios de adsorción de NO a baja

temperatura en zeolitas: beta (BEA), ferreita (FER), mordenita (MOR), MFI y chabazita (SSZ-13), y se ha estudiado el efecto de la presencia de O_2, H_2O, CO, CO_2 e HC [26–29]. Otros estudios se han centrado en el envejecimiento hidrotérmico a alta temperatura, la estabilidad hidrotérmica, el mecanismo de adsorción, el efecto del tamaño de cristal y la cinética de adsorción de NO [24–27, 30–41].

Los mejores resultados presentados en esta sección y que son los más prometedores, se obtuvieron con el material con 1 % en peso intercambiado en la zeolita sintética SSZ-13, aunque en el año 2020 se propuso un material con 0.7 % en peso Pd/SSZ-39 que ha mostrado mayor estabilidad hidrotérmica que el material Pd/SSZ-13 [42].

Actualmente, las TPN propuestas contienen metales como Pd y Pt, pero se sabe que a nivel mundial más de un tercio de los metales preciosos, se utilizan para la tecnología del control de emisiones en vehículos y el reto está en encontrar materiales que los sustituyan [43]. Por otro lado, la síntesis de los materiales conlleva diversos reactivos como: la fuente de silicio, la fuente aluminio el agente director de estructura, aunado a los tiempos largos de preparación, que son entre 80-168 h [7, 12]. Jiang y col. [43] reportaron una TPN de Co intercambiado en SSZ-13 con la que obtuvieron adsorción de 27.3 µmol de NO/g de cat, lo cual representa 77 % de la cantidad adsorbida con Pd/SSZ-13. Wu y col. propusieron al oxido de cobalto en forma de escamas, el cual adsorbió 75 % de la capacidad del material de Pd después de 10 minutos de adsorción [44]. Estos resultados fueron los primeros reportados en el intento de la búsqueda de materiales más económicos para las TPN.

2.5. Adsorción de NO en zeolitas naturales

Se ha reportado que la chabazita natural se conforma principalmente de chabazita, pero también están presentes otras zeolitas como: erionita, clinoptilolita y heulandita. La chabazita natural también contiene óxidos metálicos como: Na_2O, CaO, K_2O, MgO y Fe_2O_3. [7, 45]. Se han reportado estudios con zeolitas naturales como erionita, clinoptilolita y mordenita para el control de emisiones de NOx, pero no enfocado a la tecnología de trampas pasivas de NO [46]. La erionita adsorbe 1400 µmol de NO/g a 20 °C después de 7 h de prueba y la mordenita desorbe NO a 150 °C. Por otro lado, se ha reportado que existe adsorción de NO en óxidos de Ca, Na, K, Mg y Fe, los valores de adsorción de NO son entre 22 y 221 µmol/g [23, 26, 47]. Aunque se

han llevado a cabo diversos estudios sobre el control de emisiones durante el encendido en frío, hay muchos aspectos que aún no se han esclarecido. Hasta el momento no se ha logrado desarrollar un material que cumpla con todos los requisitos necesarios mencionados en esta sección para su aplicación como trampa pasiva de NO.

Los resultados reportados indican que las zeolitas naturales pueden ser una alternativa factible como TPN para el control de emisiones de NO a baja temperatura. En la literatura hay antecedentes sobre la adsorción de NO en zeolitas naturales pero ningún reporte está enfocado para su aplicación como trampas pasivas de NO, lo que representa una oportunidad importante para la contribución en el campo de investigación. En este proyecto reportamos el uso de la chabazita natural para la adsorción de NO a baja temperatura, los resultados obtenidos son pioneros con este tipo de materiales.

2.6. Hipótesis

Una zeolita de origen natural con estructura tipo chabazita (CHA) con varios cationes (Fe, Na, Ca, Mg y K) puede funcionar como una trampa pasiva de NO debido a sus propiedades adsorbentes y a la afinidad de adsorber NO de los cationes presentes. La chabazita natural puede adsorber mayor cantidad de NOx en presencia de O_2 que los materiales reportados previamente en la literatura, que funciona a diferentes temperaturas (25, 50 y 100 °C) y con alta regenerabilidad al realizar diferentes ciclos de adsorción/desorción de NOx. La adsorción de NO sería por medio de la formación de nitritos y nitratos superficiales, que se descomponen térmicamente en NO y NO_2.

2.7. Objetivos generales

De acuerdo con la hipótesis se plantearon los objetivos generales y particulares del proyecto. Los objetivos principales son:

- Determinar el potencial de la chabazita natural para su aplicación como trampa pasiva de NO.
- Proponer la ruta de almacenamiento de NO en la chabazita natural.

2.8. Objetivos particulares

- Determinar la capacidad de adsorción de NO de la chabazita natural, al variar la concentración de O_2 y la temperatura de adsorción.
- Estudiar la desorción de NOx en función de la temperatura.
- Determinar la estabilidad de la chabazita natural como trampa pasiva de NO.
- Establecer la ruta de almacenamiento de NO en la chabazita natural.
- Estudiar la cinética de la adsorción/desorción de NOx.

3. Metodología experimental y resultados de la caracterización

3.1. Chabazita natural y caracterización textural

Se utilizó chabazita natural AZLB-Na de Bowie, Arizona (St. Cloud). La chabazita natural sin ninguna modificación se denominó CHAnat. Su composición es: 68.1 % de SiO_2, 18.59 % de Al_2O_3, 0.27 % de CaO, 0.75 % de MgO, 8.32 % de Na_2O, 1.12 % de K_2O y 2.84 % de Fe_2O_3 (% en peso), con una relación Si/Al de ~3.5 [7, 45]. La CHAnat fue tratada a 500 ºC durante una hora en flujo de 5.4 % O_2 y balance en N_2, y fue denominada CHAnat-pre.

3.2. Espectroscopía de Absorción Atómica

El contenido de Si, Al, Fe y Na en la CHAnat se determinó por medio de espectroscopía de absorción atómica estándar (AAS) en un equipo AA Varian 80. El procedimiento experimental se desglosa en el apéndice B.

La CHAnat contiene 2 ± 0.1 % en peso de Na, 3 ± 0.15 % en peso de Fe y una relación másica Si/Al de ~4.5 ± 0.22 . En la literatura se menciona que la relación Si/Al es de 4-5 [7, 45], lo que exhibe la variabilidad en la composición del material natural. Al ser una zeolita natural su composición varía dependiendo del yacimiento y aún de la sección del yacimiento de donde se extrae.

3.3. Fisisorción de N_2

El área superficial específica y el volumen de poros de la chabazita natural se obtuvieron a partir del análisis de adsorción-desorción de N_2 a 77 K (Autosorb-1, Quantachrome). Antes de la fisisorción de N_2, cada muestra se desgasificó a 300 °C durante 12 h a vacío ($1.1x10^{-3}$ torr) para eliminar el agua adsorbida. El área superficial y el volumen del mesoporo se determinaron utilizando la isoterma de Langmuir. El volumen de microporos se estimó con el método t-plot, que es el método para estudiar microporos en zeolitas [48].

La Figura 5 muestra las isotermas de adsorción y desorción de N_2 en la CHAnat-pre. La isoterma para CHAnat-pre fue tipo IV según la clasificación IUPAC, lo que indica la presencia tanto de micro- como de mesoporosidad. Las zeolitas naturales presentan porosidad primaria debido a los microporos y porosidad secundaria debida a los mesoporos debido al origen del material [49].

La adsorción pronunciada de la isoterma a una presión relativa menor a 0.1 es causada por la ocupación de microporos. Hubo un lazo de histéresis tipo H4 a presión relativa mayor 0.3; indicación de condensación capilar en los mesoporos. La mesoporosidad de CHAnat puede ser causada por la presencia de otras zeolitas (Erionita, Clinoptilolita y Heulandita) en la chabazita natural [7], así como por su proceso de extracción, que implica la trituración y molienda del material extraído. La CHAnat-pre tiene una superficie de 629 ± 31.45 m^2/g, un volumen de microporos de 0.184 ± 0.009 cm^3/g y un volumen de mesoporos de 0.165 ± 0.008 cm^3/g.

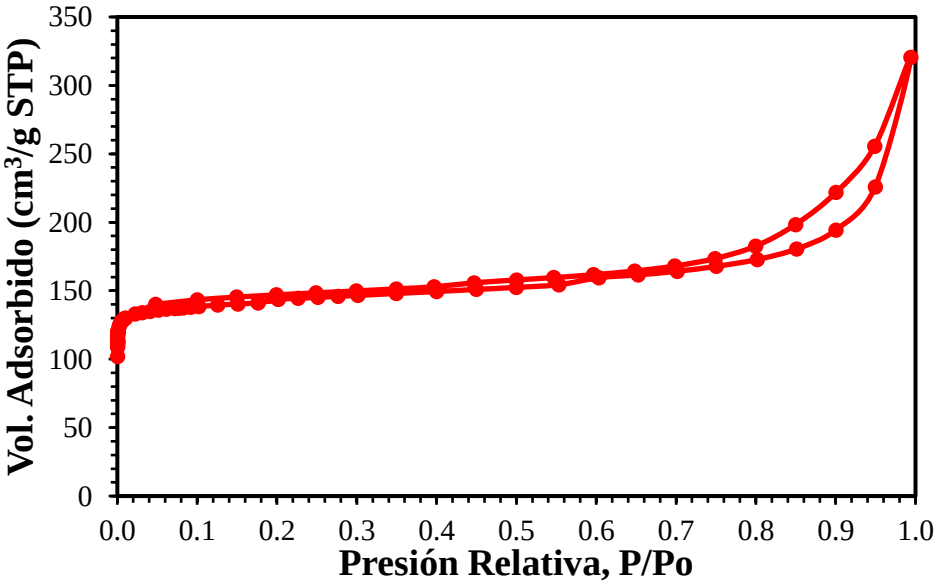


Figura 5. Isoterma de adsorción de N_2 para la CHAnat

3.4. Difracción de rayos X

La identificación de las fases cristalinas de la CHAnat y la CHAnat-pre se realizó por difracción de rayos X (DRX) de polvo utilizando un equipo Bruker D8, completamente automatizado, empleando la línea CuKa (α =1.542 Å) en un intervalo de barrido 2theta de 4-50º . La cuantificación de las zeolitas presentes en la CHAnat y CHAnat-pre se realizó con el programa para refinamiento de DRX ([1]MAUD-Software libre) utilizando su base de datos.

[1] *El programa MAUD fue desarrollado para analizar espectros de difracción y obtener estructuras cristalinas, cantidad y microestructura de fases junto con la textura y tensiones residuales. El ajuste se basa en el método de Rietveld [75].

La Figura 6 muestra el análisis por difracción de rayos X para la chabazita natural antes y después del pretratamiento. Como se ha reportado previamente, la chabazita natural está conformada por tres zeolitas (chabazita, clinoptilolita y erionita) [7, 45]. Se identificaron y se asignaron las difracciones para cada zeolita. Las reflexiones con mayor intensidad pertenecen a la chabazita. Se identificaron sus picos característicos en los planos cristalinos (100), (-100), (-210), (-311) y (310) que aparecen a 9.39º, 12.77º, 20.43º, 30.37º y 30.70º (2**θ**) (JPCDS-52-0784), respectivamente [50]. También se observaron reflexiones características de clinoptilolita con 85 % de cristalización respecto a su patrón de difracción y erionita con 40 % de cristalización respecto a su patrón de difracción.

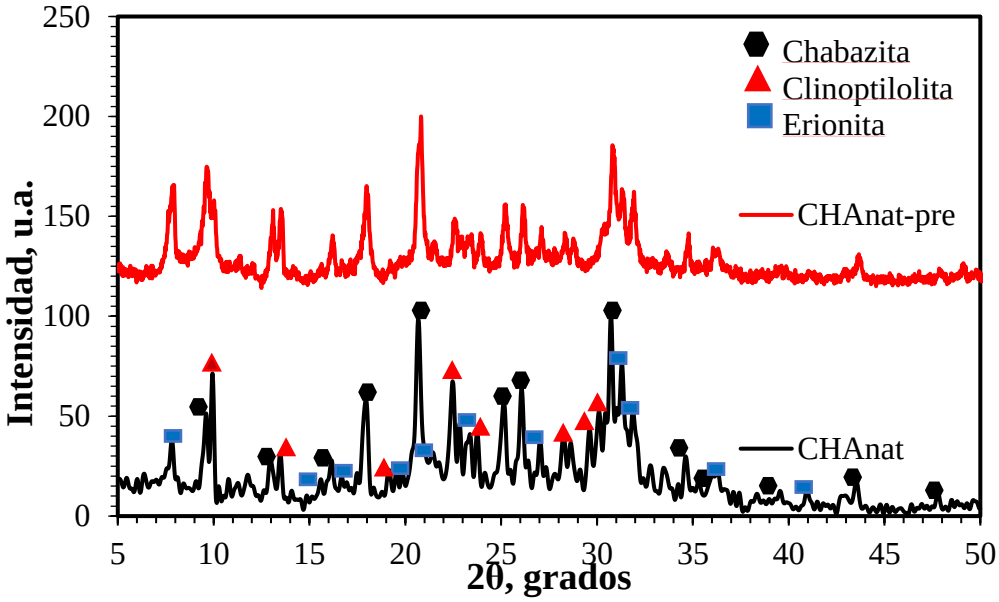


Figura 6. Patrones de difracción de Rayos X de la CHAnat y CHAnat-pre

El porcentaje de las zeolitas presentes en la chabazita natural se muestra en la Tabla 2 para los materiales antes y después del pretratamiento. El tratamiento térmico aplicado a la CHAnat tuvo un efecto significativo sobre el material. Las señales de difracción en 10°, 22.5° y 30° asignadas a la clinoptilolita disminuyeron, posiblemente debido al colapso de la estructura por desaluminación [51]. La chabazita y la erionita no se vieron afectadas durante la calcinación. Los resultados indican que la clinoptilolita disminuyó su porcentaje de 33 a 16 %, aumentando el porcentaje de la chabazita de 60 a 77 %, mientras que la erionita se mantuvo en 7 %. No se observaron reflexiones de los compuestos de los metales presentes en el material, presumiblemente óxidos, debido su bajo porcentaje y/o a la alta dispersión.

Tabla 2. Porcentaje de chabazita, clinoptilolita y erionita en la CHAnat y CHAnat-pre.

Zeolita, %	Antes del pretratamiento, CHAnat	Después del pretratamiento, CHAnat-pre (500 °C por 1 h en aire)
Chabazita	60 ± 3	77 ± 3.85
Clinoptilolita	33 ± 1.6	16 ± 0.8
Erionita	7 ± 0.35	7 ± 0.56

3.5. Desorción a Temperatura Programada de NH_3

Para la desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD-NH_3) se utilizaron 100 mg de CHAnat. El pretratamiento fue a 450 °C durante 1 h en flujo de O_2/N_2 a 35 cm^3/min y posteriormente se enfrió hasta 60 °C en flujo de He. A continuación, se saturó con NH_3 durante 30 min en un flujo de 35 cm^3/min de NH_3-He al 5 % mol de NH_3. La remoción de NH_3 fisisorbido se hizo a 60 °C durante 60 min en He a 50 cm^3/min. La desorción a temperatura programada se llevó a cabo desde 60 °C hasta 500 °C a 10 °C/min con He a 50 cm^3/min y el flujo de salida se analizó con un detector de conductividad térmica (TCD) integrado al equipo AMI-90 (Altamira Instruments). La Figura 7 muestra el TPD-NH_3 en la CHAnat-pre. Se realizó la deconvolución usando funciones gaussianas y se determinaron 3 curvas de desorción. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.

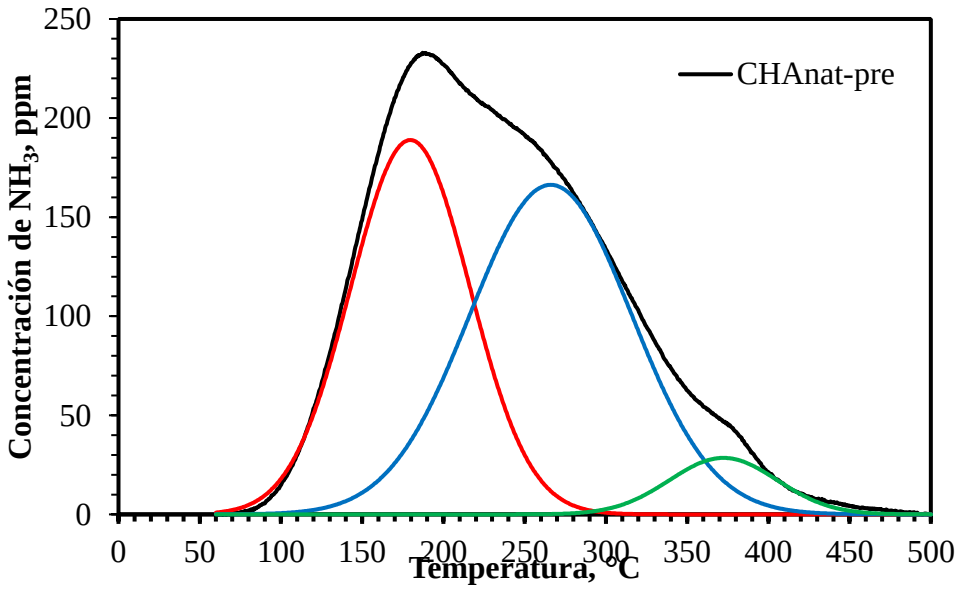


Figura 7. TPD-NH_3 sobre la CHAnat-pre.

Tabla 3. Cuantificación de los sitios ácidos en la CHAnat-pre

CHAnat-pre	T_{max} de pico (°C)	Área	NH_{3ads} (µmol/g)
pico 1	180 ± 9	1552.2 ± 77	535 ± 27
pico 2	260 ± 13	2134.6 ± 107	735.8 ± 37
pico 3	345 ± 17	347.3 ± 17	119.7 ± 6
NH_3 total adsorbido (µmol/g)			**1390.5 ± 70**

La cantidad total de sitios ácidos para la CHAnat-pre fue de 1390 ± 70 µmol de NH_3/g, similar a lo reportado en la literatura [45]. El pico a 345 °C corresponde a los sitios ácidos de Brønsted, mientras que los picos de baja temperatura (190 y 260 °C) se deben a la adsorción de NH_3 en los sitios de Lewis: sitios de Al débilmente unidos o puentes de hidrógeno [45].

3.6. Métodos espectroscópicos

3.6.1. Espectroscopía UV-Vis *ex-situ* e *in-situ*

Los materiales se analizaron mediante espectroscopía ultravioleta- visible (UV-Vis) *ex-situ* en el equipo Cary 5000-Agilent en modo de reflectancia difusa y bajo condiciones ambientales. El intervalo de longitudes de onda estudiado fue 200-2500 nm con 1 nm de resolución, y una rapidez de 600 nm/min. Se utilizó la función de Kubelka-Munk, F(R). Para determinar las transiciones electrónicas en la CHAnat durante el pretratamiento en atmósfera oxidante, se realizó un estudio UV-Vis *in situ* en una celda Harrick para polvo con calentamiento. Se utilizaron 50 mg de material y un flujo de 10 cm^3/min de aire (GHSV: 8,000 h^{-1}). La temperatura se incrementó de 25 °C hasta 400 ºC y se registraron espectros cada 50 °C. Se utilizó como referencia el espectro medido a 25 °C en atmósfera oxidante.

3.6.2. Espectroscopía FTIR *in-situ*

Los materiales se analizaron *in-situ* en el modo de transmisión mediante un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés) (Tensor 27-Bruker) usando una celda de atmósfera controlada equipada con ventanas de KBr y control de temperatura. La muestra (10 mg de polvo) fue compactada a 1,000 kg/cm^2. Se obtuvieron pastillas delgadas de 13 mm de diámetro y 0.11 mm de espesor. Se analizó en el intervalo de longitud de onda entre 400-4000 cm^{-1} con resolución de 4 cm^{-1}. El flujo utilizado fue 13.5

cm^3/min de una mezcla de gases compuesta por 2200 ppm de NO, 4 % en vol. de O_2 y balance de N_2 (GHSV: 55,000 h^{-1}). La muestra fue pretratada en flujo de O_2 y balance de N_2 a 400 °C durante 1 hora. Después del pretratamiento la muestra fue enfriada a temperatura ambiente, y la adsorción de NO se llevó a cabo durante una hora, con registro de espectros cada 2 min. Posteriormente se realizó la termodesorción de NOx desde temperatura ambiente hasta 400 °C, con registro de espectros cada 20 °C.

3.7. Pruebas de adsorción/desorción de NOx

Las pruebas de adsorción de NO se realizaron de manera dinámica. Se utilizaron 120 mg de material en un reactor de cuarzo usando lana de cuarzo para fijar el adsorbente. Con el fin de realizar una limpieza del material, eliminar el agua superficial y oxidar los cationes presentes en la zeolita, la muestra fue pretratada a 500 ºC durante una hora en flujo de 300 cm^3/min, la mezcla de alimentación fue 5.4 % O_2 y balance en N_2, denominada CHAnat-pre. Posteriormente se enfrió hasta la temperatura de adsorción (25, 50 ó 100 °C) a las mismas condiciones de flujo. El flujo total fue de 300 cm^3/min. La mezcla de gases consistió en 500 ppm de NO, 4.5 % v/v de O_2 y balance de N_2. Se usó una velocidad espacial de 100,000 h^{-1}. Para la adsorción de NO, los gases circularon por baipás hasta estabilizar la señal de NO. En seguida se redirigió el flujo hacia el reactor/adsorbedor conteniendo la muestra. El tiempo de adsorción fue 60 o 100 min.

Después de la adsorción de NO se realizó la desorción a temperatura programada de NOx (TPD-NOx) incrementando la temperatura desde la temperatura de adsorción hasta 500 ó 700 °C con una rampa de calentamiento de 15 ºC /min. Se cuantifico la concentración de NO a la salida del reactor con un detector de NOx por quimiluminiscencia (EcoPhysics 70s) y una celda de gases acoplada a un espectrómetro FTIR (Bruker, Tensor 27). La Figura 8 presenta el sistema utilizado para las pruebas de adsorción de NO en modo continuo. Los experimentos se realizaron por triplicado, se presenta el promedio de los valores calculados en los experimentos.

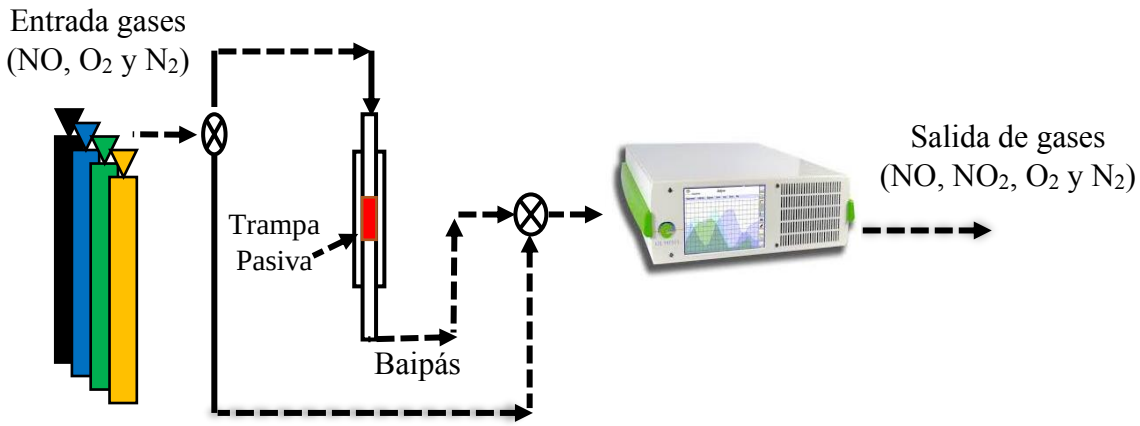


Figura 8. Diagrama de flujo de las pruebas dinámicas de adsorción/desorción de NOx

4. Resultados de adsorción de NO en la chabazita natural

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la adsorción de NO con y sin O_2 a diferentes temperaturas: 25, 50 y 100 °C, y el efecto de realizar pruebas cíclicas de adsorción/desorción de NOx.

4.1. Efecto del O_2 durante la adsorción de NO a diferentes temperaturas

Las pruebas de adsorción de NO con la CHAnat sin pretratamiento mostraron que no tuvo capacidad relevante de adsorción. Después del pretratamiento a 500 °C en ambiente oxidante se activó la CHAnat y fue posible adsorber NO desde temperatura ambiente. La discusión sobre el pretratamiento se encuentra en la sección 4 sobre caracterización por UV-Vis.

La Figura 9 muestra la concentración a la salida del reactor, el área entre la curva de concentración y la línea base a 500 ppm representa la adsorción de NO a 25 °C con y sin la presencia de 4.5 % de O_2 utilizando la CHAnat-pre. NO se detectó adsorción de NO antes del pretratamiento, después del pretratamiento la CHanat-pre adsorbió NO, y se observó que se adsorbió mayor cantidad de NO en presencia de O_2. Sin embargo, estos resultados con cualitativo y fue necesario realizar la cuantificación de los moles de NO adsorbidos en cada prueba.

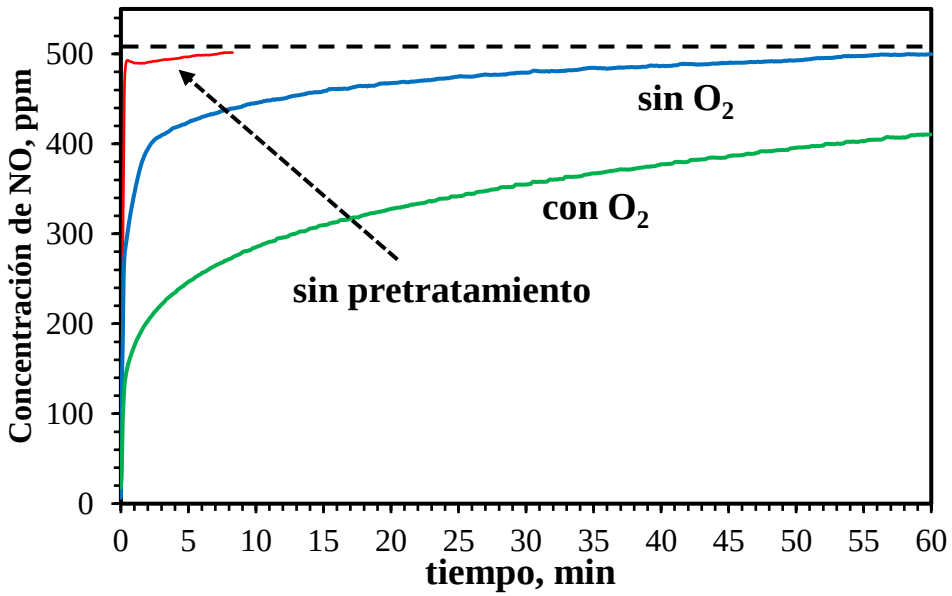


Figura 9. Concentración de NO a la salida de la TPN en las pruebas de adsorción de NO con CHAnat sin pretratamiento, CHAnat-pre con y sin 4.5 % v/v de O_2 a 25 ºC.

La cuantificación de NO se realizó con los datos de NO a la salida de la trampa y la ecuación 3. Se cuantificó el área en función del tiempo y utilizando la curva de calibración se determinó la cantidad de NO adsorbido por gramo de CHAnat-pre en función del tiempo mediante la ecuación 4. Esta variable se denomina q(t) (µmoles de NO adsorbidos/g). La Figura 10 muestra los valores q(t) en las pruebas con y sin la presencia de O_2. El anexo C muestra el proceso para la cuantificación de la cantidad adsorbida en función del tiempo q(t), los resultados tienen 5 % de error.

$$Área(t) = \int_0^t (500 - NO_{sal}) * \, dt \tag{3}$$

$$q(t) = 0.10223 * área(t) \, [=] \left[\frac{\mu mol \; de \; NO}{g}\right] \tag{4}$$

Los resultados para la CHAnat-pre a 25 °C muestran que se adsorbieron 1080 ± 54 µmoles de NO/g en presencia de O_2, un aumento considerable, prácticamente 5 veces, respecto a los 220 ± 11 µmoles de NO/g adsorbidos en ausencia de O_2, con base en el resultado de la prueba con O_2, se estimó que se necesitarían 24 g de CHAnat-pre para adsorber 0.74 g de NO, cantidad emitida durante el encendido en frío. También se estudió el efecto del O_2 a diferentes temperaturas, 50 y 100 °C, Figuras 11 y 12. Para el caso de la adsorción a 50 °C se adsorbieron 800 ± 40 µmoles de NO/g con O_2 y sin O_2 la adsorción fue de 70 ± 3.5 µmoles de NO/g. Esto representa 11 veces más adsorción de NO de la CHAnat-pre a 50 °C. para el caso de la adsorción a 100 °C se adsorbieron 500 ± 25 µmoles de NO/g con O_2, y 65 ± 3.3 µmoles de NO/g en su ausencia. Esto representa 8 veces más adsorción de NO de la CHAnat a 100 °C. Las pruebas a 25, 50 y 100 °C mostraron un efecto positivo del O_2 durante la adsorción de NO en la CHAnat-pre. Esto concuerda con lo reportado para el material Pd/SSZ-13, la presencia de O_2 duplica la capacidad de adsorción de NO [38]. Este resultado es conveniente desde el punto de vista de aplicación debido a que en los gases de escape del motor Diesel hay presencia de O_2. El efecto del O_2 durante la adsorción de NO se estudió por medio FTIR *in situ* y se discute en la sección 5.

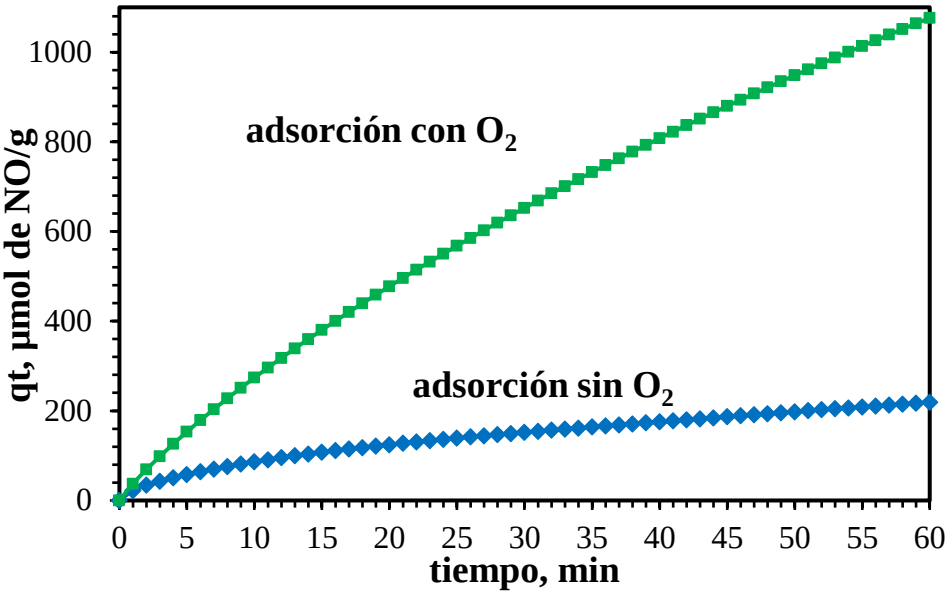


Figura 10. Perfil de adsorción de NO con y sin 4.5 % en vol. de O_2 con CHAnat-pre a 25 ºC.

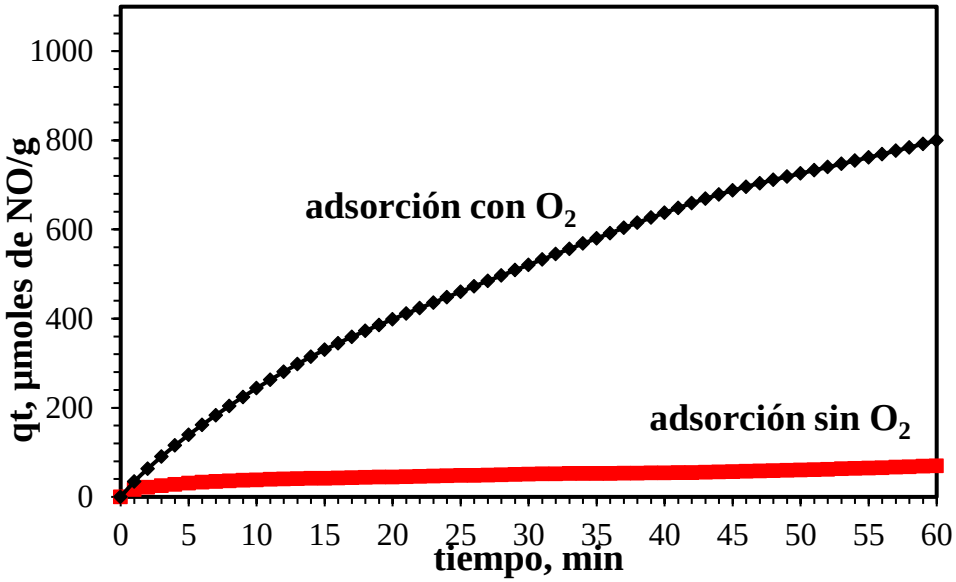


Figura 11. Perfil de adsorción de NO con y sin 4.5 % en vol. de O_2 con CHAnat-pre a 50 ºC.

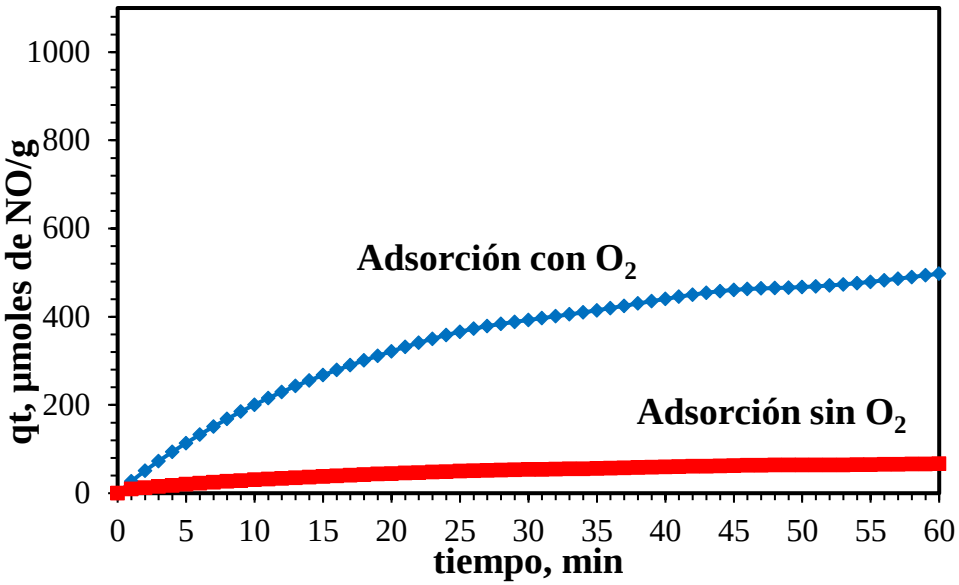


Figura 12. Perfil de adsorción de NO con y sin 4.5 % en vol. de O_2 con CHAnat-pre a 100 ºC.

4.2. Desorción de NOx

Después de adsorber NO a diferentes temperaturas se realizó la termodesorción completa hasta 700 °C. En las pruebas con y sin O_2, se detectó tanto NO como NO_2. En el caso del NO, las Figuras 13 y 14 muestran los perfiles de desorción de NO después de las pruebas a 25, 50 y 100 °C con y sin O_2, respectivamente. Se observa claramente que la desorción de NO después de las pruebas con O_2 es mayor, como se mencionó previamente el O_2 aumenta la adsorción de NO. En las 6 pruebas se observaron dos bandas de desorción: a baja y alta temperatura.

La desorción a alta temperatura (450-700 °C) fue la misma en todas las pruebas, esto sugiere que durante la adsorción en todas las pruebas se forman especies más estables y que necesitan mayor energía para descomponerse. El intervalo de desorción depende directamente de la temperatura de la adsorción. Para las pruebas a 25 °C el máximo de desorción se da a 100 °C, al adsorber a 50 °C el máximo de desorción ocurre a 150 °C y si se adsorbe a 100 °C el punto máximo de desorción se da alrededor de 180 °C. Esto se debe a que al adsorber a mayores temperaturas sólo se forman especies superficiales cada vez más estables frente a la temperatura, en otras palabras, se muestrean diferentes poblaciones de la distribución de sitios.

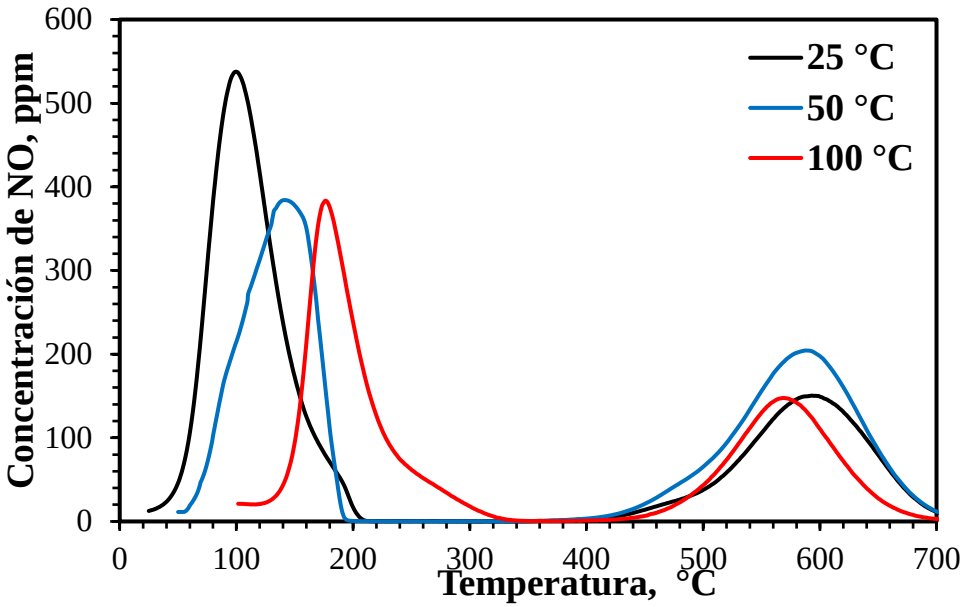


Figura 13. Termodesorción de NO a 25, 50 y 100 °C, después de las pruebas adsorción de NO con 4.5 % en vol. de O_2.

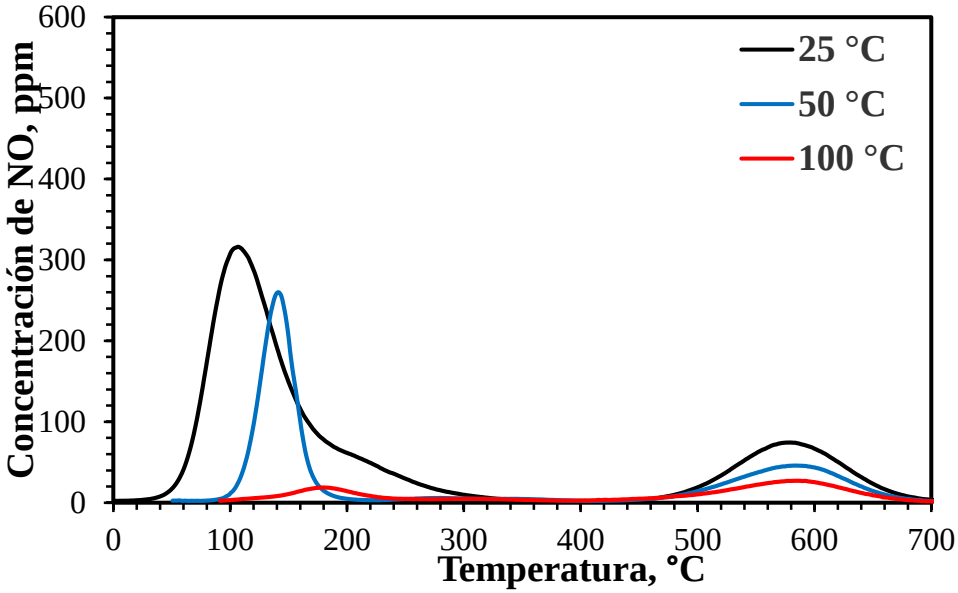


Figura 14. Termodesorción de NO a 25, 50 y 100 °C, después de las pruebas de adsorción de NO en ausencia de O_2.

Las Figuras 15 y 16 muestran los perfiles de desorción de NO_2 después de las pruebas a 25, 50 y 100 °C con y sin O_2. Se observa que la desorción de NO_2 después de las pruebas sin O_2 fue menor a los 100 ppm y que la desorción de NO_2 después de las pruebas con O_2 es mucho mayor (500 ppm). Las 6 pruebas muestran 2 bandas de desorción a baja y alta temperatura. La desorción a alta temperatura fue en 350-600 °C.

La desorción a baja temperatura depende directamente de la temperatura de adsorción y la presencia de O_2. Para el caso de las pruebas sin O_2, se obversa que la desorción es muy baja, menor a 25 ppm, por otro lado, las pruebas con O_2 mostraron desorción desde 60-520 ppm. Para la prueba a 25 °C, el punto máximo de desorción fue en 120 °C, para la prueba a 50 °C el punto máximo de desorción fue en 160 °C y para la prueba a 100 °C el punto máximo fue en 250 °C.

La desorción de NO y NO_2 en dos regiones diferentes de temperatura sugiere la formación de diferentes especies químicas en la superficie de la CHAnat, unas especies más estables que otras, las cuales necesitan mayor energía para descomponerse en forma de NO y/o NO_2. Para identificar qué especies que se forman durante la adsorción y qué especies se desorben en cada intervalo de temperatura se realizó un análisis mediante FTIR que se encuentra en la sección 4. Durante todas las pruebas de desorción se detectó la formación de N_2O menor a 5 ppm, un resultado importante debido a que el N_2O es un compuesto no deseado, ya que no se puede reducir con la RCS-NO y es dañino en la atmósfera [4].

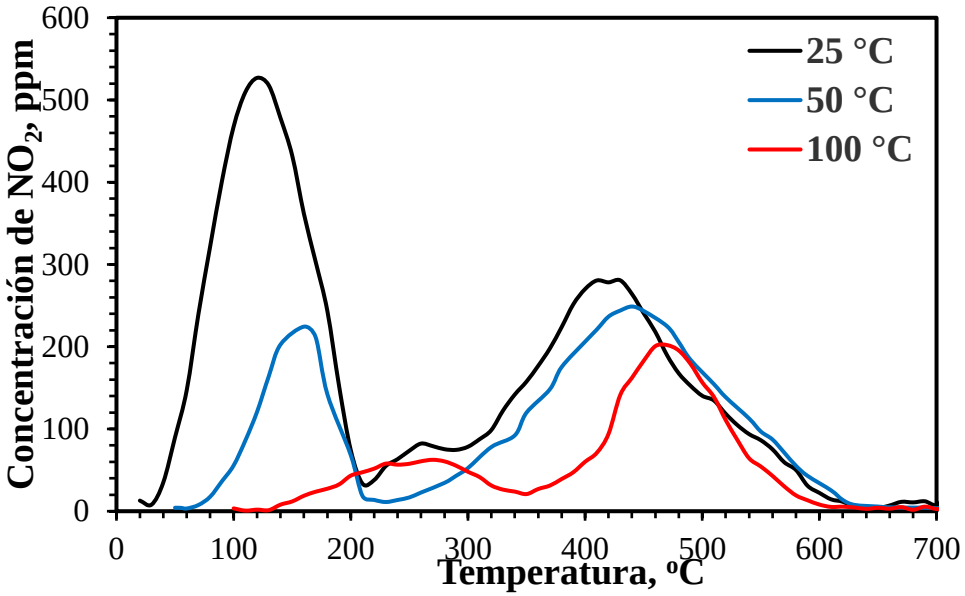


Figura 15. Termodesorción de NO_2 a 25, 50 y 100 °C después de las pruebas adsorción de NO con 4.5 % vol. de O_2.

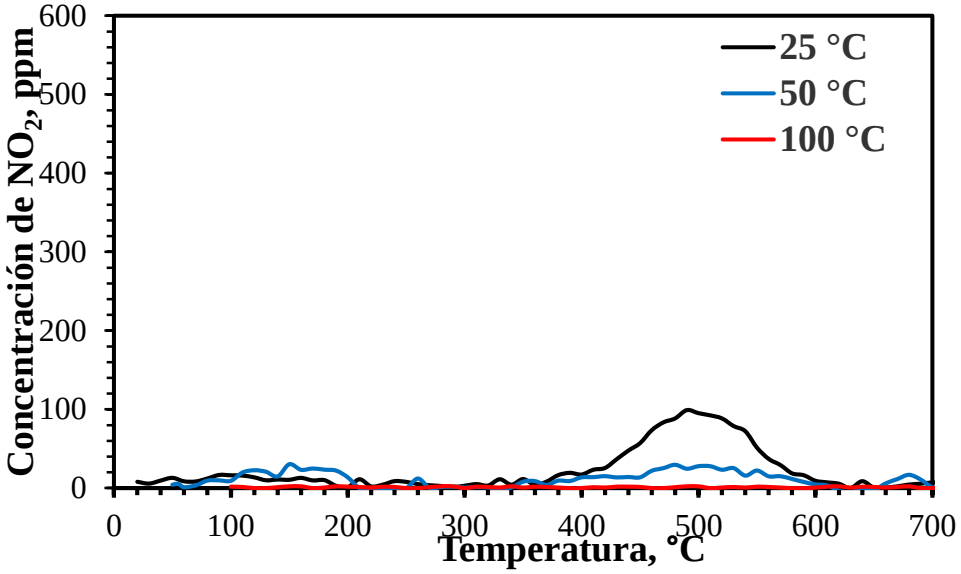


Figura 16. Termodesorción de NO_2 a 25, 50 y 100 °C después de las pruebas de adsorción de NO en ausencia de O_2.

4.3. Reutilización de la TPN mediante ciclos de adsorción/desorción

Se realizaron 3 pruebas secuenciales de adsorción-desorción, en las cuales, el tiempo de adsorción fue de 105 min, con el fin de saturar el material, y la temperatura máxima de desorción se limitó en 500 ºC, pensando en la temperatura de operación del convertidor catalítico de RCS-NO. La Figura 17 muestra la adsorción de NO de las 3 pruebas cíclicas. Se observa que el material no llegó a la saturación, aunque se haya aumentado el tiempo de adsorción.

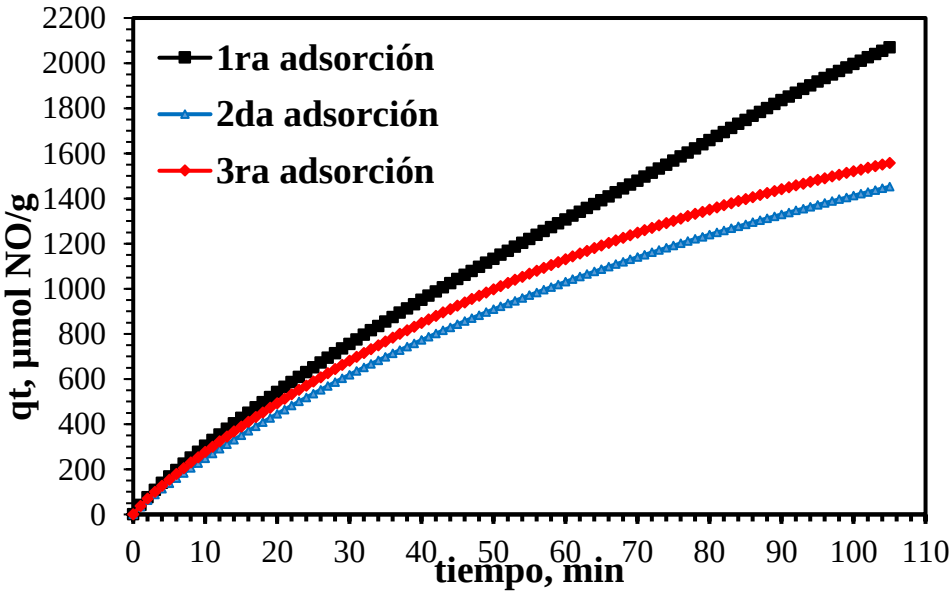


Figura 17. 3 ciclos de adsorción de NO a 25 ºC con CHAnat-pre a temperatura ambiente.

La Tabla 4 presenta los valores de adsorción de NO y de desorción de NOx. En la primera prueba se adsorbieron 2068 ± 103.4 µmoles de NO/g y liberó el 76 % de lo adsorbido en la primera prueba. Para las pruebas 2 y 3, la adsorción disminuyó a 1452 ± 72.6 y 1557 ± 77 µmoles de NO/g, respectivamente. Sin embargo, la desorción fue mayor al 95 % de lo adsorbido en ambas pruebas.

Tabla 4. Resultados de adsorción/desorción en la TPN CHAnat

µmol NO/g	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
$q_{ads}NO$	2068 ± 103.4	1452 ± 72.6	1557 ± 77
q_{des} NO	80 ± 4	144 ± 7.2	110 ± 5.5
q_{des} NO_2	1506 ± 75.3	1235 ± 61.7	1372 ± 68.6
q_{des} NO_x	1586 ± 79.3	1379 ± 69	1482 ± 74.1
Eficiencia, % (q_{des} NO_x/ $q_{ads}NO$)	76.6 ± 3.8	94.9 ± 4.7	95.1 ± 4.7

La termodesorción de NOx hasta 500 °C se presenta en las Figuras 18 y 19. Para el caso del NO, se observó solo una banda de desorción entre 30-250 °C y el punto de máxima desorción se dio a 120 °C, esto se observó en las 3 pruebas.

El NO_2 fue el producto principal durante la termodesorción. Se observaron dos zonas de desorción a baja y alta temperatura (>300 °C). En la primera prueba la desorción ocurrió entre 30-200 °C con un máximo a 120 °C. En la segunda prueba la desorción a baja temperatura se desplazó a 40-240 °C, con máximo en 140 °C y durante la prueba 3 la desorción ocurrió entre 40-300 °C, con máximo en 140 °C. La desorción de alta temperatura fue similar para las 3 pruebas, pero debido a que la temperatura de desorción se redujo de 700 °C a 500°C la desorción fue incompleta, por eso esta banda no se observa completamente.

La causa por la que disminuye la adsorción con el reúso se debe a la reducción en la temperatura máxima de desorción. En las pruebas de la sección 4.2, la temperatura de desorción fue 700 °C, a esta temperatura se obtuvo desorción completa, sin embargo, para estas pruebas de reúso se redujo esta temperatura a 500 °C. Los estudios mostrados en la sección 4.2 y las Figuras 13-16 sugieren formación de especies refractarias que requieren temperaturas entre 400-700 °C para

descomponerse (banda de desorción a alta temperatura . Al desorber hasta 500 °C, parte de estas especies permanecen en los materiales utilizando sitios de adsorción y disminuyendo así la adsorción secuencial. En consecuencia, el diseño de trampas pasivas de NO requiere el uso de los valores de los materiales envejecidos, y no de los frescos, esto es, utilizar los resultados después del segundo ciclo de adsorción, donde la capacidad de adsorción y desorción ya no cambia al realizar los siguientes ciclos de adsorción/desorción de NOx.

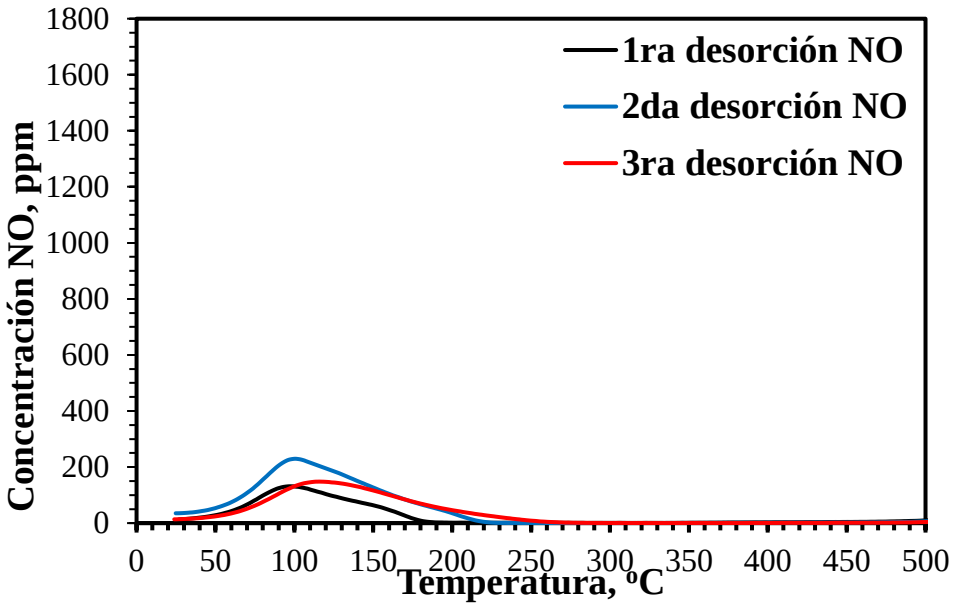


Figura 18. Termodesorción de NO de 3 ciclos a 25 ºC con CHAnat-pre.

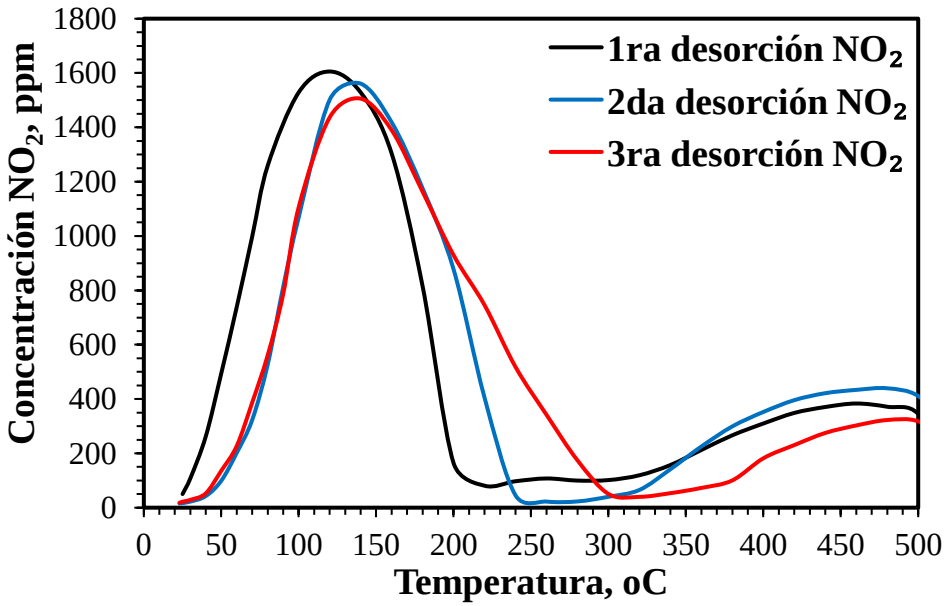


Figura 19. Termodesorción de NO_2 de 3 ciclos a 25 ºC con CHAnat-pre.

4.4. Comparación de la CHAnat-pre y otras TPN.

La TPN está diseñada para funcionar en condiciones de escape reales donde la temperatura aumenta rápidamente, debido a que el encendido en frío inicia desde temperatura ambiente, es importante determinar la adsorción de NOx a temperaturas menores a 100 °C [12]. Se desea una alta capacidad de almacenamiento de NOx a baja temperatura para minimizar la cantidad de material usado en la TPN. Las pruebas de adsorción de NOx reportadas en la literatura fueron realizadas entre 50 y 170 °C, no se han reportado pruebas desde temperatura ambiente, debido a las complicaciones con los gases condensables y también a que el periodo del encendido en frío es muy corto y el incremento de temperatura es muy rápido (~150 °C/min) [38]. Sin embargo, esto último no es completamente cierto, ya que no han considerado países con clima frío donde el encendido en frío empieza a temperaturas menores a 0 °C. Por esta razón, se decidió realizar pruebas de temperatura a 25, 50 y 100 °C.

4.4.1. Efecto del O_2 y la temperatura de adsorción

La comparación entre diferentes materiales propuestos para TPN se basa en la relación NOx adsorbido por mol de metal (Pd y/o Pt) con el fin de obtener una comparación en condiciones similares, así como de la utilidad atómica del Pd y/o Pt, esto es un indicador muy útil del costo. Sin embargo, la comparación no es totalmente válida debido a que los tiempos de adsorción de NO se realizan desde 30 segundos hasta 45 minutos [26, 27]. En términos de la adsorción completa en función del tiempo para materiales Pd-zeolita, los tiempos reportados van desde 30 segundos hasta 10 minutos [9, 12, 18, 24, 25]. Los resultados obtenidos con la CHAnat-pre después de la adsorción de NO por 60 min y 105 minutos nos indican que no se alcanzó la saturación del material, demostrando la mayor capacidad de adsorción respecto a los materiales Pd-zeolita, sin dejar de lado que las condiciones de los experimentos no son propiamente las mismas.

Otro aspecto importante es la composición del gas de alimentación, en este estudio se consideró la composición más simple (NO y N_2 en balance), y después se añadió O_2 a la corriente para determinar su efecto. Khivantsev y col. [38] reportaron el efecto del O_2 en la adsorción de NO a 100 °C durante 10 min en un material con 1 % en peso de Pd en SSZ-13, se realizó la comparación de las pruebas con y sin O_2 con la CHAnat-pre a 100 °C tomando los primeros 10

minutos de adsorción con el material Pd/SSZ-13. Khivantsev y col. [38] no reportaron la cantidad adsorbida de NO, por lo que se utilizaron sus resultados experimentales y la rutina para cuantificar q(t) desarrollada en este proyecto para obtener una comparación con base en gramos de material (Figuras 20 y 21).

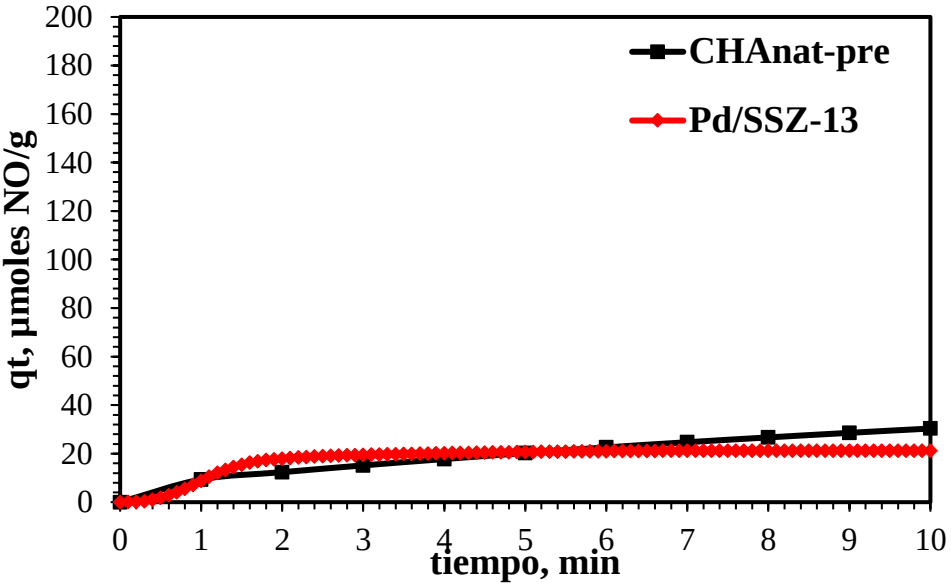


Figura 20. Adsorción de NO con CHAnat-pre y 0.1 % Pd/SSZ-13 a 100 °C sin O_2.

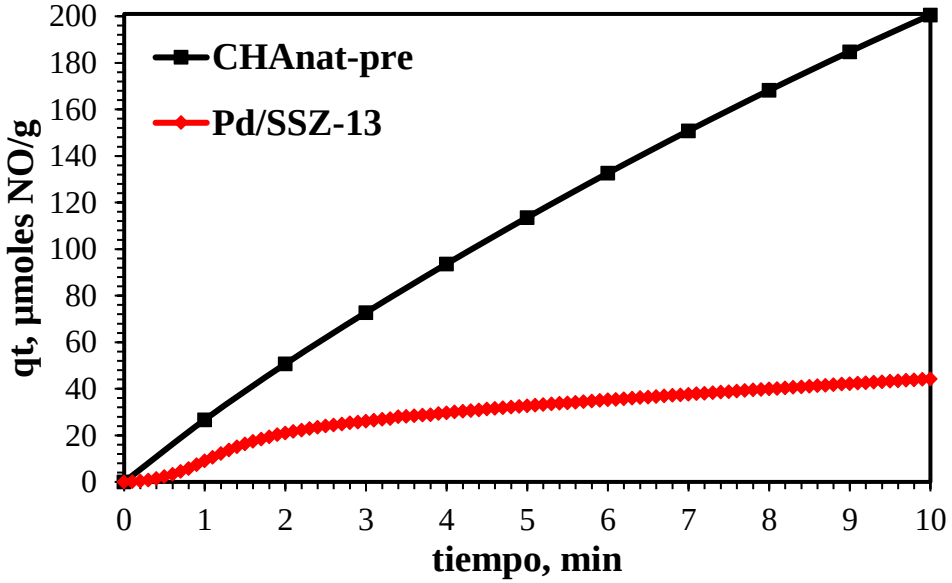


Figura 21. Adsorción de NO con CHAnat-pre y 0.1 % Pd/SSZ-13 a 100 °C con O_2.

Los resultados muestran que en ausencia de O_2 las trampas CHAnat-pre y Pd/SSZ-13 tiene la misma capacidad de adsorción de NO a los 10 minutos. El material Pd/SSZ-13 se satura a los 3

min de adsorción mientras que la CHAnat-pre continuó adsorbiendo hasta los 60 min de exposición como se observa en la Figura 12. Para el caso de las pruebas con O_2, la diferencia es notoria, la CHAnat-pre adsorbió 200 ± 11 µmoles NO/g en 10 minutos y el Pd/SSZ-13 solo 44 ± 2.2 µmoles NO/g, esto representa 4.5 veces más adsorción de NO para la zeolita natural.

En la literatura se han reportado diferentes zeolitas comerciales como trampas pasivas de NO a diferentes tiempos y temperaturas de adsorción, pero con flujo de NO + O_2 con N_2 en balance. La Tabla 5 muestra los resultados de la adsorción de NO en presencia de O_2 con la CHAnat-pre, zeolitas comerciales (BEA, FER, MOR y MFI) y el material con 1 % en peso de Pd/SSZ-13 [26, 27].

Tabla 5. Adsorción reportada para trampas pasivas de NO

Flujo: NO + O_2 Material	Temperatura de adsorción, °C	Tiempo de adsorción, min	Cantidad adsorbida, µmol NO/g	Ref.
CHAnat-pre	25 50 100	60	1080 ± 54 800 ± 40 600 ± 30	Este trabajo
Beta (BEA) Ferreita (FER) Mordenita (MOR) ZMS-5 (MFI)	50	45	112* 168* 1075* 432 *	[26]
Pd/SSZ-13	80	30	103 ± 5.2 **	[27]

*Los autores no reportaron incertidumbre de los valores calculados.
**La cantidad adsorbida y el error fueron calculados con la rutina propuesta en este proyecto de investigación.

La Tabla 5 indica que la CHAnat-pre es la zeolita que adsorbe la mayor cantidad de NO a las condiciones de cada experimento, excepto por la MOR que adsorbió más de 1000 µmol NO/g a 50 °C. La alta capacidad de adsorción de las zeolitas MOR y MFI fue atribuida a la presencia de trazas de Na [26]. Por otro lado, la CHAnat-pre adsorbe 10 veces más NO que Pd/SSZ-13. Hasta el momento no hay un reporte sobre pruebas de adsorción de NO a temperatura ambiente (25 °C).

Para determinar el comportamiento de los materiales propuestos como TPN en un ambiente similar a los gases de escape del motor, se han realizado pruebas con diferentes mezclas de gases, en este estudio solo se determinó el efecto del O_2, pero se han reportado pruebas con

mezclas que incluyen H_2O, CO, CO_2 y n-$C_{10}H_{22}$ [24, 41, 52]. Murata y col. [53] reportaron que no hay ningún efecto de la presencia de O_2 en los gases de alimentación durante la adsorción de NO para un nuevo convertidor catalítico de tres vías (N-N-TWC, por sus siglas en inglés) material conformado por Pd/ZSM-5. Sin embargo, los resultados presentados en este trabajo y que concuerda con lo reportado por Khivansev y col. [38], indican que la presencia de O_2 aumenta la adsorción de NO hasta 5 veces para el caso de la CHAnat-pre. La presencia de O_2 sugiere una nueva ruta de adsorción, esto se discutirá en la siguiente sección.

Para el caso del H_2O, se reportó que la adsorción de NO disminuye hasta un 90 %, para el caso de la zeolita MOR que adsorbió 1075 µmol NO/g en condiciones secas, la adsorción disminuyo a 16 µmol NO/g con la presencia de 1 % v/v de H_2O [26]. La presencia de H_2O bloquea los sitios ácidos Brønsted que son sitios de adsorción de NO y/o a la adsorción del NO en el agua, esto disminuye la oxidación del NO, parte esencial para que se lleve a cabo la adsorción de NO en el material [24, 26]. Para el caso del CO_2, Ji y col. [17] midieron la capacidad de almacenamiento de NOx en materiales de Pt/Al_2O_3 con y sin CO_2 y H_2O, y se observaron inhibición severa con ambos gases presentes. La inhibición se debe a la formación de carbonato, que compite con los sitios de adsorción de NO en Pt-Al_2O_3. Este resultado fue confirmado por Mihai y col. [27] para sistemas de Pd-zeolita. Estos resultados indican que los gases presentes en los gases de escape compiten y/o bloquean los sitios de adsorción de NO, debido a esto la selectividad hacia la adsorción de NO es muy importante en la selección de los materiales propuestos para las TPN.

4.4.2. Desorción de NOx

La desorción de NOx es clave para el funcionamiento y la regeneración de las TPN. La temperatura de desorción generalmente se reporta como la temperatura donde la concentración de NOx alcanza su punto máximo durante el TPD-NOx [12]. Las pruebas de desorción presentadas en esta sección tienen diferentes picos de desorción de NOx y, por tanto, diferentes fuerzas de unión con la superficie. Para un sistema de postratamiento de gases de escape que consta de un convertidor de la RCS-NO con NH_3, la liberación de NOx debe comenzar por lo menos a 200 °C.

Las pruebas reportadas en la literatura mencionan que la temperatura de desorción de NOx ocurre entre 150 y 450 °C, intervalo requerido para una TPN [21, 30–32, 36, 53]. Sin embargo, las pruebas a diferentes temperaturas realizadas en este proyecto demostraron que la temperatura de desorción está relacionada directamente con la temperatura de adsorción. Las pruebas reportadas se realizaron a temperaturas entre 80-120 °C, esto implica que la desorción ocurra en el intervalo de temperatura adecuado, pero no refleja el comportamiento de una TPN pensando en condiciones reales, donde el encendido en frío comienza desde temperatura ambiente [21, 30–32, 36, 53]. Por ejemplo, la prueba a 100 °C con la CHAnat-pre mostró temperaturas de desorción en 200 °C para NO y 250 °C para NO_2. Estas temperaturas son adecuadas para su reducción. Por otro lado, los resultados de las pruebas a 25 y 50 °C desorben NOx por debajo de 200 °C, intervalo no deseado para una TPN. Aparte de la temperatura de adsorción, la temperatura de desorción para un mismo material puede cambiar debido a diferentes métodos de síntesis, composiciones de gas, condiciones de envejecimiento y velocidades de rampa [54].

4.4.3. Ciclos de adsorción/desorción

Como se mencionó las TPN requiere que la desorción de NOx sea después de 200 °C, sin embargo, una temperatura de desorción más alta (~400 °C) hará que la TPN sea difícil de regenerar, ya que se podría obtener desorción incompleta y un almacenamiento menos efectivo en un ciclo de arranque en frío subsiguiente. Esto se demostró en las pruebas cíclicas con la CHAnat-pre donde la adsorción NO disminuyó cuando le temperatura de desorción fue 500 ° y no 700°C donde ocurre desorción completa. La Figura 22 muestra una comparación entre la eficiencia de desorción a temperaturas menores de 350 °C respecto a la cantidad adsorbida para los 3 ciclos de adsorción/ desorción utilizando la CHAnat-pre y los materiales Pt/Al_2O_3 y Pt/1 % La-Al_2O_3 reportados por Ji y col. [17]. Los resultados indican que la CHAnat-pre tiene una eficiencia de desorción más alta, que aumenta en el segundo ciclo y la mantiene para el tercer ciclo. Esto indica, que la CHAnat-pre solo adsorbe lo que puede desorber a partir del segundo ciclo. Los otros materiales disminuyen su eficiencia de desorción con cada ciclo, posiblemente debido a la saturación del material [17].

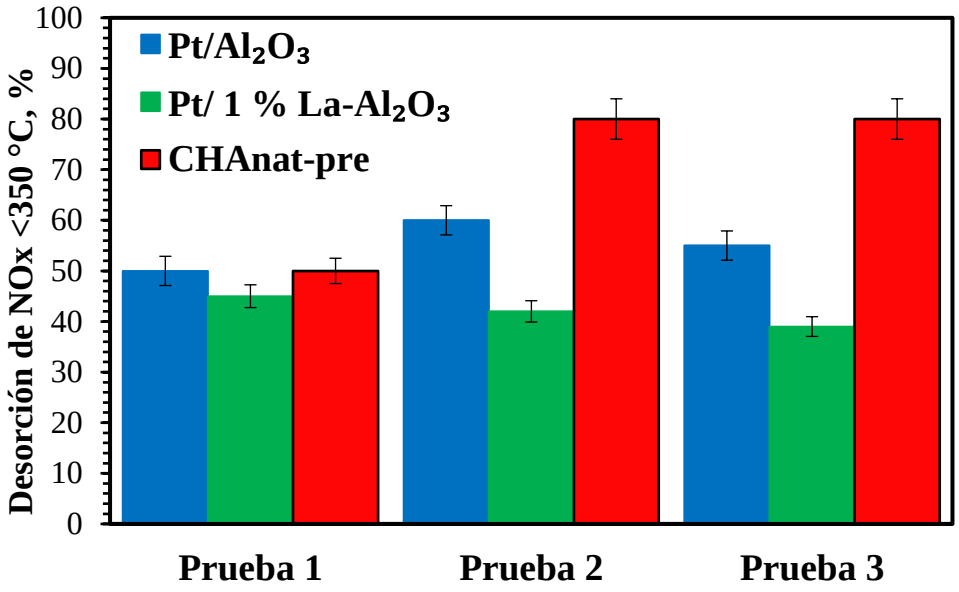


Figura 22. Comparación de 3 ciclos de desorción de CHAnat, Pt/Al2O3 y Pt/1 % La-Al2O3.

4.4.4. Reducción de NOx

La eficiencia del almacenamiento de NOx a baja temperatura se determina sin diferenciar entre NO y NO_2, ya que ambos coexisten en los gases del escape. Y dado que ambos pueden adsorberse a bajas temperaturas, no es necesario medir la adsorción de cada especie por separado [9, 25, 32]. Para el caso de la desorción de NOx, es relevante la desorción de NO y NO_2, tomando en cuenta las principales reacciones que ocurren en el convertidor catalítico de la RCS-NO con NH_3 [3, 55].

$$Reacción\ estándar\ 4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad (5)$$

$$Reacción\ rápida\ NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \quad (6)$$

Las pruebas de adsorción después de 60 min a 25 y 50 °C mostraron desorción de NO y NO_2 en relación equimolar, esto indica que la reducción de NOx se realizaría a través de la reacción rápida. Para la prueba a 100 °C se detectó principalmente NO, esto indicaría que la reducción se llevaría cabo por medio de la reacción estándar. Para las pruebas a 105 min, el principal componente durante el TPD-NOx fue el NO_2, por lo que aparte de la reacción rápida, pueden ocurrir rutas alternas de reducción de NO_2 con NH_3 [55].

$$6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O \quad (7)$$

Los resultados presentados en esta sección indican que la CHAnat-pre es capaz de adsorber NO a 25, 50 y 100 °C y las temperaturas de desorción de NOx son adecuadas para su reducción en el convertidor de la RCS-NO con NH_3. Se realizaron comparaciones con la literatura bajo condiciones, lo más similares posibles, sin embargo, no hay una metodología estandarizada para las TPN. Por lo que hay una variedad de factores a considerar para las pruebas, por ejemplo, una mezcla de gases más compleja, rampa de temperatura mayor, diferente velocidad espacial, cambio en la temperatura de adsorción y desorción, las concentraciones de los gases y envejecimiento. Por todos estos factores es complejo realizar comparaciones válidas entre los diferentes materiales propuestos para las TPN.

5. Ruta de adsorción/desorción de NOx

5.1. Pretratamiento en ambiente oxidante

Se utilizó la espectroscopía UV-Vis para estudiar los cambios de la CHAnat durante el pretratamiento en flujo de aire a 500 °C durante 1 h. Los materiales utilizados como TPN generalmente se someten a un pretratamiento o envejecimiento antes de su uso, y estos pretratamientos pueden redistribuir los metales preciosos, formar partículas más grandes o dañar el soporte, lo cual podría afectar el almacenamiento de NO [12]. El pretratamiento es utilizado para reducir la cantidad el agua y limpiar el material, sin embargo, su efecto en las TPN sigue siendo tema de debate.

En un principio se realizó la espectroscopía UV-Vis ex situ antes y después del pretratamiento para determinar si hubo cambios en el material, los espectros se muestran en la Figura 23. Se observa que después del pretratamiento un incremento en las señales un cambio en las especies metálicas. Se identificaron 4 señales, con base en el trabajo de Ellmers y col. [56] se las señales observadas durante espectroscopia UV-vis, la primera señal antes de 300 nm asignada a la transferencia de carga de los iones aislados de Fe^{3+}. Los iones aislados pueden estar en coordinación tetraédrica (225 nm) y coordinación octaédrica (270 nm). Las señales en 300-400 nm se asignan a la transición de los clústers oligoméricos de Fe_xO_y y las señales después de 400 nm se deben a los agregados de Fe_2O_3 con varios tamaños [56].

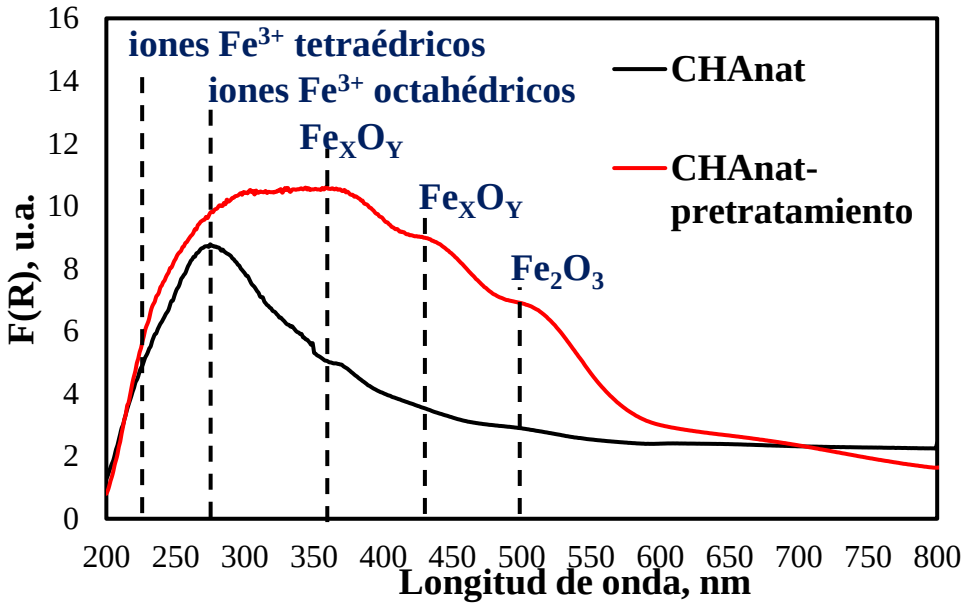


Figura 23. Asignación de especies en el espectro UV-Vis de la CHAnat antes y después del pretratamiento [56].

Después de observar el cambio en las transiciones de las especies metálicas durante el pretratamiento se realizó un análisis UV-Vis *in situ*. La Figura 24 muestra el espectro UV-Vis in situ durante el pretratamiento hasta 400 ºC, a cada espectro registrado se le restó el espectro a 25 °C. Este análisis permite detectar los cambios al aumentar la temperatura durante el pretratamiento en la CHAnat, se observó que la señal a 270 nm asignada a iones aislados en coordinación octaédrica aumentó conforme la temperatura, esto indica que durante el pretratamiento en ambiente oxidante el Fe se oxida a Fe_2O_3 y la especie Fe^{3+} está en coordinación octaédrica [56]. Este resultado es clave para explicar la adsorción, debido a que sin pretratamiento no se obtuvo adsorción. Después del pretratamiento a 400 °C por una hora, la muestra se enfrió a temperatura ambiente en el mismo flujo de gases. Una vez que el material regresó a temperatura ambiente, se observó una banda de mayor intensidad en 350 nm asignada a la especie Fe^{3+}, este cambio se observó en la espectroscopía UV-vis ex situ (Figura 23). Como se mencionó anteriormente sin pretratamiento no hay adsorción de NO, por lo tanto, la formación de Fe^{3+} es el primer paso de la ruta de adsorción de NO, esto se discutirá en la siguiente sección.

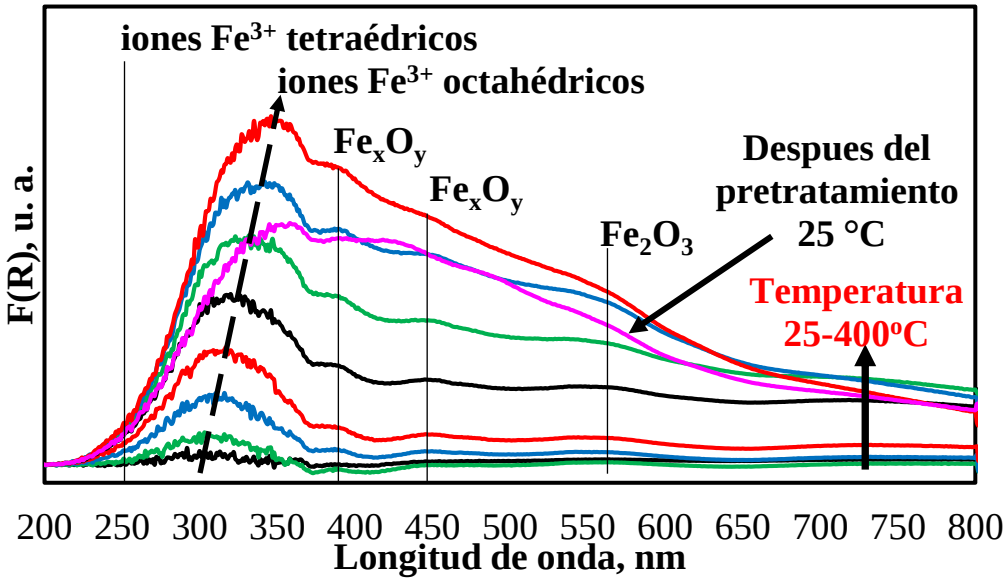


Figura 24. Espectro UV-Vis in situ de la CHAnat durante el pretratamiento.

5.2. Formación de nitritos y nitratos

Para estudiar el mecanismo de adsorción de NO sobre la CHAnat-pre se utilizó la espectroscopía infrarroja ex situ e in situ. Se realizó una prueba FTIR ex situ de una pastilla de CHAnat y se comparó con los resultados de la literatura con el fin de obtener un espectro de alta resolución.

El anexo E muestra los espectros FTIR de la CHAnat y una chabazita natural reportada por Aysan et al. [57], así mismo, se presentan las asignaciones de las señales obtenidas. Una vez obtenido el espectro adecuado se realizaron las pruebas FTIR *in situ*.

La CHAnat se pretrató a 400 °C en ambiente oxidante, después fue enfriada a temperatura ambiente en presencia de la misma mezcla de gases. Las Figuras 25 y 26 muestran los espectros FTIR *in situ* sin ninguna manipulación durante la adsorción de NO sobre la CHAnat-pre en el flujo de NO/N_2 y $NO + O_2/N_2$ a temperatura ambiente en función del tiempo. Las bandas que sufrieron un aumento en su intensidad durante la adsorción de NO en ambas pruebas se encuentran en 3 regiones: 3700-3200, 1700-1600 y 1500-1300 cm^{-1}. Empezando con la longitud de onda más alta, se asignaron las bandas con las diferentes vibraciones presentes en el proceso de adsorción. Las bandas a 3570, 3430 y 3210 cm^{-1} están relacionadas con estiramiento aislado y los enlaces O-H, respectivamente [57]. Se reporta que las bandas en la región de 1700-1600 cm^{-1}, están relacionadas con vibraciones (N = O) de los nitratos bidentados durante la adsorción de NO [26], en este mismo intervalo de longitud de onda se encuentran las bandas en 1658 y 1618 cm^{-1}, que están relacionadas con la flexión de H_2O [57]. El aumento de estas bandas de grupos hidroxilo es causado por la hidratación del material por trazas de agua en los gases de alimentación en ambas pruebas.

Las bandas principales y con la mayor intensidad se observaron en 1420 y 1380 cm^{-1}. Hay una banda doble que crece y que puede corresponder a la presencia de nitritos de calcio y potasio [58]. Sin embargo, la evolución de estas bandas también se puede asociar a los nitratos de Na, Ca, K, Mg y Fe [12, 58]. En esta región se observó un comportamiento interesante, ya que la mayor intensidad en las bandas se obtuvo en presencia de O_2, lo que sería congruente con la formación de nitratos en la CHAnat-pre.

En la Tabla 6 se muestran las principales señales de los diferentes grupos nitratos que se han reportado o asignado durante la adsorción de NO [23, 26, 53, 58] L.as señales de los grupos nitrato están muy próximas entre sí, por lo que la señal a 1380 cm^{-1} en las Figuras 25 y 26 no puede asignarse de manera clara a un nitrato en particular, mientras que la señal en 1420 cm^{-1} puede corresponder a la combinación de señales de nitrato de calcio y sodio, con una intensidad ligeramente inferior que la señal a 1380 cm^{-1} [58].

Tabla 6. Asignación de las bandas FTIR para diferentes nitratos

Compuesto	Longitud de onda, cm^{-1}
$NaNO_3$	1413, 1390 y 1360
KNO_3	1380
$Ca(NO_3)_2$	1480, 1430 y 1350
$Mg(NO_3)_2$	1340
$Fe(NO_3)_3$	1360

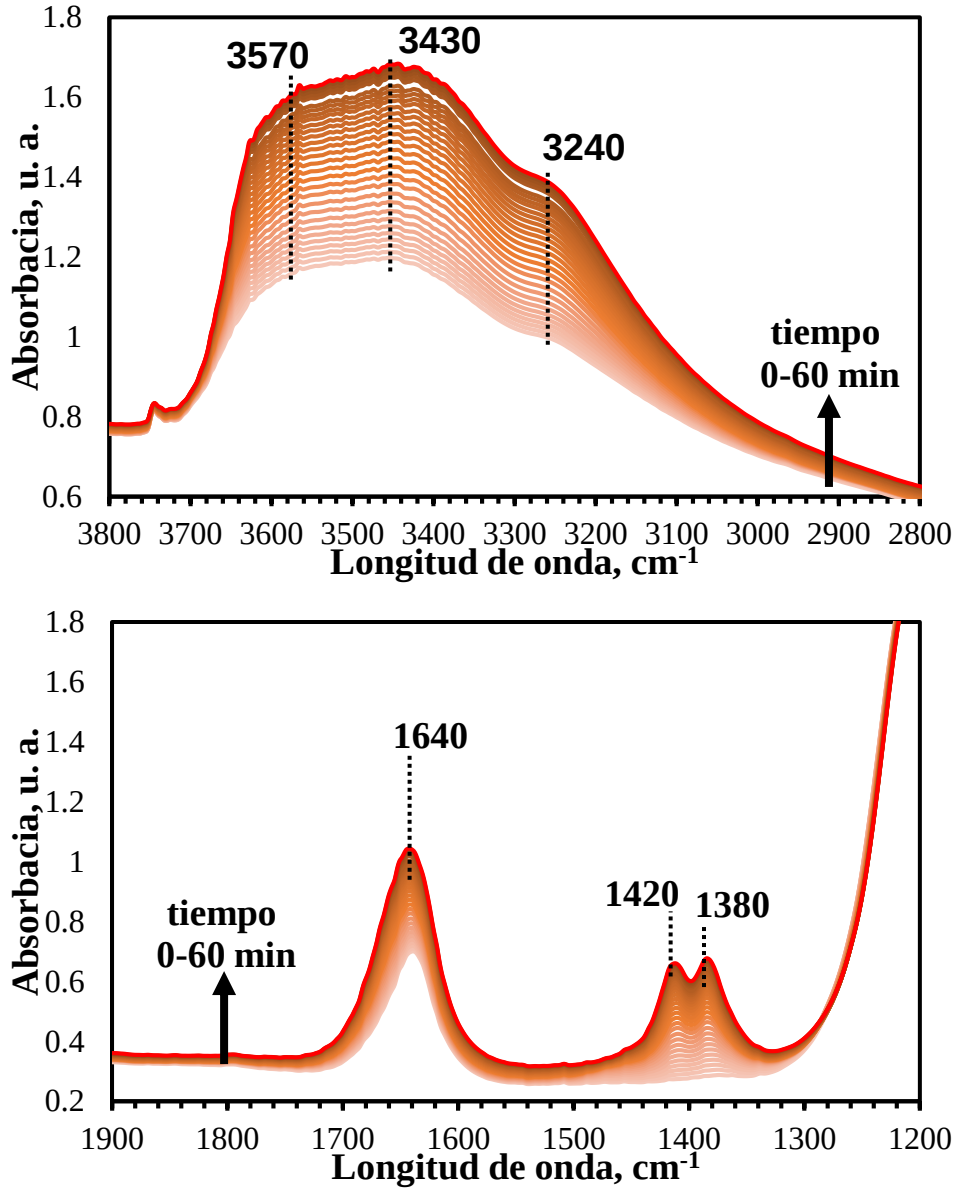


Figura 25. Espectros FTIR de la trampa CHAnat-pre durante la adsorción de NO en ausencia de O_2 a temperatura ambiente.

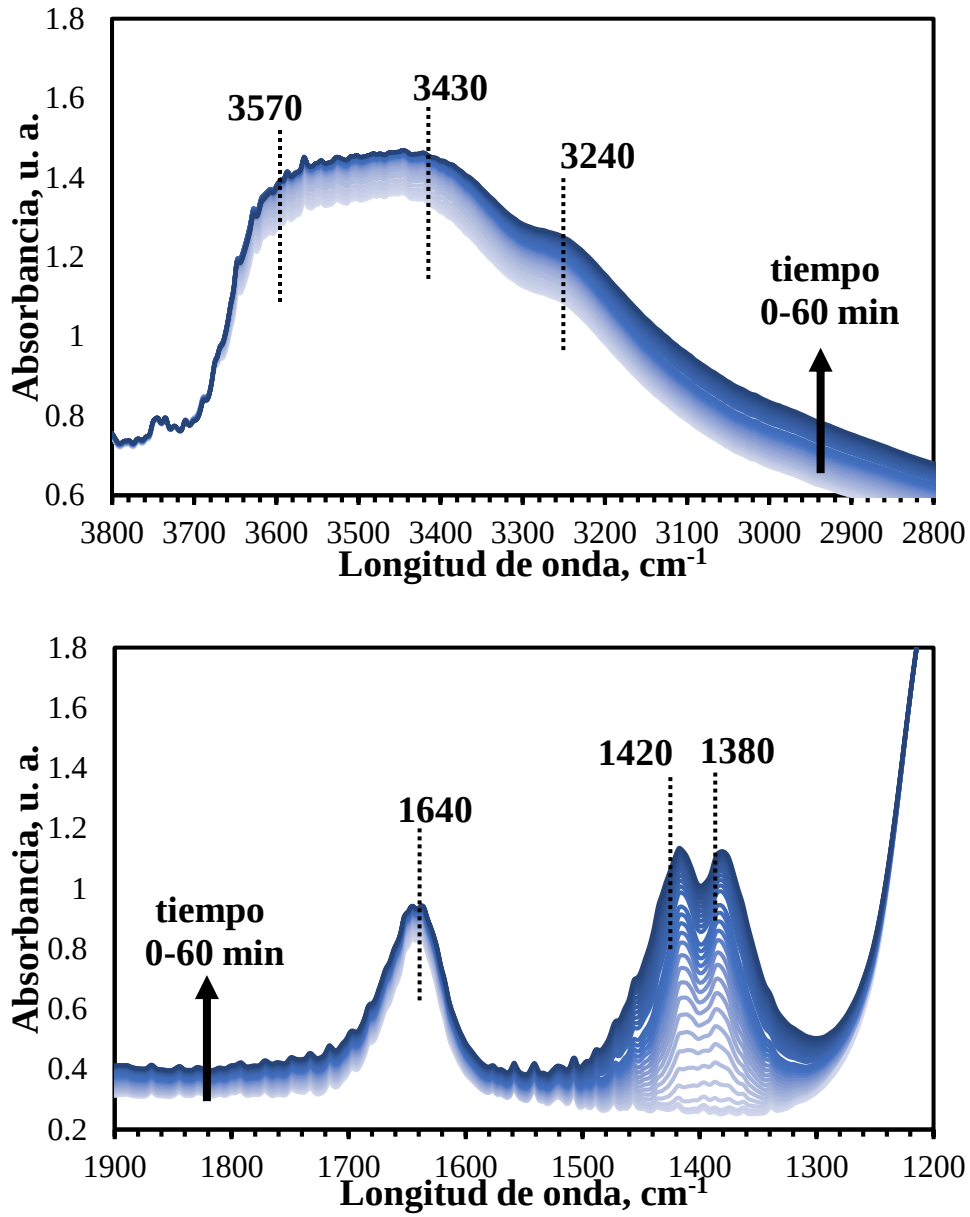


Figura 26. Espectros FTIR de la trampa CHAnat-pre durante la adsorción de NO en presencia de O_2 a temperatura ambiente.

Durante la adsorción de NO se forman nitritos y nitratos de los metales presentes en el CHAnat-pre. Se ha mencionado que para que esto ocurra es necesaria la oxidación del NO a NO_2 [43]. En el caso de la prueba sin O_2, se ha reportado que la presencia de Na en zeolitas aumenta la oxidación de NO a baja temperatura [26], además, los óxidos presentes en la zeolita pueden actuar como agentes oxidantes en ausencia de O_2 [43]. El NO se oxida a NO_2 y el Fe_2O_3 se

reduce a FeO, por ejemplo. La reacción se puede expresar con base en el mecanismo de Mars y Van Krevelen [59]:

$$NO + Fe_2O_3 \rightarrow NO_2 + 2FeO \quad (8)$$

Para el caso de la prueba con O_2, la oxidación del NO se lleva a cabo con la reacción [23]:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad (9)$$

A continuación, ocurre una reacción de desproporción, formando el catión nitronio y los nitratos (y/o nitritos) según la reacción 10 [23, 26]:

$$2NO_2 \rightarrow N_2O_4 \rightarrow NO^+ + NO_3^- \quad (10)$$

El catión NO^+ puede reaccionar con los grupos OH para formar nitrosilos y ácido nítrico de acuerdo con la reacción 11, sin embargo, durante las pruebas, no hubo evidencia clara de que esto sucediera [23].

$$Zeo\text{-}OH + NO^+ \rightarrow Zeo\text{-}O\text{-}NO^+_{(a)} + HNO_{3(g)} \quad (11)$$

Los nitratos y nitritos se estabilizan sobre el óxido alcalino M^+ (Na y K) según las reacciones 12 y 13:

$$2Zeo\text{-}M^+_2O + NO^+ + NO_3^- \rightarrow Zeo\text{-}M\text{-}NO_{2(a)} + Zeo\text{-}M\text{-}NO_{3(a)} \quad (12)$$

$$2Zeo\text{-}M^+_2O + NO^+ + NO_3^- + NO_2 \rightarrow 2Zeo\text{-}M\text{-}NO_{3(a)} + NO_{(g)} \quad (13)$$

En el caso de cationes alcalinotérreos M^{2+} (Ca y Mg), el catión NO y el nitrito se estabilizan según las reacciones 14 y 15, que fueron propuestas por Chang et al [23]. en el caso del CaO:

$$2Zeo\text{-}M^{2+}O + 2NO^+ + 2NO_3^- \rightarrow Zeo\text{-}M\text{-}(NO_2)_{2(a)} + Zeo\text{-}M\text{-}(NO_3)_{2(a)} \quad (14)$$

$$2Zeo\text{-}M^{2+}O + 2NO^+ + 2NO_3^- + 2NO_2 \rightarrow 2Zeo\text{-}M\text{-}(NO_3)_{2(a)} + 2NO_{(g)} \quad (15)$$

Con el Fe_2O_3, el catión NO y el nitrito se estabilizan según las reacciones 16 y 17.

$$2Zeo\text{-}Fe_2O_3 + 6NO^+ + 6NO_3^- + 2NO \rightarrow 2Zeo\text{-}Fe(NO_3)_{3(a)} + 2Zeo\text{-}Fe(NO_2)_3 + 2NO_{2(g)} \quad (16)$$

$$2Zeo\text{-}Fe_2O_3 + 6NO^+ + 6NO_3^- + 6NO_2 \rightarrow 4Zeo\text{-}Fe(NO_3)_{3(a)} + 6NO_{(g)} \quad (17)$$

En las Figuras 10-12 se mostró que la presencia de O_2 en el gas de alimentación aumenta la cantidad adsorbida de NO. Esto se debe a que el oxígeno acelera la reacción 9, es decir; favorece la oxidación de NO a NO_2, lo que incrementa la formación de nitritos y nitratos en la superficie de la CHAnat-pre. Se reportó para la zeolita ZSM-5, que el NO puede oxidarse en NO_2 antes de

que interactúe con la zeolita y forme nitratos de superficie relativamente estables térmicamente [60]. Aunque el almacenamiento de NOx a través de la formación de nitratos en la superficie puede no considerarse puramente adsorción pasiva de NOx, debido al hecho de que es un proceso activado y se basa en la actividad de oxidación del NO, mejora la capacidad de almacenamiento de NOx a baja temperatura [61]. La Figura 27 muestra la ruta de adsorción de NO propuesto para la CHAnat. Estos resultados sugieren que la alta adsorción de NO se debe a la contribución colectiva de los materiales presentes en la zeolita natural.

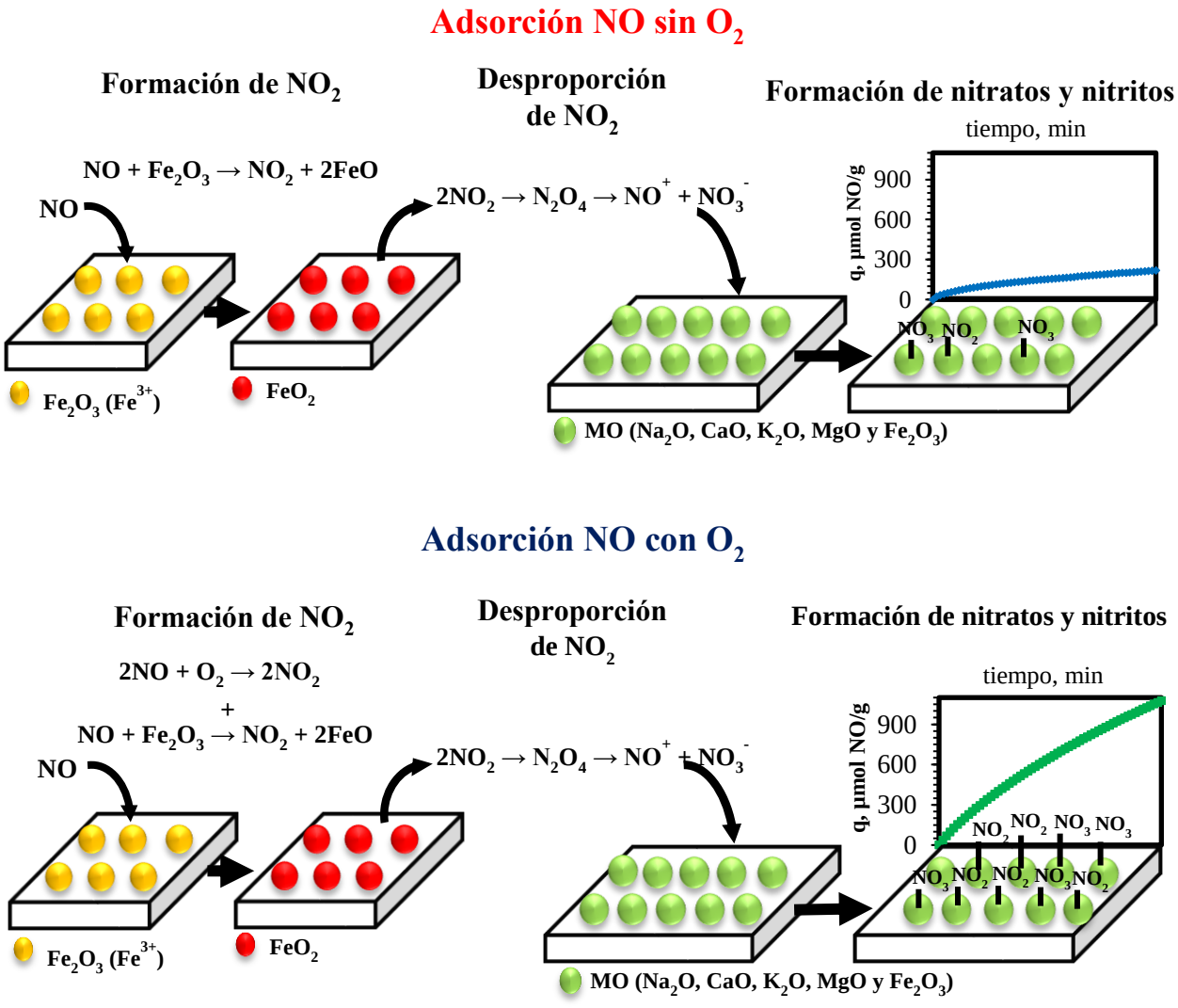


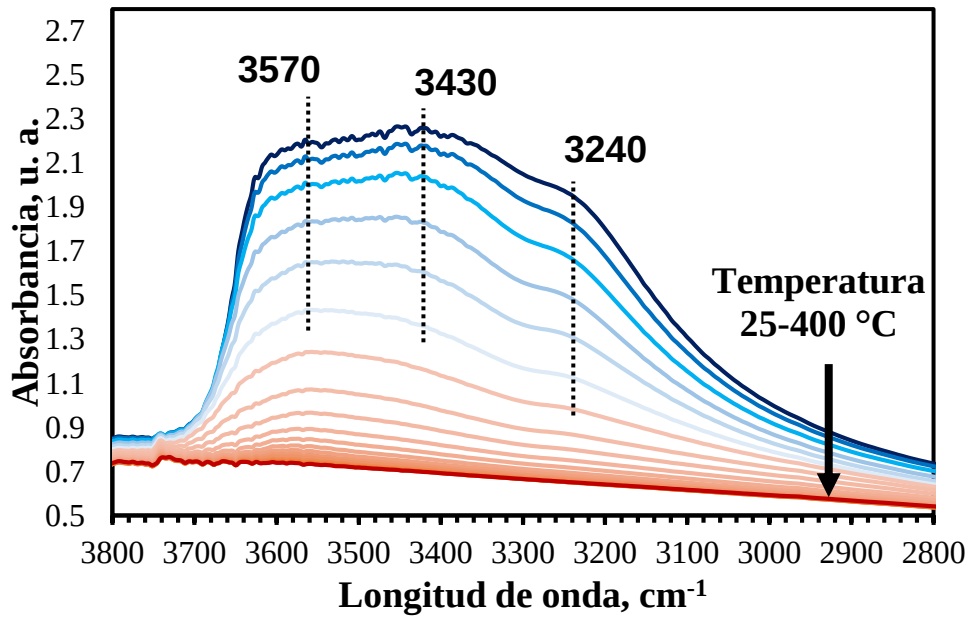
Figura 27. Ruta de adsorción de NO con y sin O_2.

5.3. Desorción de NO y NO_2

Después de la adsorción de NO se estudió la desorción de NOx de la CHAnat-pre con espectroscopía FTIR. En las Figuras 28 y 29 se presentan los espectros crudos registrados a cada temperatura durante la desorción de NOx después de la adsorción de NO con y sin O_2. Se observó que todas las bandas disminuyen de intensidad con el aumento de temperatura.

Las bandas entre 2800-3700 cm^{-1} y 1500-1700 cm^{-1} disminuyeron su intensidad al aumentar la temperatura debido a la deshidratación de la CHAnat-pre y desaparecieron a 400 °C. Las bandas relacionadas con los nitritos y nitratos tuvieron un comportamiento diferente. La banda a 1420 cm^{-1} decrece a una menor temperatura que la banda a 1380 cm^{-1}, indicando las especies que se descomponen a menor temperatura, los nitratos se descomponen generalmente formando NO_2 y los nitritos forman NO.

Después de 200 °C se observaron 2 bandas, en 1480 y 1320 cm^{-1}, asignadas a nitratos más estables, las cuales decrecen con el aumento de la temperatura. Sin embargo, a 400 °C estas bandas siguen presentes en el espectro. Esto indica que en el material se formaron especies superficiales térmicamente estables que requieren alta temperatura (>400 °C) para descomponerse, como se observó en la sección 4.



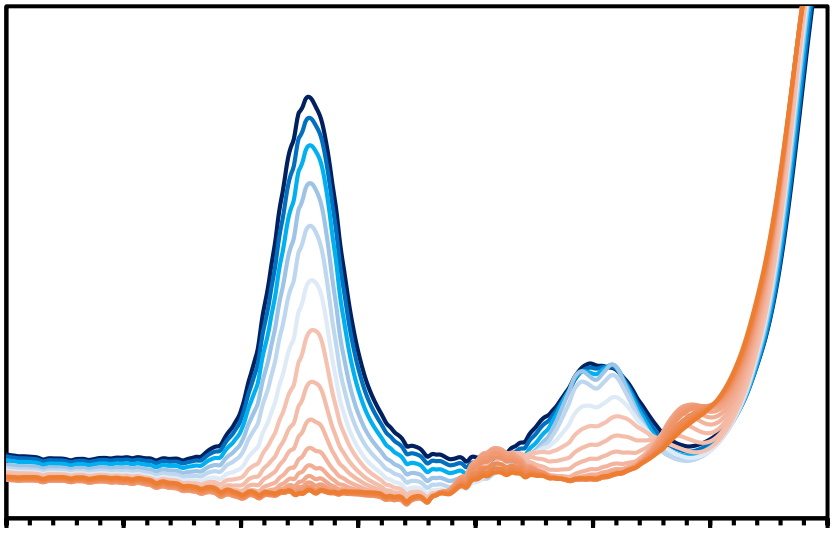


Figura 28. Espectros FTIR in situ durante la desorción de NOx después de la prueba de adsorción de NO en ausencia de O_2 a temperatura utilizando la CHAnat-pre.

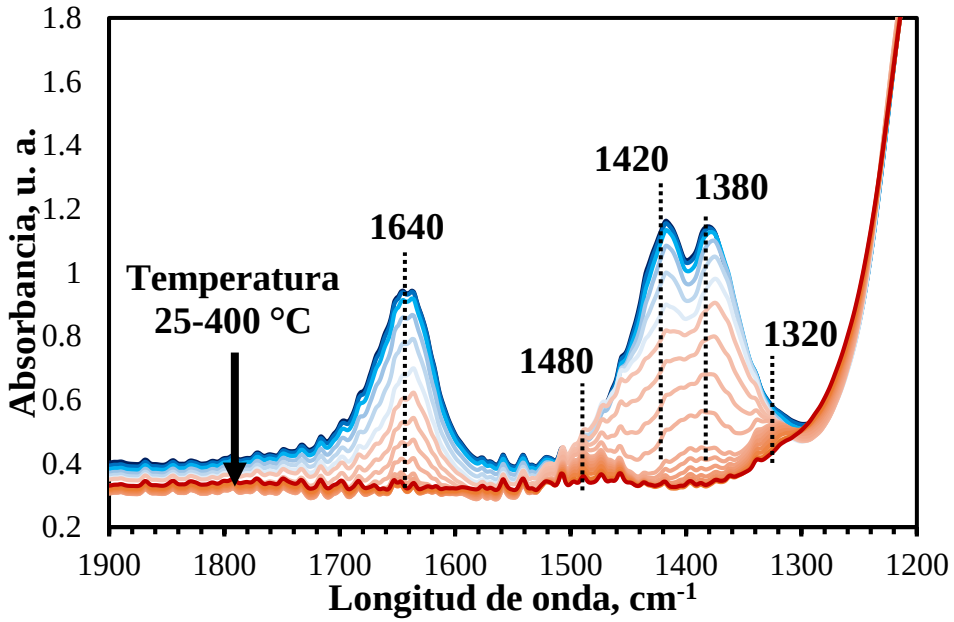


Figura 29. Espectros FTIR in situ durante la desorción de NOx después de la prueba de adsorción de NO en presencia de O_2 a temperatura utilizando la CHAnat-pre.

Al aumentar la temperatura, las especies formadas en la superficie del CHAnat-pre se descomponen y las superficies vuelven a su estado inicial. La descomposición de las especies adsorbidas ocurre mediante las siguientes reacciones [23]:

$$Zeo\text{-}O\text{-}NO^{+} + HNO_3 \rightarrow Zeo\text{-}OH + 2NO_2 \rightarrow Zeo\text{-}OH + 2NO + O_2 \quad (18)$$

La descomposición de nitritos con M_2O (M^{+}: Na y K) libera NO según la reacción 19, mientras que la descomposición de nitratos con M_2O libera NO_2 y O_2. A alta temperatura se puede llevar a cabo la descomposición térmica del NO_2, proceso representado por la reacción 20:

$$Zeo\text{-}M\text{-}NO_2 \rightarrow Zeo\text{-}MO + NO \quad (19)$$

$$Zeo\text{-}M\text{-}NO_3 \rightarrow Zeo\text{-}MO + NO_2 \rightarrow Zeo\text{-}MO + NO + \tfrac{1}{2}O_2 \quad (20)$$

La descomposición de nitritos con MO (M^{2+}: Ca y Mg) libera NO y O_2 de acuerdo con la reacción 21, mientras que la descomposición de nitratos con MO libera NO_2 y O_2. Al igual que la reacción 20 la descomposición térmica de NO_2 (reacción 22) se puede llevar a cabo a alta temperatura.

$$Zeo\text{-}M(NO_2)_2 \rightarrow Zeo\text{-}MO + 2NO + \tfrac{1}{2}O_2 \quad (21)$$

$$Zeo\text{-}M(NO_3)_2 \rightarrow Zeo\text{-}MO + 2NO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow Zeo\text{-}MO + 2NO + {}_{3/2}O_2 \quad (22)$$

La descomposición de los nitritos-Fe_2O_3 libera NO y O_2 según la reacción 23, mientras que la descomposición de nitratos-Fe_2O_3 libera NO_2 y O_2. De la misma manera que en las reacciones 20 y 22 la descomposición térmica de NO_2 (reacción 24) es posible a alta temperatura.

$$4Zeo\text{-}Fe(NO_2)_3 \rightarrow 2Zeo\text{-}Fe_2O_3 + 12NO + 9O_2 \quad (23)$$

$$4Zeo\text{-}Fe(NO_3)_3 \rightarrow 2Zeo\text{-}Fe_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2 \rightarrow 2Zeo\text{-}Fe_2O_3 + 12NO + 9O_2 \quad (24)$$

Se ha reportado la descomposición de los nitratos de calcio a temperaturas superiores a 400 °C [23]. Esto sugiere que las bandas de desorción de NOx después de 260 °C que se observaron en la Figuras 13-16 y que coincide con las bandas observadas a 1480 y 1320 cm^{-1} en los resultados de FTIR pueden ser asignadas a los nitritos y nitratos de calcio. Éstos, junto con el nitrito de potasio, pueden ser las principales especies que al descomponerse contribuyen a la desorción de NOx a alta temperatura.

6. Modelos de adsorción/desorción de NOx

La adsorción de NO es un proceso complejo relacionado con la naturaleza de los adsorbentes y las condiciones de adsorción, tales como la concentración de oxígeno, la temperatura y el tiempo de residencia. Predecir la velocidad a la cual el NO se adsorbe en la TPN es importante para entender el mecanismo de adsorción.

Chen y col. [41] reportaron el estudio cinético de la adsorción de NO en el material Pd/SSZ-13 de 85-130 °C como TPN [41]. Los estudios de adsorción de NOx en TPN se realizan a tiempos cortos (~10 min) a una temperatura establecida, lo que permite un mayor control durante el proceso de adsorción. Sin embargo, durante el arranque en frío en un vehículo, la tasa de adsorción de emisiones varía con la rampa de calentamiento que va desde temperatura ambiente hasta 200 °C en 3 min. En cuanto a la chabazita natural no hay ningún reporte sobre la cinética de adsorción de NO.

6.1. Modelos cinéticos de adsorción

En esta sección se analiza el comportamiento de adsorción de NOx sobre la CHAnat-pre a diferentes temperaturas (25, 50 y 100 °C). Los datos experimentales de adsorción de NO se ajustaron con 4 modelos de cinética comúnmente utilizados en la adsorción química: pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusión intraparticula. Los parámetros de ajuste se obtuvieron mediante regresión no lineal [62].

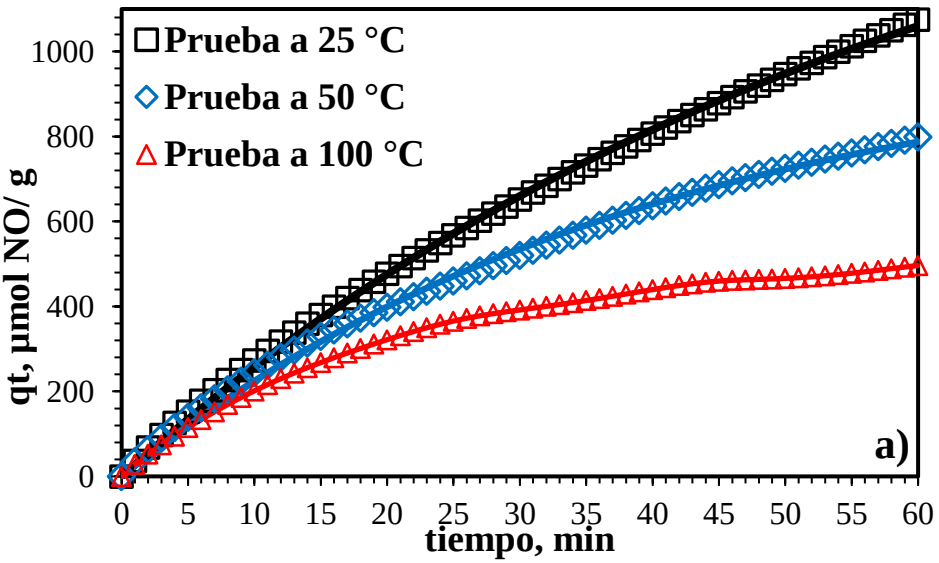
El modelo cinético de pseudo primer orden fue propuesto por Lagregen y representa la adsorción de un soluto en la superficie de un material, ecuaciones 25 y 26 [63]. El modelo cinético de pseudo segundo orden fue propuesto por Ho, donde la velocidad de adsorción depende de la cantidad adsorbida en la superficie del adsorbente al cuadrado, ecuaciones 26 y 27 [64]. El modelo cinético de Elovich se emplea, normalmente, para el caso de quimisorción. El modelo establece que la velocidad de adsorción decrece exponencialmente con el incremento en la cantidad adsorbida, ecuaciones 29 y 30 [65]. Weber-Morris descubrieron que, en muchos casos, la adsorción del soluto varía casi proporcionalmente con $t^{1/2}$ en lugar del tiempo de contacto t, esta relación se determinó empíricamente en la mayoría de los procesos de adsorción, así propusieron el modelo de difusión intrapartícula, ecuación 31 [62].

La Tabla 7 muestra los 4 modelos utilizados para ajustar los datos de la adsorción de NO sobre la CHAnat-pre. El anexo E muestra el desarrollo de los 4 modelos cinéticos, el factor de correlación (R^2) y la raíz del error cuadrático medio (RMSE, por sus siglas en ingles). La Figura 30 muestra el ajuste de los modelos cinéticos con los datos experimentales.

Tabla 7. Modelos cinéticos de adsorción

Modelo pseudo primer orden			
$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	(25)	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	(26)
Modelo pseudo segundo orden			
$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$	(27)	$q_t = \frac{t}{\frac{t}{q_e} + \frac{1}{h}}$; $h = k_2 \ {q_e}^2$	(28)
Modelo de Elovich			
$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)}$	(29)	$q_t = \frac{1}{\beta} ln(1 + \alpha\beta t)$	(30)
Modelo de difusión intrapárticula			
$q_t = k_d t^{1/2} + C$	(31)		

Donde, q_e y q_t son la capacidad de adsorción en el equilibrio y a un tiempo t, respectivamente (µmol g^{-1}), k_1 es la constante de adsorción de pseudo primer orden (min^{-1}), k_2 es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (g µmol^{-1}min^{-1}), t es el tiempo (min), h es la velocidad inicial de adsorción (µmol g^{-1} min^{-1}). α es la constante inicial de la velocidad de adsorción (µmol g^{-1} min^{-1}), y β es la constante de la velocidad de desorción (g µmol^{-1}), k_d es la constante de velocidad de difusión intrapartícula (µmol g^{-1} $min^{-1/2}$) y C se relaciona con el espesor de la capa límite.



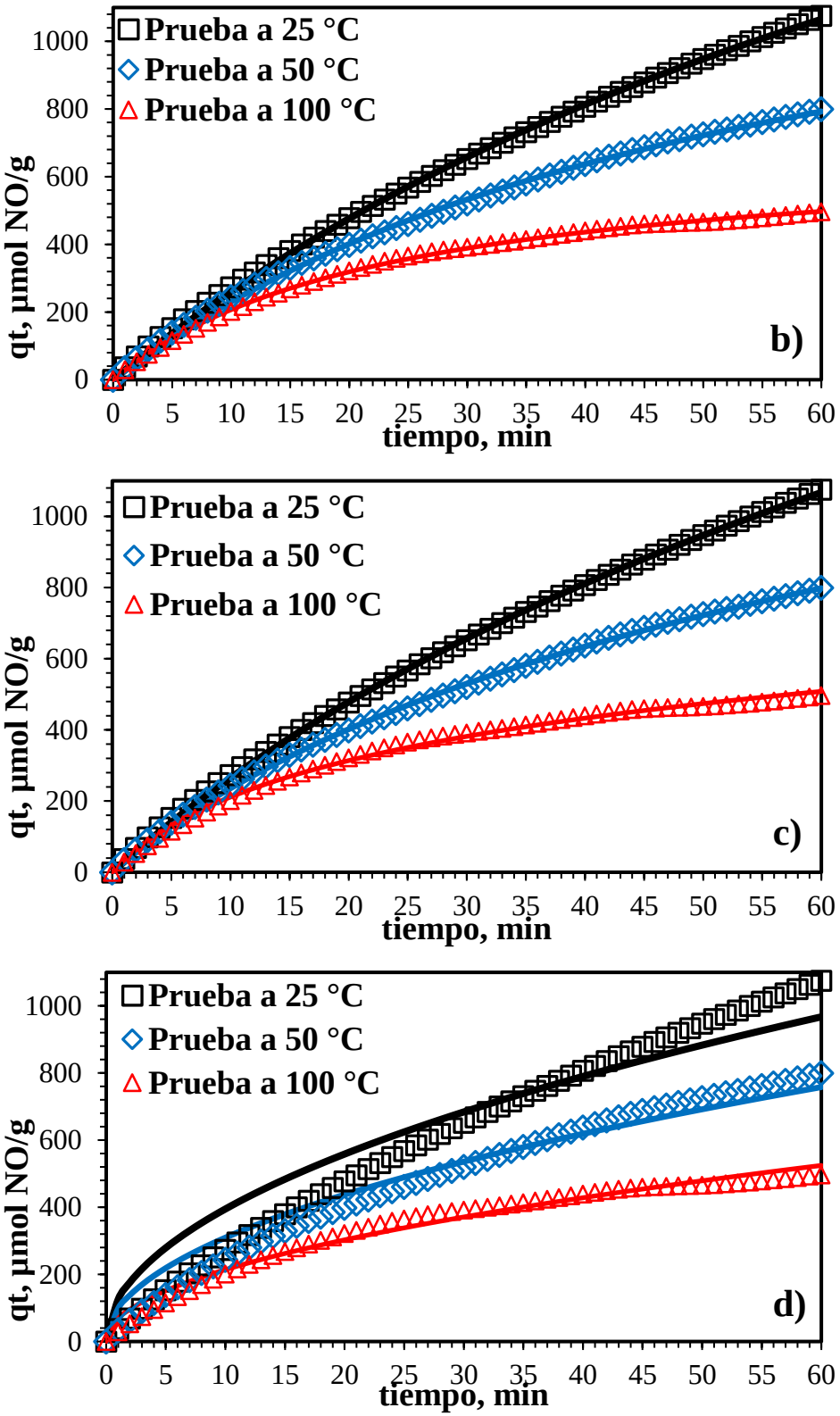


Figura 30. Ajuste de los datos de adsorción de NO con los modelos cinéticos a) pseudo primer orden, b) pseudo primer orden, c) Elovich y d) difusión intrapartícula.

Los resultados muestran que los modelos de pseudo primer orden, de pseudo segundo orden y el modelo de Elovich describen adecuadamente la adsorción de NO (qt) en función del tiempo, el coeficiente de correlación es mayor a 0.99 y el valor del RMSE es del mismo orden de magnitud para los modelos de pseudo primer, pseudo segundo orden y Elovich (< 0.015), datos presentados en el anexo E. Como se observa en la Figura 30 d) el modelo de difusión intrapartícula no representa las pruebas experimentales, Para tener un punto de comparación se utilizaron los datos presentados por Khivantsev y col. [38], después se realizó el mismo análisis con los 4 modelos cinéticos utilizados para la CHAnat-pre, se reitera que en el trabajo reportado por Khivantsev y col. [38] solo se presentó el perfil de la concentración a la salida de la trampa y en este trabajo se realizó la cuantificación de qt y posteriormente el análisis cinético. La Figura 31 muestra el ajuste de los modelos cinéticos con los datos experimentales usando el material Pd/SSZ-13, se observa que los modelos de Elovich, primer y segundo orden ajustan adecuadamente con los datos experimentales. Nuevamente el modelo de intrapartícula no representa el proceso de adsorción. Esto sugiere que la difusión intrapartícula no es el paso limitante para la adsorción total de NOx, este resultado concuerda con lo reportado por Chen y col. para el mismo material Pd/SSZ-13 [41].

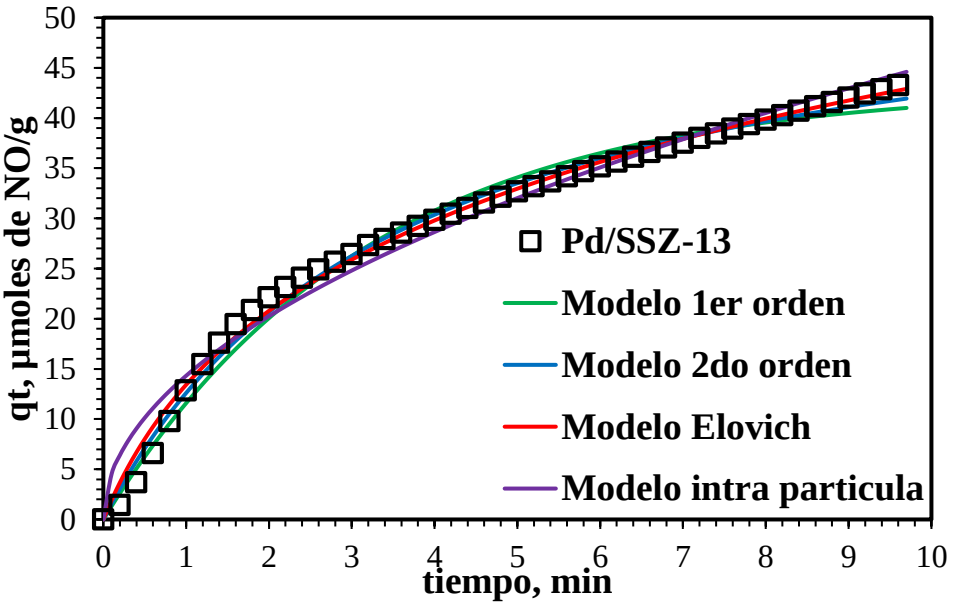


Figura 31. Ajuste de los datos de adsorción de NO del material Pd/SSZ-13 con los modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo primer orden, Elovich y difusión intrapartícula.

Los parámetros cinéticos a diferentes de temperaturas de adsorción en la CHAnat-pre y el material Pd/SSZ-13 se muestran en la Tabla 8. Para el caso de las pruebas con CHAnat-pre, la cantidad adsorbida al equilibrio calculada con el modelo de pseudo 1er y 2do orden disminuye al aumentar la temperatura de a adsorción, este resultado concuerda con la observación experimental. Las constantes de adsorción k_1 y k_2 aumentan cuando la adsorción se llevó a cabo a mayor temperatura. Para el modelo de segundo orden la velocidad inicial de adsorción (h) es del mismo orden de magnitud en las 3 temperaturas (28 ± 1.4 µmol NO/g*min) y esta cantidad representa el doble de la velocidad inicial calculada para el material Pd/SSZ-13 (16 ± 0.8 µmol NO/g*min), esto indica mayor adsorción de NO en la CHAnat al inicio del proceso.

Tabla 8. Parámetros cinéticos para la adsorción de NO a diferentes temperaturas.

		Modelo de Pseudo primer orden		Modelo de Pseudo segundo orden			Modelo de Elovich	
	T, °C	q_e µmol /g	k_1 min^{-1}	q_e µmol/g	k_2 g/µmol * min	h µmol/g*min	α µmol/g*min	β g/µmol
CHAnat-pre	25	1675	0.017	2786	$4x10^{-6}$	28.7	29.9	$9x10^{-4}$
	50	1011	0.025	1547	$1x10^{-5}$	27.9	29.3	$1.8x10^{-3}$
	100	512	0.05	690	$1x10^{-4}$	29.6	36.9	$4.8x10^{-3}$
Pd/SSZ-13	100	43.1	0.31	57.3	$4.9x10^{-3}$	16.2	20.5	0.059

Los valores tienen el 5 % de error.

Se ha estudiado la cinética de adsorción de NO en un material de Pd/SSZ-13 utilizando los 4 modelos mencionados previamente, se utilizó el método de linealización de los modelos y se reportó que la adsorción de NO sigue un modelo de pseudo segundo orden [41]. Se ha reportado que la trampa Pd/SSZ-13 tiene dos sitios de adsorción: sitios ácidos de Brønsted y cationes de Pd [54, 66, 67] y el modelo de pseudo-segundo orden asume que existen dos sitios de adsorción. Las reacciones pueden ocurrir en serie o en paralelo. Por esta razón el modelo de pseudo-segundo orden describe adecuadamente los datos cinéticos experimentales del material Pd/SSZ-13 [41].

Los resultados obtenidos con la CHAnat-pre no concuerdan con los reportado para el Pd/SSZ-13 debido a que los sitios de adsorción de NO no están definidos y de acuerdo con los resultados de FTIR in-situ, la adsorción de NO se debe a una contribución colectiva de los metales presentes, que podrían actuar como un solo sitio de adsorción, por esta razón, el modelo de 1er

orden y de Elovich que generalmente se utilizan para quimisorción se ajustan a los datos experimentales. Por otro lado, los modelos de 1er y 2do orden están relacionados con la cantidad adsorbida al equilibrio (q_e), sin embargo, durante las pruebas de adsorción no se alcanzó el equilibrio por lo que el valor obtenido es una estimación, pero sugiere un valor máximo de adsorción de NO. Para el caso del modelo de Elovich no se utiliza este parámetro en el ajuste, utiliza la constante de velocidad inicial (alfa), la cual se mantiene constante en las 3 pruebas (~30 µmol/g*min). Los 3 modelos son adecuados para la adsorción de NO en la CHAnat-pre.

6.1.1. Energía de activación de adsorción

Se utilizo la ecuación de Arrhenius para calcular la energía de activación (Ea) para los modelos de 1er y segundo orden

$$k = Ae^{\frac{-EA}{RT}} \tag{32}$$

La Figura 32 muestra la linealización de la ecuación de Arrhenius y los valores obtenidos para los modelos de 1er y 2do orden. Para el modelo de 1orden el valor de la Ea es de 13.4 ± 0.67 kJ/mol y para el modelo de 2do orden es de 34.7 ± 1.7 kJ/mol, ambos valores positivos. Se ha reportado que el Pd/SSZ-13 tiene energías de activación negativas de 25-38 kJ/mol y que el proceso es exotérmico [41].

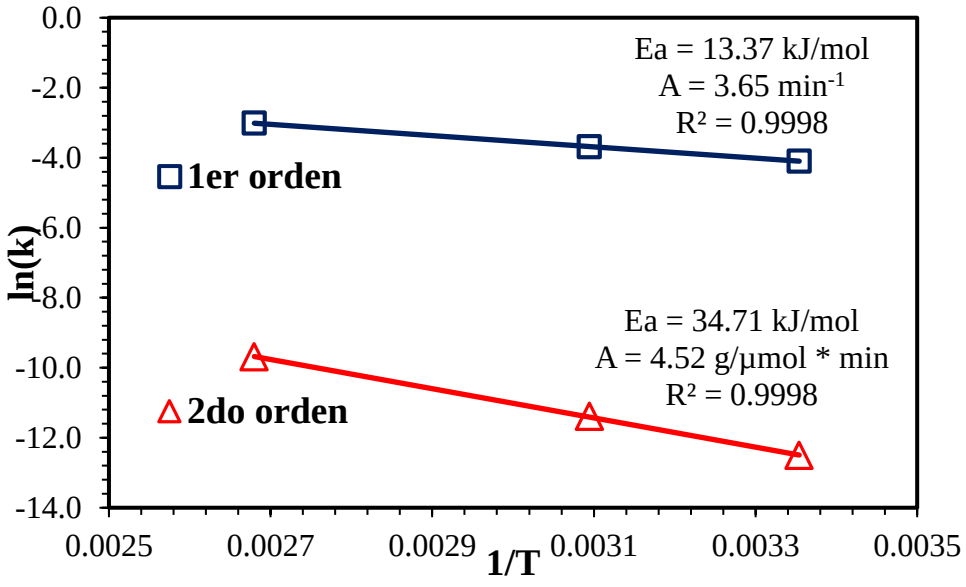


Figura 32. Gráfica de Arrhenius con CHAnat-pre a diferentes temperaturas.

Después de obtener los valores de la energía de activación durante la adsorción y el factor pre exponencial se utilizaron estos valores para ajustar nuevamente los datos experimentales de adsorción de NO para los modelos de pseudo primer y segundo orden (Figura 33 a y b).

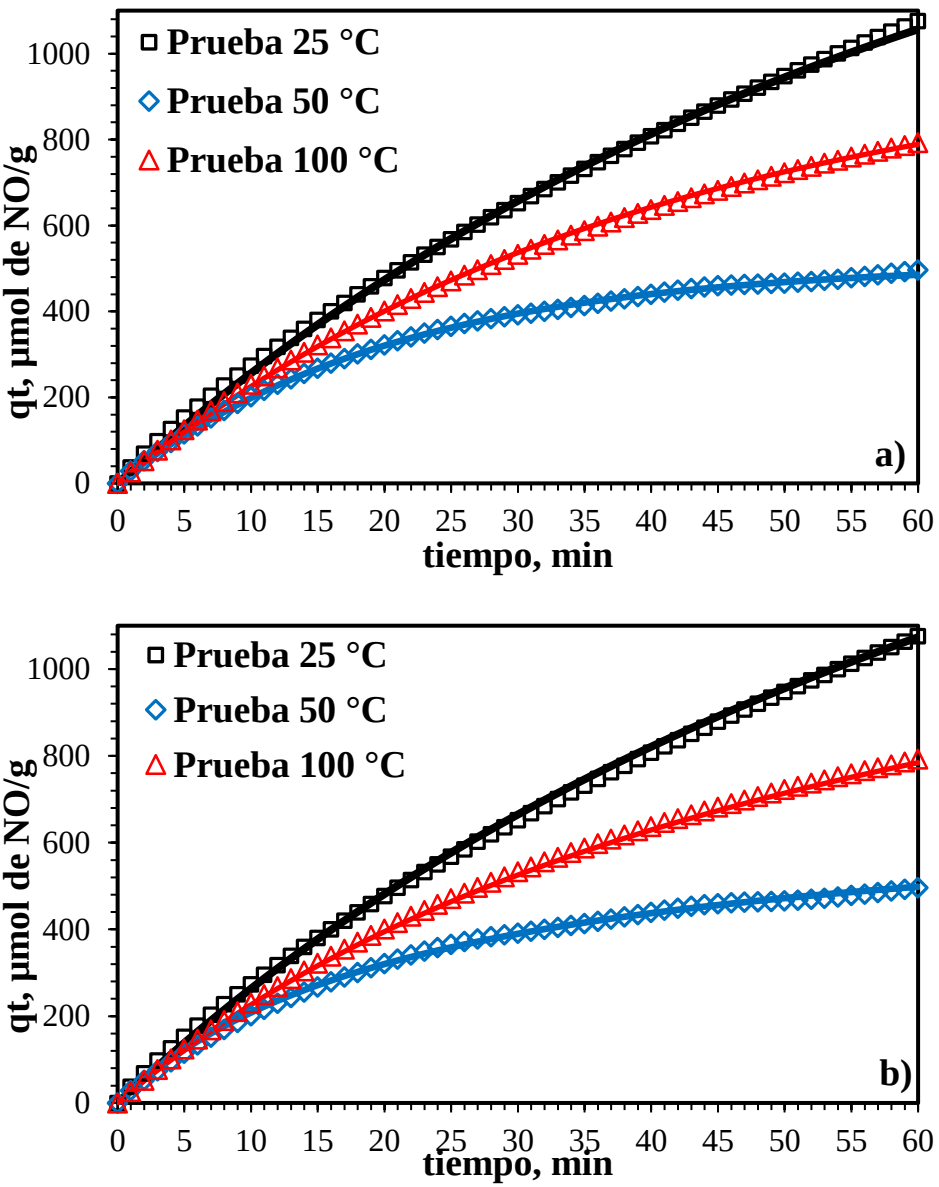


Figura 33. Ajuste de los datos experimental de adsorción de NO utilizando los valores del factor pre exponencial y la energía de activación de adsorción, a) Modelo de pseudo primer orden y b) Modelo de pseudo segundo orden.

6.2. Modelo de desorción Polanyi-Wigner

No hay ningún reporte sobre la cinética de desorción de NOx sobre materiales para su aplicación como TPN. Se utilizó el modelo de Polanyi-Wigner para ajustar los datos experimentales

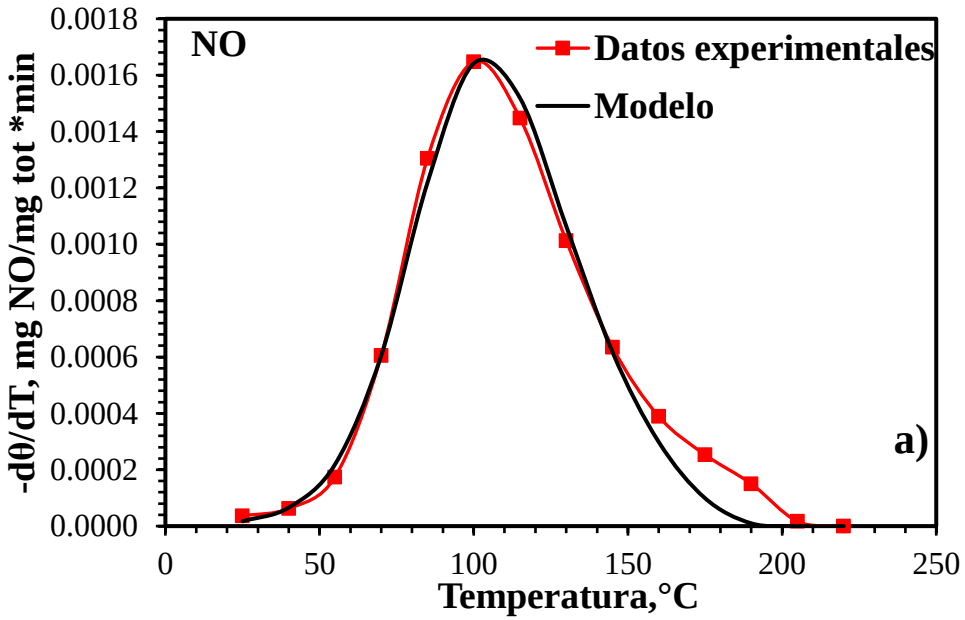
durante la desorción de NOx en el intervalo de baja temperatura (<350 °C), la zona de alta temperatura también se ajustó, sin embargo, la desorción a alta temperatura no es adecuada en una trampa pasiva de NO. El anexo E muestra el desarrollo de la ecuación de Polanyi-Wigner, utilizando la rampa temperatura y la ecuación de Arrhenius [68, 69].

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{A}{\beta}(T)\theta^{n} exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (33)$$

Donde, A= factor preexponecial, β = rampa de calentamiento, Θ=cobertura de la superficie, n= orden de desorción, E_d= energía de activación para desorción, R= constante de gas ideal.

La Figura 34a muestra el ajuste del modelo de adsorción de Polanyi-Wigner con los datos experimentales de desorción después de la prueba de adsorción a temperatura ambiente. El modelo se ajusta a los datos experimentales de 25-150 °C, después el modelo ya no representa los datos experimentales debido a que se hay otra banda de desorción después de 150 °C, el modelo solo puede representar una banda de desorción y no múltiples bandas, por esta razón, aunque se realizaron varios ajustes modificando las constantes del modelo, no se logró ajustar la segunda banda de desorción y en la Figura 34a se presenta el mejor ajuste obtenido.

La Figura 34b muestra el ajuste de los datos de desorción de NO_2 con el modelo de Polanyi-Wigner. De la misma forma que la desorción de NO, el modelo es adecuado a baja temperatura, sin embargo, después de 150 °C, el modelo ya no representa los datos experimentales debido a la banda de desorción de NO_2 después de 150 °C.



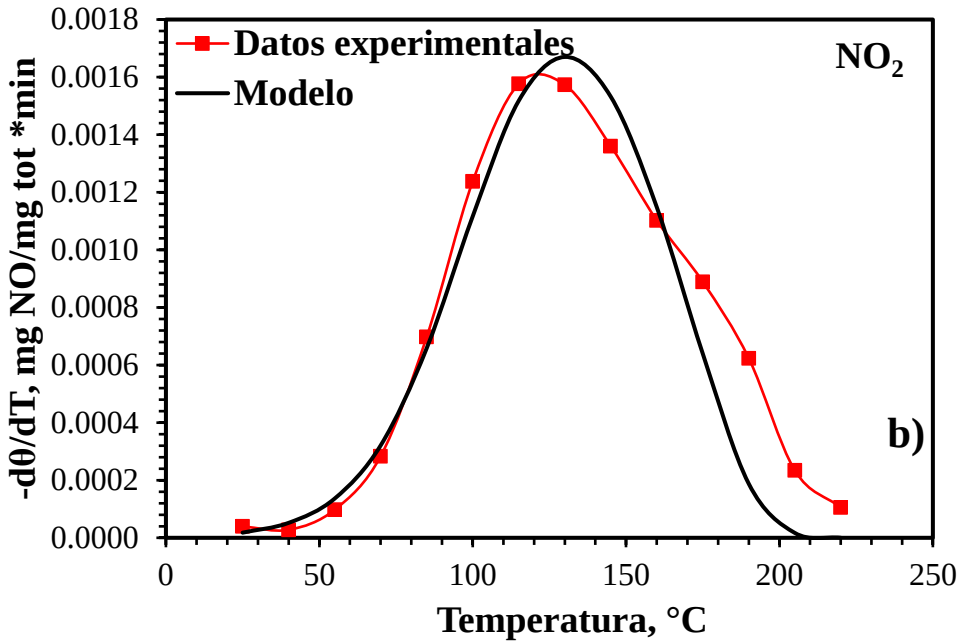


Figura 34. Ajuste de los datos experimentales durante la desorción de NO y NO_2 después de la prueba de adsorción a 25 °C.

La Figura 35a muestra el ajuste del modelo de desorción con los datos experimentales de desorción después de la prueba de adsorción de NO a 50 °C. El coeficiente de correlación (R^2=0.9888), es un valor aceptable pero no suficiente para establecer que el modelo representa adecuadamente los datos experimentales, como se observa en la Figura 35a, la desorción no inicia desde el origen y esto es debido a la metodología experimental, la concentración de NO no llegó a cero y esto indica que no purgo correctamente la línea antes de realizar el TPD. Esto provoco que el ajuste del modelo no esté completamente correcto.

La Figura 35b muestra la desorción de NO_2, el coeficiente de correlación (R^2 = 0.9883) es aceptable pero no suficiente para indicar que el modelo representa correctamente el proceso de desorción.

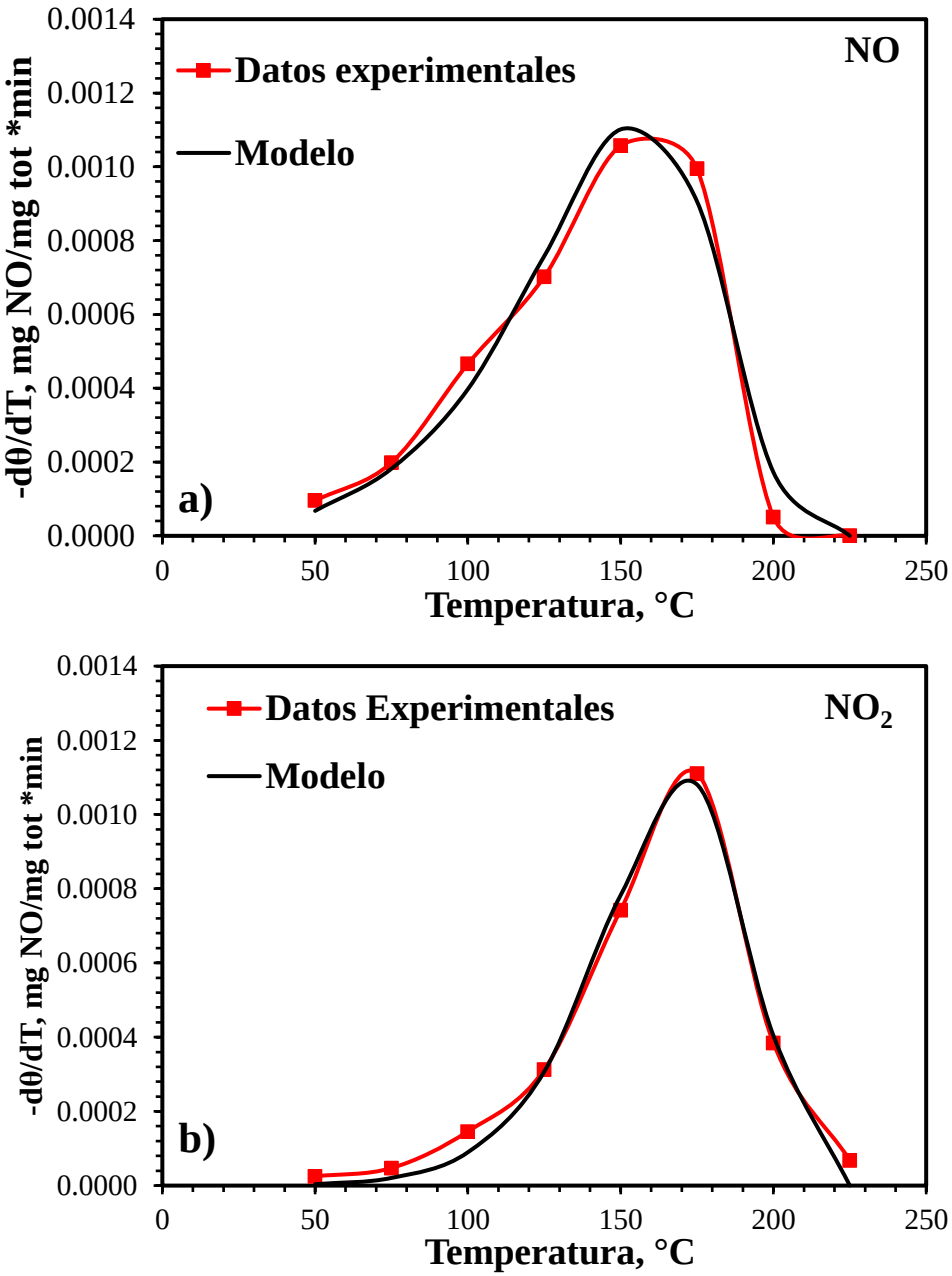


Figura 35. Ajuste de los datos experimentales durante la desorción de NO y NO_2 después de la prueba de adsorción a 50 °C.

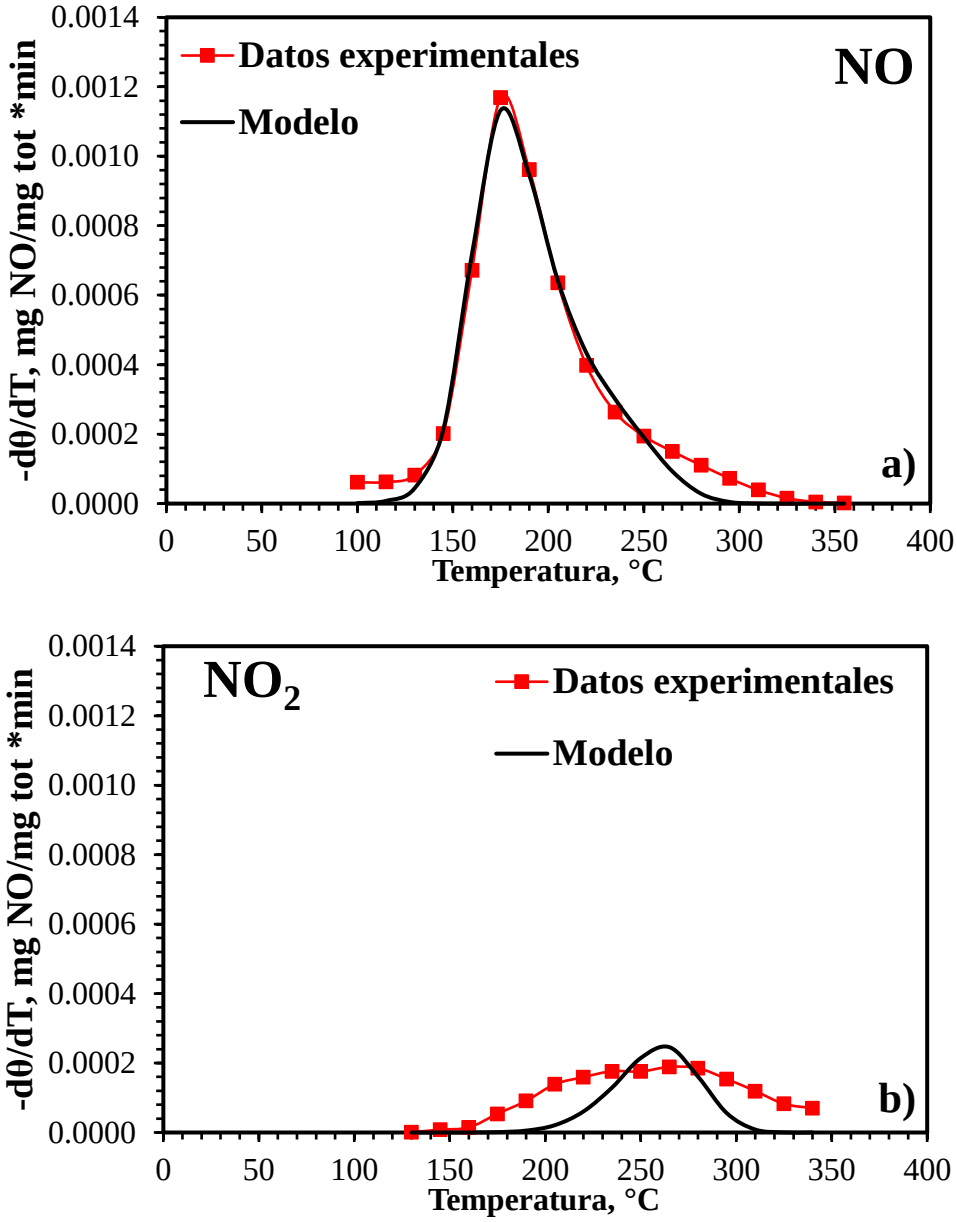


Figura 36. Ajuste de los datos experimentales durante la desorción de NO y NO_2 después de la prueba de adsorción a 100 °C

La Figura 36a muestra el ajuste del modelo de desorción de NO con los datos experimentales de desorción después de la prueba de adsorción a 100 °C. con base en el factor de correlación (R^2 = 0.9911), el ajuste es adecuado para representar los datos experimentales de desorción de NO, se observa que, al inicio, la desorción no es cero debido a un error experimental, similar al caso de 50 °C. También se observa una segunda banda de desorción después de 260 °C, este resultado es similar a las pruebas anteriores de desorción de NO. La figura 36b muestra el ajuste

del modelo de desorción de NO_2 con los datos experimentales después de la prueba de adsorción a 100 °C. Se observan dos bandas de desorción que están muy próximas entre sí, por lo que para este caso no es posible utilizar el modelo de Polanyi-Wigner. En general, los ajustes obtenidos son correctos para describir el proceso de desorción de NO y NO_2 en la CHAnat-pre.

Tabla 9. Parámetros del modelo de Polanyi-Wigner durante la desorción de NO.

Temperatura de adsorción (°C)	A/β (min^{-1})	Edes (kJ/mol)	Orden de desorción, n	R^2
25	$1.4x10^{10} \pm 7x10^{8}$	67.7 ± 3.3	2.4 ± 0.12	0.9837
50	$8.9x10^{6} \pm 4.4x10^{5}$	48.8 ± 2.4	6.9 ± 0.34	0.9888
100	$27x10^{18} \pm 1\ x10^{18}$	152.5 ± 7.6	4 ± 0.2	0.9911

Tabla 10. Parámetros del modelo de Polanyi-Wigner durante la desorción de NO_2.

Temperatura de adsorción (°C)	A/β(min^{-1})	Edes (kJ/mol)	Orden de desorción, n	R^2
25	$6.3x10^{15} \pm 3x10^{14}$	91.5 ± 4.6	2 ± 0.1	0.9579
50	$3.6x10^{10} \pm 1x10^{9}$	60 ± 3	1 ± 0.05	0.9883

La Tabla 9 muestra los valores del orden de cinética de desorción "n", factor pre exponencial y Edes. Los valores de la E_{des} para la desorción de NO_2 es mayor a los valores de la E_{des} de NO en la desorción después de las pruebas a 25 y 50 °C, esto explica la desorción de NO_2 a mayor temperatura que la desorción de NO debido a que se necesita mayor energía para desorber el NO_2. Respecto al valor del orden de desorción, el valor de n representación la relación de la desorción de NO con la cobertura θ. El valor n = 0, indica que la temperatura de desorción depende del grado de cobertura, a mayor cobertura mayor será la temperatura de desorción, el valor n=1 indica que la temperatura de desorción es independiente del grado de cobertura, el valor n=2, una temperatura menor al aumentar el grado de cobertura. Los ajustes tienen valores de n de 1-7 y se obtuvieron valores fraccionarios. Dependiendo del valor de n, la curva del modelo se ajusta a mayor o menor temperatura. El modelo de Polanyi-Wigner propone que n tenga valores enteros 0, 1, 2, sin embargo, en este estudio se estimaron órdenes de desorción faccionarios superiores a 2 [68, 69]. Esto significa que la desorción o sigue el modelo de primer orden ni el modelo de segundo orden. Este es el primer estudio cinético de la desorción de NOx para los materiales propuestos como TPN.

7. Conclusiones

Con base en los resultados y discusión presentados anteriormente se postularon las conclusiones más importantes del proyecto.

- Se determinó que es necesario un pretratamiento en ambiente oxidante para activar la CHAnat-pre. Se adsorbieron altas cantidades de NO en presencia de O_2 a 25, 50 y 100 °C y la cantidad adsorbida supera 4.5 veces al material Pd/SSZ-13. Al aumentar la temperatura la cantidad adsorbida disminuye.
- Se observó que la desorción de NO y NO_2 fue por debajo de 250 °C y la desorción principal depende directamente de la temperatura de adsorción (25, 50 y 100 °C). Para todas las pruebas, la desorción de NOx es adecuada para su reducción en el convertidor de la RCS-NO.
- La zeolita natural demostró una alta capacidad de regeneración a partir del segundo ciclo de adsorción/desorción de NOx. Al disminuir la temperatura de desorción de 700 a 500 °C, no fue posible descomponer las especies más estables, que se forman durante la primera prueba de adsorción de NO. Esto disminuye la capacidad de almacenamiento en los siguientes ciclos de adsorción. Así mismo, estas especies que ya no participan en los siguientes ciclos de adsorción/desorción de NOx.
- Usando técnicas de espectroscopia *in situ*, se determinó la posible formación de iones Fe^{3+} en coordinación octaédrica durante el ambiente oxidante. y la posible formación de nitratos y nitritos de Na, K, Mg, Ca y Fe en la superficie del material.
- Con base en los resultados, se propuso la ruta de almacenamiento, que indica la oxidación del NO, seguido de la reacción de desproporción del NO_2 formando el ion nitronio, nitratos y nitritos que reaccionan con los óxidos metálicos formando nitritos y nitratos de Na, K, Mg, Ca y Fe.
- Las pruebas de adsorción con y sin O_2 siguen la misma ruta de adsorción/desorción de NOx, la presencia de O_2 acelera la oxidación de NO, lo que genera mayor adsorción.
- Los datos de adsorción/desorción de NOx se ajustan correctamente a los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich y al modelo de desorción de Polanyi-Wibner.

En este proyecto, se determinó que la chabazita natural tiene un alto potencial para su aplicación real como trampa pasiva de NO para el control de emisiones durante el encendido en frío de los motores Diesel.

7.1. Perspectivas del proyecto

Como se indicó en el capítulo 2, la línea de investigación sobre las trampas pasivas de NO, es un tema que está en desarrollo y existen muchas vertientes para la aportación en el progreso de esta tecnología. A continuación, se indican las opciones de desarrollo que no se contemplaron en este proyecto de investigación.

7.1.1. Composición de la corriente de alimentación

Con base en los resultados obtenidos para la chabazita natural como trampa pasiva, se sugiere seguir desarrollando nuevos experimentos con una mezcla de gases que contenga, además de NO y O_2, H_2O, CO , CO2 y SO_2 con el fin de obtener condiciones reales de los gases de un motor Diesel.

7.1.2. Tiempo de adsorción de NO

Los experimentos propuestos en este trabajo fueron diseñados para obtener la capacidad de almacenamiento de NO de la chabazita natural así mismo para realizar el estudio fundamental sobre la ruta de almacenamiento de NO, por lo tanto, el tiempo de adsorción de NO durante 60 minutos no es adecuado de acuerdo con el tiempo de adsorción de NO en una trampa real (3 minutos), por lo que es necesario realizar pruebas de adsorción de NO a tiempos cortos.

7.1.3. Rampa de calentamiento para la desorción de NOx

La rampa de calentamiento utilizada en este proyecto fue de 15 °C/min, la rampa de temperatura de una trampa es de 150 °C/min, por lo que es necesario realizar un estudio incrementando la rampar4a de calentamiento hasta llegar a las condiciones de una trampa real.

7.1.4. Regenaribilidad de la chabazita natural

Se realizaron 3 ciclos para determinar la regenaribilidad del material, aunque las pruebas dieron resultados notables sobre la regenerabilidad, es necesario realizar pruebas con un mayor número de ciclos o realizar un envejecimiento hidrotérmico.

7.1.5. Materiales sintéticos

Los resultados obtenidos con espectroscopía UV-Vis y FTIR proporcionaron información sobre la ruta de almacenamiento, sin embargo, no fue posible asignar las bandas de nitritos y nitratos a un catión en específico, una opción es realizar pruebas usando una zeolita sintética tipo CHA (SSZ-13) intercambiada con los diferentes cationes, es posible realizar pruebas con un catión intercambiado o varios intercambiados en la zeolita con el fin obtener la composición que maximice la adsorción de NO.

8. Bibliografía

1. Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México (2016) Inventario de Emisiones de la Ciudad de Mexico 2016 (Reporte). 111

2. Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N (2003) Automotive: catalytic converters current status. Catalysis Today 77:419–449

3. Heck RM, Farrauto R, Gulati S (2008) Pollution Control Catalytic Air

4. Clean Air Technology Center (MD-12) EPA (1999) Óxidos de Nitrógeno (NO x), ¿ Por Qué y Cómo Se Controlan ? 456:2–3

5. Reşitoɬlu IA, Altinişik K, Keskin A (2015) The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. Clean Technologies and Environmental Policy 17:15–27. https://doi.org/10.1007/s10098-014-0793-9

6. Guan B, Zhan R, Lin H, Huang Z (2014) Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NOx from diesel engine exhaust. Applied Thermal Engineering 66:395–414. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.02.021

7. López-Curiel JC, Hernández-Salgado GI, Hernández-Terán ME, Fuentes GA (2021) On the structure-activity relationship for no-scr with nh3 catalyzed by cu-exchanged natural chabazite and ssz-13. Journal of the Mexican Chemical Society 65:1–10. https://doi.org/10.29356/jmcs.v65i1.1267

8. Reiter MS, Kockelman KM (2016) The problem of cold starts: A closer look at mobile source emissions levels. Transportation Research Part D: Transport and Environment 43:123–132. https://doi.org/10.1016/j.trd.2015.12.012

9. Chen HY, Mulla S, Weigert E, et al (2013) Cold start concept (CSC^{TM}): A novel catalyst for cold start emission control. SAE Technical Papers 2:372–381. https://doi.org/10.4271/2013-01-0535

10. Henry C, Gupta A, Currier N, et al (2012) Advanced technology light duty diesel aftertreatment system. Durections in Engine-Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference 15:21.8

11. Jarvis M, Adams KM (2001) United States Patent 6,182,443 B1. 2

12. Gu Y, Epling WS (2019) Passive NOx adsorber: An overview of catalyst performance and reaction chemistry. Applied Catalysis A: General 570:1–14. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.10.036

13. Google Patents (2021) Google Patents. https://patents.google.com/. In: https://patents.google.com/. https://patents.google.com/

14. Cole JA (1977) United States Patent 5,656,244. Us4435253 3–6

15. Feeley JS, Farrauto R, Deeba M (2003) United states Patent 6,471,924 B1. 1

16. Melville JE, Brisley RJ, Keane O, Phillips, Paul Richard Mountstevens EH (2012) United States Patent 8,105,559 B2. 2

17. Ji Y, Bai S, Crocker M (2015) Al2O3-based passive NOx adsorbers for low temperature applications. Applied Catalysis B: Environmental 170–171:283–292. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.025

18. Theis JR (2016) An assessment of Pt and Pd model catalysts for low temperature NOx adsorption. Catalysis Today 267:93–109. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.032

19. Jones S, Ji Y, Bueno-Lopez A, et al (2017) CeO2-M2O3 Passive NOx Adsorbers for Cold Start Applications. Emission Control Science and Technology 3:59–72. https://doi.org/10.1007/s40825-016-0058-7

20. Lee J, Theis JR, Kyriakidou EA (2019) Vehicle emissions trapping materials: Successes, challenges, and the path forward. Applied Catalysis B: Environmental 243:397–414. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.069

21. Ren S, Schmieg SJ, Koch CK, et al (2015) Investigation of Ag-based low temperature NOx adsorbers. Catalysis Today 258:378–385. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.008

22. Khatri P, Bhatia D (2021) Effect of gas composition on the NOx adsorption and reduction activity of a dual-function Ag/MgO/ -Al2O3 catalyst. Applied Catalysis A: General 118114. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118114

23. Chang X, Lu G, Guo Y, et al (2013) A high effective adsorbent of NOx: Preparation, characterization and performance of Ca-beta zeolites. Microporous and Mesoporous Materials 165:113–120. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.040

24. Chen HY, Collier JE, Liu D, et al (2016) Low Temperature NO Storage of Zeolite Supported Pd for Low Temperature Diesel Engine Emission Control. Catalysis Letters 146:1706–1711. https://doi.org/10.1007/s10562-016-1794-6

25. Zheng Y, Kovarik L, Engelhard MH, et al (2017) Low-Temperature Pd/Zeolite Passive NOx Adsorbers: Structure, Performance, and Adsorption Chemistry. Journal of Physical Chemistry C 121:15793–15803. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04312

26. Porta A, Pellegrinelli T, Castoldi L, et al (2018) Low Temperature NOx Adsorption Study on Pd-Promoted Zeolites. Topics in Catalysis 61:2021–2034. https://doi.org/10.1007/s11244-018-1045-8

27. Mihai O, Trandafilović L, Wentworth T, et al (2018) The Effect of Si/Al Ratio for Pd/BEA and Pd/SSZ-13 Used as Passive NOx Adsorbers. Topics in Catalysis 61:2007–2020. https://doi.org/10.1007/s11244-018-1017-z

28. Kyriakidou EA, Lee J, Choi JS, et al (2021) A comparative study of silver- and palladium-exchanged zeolites in propylene and nitrogen oxide adsorption and desorption for cold-start applications. Catalysis Today 360:220–233. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.019

29. Castoldi L, Matarrese R, Morandi S, et al (2021) Low-temperature Pd/FER NOx adsorbers: Operando FT-IR spectroscopy and performance analysis. Catalysis Today 360:317–325. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.019

30. Ryou YS, Lee J, Cho SJ, et al (2017) Activation of Pd/SSZ-13 catalyst by hydrothermal aging treatment in passive NO adsorption performance at low temperature for cold start application. Applied Catalysis B: Environmental 212:140–149. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.077

31. Ryou YS, Lee J, Lee H, et al (2019) Effect of various activation conditions on the low temperature NO adsorption performance of Pd/SSZ-13 passive NOx adsorber. Catalysis Today 320:175–180. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.030

32. Vu A, Luo J, Li J, Epling WS (2017) Effects of CO on Pd/BEA Passive NOx Adsorbers. Catalysis Letters 147:745–750. https://doi.org/10.1007/s10562-017-1976-x

33. Khivantsev K, Jaegers NR, Kovarik L, et al (2018) Achieving Atomic Dispersion of Highly Loaded Transition Metals in Small-Pore Zeolite SSZ-13: High-Capacity and High-Efficiency Low-Temperature CO and Passive NOx Adsorbers. Angewandte Chemie - International Edition 57:16672–16677. https://doi.org/10.1002/anie.201809343

34. Lee J, Ryou Y, Hwang S, et al (2019) Comparative study of the mobility of Pd species in SSZ-13 and ZSM-5, and its implication for their activity as passive NO : X adsorbers (PNAs) after hydro-thermal aging. Catalysis Science and Technology 9:163–173. https://doi.org/10.1039/c8cy02088d

35. Ryou YS, Lee J, Kim Y, et al (2019) Effect of reduction treatments (H2 vs. CO) on the NO adsorption ability and the physicochemical properties of Pd/SSZ-13 passive NOx adsorber for cold start application. Applied Catalysis A: General. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.10.016

36. Lee J, Ryou YS, Cho SJ, et al (2018) Investigation of the active sites and optimum Pd/Al of Pd/ZSM–5 passive NO adsorbers for the cold-start application: Evidence of isolated-Pd species obtained after a high-temperature thermal treatment. Applied Catalysis B: Environmental 226:71–82. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.031

37. Mei D, Gao F, Szanyi J, Wang Y (2019) Mechanistic insight into the passive NOx adsorption in the highly dispersed Pd/HBEA zeolite. Applied Catalysis A: General 569:181–189. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.10.037

38. Khivantsev K, Gao F, Kovarik L, et al (2018) Molecular Level Understanding of How Oxygen and Carbon Monoxide Improve NOx Storage in Palladium/SSZ-13 Passive NOx Adsorbers: The Role of NO+ and Pd(II)(CO)(NO) Species. Journal of Physical Chemistry C 122:10820–10827. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01007

39. Khivantsev K, Jaegers NR, Kovarik L, et al (2019) Palladium/Beta zeolite passive NOx adsorbers (PNA): Clarification of PNA chemistry and the effects of CO and zeolite crystallite size on PNA performance. Applied Catalysis A: General 569:141–148. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.10.021

40. Kim Y, Hwang S, Lee J, et al (2019) Comparison of NO x Adsorption/Desorption Behaviors over Pd/CeO 2 and Pd/SSZ-13 as Passive NO x Adsorbers for Cold Start Application. Emission Control Science and Technology 5:172–182. https://doi.org/10.1007/s40825-019-00119-0

41. Chen Z, Wang M, Wang J, et al (2021) Applied Catalysis B : Environmental Investigation of crystal size effect on the NOx storage performance of Pd / SSZ-13 passive NOx adsorbers. Applied Catalysis B: Environmental 291:120026. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120026

42. Khivantsev K, Jaegers NR, Kovarik L, et al (2021) The superior hydrothermal stability of Pd/SSZ-39 in low temperature passive NOx adsorption (PNA) and methane combustion. Applied Catalysis B: Environmental 280:119449. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119449

43. Jiang Q, Wang C, Shen M, et al (2019) The fi rst non-precious metal passive NO x adsorber for cold-start applications. Catalysis Communications 125:103–107. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.04.004

44. Wu G, Chen B, Bai Z, et al (2021) Cobalt oxide with flake-like morphology as efficient passive NOx adsorber. Catalysis Communications 149:106203. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106203

45. Günter T, Casapu M, Doronkin D, et al (2013) Potential and limitations of natural chabazite for selective catalytic reduction of NOx with NH3. Chemie-Ingenieur-Technik 85:632–641. https://doi.org/10.1002/cite.201200182

46. Hernández-Huesca R, Aguilar-Armenta G, Dominguez G (2009) Adsorption equilibria of N2O and NO in natural zeolites. Separation Science and Technology 44:63–74. https://doi.org/10.1080/01496390802282032

47. Anunziata OA, Beltramone AR, Juric Z, et al (2004) Fe-containing ZSM-11 zeolites as active catalyst for SCR of NOx: Part I. Synthesis, characterization by XRD, BET and FTIR and catalytic properties. Applied Catalysis A: General 264:93–101. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.033

48. (2002) generally used for the characterization of zeolite samples. To obtain more information. Studies In Surface Science And Catalysis 1587–1594

49. Hernández MA (2010) Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita. Superficies y vacío 23:51–56

50. Alvarado Ibarra J, Sotelo Lerma M, Meza Figueroa D, et al (2013) Evaluating the Potential of a Natural Mexican Zeolite, Chabasita-Type, by Removal of Lead from Water. Revista Internacional de Contaminación Ambiental 29:201–210

51. Wang QL, Giannetto G, Torrealba M, et al (1991) Dealumination of zeolites II. Kinetic study of the dealumination by hydrothermal treatment of a NH4NaY zeolite. Journal of Catalysis 130:459–470. https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90128-Q

52. Gu Y, Zelinsky RP, Chen YR, Epling WS (2019) Investigation of an irreversible NOx storage degradation Mode on a Pd/BEA passive NOx adsorber. Applied Catalysis B: Environmental 258:118032. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118032

53. Murata Y, Morita T, Wada K, Ohno H (2015) NOx Trap Three-Way Catalyst (N-TWC) Concept: TWC with NOx Adsorption Properties at Low Temperatures for Cold-Start Emission Control. SAE International Journal of Fuels and Lubricants 8:454–459. https://doi.org/10.4271/2015-01-1002

54. Zhao H, Chen X, Bhat A, et al (2021) Understanding the chemistry during the preparation of Pd/SSZ-13 for the low-temperature NO adsorption: The role of NH4-SSZ-13 support. Applied Catalysis B: Environmental 282:119611. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119611

55. Iwasaki M, Shinjoh H (2010) A comparative study of "standard", "fast" and "nO2" SCR reactions over Fe/zeolite catalyst. Applied Catalysis A: General 390:71–77. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.09.034

56. Ellmers I, Vélez RP, Bentrup U, et al (2014) Oxidation and selective reduction of NO over Fe-ZSM-5 - How related are these reactions? Journal of Catalysis 311:199–211. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.11.024

57. Aysan H, Edebali S, Ozdemir C, et al (2016) Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye. Microporous and Mesoporous Materials 235:78–86. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.007

58. Miller FA, Wilkins CH (1952) Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Analytical Chemistry 24:1253–1294. https://doi.org/10.1021/ac60068a007

59. Doornkamp C, Ponec V (2000) The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 162:19–32

60. Perdana I, Creaser D, Öhrman O, Hedlund J (2005) NOx adsorption over a wide temperature range on Na-ZSM-5 films. Journal of Catalysis 234:219–229. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.06.007

61. Descorme C, Gélin P, Primet M, Lécuyer C (1996) Infrared study of nitrogen monoxide adsorption on palladium ion-exchanged ZSM-5 catalysts. Catalysis Letters 41:133–138. https://doi.org/10.1007/BF00811479

62. Qiu H, Lv L, Pan BC, et al (2009) Critical review in adsorption kinetic models. Journal of Zhejiang University: Science A 10:716–724. https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524

63. Ho YS (2004) Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics 59:171–177. https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf

64. Ho YS (2006) Review of second-order models for adsorption systems. Journal of Hazardous Materials 136:681–689. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043

65. Chien SH, Clayton WR (1980) Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. Soil Science Society of America Journal 44:265–268. https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x

66. Villamaina R, Iacobone U, Nova I, et al (2021) Mechanistic insight in NO trapping on Pd/Chabazite systems for the low-temperature NOx removal from Diesel exhausts. Applied Catalysis B: Environmental 284:119724. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119724

67. Ambast M, Gupta A, Rahman BMM, et al (2021) NOx adsorption with CO and C2H4 on Pd/SSZ-13: Experiments and modeling. Applied Catalysis B: Environmental 286:119871. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119871

68. Polanyi M, Wigner E (1925) Bildung und Zerfall von Molekülen. Zeitschrift für Physik 33:429–434. https://doi.org/10.1007/BF01328324

69. Luna R, Millán C, Domingo M, et al (2015) Experimental study of the frequency factor in the Polanyi-Wigner equation: The case of C2H6. Vacuum 122:154–160. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.09.021

70. Andersen PJ, Bailie JE, Casci JL, et al (2008) United States Patent WO 2008/132452 A2

71. Fu M, Li C, Lu P, et al (2014) A review on selective catalytic reduction of NOx by supported catalysts at 100-300°C - Catalysts, mechanism, kinetics. Catalysis Science and Technology 4:14–25. https://doi.org/10.1039/c3cy00414g

72. Koebel M, Elsener M, Kleemann M (2000) Urea-SCR: a promising technique to reduce NOx emissions from automotive diesel engines. Catalysis Today 59:335–345. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00299-6

73. Fang HL, DaCosta HFM (2003) Urea thermolysis and NOx reduction with and without SCR catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 46:17–34. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00177-2

74. Chen J, Cao F, Chen S, et al (2014) Adsorption kinetics of NO on ordered mesoporous carbon (OMC) and cerium-containing OMC (Ce-OMC). Applied Surface Science 317:26–34. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.067

75. Young RA (1993) The Rietveld Method, International union of crystallography, Oxford University Press

Anexo A. Reducción Catalítica Selectiva de NO con NH_3 en un motor Diesel

La Reducción Catalítica selectiva de NO utilizando urea como precursor del NH_3 (NH_3-RCS-NO) es una tecnología de control de emisiones que convierte los NOx en N_2 y H_2O mediante un catalizador aplicado en la salida de gases del motor [70]. La NH_3-RCS-NO se considera como la vía más prometedora para disminuir las emisiones de NOx procedentes de los vehículos Diesel pesados, especialmente en camiones [71]. La Figura 37 presenta un dispositivo utilizado para la tecnología de reducción de NOx con base en urea [2].

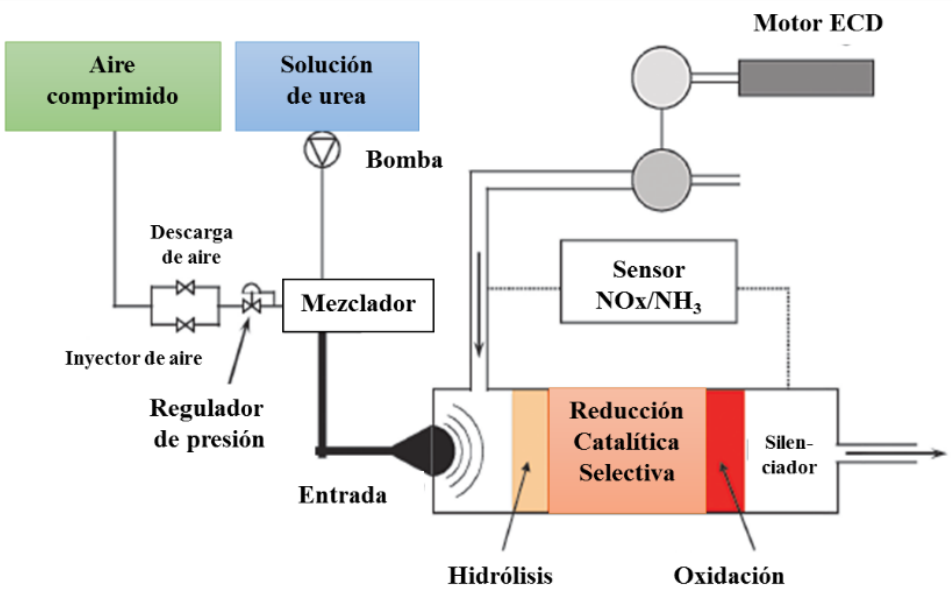


Figura 37. Configuración típica para la reducción de NOx de un motor Diesel de gran potencia utilizando urea como agente reductor.

La solución de urea se descompone en 3 pasos [72, 73]:

Evaporación del agua $$NH_2 - CO - NH_2(aq) \rightarrow NH_2 - CO - NH_2(s) + x\, H_2O(g) \quad (34)$$

Descomposición térmica $$NH_2 - CO - NH_2(s) \rightarrow NH_3(g) + HNCO(g) \quad (35)$$

Hidrólisis $$HNCO(g) + H_2O(g) \rightarrow NH_3(g) + CO_2(g) \quad (36)$$

Los tres pasos corresponden a la descomposición global de la solución de urea:

Reacción global $$NH_2 - CO - NH_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2 \quad (37)$$

El sistema NH_3-RCS-NO comprende varias reacciones principales y secundarias. Las reacciones principales son las que reducen los NOx con NH_3 y O_2 son [3, 70, 73]

$$4NH_3(g) + 4NO(g) + O_2(g) \rightarrow 4N_2(g) + 6H_2O(g) \quad (38)$$

$$4NH_3(g) + 2NO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 3N_2(g) + 6H_2O(g) \quad (39)$$

Las reacciones que reducen NOx con NH_3 en ausencia de O_2 son:

$$4NH_3(g) + 6NO(g) \rightarrow 5N_2(g) + 6H_2O(g) \quad (40)$$

$$8NH_3(g) + 6NO_2(g) \rightarrow 7N_2(g) + 12H_2O(g) \quad (41)$$

$$4NH_3(g) + 2NO_2(g) + 2NO(g) \rightarrow 4N_2(g) + 6H_2O\ (g) \quad (42)$$

Las reacciones secundarias que pueden consumir el NH_3 son [70, 73]:

$$4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(g) \quad (43)$$

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g) \quad (44)$$

$$4NH_3(g) + 2NO(g) + 5O_2(g) \rightarrow 6NO(g) + 6H_2O(g) \quad (45)$$

$$4NH_3(g) + 7O_2(g) \rightarrow NO_2(g) + 6H_2O(g) \quad (46)$$

Las reacciones secundarias que generan productos no deseados como el N_2O o NH_4NO_3 son [3, 70, 73]

$$4NH_3(g) + 5NO(g) + 3O_2(g) \rightarrow 4N_2O(g) + 6H_2O(g) \quad (47)$$

$$2NH_3(g) + 8NO(g) \rightarrow 5N_2O(g) + 3H_2O(g) \quad (48)$$

$$4NH_3(g) + 4O_2(g) \rightarrow 2N_2O(g) + 6H_2O(g) \quad (49)$$

$$2NH_3(g) + 2NO_2(g) + H_2O(g) \rightarrow NH_4NO_3(g) + NH_4NO_2(g) \quad (50)$$

A baja temperatura (100-250 ºC) se ha reportado que las reacciones dominantes son las que reducen los NOx (reacciones 38 y 39), también es posible que se puedan forman pequeñas cantidades de NH_4NO_3 (reacción 50) [3] A temperaturas cercanas a 400º el NH_3 se empieza a oxidar (reacciones 3-6) y a descomponer (reacciones 7-9) [3]. A altas temperaturas (> 400 ºC) la reacción es dominada por la oxidación de NH_3 [3].

Anexo B. Preparación de muestras para absorción atómica estándar

Se utilizaron 50 mg de CHAnat en 20 ml de una solución de agua regia con relación 3:1 (5 ml de ácido nítrico y 15 ml de ácido clorhídrico) y 20 ml de una solución de HF al 10 % vol. Se dejó en reposo durante 48 horas para después se tomaron 10 ml que se aforaron a 100 ml con agua desionizada. Se realizaron patrones de 12.5, 25 y 50 ppm a partir del estándar de los metales Si, Al, Fe y Na. Se realizo la curva de calibración y se determinó la cantidad de metal empleando la lámpara específica para medir a la longitud de onda requerida en el equipo AA Varian 80.

Anexo C. Características del horno para las pruebas dinámicas

Para realizar las pruebas sin variación de temperatura interna dentro del reactor, se determinó la zona isotérmica del reactor, la Figura 38 muestra el perfil de temperatura a 100 °C dentro del reactor de cuarzo y la zona isotérmica se obtienen entre 12-15.5 cm de la altura del reactor. El centímetro cero corresponde a la parte inferior del horno. La delimitación de la zona isotérmica está marcada con líneas azules.

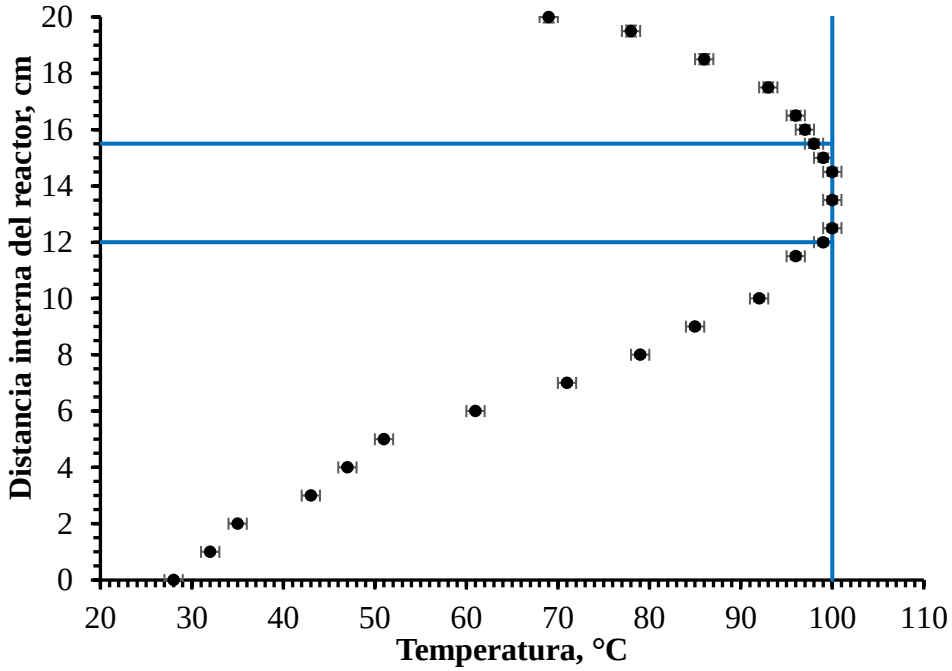


Figura 38. Perfil de temperatura del reactor de cuarzo.

Anexo D. Método de cuantificación de NO en las pruebas de adsorción de NO

Se utiliza la ecuación de gas ideal para calcular el flujo molar inyectado al sistema. Se inyectan 500 ppm de NO al sistema; para obtener esta concentración se requieren 15 cm^3 de NO /min para un flujo total de 300 cm^3/min, también es necesario considerar que el tanque de NO está diluido al 1 %. Las 500 ppm de NO alimentadas al sistema representan 51 µmol de NO/g*min.

$$\dot{n} = \frac{P\dot{V}}{RT} = \frac{1\ atm * \frac{15\ \frac{cm^3\ NO}{min}}{100}}{0.08206\ L\ \frac{atm\ L}{mol\ K} * 298.15\ K} = \frac{0.15\ \frac{atm * cm^3\ NO}{min}}{24.46\ \frac{atm\ L}{mol}} = 6.13 * 10^{-3}\ \frac{mol * cm^3\ NO}{min * L}$$

$$= \frac{6.13 * 10^{-6}\ \frac{mol\ NO}{min}}{0.12\ g} = 5.1 * 10^{-5}\ \frac{mol\ NO}{min * g}$$

$$= 51\ \frac{\mu mol\ NO}{min * g} \qquad (51)$$

Para obtener el área, que representa la cantidad adsorbida de NO, a cada tiempo se utilizó el programa Mathematica (Licencia tipo estudiante proporcionada por la UAM-I), se creó una rutina para obtener el área acumulada en función del tiempo con la fórmula:

$$Área(t) = \int_0^t (500 - NO_{sal}) * \ dt \qquad (52)$$

Esta cantidad de micromoles se relaciona linealmente con el área de adsorción/desorción a un tiempo t, se toma como base 1 minuto, un minuto representa un área de 500 u^2, por lo tanto, la relación entre los micromoles y el área es 51/500, esta relación permite obtener la cantidad adsorbida d eNO en función del tiempo de adsorción, q(t):

tiempo	**Área, u^2**	**Micromoles de NO /g**
0	0	0
1	500	51.06
10	5000	510.6
30	15000	1531.8
60	3000	3063.6

Finalmente obtenemos,

$$q(t) = \frac{51}{500}\ Area\ (t) = 0.102\ área(t)\ [=] \frac{\mu mol\ NO}{min * g} \qquad (53)$$

Anexo E. Modelos cinéticos

Modelo de Lagergren o de pseudo primer orden

El modelo cinético de pseudo primer orden fue propuesto por Langergren y está definido como [63]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{54}$$

Donde

$q_e = \ cantidad\ adsorbida\ en\ el\ equilibrio\ [=] \frac{mmol\ deNO}{g_{cat}}$

$k_1 = constante\ [=] \frac{1}{min}$

Integrando la ecuación 54 con respecto a las condiciones iniciales $q_t = 0\ ; t = 0$, se obtiene el modelo de pseudo primer orden

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{55}$$

Modelo de Ho-McKay o pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden se expresa mediante la ecuación [64]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \tag{56}$$

$k_2 =$ Constante de la velocidad de adsorción

Integrando la ecuación 56 con las condiciones iniciales $q_t = 0\ ; t = 0$, se obtiene el modelo de pseudo segundo orden

$$q_t = \frac{t\ q_e}{t + \frac{1}{k_2\ q_e}} \tag{57}$$

Modelo de Elovich

Este modelo establece que la tasa de adsorción disminuye exponencialmente con el aumento de la capacidad de adsorción [65]. El modelo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \tag{58}$$

Donde,

$q_t =$ capacidad de adoscion NO al equlibrio a un tiempo t $[=] \frac{\text{mmol NO}}{g_{cat}}$

$\alpha =$ Contante inicial de velocidad de adsorción $[=] \frac{\text{mg}}{\text{g min}}$

$\alpha =$ Contante de veolicidad de pseudo segundo orden $[=] \frac{\text{g}}{\text{mg}}$

t = tiempo [=] min

La constante α puede considerarse como la tasa inicial ya que dq/dt → α cuando q → 0, es decir, adsorción rápida no gobernada por la ley exponencial. Si q = 0 en t = 0, la forma integrada de la Ec. 58 se convierte en:

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(1 + \alpha\beta t) \tag{59}$$

Modelo de difusión intrapartícula

Weber y Morris [62] propusieron el modelo de difusión intra partícula:

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \tag{60}$$

La dependencia matemática de qt frente a $t^{1/2}$ se obtiene si se considera que el proceso de adsorción está influenciado por la difusión en las partículas esféricas y la difusión convectiva en el gas, es decir, cuanto mayor es la intersección, mayor es el efecto de la capa límite. Para el modelo de Weber-Morris, es esencial que la gráfica qt ~ $t^{1/2}$ pase por el origen si la difusión intrapartícula es el único paso limitante de la velocidad.

Cálculo de RMSE

Se calculó la raíz del error cuadrático medio [74] (RMSE, por sus siglas en ingles), la ecuación para calcular el RMSE es:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(q_{t,exp} - q_{t,cal})^2}{n}} \tag{61}$$

Donde *qt, exp* y *qt, cal* son la cantidad adsorbida experimental y calculada, respectivamente, y n es el número de datos. El valor de RMSE indica la exactitud de los datos experimentales con los datos calculados. El valor más pequeño de RMSE indica mayor exactitud en el ajuste.

Tabla 11. Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción.

	CHAnat-pre			Pd/SSZ-13
	Temperatura, ºC			
	25	50	100	100
Modelo de pseudo primer orden				
$\mathbf{q_e}$	1675	1011	512	43
$\mathbf{k_1}$	0.017	0.025	0.05	0.314
$\mathbf{R^2}$	0.9989	0.9975	0.9992	0.9864
RMSE	9.9	11.3	3.6	1.7
Modelo de pseudo segundo orden				
$\mathbf{q_e}$	2786	1547	690	57
$\mathbf{k_2}$	0.0000037	0.000011	0.00006	0.0049
$\mathbf{R^2}$	0.9993	0.9985	0.9987	0.9932
RMSE	7.9	8.56	4.8	1.2
Modelo de Elovich				
α	29.9	29.3	36.9	20.6
β	0.0009	0.0018	0.0048	0.059
$\mathbf{R^2}$	0.9996	0.9992	0.9944	0.9937
RMSE	5.9	62	10	1.1
Modelo de intra partícula				
kd	124.9	97.9	67.7	14.3
C	0	0	0	0
$\mathbf{R^2}$	0.9325	0.9631	0.9758	0.9776
RMSE	76.6	43	21	2.1

5 % de error en todos los valores calculados.

Modelo cinético de desorción Polanyi-Wigner [68, 69]

Los TPD se ejecutan con una rampa de calentamiento lineal

$$T(t) = T_0 + \beta t \tag{62}$$

La tasa de desorción se puede escribir como:

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta^n \tag{63}$$

Donde,

Θ = cobertura de la superficie, k_d = contante de velocidad de desorción, n = orden de desorción

Aplicando una rampa de calentamiento lineal, donde

$$\beta = \frac{dT}{dt} \tag{64}$$

Obtenemos

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{k_d}{\beta}\theta^n \tag{65}$$

La desorción es un proceso activado que obedece a la ecuación de Arrhenius

$$k_d = Aexp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \tag{66}$$

Donde, A= factor pre-exponencial, E_d= energía de activación de desorción, R= constante de gas ideal. Al sustituir k_d de la ecuación de Arrhenius se obtiene la ecuación de Polanyi-Wigner.

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{A}{\beta}(T)\theta^n exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \tag{67}$$

Los valores de los parámetros cinéticos calculados con el modelo de Polanyi-Wigner, se presentan en la Tabla 12. El modelo no ajustó adecuadamente con los datos obtenidos para la desorción de NO_2 después de la prueba a 100 °C, por lo que no se muestran los parámetros de esta prueba.

Tabla 12. Parámetros del modelo cinético de desorción

Temperatura de adsorción (°C)	Temperatura de máxima desorción NO	A/β (min^{-1})	Edes (kJ/mol)	n	R^2	RMSE
25	100	$2.4x10^5$	37.7	1.4	0.9792	$1.3x10^{-4}$
50	150	$4.3x10^4$	60.0	1.3	0.9975	$7.4x10^{-5}$
100	180	$3.5x10^{17}$	145.5	6.9	0.9905	$6.4x10^{-5}$
Temperatura de adsorción (°C)	Temperatura de máxima desorción NO_2	A/β(min^{-1})	Edes (kJ/mol)	n	R^2	RMSE
25	125	$8.7x10^6$	48.8	6	0.9888	$1x10^{-4}$
50	160	$1.3x10^{10}$	67.7	2.4	0.9837	$7x10^{-5}$
100	260	---	---	---	0.6944	-

5 % de error en los valores calculados.

Anexo F. Espectro FTIR de la chabazita natural

La Figura 39 muestra el espectro FTIR de una chabazita natural reportada por Aysan y col. [57], este espectro fue tomado como referencia para los espectros de la CHAnat, se realizaron varias pruebas hasta obtener una resolución de las bandas similar o mayor al espectro reportado. Aysan y col. [57] también reportaron la asignación de las bandas de la chabazita (Tabla 13).

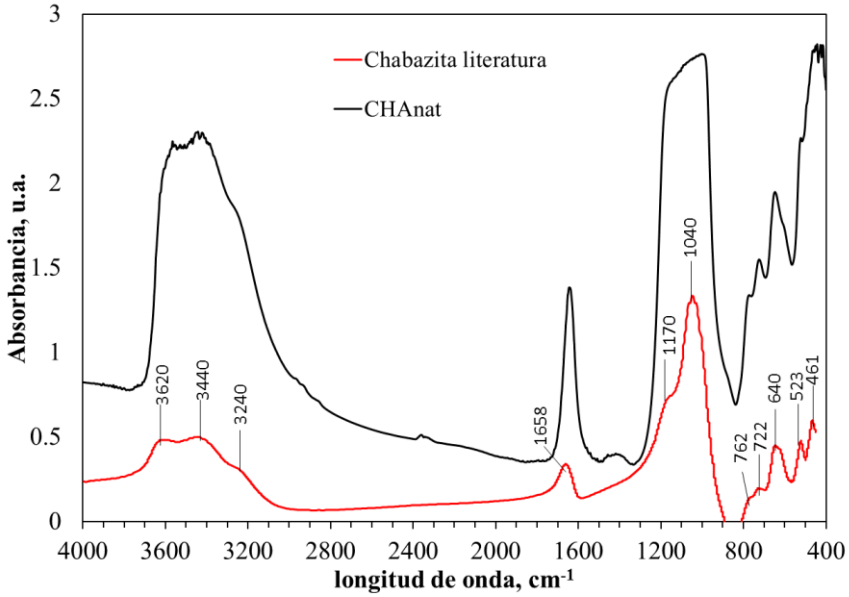


Figura 39. Espectro infrarrojo de la CHAnat y chabazita natural.

Tabla 13. Asignación de las señales FTIR de la chabazita natural

Banda cm^{-1}	Asignación [15]
465	banda de anillo
570-635	anillos de 6 miembros
640	doble anillo
722	anillo de 4 miembros
762	Externo de TO
1044	estiramiento TO
1658	Flexión de H_2O
3443	estiramiento unido a H
3669	Estiramiento O-H aislado

La Figura 40 muestra los espectros infrarrojos de los nitratos de Na, Fe, K y Ca, también se muestra el espectro infrarrojo de la CHAnat-pre después de 60 min de adsorción de NO, se observa que las bandas principales de los nitratos son muy cercanas, por lo que no es posible asignar adecuadamente las bandas a un nitrato especifico durante la adsorción de NO [23, 26, 53, 58].

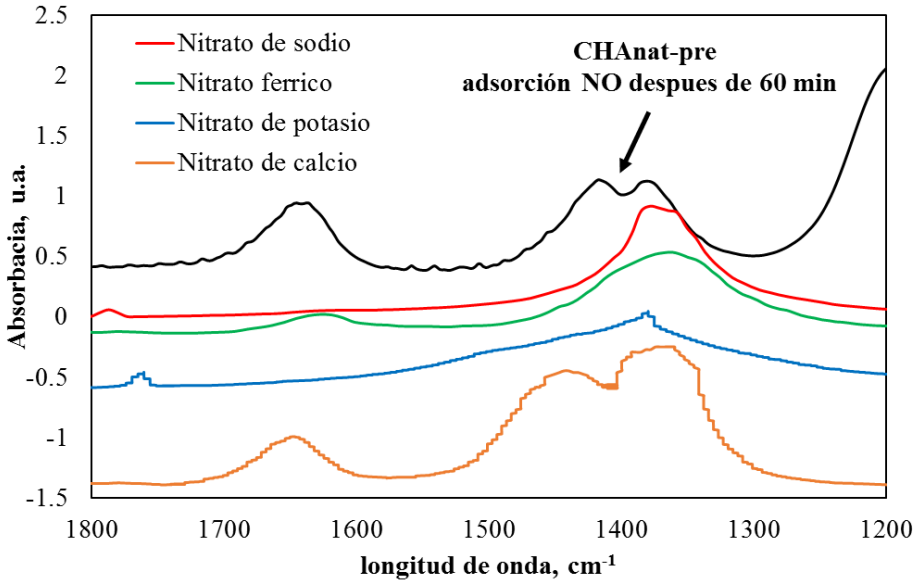


Figura 40. Espectro FTIR de la CHAnat-pre después 60 min de adsorción de NO y espectros de nitrato de sodio, potasio, calcio y férrico.

Anexo G. Calendario de actividades

Trimestre	17-P	17-O	18-I	18-P	18-O	19-I	19-P	19-O	20-I	20-P	20-O	21-I	21-P	21-O
Actividades académicas														
Revisión bibliográfica														
Escritura de la tesis														
Escritura de artículos														
Materias optativas														
Congresos														
Presentación final														
Preparación de la trampa														
Pretratamiento CHAnat														
Pruebas dinámicas														
Adsorción de NO														
Adsorción de NO + O_2														
Caracterización														
Difracción de Rayos X														
Absorción Atómica														
Fisisorción de N_2														
TPD-NH_3														
FTIR ex situ/ in situ														
UV-vis ex situ/ in situ														
Modelos cinéticos														
Modelos cinéticos de adsorción de NO														
Modelo cinético de desorción de NOx														
Avance del proyecto	10	20	30	40	50	60	70	75	80	85	90	95	99	100

Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00087
Matrícula: 2143805610

Chabazita natural como trampa pasiva de NO para el control de emisiones durante el encendido en frío de motores Diésel.



JULIO CESAR LOPEZ CURIEL
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 12:00 horas del día 26 del mes de noviembre del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA
DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES
DR. JUAN CARLOS FIERRO GONZALEZ
DR. ISIDRO MEJIA CENTENO
DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: JULIO CESAR LOPEZ CURIEL

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

VOCAL

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

VOCAL

DR. JUAN CARLOS FIERRO GONZALEZ

VOCAL

DR. ISIDRO MEJIA CENTENO

SECRETARIO

DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES