



Casa abierta al tiempo

---

**Universidad Autónoma Metropolitana**  
**Unidad Iztapalapa**

---

**Efecto de la Gasolina de Bajo Azufre y de  
la Tecnología de Tres Vías Sobre la  
Formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en Automóviles**

Tesis que presenta

**M. en C. Isidro Mejía Centeno**

Para obtener el Grado de

**Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)**

División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Asesor: **Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita**

**Marzo de 2010**

# Agradecimientos

Quiero agradecer la asesoría del Dr. Gustavo A. Fuentes para llevar a cabo este trabajo de investigación. Gracias por su hospitalidad, su amistad y su confianza. También le agradezco al Dr. Isaac Schifter, del IMP, su apoyo para obtener la beca de Doctorado. Para ellos, mi admiración y respeto.

Agradezco las valiosas aportaciones de los sinodales durante la revisión de esta Tesis. Sus críticas y comentarios han mejorado de manera importante este trabajo de investigación.

Quiero agradecer la beca de Doctorado que me otorgó el Instituto Mexicano del Petróleo. El soporte económico del CONACyT (Proyecto 400200-5-38049U y 400200-5-29272U), CIAM (Proyecto 2005-C-02-51844/A1) y la infraestructura de la UAMI.

Quiero agradecer la beca que me otorgó la Fundación Alexander von Humboldt para la estancia Doctoral en la Technische Universität München, Alemania. Agradezco la amabilidad y hospitalidad del Profesor Dr. Johannes A. Lercher, de TU München.

Agradezco a mi familia, esposa e hijos su apoyo y comprensión por el tiempo que no he estado con ellos. Finalmente, quiero dedicar esta Tesis a mi padre, Tirso, y a mi abuela Rosa. Gracias.

Mi investigación Doctoral ahora esta completa porque he buscado primero a Dios, el resto se me ha dado por añadidura. Porque se ha hecho su voluntad y no la mía, y porque ahora sé que nadie es nada si antes no se le ha dado del cielo.

# Resumen

En este trabajo se muestra que el uso de convertidores catalíticos de tres vías con gasolina de bajo azufre puede ser una fuente importante de contaminación secundaria en medios urbanos, ya que hay emisión de compuestos aún no regulados como  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ . La emisión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  por vehículos equipados con convertidor catalítico de tres vías es relevante por el papel que juegan estos compuestos en la química atmosférica. Por un lado, el  $\text{NH}_3$  contribuye de manera importante a la producción de partículas finas y ultra-finas que deterioran la calidad del aire urbano, mientras que el  $\text{N}_2\text{O}$  es un potente gas de efecto invernadero asociado con el cambio climático.

Nuestras pruebas de reacción incluyeron la simulación del arranque en frío y operación transitoria del convertidor, además de hacer estudios a temperatura constante. La concentración de  $\text{SO}_2$  varió para analizar su impacto sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en el convertidor catalítico comercial. También comparamos nuestros resultados con reportes de emisión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  por vehículos en tiempo real. Encontramos que nuestros resultados reproducen satisfactoriamente la emisión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  por vehículos durante el arranque en frío. También estudiamos la importante producción de  $\text{N}_2\text{O}$  durante la operación transitoria del convertidor, la cual no se ha reportado. Finalmente estudiamos la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  sobre catalizadores modelo de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  para soportar nuestros resultados del convertidor catalítico comercial.

Durante el arranque en frío libre de  $\text{SO}_2$ , encontramos que el convertidor catalítico produce alrededor de 700 ppm de  $\text{N}_2\text{O}$ . El incremento posterior de temperatura inhibe la formación

de  $N_2O$  pero activa la generación de  $NH_3$ . La emisión de  $N_2O$  depende de la relación aire/combustible, la formación de  $NH_3$  depende en gran medida de las condiciones de operación del motor y de la temperatura del convertidor.

La formación de  $N_2O$  a baja temperatura se puede explicar por la reacción de reducción de  $NO$  con  $CO-H_2$ . Por otro lado,  $NH_3$  se forma por reducción de  $NO$  con  $H_2$  a alta temperatura. Las fuentes de  $H_2$  bajo nuestras condiciones de reacción, son las reacciones de Reformado de Vapor (RV) y Desplazamiento de Gas de Agua (DGA). Pruebas de reacción muestran que se generan cantidades importantes de  $H_2$  en el convertidor.

En operación transitoria sin  $SO_2$ , nuestros resultados muestran que la relación aire/combustible a la que opera el convertidor determina si se emite  $NH_3$  o  $N_2O$ . La formación de  $NH_3$  se favorece en ambiente reductor. En condiciones oxidantes la selectividad del convertidor cambia hacia la formación de  $N_2O$ .

Nuestra investigación muestra que la tendencia mundial de usar gasolina de bajo azufre promueve selectivamente la ruta de reacción hacia la formación de  $NH_3$  pero inhibe la producción de  $N_2O$  durante el arranque en frío y operación transitoria del convertidor. Encontramos que el efecto del  $SO_2$  sobre las reacciones que forman  $NH_3$  y  $N_2O$  es mayor durante la operación del convertidor catalítico en condiciones reductoras. En condiciones oxidantes no se forma  $NH_3$  y la presencia de  $SO_2$  parece no afectar la formación de  $N_2O$ .

# Índice

	<b>Página</b>
<b>Resumen</b>	i
<b>Lista de Figuras</b>	vi
<b>Lista de Tablas</b>	xiii

## **Capítulo 1.**

---

### **Introducción**

**1**

1	Emisión de NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> O por vehículos	1
1.1	Emisión de NH <sub>3</sub>	1
1.2	Emisión de N <sub>2</sub> O	4
2	Efecto del nivel de azufre en gasolina sobre las emisiones de los automóviles	6

## **Capítulo 2.**

---

### **Emisión de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O por vehículos**

**9**

2.1	Contaminación secundaria por emisión de NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> O en vehículos	12
2.1.1	Impacto de la tecnología de tres vías sobre la formación de NH <sub>3</sub>	12
2.1.2	Contribución del parque vehicular a la emisión de N <sub>2</sub> O	20
2.2	Estudios con catalizadores modelo	26
2.3	Hipótesis	27
2.4	Objetivos	28

## Capítulo 3.

---

### Métodos experimentales 30

3.1	Convertidor catalítico comercial	30
3.1.1	Caracterización	30
3.1.2	Pruebas catalíticas	30
3.2	Catalizadores modelo	33
3.2.1	Preparación	33
3.2.2	Caracterización	33
3.2.3	Reducción a Temperatura Programada	34
3.2.4	Pruebas catalíticas	35

## Capítulo 4.

---

### Resultados y Discusión 36

4.1	Emisión de NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> O durante la operación del convertidor catalítico comercial de tres vías comercial	39
4.1.1	Arranque en frío	39
4.1.2	Operación transitoria	53
4.1.2.1	Pd-TWC	53
4.1.2.2	Convertidor catalítico comercial trimetálico Pt-Pd-Rh-TWC	55
4.1.2.3	Efecto del SO <sub>2</sub> sobre la formación de NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> O	57
4.1.3	Estudios a temperatura constante en ambiente reductor	61

a) Operación a 300°C en ambiente reductor	62
b) Operación a 500°C en ambiente reductor	66
4.2 Comparación de emisiones de NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> O contra emisión de vehículos medida en tiempo real	70
4.2.1 Arranque en frío	71
4.2.2 Emisión de NH <sub>3</sub> durante la operación transitoria del convertidor	75
4.2.3 Efecto del SO <sub>2</sub> sobre la formación de NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> O durante la operación del convertidor catalítico comercial de tres vías	78
4.2.4 Efecto del SO <sub>2</sub> sobre la formación de NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> O durante el arranque en frío del convertidor catalítico comercial de tres vías	84
4.3 Catalizadores Modelo	86
4.3.1 Arranque en frío sobre catalizadores modelo	86
4.3.2 Efecto del SO <sub>2</sub> sobre la operación de catalizadores modelo	95
4.4 Perspectivas de investigación	102
<b>Conclusiones</b>	<b>105</b>
<b>Referencias</b>	<b>109</b>
<b>Anexo A.</b> Operación y estructura del convertidor catalítico de tres vías	A.1
<b>Anexo B.</b> Reacciones de reformado de vapor y desplazamiento de gas de agua	B.1
<b>Publicaciones, participación en congresos y becas</b>	<b>C.1</b>

# Lista de Figuras

	Página
<b>Figura 1.1</b> Emisión de $\text{NH}_3$ por vehículos equipados con tecnología de baja emisión de contaminantes regulados. La línea discontinua muestra el límite calculado para emisión de $\text{NH}_3$ en vehículos por el factor US-EPA para el año 2008 [15,21]	3
<b>Figura 1.2</b> Emisión de $\text{N}_2\text{O}$ por vehículos en función de la tecnología utilizada para reducción de emisiones reguladas [16]	5
<b>Figura 2.1</b> Emisión de $\text{NH}_3$ predicha por US-EPA y emisión real de $\text{NH}_3$ por vehículos reportada por estudios en túnel [8-12]	13
<b>Figura 2.2a</b> Perfil de velocidad de una prueba típica de manejo bajo condiciones reales. Ciclo de prueba de manejo FTP-75	18
<b>Figura 2.2b</b> Perfil de velocidad de una prueba típica de manejo bajo condiciones reales. Ciclo de prueba de manejo US06	18
<b>Figura 2.3</b> Evolución de la concentración de $\text{N}_2\text{O}$ en la atmósfera. El recuadro muestra mayor detalle de la concentración de $\text{N}_2\text{O}$ de los últimos 30 años [7]	21

<b>Figura 2.4</b>	Emisión de N <sub>2</sub> O por vehículos equipados con convertidor catalítico en la Ciudad de México calculado por factor de emisión de IPCC [32]	24
<b>Figura 4.1</b>	Perfil de la conversión de NO <sub>x</sub> , CO e HC's durante el ciclado del convertidor catalítico de tres vías comercial [1]	38
<b>Figura 4.2</b>	Perfil de reacciones que activa el convertidor Pd-TWC durante el arranque en frío en condiciones reductoras sin SO <sub>2</sub> en la corriente de gases de reacción. (A/C = 14.60)	40
<b>Figura 4.3</b>	Formación de NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> O durante el arranque en frío en ambiente reductor sobre Pd-TWC. A/C = 14.60	42
<b>Figura 4.4</b>	Formación N <sub>2</sub> O durante el arranque en frío en ambiente reductor sobre Pd-TWC. Pd-TWC sin SO <sub>2</sub> (▲), con 20 ppm de SO <sub>2</sub> (●). A/C = 14.60	43
<b>Figura 4.5</b>	Perfil de reacciones que activa el convertidor Pd-TWC durante el arranque en frío en condiciones reductoras con 20 ppm de SO <sub>2</sub> en la corriente de gases de reacción	44
<b>Figura 4.6</b>	Formación N <sub>2</sub> O durante el arranque en frío en condiciones estequiométricas sobre Pd-TWC. Pd-TWC sin SO <sub>2</sub> (▲), con 20 ppm de SO <sub>2</sub> (●). A/C=14.65	46

<b>Figura 4.7</b>	Formación N <sub>2</sub> O durante el arranque en frío en ambiente oxidante sobre Pd-TWC. Pd-TWC sin SO <sub>2</sub> (▲), con 20 ppm de SO <sub>2</sub> (●). A/C = 14.70	47
<b>Figura 4.8</b>	Producción de H <sub>2</sub> por reacciones RV y DGA durante el arranque en frío sobre Pd-TWC. 5000 ppm de CO y 8% vol de H <sub>2</sub> O para DGA. 2250 ppm de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> y 8% vol de H <sub>2</sub> O para RV. Los experimentos se llevaron a cabo por separado	51
<b>Figura 4.9</b>	Formación de NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> O durante la operación del CCTV y conversión simultánea de NO, CO y C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> a 500°C. Pd-TWC sin SO <sub>2</sub>	54
<b>Figura 4.10</b>	Formación de NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> O durante la operación del CCTV y conversión simultánea de NO, CO y C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> a 500°C. Pt-Pd-Rh-TWC sin SO <sub>2</sub>	56
<b>Figura 4.11</b>	Formación de NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> O durante la operación del CCTV y conversión simultánea de NO, CO y C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> a 500°C. Pd-TWC en presencia de 20 ppm de SO <sub>2</sub>	59
<b>Figura 4.12</b>	Formación de NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> O durante la operación del CCTV y conversión simultánea de NO, CO y C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> a 500°C. Pt-Pd-Rh-TWC en presencia de 20 ppm de SO <sub>2</sub>	60
<b>Figura 4.13</b>	Emisión de N <sub>2</sub> O y conversión de NO a 300°C en función del contenido de	63

SO<sub>2</sub>. Ambiente reductor (A/C=14.60). Pd-TWC

- Figura 4.14** Efecto del nivel de azufre en gasolina sobre la formación de N<sub>2</sub>O sobre Pd-TWC. T=300°C. Ambiente reductor. A/C=14.60 64
- Figura 4.15** Efecto de la concentración de SO<sub>2</sub> sobre la formación de N<sub>2</sub>O sobre Pd-TWC durante el arranque en frío. T=300°C. A/C = 14.60 65
- Figura 4.16** Efecto de la concentración de SO<sub>2</sub> sobre la formación de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> durante la operación del convertidor catalítico Pd-TWC a 500°C en ambiente reductor. A/C=14.60 67
- Figura 4.17** Emisión de N<sub>2</sub>O durante el arranque en frío durante la operación del convertidor catalítico de tres vías de Pd. (◇) Reductor, (○) Estequiométrico y (□) Oxidante. (-) Emisión de N<sub>2</sub>O en tiempo real durante el ciclo de manejo FTP-75 [16] 72
- Figura 4.18** Emisión de NH<sub>3</sub> en micro reactor y por vehículos en tiempo real. (○) Pd-TWC y (□) ciclo de manejo FTP-75 en tiempo real sobre un catalizador de tres vías de Pd-Rh [13] 74
- Figura 4.19** Emisión de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O durante la operación del convertidor en función de la relación aire-combustible a 500°C y emisión de NH<sub>3</sub> durante la prueba de manejo US06 [13,15]. (○) N<sub>2</sub>O y (▼) NH<sub>3</sub> por esta investigación. (□) 76

NH<sub>3</sub> y (—) velocidad del vehículo.

- Figura 4.20** Emisión de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O durante la operación del convertidor en función de la relación aire-combustible a 500°C y emisión de NH<sub>3</sub> durante la prueba de manejo US06 [13,15]. (○) N<sub>2</sub>O y (▲) NH<sub>3</sub> por esta investigación. (□) NH<sub>3</sub> y (—) velocidad del vehículo. 77
- Figura 4.21** Emisión de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> en función del contenido de azufre en gasolina a 500°C bajo condiciones reductoras. Emisión de NH<sub>3</sub> por vehículos (a) US06, (b) FTP y (c) US06 [31,63] 79
- Figura 4.22** Emisión de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> en función del contenido de azufre en gasolina a 500°C. Emisión de partículas finas por (a) US06 y (b) FTP [67] 83
- Figura 4.23** Emisión de N<sub>2</sub>O en función del contenido de SO<sub>2</sub> en los gases que emite el motor a 300°C bajo condiciones reductoras. Emisión de N<sub>2</sub>O por vehículos durante la prueba de manejo (a) US06 y (b) FTP [16,31]. 85
- Figura 4.24** Formación de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> durante el arranque en frío sobre el catalizador modelo Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A/C = 14.60 88
- Figura 4.25** Formación de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> durante el arranque en frío sobre el catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A/C = 14.60. 89

- Figura 4.26** Formación de  $H_2$  durante el encendido. ( $\circ$ ) Catalizador modelo Pd/10- $CeO_2/Al_2O_3$ , ( $\diamond$ ) catalizador modelo Pd/ $Al_2O_3$ , ( $\square$ ) catalizador modelo Pd/2- $CeO_2/Al_2O_3$  y ( $\triangle$ ) Pd-TWC. A/C = 14.60 92
- Figura 4.27** Comparación de emisión de  $N_2O$  durante el encendido. ( $\square$ ) Catalizador modelo Pd/10- $CeO_2/Al_2O_3$ , ( $\circ$ ) catalizador modelo Pd/ $Al_2O_3$ , y ( $\triangle$ ) Pd-TWC. A/C = 14.60 93
- Figura 4.28** Comparación de emisión de  $NH_3$  durante el encendido. ( $\circ$ ) Catalizador modelo Pd/10- $CeO_2/Al_2O_3$ , ( $\square$ ) catalizador modelo Pd/ $Al_2O_3$ , ( $\triangle$ ) catalizador modelo Pd/2- $CeO_2/Al_2O_3$  y ( $\diamond$ ) Pd-TWC. A/C = 14.60 94
- Figura 4.29** Efecto del  $SO_2$  sobre la formación de  $N_2O$  y  $NH_3$  sobre el catalizador modelo Pd/ $Al_2O_3$ . (a) Adición de 20 ppm de  $SO_2$ . (b) Remoción de  $SO_2$ . A/C = 14.50. 96
- Figura 4.30** Efecto del  $SO_2$  sobre la formación de  $N_2O$  y  $NH_3$  sobre el catalizador modelo Pd/10- $CeO_2-Al_2O_3$ . A/C = 14.50. 98
- Figura A.1** Ciclo del Diagnostico de Control a Bordo para controlar la relación aire-combustible al motor. A.1

<b>Figura A.2</b>	Efecto de la relación aire-combustible sobre la eficiencia de remoción de contaminantes durante el ciclado del convertidor catalítico de tres vías	A.4
<b>Figura A.3</b>	Estructura del convertidor catalítico de tres vías comercial.	A.5
<b>Figura A.4</b>	Estructura tipo fluorita de $\text{CeO}_2$	A.7
<b>Figura B.1</b>	Formación de $\text{H}_2$ vía reacción de reformado de vapor y conversión de propano	B.2
<b>Figura B.2</b>	Formación de $\text{H}_2$ vía reacción de desplazamiento de gas de agua y conversión de $\text{CO}$	B.5
<b>Figura B.3</b>	Separación de productos sobre la columna de malla molecular 5A del cromatógrafo Shimadzu 12A.	B.6
<b>Figura B.4</b>	Curva de calibración para hidrógeno utilizando el GC Shimadzu 12A equipado con detector de conductividad térmica.	B.7

# Lista de Tablas

	Página
<b>Tabla 1.1</b>	Tendencia para reducir azufre en gasolina 7
<b>Tabla 3.1</b>	Composición de los monolitos utilizados en este estudio 30
<b>Tabla 3.2</b>	Mezcla sintética de gases de reacción 31
<b>Tabla 3.3</b>	Características texturales de catalizadores modelo 34
<b>Tabla 4.1</b>	Red de reacciones que se desea activar sobre el convertidor catalítico 37
<b>Tabla 4.2</b>	Red de reacciones laterales que activa el convertidor 48
<b>Tabla 4.3</b>	Comparación de parámetros de operación y resultados de reacción 52
<b>Tabla A.1</b>	Principales características del monolito de cordierita A.6
<b>Tabla B.1</b>	Datos termodinámicos para la reacción de reformado de vapor B.1
<b>Tabla B.2</b>	Datos termodinámicos para la reacción (3) B.3
<b>Tabla B.3</b>	Datos termodinámicos para la reacción de desplazamiento de gas de agua B.4

# Capítulo 1

## Introducción

La medida tecnológica más importante para reducir las emisiones por vehículos de motor a gasolina de compuestos regulados como NO<sub>x</sub>, CO e hidrocarburos (HC's) fue la introducción del convertidor catalítico de tres vías [1-4]. Sin embargo, la tecnología de tres vías puede convertirse en una fuente importante de contaminación debido a la emisión de compuestos aún no regulados como NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O [5]. Por ejemplo, la emisión de NH<sub>3</sub> por vehículos se ha incrementado 100 veces en los últimos 30 años, y la emisión de N<sub>2</sub>O por vehículos aumentó cuatro veces en 15 años [6-12].

El reciente aumento de la concentración de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O en la atmósfera urbana tiene cierta correlación con la introducción de gasolinas de bajo azufre y el aumento en el número de vehículos equipados con convertidor catalítico de tres vías [8]. Las reacciones involucradas en la formación de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O sobre el convertidor catalítico se favorecen al usar gasolinas de bajo y ultra-bajo azufre [5]. Este es un tema que prácticamente no ha sido estudiado en la literatura abierta y que tiene implicaciones serias sobre las políticas globales de contaminación ambiental en medios urbanos.

### *1 Emisión de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O por vehículos*

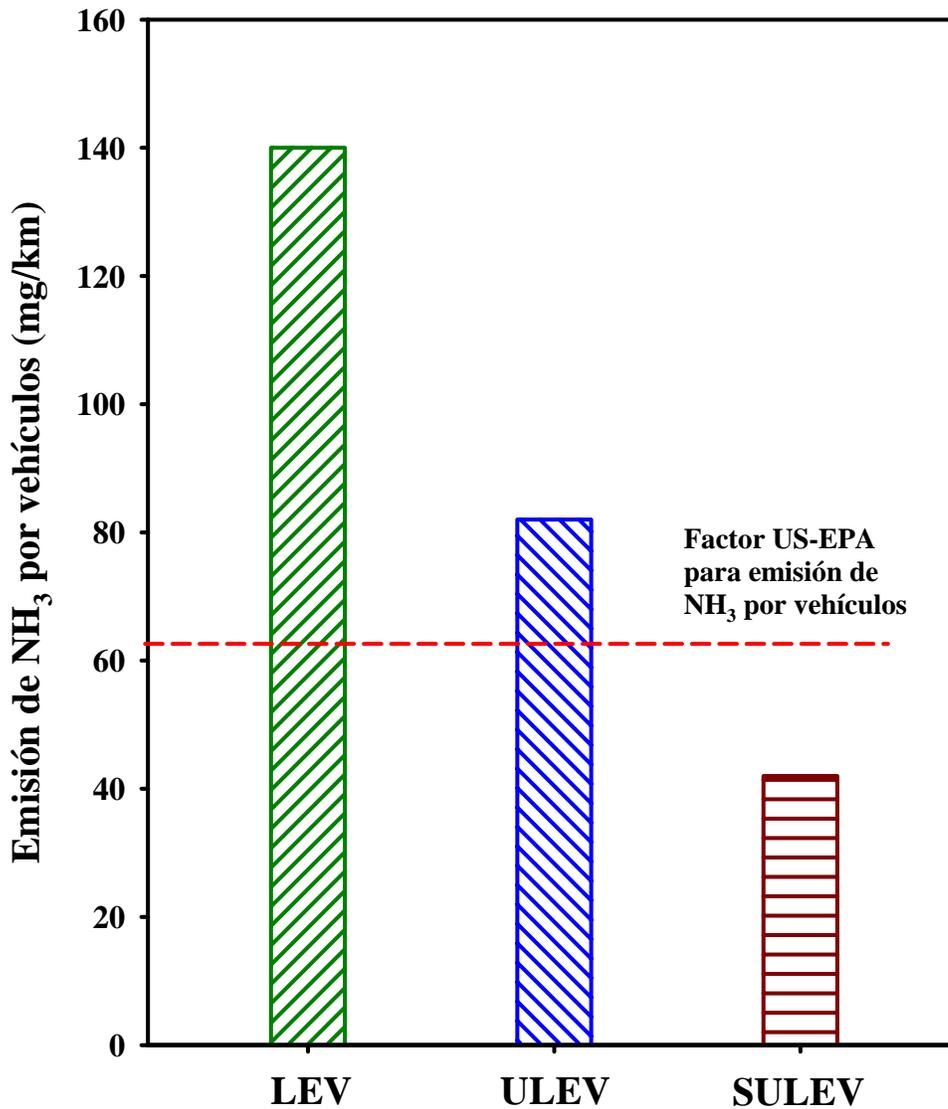
#### *1.1 Emisión de NH<sub>3</sub>*

Reportes de investigación sobre emisiones en vehículos sugieren que la producción de NH<sub>3</sub> está asociada con el estilo de manejo [13-17]. Eventos prolongados de aceleración del

motor y la conducción del vehículo a alta velocidad favorecen la formación de  $\text{NH}_3$  sobre el convertidor catalítico [14-15]. De hecho, cerca del 85% de la emisión total de  $\text{NH}_3$  corresponde a eventos de aceleración del motor [13]. Durante los eventos de desaceleración no se ha reportado emisión de  $\text{NH}_3$ . Cuando el vehículo se acelera, el motor opera en condiciones ricas, esto es, reductoras. La operación oxidante se alcanza cuando el motor se desacelera. Por lo anterior, la variable más importante para correlacionar la operación transitoria del motor con la formación de  $\text{NH}_3$  sobre el convertidor catalítico es la relación aire/combustible (A/C) [13].

Estudios recientes [15] con vehículos operando bajo el ciclo de manejo US06 reportaron emisiones de 40 mg de  $\text{NH}_3/\text{km}$  en vehículos con certificado de súper-ultra baja emisión (SULEV), 82 mg de  $\text{NH}_3/\text{km}$  para vehículos con certificación ultra-baja emisión (ULEV) y 140 mg de  $\text{NH}_3/\text{km}$  para vehículos con certificado de baja emisión (LEV). La Figura 1.1 muestra claramente que hay menor cantidad de  $\text{NH}_3$  al aumentar el grado de certificación del vehículo debido, en gran medida, a que los vehículos equipados con tecnología de baja emisión mantienen un control cada vez más estricto de la relación A/C [2].

Es importante señalar que la flota de vehículos con certificado de baja emisión continúa aumentando, pero su proporción es muy pequeña comparada con el parque vehicular total [15]. Por otro lado, durante el arranque en frío del motor se emite entre el 5 y 15% del total de  $\text{NH}_3$  en cada prueba de manejo, justo después de que el convertidor alcanza su temperatura de encendido. Esta cantidad no se incluye en los reportes de investigación [13,15], por lo que la magnitud de la emisión de  $\text{NH}_3$  por vehículos podría ser mayor. En esta línea, el factor de emisión de  $\text{NH}_3$  para vehículos de motor a gasolina estimado de acuerdo al criterio de la US-EPA, el cual es de 63 mg de  $\text{NH}_3/\text{km}$  para el año 2012 [21],

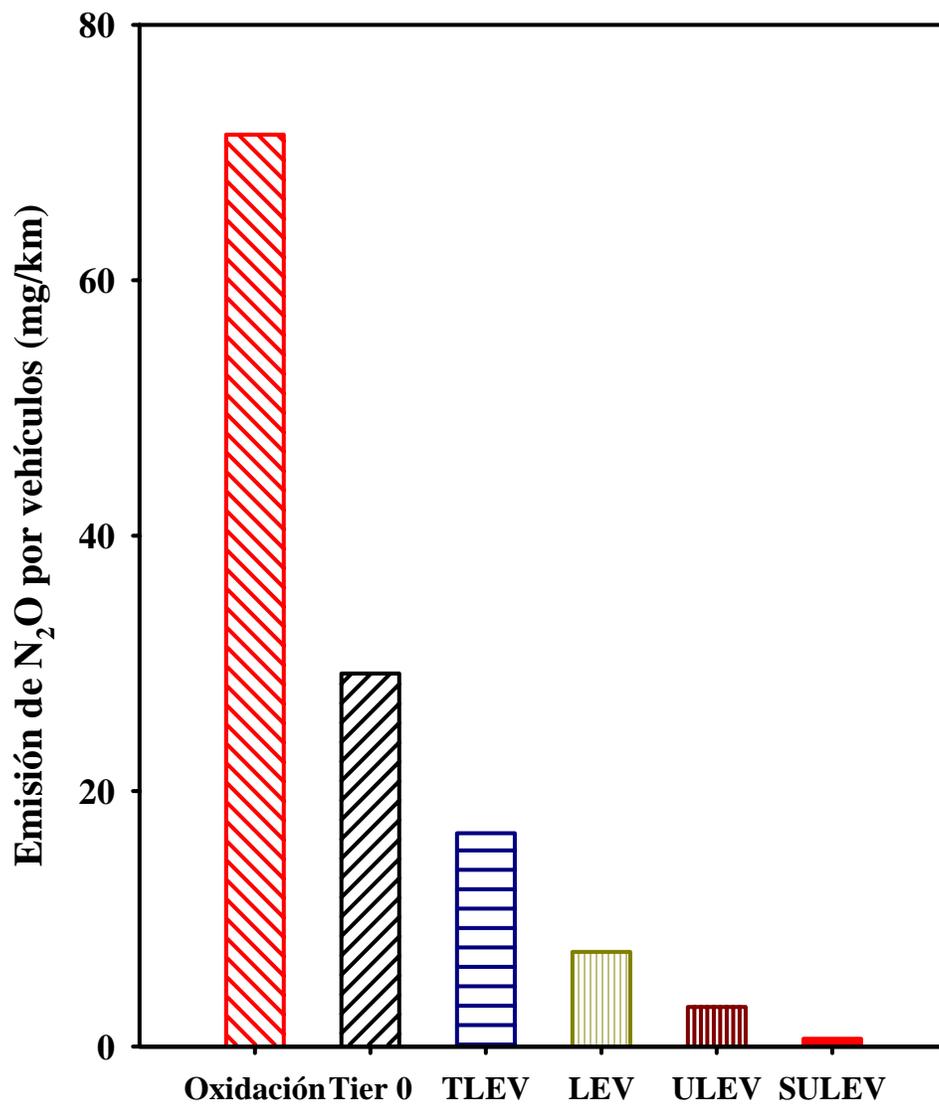


**Figura 1.1.** Emisión de NH<sub>3</sub> por vehículos equipados con tecnología de baja emisión de contaminantes regulados. La línea discontinua muestra el límite calculado para emisión de NH<sub>3</sub> en vehículos por el factor US-EPA para el año 2012 [15,21].

se rebasó desde 1999 [8-12]. Sólo aquellos vehículos con certificación SULEV emiten menor cantidad de  $\text{NH}_3$  que el valor calculado de acuerdo a US-EPA. Más aún, la emisión de  $\text{NH}_3$  que genera el parque vehicular actual es al menos el triple del valor propuesto de  $\text{NH}_3$  por US-EPA. La contaminación por  $\text{NH}_3$  afecta de manera considerable la calidad del aire urbano ya que participa en la formación de partículas finas y ultra-finas de nitrato de amonio, bisulfato de amonio y sulfato de amonio en la atmósfera, las cuales afectan la salud de la población [6,22-24]. Estudios epidemiológicos han concluido que las partículas finas y ultra-finas representan un importante factor de riesgo debido a que pueden causar enfermedades cardiopulmonares, cáncer y muerte prematura [9].

## 1.2 Emisión de $\text{N}_2\text{O}$

A diferencia de la emisión de  $\text{NH}_3$ , la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  no depende del estilo de manejo del vehículo, pero la magnitud de la emisión sí se correlaciona con el tipo de convertidor, como se observa en la Figura 1.2 [16]. Por ejemplo, se reportaron 71.4 mg de  $\text{N}_2\text{O}/\text{km}$  para vehículos equipados con catalizador de oxidación, 29.2 mg de  $\text{N}_2\text{O}/\text{km}$  para vehículos con certificación Tier 0 y 14.2 mg de  $\text{N}_2\text{O}/\text{km}$  para vehículos certificados como Tier 1. El grado de certificación Tier implica cumplir con estrictos límites de emisión de compuestos regulados. Para el caso de vehículos equipados con tecnología de tres vías de baja emisión se reportaron 16.7 mg de  $\text{N}_2\text{O}/\text{km}$  para vehículos en transición de baja emisión (TLEV), 7.4 mg de  $\text{N}_2\text{O}/\text{km}$  para vehículos con certificación de baja emisión (LEV), 3.1 mg de  $\text{N}_2\text{O}/\text{km}$  para vehículos con certificado ultra-baja emisión (ULEV) y 0.6 mg de  $\text{N}_2\text{O}/\text{km}$  para vehículos de súper-ultra baja emisión (SULEV) [16]. Al igual que la emisión de  $\text{NH}_3$ , la de  $\text{N}_2\text{O}$  disminuye con el grado de certificación del vehículo.



**Figura 1.2.** Emisión de N<sub>2</sub>O por vehículos en función de la tecnología utilizada para reducción de emisiones reguladas [16].

La concentración de  $N_2O$  en la atmósfera continúa aumentando [25-36]. En 1976, antes de la introducción del convertidor catalítico, se reportaron 297 ppbv. Para el año 2007, la concentración de  $N_2O$  en la atmósfera alcanzó 321 ppbv [28,35-36]. Aunque la contribución global de  $N_2O$  por vehículos aún es materia de debate, el uso masivo de la tecnología de tres vías en vehículos de motor a gasolina permite prever que la contribución de los automóviles a la concentración de  $N_2O$  en la atmósfera aumente en los próximos años.

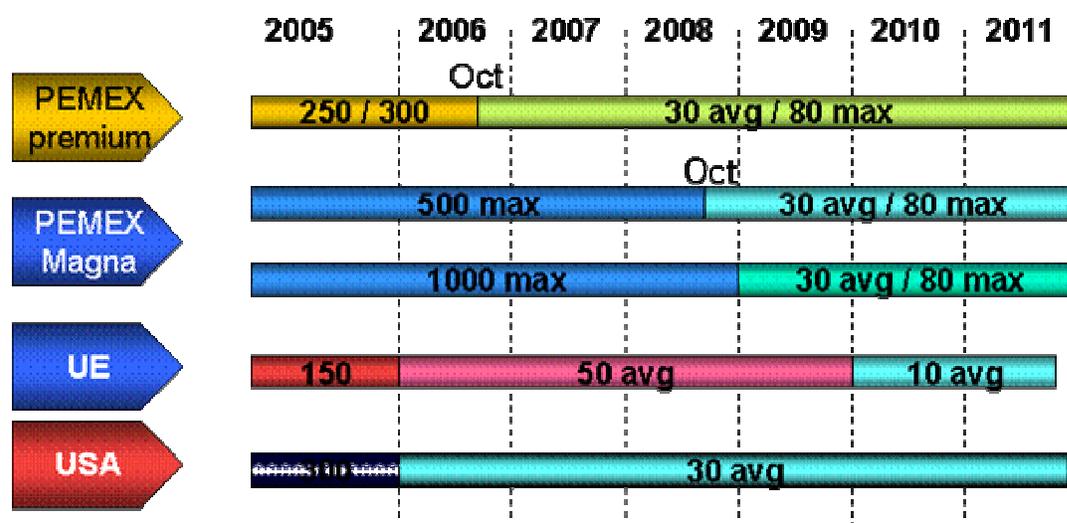
En este sentido, es importante notar que los ciclos de prueba de manejo cuantifican la emisión de  $N_2O$  a la temperatura promedio de operación del convertidor catalítico [16]. Por ello las emisiones generadas durante el arranque en frío, probablemente la mayor fuente de emisión de  $N_2O$  por vehículos, generalmente no se miden directamente [16]. Por ello, la contribución global de  $N_2O$  por vehículos podría ser mayor que la estimada con las magnitudes reportadas. Esta observación sugiere que el convertidor catalítico es una fuente importante de emisión de  $N_2O$ . Este hecho resulta relevante debido a que el  $N_2O$  está asociado con el cambio climático [7,36].

## **2 *Efecto del nivel de azufre en gasolina sobre las emisiones de los automóviles***

Al desarrollarse en la década de los 70's y 80's, el convertidor catalítico fue diseñado para operar con combustible de baja calidad con alto contenido de azufre (casi 1000 ppm de azufre) [2-3]. Sin embargo, las regulaciones ambientales de varios países, incluido México, han presionado a la industria de la refinación para producir combustibles de mayor calidad [1-2]. La diferencia principal entre los combustibles reformulados y las gasolinas

tradicionales está en el contenido de azufre. Actualmente, las gasolinas comerciales contienen en promedio 250-300 ppm de azufre. A partir de 2012, se planea producir gasolinas con 10 ppm de azufre, pero la tendencia mundial es reducir los compuestos azufrados hasta 2.5 ppm en la gasolina [2]. La Tabla 1.1 presenta la concentración de azufre en gasolina que planean producir varios países.

**Tabla 1.1.** Tendencia para reducir azufre en gasolina



El uso de combustibles de ultra bajo azufre mejora de manera importante la operación del convertidor catalítico de tres vías, en particular la eliminación de contaminantes regulados [4]. Sin embargo, el efecto de la gasolina de bajo azufre sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en automóviles equipados con tecnología de tres vías es un problema que no ha recibido suficiente atención en la literatura y que en este estudio nos ha interesado estudiar. A la fecha, solo se han presentado estudios de emisión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en vehículos variando las condiciones de operación del motor, tales como aceleración, velocidad, temperatura y relación A/C [13-18]. Por otro lado, estudios fundamentales [19-20,25,37-45] reportan la

formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante la reducción de  $\text{NO}$  por  $\text{CO}$  o  $\text{H}_2$  sobre catalizadores modelo, pero las condiciones de operación frecuentemente no representan la operación real del convertidor. Además, los reportes de investigación sobre el efecto del  $\text{SO}_2$  en la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en catalizadores modelo son escasos [46,54].

En este trabajo presentamos resultados experimentales sobre la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$  durante la operación del convertidor catalítico comercial como una consecuencia de utilizar gasolinas de bajo azufre. Las condiciones de reacción y la concentración de nuestra mezcla sintética de gases de reacción son equivalentes a la operación real del convertidor catalítico. Inicialmente analizamos la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$  durante el arranque en frío. Un segundo experimento involucra la operación transitoria del convertidor variando la relación A/C alrededor del punto estequiométrico. Un tercer análisis involucra la operación del convertidor a temperatura constante ( $300^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ ). En los tres casos la concentración de  $\text{SO}_2$  varía en la corriente de gases de alimentación para determinar su impacto sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ .

La versatilidad de nuestro sistema de reacción permite comparar cualitativamente nuestros resultados con reportes de emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$  por vehículos obtenidos durante los ciclos de manejo FTP y US06. Finalmente, estudiamos la emisión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  sobre catalizadores modelo de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  para entender mejor los resultados obtenidos en el convertidor catalítico comercial. Nuestros resultados son potencialmente útiles en el diseño de políticas globales de contaminación para regular la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$  por vehículos. Esto es necesario para mejorar la calidad del aire urbano y para mitigar el efecto del cambio climático. Finalmente, nuestros resultados son útiles para mejorar el diseño-desempeño del convertidor catalítico de tres vías.

## Capítulo 2

### **Emisión de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O por vehículos**

La contaminación atmosférica en centros urbanos es causada en gran medida por las emisiones de los motores de combustión interna, ya sea de gasolina o Diesel [1]. El mayor esfuerzo de control de emisiones se ha centrado en los compuestos que se forman por combustión en el motor como son el monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), hidrocarburos no quemados (HC's), partículas y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) [2]. Estos compuestos afectan la calidad del aire y dañan la salud de la población [2]. En particular, el CO es un gas que provoca asfixia. Los NO<sub>x</sub> e HC's participan en la formación de smog y ozono fotoquímico. El SO<sub>2</sub> causa problemas respiratorios. En la atmósfera, SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> también contribuyen de manera importante en la formación de la lluvia ácida, la cual produce severos daños de corrosión en inmuebles, muerte de árboles y bosques, lagos, etc. [2].

Los altos índices de contaminación que alcanzaron las grandes ciudades en la década de los 60's y 70's obligó a los gobiernos a regular las emisiones del sector automotriz. Para cumplir con la legislación ambiental, los fabricantes de autos exploraron diferentes alternativas. Inicialmente se enfocaron en el diseño del motor. Su objetivo era incrementar la eficiencia de combustión como medida primaria para disminuir la contaminación atmosférica en medios urbanos. Posteriormente, la industria de la refinación introdujo combustibles de mayor calidad [3-4]. Sin embargo, la medida tecnológica más importante

para el control de las emisiones, en el caso de los motores a gasolina, fue la introducción del convertidor catalítico [2]. Este dispositivo fue diseñado inicialmente para oxidar CO e hidrocarburos. Posteriormente se introdujo la tecnología de convertidores de tres vías [2-3], que está diseñada para eliminar simultáneamente NO<sub>x</sub>, CO e HC's de los gases que emite el motor mediante reacciones de óxido-reducción [2-3]. La clave de esta tecnología consiste en mantener un estricto control de la relación aire-combustible (A/C) que se alimenta al motor [2]. Lo anterior se logra por medio del llamado diagnóstico de control a bordo [1].

Para alcanzar su máxima eficiencia, el convertidor opera en forma transitoria oscilando alrededor del punto estequiométrico a razón de 1 ciclo por segundo [2]. Lo anterior significa que durante medio segundo el motor opera en condiciones reductoras y el siguiente medio segundo opera en condiciones oxidantes [2]. Las reacciones que se favorecen en ambiente oxidante son la oxidación de CO e HC's. En la región reductora se favorece la reducción de NO<sub>x</sub> [2]. El término de “tres vías” se aplica debido a que globalmente se controlan los tres grupos de compuestos de manera simultánea [2].

El convertidor catalítico de tres vías consta de un monolito cerámico de canales regulares (un monolito es una estructura de una sola pieza también llamado panel de abeja por su similitud con éste) colocado en un contenedor de acero inoxidable [1-2]. La fase activa de catalizador está soportada sobre el monolito matriz, generalmente en forma de un recubrimiento o “lechada”. Éste consiste de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gama alúmina), CeO<sub>2</sub> (Ceria), ZrO<sub>2</sub> (Zirconia), BaO (Baria), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Lantana) y Ni (Niquel). La actividad del convertidor depende de la presencia de metales activos, tales como Pt, Pd y Rh [1-4] en diversas cantidades y proporciones. La gama alúmina se utiliza por su alta área superficial. CeO<sub>2</sub> se adiciona principalmente por su capacidad de almacenar-liberar oxígeno durante el ciclado

del convertidor. BaO y en ocasiones  $\text{La}_2\text{O}_3$  se incorporan como estabilizadores del área superficial de la alúmina a alta temperatura. El Níquel actúa como trampa de azufre. El anexo A presenta mayor detalle de la operación y estructura del convertidor catalítico comercial de tres vías.

La compleja red de reacciones de óxido-reducción (redox) que activa el convertidor se afecta severamente por la presencia de  $\text{SO}_2$  en los gases que emite el motor. Este compuesto se forma durante la combustión en el motor de los compuestos orgánicos sulfurados de la gasolina, el cual entra al convertidor en proporción directa al nivel de azufre en gasolina. La interacción del  $\text{SO}_2$  con los materiales que forman el sistema catalítico, principalmente con el soporte y metales activos, afecta la eficiencia global y la vida útil del catalizador [3-4]. En este sentido, la gasolina comercial en Estados Unidos deberá contener máximo 2.5 ppm de azufre en promedio para el año 2012 en ciertas zonas del País [4]. En México se planea que para 2012 el contenido promedio de azufre en gasolina alcance 30 ppm en las principales ciudades del País. Se espera que la tendencia mundial de producir combustibles reformulados de ultra-bajo azufre y el incremento gradual de vehículos nuevos equipados con tecnología de tres vías mejore la calidad del aire urbano al disminuir significativamente las emisiones a la atmósfera de compuestos regulados como  $\text{NO}_x$ , CO e HC's [1-4].

Sin embargo, existe un problema poco estudiado causado por la disminución del contenido de azufre, ya que hay variaciones importantes en la formación de compuestos aún no regulados, como son  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , generados en el mismo convertidor catalítico de tres vías. Estos compuestos también afectan de manera importante la calidad del aire en los centros urbanos [5-7]. Como ejemplo, se reportó [8] que en la costa sur de California, E. U., los

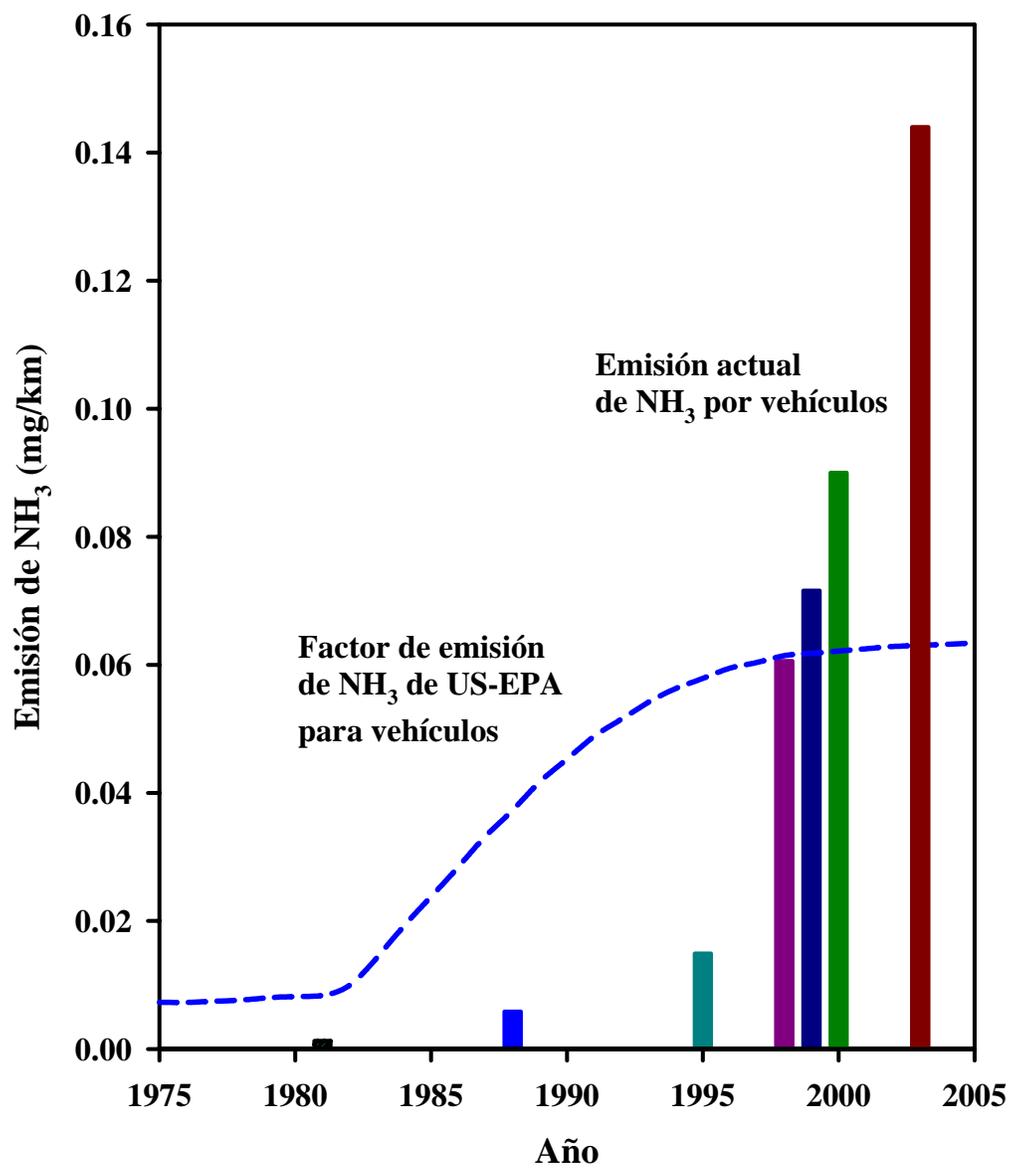
sectores ganadero y avícola contribuyen con la mayor emisión de  $\text{NH}_3$  a la atmósfera con 60 ton/día. La superficie terrestre contribuye con 34 ton/día. El sector automotriz representa la tercera fuente en importancia con una emisión promedio de 33 ton/día. Las emisiones antropogénicas de  $\text{N}_2\text{O}$  se deben al quemado de biomasa, la producción industrial de ácido nítrico y el uso de fertilizantes nitrogenados, pero el aumento generalizado de vehículos en circulación de los últimos 30 años hace que ésta sea una fuente adicional importante de  $\text{N}_2\text{O}$  [1].

En 2003 se estimó una flota vehicular mundial de 700 millones de autos. Se espera que para el año 2011 el número de vehículos en circulación alcance 920 millones en todo el mundo [1]. Podemos darnos cuenta del impacto potencial si consideramos que la emisión de  $\text{NH}_3$  por vehículos con certificación LEV es de 140 mg/km, lo que equivale a 1533 ton/año por millón de vehículos para una recorrido promedio de 30 km/d, mientras que en el caso del  $\text{N}_2\text{O}$  es de 7.4 mg/km equivalente a 81 ton/año por millón de vehículos para la misma base de cálculo. Esto muestra la relevancia de analizar los factores involucrados en la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  para tratar de buscar soluciones.

## **2.1 Contaminación secundaria por emisión de $\text{NH}_3$ y $\text{N}_2\text{O}$ en vehículos**

### **2.1.1 Impacto de la tecnología de tres vías sobre la formación de $\text{NH}_3$**

La emisión de  $\text{NH}_3$  por vehículos se ha cuantificado en investigaciones que se llevan a cabo en túneles [8-10] y en laboratorios de pruebas de emisión de vehículos [10-12]. Recientemente se reportaron datos con la emisión de  $\text{NH}_3$  en tiempo real [13-17]. La Figura 2.1 muestra la emisión de  $\text{NH}_3$  por vehículos medida en túnel.



**Figura 2.1** Emisión de NH<sub>3</sub> predicha por US-EPA y emisión real de NH<sub>3</sub> por vehículos reportada por estudios en túnel [8-12].

Los resultados de las investigaciones muestran que la emisión de  $\text{NH}_3$  ha aumentado 100 veces en los últimos 20 años [8-12]. Desde la introducción del catalizador de oxidación en 1976, la tecnología para control de emisiones ha progresado significativamente para cumplir con los cada vez más estrictos límites de emisión [2]. La meta es “cero” emisiones de compuestos regulados. Sin embargo, la contaminación secundaria por compuestos aún no regulados como  $\text{NH}_3$  continúa aumentando en la atmósfera urbana como se observa en la Figura 2.1. La emisión de  $\text{NH}_3$  por vehículos reportada en 1983 fue de 1.3 mg/km [12]. Menos de 10% de vehículos que participaron en la evaluación de  $\text{NH}_3$  contaba con convertidor catalítico. Esta magnitud es considerada por algunos investigadores como la línea base de emisión de  $\text{NH}_3$  por el parque vehicular antes de la introducción masiva del convertidor catalítico de tres vías [8-10].

La primera generación de convertidores catalíticos se introdujo en Estados Unidos en 1976 [2]. Esta tecnología se diseñó para oxidar CO e HC's en condiciones oxidantes. Los primeros catalizadores fueron fabricados con una combinación de Pt y Pd soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en una relación de 2.5:1 ó 5:1 de Pt a Pd. La gasolina utilizada tenía un alto contenido de azufre (hasta 1000 ppm) y tetra-etilo de plomo [2] como agente anti-knock, el cual limitaba el uso del convertidor catalítico.

En 1979 se introdujo la segunda generación de convertidores catalíticos. Estos, además de oxidar CO e HC's, reducían  $\text{NO}_x$ . Esta tecnología, conocida como “*catalizador de tres vías*” se instaló inicialmente en vehículos modelo 1979 en Estados Unidos [2]. En México no se introdujo sino hasta 1991.

Los primeros catalizadores fueron diseñados con lecho dual. Posteriormente, el desarrollo del sensor de oxígeno (sensor  $\lambda$ ) para controlar la relación aire-combustible al motor

permitió la instalación de un solo monolito [2]. La segunda generación de convertidores incluyó Ir y Ru para la reacción de reducción de NO<sub>x</sub>. Sin embargo, el uso de Ir y Ru en convertidores catalíticos comerciales fue restringido debido a que los óxidos que forman bajo las condiciones de operación del convertidor son volátiles y altamente tóxicos [18-20]. Los convertidores catalíticos de segunda generación fueron fabricados de Pt y Rh en proporción de 5:1 soportados sobre un óxido compuesto de 10-20% de CeO<sub>2</sub> y el resto de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La alúmina fue estabilizada con 1-2% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o BaO [2].

En 1988 se reportó una emisión promedio de 8 mg/km de NH<sub>3</sub> por vehículo [8]. El aumento en la emisión de NH<sub>3</sub> correlaciona con la introducción de la tercera generación de convertidores, la cual ocurrió en 1986 [2]. Este convertidor fue conocido como catalizador de tres vías “High-Tech” [1].

El diseño del convertidor High-Tech incluyó diversas formulaciones de Pd/Rh y Pt/Rh soportados sobre CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La diferencia con la generación anterior fue el contenido de CeO<sub>2</sub>. Se llegaron a fabricar convertidores con relaciones en peso 50:50 de CeO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Otros diseños comerciales incluyeron capas múltiples de recubrimiento para evitar la interacción Rh-alúmina debido a que forma aluminatos de Rh inactivos en ambiente oxidante y alta temperatura. En este caso, CeO<sub>2</sub> fue estabilizado con óxidos de Zr, Ba y La [2]. Al igual que la generación anterior de convertidores, la eficiencia de conversión de NO<sub>x</sub>, CO e HC's con estos convertidores fue afectada severamente por el alto contenido de azufre en gasolina (hasta 500 ppm promedio en E. U. en esa época) [4].

A mediados de los años '90 se introdujo en Estados Unidos la cuarta generación de convertidores catalíticos de tres vías [2]. La modificación más importante fue el reemplazo de Pt y Rh por Pd. A este catalizador se le dio el nombre de convertidor de Pd (Pd-Only

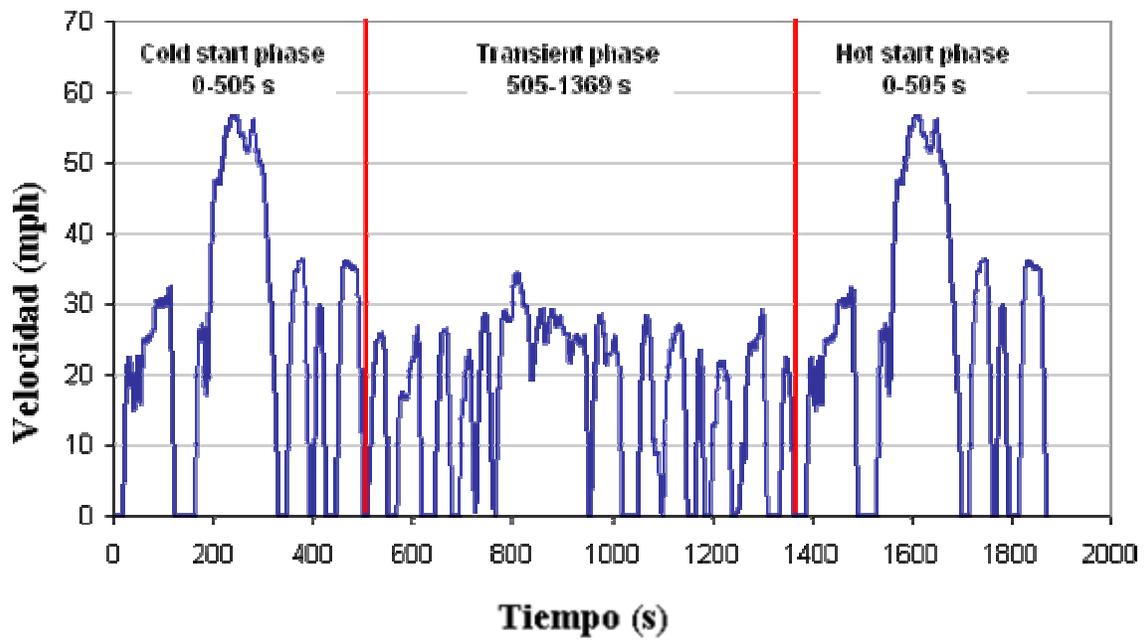
TWC). El diseño de cuarta generación incluyó catalizadores con alto contenido de Pd y pequeñas cantidades de Pt y Rh en dos capas para evitar la formación de aleaciones. Las ventajas que presenta el convertidor de Pd respecto del convertidor bimetalico de Pt/Rh son las siguientes: (i) bajo costo (respecto del Pt), (ii) mayor eficiencia de conversión de hidrocarburos durante el encendido del convertidor, (iii) mayor durabilidad térmica, y (iv) alta conversión de CO y NOx alrededor del punto estequiométrico, aún después de un envejecimiento severo a alta temperatura [1-2]. Actualmente, los convertidores catalíticos comerciales de tres vías que contienen Pt/Rh, Pt/Pd/Rh y Pd/Rh son aún los más utilizados, pero la introducción de gasolina de bajo azufre permite el uso cada vez mayor del monolito conteniendo sólo Pd [1].

El empleo de combustibles con bajo azufre mejora de manera importante la operación del convertidor catalítico de tres vías y la conversión de los contaminantes regulados, como NOx, CO e HC's [4]. Sin embargo, la presencia de SO<sub>2</sub> en los gases que emite el motor del vehículo juega un papel importante en la compleja red de reacciones de óxido-reducción que se activan en el convertidor, este compuesto activa o inhibe diferentes reacciones.

Por ejemplo, antes de la introducción de gasolina de bajo azufre, la emisión de NH<sub>3</sub> reportada en 1995 fue de 17 mg/km [8]. En 1996, las especificaciones de la Fase II para combustibles reformulados en California obligaron a la industria de la refinación a producir combustibles de mayor calidad con un máximo de 80 ppm de azufre para incrementar la eficiencia global del convertidor [4]. Esta medida provocó un aumento considerable en la emisión de NH<sub>3</sub>. En 1998 se cuantificó una emisión promedio de 60 mg de NH<sub>3</sub>/km [8]. En 2001 se reportaron 94 mg de NH<sub>3</sub>/km [9]. Esto es, la reducción en el contenido de azufre en gasolina de 500 ppm a 80 ppm aumentó en 5 la emisión de NH<sub>3</sub> en vehículos [12].

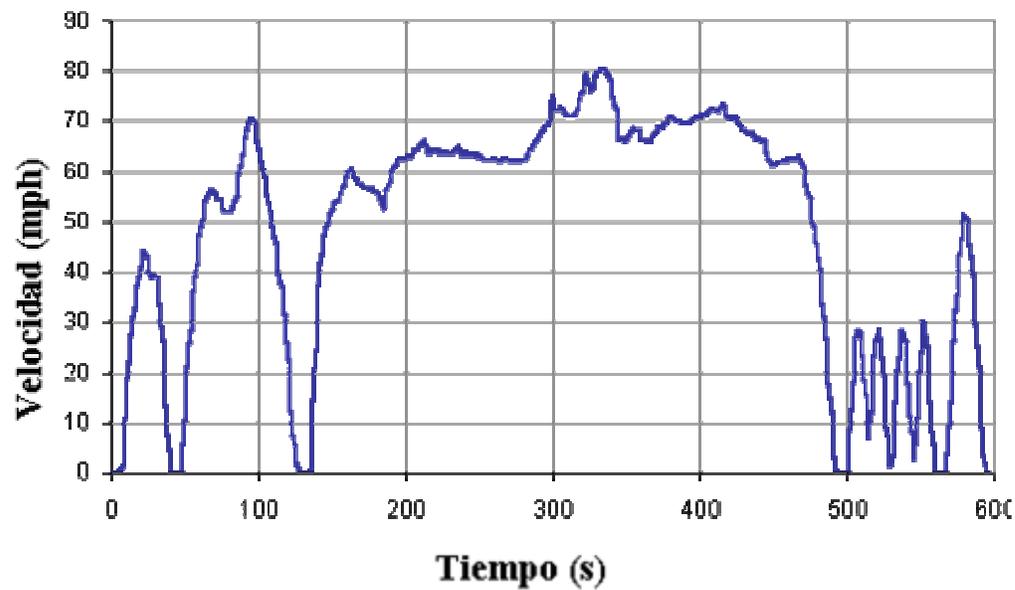
Como resultado del incremento en la emisión de  $\text{NH}_3$  por vehículos, el factor publicado por US-EPA [21] para predecir la emisión de  $\text{NH}_3$  fue rebasado desde 1999. En 2000, la emisión real de  $\text{NH}_3$  por vehículos fue 50% mayor que la predicción con dicho factor. Más aún, estudios recientes sobre emisión de  $\text{NH}_3$  en tiempo real por vehículos equipados con tecnología avanzada de tres vías [13-17] reportaron hasta 170 mg de  $\text{NH}_3/\text{km}$  en 2006. La emisión real de  $\text{NH}_3$  ha superado en un factor de 3 la predicción de US-EPA en 2006, como una consecuencia de la introducción de gasolinas de bajo azufre. La tendencia en Estados Unidos es que para el año 2011, prácticamente todo el parque vehicular equipado con convertidor catalítico use gasolina de ultra bajo azufre (2.5 ppm en peso de azufre) para cumplir con los estándares de baja emisión (LEV), ultra baja emisión (ULEV) y súper-ultra baja emisión (SULEV) de compuestos regulados [1-2]. Los vehículos con mayor grado de certificación emiten menor cantidad de compuestos regulados. En el caso de vehículos con certificación SULEV, la emisión de contaminantes regulados es 40 % menor que los vehículos con certificación ULEV y casi 80 % menor respecto de aquellos vehículos no certificados [2].

Los reportes sugieren que la emisión de  $\text{NH}_3$  por vehículos equipados con tecnología de tres vías también depende del estilo de manejo [13-17]. Más aún, los procedimientos de prueba de ciclo de manejo FTP y US06 [2,13-17], que involucran el arranque en frío (fase I), el manejo transitorio a velocidad determinada (fase II) y el arranque en caliente del vehículo (fase III), han mostrado que la magnitud de la emisión de  $\text{NH}_3$  depende en gran medida de la velocidad y aceleración del motor. Durante el ciclo de manejo urbano que



**Figura 2.2a.** Perfil de velocidad de una prueba típica de manejo bajo condiciones reales.

Ciclo de prueba de manejo FTP-75 [81].



**Figura 2.2b.** Perfil de velocidad de una prueba típica de manejo bajo condiciones reales.

Ciclo de prueba de manejo US06 [81].

incluye eventos de paro-y-arranque, la formación de  $\text{NH}_3$  aumenta cuando se acelera el motor. Durante el período de desaceleración, la emisión de  $\text{NH}_3$  disminuye considerablemente. La principal emisión de  $\text{NH}_3$  se alcanza cuando la velocidad es mayor a 60 km/h [13-17]. Las Figuras 2.2a y 2.2b muestran el perfil de velocidad bajo condiciones reales de manejo de los ciclos de prueba de manejo FTP-75 y US06 [81].

Se ha reportado que la relación aire-combustible (A/C) es el parámetro de operación más importante, ya que afecta tanto la composición de los gases que emite el motor como la eficiencia del convertidor [13]. Durante los eventos de aceleración, el motor opera bajo condiciones reductoras favoreciendo la formación de  $\text{NH}_3$ . Períodos cortos de combustión oxidante en el motor, los cuales son frecuentes durante los eventos de desaceleración, permiten que se libere NO. Esto indica que la relación A/C a la que opera el convertidor determina si se forma  $\text{NH}_3$  o si la conversión de NO disminuye, de tal forma que es posible reducir la emisión de NO cuando el convertidor opera ligeramente por abajo del punto estequiométrico, pero aumenta la formación de  $\text{NH}_3$ . Durante los eventos de desaceleración no se ha reportado formación de  $\text{NH}_3$  [13].

El amoníaco juega un papel muy importante en la química atmosférica. Por un lado, reacciona con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) para producir partículas finas de nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). En presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el amoníaco genera partículas finas y ultra-finas de bisulfato de amonio ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ) y sulfato de amonio [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ]. La producción de aerosoles en la atmósfera es función de la temperatura, humedad relativa y, lo más importante, la concentración de  $\text{NH}_3$  en fase gas [6,22-23].

La producción de nitratos correlaciona con la formación fotoquímica de  $\text{HNO}_3$  en la atmósfera, pero la formación de sales de sulfato de amonio no correlaciona con la

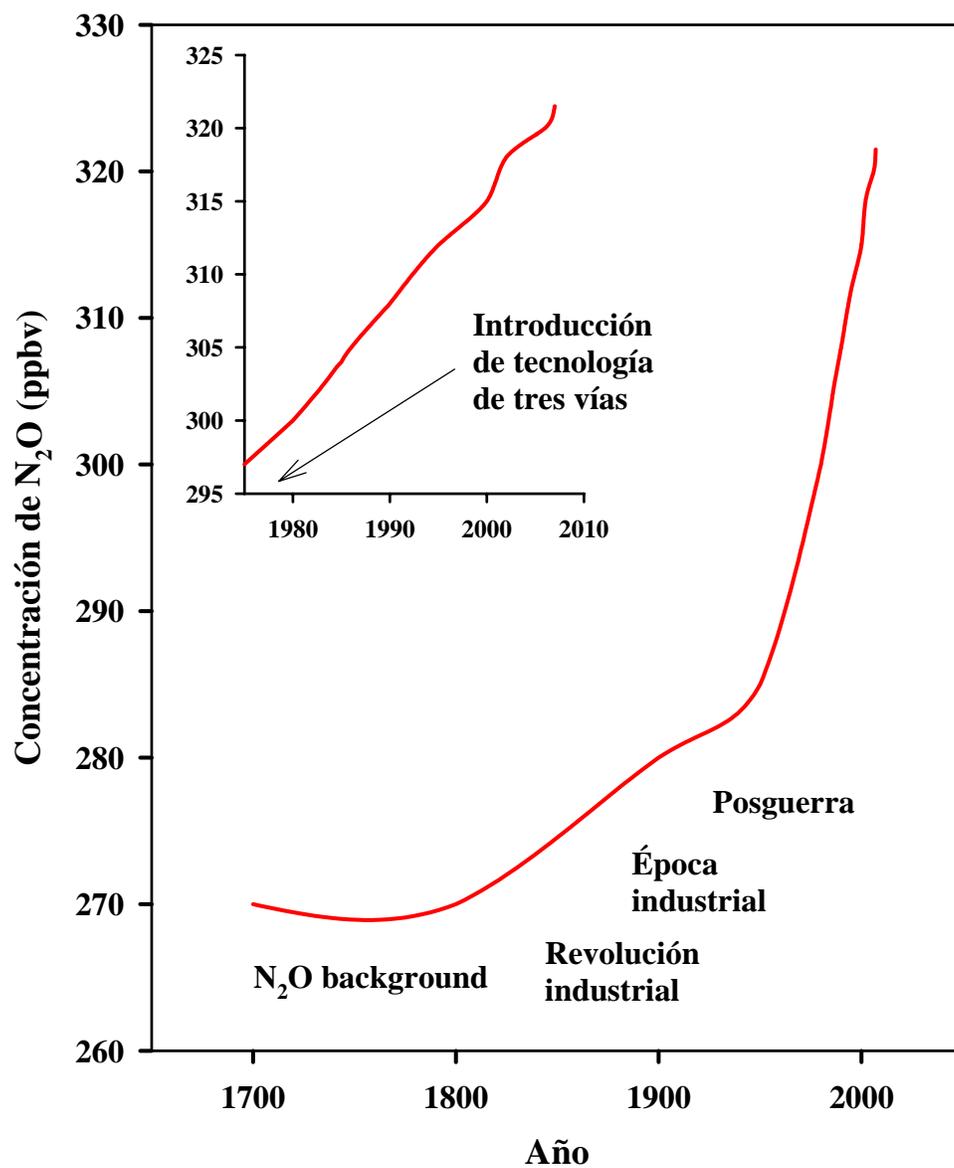
producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la atmósfera [6]. Esta observación abre la posibilidad de que la generación de partículas finas y ultra-finas de sulfato y bisulfato de amonio se pueda llevar a cabo sobre el convertidor catalítico de tres vías por reacción entre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NH}_3$  en presencia de vapor de agua [24]. Sin embargo, hace falta más investigación en este campo a fin de probar esta hipótesis.

### *2.1.2 Contribución del parque vehicular a la emisión de $\text{N}_2\text{O}$*

Otro compuesto nitrogenado que se forma durante la operación del convertidor catalítico es el  $\text{N}_2\text{O}$ . Éste es un potente gas de efecto invernadero [7]. Tiene 310 veces el potencial de calentamiento global del  $\text{CO}_2$ . Su tiempo de vida media en la atmósfera es de 150 años. Además, el  $\text{N}_2\text{O}$  es una fuente importante del  $\text{NO}_x$  estratosférico que contribuye a la destrucción de la capa de ozono en la alta atmósfera [7].

Los reportes de investigación [14-17] muestran que la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  por vehículos es función de la tecnología utilizada para disminuir las emisiones. Por ejemplo, la cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$  reportada para vehículos sin convertidor catalítico fue de 2 mg/km [17], mientras que para vehículos equipados con catalizador de oxidación se reportaron 18 mg de  $\text{N}_2\text{O}$ /km [17]. Los reportes también han incluido vehículos con convertidor de lecho dual o convertidor de tres vías de segunda generación. En promedio, la magnitud reportada fue de 38 mg de  $\text{N}_2\text{O}$ /km [17]. Para vehículos con tecnología de tres vías de tercera generación se reportaron 28 mg de  $\text{N}_2\text{O}$ /km [17].

Estudios recientes [15-17] utilizando vehículos equipados con tecnología avanzada de tres vías han reportado la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  en tiempo real. Vehículos con certificación de baja emisión (LEV) emiten entre 6 y 9 mg de  $\text{N}_2\text{O}$ /km.



**Figura 2.3** Evolución de la concentración de  $N_2O$  en la atmósfera. El recuadro muestra mayor detalle de la concentración de  $N_2O$  de los últimos 30 años [7].

La magnitud reportada para vehículos certificados de ultra baja emisión (ULEV) fue de 3 mg de N<sub>2</sub>O/km y para vehículos de súper-ultra baja emisión (SULEV) se reportaron 0.6 mg de N<sub>2</sub>O/km.

A pesar de que la emisión de N<sub>2</sub>O por vehículos ha disminuido sensiblemente debido a la introducción de tecnología avanzada de tres vías, la concentración en la atmósfera de este compuesto continua aumentando [7,25-28], como se observa en la Figura 2.3. Históricamente, la concentración de N<sub>2</sub>O permaneció relativamente constante durante varios siglos en la atmósfera. Hasta finales del Siglo XVII, la concentración fue de 270 ppb. La primera revolución industrial, que abarca de 1750 hasta 1850, y la etapa de industrialización en Europa, Japón y norte de Estados Unidos (de 1850 a 1950), provocaron un incremento de 16 ppb en la atmósfera. Cabe recordar que en 1890 aparecieron los primeros vehículos de combustión interna. Ocho años después inició la fabricación masiva de vehículos en E. U. Para 1914 se habían vendido alrededor de 2 millones de autos en todo el mundo [27]. Sin embargo, la contribución del parque vehicular a la concentración global de N<sub>2</sub>O es desconocida durante este período.

Durante la etapa de pos-guerra y guerra fría, 1950-1975, la concentración de N<sub>2</sub>O en la atmósfera aumentó de 286 ppb a 297 ppb debido principalmente al uso masivo de fertilizantes nitrogenados (urea, nitrato de amonio y sulfato de amonio) en la agricultura y la producción industrial de ácido nítrico [7].

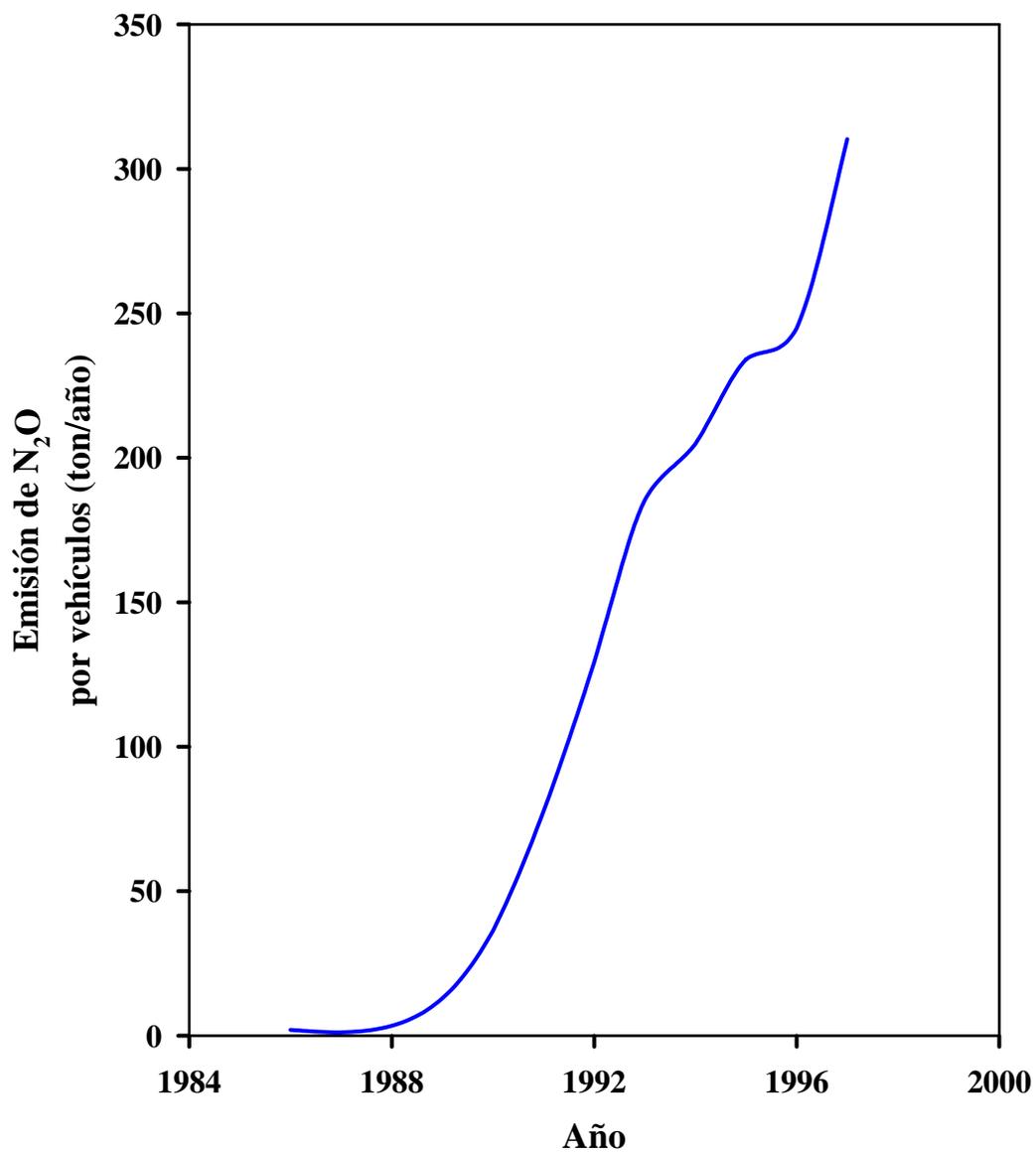
A partir de 1975, la concentración de N<sub>2</sub>O en la atmósfera parece correlacionar con la utilización del convertidor catalítico. En 1976, justo antes de la introducción de la primera generación de convertidores catalíticos se reportaron 297 ppb de N<sub>2</sub>O. El uso masivo de la tecnología de tres vías parece haber favorecido la formación de N<sub>2</sub>O. En 2008, la

concentración de  $N_2O$  en la atmósfera reportada por el IPCC (Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático) fue de 321.9 ppb [28]. Es decir, en un período de 32 años, entre 1976 y 2008, la concentración de  $N_2O$  en la atmósfera ha aumentado 24.9 ppb. Este valor es relevante y preocupante si lo comparamos con el aumento de 27 ppb de  $N_2O$  observado en 275 años, entre 1700 y 1975.

La contribución global de  $N_2O$  a la atmósfera por vehículos equipados con convertidor catalítico es materia de debate [29]. En 2004, la US-EPA [30] reportó que la emisión de  $N_2O$  por vehículos representa el 9% de la contribución total de este compuesto. Sin embargo, el uso de gasolina de bajo azufre, la tecnología de control de emisiones utilizada y las condiciones de operación del vehículo no se consideran en los inventarios de emisión [17]. Por ello, la contribución de  $N_2O$  por vehículos puede ser mucho mayor. Por ejemplo, en 1979 se reportaron 19 mg de  $N_2O/km$  [31]. Para 1981 la emisión de  $N_2O$  por vehículos alcanzó 50 mg/km. Posteriormente, en 1994, se reportaron 80 mg de  $N_2O/km$ . En 15 años, la emisión de  $N_2O$  por vehículos aumentó cuatro veces.

Los factores que determinan la magnitud de la emisión de  $N_2O$  por vehículos con motor a gasolina son el tipo de catalizador, ciclo de manejo y tipo de vehículo [17,29]. El arranque en frío y la operación del convertidor a baja temperatura ( $<300^\circ C$ ), favorecen la formación de  $N_2O$  [17]. La potencia y velocidad del vehículo, así como la relación aire-combustible, son variables que no afectan la formación de  $N_2O$  [17,29].

En la Ciudad de México, la emisión de  $N_2O$  por vehículos de motor a gasolina equipados con convertidor catalítico aumentó por un factor de 300 en 10 años [32], como se muestra en la Figura 2.4 que presenta la emisión de  $N_2O$  por vehículos calculado por factor de emisión IPCC.



**Figura 2.4** Emisión de N<sub>2</sub>O por vehículos equipados con convertidor catalítico en la Ciudad de México calculado por factor de emisión de IPCC [32].

En 1988, justo antes de la introducción del convertidor catalítico en la Cd. de México, se calcularon 2 ton de  $N_2O$ /año por vehículo. En un intento para disminuir la emisión de contaminantes primarios, las autoridades ambientales mexicanas acordaron con el sector automotor que los vehículos modelo 1990 fueran equipados con convertidor catalítico [33]. Esta medida provocó un aumento considerable de  $N_2O$ . Se estima que en 1992 la emisión de  $N_2O$  por vehículos alcanzó cerca de 100 ton/año. Para 1997, aproximadamente 40% de la flota vehicular contaba con convertidor catalítico. En ese año se calcularon 300 ton de  $N_2O$ /año generadas por el parque vehicular.

En línea con estos resultados, la concentración de  $N_2O$  en la atmósfera urbana de la Ciudad de México fue cuantificada en 2001 [34]. 331 ppb de  $N_2O$  reportó una investigación que realizó la UNAM. Ese mismo año (2001) en Estados Unidos se reportaron 320 ppb en promedio [35]. Alemania reportó 310 ppb en promedio en 2001 [35]. La concentración promedio mundial reportada por el IPCC en 2001 fue de 316 ppb [36]. En todos los casos, la concentración de  $N_2O$  medida en la Cd. de México fue mayor.

Los factores que influyen para que la magnitud de la concentración de  $N_2O$  de la Cd. de México sea mayor respecto del promedio mundial no se conocen con exactitud. Sin embargo, el creciente sector automotor equipado con tecnología de tres vías y la calidad de la gasolina utilizada, pudieran contribuir de manera importante a la formación de  $N_2O$ . Para el caso de México, las gasolinas comerciales contenían hasta 800 ppm de S en 2001. Las especificaciones de las gasolinas en Estados Unidos permitían hasta 300 ppm de azufre en 2001. Por otro lado, las regulaciones de la Unión Europea permitían hasta 150 ppm de azufre en 2001. En línea con reportes de concentración de  $N_2O$  en la atmósfera, nuestro análisis muestra que el contenido de azufre en gasolina es un factor importante que

modifica la selectividad hacia la formación de  $N_2O$  sobre el convertidor catalítico de tres vías.

## **2.2 Estudios con catalizadores modelo**

La formación de  $NH_3$  y  $N_2O$  se reportó durante la reducción de  $NO$  por  $CO$  e  $H_2$  sobre diferentes catalizadores modelo [19-20,37-45]. Las investigaciones muestran que los metales  $Pt$ ,  $Pd$  y  $Rh$  presentan alta selectividad hacia la formación de  $NH_3$  y  $N_2O$  [46]. Por otro lado,  $Ir$  y  $Ru$  muestran alta selectividad hacia  $N_2$ , pero su uso ha sido restringido en convertidores catalíticos comerciales debido a que los óxidos que forma,  $IrO_2$  y  $RuO_4$ , respectivamente, son altamente tóxicos [19-20]. En ambos casos, las condiciones que favorecen la formación de  $NH_3$  y  $N_2O$  no son claras; se ha propuesto [19-20,37] que la selectividad hacia uno u otro compuesto depende de manera importante de la concentración relativa de especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador y de la temperatura.

Por otro lado, el efecto del  $SO_2$  sobre las principales reacciones catalíticas de reducción de  $NO_x$  y oxidación de  $CO$  e  $HC$  al utilizar catalizadores modelo fue estudiado en los años 80 y 90 [3-4,46-47]. Los resultados consistentemente muestran que la presencia de  $SO_2$  disminuye la actividad de los catalizadores para remover  $HC$ 's,  $CO$  y  $NO_x$ . Además, la temperatura de encendido del catalizador aumenta al incrementar el contenido de azufre en la corriente de gases de reacción [4]. La sugerencia generalizada de estudios previos fue disminuir el contenido de azufre en gasolina para mejorar el funcionamiento del convertidor catalítico y, al mismo tiempo, evitar la formación de lluvia ácida en la atmósfera urbana [3-4].

En todos los casos, las condiciones de reacción y la concentración de gases de reacción utilizada por estudios fundamentales no representan la operación real del convertidor. Por otro lado, son escasos los estudios sobre el impacto del contenido de azufre en gasolina sobre la formación de compuestos no regulados como  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante la operación del convertidor catalítico [5].

### **2.3 Hipótesis**

Las hipótesis que se generan del análisis previo son las siguientes:

- 1.- El convertidor catalítico de tres vías activa la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante el arranque en frío y operación transitoria del convertidor.
- 2.- El uso de gasolinas de bajo azufre promueve la formación de  $\text{NH}_3$  durante la operación del convertidor catalítico de tres vías pero inhibe la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ .
- 3.- El hidrógeno requerido para formar  $\text{NH}_3$  se genera vía reacciones reformado de vapor y desplazamiento de gas de agua. Ambas reacciones se llevan a cabo sobre el convertidor catalítico de tres vías.
- 4.- La relación aire/combustible a la que opera el convertidor durante el arranque en frío afecta de manera importante la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ .

## 2.4 *Objetivos*

La presente investigación se ha centrado en el efecto de la gasolina de bajo azufre sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante la operación del convertidor catalítico comercial de tres vías. Inicialmente nuestras condiciones de reacción simulan el arranque en frío (lighth-off) del convertidor para analizar la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ . Una segunda prueba estudia la operación transitoria del convertidor variando la relación aire/combustible para determinar la emisión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en función de la estequiometría del gas. Un tercer estudio se centra en la operación del convertidor a temperatura constante a  $300^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ . En todos los casos se varió la concentración de  $\text{SO}_2$  para determinar su impacto sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ .

Para las pruebas de reacción utilizamos muestras del convertidor catalítico comercial de tres vías. La concentración de gases de reacción utilizados en nuestra experimentación es equivalente a la emisión de contaminantes generados por el motor del vehículo para reproducir en micro-reactor la operación real del convertidor. Los objetivos son:

- 1 Estudiar la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante el arranque en frío del convertidor catalítico de tres vías bajo condiciones de reacción oxidantes, estequiométricas y reductoras.
- 2 Estudiar la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante la operación transitoria del convertidor catalítico de tres vías
- 3 Determinar el efecto del  $\text{SO}_2$  sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante el arranque en frío y operación transitoria del convertidor catalítico de tres vías

- 4 Comparar cualitativamente nuestros resultados contra la emisión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  por vehículos reportada en tiempo real.

Posteriormente extendemos nuestra investigación sobre catalizadores modelo de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  como soporte de nuestra investigación sobre el convertidor catalítico comercial de tres vías. Con esto, hacemos una propuesta sobre el efecto de las gasolinas de bajo azufre y de la tecnología de tres vías sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ .

# Capítulo 3

## Métodos Experimentales

### 3.1 Convertidor catalítico comercial

#### 3.1.1 Caracterización

Para la experimentación se utilizaron dos convertidores catalíticos comerciales de tres vías nuevos, etiquetados como Pd-TWC y Pt-Pd-Rh-TWC. La composición química de los monolitos se determinó utilizando un equipo SEM-EDS-Oxford JEOL (JEOL JSM-5900) y la técnica de absorción atómica. Para estos análisis se cortaron muestras de 1x1 cm de la región central de los convertidores. Todas las muestras fueron recubiertas con una delgada capa de oro. Debido a que el contenido de Pt, Pd y Rh es menor al límite de detección del equipo (1% peso), el contenido metálico de los convertidores se determinó por absorción atómica. Los resultados se presentan en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Composición de los monolitos utilizados en este estudio

Convertidor catalítico	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % w <sup>a</sup>	CeO <sub>2</sub> % w <sup>a</sup>	Pd g/cm <sup>3</sup>	Pt g/cm <sup>3</sup>	Rh g/cm <sup>3</sup>	BaO % w	ZrO <sub>2</sub> % w <sup>a</sup>	Ni % w <sup>a</sup>
Pd-TWC	23.81	2.56	2.29x10 <sup>-4</sup>	nd	nd	0.60	nd	nd
Pt-Pd-Rh-TWC	17.98	1.51	7.06x10 <sup>-6</sup>	3.28x10 <sup>-4</sup>	8.12x10 <sup>-5</sup>	0.16	1.47	0.08

nd: no detectado

<sup>a</sup> % peso respecto del peso total del monolito

#### 3.1.2 Pruebas catalíticas

Se cortaron muestras de 0.57 cm x 0.57 cm x 1.73 cm de 16 canales (4x4) de los monolitos. El volumen total de cada muestra fue de 0.562 cm<sup>3</sup> (0.3270 g) para Pd-TWC y 0.57 cm x

0.555 cm x 0.97 cm igual a 0.3068 cm<sup>3</sup> (0.1796 g) para Pt-Pd-Rh-TWC. Las muestras de catalizador se colocaron en un reactor tubular de cuarzo montado en un horno eléctrico que permite el calentamiento a temperatura programada equipado con un controlador de temperatura (Chromalox 2104). Una frita de cuarzo poroso colocada a la mitad del tubo soportó al monolito. Previo a las pruebas catalíticas, las muestras se calcinaron in-situ a 600°C durante 2 h en un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>. Posterior al calentamiento, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente en el mismo flujo de gas. Para las pruebas a temperatura constante (300°C y 500°C), el reactor se calentó desde temperatura ambiente en un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>. Durante las pruebas de encendido, la temperatura del reactor se elevó desde 25°C hasta 600°C con una rampa lineal de 2°C/min. Seis controladores de flujo másico se utilizaron para fijar el flujo de la mezcla de gases de reacción. Los gases fueron suministrados y certificados por Infra y Paxair. La Tabla 3.2 muestra la mezcla de gases de reacción alimentada al reactor.

**Tabla 3.2.** Mezcla sintética de gases de reacción

<b>Compuestos</b>	<b>Concentración</b>
NO	2100 ppm
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	515 ppm
CO	6700 ppm
H <sub>2</sub>	2200 ppm
H <sub>2</sub> O	10 % vol
SO <sub>2</sub>	0 – 20 ppm
A/C	14.6 a 14.7
N <sub>2</sub>	Balance.
Flujo total	950 cm <sup>3</sup> /min

En nuestro caso, el factor  $A/C = 14.65$  representa el punto estequiométrico. El flujo total fue de  $950 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Se utilizó una jeringa Hamilton Gastight de 50 ml montada sobre una bomba de infusión programable a flujo constante para alimentar agua des-ionizada al sistema de reacción. La velocidad espacial, GHSV, definida como la relación entre el flujo total de gas alimentado al reactor por volumen de catalizador (volumen hueco más volumen sólido) fue de  $100,000 \text{ h}^{-1}$  para Pd-TWC y  $185,000 \text{ h}^{-1}$  para Pt-Pd-Rh-TWC. La mezcla de reacción oxidante y reductora se preparó ajustando la concentración de oxígeno. La relación A/C se calculó de acuerdo a la ecuación (1):

$$\frac{A}{C} = \frac{14.63}{[1 + 0.02545\{[CO] + [H_2] + 3n[C_nH_{2n}] + (3n+1)[C_nH_{2n+1}] - 2[O_2] - [NO]\}]} \quad (1)$$

Para el análisis de los productos y reactivos se utilizaron dos cromatógrafos de gases (HP 6890 y Shimadzu GC-12A) y un analizador de NO/NOx por quimiluminiscencia (NO/NOx analyzer 915A, Rosemount) en línea con un FTIR (Bruker Tensor 27) equipado con una celda para gases calentada a  $120^\circ\text{C}$  para evitar condensación. Los espectros fueron adquiridos a una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , promediando 44 adquisiciones. Todas las mediciones fueron hechas después de alcanzar operación estacionaria.

El cromatógrafo de gases HP-6890 se utilizó para cuantificar la concentración de propano. El cromatógrafo Shimadzu GC-12A cuantificó la concentración de hidrógeno, monóxido de carbono y oxígeno. El analizador de FTIR se utilizó para cuantificar la concentración de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ . En el analizador de quimiluminiscencia determinamos la concentración de NO.

## 3.2 Catalizadores modelo

### 3.2.1 Preparación

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda incipiente con una solución acuosa de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ . La carga metálica fue de 0.4% peso de Pd. El contenido metálico fue verificado por absorción atómica.  $\Gamma$ -Alúmina comercial (marca Ketjen) en forma de pastillas cilíndricas fue molida/tamizada para obtener un tamaño de partícula homogéneo entre 100 y 120 mesh. No se aplicó tratamiento previo a la alúmina.

$\text{CeO}_2$  fue formado por descomposición térmica de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $800^\circ\text{C}$  durante 6 h. Los soportes alúmina-ceria con 0, 6 y 10% en peso de  $\text{CeO}_2$  (calculado como  $\text{CeO}_2/[\text{CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3]$ ) fueron preparados por el método de impregnación húmeda incipiente. Antes de la impregnación con Pd, el material ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ) fue secado a  $115^\circ\text{C}$  durante 4 h y posteriormente calcinado a  $800^\circ\text{C}$  durante 12 h. Para la síntesis del catalizador Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la alúmina se calcinó a  $800^\circ\text{C}$  por 12 h antes de la impregnación húmeda de Pd. Los catalizadores fueron secados a  $120^\circ\text{C}$  por 4 h y calcinados por 12 h a  $700^\circ\text{C}$  después de la impregnación húmeda de Pd. Los catalizadores fueron colocados en un desecador hasta su uso.

### 3.2.2 Caracterización

Las características texturales del catalizador fueron obtenidas por fisisorción de nitrógeno en el sistema de adsorción de gas marca Autosorb. Los cálculos del área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) se llevaron a cabo sobre las bases de la ecuación BET para isotermas de nitrógeno. La distribución del tamaño de poro (DTP) fue calculada a partir de la rama de desorción de

isotermas de nitrógeno utilizando el método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (método BJH). Las muestras fueron previamente evacuadas a 100°C por 24 h. Los resultados se muestran en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** Características texturales de catalizadores modelo

<b>Catalizador</b>	<b>Área superficial (BET)</b> m <sup>2</sup> /g	<b>Volumen Total de Poro (VTP)</b> cm <sup>3</sup> /g	<b>Diámetro promedio de poro (DPP)</b> Å
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	186.5	0.48	103.2
<sup>1</sup> Pd/6-CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165.8	0.40	98.3
<sup>1</sup> Pd/10-CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	162.9	0.43	106.0

<sup>1</sup>El número antes de CeO<sub>2</sub> corresponde al porcentaje en peso

### 3.2.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada de los catalizadores se realizó con el fin de determinar el perfil de temperatura de las especies reducibles. Los experimentos de TPR se realizaron utilizando 25 mg de catalizador. La composición del gas reductor fue 10% de H<sub>2</sub> en Ar con un flujo total de 25 cm<sup>3</sup>/min.

Previo a las pruebas de TPR, las muestras catalíticas se calcinaron in-situ durante 2 h a 600°C en un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>. Posterior al calentamiento, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente en el mismo flujo de gas. La rampa de calentamiento fue de 6°C/min desde temperatura ambiente hasta 600°C. En estos experimentos se utilizó el equipo RIG-100 de ISRI equipado con un detector de conductividad térmica (TCD)

### 3.2.4 Pruebas catalíticas

Para las pruebas catalíticas se utilizaron 100 mg de muestra colocadas en un reactor tubular de cuarzo montado en un horno eléctrico equipado con un controlador de temperatura. Una frita de cuarzo poroso empacada con fibra de cuarzo colocada a la mitad del tubo soportó la muestra de catalizador. Previo a las pruebas catalíticas, las muestras se trataron in-situ a 600°C durante 2 h en un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min de nitrógeno y luego se enfriaron hasta temperatura ambiente en el mismo flujo de gas. Para las pruebas a temperatura constante (500°C), el reactor fue calentado desde temperatura ambiente en un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub>. Para las pruebas de encendido o arranque en frío, la temperatura del reactor se elevó desde temperatura ambiente hasta 600°C con una rampa lineal de 2°C/min.

La mezcla de gases de reacción contenía 2100 ppm de NO, 515 ppm de propano, 6600 ppm de CO, 2200 ppm de H<sub>2</sub>, 10% vol de H<sub>2</sub>O, A/C = 14.6. El SO<sub>2</sub> se varió entre 0-40 ppm. Para el caso de temperatura constante (500°C), la mezcla de gases de reacción contenía 2200 ppm de NO, 2200 ppm de H<sub>2</sub>, 6600 ppm de CO y A/C = 14.5. El SO<sub>2</sub> varió entre 0-20 ppm, equivalente a 0-300 ppm de azufre en gasolina [46]. En ambos casos, el flujo total fue de 400 cm<sup>3</sup>/min.

Para el análisis de los productos y reactivos se utilizaron dos cromatógrafos de gases (HP 6890 y Shimadzu GC-12A) en línea con un espectrofotómetro FTIR (Bruker Tensor 27) equipado con una celda para gases calentada a 120°C. Los espectros se adquirieron a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, promediando 44 adquisiciones. Todas las mediciones fueron hechas después de alcanzar estado estable.

## Capítulo 4

# Resultados y discusión

Antes de presentar los resultados de nuestra investigación, es importante mencionar algunos aspectos de operación del motor que influyen sobre la eficiencia de conversión global del convertidor. En línea con los procedimientos de prueba de manejo FTP y US06, el *arranque en frío* y la *operación transitoria* del motor generan la mayor parte de emisiones, las que en el último caso se producen durante el manejo urbano, caracterizado por secuencias de paro y arranque y el manejo a alta velocidad en autopista en vehículos [2,13-17]. Dado lo anterior, se decidió analizar esas condiciones de operación del vehículo.

### *Arranque en frío.*

Cuando el vehículo arranca, tanto el motor como el convertidor catalítico están fríos. Los gases producidos por combustión en el motor transfieren energía al convertidor y lo calientan. Durante los primeros 90-120 segundos de operación el convertidor no es activo. Las reacciones catalíticas se activan cuando la superficie del convertidor ha alcanzado una temperatura mínima, conocida como *temperatura de encendido*, definida como la temperatura a la cual la conversión de NO es de 50%. La temperatura de encendido de los convertidores comerciales varía entre 200 y 300°C. La oxidación del CO es la que se activa a menor temperatura. Posteriormente se activa la oxidación de HC's. La reducción de NOx se inicia a mayor temperatura, por arriba de los 250°C [2-3]. La localización y composición química del convertidor afectan el tiempo y la temperatura de encendido [1]. Durante el arranque en frío, motor y convertidor operan en condiciones netamente reductoras [31].

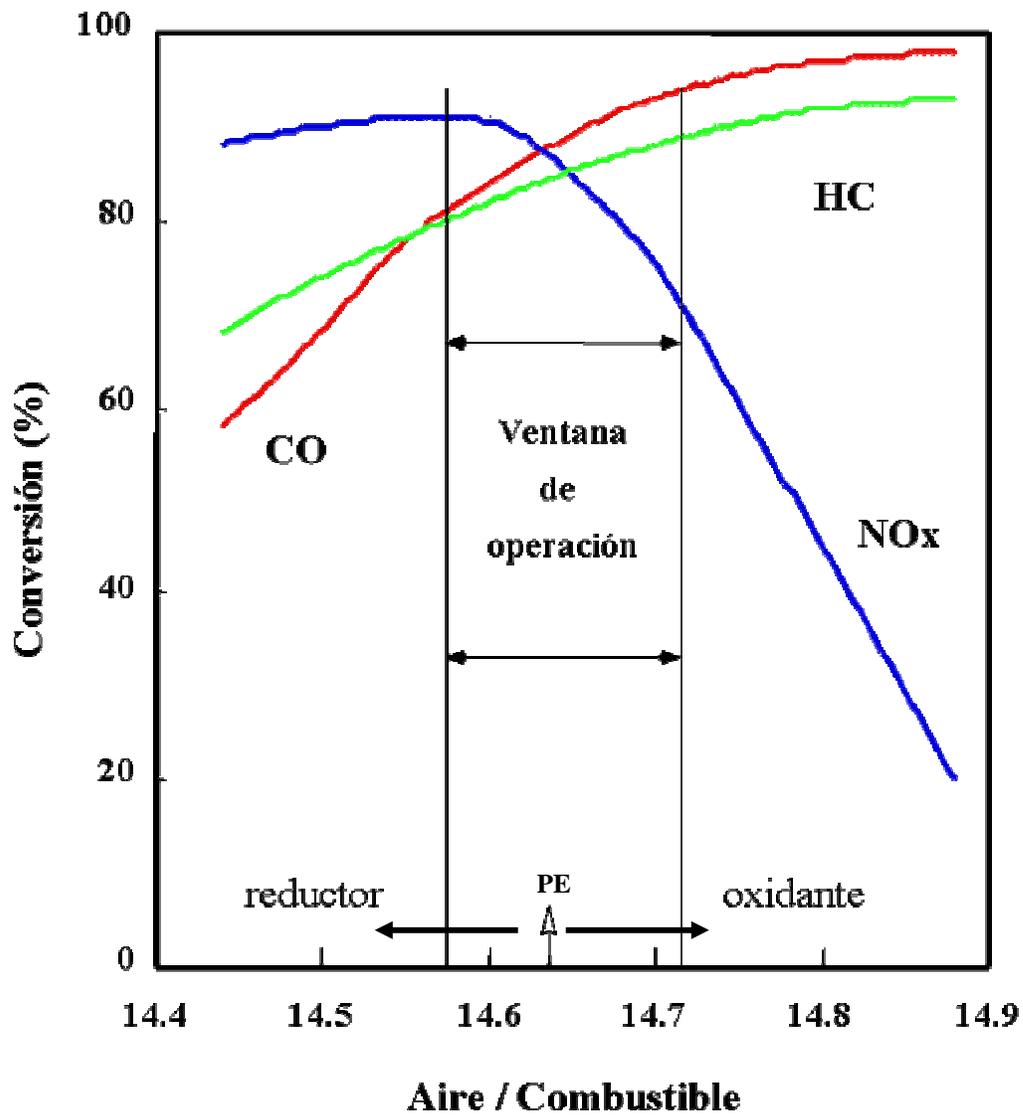
### *Operación Transitoria.*

Una vez que el convertidor ha alcanzado su temperatura de equilibrio, que está entre 400-600°C, la tasa de reacción aumenta con la temperatura. Durante el ciclado del motor, la variable más importante que correlaciona la operación transitoria del convertidor y por consecuencia la relación de agentes oxidantes a especies reductoras es la relación aire-combustible (A/C) [2]. Si la relación A/C es menor al valor estequiométrico, se dice que el motor opera en condiciones ricas o reductoras. Por el contrario, cuando el factor A/C es mayor que el valor estequiométrico, se dice que el motor opera en condiciones pobres u oxidantes. Las reacciones que se desea activar durante el ciclado del convertidor se muestran en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Red de reacciones que se desea activar sobre el convertidor catalítico [1-3,5]

<b>Reacciones de Reducción</b>	$2 \text{ NO} + 2 \text{ H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	--1
	$2 \text{ NO} + 2 \text{ CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{ CO}_2$	--2
	$10 \text{ NO} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow 5 \text{ N}_2 + 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$	--3
<b>Reacciones de oxidación</b>	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	--4
	$2 \text{ CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}_2$	--5
	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$	--6

La Figura 4.1 esquematiza la conversión de NO, CO e HC sobre el convertidor catalítico en función del factor A/C. En ambiente reductor, el convertidor activa la reducción de NO por H<sub>2</sub>, CO e HC's vía las reacciones 1-3 (Tabla 4.1), pero la oxidación de CO e HC's es incompleta. Cuando el convertidor opera en condiciones oxidantes, se activa la oxidación de CO e HC's vía las reacciones 4-6, Tabla 4.1, pero la reducción de NO se inhibe en gran medida.



**Figura 4.1.** Perfil de la conversión de NOx, CO e HC's durante el ciclado del convertidor catalítico de tres vías comercial [1]. PE representa el punto estequiométrico.

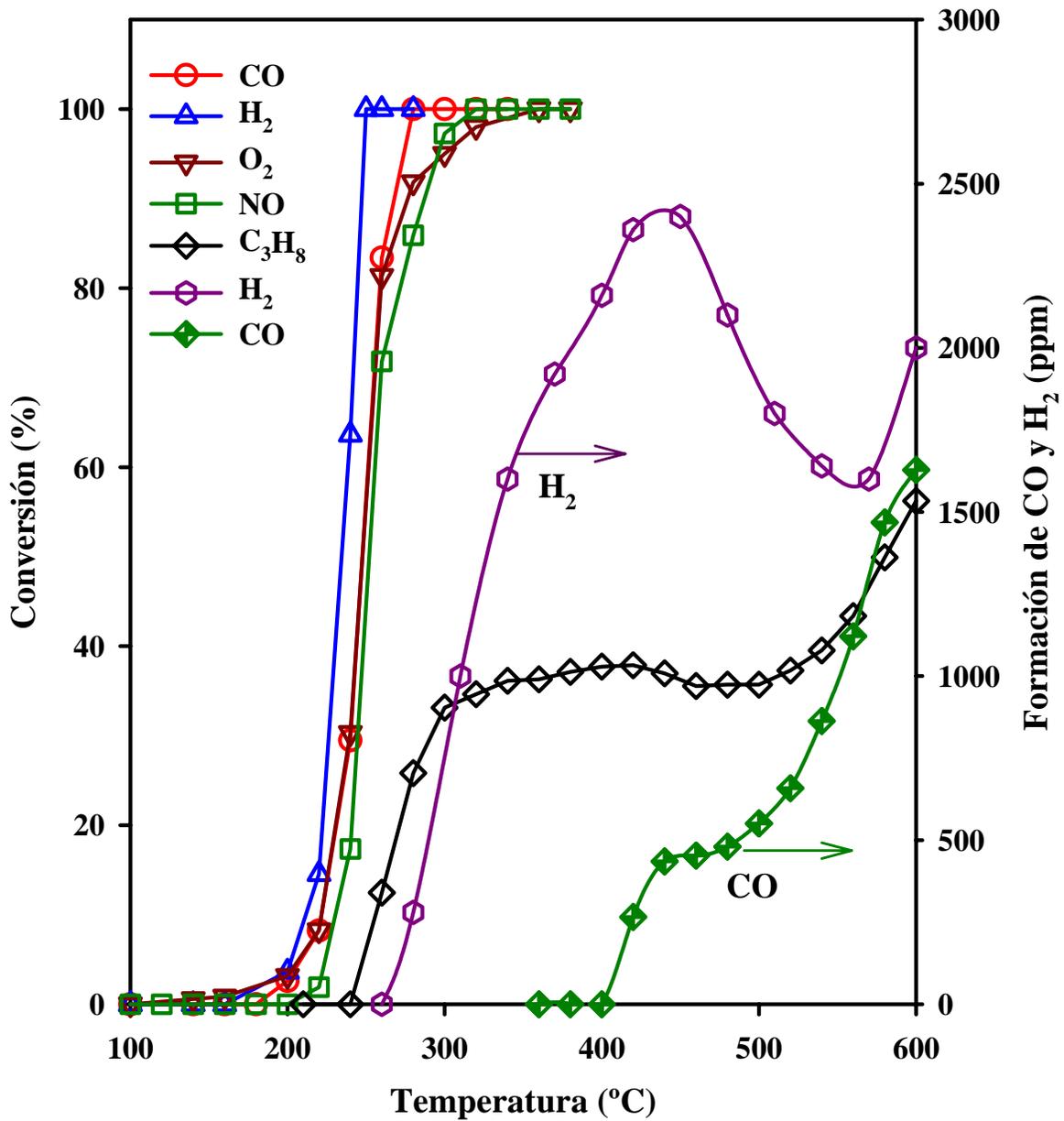
La mayor eficiencia de conversión de agentes reductores y oxidantes se alcanza dentro de la llamada ventana de operación, que engloba a la relación estequiométrica .

La tecnología de tres vías ha permitido que las emisiones a la atmósfera de compuestos regulados del motor a gasolina sean muy bajas [2-4]. Sin embargo, el aspecto que discutimos en este trabajo, y que no ha recibido suficiente atención por las agencias ambientales, es la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  como una consecuencia de la introducción de gasolinas de bajo azufre. Esta observación tiene gran relevancia sobre las políticas globales de contaminación y sobre el diseño mismo del convertidor, debido a que la tecnología de tres vías se puede llegar a convertir en una fuente importante de contaminación secundaria causada por compuestos no regulados como  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  [5,24].

#### **4.1 Emisión de $\text{NH}_3$ y $\text{N}_2\text{O}$ durante la operación del convertidor catalítico de tres vías comercial**

##### *4.1.1 Arranque en frío*

Las reacciones que activa el convertidor catalítico de tres vías durante el arranque en frío en ambiente reductor, en ausencia de  $\text{SO}_2$  en la corriente de gases de reacción, se muestran en la Figura 4.2, para el caso de un convertidor que contiene Pd como fase activa. El monolito fue etiquetado como Pd-TWC. En línea con otros reportes de investigación [2-4], nuestros resultados muestran que durante el arranque en frío el convertidor activa inicialmente la oxidación de  $\text{H}_2$  vía la reacción 4 de Tabla 4.1. Posteriormente se activa la oxidación de CO vía la reacción 5 (Tabla 4.1). El incremento posterior de temperatura activa la reducción de NO por CO vía reacción 4 (Tabla 4.1).



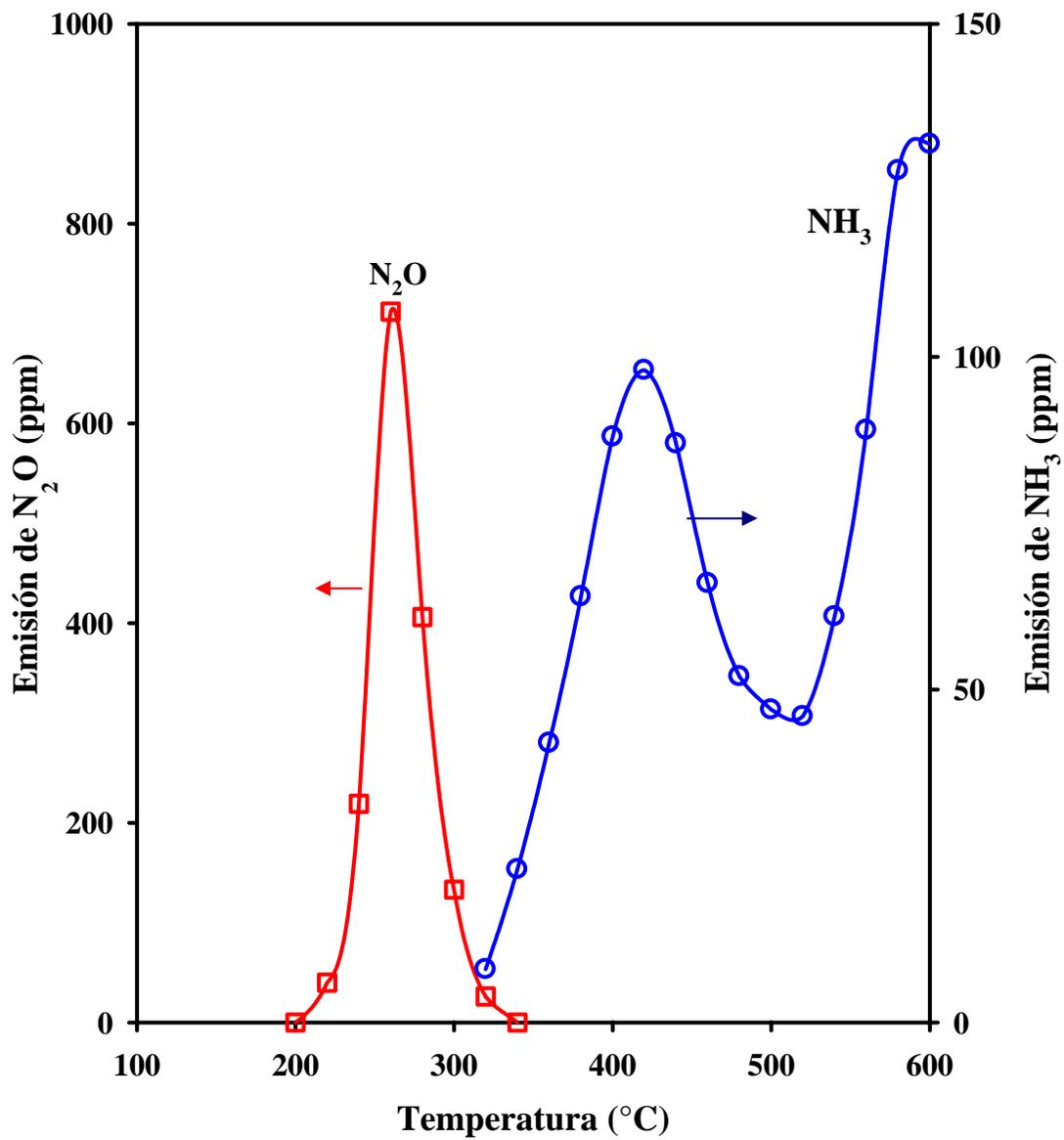
**Figura 4.2.** Perfil de reacciones que activa el convertidor Pd-TWC durante el arranque en frío en condiciones reductoras sin SO<sub>2</sub> en la corriente de gases de reacción. (A/C = 14.60)

Finalmente al llegar a 240°C se activa la reacción 6 (Tabla 4.1) de oxidación de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y la reducción de NO por C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> vía reacción 3 (Tabla 4.1). En condiciones reductoras la conversión de NO, CO e H<sub>2</sub> es completa a 300°C. Además de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, los productos deseados, el convertidor catalítico activa reacciones laterales que generan compuestos nitrogenados como N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub>, como una consecuencia de las condiciones de operación y de la reducción de azufre en gasolina.

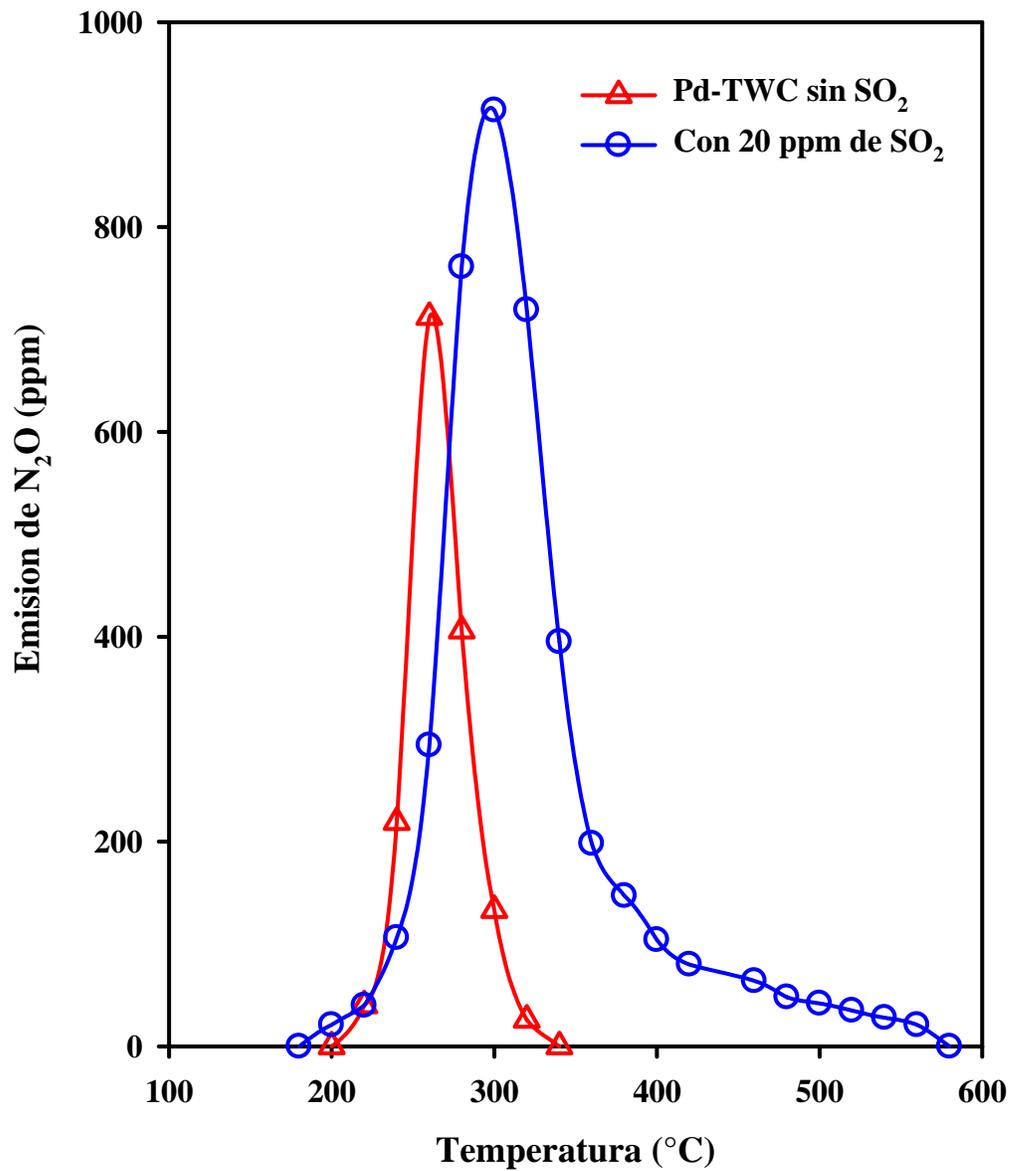
La emisión de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> durante el arranque en frío en condiciones reductoras se presenta en la Figura 4.3. Nuestros resultados muestran que, en ausencia de SO<sub>2</sub> en la corriente de gases de reacción, la formación de N<sub>2</sub>O inicia a 200°C, alcanza un máximo de 750 ppm y después disminuye con el incremento de temperatura. En este caso, la formación de N<sub>2</sub>O ocurre en una ventana estrecha de temperatura (200-350°C).

Cuando el convertidor alcanza su temperatura de encendido ( $T_{50\%-\text{NO}} = 253^\circ\text{C}$ ), se activa la formación de NH<sub>3</sub>, la cual se lleva a cabo en dos etapas. Inicialmente el convertidor activa la formación de NH<sub>3</sub> a 300°C, alcanza un máximo de 100 ppm a 400°C y después disminuye. Posteriormente, a partir de 500°C la generación de NH<sub>3</sub> incrementa con el aumento de la temperatura.

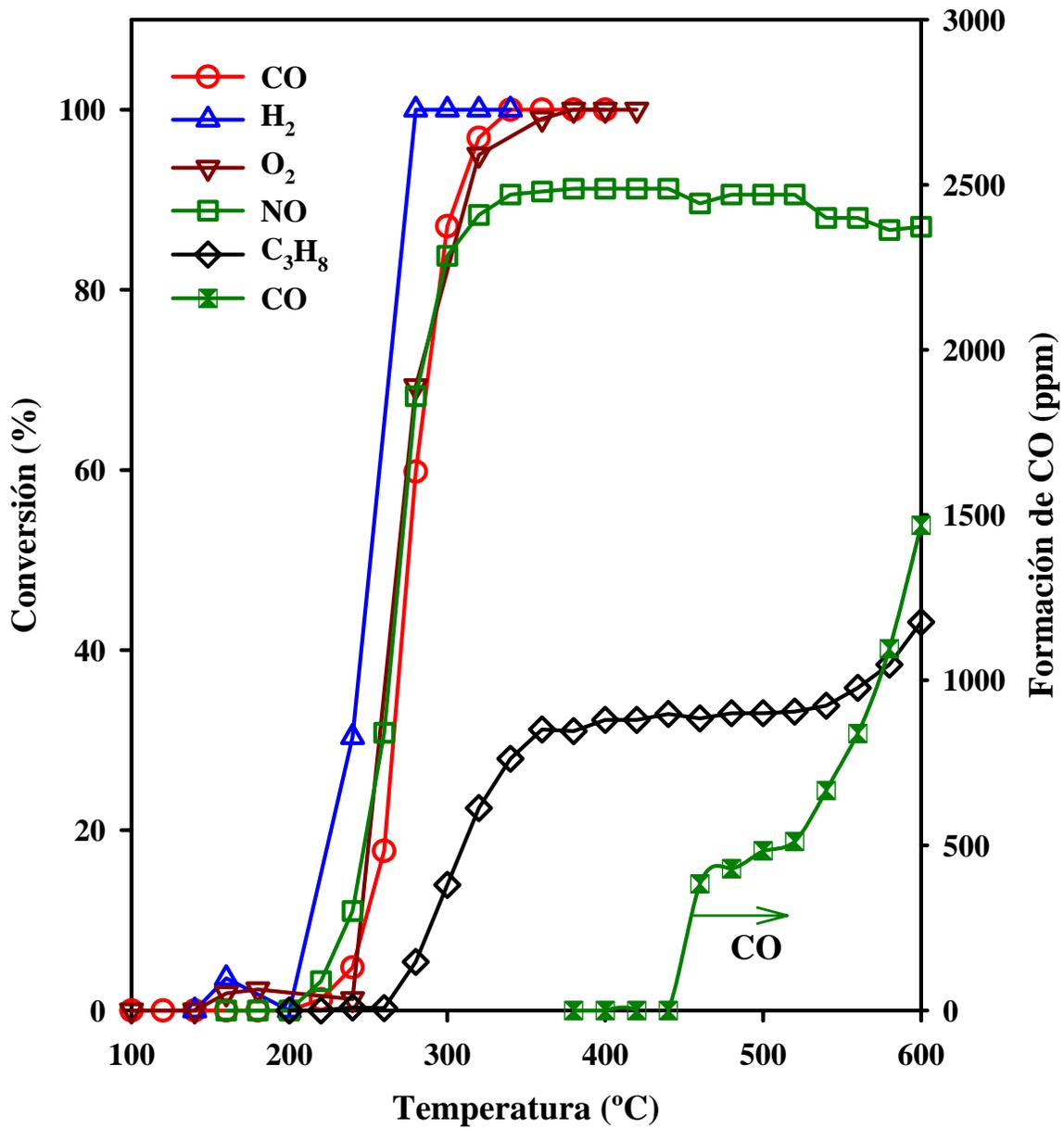
La adición de 20 ppm de SO<sub>2</sub> en la corriente de gases de reacción (equivalente a 300 ppm de azufre en gasolina [46]) impacta la formación de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O. La Figura 4.4 muestra que la presencia de SO<sub>2</sub> en la corriente de gases desplaza el máximo de la formación de N<sub>2</sub>O desde 250°C hasta 300°C, e incrementa la emisión de N<sub>2</sub>O hasta 900 ppm. Además, la ventana de temperatura para la producción de N<sub>2</sub>O es más amplia (200-600°C). En condiciones reductoras la presencia de SO<sub>2</sub> inhibe completamente la formación de NH<sub>3</sub>.



**Figura 4.3.** Formación de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O durante el arranque en frío en ambiente reductor sobre Pd-TWC. A/C = 14.60 sin SO<sub>2</sub>



**Figura 4.4.** Formación de N<sub>2</sub>O durante el arranque en frío en ambiente reductor sobre Pd-TWC. Pd-TWC sin SO<sub>2</sub> (Δ), con 20 ppm de SO<sub>2</sub> (○). A/C = 14.60

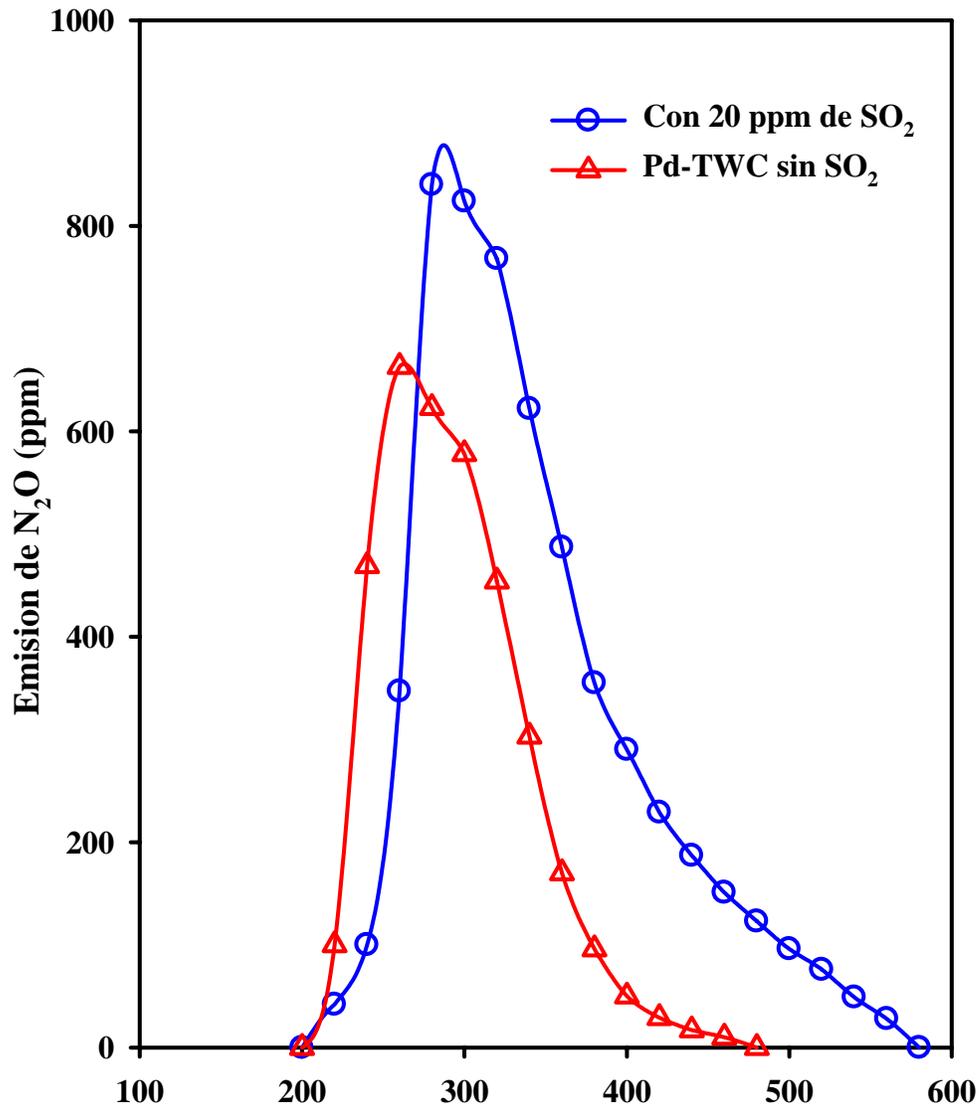


**Figura 4.5.** Perfil de reacciones que activa el convertidor Pd-TWC durante el arranque en frío en condiciones reductoras con 20 ppm de SO<sub>2</sub> en la corriente de gases de reacción. (A/C = 14.60)

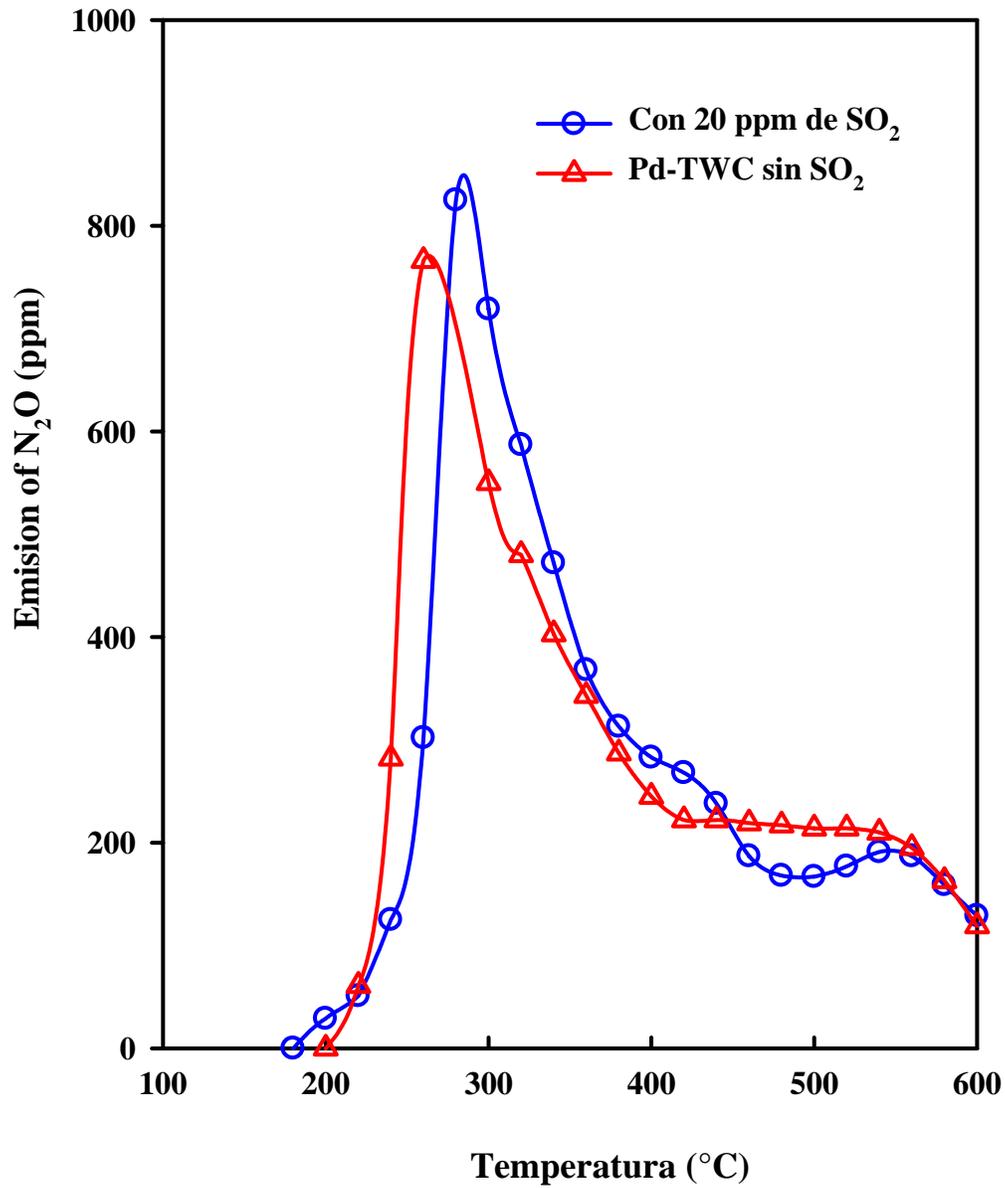
La Figura 4.6 muestra que en condiciones estequiométricas la emisión de  $N_2O$  por el convertidor fresco alcanza un máximo de 650 ppm a  $250^\circ C$ . El incremento de la concentración de oxígeno en la corriente de gases de reacción ensancha el rango de temperatura donde se forma  $N_2O$  (desde 200 hasta  $500^\circ C$ ) en comparación con la operación reductora de la Figura 4.4. Cuando se añaden 20 ppm de  $SO_2$  a la corriente de gases de reacción, el máximo de  $N_2O$  se desplaza nuevamente a  $300^\circ C$ , alcanzando 850 ppm. La ventana de temperatura para producción de  $N_2O$  en presencia de  $SO_2$  es más amplia (inicia en 200 y llega a  $600^\circ C$ ). Es evidente, basados en las Figuras 4.4 y 4.6, que la adición de  $O_2$  incrementa la producción de  $N_2O$  sobre el convertidor fresco. También la presencia de  $SO_2$  promueve fuertemente la formación de  $N_2O$ .

La Figura 4.7 muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la formación de  $N_2O$  en ambiente oxidante. En este caso, la producción de  $N_2O$  sobre Pd-TWC libre de azufre alcanza un máximo de 800 ppm a  $280^\circ C$ . Determinamos que el exceso de oxígeno promueve la formación de  $N_2O$  a alta temperatura ( $400-600^\circ C$ ) y que la presencia de  $SO_2$  tiene poco efecto sobre la emisión de  $N_2O$  bajo estas condiciones de reacción.

Burch et al. [41] han propuesto que los perfiles tipo volcán se deben a la existencia de dos reacciones de oxidación competitivas, donde el oxígeno molecular y el NO son la fuente de oxígeno. En línea con Burch et al. [41], nosotros proponemos que el NO es la principal fuente de oxígeno por abajo del pico de emisión de  $N_2O$  y que CO se consume completamente vía reacción (7) de la Tabla 4.2 a baja temperatura ( $200-400^\circ C$ ) independientemente de la relación A/C. A alta temperatura en condiciones oxidantes, la reducción de NO por  $C_3H_8$  puede explicar la formación de  $N_2O$  de la Figura 4.7.



**Figura 4.6.** Formación de N<sub>2</sub>O durante el arranque en frío en condiciones estequiométricas sobre Pd-TWC. Pd-TWC sin SO<sub>2</sub> (▲), con 20 ppm de SO<sub>2</sub> (●). A/C = 14.65



**Figura 4.7.** Formación de N<sub>2</sub>O durante el arranque en frío en ambiente oxidante sobre Pd-TWC. Pd-TWC sin SO<sub>2</sub> (△), con 20 ppm de SO<sub>2</sub> (○). A/C = 14.70

**Tabla 4.2.** Red de reacciones laterales que intervienen en la formación de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O

	$2 \text{ NO} + \text{ CO} \rightarrow \text{ N}_2\text{O} + \text{ CO}_2$	-- 7
<b>Reacciones laterales que forman NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O</b>	$2 \text{ NO} + \text{ H}_2 \rightarrow \text{ N}_2\text{O} + \text{ H}_2\text{O}$	-- 8
	$2 \text{ NO} + 5 \text{ H}_2 \rightarrow 2 \text{ NH}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	-- 9
	$4 \text{ NO} + \text{ C}_3\text{H}_8 + 4 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ N}_2\text{O} + 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$	--10
<b>Reformado de vapor (RV)</b>	$\text{ C}_3\text{H}_8 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 7 \text{ H}_2 + 3 \text{ CO}$	--11
<b>Desplazamiento de gas-de- agua (DGA)</b>	$\text{ CO} + \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{ H}_2 + \text{ CO}_2$	--12

Basados en la Figura 4.2, es probable que la formación de N<sub>2</sub>O no se genere por reducción de NO con H<sub>2</sub> vía reacción 8 de Tabla 4.2, ya que el H<sub>2</sub> reacciona de manera preferente con oxígeno molecular. Además, la red de reacciones para formar N<sub>2</sub>O a baja temperatura es promovida por la presencia de SO<sub>2</sub> en la corriente de gases de reacción, teniendo su mayor impacto bajo condiciones reductoras.

Para entender el impacto del SO<sub>2</sub> sobre la formación de N<sub>2</sub>O, podemos comparar la emisión integrada de N<sub>2</sub>O durante el arranque en frío. La temperatura es el parámetro correcto para efectos de comparación. Bajo condiciones reductoras, la emisión de N<sub>2</sub>O con 20 ppm de SO<sub>2</sub> en la alimentación es 2.6 veces mayor que en ausencia de SO<sub>2</sub> (datos tomados de la Figura 4.4). En condiciones estequiométricas el factor es 1.5 (de Figura 4.6) y para condiciones oxidantes no hay diferencia (de Figura 4.7). Si suponemos que durante el arranque en frío el motor y convertidor catalítico operan principalmente bajo condiciones reductoras, lo cual es cierto [31], estimamos que el uso de gasolina sin azufre por vehículos equipados con convertidor catalítico de tres vías disminuye la emisión de N<sub>2</sub>O en un factor

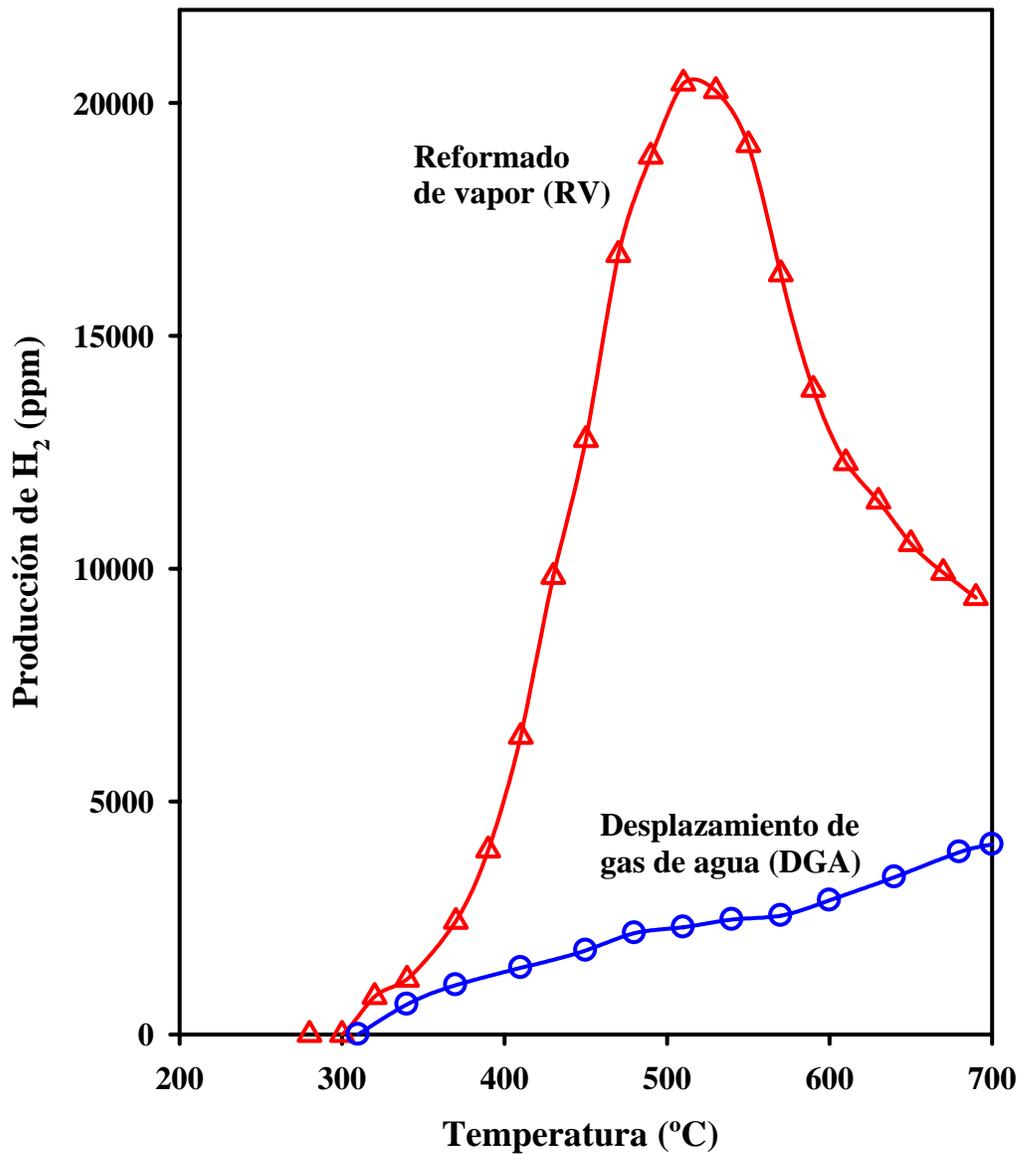
de 3 comparado con vehículos que usan combustible con 300 ppm de azufre. Nuestros resultados del efecto de  $\text{SO}_2$  sobre la actividad del convertidor catalítico concuerdan con Beck [4]. Él reportó que el impacto de  $\text{SO}_2$  sobre la conversión de CO y NO es mayor bajo condiciones ricas y estequiométricas. Sin embargo, él no reportó formación de  $\text{N}_2\text{O}$  durante sus pruebas catalíticas.

La formación de  $\text{NH}_3$  que se muestra en la Figura 4.3 se puede explicar por la reducción de NO con  $\text{H}_2$  vía reacción 9 de Tabla 4.2. De la Figura 4.2 es probable que el  $\text{H}_2$  presente en la corriente de gases que emite el motor no participe en la formación de  $\text{NH}_3$  debido a que reacciona preferentemente con  $\text{O}_2$  a baja temperatura. Durante el arranque en frío, el convertidor catalítico activa la reacción de Reformado de Vapor (RV) y la reacción de Desplazamiento de Gas de Agua (DGA), ver reacciones 11 y 12 de Tabla 4.2. El incremento de la concentración de  $\text{H}_2$  que se muestra en la Figura 4.2 parece correlacionar con la formación de  $\text{NH}_3$  que muestra la Figura 4.3.

Gorte et al. [48-49] han investigado las reacciones de RV y DGA sobre catalizadores modelo de Pd soportados en  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ellos reportaron que la actividad catalítica de Pd/ $\text{CeO}_2$  es mucho mayor que con los otros soportes. Concluyen que la interacción Pd- $\text{CeO}_2$  juega un papel muy importante en ambas reacciones. En línea con los reportes de Gorte et al. [48-49] el convertidor catalítico produce cantidades importantes de  $\text{H}_2$  vía reacciones de RV y DGA. Para verificar la afirmación anterior, llevamos a cabo experimentos sobre el monolito Pd-TWC durante el arranque en frío para cuantificar la producción de  $\text{H}_2$  vía reacciones de RV y DGA. Los resultados se muestran en la Figura 4.8. La mayor fuente de  $\text{H}_2$  se obtiene por RV entre  $300^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ . Arriba de  $500^\circ\text{C}$ , la reacción de DGA es la fuente principal de  $\text{H}_2$ . Basados en la producción de  $\text{H}_2$  que muestra

la Figura 4.8 Figura 4.2, podemos decir que el máximo de  $\text{NH}_3$  a  $400^\circ\text{C}$  que se observa en la Figura 4.3 correlaciona con la reducción de  $\text{NO}$  por  $\text{H}_2$  generado vía RV. El aumento de la concentración de  $\text{H}_2$  vía RV y DGA arriba de  $500^\circ\text{C}$  parece explicar el incremento en la formación de  $\text{NH}_3$  de la Figura 4.3. A pesar de que las reacciones de RV y DGA sobre Pd-TWC de la Figura 4.8 se llevaron a cabo utilizando  $\text{N}_2$  como gas de balance, no observamos reacción del  $\text{N}_2$  con  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  para formar  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ . Asimismo, la Figura 4.2 muestra que el  $\text{H}_2$  presente en la mezcla de reacción se consume completamente antes de alcanzar  $300^\circ\text{C}$  durante el encendido del convertidor. Esta observación implica que (i) el  $\text{H}_2$  presente en los gases que emite el motor no participa en la formación de  $\text{NH}_3$ , (ii) el convertidor genera el  $\text{H}_2$  requerido a alta temperatura para formar  $\text{NH}_3$ , y (iii) la fuente de Nitrógeno para formar  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ , es  $\text{NO}$  generado durante el proceso de combustión en el motor del vehículo y que es alimentado al convertidor catalítico. El anexo B presenta mayor detalle de las reacciones de reformado de vapor y desplazamiento de gas de agua.

Hilaire et al. [50] reportaron que la exposición del catalizador modelo Pd/ $\text{CeO}_2$  a 20 ppm de  $\text{SO}_2$  desplaza a mayor temperatura la reacción de DGA, debido a que la presencia de  $\text{SO}_2$  inhibe la habilidad de  $\text{CeO}_2$  de donar oxígeno para la reacción de  $\text{CO}$ . En nuestro caso, la presencia de  $\text{SO}_2$  parece tener una función dual. Por un lado, inhibe la habilidad de la ceria para donar el oxígeno requerido para oxidación de  $\text{CO}$  vía la reacción DGA. Por otro lado, el  $\text{SO}_2$  promueve la reducción de  $\text{NO}$  por  $\text{CO}$  para formar  $\text{N}_2\text{O}$  vía reacción 7 de la Tabla 4.2 desplazando el máximo de emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  hacia mayor temperatura. Adicionalmente, nuestros resultados de la Figura 4.5 muestran que arriba de  $300^\circ\text{C}$ , la presencia de  $\text{SO}_2$  parece bloquear completamente la reacción de RV y por consecuencia no se genera  $\text{NH}_3$  bajo estas condiciones.



**Figura 4.8.** Producción de H<sub>2</sub> por reacciones RV y DGA durante el arranque en frío sobre Pd-TWC. 5000 ppm de CO y 8% vol de H<sub>2</sub>O para DGA. 2250 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y 8% vol de H<sub>2</sub>O para RV. Los experimentos se llevaron a cabo por separado.

La Tabla 4.3 compara las condiciones de reacción y muestra un resumen de resultados relevantes generados durante la formación de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O.

**Tabla 4.3.** Comparación de parámetros de operación y resultados de reacción.

Parámetro	Operación reductora		Operación estequiométrica		Operación oxidante	
	Sin SO <sub>2</sub>	Con SO <sub>2</sub>	Sin SO <sub>2</sub>	Con SO <sub>2</sub>	Sin SO <sub>2</sub>	Con SO <sub>2</sub>
Máximo de N <sub>2</sub> O	712 ppm	914 ppm	663 ppm	876 ppm	766 ppm	847 ppm
T@ máximo de N <sub>2</sub> O	270°C	300°C	260°C	287°C	260°C	285°C
T@ 100% conversión de CO	280°C	340°C	240°C <sup>1</sup>	260°C <sup>1</sup>	240°C <sup>1</sup>	260°C <sup>1</sup>
T@ 100% conversión de H <sub>2</sub>	250°C	280°C	220°C <sup>1</sup>	240°C <sup>1</sup>	240°C <sup>1</sup>	260°C <sup>1</sup>
Relación integrada de emisión de N <sub>2</sub> O	2.6		1.5		1	
Temperatura de encendido T <sub>50%-NO</sub>	253°C	277°C	350°C	nd	nd	nd
Relación aire/combustible	14.60	14.60	14.65	14.65	14.70	14.70
SO <sub>2</sub> en la corriente de gases de reacción	0 ppm	20 ppm	0 ppm	20 ppm	0 ppm	20 ppm
Formación de NH <sub>3</sub>	si	no	no	no	no	no

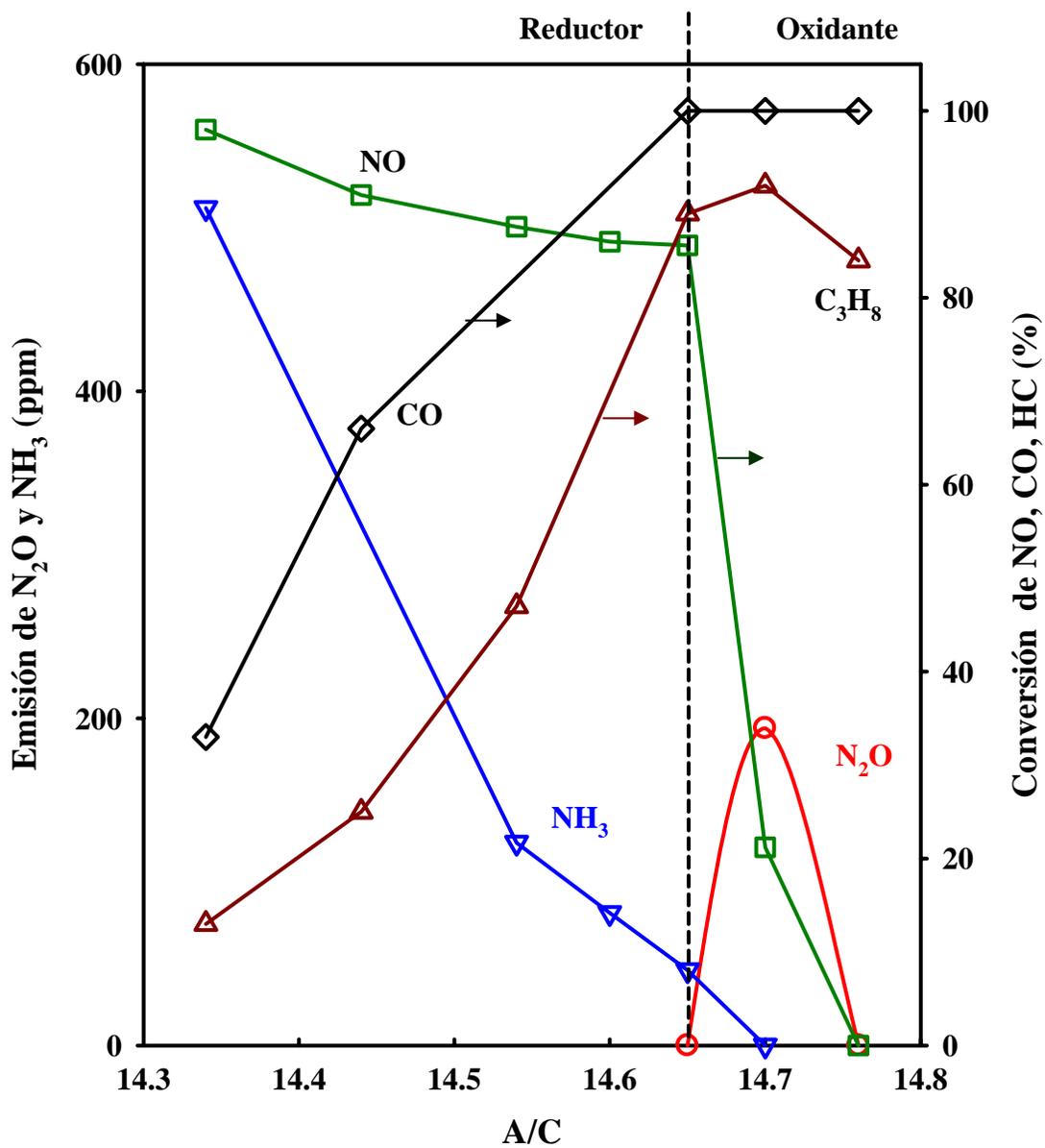
nd no determinada

<sup>1</sup> No se muestra en las Figuras 4.5 y 4.6

#### 4.1.2 *Operación transitoria*

##### 4.1.2.1 *Pd-TWC.*

El Parámetro más importante que correlaciona la operación transitoria del convertidor es la relación A/C. Durante el ciclado alrededor del punto estequiométrico encontramos que la relación A/C a la que opera el convertidor determina si se emite  $\text{NH}_3$  o  $\text{N}_2\text{O}$ , como se muestra en la Figura 4.9. El  $\text{NH}_3$  se forma durante la operación en ambiente reductor. En condiciones oxidantes, la selectividad cambia hacia la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ . Uno u otro compuesto se favorece durante la operación transitoria del convertidor, de tal forma que es posible disminuir la emisión de  $\text{NH}_3$  alrededor del punto estequiométrico pero aumenta la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ . En ambiente reductor, la Figura 4.9 muestra que el  $\text{NH}_3$  se forma en dos etapas. Proponemos que bajo condiciones ligeramente reductoras, entre 14.55 y 14.65 del factor A/C, la fuente principal de  $\text{H}_2$  requerido para formar  $\text{NH}_3$  se obtiene del hidrocarburo vía reacción de reformado de vapor entre el HC y el agua. En condiciones completamente reductoras, además del  $\text{H}_2$  generado por RV, se produce  $\text{H}_2$  sobre el convertidor por el agua vía la reacción entre CO y  $\text{H}_2\text{O}$ . El incremento de la concentración de  $\text{H}_2$  promueve la formación de  $\text{NH}_3$ . Por otro lado, la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  a  $500^\circ\text{C}$  en ambiente oxidante se puede explicar por reducción de NO con  $\text{C}_3\text{H}_8$  vía la reacción 10 de Tabla 4.2. Estudios fundamentales [19-20,25,37,42] con catalizadores modelo reportan la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  por reducción de NO con CO- $\text{H}_2$ . Estos estudios generalmente no usan mezclas de reacción equiparables a las de los motores, sin embargo. En condiciones oxidantes, Salvesen et al. [25] reportaron que en presencia de  $\text{O}_2$  hay mayor formación de  $\text{N}_2\text{O}$  sobre catalizadores modelo de Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que con catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



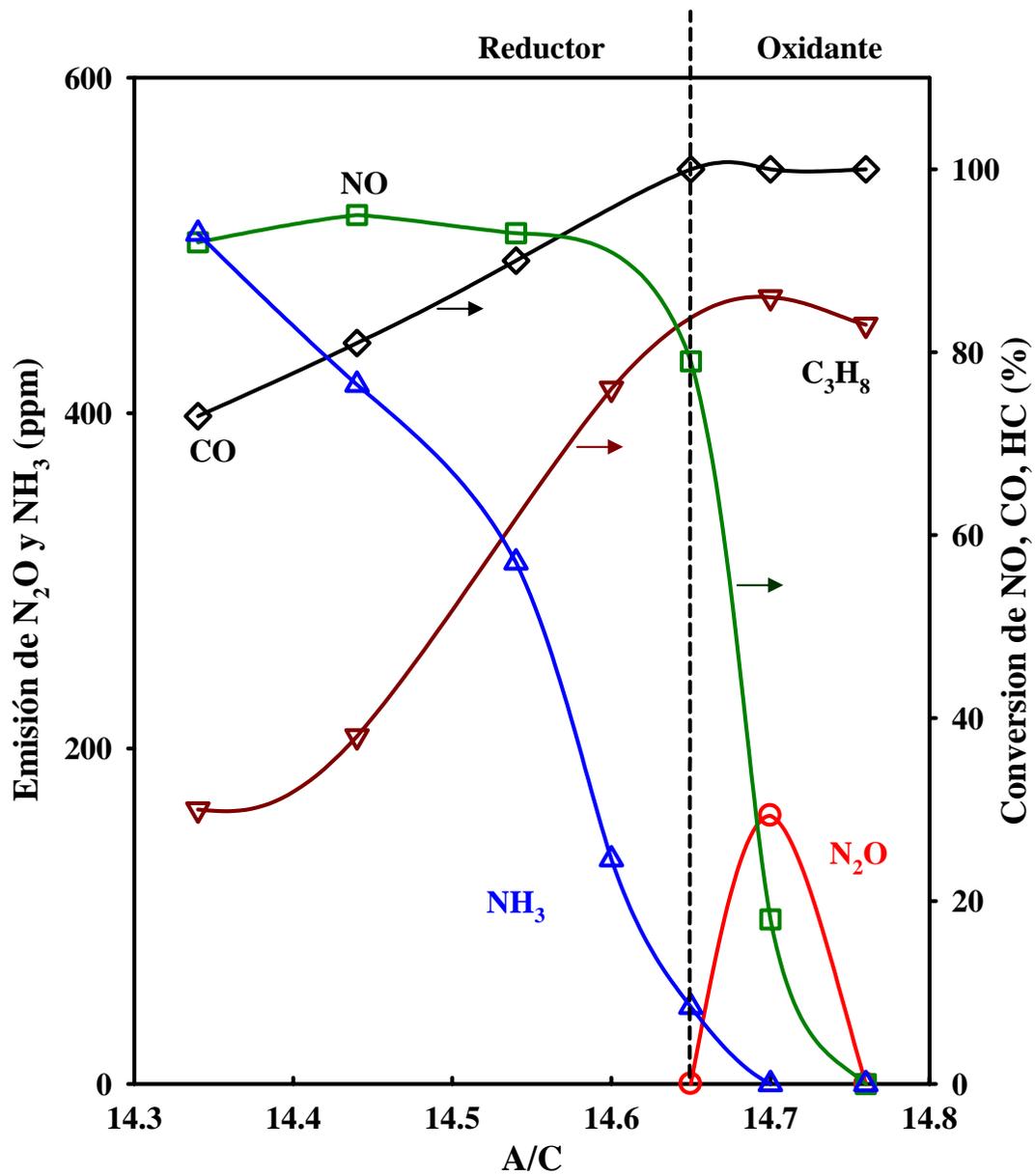
**Figura 4.9.** Formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante la operación del CCTV y conversión simultánea de  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$  a  $500^\circ\text{C}$ . Pd-TWC sin  $\text{SO}_2$ .

Ellos concluyen que las propiedades redox de la ceria facilitan la formación de  $N_2O$ . En condiciones reductoras Barrera et al. [37,42] reportaron la formación de  $N_2O$  durante la reducción de NO por  $H_2$ . Ellos utilizaron catalizadores de  $Pd/La_2O_3/Al_2O_3$  durante sus pruebas catalíticas. Sus resultados muestran alta selectividad hacia la formación de  $N_2O$  durante el encendido del catalizador, entre 100 y 200°C. El aumento de temperatura inhibe la formación de  $N_2O$ . Resultados similares fueron reportados por Horung et al. [19-20] sobre catalizadores modelo de  $Ru/Al_2O_3$ . Sin embargo, no se ha reportado formación de  $N_2O$  por arriba de 400°C. Somos los primeros en reportar que el convertidor catalítico comercial activa la reducción de NO por  $C_3H_8$  en condiciones ligeramente oxidantes, entre 400 y 600°C, para formar  $N_2O$ .

#### 4.1.2.2 *Convertidor catalítico comercial trimetálico: Pt-Pd-Rh-TWC*

Los convertidores catalíticos comerciales que contienen Pt/Rh, Pt/Pd/Rh y Pd/Rh son aún los más utilizados, pero la introducción de gasolinas de bajo azufre permite el uso cada vez mayor de Pd. Sin embargo, además del convertidor Pd-TWC, para efectos de comparación, utilizamos un segundo convertidor catalítico comercial de tres vías trimetálico etiquetado como Pt-Pd-Rh-TWC. En este sentido, consideramos relevante incluir en nuestra investigación la emisión de  $NH_3$  y  $N_2O$  generada por convertidores catalíticos trimetálicos comerciales debido a su uso masivo en el parque vehicular actual [1].

En el caso del convertidor catalítico de tres vías trimetálico, la Figura 4.10 muestra que, al igual que el convertidor Pd-TWC, la emisión de  $NH_3$  y  $N_2O$  depende de la relación A/C. Sin embargo, el convertidor Pt-Pd-Rh-TWC, genera mayor cantidad de  $H_2$  vía reacción de RV y, por consecuencia, la emisión de  $NH_3$  es mayor que en Pd-TWC.



**Figura 4.10.** Formación de  $NH_3$  y  $N_2O$  durante la operación del CCTV y conversión simultánea de  $NO$ ,  $CO$  y  $C_3H_8$  a  $500^\circ C$ . Pt-Pd-Rh-TWC sin  $SO_2$ .

Esto parece deberse a la presencia de Rh [47,51]. El Rh soportado sobre  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  es un potente generador de  $\text{H}_2$  vía la reacción de desplazamiento de gas de agua en condiciones reductoras [47].

Por otro lado, en condiciones oxidantes, al igual que Pd-TWC, el convertidor trimetálico activa la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  por reducción de NO con  $\text{C}_3\text{H}_8$ . En ambos convertidores, el máximo de emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  se alcanza cuando el factor  $A/C = 14.70$ .

Nuestros resultados, que presentamos en las Figuras 4.9 y 4.10, muestran que la presencia de oxígeno en exceso ( $A/C > 14.75$ ) inhibe la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  y desactiva la reducción de NO. En ambos casos, la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  alcanza alrededor de 200 ppm para  $A/C=14.70$ .

La formación de  $\text{NH}_3$  en el convertidor trimetálico, al igual que el monolito Pd-TWC, presenta un punto de inflexión a  $A/C=14.55$ . Entre el punto de inflexión y el punto estequiométrico la principal fuente de  $\text{H}_2$  para formar  $\text{NH}_3$  es el HC vía la reacción de reformado de vapor.

En condiciones completamente reductoras, además del  $\text{H}_2$  formado por reformado de vapor, otra fuente importante de  $\text{H}_2$  es el agua, vía la reacción de desplazamiento de gas de agua. El exceso de  $\text{H}_2$  en el convertidor puede explicar el incremento de la formación de  $\text{NH}_3$ .

#### *4.1.2.3 Efecto del $\text{SO}_2$ sobre la formación de $\text{NH}_3$ y $\text{N}_2\text{O}$*

##### *Pd-TWC*

El efecto del  $\text{SO}_2$  sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante la operación transitoria del convertidor catalítico de tres vías se presenta en la Figura 4.11. La presencia de 20 ppm de  $\text{SO}_2$  (equivalente a 300 ppm de azufre en gasolina [46]) en la corriente de gas de alimentación afecta de manera importante la formación de  $\text{NH}_3$  en ambiente reductor. Sin

embargo, la adición de  $\text{SO}_2$  tiene el potencial para abrir una nueva ruta de reacción para producir  $\text{N}_2\text{O}$ .

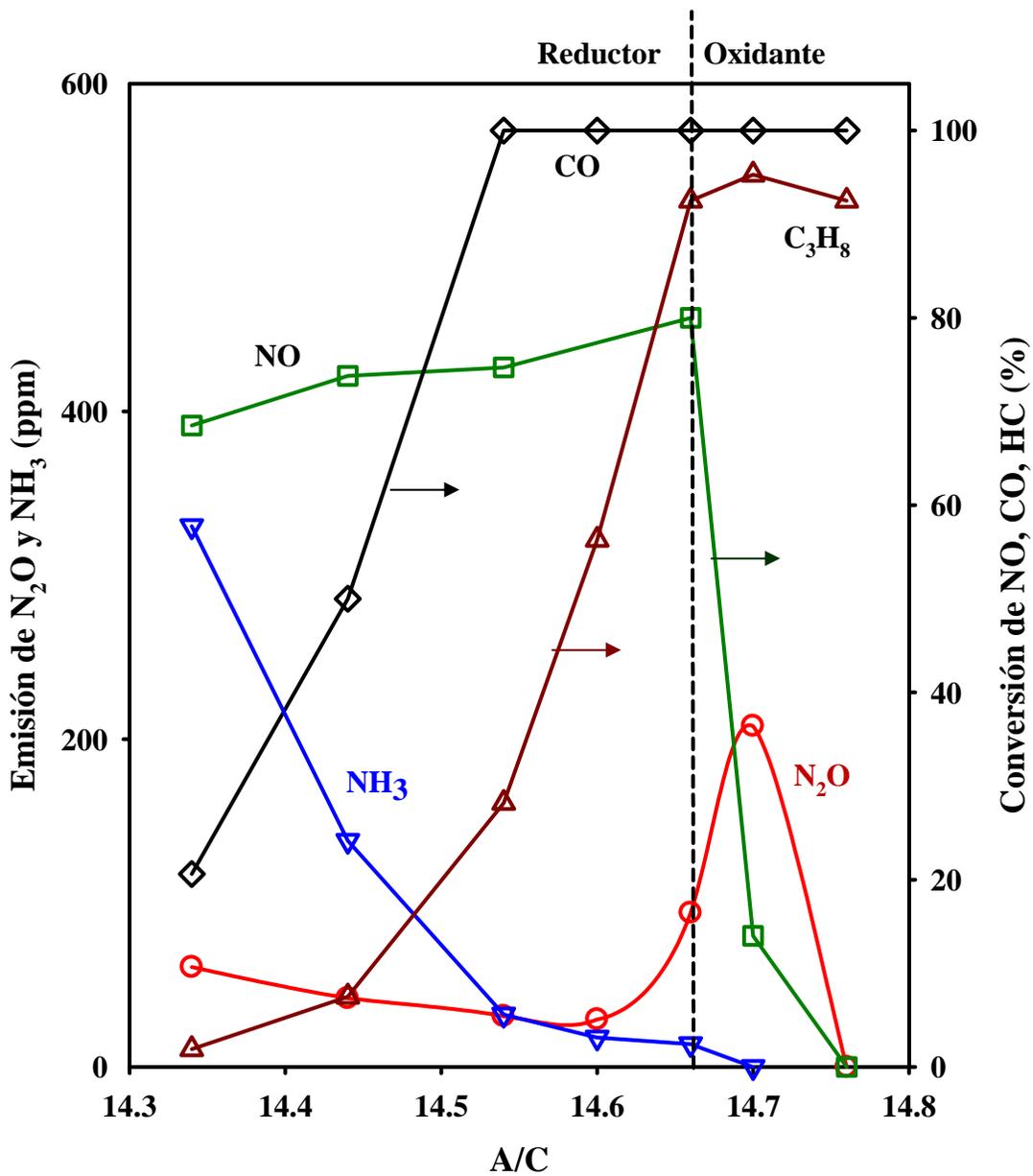
En condiciones ligeramente reductoras la presencia de  $\text{SO}_2$  inhibe la generación de  $\text{H}_2$  por reacción de RV [46]. En condiciones netamente reductoras, la interacción del  $\text{SO}_2$  con el monolito, además de inhibir la reacción de RV, inhibe también parcialmente la reacción de DGA. El bloqueo parcial de las reacciones de RV y DGA por  $\text{SO}_2$  sobre el convertidor catalítico disminuye la producción de  $\text{H}_2$  y, por consiguiente, la formación de  $\text{NH}_3$ . En ambiente oxidante, la presencia de  $\text{SO}_2$  parece no afectar la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Interesantemente, la presencia de  $\text{SO}_2$  en la corriente de gases de reacción correlaciona con la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  en ambiente reductor. Además, promueve la conversión de CO (90 - 100% si  $A/C=14.55$ ) en condiciones reductoras y la oxidación de  $\text{C}_3\text{H}_8$  (85 - 95% cuando  $A/C=14.70$ ) en ambiente oxidante, respecto de la operación sin  $\text{SO}_2$  (Figuras 4.9 y 4.11).

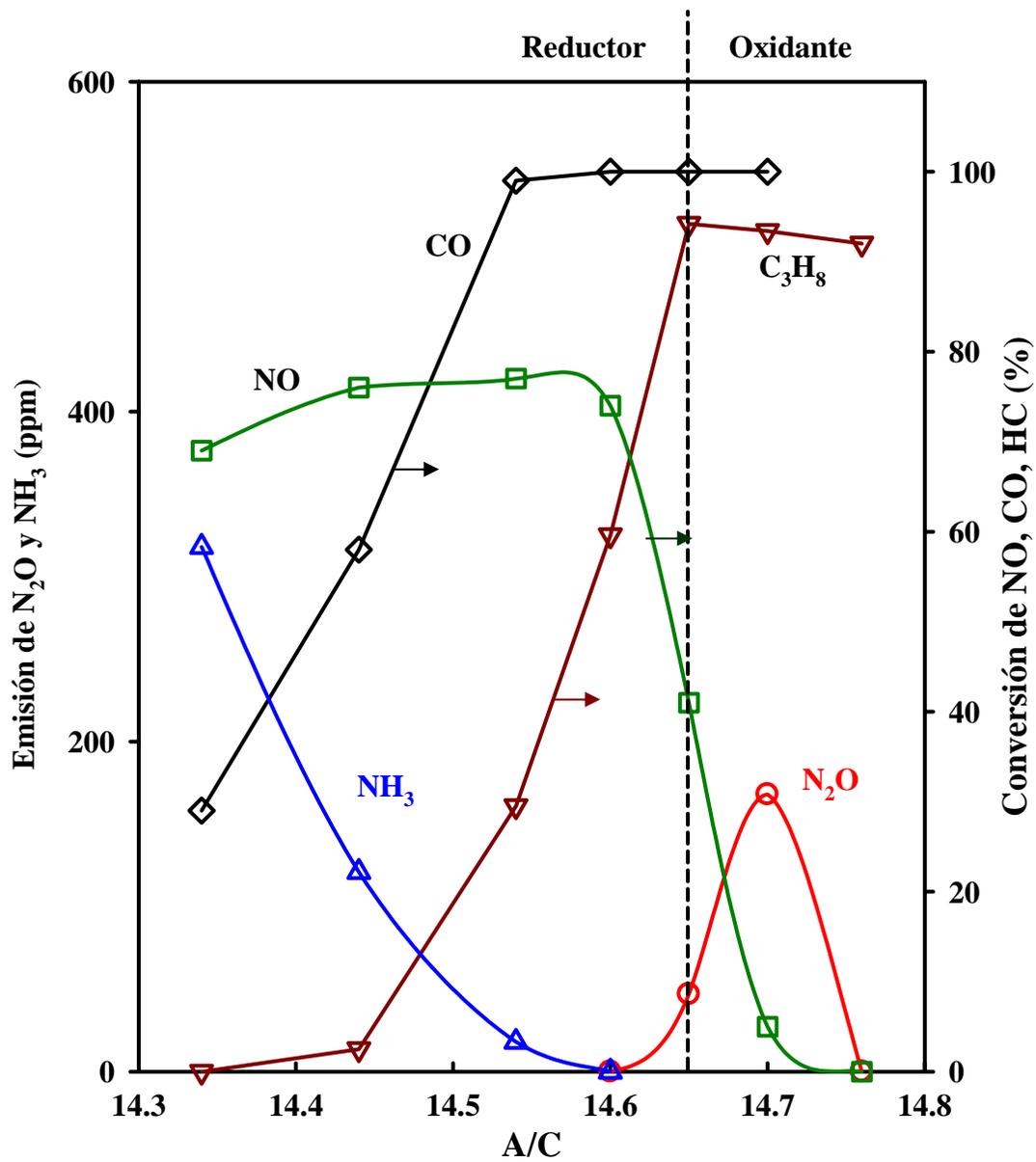
La formación de  $\text{N}_2\text{O}$  en ambiente reductor se puede explicar por el hecho de que el convertidor catalítico activa una nueva ruta de reacción vía la reducción de NO por CO en presencia de  $\text{SO}_2$ . Este hecho puede explicar el aumento de la conversión de CO en ambiente reductor. Por ejemplo, la conversión de CO a  $A/C=14.55$  en presencia de  $\text{SO}_2$  es de 100% (de Figura 4.11). La conversión de CO sin  $\text{SO}_2$  en la corriente de gases de reacción es de 85% (de Figura 4.9).

#### *Pt-Pd-Rh-TWC*

La Figura 4.12 muestra el efecto de 20 ppm de  $\text{SO}_2$  en la corriente de gases de reacción sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante la operación transitoria del convertidor Pt-Pd-Rh-TWC.



**Figura 4.11.** Formación de  $NH_3$  y  $N_2O$  durante la operación del CCTV y conversión simultánea de NO, CO y  $C_3H_8$  a 500°C. Pd-TWC en presencia de 20 ppm de  $SO_2$ .



**Figura 4.12.** Formación de  $NH_3$  y  $N_2O$  durante la operación del CCTV y conversión simultánea de  $NO$ ,  $CO$  y  $C_3H_8$  a  $500^\circ C$ . Pt-Pd-Rh-TWC en presencia de 20 ppm de  $SO_2$ .

Proponemos que la presencia de  $\text{SO}_2$  desactiva completamente la reacción de RV en ambiente reductor. En este caso, la fuente principal del  $\text{H}_2$  requerido para formar  $\text{NH}_3$  es la reacción DGA. A diferencia del monolito Pd-TWC, nuestra investigación muestra que la presencia de  $\text{SO}_2$  promueve la reducción de NO por CO para producir  $\text{N}_2$ . Este hecho se debe probablemente a la presencia de Rh en el convertidor catalítico comercial trimetálico [51].

En condiciones oxidantes, la presencia de  $\text{SO}_2$  promueve la oxidación de  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Ambos monolitos, Pd-TWC y Pt-Pd-Th-TWC, producen una importante cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$  en ambiente oxidante y la presencia de  $\text{SO}_2$  en la corriente de gases de reacción parece no afectar la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  en estas condiciones de reacción.

Asimismo, la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  a  $500^\circ\text{C}$  en condiciones oxidantes que se muestra en las Figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12, correlaciona con la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  que se genera en ambiente oxidante a  $500^\circ\text{C}$  que se muestra en la Figura 4.7. En ambos casos, la concentración de  $\text{N}_2\text{O}$  a  $A/C = 14.70$ , es alrededor de 200 ppm. Este resultado confirma que el convertidor catalítico comercial de tres vías es una fuente importante de  $\text{N}_2\text{O}$  y el  $\text{SO}_2$  presente en los gases que emite el motor promueve de manera importante la formación de ese compuesto cuando el convertidor opera en ambiente reductor.

#### *4.1.3 Estudios a temperatura constante en ambiente reductor*

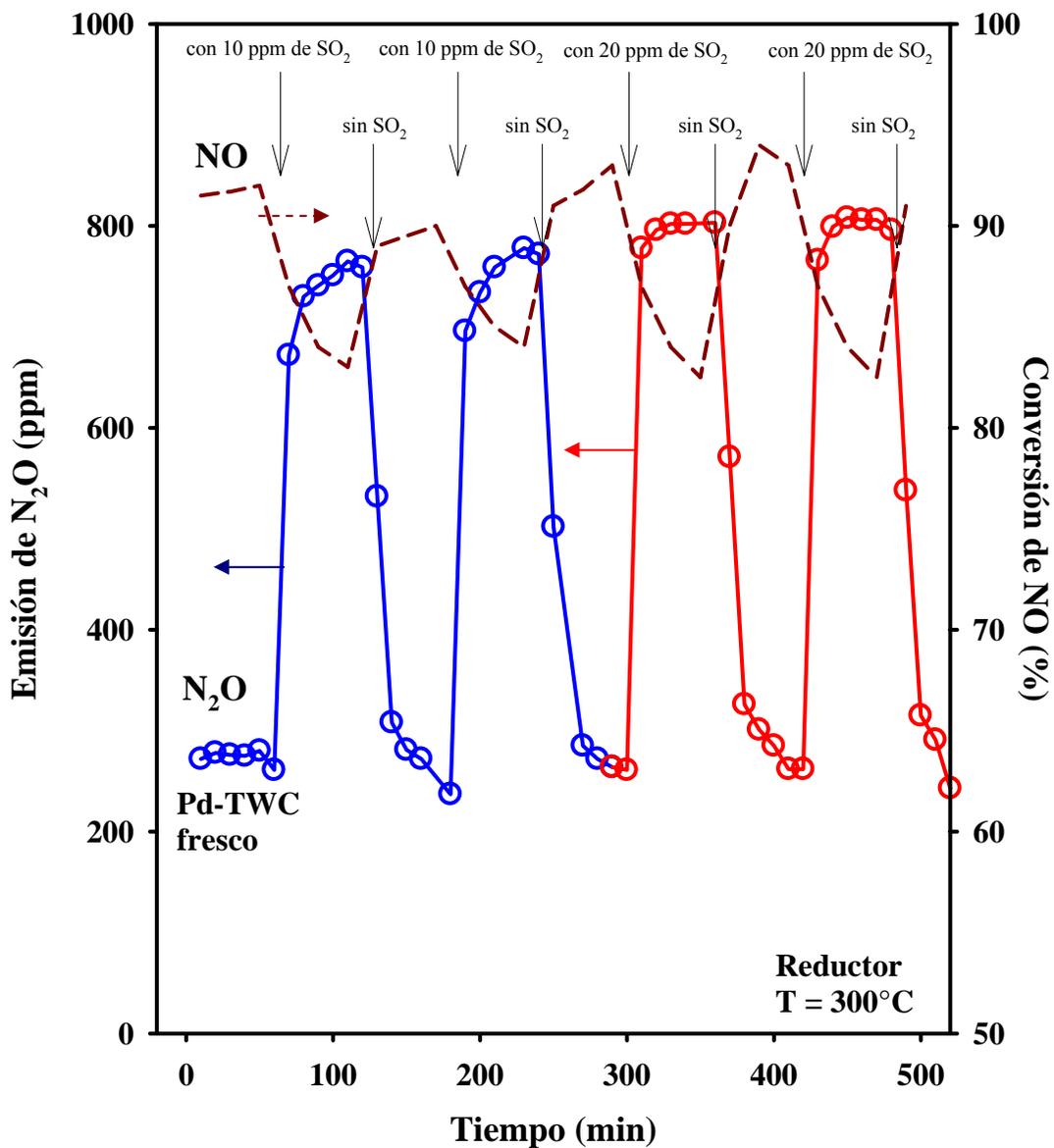
Durante el arranque en frío del motor, la presencia de  $\text{SO}_2$  en la mezcla de gases desplaza la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  a mayor temperatura (de  $250$  a  $300^\circ\text{C}$ ) respecto de la emisión libre de  $\text{SO}_2$  (ver Figura 4.4). Además, la adición de 20 ppm de  $\text{SO}_2$  a la corriente de gases de reacción promueve la emisión  $\text{N}_2\text{O}$  (de 750 a 900 ppm) respecto de la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  libre

de  $\text{SO}_2$ . Asimismo, la Figura 4.11 muestra que durante la operación transitoria del convertidor catalítico, la adición de  $\text{SO}_2$  inhibe la formación de  $\text{NH}_3$  pero activa la generación de  $\text{N}_2\text{O}$  a  $500^\circ\text{C}$ . El impacto principal del  $\text{SO}_2$  sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  se observa durante el encendido y operación transitoria del convertidor en condiciones reductoras. Este resultado muestra la necesidad de analizar con mayor detalle el efecto de la concentración de  $\text{SO}_2$  sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante el arranque en frío a  $300^\circ\text{C}$  y operación transitoria del convertidor en ambiente reductor a  $500^\circ\text{C}$ .

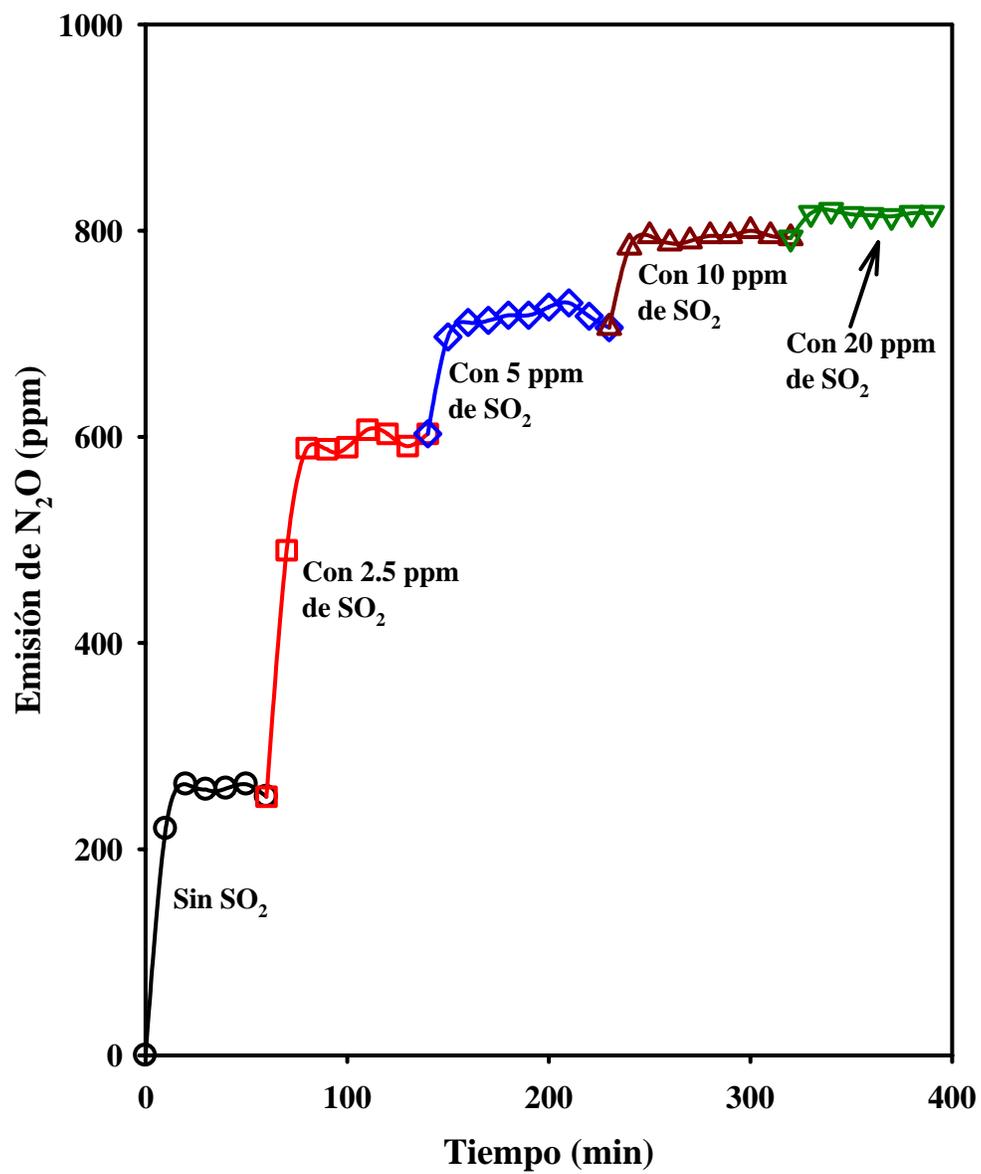
*a) Operación a  $300^\circ\text{C}$  en ambiente reductor*

Una prueba directa del impacto del  $\text{SO}_2$  sobre la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  se muestra en la Figura 4.13. En ausencia de  $\text{SO}_2$ , el convertidor catalítico activa la reducción de  $\text{NO}$  para formar  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$  en ambiente reductor. El convertidor catalítico fresco produce 280 ppm de  $\text{N}_2\text{O}$  en ausencia de  $\text{SO}_2$ . La adición de 10 ppm de  $\text{SO}_2$  genera un incremento instantáneo de la magnitud de  $\text{N}_2\text{O}$ , alcanzando 750 ppm. Además, la conversión de  $\text{NO}$  disminuye de 93% a 84%. Nuestros resultados muestran que el efecto es reversible. Cuando se remueve el  $\text{SO}_2$  de la corriente de gases de alimentación, la actividad de reducción de  $\text{NO}$  se regenera inmediatamente y la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  es similar a la que genera el convertidor catalítico fresco. La adición posterior de 20 ppm de  $\text{SO}_2$  disminuye la conversión de  $\text{NO}$  hasta 82%, pero la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  alcanza 800 ppm. Por arriba de 20 ppm de  $\text{SO}_2$  la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  tiene el mismo valor.

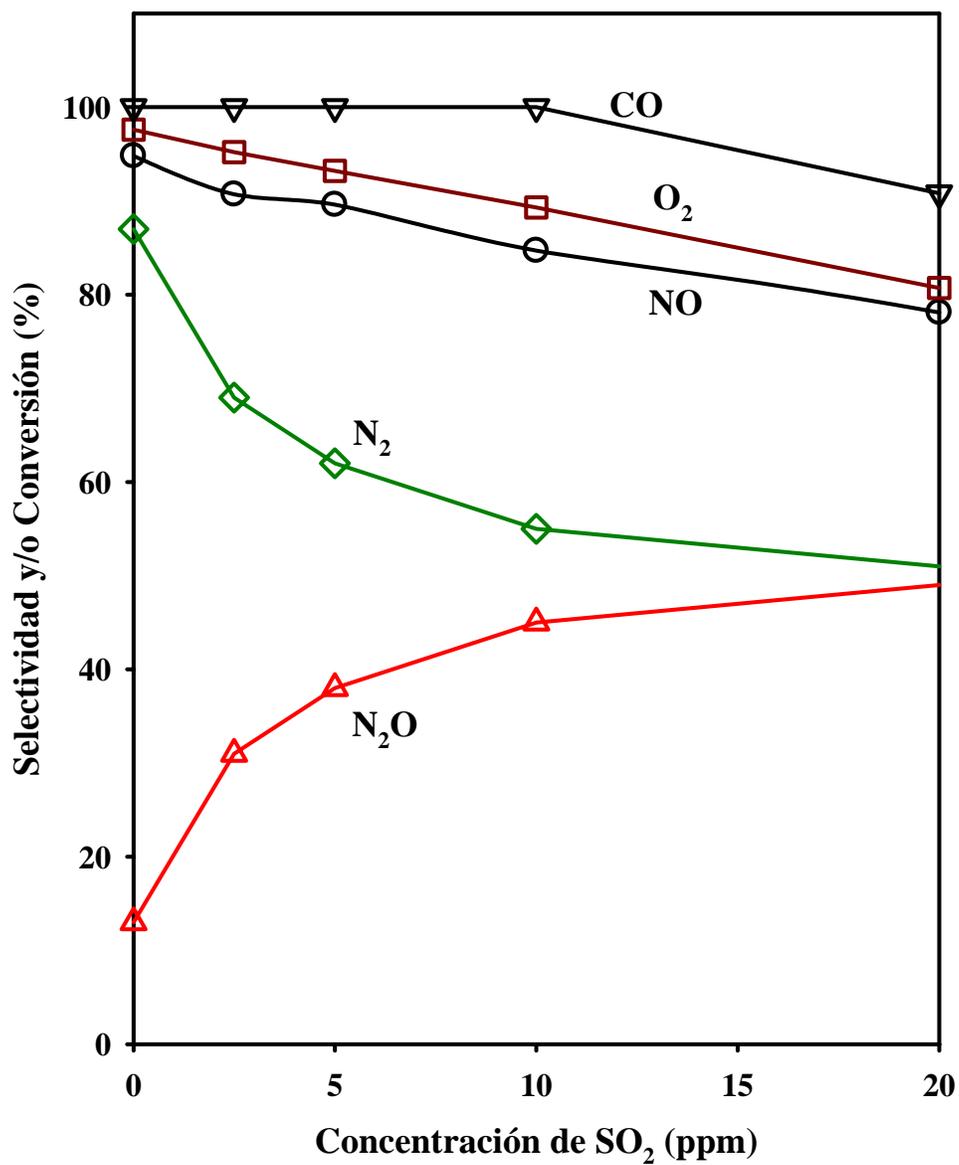
En línea con otros reportes de investigación [2-4], nuestros resultados muestran que la eficiencia de conversión de  $\text{NO}$  depende en gran medida del contenido de azufre en gasolina, como se observa en las Figuras 4.14 y 4.15.



**Figura 4.13.** Emisión de N<sub>2</sub>O y conversión de NO a 300°C en función del contenido de SO<sub>2</sub>. Ambiente reductor (A/C=14.60). Pd-TWC.



**Figura 4.14.** Efecto del nivel de azufre en gasolina sobre la formación de N<sub>2</sub>O sobre Pd-TWC. T=300°C. Ambiente reductor. A/C=14.60



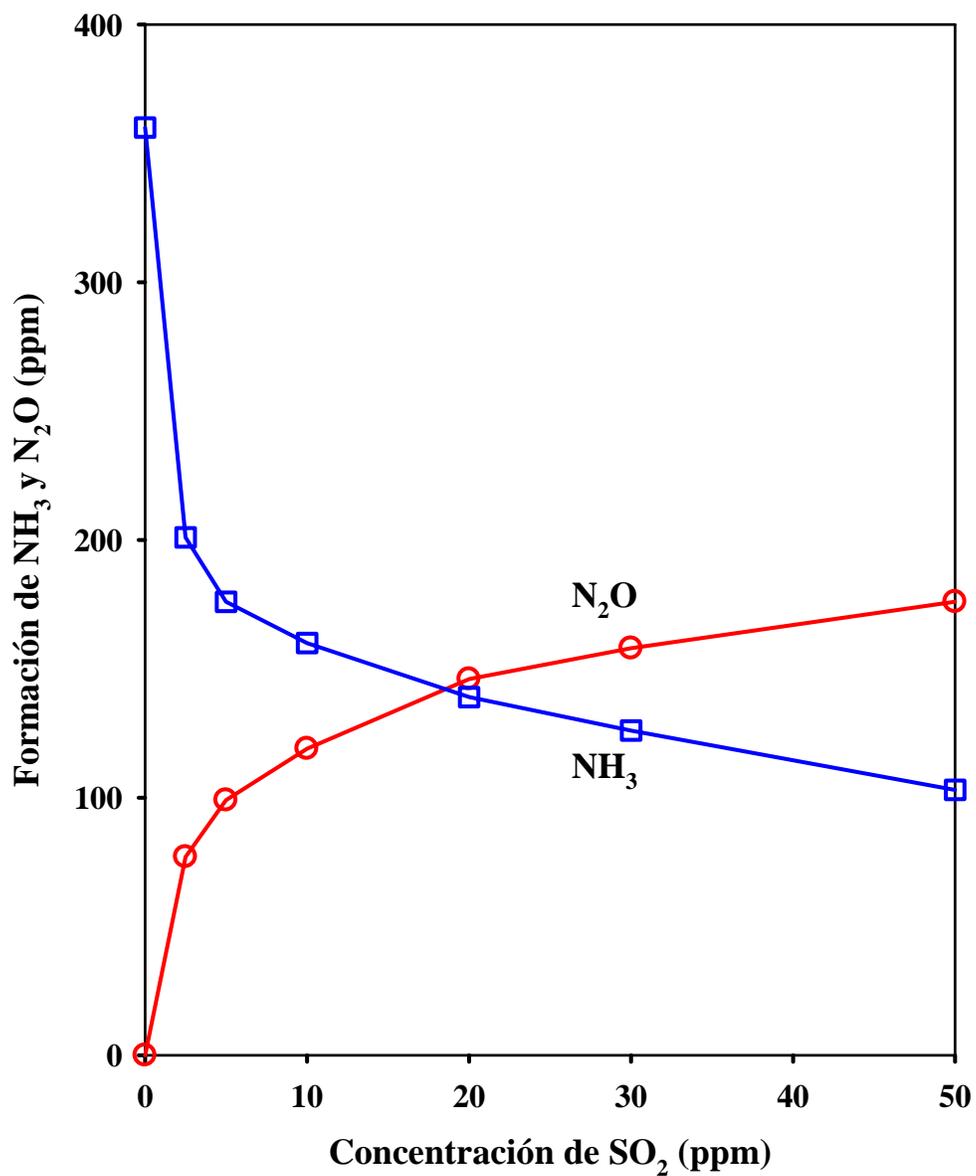
**Figura 4.15.** Efecto de la concentración de SO<sub>2</sub> sobre la formación de N<sub>2</sub>O sobre Pd-TWC durante el arranque en frío. T=300°C. A/C = 14.60.  $S_{N_2O} = [N_2O] / ([N_2O] + [N_2])$

Las gasolinas actuales en la Ciudad de México contienen 250 ppm de azufre en el caso de Pemex-Premiun y 500 ppm para la gasolina Pemex-Magna. Se espera que para 2012, el contenido de azufre en gasolina sea de 30 ppm [52]. En Estados Unidos [53], la Fase 3 del programa de combustibles limpios obliga a la industria de la refinación a producir gasolinas de ultra bajo azufre con 30 ppm. Se planea introducir en 2012 gasolinas con un máximo de 2.5 ppm de azufre. La Unión Europea, Canadá, Japón, Australia, entre otros países, están adaptando políticas similares a Estados Unidos. La tendencia mundial es producir gasolinas de bajo y ultra bajo azufre (con 2.5 ppm de azufre en gasolina).

Desde este punto de vista, nuestra investigación muestra que el uso de gasolinas de bajo azufre en vehículos equipados con tecnología de tres vías disminuye de manera importante la formación de  $N_2O$ , favoreciendo la formación de  $N_2$  durante el arranque en frío. Además, la eficiencia global de conversión de NO mejora (ver Figuras 4.14 y 4.15). Sin embargo, la Figura 4.14 muestra que la reducción hasta 2.5 ppm de azufre en gasolina no es suficiente. El mayor impacto sobre la formación de  $N_2O$  en vehículos equipados con convertidor catalítico de tres vías se alcanza utilizando combustibles de mayor calidad que contienen menos de 2.5 ppm de azufre.

*b) Operación a 500°C en ambiente reductor*

El efecto del  $SO_2$  sobre la formación de  $NH_3$  y  $N_2O$  durante la operación del convertidor catalítico en ambiente reductor a 500°C se presenta en la Figura 4.16. En ausencia de  $SO_2$  observamos que la reducción de NO sigue dos rutas paralelas de reacción para formar  $NH_3$  y  $N_2$ .



**Figura 4.16.** Efecto de la concentración de SO<sub>2</sub> sobre la formación de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> durante la operación del convertidor catalítico Pd-TWC a 500°C en ambiente reductor. A/C = 14.60

La adición de 10 ppm de SO<sub>2</sub> a la corriente de gases de reacción inhibe selectivamente la formación de NH<sub>3</sub>, pero abre una nueva ruta de reacción para formar N<sub>2</sub>O. La magnitud de la emisión de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O depende en gran medida de la concentración de SO<sub>2</sub>. En este sentido, el uso de gasolinas de bajo azufre inhibe la formación de N<sub>2</sub>O pero promueve la producción de NH<sub>3</sub>.

Summers y Baron [54] estudiaron el efecto del SO<sub>2</sub> sobre la formación de NH<sub>3</sub> en catalizadores de tres vías de Pt-Rh. Ellos reportaron que la presencia de SO<sub>2</sub> en los gases que emite el motor inhibe la formación de NH<sub>3</sub>. Concluyen que un envenenamiento selectivo por especies de azufre de los sitios que activan las reacciones que generan H<sub>2</sub>, la de RV y DGA, explica el efecto observado. Estos investigadores no reportaron la formación de N<sub>2</sub>O durante sus pruebas catalíticas. Se ha sugerido [49-50,55] que las reacciones de RV y DGA ocurren mediante un mecanismo redox similar al que se muestra a continuación:



Aquí \* representa un sitio de adsorción sobre el metal. Si aceptamos este mecanismo para la reacción de DGA, el envenenamiento del convertidor por SO<sub>2</sub> probablemente ocurre por bloqueo de la oxidación por el agua de la ceria reducida (reacción 14) o mediante la disminución de la tasa de la reacción 15, esto es, de la oxidación del CO<sub>ads</sub>. Se ha sugerido [56-57] que la reacción para sulfatar ceria involucra oxígeno de la estructura cristalina.



Gorte et al [58] han reportado que sobre ceria se forma una capa de  $Ce_2(SO_4)_3$ . La presencia o ausencia de metales nobles tiene poco efecto [58]. El  $SO_2$  actúa como agente reductor y la especie responsable de desactivar la ceria se atribuye principalmente al sulfato de ceria, el cual bloquea los sitios  $Ce^{3+}$  del ciclo redox en el proceso de almacenamiento de oxígeno [56-58]. En ambiente reductor, los grupos sulfato son inestables y pueden ser reducidos por CO e  $H_2$  probablemente a  $Ce_2O_2S$  [58].

Durante la reducción de grupos sulfato se ha reportado que la concentración de oxígeno sobre la superficie aumenta considerablemente [55,58]. Los átomos de oxígeno que permanecen adsorbidos sobre el metal bloquean los sitios requeridos para adsorber y disociar NO afectando la eficiencia del convertidor [20,59-62].

En nuestro caso, la presencia de átomos de oxígeno sobre la superficie del metal generados por la reducción de grupos sulfato permitiría explicar el aumento en la formación de  $N_2O$  vía reducción de NO por CO. Por otro lado, los grupos sulfato reducidos afectan la habilidad de la ceria para activar las reacciones de DGA y RV, inhibiendo la formación de  $H_2$  y por lo tanto la de  $NH_3$ . En este sentido, nuestros resultados permiten prever un incremento importante de la contribución de las emisiones de automotores a la concentración de  $NH_3$  en la atmósfera urbana en los próximos años, esto debido a la tendencia mundial a aumentar el consumo de gasolinas de bajo azufre en vehículos equipados con tecnología de tres vías.

## **4.2 Comparación de emisiones de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O contra emisión de vehículos medida en tiempo real**

Estudios recientes en vehículos equipados con tecnología de tres vías [13-17,29,31,63] han medido la emisión de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O en tiempo real utilizando diferentes ciclos de prueba de manejo, en particular FTP y US06. En este sentido, los resultados de nuestra investigación sobre emisión de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O se pueden comparar cualitativamente con resultados de estudios que han cuantificado la emisión de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O por vehículos en tiempo real. Sin embargo, es importante aclarar que hay algunas diferencias con nuestra investigación. La rampa de calentamiento del convertidor catalítico durante las pruebas de manejo es de 80 a 120°C/min. La velocidad promedio del vehículo durante la prueba modal de paro-y-arranque es de 40 a 60 km/h. La velocidad promedio en carretera es de 120 km/h. El tiempo de encendido del convertidor es de 180 a 240 s [31].

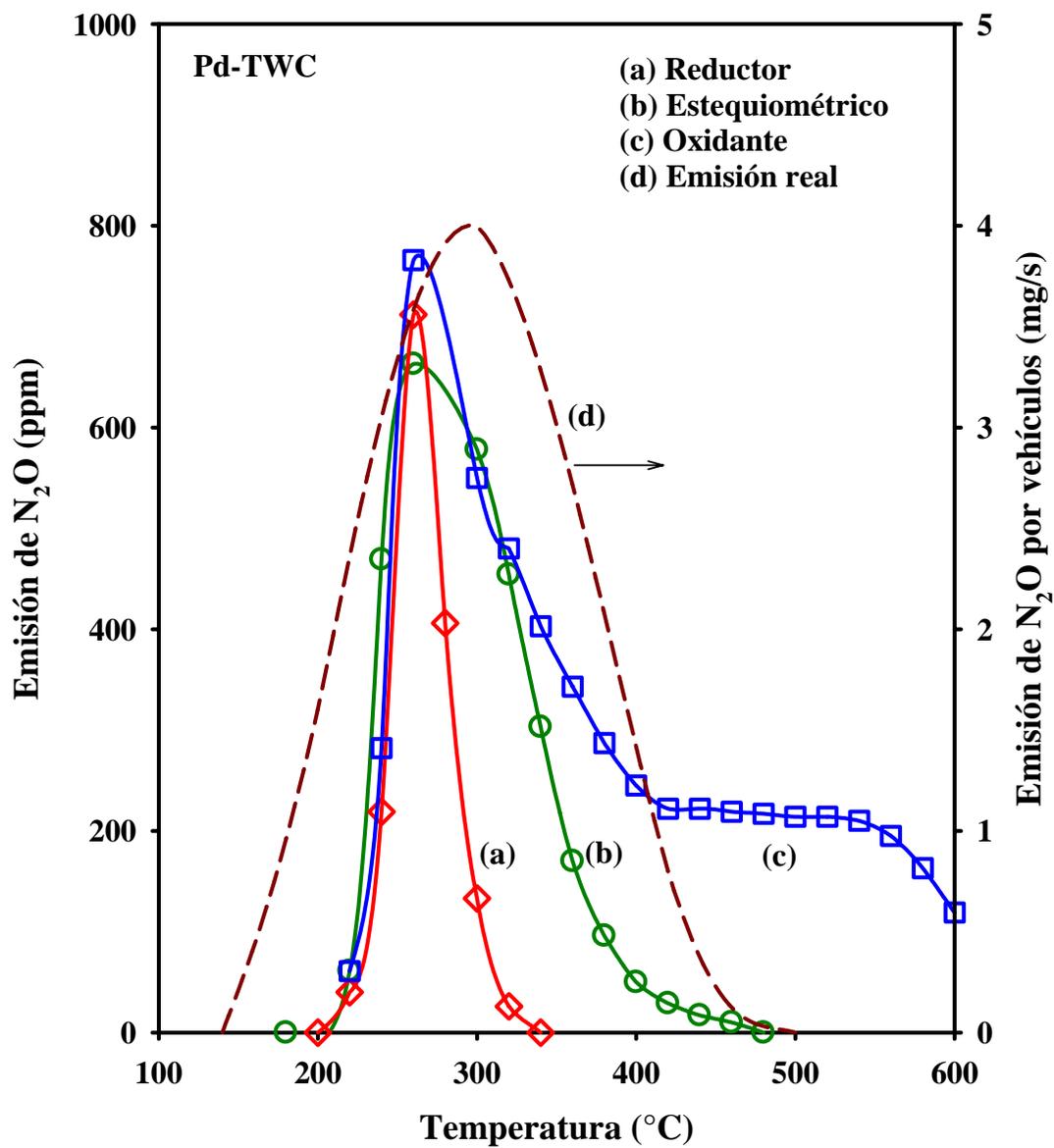
En nuestro caso, utilizamos un micro-reactor. La rampa de calentamiento es de 2°C/min. El tiempo de encendido es de 150 min (desde temperatura ambiente, ~20°C, hasta 250°C). La velocidad espacial para Pd-TWC fue de 100,000 h<sup>-1</sup>. Para el convertidor Pt-Pd-Rh-TWC fue de 185,000 h<sup>-1</sup>. En nuestro caso, las condiciones reductoras de operación en el convertidor equivalen a eventos de aceleración en el motor del vehículo. La operación oxidante del convertidor simula períodos de desaceleración en el motor del auto. La principal ventaja de nuestro sistema de reacción respecto de las investigaciones de emisión de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O en tiempo real en vehículos, es la versatilidad para analizar con mayor detalle los parámetros que afectan la formación de estos compuestos durante el arranque en frío y operación transitoria del convertidor catalítico.

#### 4.2.1 Arranque en frío

La emisión de  $N_2O$  durante el arranque en frío del convertidor Pd-TWC en condiciones oxidantes, estequiométricas y reductoras, así como su comparación con la emisión de  $N_2O$  por vehículos en tiempo real se muestra en la Figura 4.17. Nuestros resultados muestran que el convertidor activa la formación de  $N_2O$  a  $200^\circ C$ , alcanza un máximo a  $250^\circ C$  y después disminuye con el aumento de temperatura. La emisión de  $N_2O$  depende en gran medida de la relación A/C a la que opera el convertidor durante el arranque en frío. Otras variables que afectan la formación de  $N_2O$  son la temperatura, la concentración de oxígeno y el nivel de azufre en gasolina.

En línea con nuestros resultados, se ha reportado [16] que  $N_2O$  es el principal compuesto secundario que genera el convertidor catalítico durante los primeros 4 minutos del arranque en frío del motor, entre  $200$  y  $400^\circ C$ , lo que se muestra en la Figura 4.17(d). Los resultados de las investigaciones sobre emisión de  $N_2O$  por vehículos en tiempo real muestran que el arranque en frío y la temperatura del convertidor catalítico contribuyen en gran medida a la formación de  $N_2O$ . El estilo de manejo de paro-y-arranque, así como el manejo a alta velocidad parece no afectar la emisión de  $N_2O$  [16,29,31].

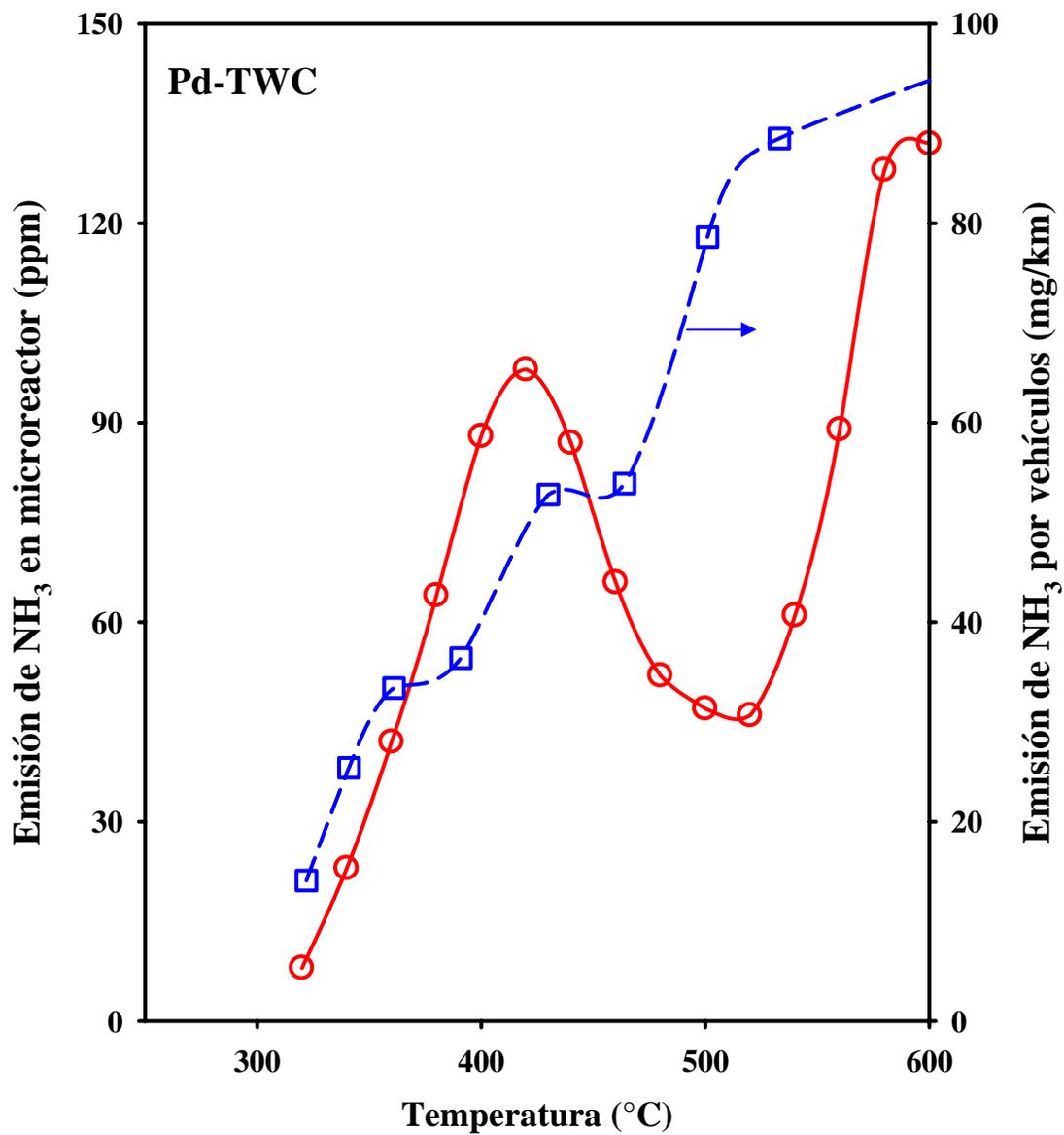
En general, los resultados de nuestra investigación son cualitativamente consistentes con reportes de emisión de  $N_2O$  en tiempo real que muestran un incremento de la concentración de este compuesto durante el arranque en frío al utilizar convertidores de tres vías. No se observa formación de  $N_2O$  cuando el convertidor alcanza su temperatura promedio de operación. Gracias a la versatilidad de nuestro sistema de reacción éste reproduce satisfactoriamente la emisión de  $N_2O$  por vehículos. Además, nuestros resultados muestran que el convertidor catalítico emite una importante cantidad de  $N_2O$  en la región de alta



**Figura 4.17.** Emisión de  $N_2O$  durante el arranque en frío durante la operación del convertidor catalítico de tres vías de Pd. ( $\diamond$ ) Reductor, ( $\circ$ ) Estequiométrico y ( $\square$ ) Oxidante. (-) Emisión de  $N_2O$  en tiempo real durante el ciclo de manejo FTP-75 [16].

temperatura en ambiente oxidante debido probablemente a la reducción de NO por hidrocarburos. Esto no ha sido reportado en la literatura abierta.

La emisión de  $\text{NH}_3$  durante el arranque en frío del convertidor catalítico se presenta en la Figura 4.18. En nuestro caso, la formación de  $\text{NH}_3$  se debe a que el convertidor catalítico activa las reacciones de RV y DGA, las cuales generan  $\text{H}_2$ . Éste reacciona con NO para formar  $\text{NH}_3$ . Entre 300 y 500°C la mayor fuente de  $\text{H}_2$  es la reacción de RV. Por arriba de esas temperaturas la fuente principal de  $\text{H}_2$  es la reacción de DGA. Nuestros resultados sobre emisión de  $\text{NH}_3$  coinciden cualitativamente con los datos reportados por Heeb et al. [13], Durbin et al. [14,63] y Huai et al. [15]. Ellos midieron en tiempo real la emisión de  $\text{NH}_3$  en vehículos durante el arranque en frío. Heeb et al. [13] reportaron que la emisión de  $\text{NH}_3$  se detecta después de 180 s, justo después de que el convertidor alcanza su temperatura de encendido, como se observa en la Figura 4.18. La emisión real se detecta a 300°C. Alcanza dos máximos a 350°C y 450°C. Posteriormente, la emisión de  $\text{NH}_3$  aumenta con la temperatura. Basados en nuestros resultados, podemos decir que la emisión de  $\text{NH}_3$  por vehículos reportada en tiempo real [13], mostrada en la Figura 4.18, entre 300 y 400°C se debe probablemente a la reducción de NO por  $\text{H}_2$  generado por RV. Por arriba de 450°C, además del  $\text{H}_2$  producido por RV, el convertidor catalítico activa la formación de  $\text{H}_2$  vía la reacción de desplazamiento de gas de agua. El incremento de la concentración de  $\text{H}_2$  sobre el convertidor explica el aumento de  $\text{NH}_3$  en el escape del vehículo. A 500°C, la emisión de  $\text{NH}_3$  por vehículos reportada en tiempo real es de 80 mg/km. El factor de US-EPA es de 63 mg/km. Si consideramos que la temperatura promedio a la que opera el convertidor es de 500°C, lo cual es correcto [13], la emisión de  $\text{NH}_3$  que genera el parque vehicular equipado con convertidor excede por 25% el factor US-EPA.

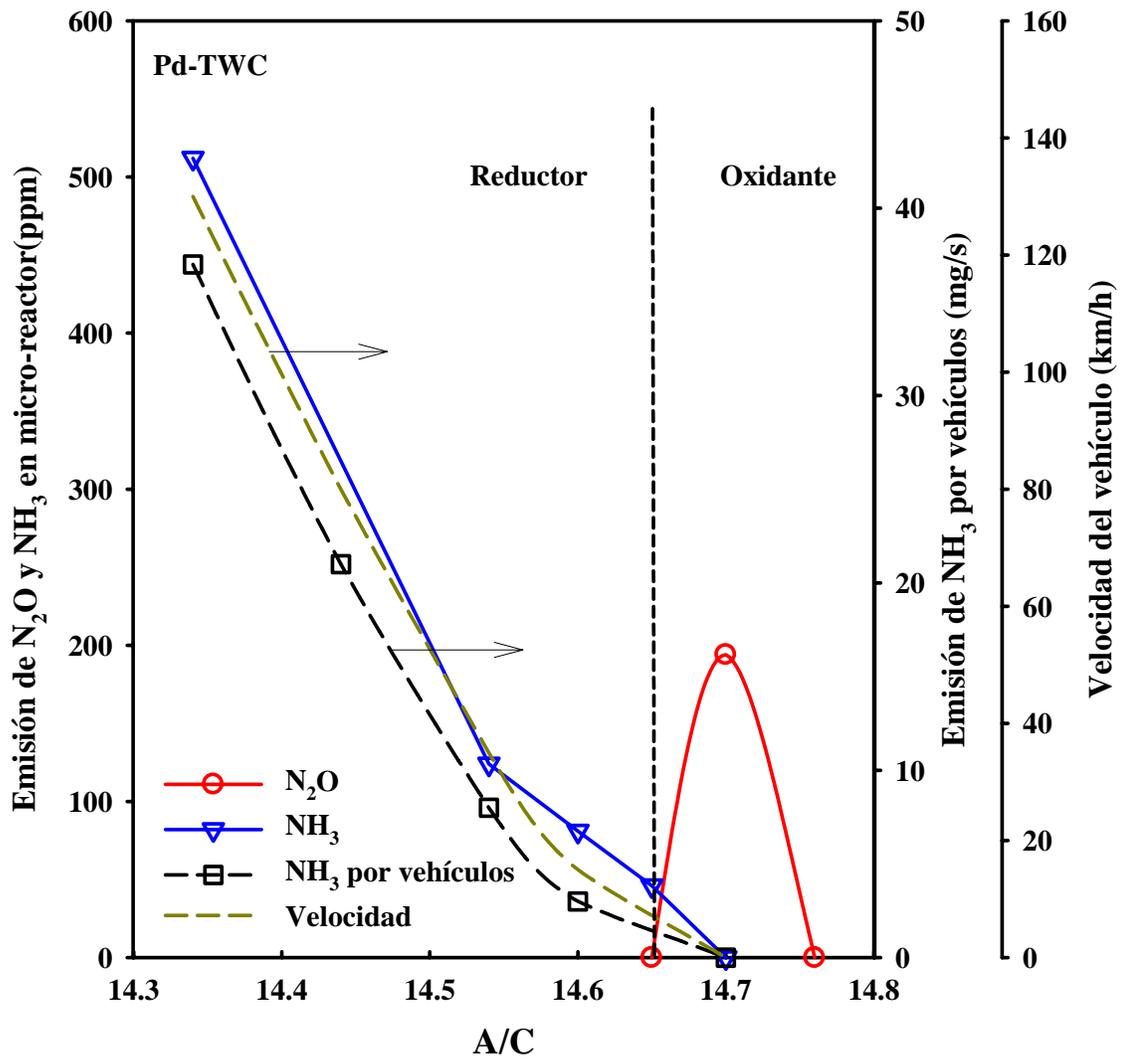


**Figura 4.18.** Emisión de NH<sub>3</sub> en micro reactor y por vehículos en tiempo real. (○) Pd-TWC y (◻) ciclo de manejo FTP-75 en tiempo real sobre un catalizador de tres vías de Pd-Rh [13].

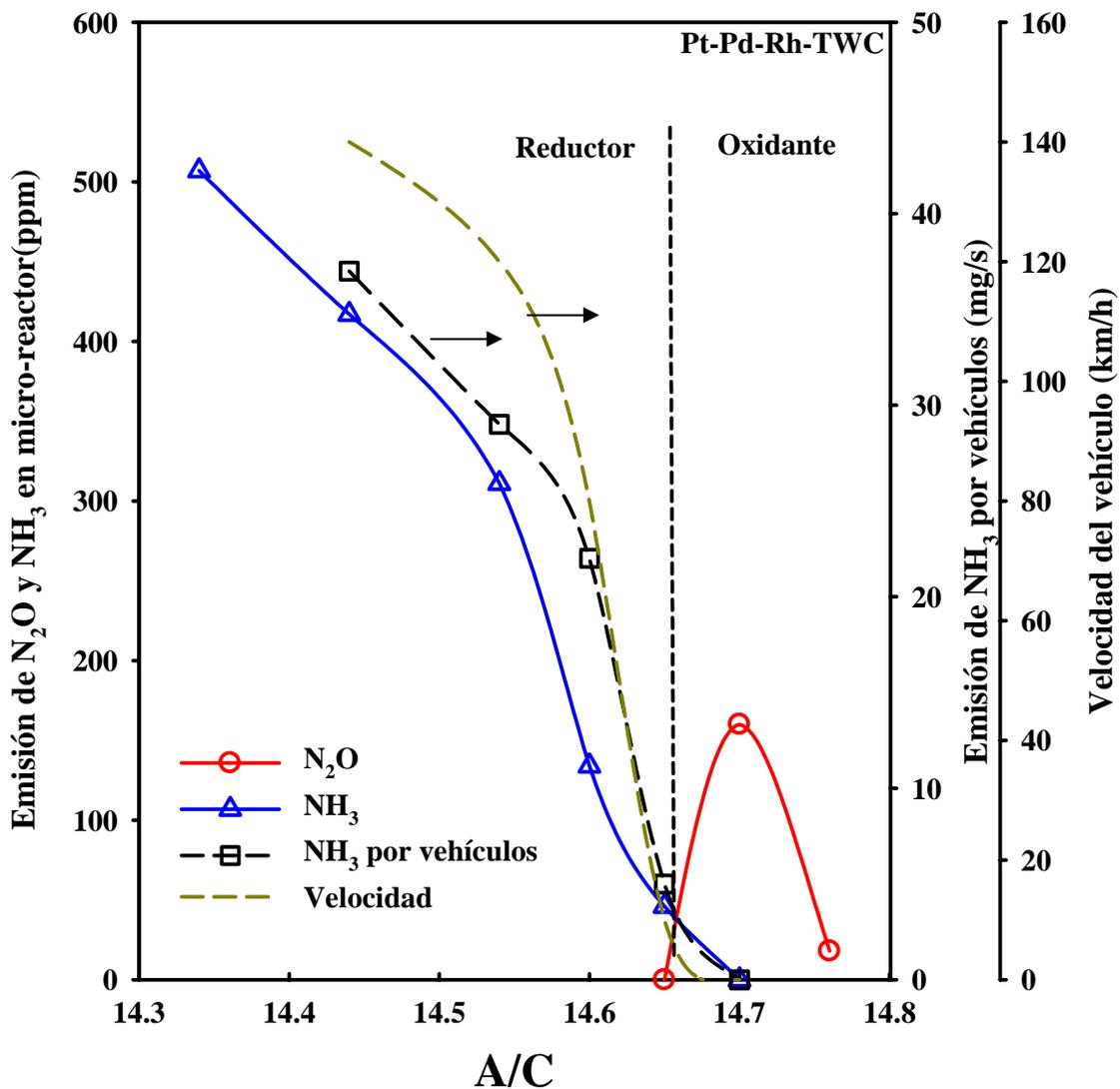
#### 4.2.2 *Emisión de NH<sub>3</sub> durante la operación transitoria del convertidor*

Se ha reportado que durante la prueba de manejo modal de paro-y-arranque, la principal emisión de NH<sub>3</sub> se alcanza durante los periodos cortos de aceleración, cuando el convertidor opera en condiciones reductoras [13-15,63]. Durante los periodos de desaceleración no se observa emisión de NH<sub>3</sub> debido a que el convertidor opera en ambiente oxidante. Durante la prueba de manejo modal, la temperatura del convertidor oscila alrededor de 500°C y la velocidad varía entre 0-60 km/h [13]. Por otro lado, las investigaciones sobre pruebas de manejo en vehículos desplazándose a alta velocidad han reportado que la concentración de NH<sub>3</sub> emitido es mayor que en las pruebas de paro-y-arranque [13]. En alta velocidad, la temperatura del convertidor oscila alrededor de 550°C y el vehículo se desplaza entre 60 y 140 km/h [13].

Las Figuras 4.19 y 4.20 comparan semi-cuantitativamente la emisión de NH<sub>3</sub> reportada en tiempo real por vehículos con los resultados obtenidos en nuestra investigación. En general, el punto de inflexión de la curva de emisión de NH<sub>3</sub> de nuestros resultados correlaciona con el estilo de manejo de paro-y-arranque. Condiciones netamente reductoras de nuestra investigación correlacionan con el estilo de manejo a alta velocidad. Derivado de esta comparación semi-cuantitativa, podemos decir que durante el ciclo de manejo modal de paro-y-arranque, la formación de NH<sub>3</sub> se debe probablemente a la reducción de NO por H<sub>2</sub> generado principalmente vía la reacción de RV. La emisión de NH<sub>3</sub> de vehículos desplazándose a alta velocidad aumenta debido a que hay mayor producción de H<sub>2</sub>, tanto por RV como por GDA. Aunque nuestros resultados de emisión de NH<sub>3</sub> coinciden con los reportes de automóviles, nosotros detectamos una emisión de N<sub>2</sub>O a alta velocidad y durante desaceleración que no se ha reportado en pruebas con automóviles.



**Figura 4.19.** Emisión de  $NH_3$  y  $N_2O$  durante la operación del convertidor en función de la relación aire-combustible a  $500^\circ C$  y emisión de  $NH_3$  durante la prueba de manejo US06 [13,15]. ( $\circ$ )  $N_2O$  y ( $\nabla$ )  $NH_3$  por esta investigación. ( $\square$ )  $NH_3$  y (—) velocidad del vehículo.



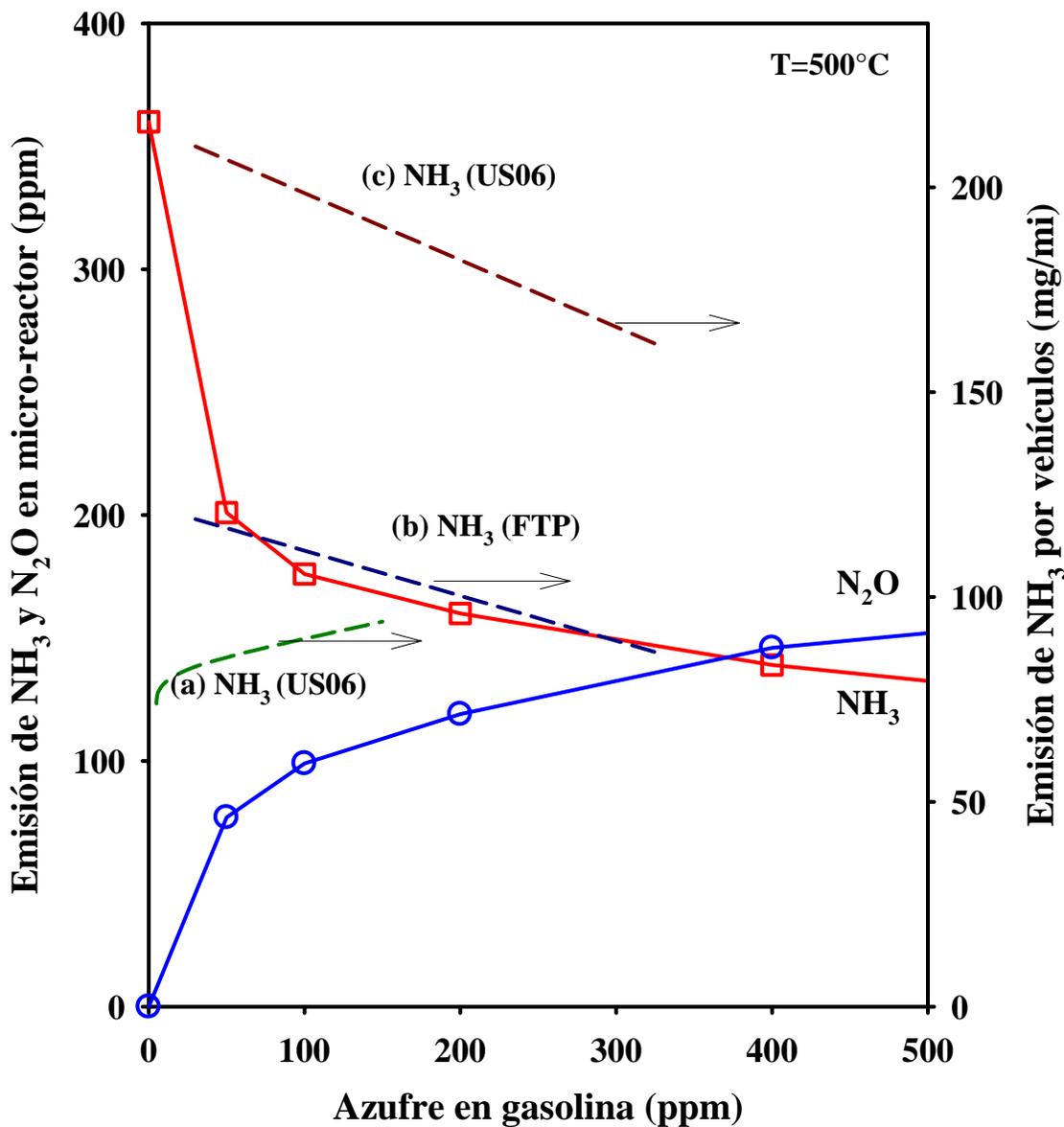
**Figura 4.20.** Emisión de  $NH_3$  y  $N_2O$  durante la operación del convertidor en función de la relación aire-combustible a  $500^\circ C$  y emisión de  $NH_3$  durante la prueba de manejo US06 [13,15]. ( $\circ$ )  $N_2O$  y ( $\triangle$ )  $NH_3$  por esta investigación. ( $\square$ )  $NH_3$  y (—) velocidad del vehículo.

La emisión aproximada es equivalente a 15 - 18 mg de  $N_2O$ /km para una base de cálculo de 50 km/d de recorrido, suponiendo que la eficiencia del motor es de 10 km/l.

La flexibilidad de nuestro equipo de reacción y las condiciones de operación que utilizamos durante nuestra investigación permiten simular satisfactoriamente la operación del convertidor de tres vías. En este sentido, nuestros resultados son consistentes cualitativamente con reportes de emisión de  $NH_3$  por vehículos en tiempo real, pero además también muestran que durante los periodos de desaceleración, el convertidor catalítico produce una importante cantidad de  $N_2O$ .

#### *4.2.3 Efecto del $SO_2$ sobre la formación de $NH_3$ y $N_2O$ durante la operación del convertidor catalítico comercial de tres vías*

Inicialmente, el convertidor catalítico de tres vías fue diseñado para operar con alto nivel de azufre en gasolina [3]. Esto simplificó el diseño, de alguna manera, ya que el  $SO_2$  desactiva varias reacciones [3]. Sin embargo, el contenido de azufre en gasolina juega un papel muy importante en toda la red de reacciones que se activan durante el ciclado del convertidor catalítico [5]. En particular, en el caso de los productos secundarios que hemos discutido en este trabajo, nuestros resultados (Figura 4.21) muestran claramente que el uso de gasolina de bajo azufre inhibe la formación de  $N_2O$  pero a la vez aumenta la concentración de  $NH_3$  que genera el convertidor. En general, nuestros resultados son consistentes con estudios previos sobre emisión en tiempo real de  $NH_3$  de vehículos; la disminución del contenido de azufre en gasolina favorece la emisión de  $NH_3$  durante los ciclos de manejo US06 y FTP, como se muestra en la Figura 4.21 (b) y (c) [63].



**Figura 4.21.** Emisión de  $N_2O$  y  $NH_3$  en función del contenido de azufre en gasolina a  $500^\circ C$  bajo condiciones reductoras. Emisión de  $NH_3$  por vehículos (a) US06, (b) FTP y (c) US06 [31,63]

La emisión de  $\text{NH}_3$  es mayor en vehículos que operan bajo ciclos de prueba de manejo agresivos como US06, esto parece deberse a que este ciclo tiene una mayor contribución de eventos prolongados de aceleración ya que utiliza mayores velocidades que el FTP.

Durbin et al. [31,63] han investigado el efecto de la concentración de azufre sobre la formación de  $\text{NH}_3$  en vehículos equipados con convertidor catalítico. Ellos reportaron que el uso de gasolina de bajo azufre en vehículos con convertidor de tres vías causa un aumento en la emisión de  $\text{NH}_3$  por el escape de los vehículos [63], como se muestra en la Figura 4.21 (b) y (c). Una publicación posterior [31] del mismo grupo de investigación mostró que el uso de gasolina de bajo azufre disminuye la emisión de  $\text{NH}_3$  en algunos vehículos, como se muestra en la Figura 4.21(a). En otros vehículos no observaron cambio en la emisión de  $\text{NH}_3$  por uso de gasolinas de bajo azufre [31]. Para su investigación utilizaron vehículos con certificación LEV, ULEV y SULEV. Para analizar la concentración de  $\text{NH}_3$  en función del contenido de azufre en gasolina, ellos utilizaron bolsas y túnel de dilución. Además, determinaron la emisión de  $\text{NH}_3$  en tiempo real. La concentración de compuestos de azufre en gasolina fue de 5, 30 y 150 ppm. Ellos no explican por qué la concentración de  $\text{NH}_3$  en algunos casos incrementa y en otros disminuye por uso de gasolina de bajo azufre en su investigación.

Interesantemente, el comportamiento de la emisión de  $\text{NH}_3$  en tiempo real por vehículos reportado por Durbin et al. [63], es consistente con reportes previos de investigación sobre emisión de  $\text{NH}_3$  en tiempo real [13-17]. Sin embargo, diferentes tendencias en la emisión en tiempo real de  $\text{NH}_3$  al variar el contenido de azufre en gasolina ha sido reportada en varios casos [13-17, 63].

Una posible explicación de esto es que el  $\text{NH}_3$  recolectado en las bolsas reaccione con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para formar partículas finas de bisulfato y sulfato de amonio antes de analizar las muestras. Esto disminuiría la concentración de  $\text{NH}_3$  y además corresponde a la química explicar la producción de aerosoles de sulfato de amonio. Los factores que afectan la tasa de formación de las sales de sulfato de amonio son la temperatura, humedad relativa y, lo más importante, concentración de  $\text{NH}_3$  en fase gas [6]. Además, se ha reportado que la concentración de  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}$  promueven la reacción de oxidación de  $\text{SO}_2$  con  $\text{NH}_3$  para formar sulfato de amonio [65]. Concentraciones bajas de  $\text{SO}_2$  favorecen la formación de aerosoles [64-65].

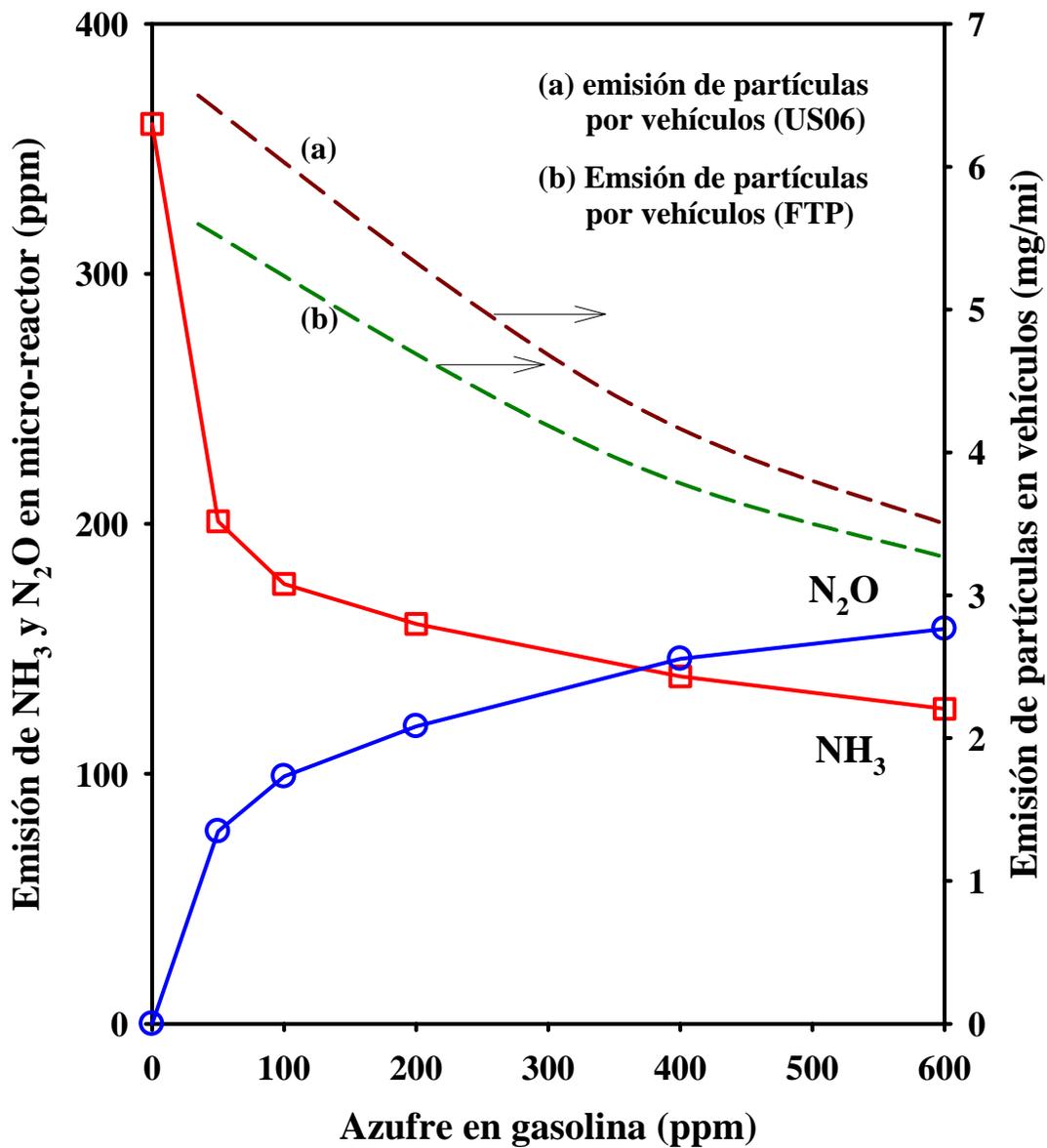
Mohn et al. [66] y Heeb et al. [13], han concluido que el muestreo en bolsas y el muestreo en túnel de dilución no son la forma apropiada para determinar  $\text{NH}_3$  en vehículos debido a una pérdida severa de la concentración de  $\text{NH}_3$  gaseoso. En resumen, la formación de aerosoles de sales de amonio en la bolsa de recolección de muestra y el muestreo incorrecto de la muestra para análisis de  $\text{NH}_3$  en las pruebas con automóviles pueden explicar la diferencia entre la consistencia de nuestros resultados sobre emisión de  $\text{NH}_3$  y la gran variabilidad de aquellos obtenidos por Durbin et al [31].

La formación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el convertidor es factible. Se ha reportado [46,68] que en ambiente oxidante Pt y Pd activan la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  entre  $300^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ . El  $\text{SO}_3$  reacciona rápidamente con el vapor de agua presente en los gases que emite el motor para formar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La alúmina juega un papel importante en este proceso, debido a que puede almacenar grandes cantidades de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cuando el convertidor opera en condiciones oxidantes por debajo de  $500^\circ\text{C}$ . A temperatura elevada ( $> 500^\circ\text{C}$ ), el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  almacenado sobre la alúmina se libera durante la operación del convertidor en condiciones reductoras.

La ceria también interactúa con el  $\text{SO}_2$  presente en los gases que emite el motor [2]. A temperatura ambiente,  $\text{SO}_2$  se adsorbe en forma molecular sobre la ceria, la especie primaria que se forma es  $\text{SO}_3$  y posteriormente se oxida a  $\text{SO}_4^{2-}$  por arriba de  $200^\circ\text{C}$  [56,58,69]. La hidratación de  $\text{SO}_3$  para producir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  depende sensiblemente de la presión de vapor de agua [64]. Alta concentración de humedad favorece la formación de sulfatos [6].

En nuestro caso, la humedad de los gases que emite el motor varía entre 10 y 12% vol, en este ambiente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NH}_3$  pueden reaccionar para producir núcleos de bisulfato y sulfato de amonio en el convertidor catalítico de tres vías.

En apoyo a nuestra hipótesis sobre la formación de partículas finas sobre el convertidor, la Figura 4.22 muestra que el incremento de  $\text{NH}_3$  formado sobre el convertidor catalítico en nuestras pruebas tiene la misma tendencia que la emisión de partículas finas que se generan durante los ciclos de manejo FTP y US06 en automóviles [67]. En ambos ciclos de manejo la emisión de partículas finas aumenta al disminuir el contenido de azufre en la gasolina. Por otro lado, durante los períodos de aceleración la concentración de  $\text{NH}_3$  y partículas también aumenta [67]. Estos resultados son aún preliminares. Es necesaria mayor investigación en esta área para verificar que el uso de gasolina de bajo azufre promueve la formación de partículas finas y ultra finas de sulfato y bisulfato de amonio sobre el convertidor catalítico de tres vías.



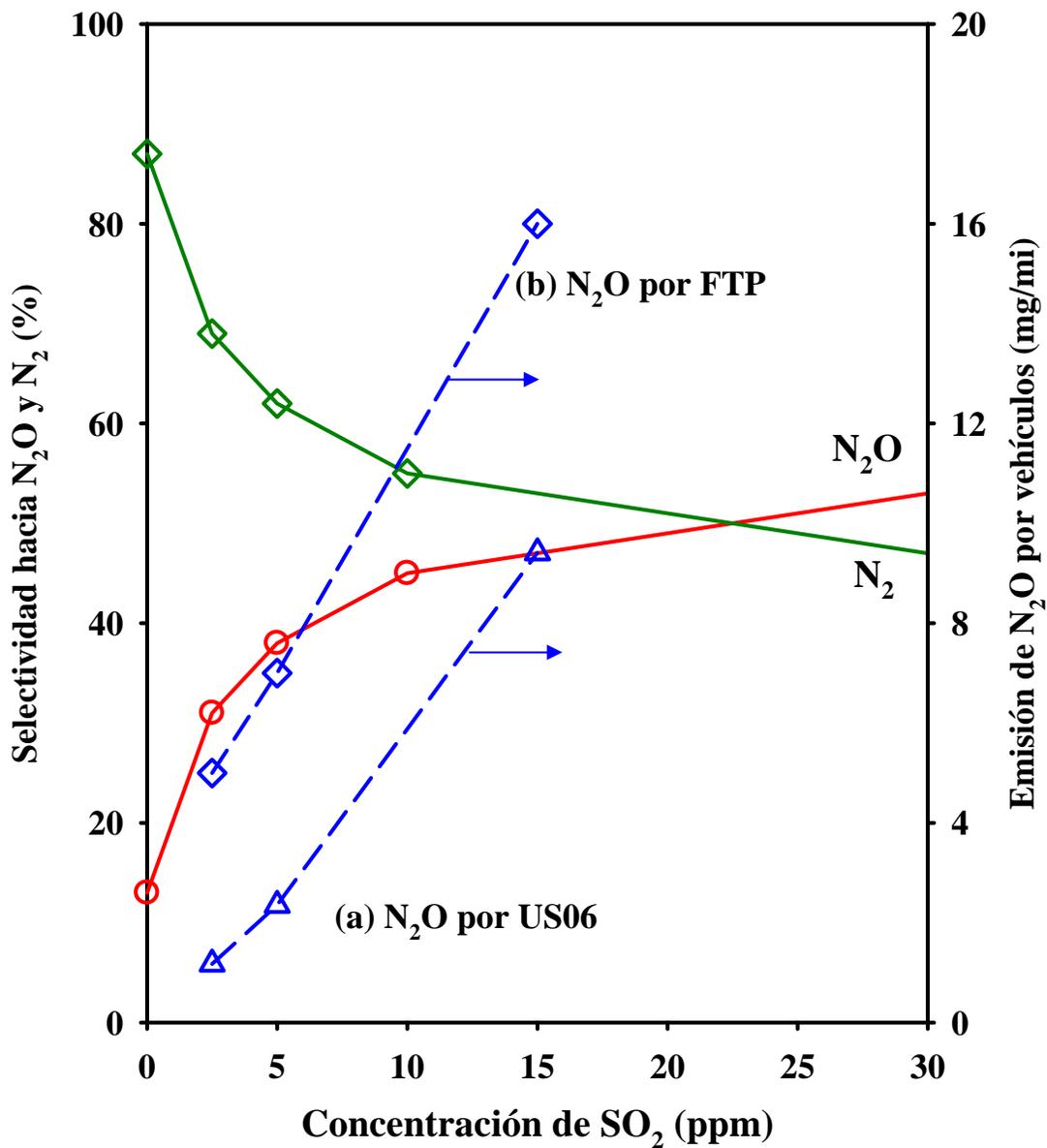
**Figura 4.22.** Emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$  en función del contenido de azufre en gasolina a  $500^\circ\text{C}$ . Emisión de partículas finas por (a) US06 y (b) FTP [67].

#### 4.2.4 *Efecto del SO<sub>2</sub> sobre la formación de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O durante el arranque en frío del convertidor catalítico comercial de tres vías*

En pruebas isotérmicas a 300°C, temperatura cercana a la del máximo de producción de N<sub>2</sub>O durante el arranque en frío, en ausencia de SO<sub>2</sub> la selectividad a N<sub>2</sub>O es aproximadamente 17% (Figura 4.23). La adición de SO<sub>2</sub> a la corriente de gases de reacción aumenta notablemente la selectividad hacia N<sub>2</sub>O. Es decir, la emisión de N<sub>2</sub>O aumenta con el contenido de azufre en gasolina.

En nuestro caso, reducir el azufre en gasolina de 300 ppm hasta 5 ppm (equivalente a 20 ppm de SO<sub>2</sub> y 2.5 ppm de SO<sub>2</sub>, respectivamente), disminuye por un factor de 3 la emisión de N<sub>2</sub>O durante la operación del convertidor a 300°C.

Durbin et al. [16,31] investigaron el efecto del contenido de azufre en gasolina sobre la emisión de N<sub>2</sub>O por vehículos operando bajo ciclos de prueba de manejo FTP y US06. Sus resultados se comparan con nuestros datos en la Figura 4.23. Ellos reportaron que la emisión de N<sub>2</sub>O aumenta por un factor de 4 al incrementar la concentración de 30 ppm a 330 ppm de azufre en gasolina. Ellos concluyen que el uso de gasolina de bajo azufre contribuye a disminuir la emisión de N<sub>2</sub>O por vehículos. Estos resultados son consistentes con nuestra investigación.



**Figura 4.23.** Emisión de N<sub>2</sub>O en función del contenido de SO<sub>2</sub> en los gases que emite el motor a 300°C bajo condiciones reductoras. Emisión de N<sub>2</sub>O por vehículos durante la prueba de manejo (a) US06 y (b) FTP [16,31].

### 4.3 Catalizadores Modelo

Para entender el efecto del  $\text{SO}_2$  sobre la actividad catalítica del convertidor de tres vías hacia la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante el arranque en frío y operación transitoria del convertidor, llevamos a cabo experimentos sobre catalizadores modelo de Pd soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El contenido de Pd en todos los casos fue de 0.4% peso. El contenido de ceria se fijó en 2, 6 y 10% peso respecto de la alúmina.

Inicialmente, las condiciones de reacción y la concentración de gases de reacción para las pruebas catalíticas sobre los catalizadores modelo fueron iguales a aquellas utilizadas en la experimentación con el convertidor catalítico comercial. Posteriormente utilizamos sólo CO e  $\text{H}_2$  para formar  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  mediante la reducción de NO en presencia de diferentes concentraciones de  $\text{SO}_2$  en la corriente de gases de reacción.

#### 4.3.1 Arranque en frío sobre catalizadores modelo

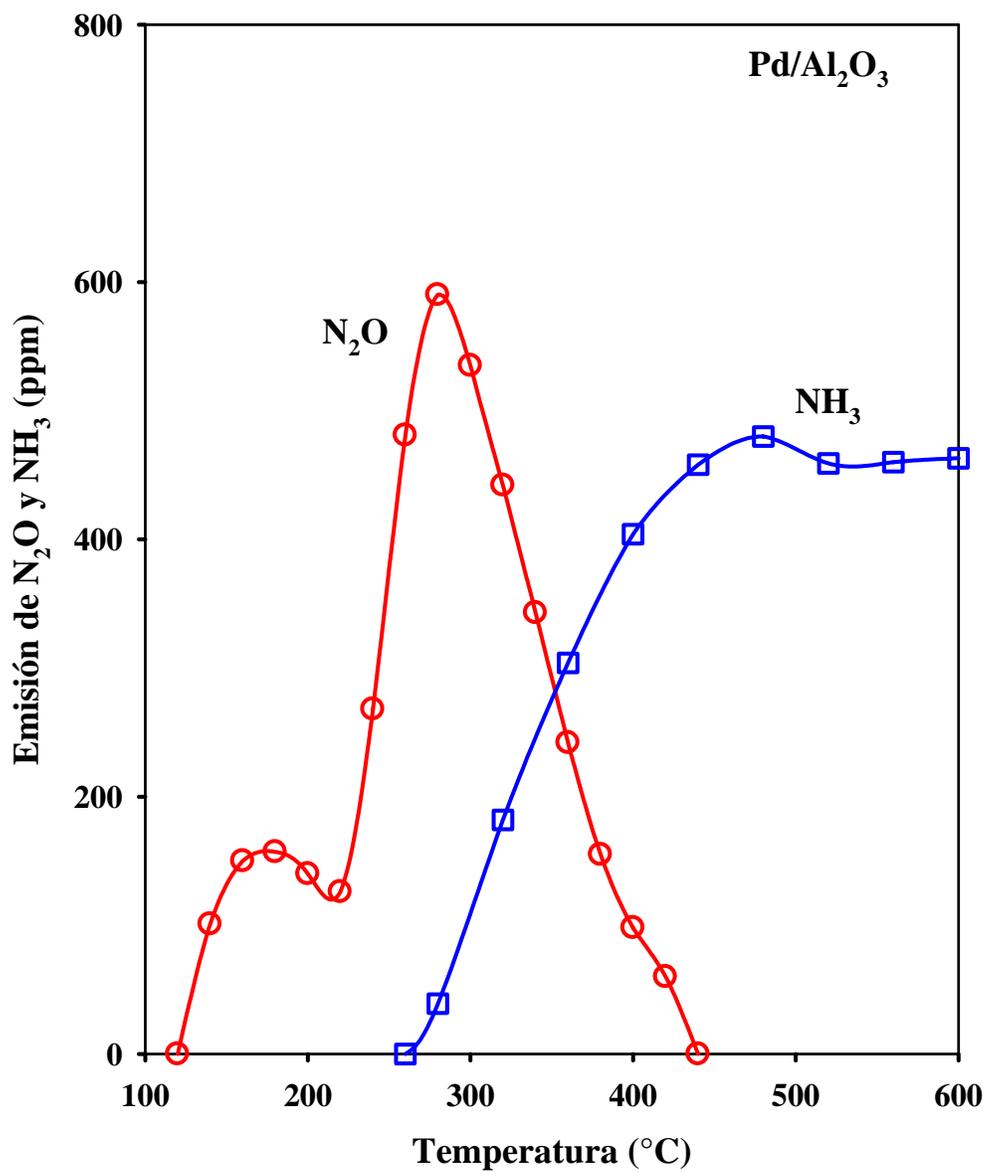
La formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  sobre Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante el arranque en frío se presenta en la Figura 4.24. Nuestros resultados muestran que el catalizador modelo Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  parece activar la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  en dos etapas al aumentar la temperatura. Inicialmente, el catalizador activa la reducción de NO por  $\text{H}_2$  al llegar a  $110^\circ\text{C}$ , y se alcanza un máximo de 180 ppm de  $\text{N}_2\text{O}$  a  $170^\circ\text{C}$ , para después disminuir ligeramente y volver a aumentar, llegando a cerca de 600 ppm a  $280^\circ\text{C}$  y finalmente desaparecer a  $450^\circ\text{C}$ . La segunda etapa de formación de  $\text{N}_2\text{O}$  parece deberse a la reducción de NO por CO. Por otro lado, cuando el catalizador ha alcanzado la temperatura de encendido, se activa la generación de  $\text{NH}_3$  a  $250^\circ\text{C}$ . El incremento de temperatura favorece la formación de  $\text{NH}_3$ , el cual alcanza 500

ppm a 450°C. A diferencia de la formación de N<sub>2</sub>O, que claramente pasa por un máximo, a partir de 450°C la formación de NH<sub>3</sub> permanece constante en 500 ppm.

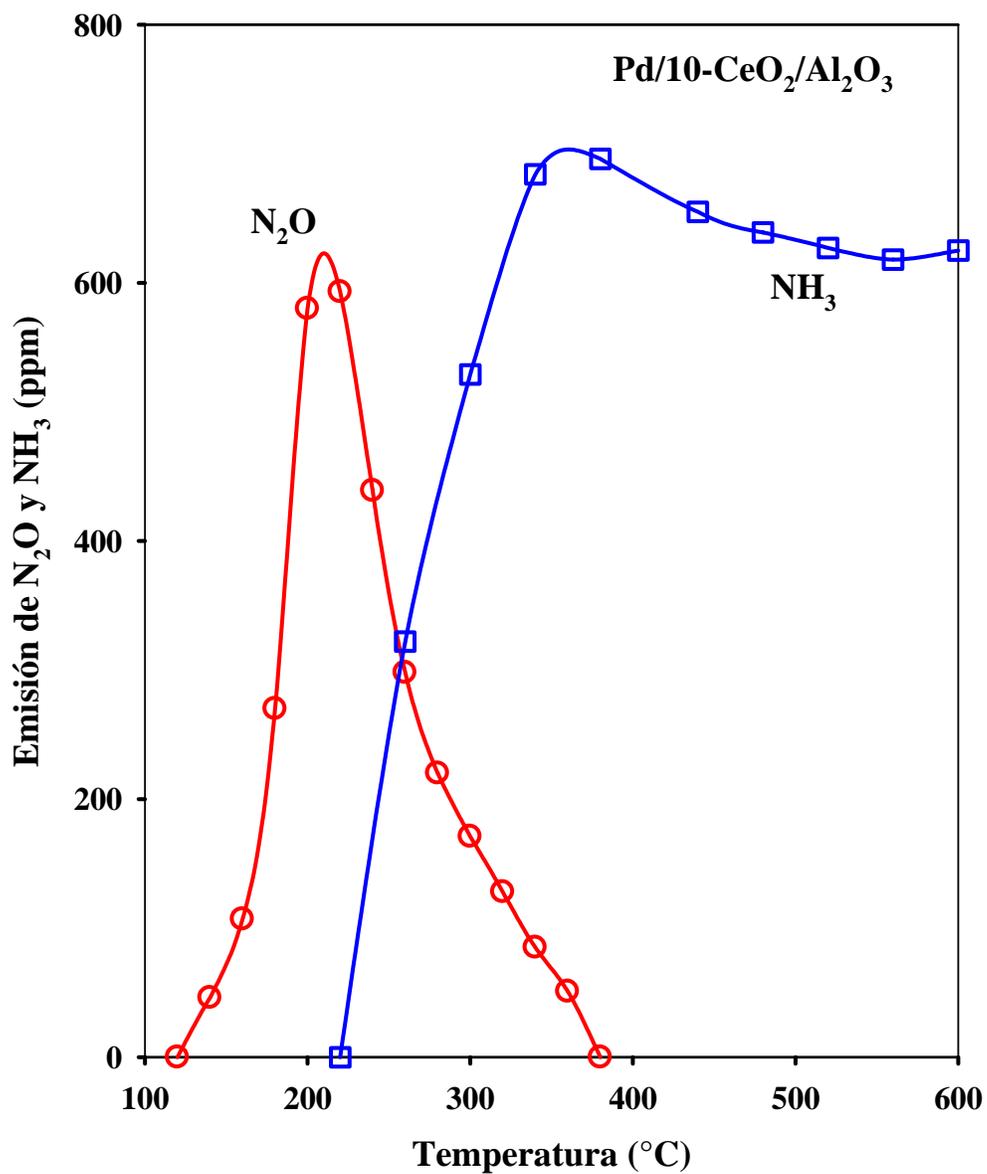
Además del catalizador modelo de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, durante nuestra experimentación utilizamos catalizadores modelo de Pd soportados sobre CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 2, 6 y 10% peso de contenido de CeO<sub>2</sub> respecto de la alúmina. La Figura 4.25 muestra la formación de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> para el catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (con 10% peso de CeO<sub>2</sub>) durante el arranque en frío en ambiente reductor. Encontramos que la formación de N<sub>2</sub>O se activa a 110°C y alcanza un máximo de 600 ppm a 200°C para después disminuir. El incremento posterior de temperatura sobre la superficie del catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activa la formación de NH<sub>3</sub>. Alcanza un máximo de 700 ppm de NH<sub>3</sub> a 350°C y posteriormente permanece estable a partir de 500°C generando 600 ppm.

A diferencia del catalizador modelo Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activa la oxidación de H<sub>2</sub> pero inhibe la formación de N<sub>2</sub>O por reducción de NO con H<sub>2</sub>. Sin embargo, la presencia de CeO<sub>2</sub> desplaza hacia menor temperatura (de 200°C a 120°C) el encendido de la reducción de NO por CO para formar N<sub>2</sub>O, con respecto del catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formación de NH<sub>3</sub> sobre Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede explicar por el hecho de que este catalizador modelo activa las reacciones de reformado de vapor y desplazamiento de gas de agua, como se observa en la Figura 4.26. El incremento de la concentración de H<sub>2</sub> sobre la superficie del catalizador favorece la formación de NH<sub>3</sub>.

La Figura 4.26 muestra que la fuente principal de hidrógeno para formar NH<sub>3</sub> durante el arranque en frío sobre Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtiene vía reacción de RV. La producción de H<sub>2</sub> vía reformado de vapor se activa a 300°C, para alcanzar un máximo de 3000 ppm de H<sub>2</sub> a 450°C y después disminuir.



**Figura 4.24.** Formación de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> durante el arranque en frío sobre el catalizador modelo Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A/C = 14.60.



**Figura 4.25.** Formación de  $N_2O$  y  $NH_3$  durante el arranque en frío sobre el catalizador modelo  $Pd/10-CeO_2-Al_2O_3$ .  $A/C = 14.60$ .

A partir de los 500°C, el H<sub>2</sub> se genera vía reacción de desplazamiento de gas de agua. Por otro lado, la Figura 4.26 muestra que el catalizador modelo Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activa la reacción de RV a 350°C. Alcanza un máximo de emisión de H<sub>2</sub> de 2000 ppm a 450°C. Posteriormente disminuye con la temperatura. Nuestros resultados muestran que la presencia de CeO<sub>2</sub> sobre el catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promueve la formación de H<sub>2</sub> y en consecuencia, la producción de NH<sub>3</sub> es mayor que en el caso del catalizador modelo Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La presencia de CeO<sub>2</sub> parece no afectar la formación de N<sub>2</sub>O en ambiente reductor.

La formación de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> sobre catalizadores modelo Pd/2-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/6-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sigue la tendencia que se presenta en las Figuras 4.25 y 4.26 del catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La diferencia fundamental es la cantidad de H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> formada en cada uno de ellos. Encontramos que la producción de H<sub>2</sub> y por consecuencia la formación de NH<sub>3</sub> aumenta con el contenido de CeO<sub>2</sub> sobre el catalizador.

Las Figuras 4.27 y 4.28 comparan la emisión de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> de los catalizadores modelo Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la del convertidor catalítico comercial Pd-TWC bajo condiciones similares de reacción. La Figura 4.27 muestra que el máximo de la emisión de N<sub>2</sub>O se alcanza a 280°C para el catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En el caso del convertidor comercial, el máximo de N<sub>2</sub>O se desplaza a 250°C. El catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcanza el máximo a 200°C. La reacción para producir N<sub>2</sub>O se activa a 120°C. El máximo de N<sub>2</sub>O corresponde al 100% de conversión de CO en los tres casos. En el catalizador modelo Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el primer máximo a 160°C corresponde al 100% de conversión de H<sub>2</sub>. La Figura 4.28 muestra que la formación de

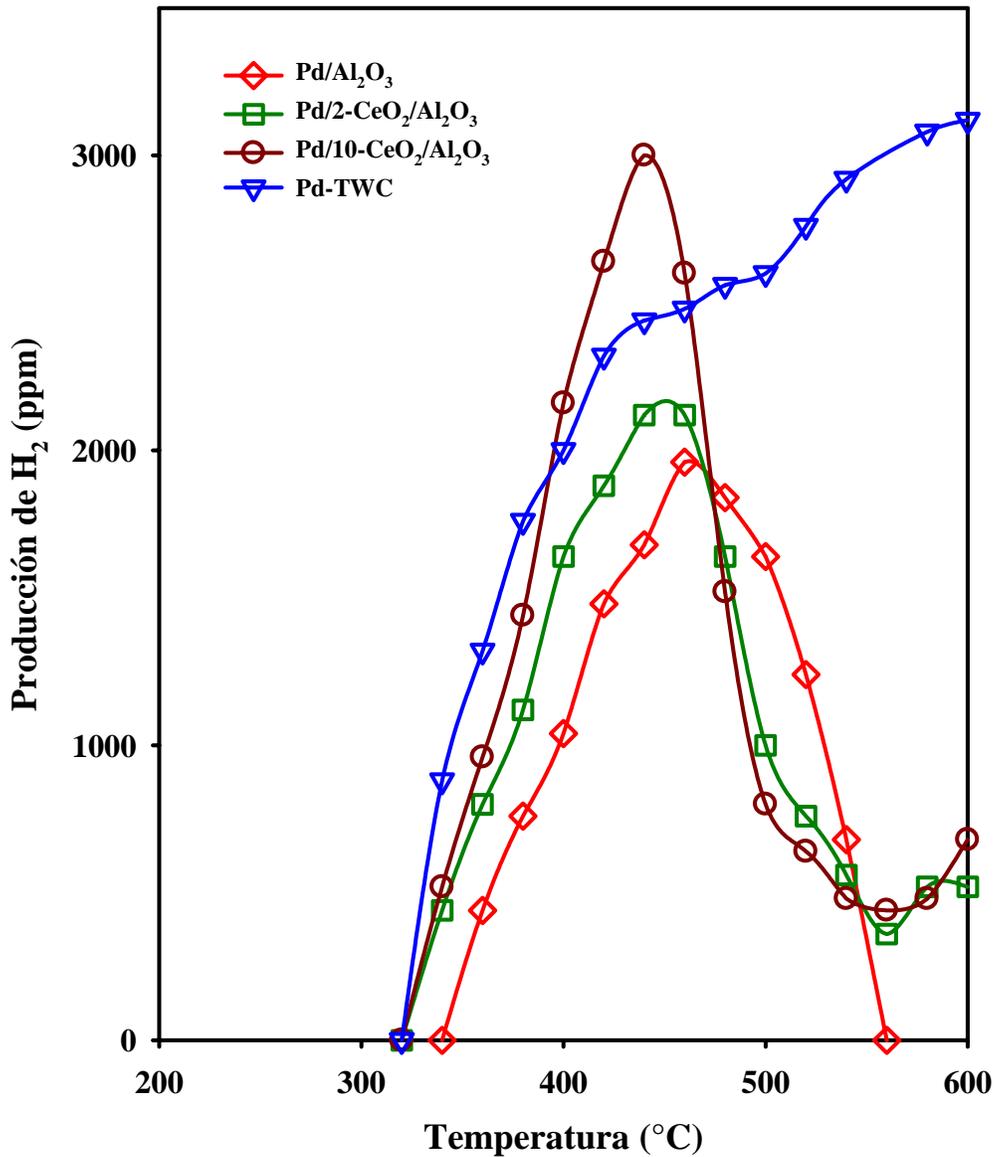
NH<sub>3</sub> correlaciona con la producción de H<sub>2</sub> que se muestra en la Figura 4.26 y con el máximo de N<sub>2</sub>O de la Figura 4.27 para cada uno de los catalizadores.

Desde un punto de vista práctico, el catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reproduce satisfactoriamente la emisión de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> durante el arranque en frío que genera el convertidor catalítico comercial de tres vías. Sin embargo, se debe recordar el hecho de que para cualquier comparación de catalizadores durante el encendido basadas simplemente en las conversiones puede ser erróneo [1].

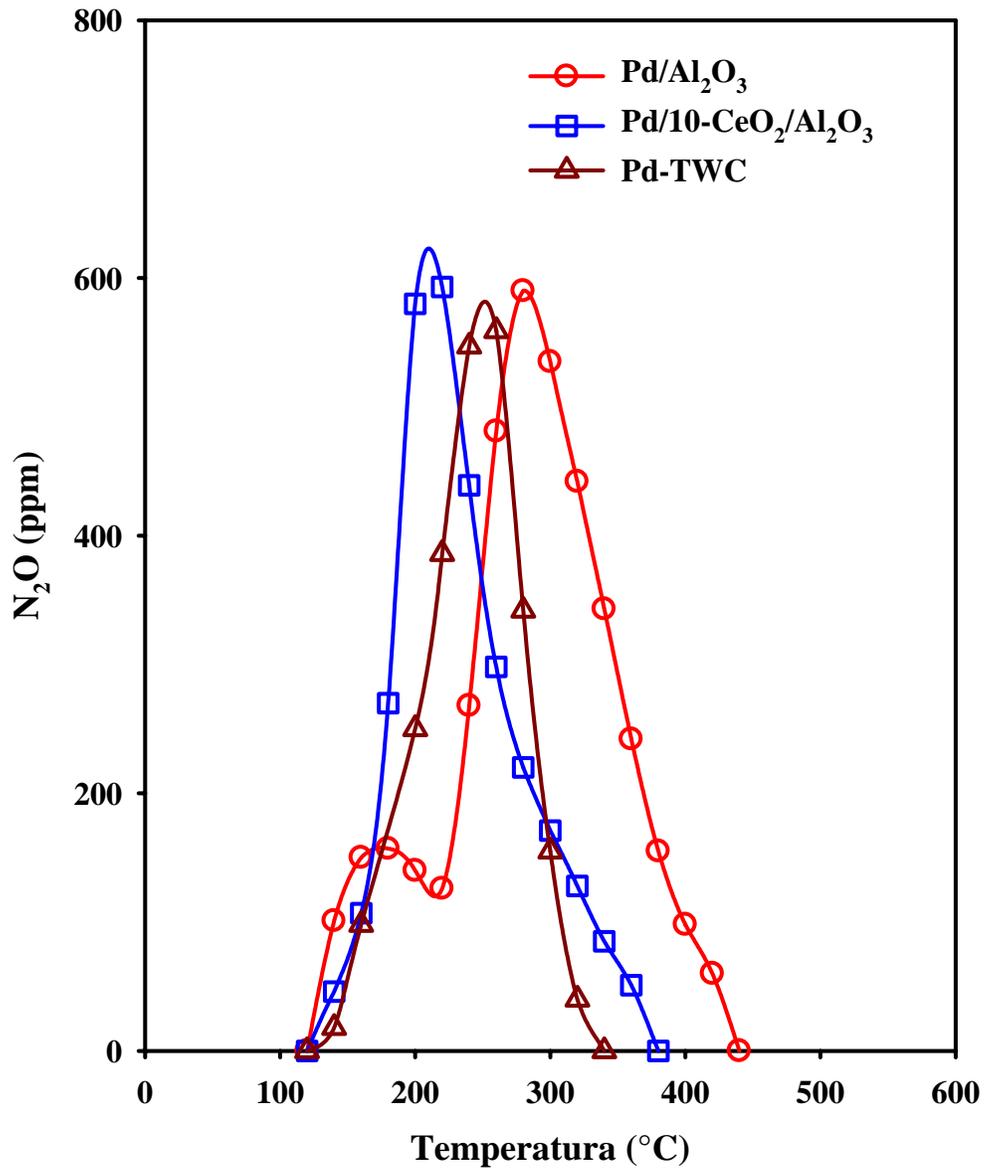
De hecho, durante el encendido, la actividad observada es función del número de sitios activos (Pt<sub>s</sub>), flujo total (F) y la cinética de reacción, además de la ecuación de balance del reactor. La actividad específica de los catalizadores durante el encendido se puede comparar sólo cuando se mide el número de sitios activos en los catalizadores, por un lado [1], y se modela adecuadamente el reactor usado en la experimentación. Asumiendo que la velocidad de reacción es del tipo  $r = k(T)f(c)$ , donde  $k(T)$  es la constante de velocidad de reacción en función de la temperatura y  $f(c)$  representa el resto de la ecuación de velocidad, la cual depende de la superficie cubierta pero es independiente de la temperatura, la ecuación (1) correlaciona la temperatura de encendido para dos catalizadores [1].

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = \left( \frac{R}{E_a} \right) \ln \frac{f_2(c)Pt_s F_2}{f_1(c)Pt_s F_1} \quad (1)$$

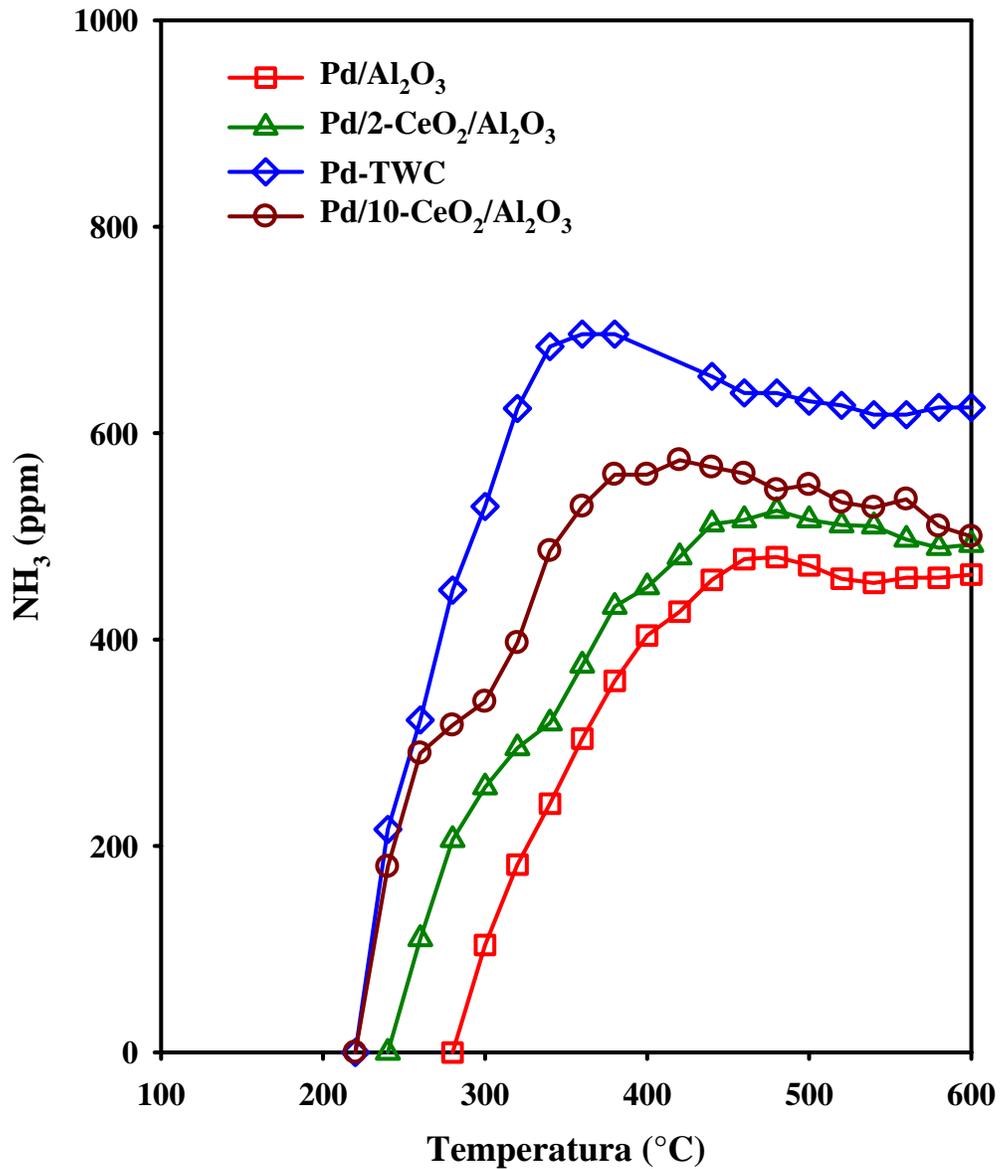
La ecuación (1) señala que para dos catalizadores de diferente dispersión, bajo condiciones equivalentes de reacción, la temperatura de encendido será menor para el catalizador con mayor número de sitios. La base de comparación de las Figuras 4.27 y 4.28 es el contenido metálico. El contenido de Pd de los catalizadores modelo es de 0.4% peso. Para el convertidor comercial se cortaron muestras basadas en el contenido de Pd.



**Figura 4.26.** Formación de H<sub>2</sub> durante el encendido. (○) Catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (◇) catalizador modelo Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (□) catalizador modelo Pd/2-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (△) Pd-TWC. A/C = 14.60



**Figura 4.27.** Comparación de emisión de N<sub>2</sub>O durante el encendido. (□) Catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (○) catalizador modelo Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y (▲) Pd-TWC. A/C = 14.60



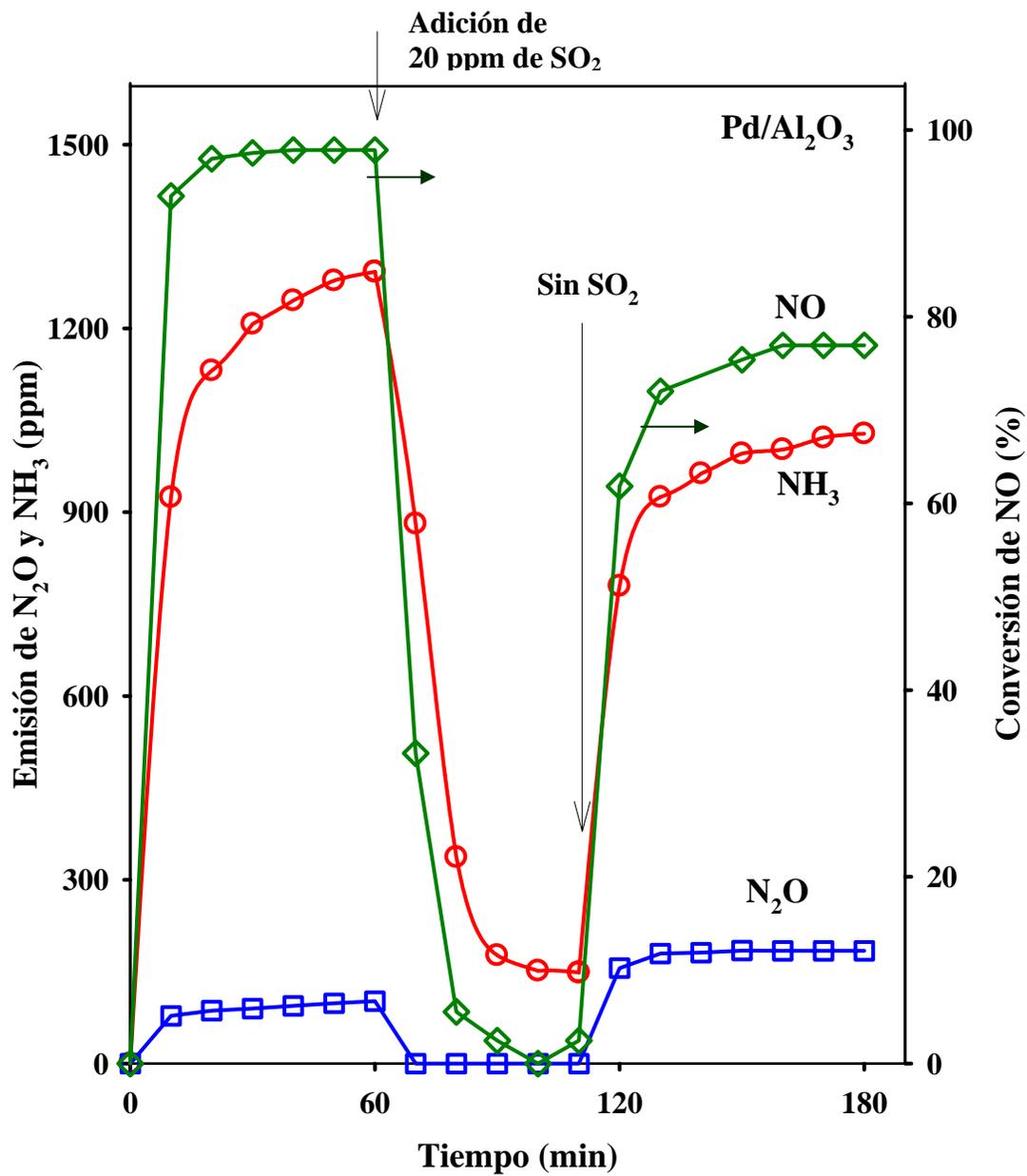
**Figura 4.28.** Comparación de emisión de NH<sub>3</sub> durante el encendido. (○) Catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (□) catalizador modelo Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (△) catalizador modelo Pd/2-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (◇) Pd-TWC. A/C = 14.60

#### 4.3.2 Efecto del $SO_2$ sobre la operación de catalizadores modelo

Las Figuras 4.27 y 4.28 muestran que el catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reproduce adecuadamente la formación de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> en el convertidor catalítico comercial de tres vías Pd-TWC durante el arranque en frío. Sin embargo, para ayudar a entender el efecto del SO<sub>2</sub> sobre la formación de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O, fue necesario cambiar las condiciones de reacción. Para este efecto, llevamos a cabo la reducción de NO por CO-H<sub>2</sub> a 500°C con y sin SO<sub>2</sub> en la corriente de gases de reacción. Se utilizaron 2200 ppm de NO, 2200 ppm de H<sub>2</sub> y 6600 ppm de CO.

Los resultados de las pruebas de reacción se muestran en las Figuras 4.29 y 4.30. La reducción de NO por CO-H<sub>2</sub> sobre Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sigue tres rutas paralelas de reacción para producir NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>, como se observa en la Figura 4.29. La reducción de NO por H<sub>2</sub> produce 1300 ppm de NH<sub>3</sub>. La reducción de NO por CO genera 100 ppm de N<sub>2</sub>O. Bajo estas condiciones la conversión de NO es de 100%. La adición de 20 ppm de SO<sub>2</sub> en la corriente de gases de reacción inhibe completamente la reducción de NO. Asimismo, la presencia de SO<sub>2</sub> desactiva la formación de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O. La actividad decae de manera exponencial. El tiempo requerido para bloquear por completo la reducción de NO fue de 30 min.

La desactivación por SO<sub>2</sub> es parcialmente reversible, ya que al eliminarlo de la corriente de alimentación aumenta rápidamente la actividad hacia la reducción de NO para formar NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>. Sin embargo, la recuperación de actividad fue parcial, ya que el catalizador modelo Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya sulfatado sólo alcanza 78% de conversión de NO. La emisión de NH<sub>3</sub> disminuye 27% hasta 950 ppm, pero la formación de N<sub>2</sub>O aumenta 100% hasta 200 ppm, todo esto respecto del catalizador modelo Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco.



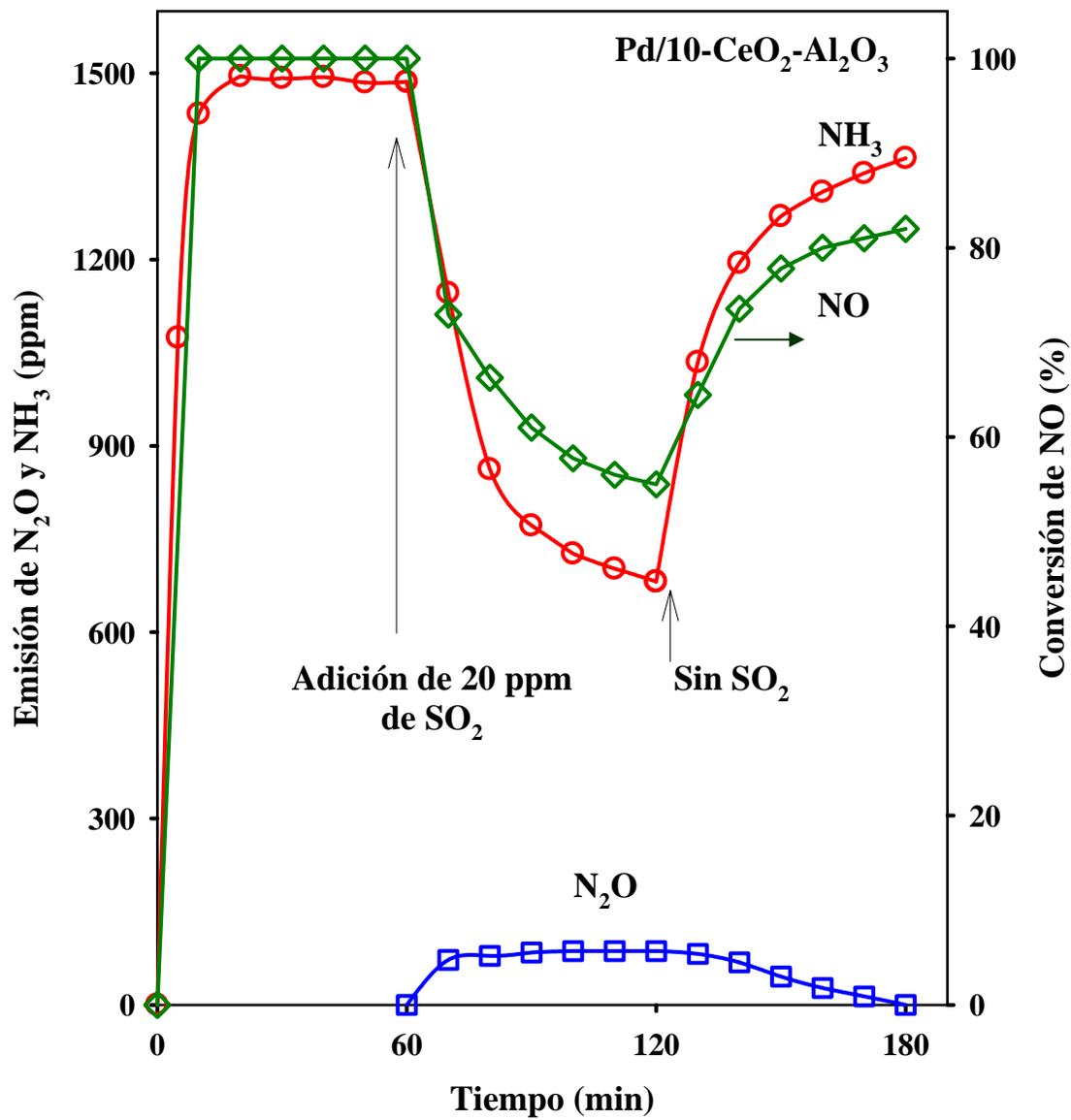
**Figura 4.29.** Efecto del  $\text{SO}_2$  sobre la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$  sobre el catalizador modelo  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . (a) Adición de 20 ppm de  $\text{SO}_2$ . (b) Remoción de  $\text{SO}_2$ .  $A/C = 14.50$ .

Esto parece deberse a formación de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  superficiales [70], los cuales cubren los sitios disponibles para la reacción sobre la alúmina. Además, la superficie del catalizador no se regenera completamente durante la reducción por  $\text{CO-H}_2$ .

Para el caso del catalizador modelo  $\text{Pd}/10\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la Figura 4.30 muestra que la reducción de  $\text{NO}$  por  $\text{CO-H}_2$  sigue dos rutas paralelas de reacción para producir  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2$ . En este caso, la magnitud de la emisión de  $\text{NH}_3$  alcanza 1500 ppm. La conversión de  $\text{NO}$  es de 100%. La presencia de 20 ppm de  $\text{SO}_2$  en la corriente de gases de reacción inhibe parcialmente la reducción de  $\text{NO}$ . La formación de  $\text{NH}_3$  disminuye desde 1500 ppm hasta 700 ppm, pero la presencia de  $\text{SO}_2$  abre una nueva ruta de reacción para formar  $\text{N}_2\text{O}$ , la cual alcanza 100 ppm después de una hora de reacción.

La remoción de  $\text{SO}_2$  de los gases de reacción produce un aumento paulatino de la conversión de  $\text{NO}$ , de 55% alcanza 82% después de 60 minutos de reacción. En línea con el aumento de conversión de  $\text{NO}$ , la formación de  $\text{NH}_3$  aumenta desde 700 ppm hasta alcanzar 1300 ppm pero la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  se desactiva. Nuestros resultados muestra que el catalizador modelo  $\text{Pd}/10\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  no recupera la actividad de reducción inicial de  $\text{NO}$  del catalizador fresco después de exponerlo una hora a 20 ppm de  $\text{SO}_2$ .

Nuestros resultados muestran que la interacción  $\text{SO}_2\text{-CeO}_2$  juega un papel muy importante sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ . En ausencia de  $\text{SO}_2$ , el catalizador modelo  $\text{Pd}/10\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  promueve la formación de  $\text{NH}_3$  pero no la de  $\text{N}_2\text{O}$ . En presencia de  $\text{SO}_2$ , la ceria evita que el catalizador se desactive, pero se favorece la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ . La introducción de  $\text{CeO}_2$  en el convertidor catalítico de tres vías se debe a su capacidad de almacenar y liberar oxígeno durante el ciclado del convertidor [2].



**Figura 4.30.** Efecto del SO<sub>2</sub> sobre la formación de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> sobre el catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A/C = 14.50.

Sin embargo, la presencia de  $\text{SO}_2$  en los gases que emite el motor modifica sus propiedades catalíticas. El  $\text{SO}_2$  interactúa primeramente sobre la ceria, independientemente de la presencia o ausencia de metales nobles [58], siendo importante el estado de oxidación y/o la presencia de defectos superficiales [55]. En ambiente oxidante, las propiedades redox de la ceria facilitan la oxidación a grupos sulfato y  $\text{Ce}_3(\text{SO}_4)_3$  [58]. La adsorción de  $\text{SO}_2$  sobre ceria reducida muestra un comportamiento diferente [56]. En presencia de  $\text{Ce}^{3+}$  se ha propuesto disociación de  $\text{SO}_2$ . El mecanismo de disociación no está claro y las especies adsorbidas no son fáciles de identificar. Sin embargo, se ha sugerido que en condiciones reductoras se forma  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  [56]. La adición de oxígeno oxida los oxisulfuros a sulfatos [56].

En resumen, el  $\text{SO}_2$  tiene un papel dual. Sobre ceria oxidada actúa como agente reductor formando grupos sulfato reduciendo la ceria. Sobre ceria en estado reducido, el  $\text{SO}_2$  actúa como agente oxidante formando oxisulfuros de ceria. Ambos mecanismos bloquean las propiedades redox de la ceria [56]. La ceria sulfatada se puede reducir con  $\text{H}_2$  en condiciones reductoras para formar  $\text{H}_2\text{S}$ , por reacción con el exceso de azufre sobre la superficie de la ceria [58]. El azufre del bulk es difícil que reaccione con  $\text{H}_2$  y simplemente se descompone para formar  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  [55,58]. Cuando se usa  $\text{CO}$  como agente reductor se obtienen resultados diferentes. El único compuesto que se forma sobre el catalizador sulfatado es  $\text{CO}_2$ . Sin embargo se ha observado [55,58] que el catalizador sulfatado forma cantidades de  $\text{CO}_2$  mucho mayores que un catalizador fresco sin sulfatar debido a un incremento de la concentración de oxígeno sobre la superficie del catalizador por reducción de grupos sulfato. Estos resultados tienen implicaciones importantes sobre las reacciones que activa la ceria contenida en el convertidor catalítico. Específicamente sobre las

reacciones de reformado de vapor y desplazamiento de gas de agua. Como se mencionó anteriormente, estudios mecanísticos sobre Pd/CeO<sub>2</sub> [48-49] sugieren que ambas reacciones involucran la oxidación de CO e HC's utilizando oxígeno de la estructura de la ceria para producir CO<sub>2</sub>. En estado reducido, la ceria se reoxida por oxígeno del agua generando H<sub>2</sub>. En nuestro caso, la exposición del catalizador a SO<sub>2</sub> es consistente con el mecanismo en el cual el envenenamiento por SO<sub>2</sub> inhibe la habilidad óxido-reducción de la ceria para generar H<sub>2</sub> necesario para formar NH<sub>3</sub>. Sin embargo, el efecto del SO<sub>2</sub> sobre la formación de N<sub>2</sub>O no está claro.

Estudios sobre cristales de Pt, Pd y Rh [19-20,59-62,71] muestran que la adsorción de NO se lleva a cabo inicialmente de forma molecular a temperatura ambiente. Dos estados diferentes de adsorción han sido observados. El primero involucra especies de NO adsorbidas simétricamente tipo puente (doble y triple) sobre sitios de defecto o sitios escalón. El segundo tipo de adsorción es sobre terrazas con especies coordinadas linealmente (on-top). La orientación del NO es perpendicular a la superficie en ambos tipos de adsorción.

Las moléculas adsorbidas de manera lineal son menos reactivas y no se disocian hasta alcanzar alta temperatura. En la región de baja temperatura, la disociación de NO se lleva a cabo sobre los sitios activos de baja coordinación, específicamente sobre los sitios escalón. Los productos de disociación N y O, desplazan y ocupan los mismos sitios que ocupaba el estado molecular de coordinación triple sobre la superficie del metal. Con el incremento de temperatura el N<sub>ads</sub> se recombina y desorbe como N<sub>2</sub>. El O<sub>ads</sub> permanece sobre la superficie.

La capacidad de disociación de NO que presentan los metales nobles es extremadamente sensible al oxígeno. La cantidad de sitios de defectos o sitios escalón sobre la superficie del metal correlaciona con la cantidad de oxígeno disociado [19-20,59-62,71].

Los átomos de oxígeno adsorbidos inhiben o bloquean la adsorción de NO sobre los sitios escalón disponibles para la adsorción triple tipo-puente de NO. Hoost et al. [71], han reportado que la adsorción lineal de NO se favorece sobre el catalizador reducido y la adsorción tipo puente–doble y triple se favorece sobre catalizadores oxidados a temperatura ambiente. En alta temperatura, ellos observaron que la adsorción de NO tipo puente se incrementa más rápidamente sobre el catalizador reducido en comparación del catalizador oxidado. Ellos utilizaron catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para sus pruebas catalíticas. Concluyen que en ambos casos, el oxígeno permanece adsorbido y disociado sobre los sitios de coordinación doble y triple bloqueando la adsorción de NO.

Por otro lado, estudios mecanísticos sobre cristales de Pd, Pt, Rh y Ru muestran que la descomposición de NO se lleva a cabo sobre el metal reducido [19-20,59-62,72-73]. El mecanismo de reacción involucra la adsorción de NO sobre la superficie del metal seguida por la disociación hacia N y O. El átomo de oxígeno permanece adsorbido inhibiendo considerablemente la adsorción de NO, favoreciendo la reacción entre NO adsorbido y un átomo de N adsorbido para así formar N<sub>2</sub>O sobre la superficie del metal como se muestra a continuación.



\* representa sitios activos de adsorción sobre la superficie del catalizador. No se distinguen los tipos de sitios activos, los cuales pueden variar para los diferentes pasos de reacción. En nuestro caso, consideramos que la principal fuente de oxígeno que se adsorbe sobre la superficie del metal pudiera no provenir de la disociación de NO. Es probable que haya algo de oxígeno molecular presente en la corriente de gases que salen del motor.

El oxígeno se adsorbe y permanece disociado sobre la superficie del metal inhibiendo la disociación de NO, lo que promueve la formación de N<sub>2</sub>O vía reacción (19) en ambiente oxidante. En condiciones reductoras, la presencia de átomos de oxígeno que se producen por reducción de grupos sulfato y por disociación de NO, así como los sulfatos no reducidos, activan la reducción de NO por CO, favoreciendo la ruta de reacción hacia N<sub>2</sub>O. Sin embargo, hace falta más experimentación sobre catalizadores modelo a fin de probar estas hipótesis.

#### **4.4 Perspectivas de investigación**

Para verificar el hecho de que el SO<sub>2</sub> quimisorbido se oxida a sulfatos sin O<sub>2</sub> en fase gas utilizando oxígeno de la estructura de la ceria, se estudiaron muestras frescas y sulfatadas de catalizador de tres vías comercial y catalizadores modelo utilizando la técnica UV-vis. Además, para entender el efecto del oxígeno sobre la formación de N<sub>2</sub>O estudiamos por espectroscopía IR la adsorción de NO sobre catalizadores modelo Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en ambiente oxidante.

Preliminarmente, los resultados por UV-vis muestran que el SO<sub>2</sub> actúa como agente reductor sobre la ceria. Los espectros de IR muestran que el oxígeno bloquea la adsorción

de NO sobre sitios de coordinación doble y triple. El mayor efecto lo observamos sobre sitios de triple coordinación debido a que el oxígeno se disocia y permanece adsorbido sobre este tipo de sitios de coordinación sobre Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, en ambos estudios (UV-vis e IR), consideramos que los resultados no están suficientemente discutidos para incluirlos en el presente trabajo de investigación.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, la formación de partículas finas de nitrato de amonio correlaciona con la formación fotoquímica de ácido nítrico en la atmósfera urbana. Pero la formación de partículas finas de sulfato y bisulfato de amonio no correlaciona con la formación de ácido sulfúrico en la atmósfera. Por el contrario, la formación de partículas de sulfato y bisulfato de amonio correlaciona con la formación de NH<sub>3</sub> en el convertidor catalítico de tres vías y con la reducción de azufre en gasolina. Esto permite apoyar la hipótesis de que la formación de partículas finas y ultra finas de nitrato de amonio y bisulfato de amonio se lleva a cabo sobre el convertidor catalítico de tres vías. El uso de gasolina de bajo azufre promueve las reacciones durante la operación del convertidor.

Las perspectivas de investigación que se derivan del presente trabajo son las siguientes hipótesis que requieren mayor investigación.

1. El oxígeno generado vía reducción de SO<sub>2</sub>, grupos sulfato u oxígeno en fase gas promueve la ruta de reacción hacia la formación de N<sub>2</sub>O durante el arranque en frío y operación transitoria en ambiente oxidante del convertidor catalítico de tres vías.
2. La formación de NH<sub>3</sub> en el convertidor y el uso de gasolina de bajo azufre, así como la temperatura y contenido de humedad de los gases que emite el motor, favorecen la

formación de partículas finas y ultra finas de sulfato y bisulfato de amonio sobre el convertidor catalítico de tres vías.

La investigación y análisis de estas hipótesis podría contribuir a mitigar el efecto del cambio climático y para mejorar la calidad del aire urbano. Finalmente, los resultados obtenidos podrían ser útiles para mejorar el diseño del convertidor catalítico de tres vías. Incluso, se podría diseñar la quinta generación de convertidores catalíticos de 5 vías para remover, además de los compuestos regulados como NO<sub>x</sub>, CO e HC, compuestos aún no regulados como N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> y partículas finas y ultra finas.

## Conclusiones

En este trabajo se estudió el efecto del uso de gasolina de bajo azufre y de convertidores catalíticos de tres vías sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en automóviles. Las pruebas catalíticas se aproximaron al arranque en frío y operación transitoria del convertidor. Un tercer análisis involucró la operación del convertidor a temperatura constante variando la concentración de  $\text{SO}_2$  para determinar su impacto sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ . Los resultados de nuestra investigación muestran que:

1. Durante el arranque en frío, el convertidor catalítico de tres vías produce gran cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$  (700-900 ppm) a baja temperatura (100-300°C). La emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  es bastante sensible a la relación aire-combustible. A mayor temperatura y bajo condiciones reductoras se inhibe la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ , pero se activa la formación de  $\text{H}_2$  vía reacciones de Reformado de Vapor y Desplazamiento de Gas de Agua. El hidrógeno producido en el convertidor reduce el NO para formar cantidades importantes de  $\text{NH}_3$  cerca de la temperatura promedio de operación del convertidor. En ambiente oxidante la presencia de  $\text{O}_2$  promueve la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  mediante la reacción de NO con  $\text{C}_3\text{H}_8$  entre 400 – 600°C.
2. Encontramos que la relación aire-combustible a la que opera el convertidor determina si se emite  $\text{NH}_3$  o  $\text{N}_2\text{O}$  a temperaturas alrededor de la de equilibrio (500°C). En ambiente reductor, el convertidor favorece la formación de  $\text{NH}_3$ . En condiciones oxidantes la selectividad cambia hacia la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ . Uno u otro se favorece

durante el ciclado del convertidor de tal forma que es posible disminuir la emisión de  $\text{NH}_3$  pero aumenta la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  alrededor del punto estequiométrico.

3. El uso de gasolina de bajo azufre mejora la eficiencia global de conversión de los compuestos regulados como  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{HC}$ 's. Sin embargo, la remoción de azufre en gasolina incrementa la formación de  $\text{NH}_3$  y disminuye la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$ . Un bajo contenido de azufre en la gasolina bloquea la reducción de  $\text{NO}$  por  $\text{CO}$  para formar  $\text{N}_2\text{O}$ . Sin embargo, la ceria es muy activa para catalizar las reacciones de reformado de vapor y desplazamiento de gas de agua y, por tanto, la formación de  $\text{H}_2$ . El incremento de la concentración de  $\text{H}_2$  sobre el convertidor explica el incremento de la concentración de  $\text{NH}_3$ .
4. Nuestros resultados son consistentes con reportes de emisión de  $\text{NH}_3$  por vehículos en tiempo real, pero además también muestran que durante períodos de desaceleración, el convertidor produce una importante cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$ . La emisión de  $\text{NH}_3$  por vehículos durante el ciclo de manejo paro-y-arranque se debe probablemente a la reducción de  $\text{NO}_x$  por  $\text{H}_2$  generado vía reacción de reformado de vapor. El aumento de la concentración de  $\text{NH}_3$  reportado por el ciclo de manejo a alta velocidad se debe probablemente a que, durante períodos prolongados de aceleración, además del  $\text{H}_2$  producido por reformado de vapor, el convertidor activa la formación de  $\text{H}_2$  mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua.
5. Pruebas con un catalizador modelo  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  muestran que durante el arranque en frío la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  ocurre por reducción de  $\text{NO}$  con  $\text{H}_2$  presente en la mezcla de gases de reacción. El incremento posterior de temperatura activa la reducción de  $\text{NO}$  con  $\text{CO}$  para formar  $\text{N}_2\text{O}$ . La emisión de  $\text{NH}_3$  sobre  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se puede explicar por la

reducción de NO con H<sub>2</sub> generado por la reacción de reformado de vapor. La presencia de SO<sub>2</sub> en la corriente de gases de reacción inhibe tanto la formación de NH<sub>3</sub> como la de N<sub>2</sub>O sobre Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en condiciones reductoras.

6. El catalizador modelo Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reproduce satisfactoriamente la emisión de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O que genera el convertidor catalítico comercial de tres vías. Encontramos que la formación de NH<sub>3</sub> incrementa con el contenido de ceria debido a la producción de H<sub>2</sub> vía las reacciones de reformado de vapor y desplazamiento de gas de agua. La presencia de SO<sub>2</sub> en la mezcla de gases de reacción inhibe la formación de NH<sub>3</sub> pero activa la producción de N<sub>2</sub>O.
7. Los resultados de nuestra investigación muestran que el convertidor catalítico de tres vías es una fuente importante de contaminación secundaria por emisión de compuestos nitrogenados aún no regulados, como NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O, los cuales causan un efecto negativo sobre la calidad del aire urbano. Las reacciones involucradas en la formación de NH<sub>3</sub> sobre el convertidor catalítico se promueven por el uso de gasolinas de bajo y ultra bajo azufre, por lo que se prevé que la concentración en la atmósfera urbana de este compuesto continúe aumentando en los próximos años. Por otro lado, la emisión de N<sub>2</sub>O se inhibe por el uso de gasolina de bajo azufre.
8. Las hipótesis que se plantearon al inicio de la investigación sobre la formación de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O así como el efecto del SO<sub>2</sub> sobre estos compuestos, se han confirmado por los resultados obtenidos durante la experimentación. Además, se generan nuevas hipótesis que presentamos como perspectivas de investigación. Particularmente las hipótesis que se plantearon sobre la formación de partículas ultra-finas de sulfato y

bisulfato de amonio sobre el convertidor catalítico y el efecto del  $O_2$  sobre la formación de  $N_2O$  abren dos rutas relevantes de investigación.

9. Nuestros resultados son potencialmente útiles para establecer nuevas políticas sobre calidad de combustibles, en programas globales de contaminación para regular la emisión de  $N_2O$  y  $NH_3$  enfocados hacia mejorar la calidad del aire urbano y mitigar el efecto del cambio climático, así como para mejorar el diseño del convertidor de tres vías.

## Referencias

- [1] J. Kaspar, P. Fornasiero y N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419.
- [2] R.M. Heck y R.J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution: Commercial Technology*, Segunda Edición, Wiley-interScience, New York, 2002, p 69-120.
- [3] K.C. Taylor, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 35(4) (1993) 457.
- [4] D.D. Beck, in “*Catalyst Deactivation 1997*”, (C.H. Bartholomew and G.A. Fuentes, Eds.), *Std. Surf. Sci. Catal.* Vol. 111, p. 21, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [5] I. Mejía-Centeno, A. Martínez-Hernández y G.A. Fuentes, *Top. Catal.* 42-43 (2007) 381.
- [6] D. Salcedo, T.B. Onasch, L.T. Molina, M.J. Molina, *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006) 926.
- [7] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Shöffel, y A.J. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 117.
- [8] M.P. Fraser y G.R. Cass, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1053.
- [9] M.M. Baum, E.S. Kiyomoya, S. Kumar, A.M. Lappas, V.A. Kapinus y H.C. Lord III, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3735.

- [10] K.A. Becker, J.C. Lörzer, R. Kurtenbach, P. Wiesen, T.E. Jensen y T.J. Wallington, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 4134.
- [11] A.J. Kean, R.A. Harley, D. Littlejohn y G.R. Kendall, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3535.
- [12] W.R. Pierson y W.W. Brachaczek, *Environ. Sci. Technol.* 17 (1983) 757.
- [13] N.V. Heeb, A.M. Forss, S. Brühlmann, R. Lüscher, C.J. Saxer y P. Hug, *Atmospheric Environment* 40 (2006) 5986.
- [14] T. Huai, T.D. Durbin, S.H. Rhee y J.M. Norbeck, *Int. J. Autom. Technol.* 4(1) (2003) 9.
- [15] T. Huai, T.D. Durbin, J.W. Miller, J.T. Pisano, C.G. Sauer, S. H. Rhee y J.M. Norbeck, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4841.
- [16] T. Huai, T.D. Durbin, J.W. Miller y J. M. Norbeck, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 6621.
- [17] T.D. Durbin, J.T. Pisano, T. Younglove, C.G. Sauer, S.H. Rhee, T. Huai, J.W. Miller, G.I. MacKay, A.M. Hochhauser, M.C. Imgham, R.A. Gorse, L.K. Beard, D. DiCico, N. Thompson, R.J. Stradling, J.A. Rutherford y J.P. Uihlein, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 2699.
- [18] T.I. Halkides, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today* 73 (2002) 213.

- [19] A. Horung, M. Mulher y G. Ertl, *Top. Catal.* 11/12 (2000) 263.
- [20] A. Hornung, D. Zemlyanov, M. Mulher y G. Ertl, *Surf. Sci.* 600 (2006) 370.
- [21] E.L. Glober y M. Cumbertworth, EPA 420-R-03-001 (Mobile-6.1 Particulate emission factor model).
- [22] Q. Zhang, M.R. Canagaratna, J.T. Jayne, D.R. Worsnop y J.L. Jiménez, *J. Geophys. Res.* 110 (2005) D07S09.
- [23] F. Drewnick, J.J. Schwab, J.T. Jayne, M. Canagaratna, D.R. Worsnop y K.L. Demerjian, *Aerosol Sci. Technol.* 38 (2004) 92.
- [24] I. Mejía-Centeno y G.A. Fuentes, “*Sobre la formación de partículas y otros contaminantes al emplear gasolinas de bajo azufre en automóviles*”, en *Contaminación Atmosférica VI*. (L. García-Colin y J.R. Varela-Ham, comp.). p 143. El Colegio Nacional, México, D. F. 2007.
- [25] T. Salvesen, S. Roesch, P.A. Sermon y P. Kaur, *Top. Catal.* 16/17 (2001) 381.
- [26] Climate Change, The UK Programme (2006); CM6764. SE/2006/43
- [27] <http://www.monografias.com/trabajos15/automovil-historia/automovil-historia.shtml> (Fecha de acceso: Febrero 3, 2010).
- [28] <http://www.ipcc.ch> (Fecha de acceso: Febrero 3, 2010)
- [29] E. Bherentz, R. Ling, P. Rieger, A.M: Winer, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 4291.

- [30] Inventory of US greenhouse gas emissions and sinks: 1990-2005. EPA-430-R-07-002. April, 2007.
- [31] T.D. Durbin, J.W. Miller, J.T. Pisano, T. Younglobe, C.G. Sauer, S.H. Rhee, T. Huai, en CRC Project No. e-60. CONCAWE. 2003.
- [32] E. Mar, C. Sheinbaum y N. Luna. En Contaminación Atmosférica III. (L. García-Colin y J.R. Varela-Ham, comp.). pp 313-339. El Colegio Nacional, México, D. F. 2001.
- [33] <http://www.sma.df.gob.mx/sma/index.php?opcion=26&id=277> (Fecha de acceso: Febrero 03, 2010)
- [34] M. Gruter, *Atmósfera* 16 (2003) 1.
- [35] <http://gaw.kishou.go.jp/wdogg> (Fecha de acceso: Febrero 03, 2010)
- [36] IPCC 2007a Climate Change 2007. The Physical Science Basis. Contribution of working group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, U.K. and New York, N.Y. USA, 999 pp.
- [37] A. Barrera, M Viniegra, P. Bosch, V.H. Lara y S Fuentes, *Appl. Catal. B: Environ.* 34 (2001) 97.
- [38] J.C. Summers y W.B. Williamson, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 552 (1994) 94.

- [39] N. Macleod y R.M. Lambert, *Appl. Catal B: Environ.* 46 (2003) 483.
- [40] N. Macleod y R.M. Lambert, *Appl. Catal B: Environ.* 35 (2002) 269.
- [41] R. Burch y M.D. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.* 223 (1999) 115.
- [42] A. Barrera, M. Viniegra, S. Fuentes y G. Díaz, *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2004) 265.
- [43] F. Solymosi y J. Rascó, *J. Catal.* 63 (1980) 217.
- [44] P. Araya, F. Garcia, J. Cortés y E.E. Wolf, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 77.
- [45] N.W. Cant, D.C. Chambers y I.O. Liu, *Catal. Today* 93-95 (2004) 761.
- [46] H.S. Gandhi y M. Shelef, *Appl. Catal.* 77 (1991) 175.
- [47] A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 439.
- [48] X. Wang y R.J. Gorte, *Appl. Catal. A: General* 224 (2002) 209.
- [49] S. Hilarie, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte y J. Wagner, *Appl. Catal. A: General* 215 (2001) 271.
- [50] S. Hilaire, S. Sharma, R.J. Gorte, J.M. Vohs y H.-W. Jen, *Catal. Lett.* 70 (2000) 131.
- [51] H. Muraki y G. Zhang, *Catal. Today* 63 (2000) 337.

- [52] Instituto Nacional de Ecología, Pemex Refinación, en “*Estudio de evaluación socioeconómica del proyecto integral de calidad de combustibles. Reducción de azufre en gasolinas y Diesel*”. México, D. F. (2006).
- [53] <http://www.theicct.org/> (Fecha de acceso: Febrero 03, 2010)
- [54] J.C. Summers y K. Baron, *J. Catal.* 57 (1979) 380.
- [55] R.J. Gorte y T. Luo, in “Catalysis by ceria and related materials” (A. Trovarelli Ed.) *Catalytic Science Series – Vol 2*, p 377, Imperial College Press, 2002.
- [56] G. Liu, J.A. Rodriguez, Z. Chang, J. Hrbek y C.H. Peden, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 2931.
- [57] M. Boaro, C. de Lietenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli y M. Graziani, *Top. Catal.* 16/17 (2001) 299.
- [58] T. Luo, J.M. Vohs y R.J. Gorte, *J. Catal.* 210 (2002) 397.
- [59] G.E. Thomas y W.H. Weinberg, *Phys. Rev. Lett.* 41 (1978) 1181.
- [60] P.A. Thiel, W.E. Weinberg y J.T. Yates Jr. *Chem Phys. Lett.* 67 (1979) 403.
- [61] A.M. Sica, J.H.Z. Dos Santos, I.M. Baibich y C.E. Gigola, *J. Mol. Cat. A: Chem* 137 (1999) 287.
- [62] L.H. Dubois, P.K. Hansma y G.A. Somorjai, *J. Catal.* 65 (1980) 318.

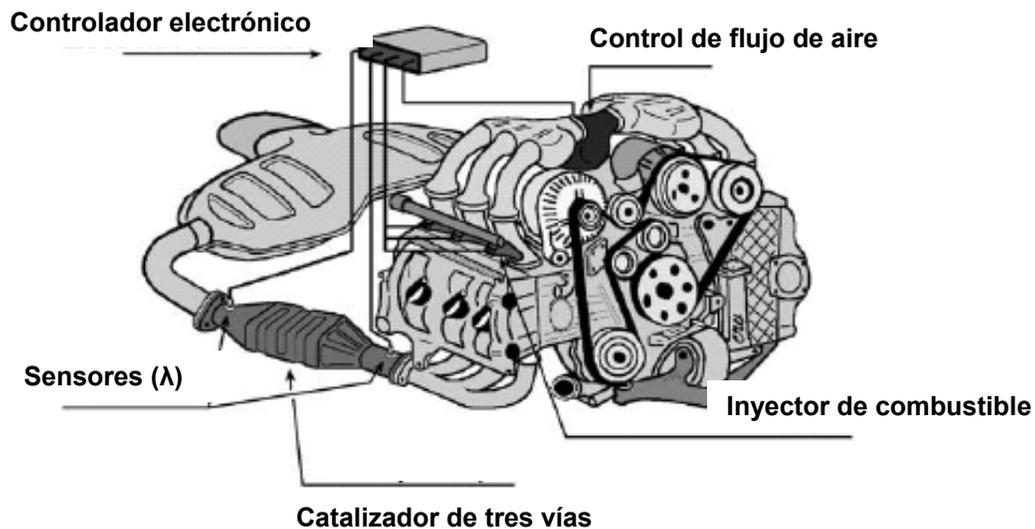
- [63] T.D. Durbin, R.D. Wilson, J.M. Norbeck, J. W. Miller, T. Huai y S.M. Rhee, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 1475.
- [64] T. Loerting y K.R. Liedl, in *Proc. Nat. Acad. Sci.* 97 (2000) 8874.
- [65] K. Hirota, J. Makela y O. Tokunaga, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3362.
- [66] J. Mohn, A.-M. Forss, S. Brühlmann, K. Zeyer, R. Lüscher, L. Emmenegger, P. Novak, N. Heeb, *Int. Nat. J. Env. Pollution* 22 (2004) 342.
- [67] M.M. Maricq, R.E. Chase, N. Xu y D.H. Podsjadlik, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 276.
- [68] J.C. Summers, *Environ. Sci. Technol.* 3 (1979) 321.
- [69] M. Waqif, P. Bazin, O. Saur, J.C. Lavalley, G. Blanchad y O. Turret, *Appl. Catal. B. Environ.* 11 (1997) 193.
- [70] M. Waqif, O. Saur, J.C. Lavalley, S. Perathoner y G. Centi, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4051.
- [71] T.E. Hoost, K. Otto y K.A. Laframboise, *J. Catal.* 155 (1995) 303.
- [72] Y. Onho, K. Kimura, M. Bi y T. Matsushima, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8221.
- [73] H. Horino, I. Rzeznicka, A. Kokalj, I. Kopal, Y. Onho, A. Hiatsuka y T. Matsushima, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20 (2002) 1592.

- [74] F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, R. Rosei, *Science* 39 (2005) 752.
- [75] C.T. Campbell y C.H.F. Peden, *Science* 309 (2005) 713.
- [76] G.R. Rao y B.G. Mishra, *Bulletin of the Catalysis Society of India* 2 (2003) 122.
- [77] H. Nörenberg y G.A. Briggs, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 4222.
- [78] Y. Namai, K.I. Fukui y Y. Iwasawa, *Catal. Today*, 85 (2003) 79.
- [79] J. Kašpar, P. Fornasiero y M. Graziani, *Catal. Today* 50 (1999) 285.
- [80] M. Shelef y R.W. McCabe, *Catal. Today* 62 (2000) 35.
- [81] T. Huai, T.D. Durbin, T. Younglove, G. Scora, M. Barth y J.M. Norbeck, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9595
- [82] C. Resini, M.C. Herrera, L. Arrighi, L.J. Alemany, R. Marazza y G. Busca, *Catal. Comm.* 6 (2005) 441
- [83] B.J. Whittington, C.J. Jiang, D.L. Trimm, *Catal. Today* 26 (1995) 41
- [84] <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/appendix/appa.pdf> (Fecha de acceso: Febrero 10, 2010)
- [85] A.J. Kean, D. Littlejohn, G.A. Ban-Weiss, R.A. Harley, T.W. Kirchstetter y M.M. Lunden, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 1565

## Anexo A. Operación y estructura del convertidor catalítico de tres vías

### A.1 Operación del convertidor catalítico de tres vías

La tecnología de tres vías esta diseñada para remover simultáneamente NO<sub>x</sub>, CO e HC's vía reacciones de óxido-reducción [1]. Para alcanzar su máxima eficiencia, el convertidor catalítico opera de manera transitoria oscilando alrededor del punto estequiométrico a razón de un ciclo por segundo [1]. Esto significa que por un segundo el convertidor opera en condiciones reductoras y el siguiente segundo opera en ambiente oxidante. La clave de esta tecnología consiste en mantener un estricto control de la relación aire-combustible (A/C) [1].



**Figura A.1.** Ciclo del Diagnostico de Control a Bordo para controlar la relación aire-combustible al motor [1].

Para alcanzar un control eficiente de la relación A/C, los vehículos utilizan un sistema computarizado que cuenta con un sensor de oxígeno ( $\lambda$ ) localizado a la entrada del

convertidor [1]. Un segundo sensor  $\lambda$  se localiza a la salida del convertidor, ver Figura A.1. Las fluctuaciones de la relación A/C se detectan comparando la concentración de oxígeno antes y después del convertidor. La señal generada se envía a la computadora, la cual ajusta la relación aire-combustible a una frecuencia de 1 vez por segundo. Esta configuración constituye el llamado diagnóstico de control a bordo [1]. Su objetivo es asegurar que la alimentación de aire y combustible al motor se lleve a cabo lo más cercano a las condiciones estequiométricas.

*a) Arranque en frío*

Cuando el vehículo arranca, tanto el motor como el convertidor están fríos. Después del arranque, los gases producidos por combustión en el motor transfieren calor al convertidor. La transferencia de calor se lleva a cabo por convección entre los gases que emite el motor y el recubrimiento del convertidor [2]. Para que las reacciones catalíticas se lleven a cabo es necesario que la superficie del convertidor alcance una temperatura mínima. Esta temperatura, conocida como temperatura de encendido, depende de la localización y lo más importante, de la composición química del convertidor [1].

Los convertidores catalíticos comerciales alcanzan su temperatura de encendido entre 200 y 350°C. El tiempo que tarda en alcanzar esta temperatura es de 90 a 120 s después del arranque del motor [1]. Inicialmente reacciona CO. Posteriormente el convertidor activa la oxidación de HC's. La reducción de NOx requiere mayor temperatura. El término de tres vías se aplica cuando las tres reacciones ocurren simultáneamente [2].

*b) Operación transitoria del convertidor*

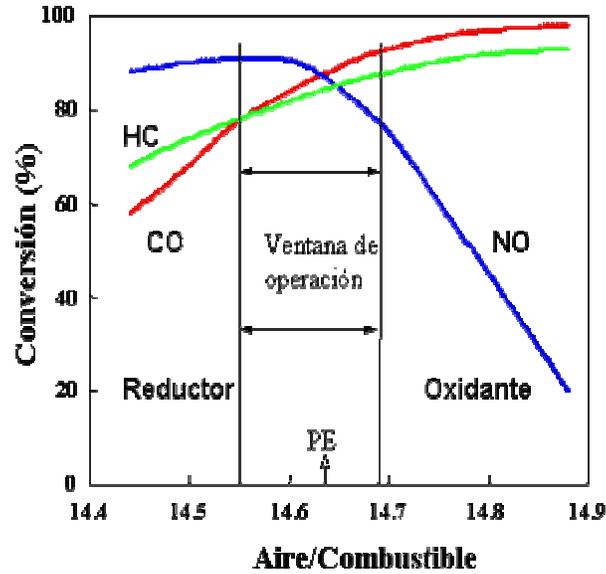
Cuando el convertidor ha alcanzado su temperatura promedio de operación, la velocidad de reacción se incrementa considerablemente. Durante el ciclado, la variable más importante que correlaciona la operación transitoria del convertidor y por consecuencia la relación de agentes oxidantes a especies reductoras es la relación aire-combustible [1-2].

Si los gases que emite el motor contienen mayor cantidad de especies reductoras como CO, H<sub>2</sub> e HC's el motor opera en condiciones ricas o reductoras ( $\lambda < 1$ ). Por el contrario, si la concentración de oxígeno presente en los gases de combustión que emite el motor es mayor que la concentración de agentes reductores, se dice que el motor opera en condiciones pobres u oxidantes ( $\lambda > 1$ ) [3].

El perfil de conversión de NO<sub>x</sub>, CO e HC's sobre el convertidor catalítico de tres vías en función de la relación aire-combustible se muestra en la Figura A.2 [1]. En ambiente reductor, el convertidor activa la reducción de NO<sub>x</sub> por CO e HC's para producir N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, pero la oxidación de CO e HC's es incompleta. Cuando el convertidor opera en condiciones oxidantes se promueve la oxidación de CO e HC's para producir CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, pero la reducción de NO<sub>x</sub> se inhibe completamente.

La mayor eficiencia de conversión de agentes reductores y oxidantes se alcanza dentro de la llamada ventana de operación. La conversión de NO<sub>x</sub>, CO e HC's es máxima cuando la mezcla de gases de reacción se alimenta estequiométricamente al convertidor catalítico [3]. En esta compleja red de reacciones de óxido-reducción, la concentración de SO<sub>2</sub> presente en los gases que emite el motor juega un papel muy importante, debido a que este compuesto puede promover e inhibir selectivamente ambos tipos de reacciones con efectos importantes sobre la actividad y selectividad del convertidor [3]. El efecto del SO<sub>2</sub> depende

de la temperatura del convertidor, de la relación de agentes reductores/oxidantes que emite el motor y en gran medida de la estructura y composición química de convertidor [28].



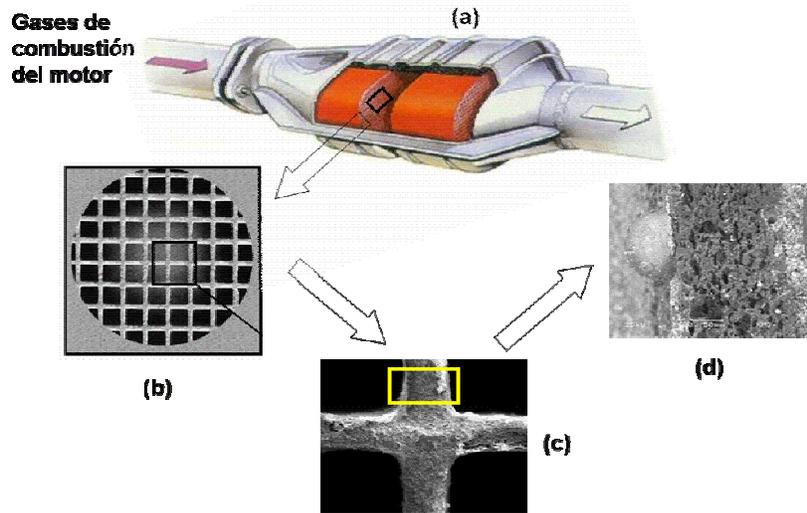
**Figura A.2.** Efecto de la relación aire-combustible sobre la eficiencia de remoción de contaminantes durante el ciclado del convertidor catalítico de tres vías [1]

#### A.2 Estructura del convertidor catalítico comercial de tres vías

El convertidor catalítico comercial consiste básicamente de un monolito montado sobre un contenedor de acero inoxidable [1-2]. La fase activa del catalizador, conocida como recubrimiento o washcoat, está soportada sobre el monolito. Ver Figura A.3.

Un monolito es una estructura de una sola pieza. Su función es exponer la fase activa del catalizador a los gases de combustión. Los monolitos están diseñados para soportar severas condiciones de operación, cambios bruscos de temperatura, fuertes pulsaciones de gas del motor, vibraciones del chasis y en ocasiones golpes externos [2]. Se han fabricado monolitos metálicos y de cerámica tipo panal de abeja con canales paralelos de tamaño

uniforme para la industria automotriz. Sin embargo, los monolitos cerámicos fabricados de cordierita han acaparado el mercado como soporte del catalizador comercial [1].



**Figura A.3.** Estructura del convertidor catalítico de tres vías comercial [2].

La cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) es una mezcla de caolín, talco, alúmina, hidróxido de aluminio y sílica [2]. La geometría de los canales puede ser cuadrada, triangular, hexagonal, redondo o sinusoidal. Algunas de las propiedades del monolito cerámico se muestran en la Tabla A.1. La fase activa del catalizador está soportada sobre el monolito. El recubrimiento está compuesto por  $\gamma$ -Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Ceria ( $\text{CeO}_2$ ), Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), Baria ( $\text{BaO}$ ), Lantana ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), Niquel (Ni) y metales nobles como Pt, Pd y Rh [1-4].

La  $\gamma$ -alúmina se utiliza debido a su alta área superficial y relativamente buena estabilidad térmica comparada con otras alúminas. La alúmina es un material aislante con una banda de brecha de 8 eV. Su estructura se describe como una espinela cúbica centrada en las caras (fcc) con defectos o vacancias sobre la posición de los cationes. Cada celda unitaria

contiene 32 oxígenos y 64/3 iones de aluminio para completar la estequiometría. Los iones aluminio ocupan tanto los huecos de posición octaédrica y tetraédrica. Sin embargo, la cantidad relativa en cada posición es materia de debate [2].

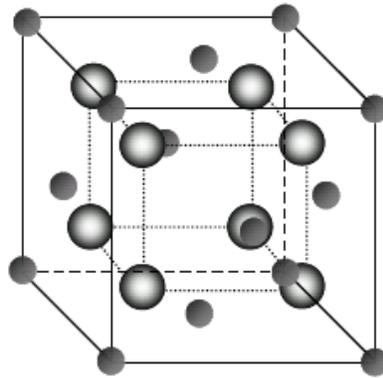
**Tabla A.1.** Principales características del monolito de cordierita [2].

	<b>Número de celdas</b> Celdas/plg <sup>2</sup>	<b>Área frontal abierta</b> %	<b>Área superficial</b> cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	<b>Diámetro hidráulico</b> cm	<b>Densidad</b> g/plg <sup>3</sup>
<b>Monolito de cordierita</b>	400	80	49	0.0065	7.9

La introducción de CeO<sub>2</sub> en el recubrimiento se debe a su capacidad de almacenar y liberar oxígeno durante el ciclado del convertidor. Sin embargo, entre las múltiples propiedades que presenta este material se pueden mencionar las siguientes [1-2,47]:

- i promueve la dispersión de los metales nobles;
- ii incrementa la estabilidad térmica de la alúmina como soporte;
- iii promueve las reacciones de Reformado de Vapor (RV) y Desplazamiento de Gas de Agua (DGA);
- iv favorece la actividad catalítica por interacción metal-soporte;
- v promueve la remoción de CO por oxidación utilizando oxígeno de su estructura cristalina;
- vi almacena y libera oxígeno bajo condiciones oxidantes y reductoras, respectivamente;
- vii promueve la reducción y oxidación de los metales nobles;
- viii almacena y libera hidrógeno y azufre;

Se ha reportado [74-75] que los fenómenos catalíticos de  $\text{CeO}_2$  están controlados por el tipo, tamaño y distribución de vacancias de oxígeno como un efecto de los defectos de la superficie. La  $\text{CeO}_2$  presenta una estructura cristalina tipo fluorita [76]. Ver Figura A.4. Su estructura consiste de un arreglo cúbico centrado en las caras (fcc) ocupado por átomos de metal. Los huecos tetraédricos están ocupados por oxígeno. La superficie termodinámica más estable esta representada por el arreglo (111), que consiste de un arreglo estequiométrico O-Ce-O [76]. La constante de lattice es de 0.541 nm [76]. La ceria es un material aislante con una banda de brecha de 6 eV. Llega a ser conductor después de crear vacancias de oxígeno [77]. Su potencial redox es de  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 1.61 \text{ eV}$  [77].



**Figura A.4.** Estructura tipo fluorita de  $\text{CeO}_2$  [76]

En condiciones ligeramente reductoras la ceria presenta dos tipos de vacancias [74]. El primer tipo corresponde a vacancias de oxígeno sobre la superficie. Un segundo tipo está centrado sobre la tercera capa de los sitios de oxígeno que se identifican como vacancias de oxígeno internas (conocidas como vacancias sub-surface o vacancias tipo bulk), las cuales son energéticamente menos estables que las vacancias de la superficie [78].

En condiciones completamente reductoras, la ceria puede formar grupos lineales de vacancias de oxígeno sobre la superficie (conocidas como clusters de vacancias). Los grupos de vacancias estabilizan la interacción  $\text{CeO}_2$ -metal contra la sinterización [78]. Sin embargo, para formar un grupo de vacancias se requiere una vacancia interna. La adición de  $\text{ZrO}_2$  incrementa la cadena lineal de grupos de vacancias sin necesidad de contar una vacancia interna debido a que el ión  $\text{Zr}^{4+}$  no se puede reducir después de la pérdida del átomo de oxígeno [82]. Por otro lado, la adición de  $\text{ZrO}_2$  sobre  $\text{CeO}_2$  mejora la capacidad de almacenamiento de oxígeno y la estabilidad térmica. El área superficial se incrementa e inhibe la interacción ceria-alúmina. Además, evita la desactivación de la capacidad redox  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  debido a la formación de  $\text{CeAlO}_3$  [79].

La adición de  $\text{ZrO}_2$  sobre alúmina mejora la estabilidad térmica del área superficial del soporte. En condiciones reductoras, la  $\text{ZrO}_2$  es más efectiva que la  $\text{CeO}_2$  para estabilizar la alúmina [1].

La adición de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sobre alúmina mejora la actividad catalítica de reducción de NO debido a que modifica las propiedades catalíticas y estabiliza la fase metálica del catalizador. Además, la adición de lantana en el soporte modifica las propiedades texturales, incrementa el área superficial y el volumen de poro respecto de catalizadores sin  $\text{La}_2\text{O}_3$  [37]. El  $\text{BaO}$ , al igual que  $\text{La}_2\text{O}_3$ , también es un estabilizador efectivo del área superficial [1]. Sin embargo, la efectividad de cada uno de ellos sobre la estabilización de la alúmina es difícil de predecir debido a diferentes factores involucrados en la síntesis, condiciones de operación, temperatura y nivel de concentración de cada uno de ellos [1].

Por otro lado, el Ni actúa como trampa de azufre. Es probable que lo almacene como NiS en condiciones reductoras y lo libere como  $\text{SO}_2$  en ambiente oxidante. Sin embargo, las

regulaciones Europeas prohibieron el uso de Ni ante la posibilidad de que se forme un compuesto venenoso [1].

Los metales nobles representan el componente clave del convertidor. Sin embargo, la interacción metal-soporte afecta de manera importante la actividad catalítica. La elección de los metales nobles, sinónimo de metales del grupo del platino, fue resultado de tres factores [1-4]:

- i Solo los metales nobles tienen la actividad catalítica que se requiere para remover los contaminantes en tiempos de residencia cortos;
- ii Los metales nobles son el único material catalítico resistente al envenenamiento por óxidos de azufre; y
- iii Los metales nobles son menos propensos a la desactivación por interacción con óxidos aislantes como Al, Ce, Zr, La, Ba, etc., a alta temperatura [80].

La primera generación de catalizadores de oxidación fue una combinación de Pt y Pd soportados sobre alúmina [2]. En este caso, Pt y Pd fueron introducidos debido a que son excelentes catalizadores de oxidación. La segunda generación de convertidores inicialmente incluyó Ru para la reacción de reducción de NO<sub>x</sub>. Sin embargo, por arriba de 700°C el metal se volatiliza formando RuO<sub>2</sub>, Este hecho fue suficiente para descartarlo en la fabricación del catalizador comercial. Los convertidores catalíticos comerciales de segunda generación fueron fabricados de Pt/Rh en proporción de 5:1 soportados sobre 10-20% de CeO<sub>2</sub> y el resto de alúmina. La Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue estabilizada con 1-2% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o BaO [2].

La tercera generación de convertidores incluyó mejoras sobre la actividad del Rh debido a cambios en la operación del motor. El diseño del catalizador High-Tech, incluyó formulaciones de Pd/Rh y Pt/Rh soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>. La diferencia con el

convertidor anterior fue el contenido de  $\text{CeO}_2$ . Se llegaron a fabricar convertidores con 50% en peso de  $\text{CeO}_2$  respecto del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Otros diseños comerciales incluyeron capas múltiples de recubrimiento para evitar la interacción Rh-soporte debido a que forma aluminatos de Rh inactivos en ambiente oxidante y alta temperatura. La ceria fue estabilizada con óxidos de Zr, Ba y La [2].

La cuarta generación de convertidores se caracterizó por el reemplazo del Pt y Rh por Pd. Este catalizador es conocido como solo-Pd (Only-Pd). Los diseños de cuarta generación incluyen catalizadores con alto contenido de Pd y pequeñas cantidades de Pt y Rh en dos capas para evitar la formación de aleaciones [2].

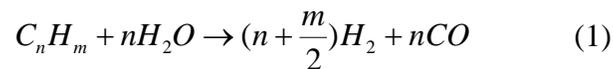
El convertidor de Pd presenta las siguientes ventajas respecto del convertidor que contiene Rh-Pt [38]: (i) bajo costo, (ii) mayor eficiencia de conversión de hidrocarburos, (iii) mayor durabilidad térmica, (iv) incrementa la eficiencia de conversión durante el encendido del convertidor, y (v) alta conversión de CO y  $\text{NO}_x$  alrededor del punto estequiométrico aún después de un severo envejecimiento a alta temperatura.

El convertidor de Pd y en general los convertidores catalíticos de tres vías representan una de las tecnologías más avanzadas y maduras para reducción de emisiones contaminantes en vehículos de motor a gasolina [1]. Sin embargo, existen algunas limitantes que necesitan mayor investigación y desarrollo tecnológico. Estos aspectos están relacionados esencialmente a (i) la baja actividad catalítica durante el arranque en frío o encendido del catalizador, (ii) el ciclado del convertidor alrededor del punto estequiométrico, (iii) el nivel de azufre en gasolina y lo más importante (iv) la formación de compuestos secundarios como  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ , la cual reportamos en este trabajo de investigación.

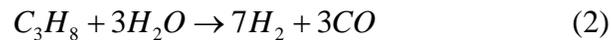
## Anexo B. Reacciones de reformado de vapor y desplazamiento de gas de agua

### B.1 Reacción de reformado de vapor

La reacción de reformado de vapor se puede describir por la siguiente reacción:



Particularmente, para el caso del propano, la ecuación (1) queda como:

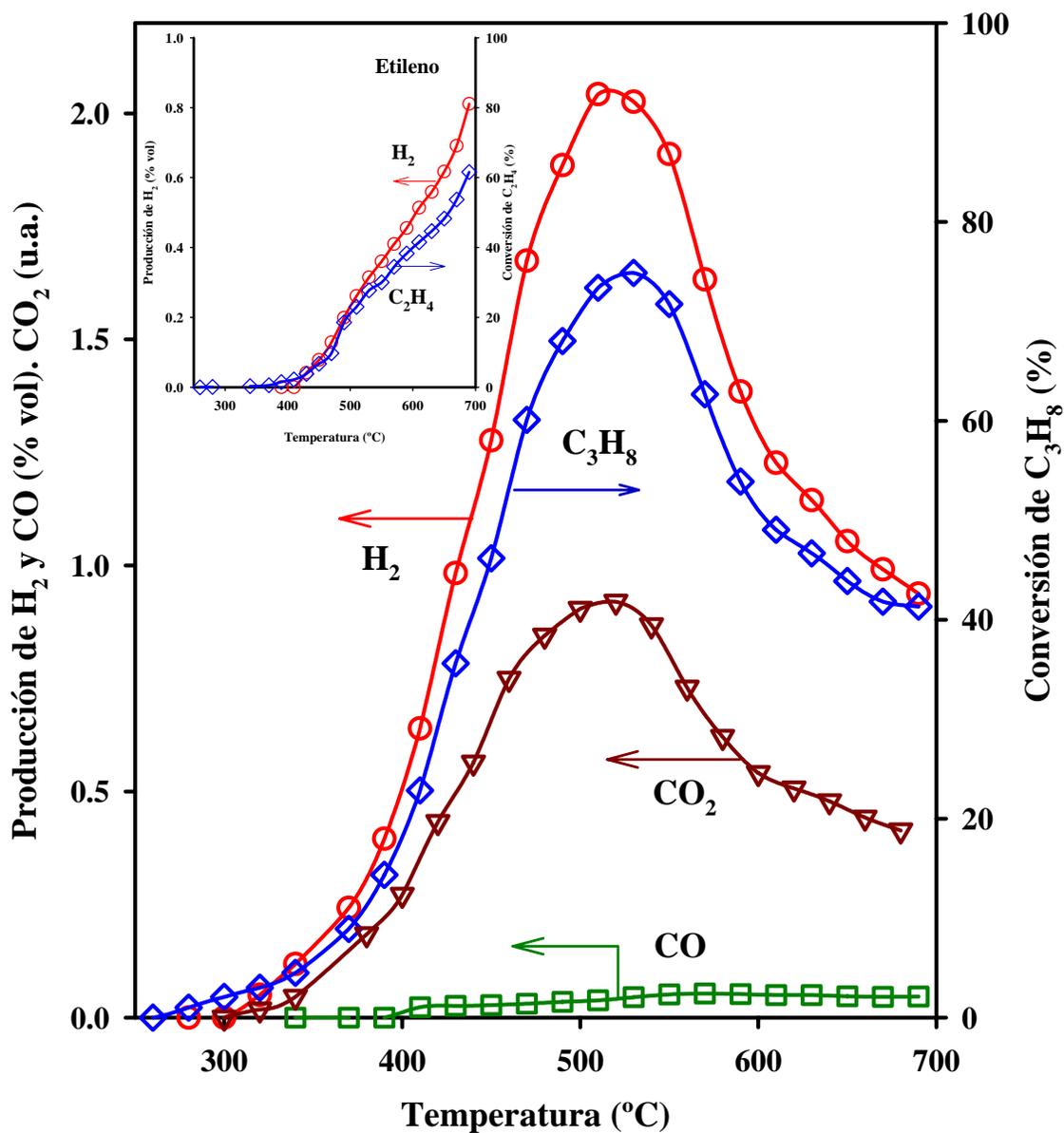


El  $\Delta H_{(T=25^\circ C)}=498$  kJ/mol y el  $\Delta G_{(T=25^\circ C)}=298$  kJ/mol. Adicionalmente, la Tabla B.1 presenta datos termodinámicos para la reacción (2)

**Tabla B.1.** Datos termodinámicos para la reacción de reformado de vapor

Temperatura °C	Constante de equilibrio K	$\Delta G$ kJ/mol	$\Delta H$ kJ/mol
100	0.23e-34	247	506
200	0.30e-19	176	515
300	0.30e-09	104	522
400	0.40e-02	30	527
500	0.83e03	-43	532
600	0.11e08	-117	534
700	0.22e11	-192	536
800	0.10e14	-267	537
900	0.18e16	-342	538
1000	0.14e18	-418	538

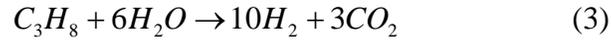
En nuestro caso, la Figura B.1 presenta la formación de H<sub>2</sub>. Para la experimentación utilizamos el monolito Pd-TWC y la mezcla de gases de reacción consistió de 2250 ppm de propano y 8% vol de agua. La formación de H<sub>2</sub> empieza a 200°C. Alcanza un máximo de 2% vol a 500°C y después disminuye hasta llegar a 1% vol a 700°C. Además de H<sub>2</sub>, la Figura B.1 muestra que a partir de 400°C se forma CO.



**Figura B.1** Producción de H<sub>2</sub> por reacción RV durante el arranque en frío sobre Pd-TWC. 2250 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y 8% vol de H<sub>2</sub>O. La concentración de CO<sub>2</sub> no se cuantificó, solo se presenta la intensidad de absorbancia IR. El recuadro muestra la producción de H<sub>2</sub> por RV de 2250 ppm de etileno y 8% vol de agua.

La producción de CO<sub>2</sub> inicia a 320°C, justo cuando inicia la reacción de propano. El recuadro de la Figura B.1 muestra la formación de H<sub>2</sub> vía reacción de reformado de vapor para una mezcla de gases de reacción con 2250 ppm de etileno y 8% vol de agua sobre el monolito Pd-TWC. Con etileno, se forma hidrógeno a partir de 420°C. En este caso, no detectamos formación de CO.

La Figura B.1 muestra que la producción de CO<sub>2</sub> sigue la tendencia de la conversión de propano. Es probable que la formación de H<sub>2</sub> se lleve a cabo vía la siguiente reacción:



La Reacción (3) es endotérmica ( $\Delta H_{@25^\circ C} = 383$  kJ/mol). Los datos termodinámicos de la reacción (3) se presentan en la Tabla B.2.

**Tabla B.2.** Datos termodinámicos para la reacción (3)

Temperatura °C	Constante de equilibrio K	$\Delta G$ kJ/mol	$\Delta H$ kJ/mol
100	0.11e-23	170	383
200	0.38e-12	112	394
300	0.19e-04	51	404
400	0.64e01	-10	412
500	0.97e05	-73	419
600	0.18e09	-138	425
700	0.78e11	-202	431
800	0.11e14	-268	435
900	0.75e15	-334	438
1000	0.26e17	-400	441

Resini et al [82] han propuesto que el reformado de vapor de propano se lleva a cabo vía la reacción (4).

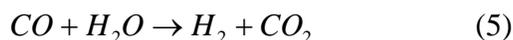


En nuestro caso, la Figura B.1 no muestra formación de etileno. En esta línea, nuestros resultados concuerdan con Whittington et al. [83]. Ellos reportaron la reacción de

reformado de vapor de propano sobre catalizadores de Pt, Pd y Rh soportados sobre ceria/alumina. Ellos concluyen que la ceria promueve la conversión de propano y la presencia de vapor de agua acelera la conversión de propano sobre Pd y Rh. La actividad reportada para la reacción de reformado de vapor es Rh>Pd>Pt [83].

### B.2 Reacción de desplazamiento de gas de agua

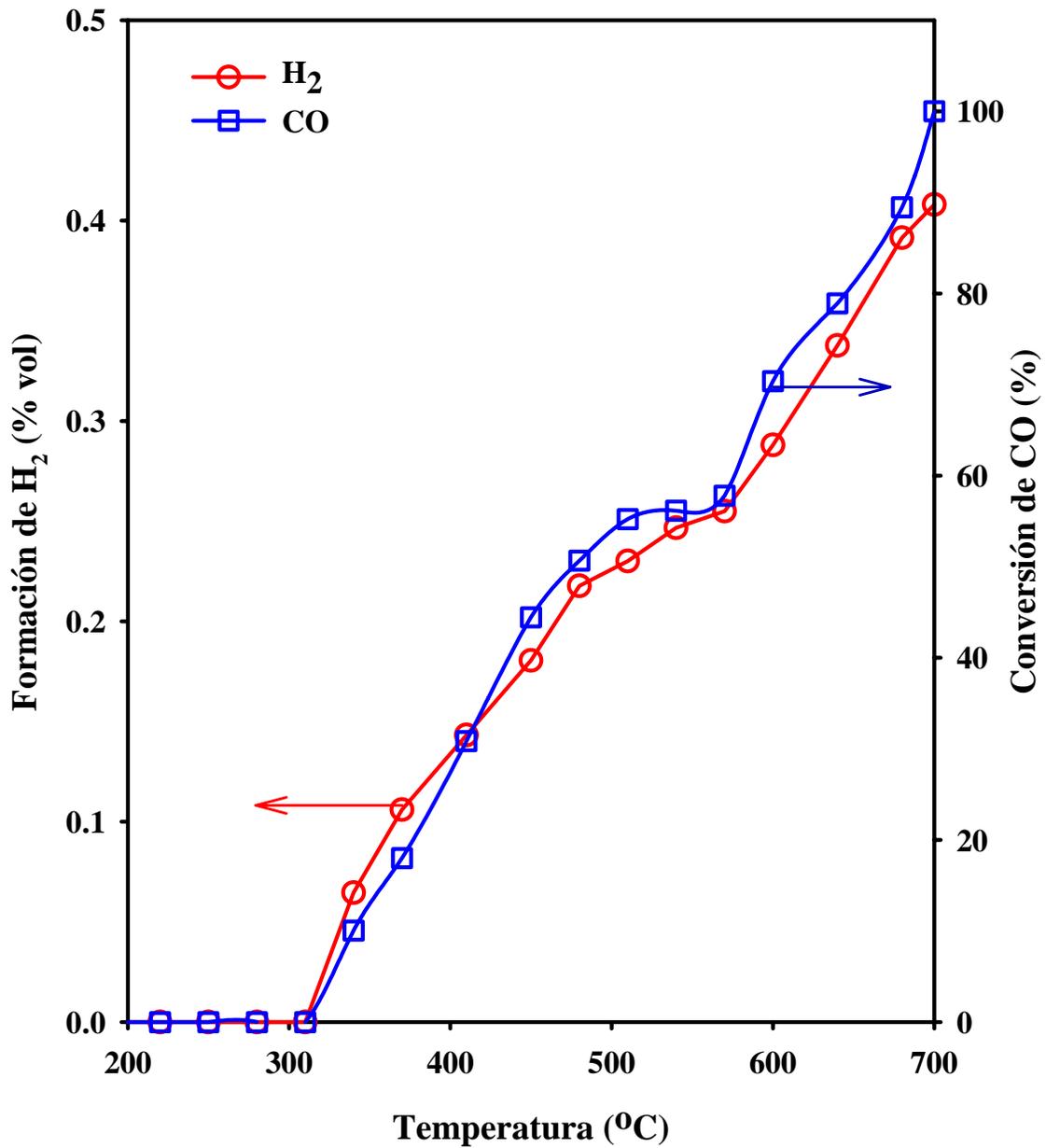
El vapor de agua que se genera durante el proceso de combustión de la gasolina en el motor de los vehículos es una fuente importante de producción de hidrógeno. El vapor de agua reacciona con CO vía la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre el convertidor de tres vías de acuerdo con la siguiente reacción:



En nuestro caso, la Figura B.2 presenta la formación de H<sub>2</sub> vía la reacción (5). Nuestros resultados de la Figura B.2 muestran que la producción de H<sub>2</sub> se activa a partir de 320°C. La generación de H<sub>2</sub> aumenta con el incremento de temperatura hasta alcanzar 0.4% vol a 700°C. La Tabla B.3 muestra que la reacción de desplazamiento de gas de agua, a diferencia de la reacción de reformado de vapor, es exotérmica.

**Tabla B.3.** Datos termodinámicos para la reacción de desplazamiento de gas de agua

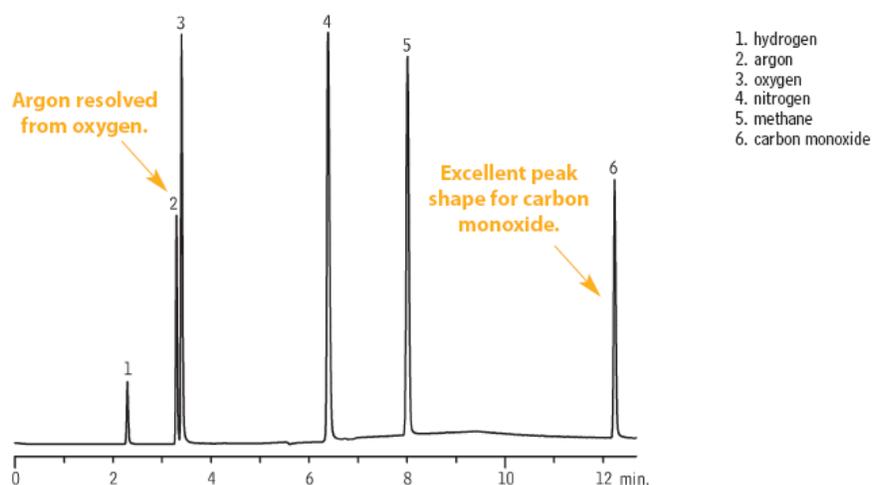
Temperatura °C	Constante de equilibrio K	ΔG kJ/mol	ΔH kJ/mol
100	3691	-25	-41
200	231	-21	-40
300	39	-17	-39
400	11	-13	-38
500	4.8	-10	-37
600	2.5	-6	-36
700	1.5	-3	-35
800	1.0	-0.1	-34
900	0.7	2.9	-33
1000	0.5	5.9	-32



**Figura B.2** Producción de H<sub>2</sub> por reacción DGA durante el arranque en frío sobre Pd-TWC. 5000 ppm de CO y 8% vol de H<sub>2</sub>O.

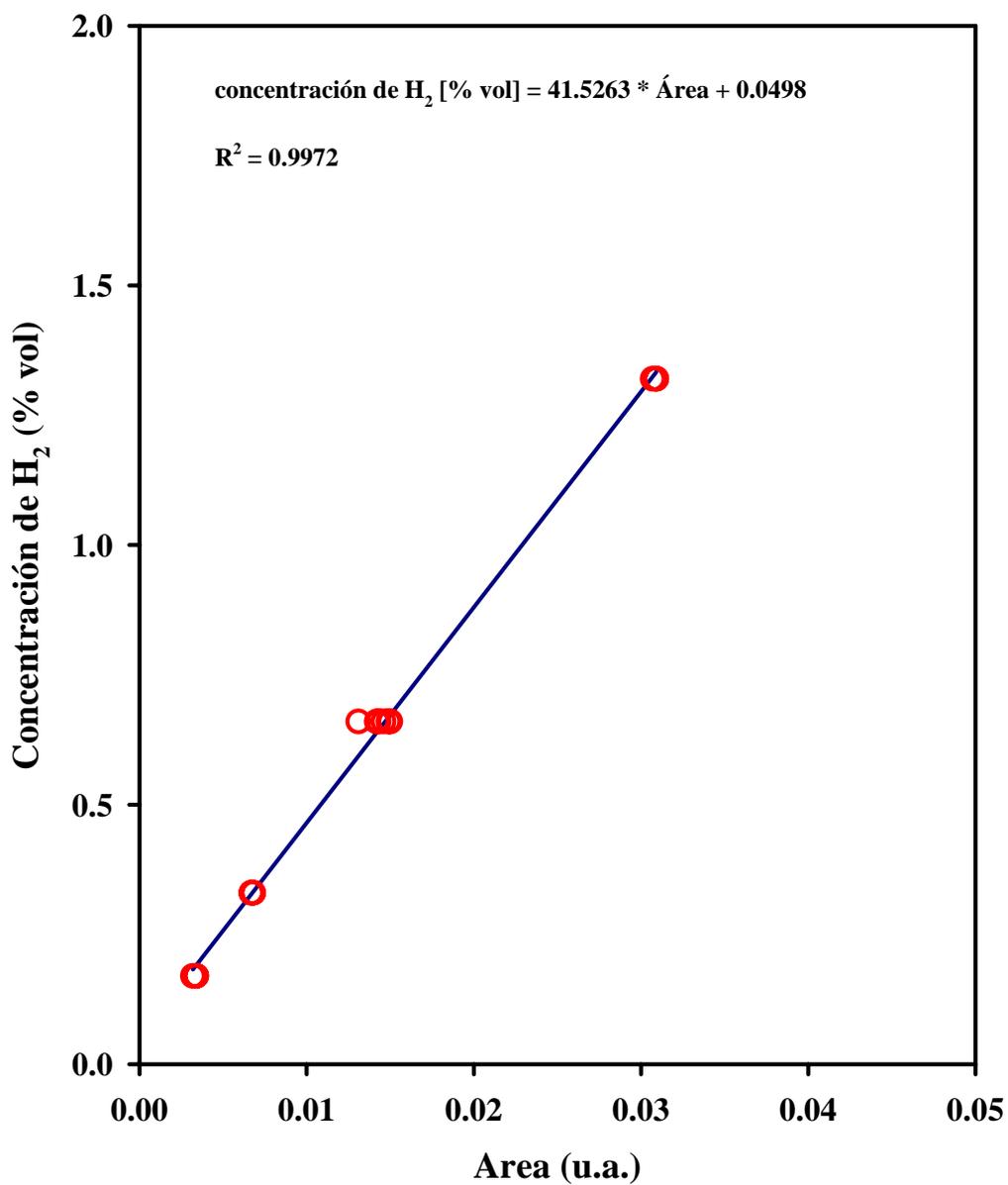
### B.3 *Detector de H<sub>2</sub>*

Para cuantificar hidrógeno, CO y oxígeno de productos y reactivos, así como el hidrógeno generado sobre el convertidor catalítico de tres vías, utilizamos un cromatógrafo de gases equipado con un detector de conductividad térmica. El cromatógrafo está equipado con una columna de malla molecular 5A. Los tiempos de retención y los compuestos que detecta la columna se muestran en la Figura B.3. El gas de arrastre que usa el cromatógrafo es Helio.



**Figura B.3.** Separación de productos sobre la columna de malla molecular 5A del cromatógrafo Shimadzu 12A.

La Figura B.4 muestra la curva de calibración para el Hidrógeno. El límite de detección de hidrógeno del cromatógrafo es de 450 ppm. Éste valor fue determinado de forma experimental. La incertidumbre calculada experimentalmente fue de  $\pm 100$  ppm.



**Figura B.4.** Curva de calibración para hidrogeno utilizando el GC Shimadzu 12A equipado con un detector de conductividad térmica.

#### B.4 Conversión de ppm de SO<sub>2</sub> a ppm de azufre en gasolina

Gandhi y Shelef [46] reportan que 20 ppm de SO<sub>2</sub> en los gases que emite el motor son equivalentes a 300 ppm de azufre en gasolina. Sin embargo, ellos no indican el procedimiento que utilizaron para llevar a cabo la conversión. A continuación, presento un procedimiento para llevar a cabo dicha conversión.

Base de cálculo:

- a). 20 ppm de SO<sub>2</sub>
- b). Factor de conversión [84] de ppmw a ppmv de SO<sub>2</sub>: 1 ppmw = 2.2222 ppmv de SO<sub>2</sub>
- c). Factor de conversión [84] de ppmv a mg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub>: 1 ppmv de SO<sub>2</sub> = 1.198 mg/m<sup>3</sup>
- d). Si consideramos que el consumo de combustible es de 16.4 lt/100 km [85], para un recorrido de 50 km/día, se consumen 8.2 lt/día de gasolina, equivalente a 6.06 kg/día de gasolina, considerando que la densidad de la gasolina es de 740 kg/m<sup>3</sup>

Cálculos

$$20 \text{ ppmw} * 2.2222 \frac{\text{ppmv}}{\text{ppmw}} = 44.44 \text{ ppmv}$$
$$44.44 \text{ ppmv} * 1.198 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = 53.24 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

En el punto estequiométrico, la relación A/C = 14.65. Lo anterior significa que por cada kilogramos de gasolina se requieren 14.65 kg de aire. Para 6.06 kg/día de gasolina se requieren 88.89 kg/día de aire.

$$\text{Si } V = \frac{wRT}{PM}, \text{ donde}$$

w=88.89 kg/día de aire más 6.06 kg/día de gasolina = 94.95 kg/día

R=0.082 m<sup>3</sup> atm/kmol °K

T=293°K

P= 1 atm

M=30 gr/gmol

V=76.04 m<sup>3</sup>/día.

La emisión de SO<sub>2</sub> es  $53.24 \frac{mg}{m^3} * 76.04 \frac{m^3}{dia} = 4048.49 \frac{mg}{dia}$  de SO<sub>2</sub>.

La cantidad de azufre requerida para formar 4048.49 mg/día de SO<sub>2</sub> es de 2024 mg/día, de acuerdo con la reacción S + O<sub>2</sub> ----> SO<sub>2</sub>

2024 mg/día de S están contenidos en 6.06 kg/día de gasolina (0.0082 m<sup>3</sup>/día de gasolina).

De esta forma 2024 mg/día de S / 0.0082 m<sup>3</sup>/día de gasolina = 246859 mg de S/m<sup>3</sup> de gasolina. El factor de conversión [84] de mg/m<sup>3</sup> de S a ppmw : 1 mg/m<sup>3</sup> = 0.0008347 ppmw de S.

246859 mg/m<sup>3</sup> \* 0.0008347 ppmw/(mg/m<sup>3</sup>) = 206 ppm de S en gasolina.

De acuerdo con estos cálculos, 20 ppm de SO<sub>2</sub> en los gases de combustión que emite el motor, equivalen a 206 ppm de S en gasolina.

## C.1 Publicaciones, participación en congresos y becas

### Artículos

1. **Isidro Mejía-Centeno** and Gustavo A. Fuentes. *Enhanced emission of  $NH_3$  and  $N_2O$  from Pd-supported catalysts*. In preparing.
2. **Isidro Mejía-Centeno** and Gustavo A. Fuentes. *Nitrous Oxide formation during light-off over a commercial Pd-containing three-way catalytic converter – The effect of low sulfur gasoline*. *Chemical Engineering Communications* 196 (2009) 1140 - 1151.
3. **Isidro Mejía Centeno**, Ángel Martínez Hernández and Gustavo A. Fuentes. *Effect of low sulfur fuels upon  $NH_3$  and  $N_2O$  emission during operation of commercial three-way catalytic converters*. *Topics in Catalysis* 42/43 (2007) 381 - 385.

### Capítulos de Libros

1. **Isidro Mejía Centeno** y Gustavo A. Fuentes. *Sobre la formación de partículas y otros contaminantes al emplear gasolinas de bajo azufre en automóviles*. En *Contaminación Atmosférica VI*. (L. García-Colín y J. R. Varela-Ham, compiladores). El Colegio Nacional, pp.143 – 162. México, D. F. 2007
2. **Isidro Mejía Centeno**, Ángel Martínez Hernández y Gustavo A. Fuentes. *Formación de  $NH_3$  y  $N_2O$  en convertidores catalíticos de automóviles. Un problema severo de contaminación secundaria*. En *Contaminación Atmosférica V*. (L. García-Colín y J. R. Varela-Ham, compiladores). El Colegio Nacional, pp.181 - 193. México, D. F., 2006

### Memorias in extenso

1. **Isidro Mejía Centeno** y Gustavo A. Fuentes. *Contaminación secundaria por  $NH_3$  y  $N_2O$  durante el arranque en frío - efecto del  $SO_2$* . Libro de Resúmenes del VI Simposio sobre contaminación atmosférica. México, D. F. (2007). En prensa.
2. **Isidro Mejía Centeno** y Gustavo A. Fuentes. *Impacto del convertidor catalítico de tres vías sobre la formación de  $N_2O$  y  $NH_3$  - Efecto del  $SO_2$* . *Memorias de la XIX Semana de la Docencia e Investigación en Química*. UAM-A. pp. 1 – 8, México, D. F. (2006).
3. **Isidro Mejía Centeno** y Gustavo A. Fuentes. *Alta emisión de  $NH_3$  y  $N_2O$  durante la operación del convertidor catalítico de tres vías comercial*. *Memorias del XX Simposio Iberoamericano de Catálisis*. pp. 1 - 5, Río Grande, Brasil (2006)
4. **Isidro Mejía Centeno**, Ángel Martínez Hernández and Gustavo A. Fuentes. *Effect of low sulfur fuels upon  $NH_3$  and  $N_2O$  emission during operation of commercial three-way*

*catalytic converters*. Book of preprints of the Seventh International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPoC7). Vol 3, pp 177 – 188, Brussels, Belgium (2006)

5. **Isidro Mejía Centeno**, Ángel Martínez Hernández y Gustavo A. Fuentes. *Emisión de amoniaco durante la reducción de NOx con C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> en convertidores catalíticos de tres vías comerciales*. Memorias del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. pp 179 – 184, Mérida, Yuc. México (2004)

## Conferencias magistrales

1. **Isidro Mejía Centeno** y Gustavo A. Fuentes. *Sobre la formación de partículas y otros contaminantes al emplear gasolinas de bajo azufre en automóviles*. VI Simposio sobre contaminación atmosférica. Conferencia Magistral. El Colegio Nacional. 17-19 de Abril, 2007. México, D.F.
2. **Isidro Mejía Centeno** y Gustavo A. Fuentes. *Efecto de las gasolinas de bajo azufre sobre la formación de NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O y partículas finas durante la operación del convertidor catalítico de tres vías*. Conferencia Magistral. Instituto Mexicano del Petróleo – Coordinación del Programa de Investigación en Matemáticas Aplicadas y Computación. Mayo 24, 2007. México, D.F.
3. **Isidro Mejía Centeno**, Ángel Martínez Hernández y Gustavo A. Fuentes. *Formación de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O en convertidores catalíticos de automóviles. Un problema severo de contaminación secundaria*. V Simposio de Contaminación Atmosférica. Conferencia Magistral. Julio 19-21, 2005. México, D.F.

## PRESENTACIONES EN CONGRESOS

1. **Isidro Mejía Centeno** and Gustavo A. Fuentes. *Enhanced emission of NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O from Pd-supported catalysts*. 21<sup>st</sup> North American Meeting. Oral presentation OB29. June 7-12, 2009. San Francisco, California, USA.
2. **Isidro Mejía Centeno** and Gustavo A. Fuentes. *N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> formation over three-way catalytic converters – the effect of low sulfur gasoline*. American Institute of Chemical Engineers (AIChE). Oral presentation 83f ID 138843. November 16-21, 2008. Annual Meeting. Philadelphia, Pennsylvania, USA.
3. **Isidro Mejía Centeno**. *Fluidización del Coque de Petróleo*. VII International Symposium of the ESQIE. Póster P2008\_008. May 20-22, 2008. México, D.F.
4. **Isidro Mejía Centeno** and Gustavo A. Fuentes. *Increased emissions of NH<sub>3</sub> and fine particles from vehicles equipped with three-way converters operating with low-sulfur*

gasoline. 14<sup>th</sup> International Congress on Catalysis. Oral presentation PICC08-1594. July 13-18, 2008, COEX, Seoul, Korea.

5. **Isidro Mejía Centeno** and Gustavo A. Fuentes. *Nitrous oxide formation over commercial three-way catalytic converters - The effect of low-sulfur gasoline*. Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering. Oral Presentation 26-Mejía. June 15-19, 2008. Ixtapa-Zihutanejo, Guerrero, México.
6. **Isidro Mejía Centeno** y Gustavo A. Fuentes. *On the enhanced emissions of NH<sub>3</sub> and fine particles from gasoline vehicles operating with low sulfur gasoline*. American Institute of Chemicals Engineers (AIChE). Oral Presentation 298d. I.D.101073. November 4-9, 2007. Annual Meeting. Salt Lake City, Utah. USA.
7. **Isidro Mejía Centeno** y Gustavo A. Fuentes. *Contaminación secundaria por NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O durante el arranque en frío - efecto del SO<sub>2</sub>*. VI Simposio sobre contaminación atmosférica. Póster. El Colegio Nacional. 17-19 de Abril, 2007. México, D. F.
8. **Isidro Mejía Centeno** and Gustavo A. Fuentes. *Increased NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from three-way catalytic converters*. 20<sup>th</sup> North American Meeting. Póster 841. June 17-22, 2007. Houston, TX. USA.
9. **Isidro Mejía Centeno** y Gustavo A. Fuentes. *Contaminación con NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O causada por vehículos equipados con convertidor catalítico-Efecto de la gasolina con bajo azufre*. XLI Congreso Mexicano de Química. Póster 20. Septiembre 24-28, 2006. México, D.F.; México.
10. **Isidro Mejía Centeno** y Gustavo A. Fuentes. *Impacto del convertidor catalítico de tres vías sobre la formación de N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub>-Efecto del SO<sub>2</sub>*. XIX Semana de la Docencia e Investigación en Química. UAM-A. Presentación Oral. Octubre 23-27 de 2006. México, D. F.; México.
11. **Isidro Mejía Centeno** y Gustavo A. Fuentes. *Alta emisión de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O durante la operación del convertidor catalítico de tres vías comercial*. XX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Presentación Oral. Paper I. D. 0557. Septiembre 17-22, 2006. Río Grande, Brasil.
12. **Isidro Mejía Centeno** and Gustavo A. Fuentes. *Impact of low sulfur gasoline upon NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O emission during cold-start of three-way catalytic converters*. American Institute of Chemicals Engineers (AIChE). Oral Presentation 426e I.D.74841. November 12-27, 2006. Annual Meeting. San Francisco, Cal. USA
13. **Isidro Mejía Centeno**, Ángel Martínez Hernández and Gustavo A. Fuentes. *Effect of low sulfur fuels upon NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O emission during operation of commercial three-way catalytic converters*. Seventh International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPoC7). Poster 100. August 30 to September 1, 2006, Brussels, Belgium.
14. **Isidro Mejía Centeno** y Gustavo A. Fuentes. *Alta producción de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O durante la operación de convertidores catalíticos de tres vías*. Mexican Congress on Chemical

Reaction Engineering. Presentación Oral 47-Mejía. México D. F.; April 19-21, 2006. México.

15. **Isidro Mejía Centeno**, Ángel Martínez Hernández y Gustavo A. Fuentes. *Emisión de  $N_2O$  y  $NH_3$  en el convertidor catalítico de tres vías comercial*. IX Congreso Mexicano de Catálisis. Cartel CA-057. Octubre 4-7, 2005, Cd. Madero, Tamaulipas. México.
16. **Isidro Mejía Centeno**, Ángel Martínez Hernández and Gustavo A. Fuentes. *Effect of  $SO_2$  upon the emission of Nitrous Oxide from Three-Way Catalytic Converters*. 19<sup>th</sup> North American Meeting. Póster 037. May 22-27, 2005. Philadelphia, Pennsylvania. USA.
17. **Isidro Mejía Centeno**, Ángel Martínez Hernández y Gustavo A. Fuentes. *Emisión de amoníaco durante la reducción de  $NO_x$  con  $C_3H_8$  en convertidores catalíticos de tres vías comerciales*. XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Presentación Oral. Septiembre 5-11, 2004. Mérida, Yucatán, México.

## BECAS Y DISTINCIONES

1. *Beca Kokes Travel Awards for 21st NAM*  
North American Catalysis Society, the Local Pacific Coast Catalysis Society, the Division of Basic Energy Sciences of the US Department of Energy and the National Science Foundation. 2009.
2. *Beca Alexander von Humboldt*  
Institute of Chemical Technology  
Technische Universität München. 2009
3. *Beca Kokes Travel Awards for 19th NAM*  
North American Catalysis Society. 2007
4. *Beca para estudio de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química*  
Dirección General  
Instituto Mexicano del Petróleo. 2002
5. *Mención de honor por estudios de Maestría en Ciencias*.  
Departamento de Ciencias  
Universidad Iberoamericana. 2001.
6. *Beca para estudio de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química*  
Dirección General  
Instituto Mexicano del Petróleo. 1999

This article was downloaded by:

On: 1 September 2009

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Chemical Engineering Communications

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title-content=t713454788>

### NITROUS OXIDE FORMATION DURING LIGHT-OFF OVER A COMMERCIAL PD-CONTAINING THREE-WAY CATALYTIC CONVERTER: THE EFFECT OF LOW-SULFUR GASOLINE

Isidro Mejía-Centeno <sup>a</sup>; Gustavo A. Fuentes <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Process Engineering, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F., México

Online Publication Date: 01 October 2009

**To cite this Article** Mejía-Centeno, Isidro and Fuentes, Gustavo A. (2009) 'NITROUS OXIDE FORMATION DURING LIGHT-OFF OVER A COMMERCIAL PD-CONTAINING THREE-WAY CATALYTIC CONVERTER: THE EFFECT OF LOW-SULFUR GASOLINE', *Chemical Engineering Communications*, 196:10, 1140 — 1151

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00986440902831664

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00986440902831664>

## PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Nitrous Oxide Formation during Light-Off Over a Commercial Pd-Containing Three-Way Catalytic Converter: The Effect of Low-Sulfur Gasoline

ISIDRO MEJÍA-CENTENO AND  
GUSTAVO A. FUENTES

Department of Process Engineering, Universidad Autónoma  
Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F., México

*In this work we report how the use of low-sulfur gasoline decreases formation of  $N_2O$  as a by-product during light-off of commercial Pd-only three-way catalytic converters (TWC). Our results also show that even in the absence of sulfur a large quantity of  $N_2O$  (reaching instantaneous concentrations up to 700 ppm) is produced at low temperature, between 200° and 400° C. At high temperature (400° to 600° C) and lean conditions we found an unexpected emission of  $N_2O$  (200 ppm), which is apparently produced by reduction of NO with  $C_3H_8$  on the TWC. The emission of  $N_2O$  during light-off is practically independent of the air-to-fuel ratio but depends strongly of the sulfur content in gasoline. Under rich and stoichiometric conditions, the presence of  $SO_2$  promotes  $N_2O$  formation (concentrations from 700 to 900 ppm) via NO reduction by CO. The presence of  $SO_2$  in a lean environment has no effect upon formation of  $N_2O$ .*

**Keywords** Greenhouse gases; Light-off; Low-sulfur; Nitrous oxide; Pd-Only; TWC

## Introduction

The presence of sulfur in fuels has a negative impact upon the performance of three-way catalytic converters (TWC) (Beck, 1997). As the TWC is key in the control of NO<sub>x</sub>, CO, and hydrocarbon (HC) emissions from gasoline engines, environmental regulations have had special interest in the removal of sulfur from gasoline and diesel fuels, forcing the refining industry to comply (Kaufmann et al., 2000; Taylor, 1993). However, this has implications for the operation of TWC that have not been thoroughly studied.

There are indications that low-sulfur gasoline has an important impact in the production of undesirable by-products not yet regulated, such as N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub>, during operation of commercial converters (Mejía-Centeno et al., 2007; Baronick et al., 2000). In fact, the main by-product formed during light-off over TWC is N<sub>2</sub>O (Mejía-Centeno et al., 2007; Baronick et al., 2000; Huai et al., 2004). The factors that play a major role in the formation of N<sub>2</sub>O emission from gasoline cars

Address correspondence to Gustavo A. Fuentes, Department of Process Engineering, Universidad A. Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55-534, 09340 México, D.F., México. E-mail: gfuentes@xanum.uam.mx

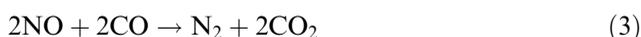
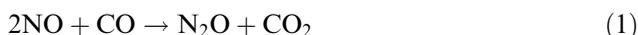
are the catalyst type, driving cycle, vehicle type, and the TWC temperature (Behrentz et al., 2004; Huai et al., 2003, 2004).

Real-time data from vehicles showed that N<sub>2</sub>O emissions have no significant correlation with vehicle speed, vehicle power, and air-to-fuel ratio (Huai et al., 2004). However, N<sub>2</sub>O emission rates can vary significantly between vehicles. For instance, the N<sub>2</sub>O emission rate is highest for the earliest catalyst technologies and decreases for more advanced technology vehicles (Huai et al., 2004), as shown in Table I.

Estimates are that N<sub>2</sub>O emission from mobile sources represented about 3% of the U.S. greenhouse gas emissions inventory in 1998 (Behrentz et al., 2004). However, N<sub>2</sub>O emissions are expected to increase as the fleet of old vehicles is replaced with modern vehicles equipped with three-way catalysts because N<sub>2</sub>O is a by-product during operation of the TWC (Huai et al., 2004).

It is important to note that vehicle exhaust measurements of N<sub>2</sub>O are generally made with TWC already at average operating temperature; cold start emissions, probably the largest source of N<sub>2</sub>O from vehicles, are not determined directly (Huai et al., 2004). As a result, the N<sub>2</sub>O emission factor based on small numbers of vehicles may not represent fleet averages, and fleet-averaged emission factors obtained from tunnel studies also may differ from N<sub>2</sub>O emissions using other driving cycles (Jimenez et al., 2000, and references therein). For instance, emission factors of N<sub>2</sub>O ranging from 20 up to 300 mg/mi have been reported for vehicles in tunnel and dynamometer studies (Jimenez et al., 2000). It is not surprising that the global fleet average of N<sub>2</sub>O emissions from vehicles equipped with TWC remains unclear (Jimenez et al., 2000; Huai et al., 2004).

To understand the chemistry of N<sub>2</sub>O production, it is helpful to briefly review the results with model catalysts. Following are the overall reactions that produce N<sub>2</sub>O over supported rhodium, platinum, and palladium model catalysts (Cant et al., 1998, 2004a):



N<sub>2</sub>O production via reactions (1) and (2) is enhanced by the presence of O<sub>2</sub> (Salvesen et al., 2001; Hornung et al., 2000; Burch and Coleman, 1999). Rhodium produces the largest amount of N<sub>2</sub>O at low temperatures compared to palladium

**Table I.** Emission rates of N<sub>2</sub>O from vehicles: FTP driving cycle (Huai et al., 2004)

	Vehicle certification category						
	Non-catalyst vehicles	Oxidation catalyst vehicles	Tier 0 vehicles	Tier 1 vehicles	LEV	ULEV	SULEV
N <sub>2</sub> O emission mg/mi	7	115	47	23	12	5	1

and platinum, but palladium is the largest producer of  $\text{N}_2\text{O}$  at temperatures above  $350^\circ\text{C}$  (Cant et al., 1998). In vehicles, commercial converters containing rhodium and platinum are still the most widely used, but the number of vehicles equipped with Pd-only converters will increase in the near future as a consequence of the world trend to produce and use gasoline with low-sulfur content (Shelef and McCabe, 2000).

The use of low-sulfur fuels by cars improves the performance of the TWC against regulated compounds (Beck, 1997). However, the level of sulfur in gasoline affects  $\text{N}_2\text{O}$  formation on the TWC, and this problem has not received much attention in the literature. This is a matter of concern because  $\text{N}_2\text{O}$  is the third most important greenhouse gas in terms of its global warming potential (Perez-Ramirez et al., 2003). Besides,  $\text{N}_2\text{O}$  is the major source of  $\text{NO}_x$  in the stratosphere and therefore an important natural regulator of stratospheric ozone. Given its long lifetime—approximately 150 years in the atmosphere— $\text{N}_2\text{O}$  has 310 times the global warming potential of  $\text{CO}_2$  and approximately 15 times that of  $\text{CH}_4$ . As a result, even its limited emission (compared to other greenhouse gases) is equivalent to about 10% of the  $\text{CO}_2$  emissions (Perez-Ramirez et al., 2003). Furthermore, the global atmospheric concentration of  $\text{N}_2\text{O}$  has increased markedly since 1975 (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007).

In this work, we survey the formation of  $\text{N}_2\text{O}$  over a commercial Pd-containing TWC operating under rich, stoichiometric, and lean conditions. We also report the effect of sulfur content in gasoline upon  $\text{N}_2\text{O}$  formation during light-off and constant temperature experiments. Our data show that selectivity towards  $\text{N}_2\text{O}$  or  $\text{N}_2$  is highly dependent upon the sulfur content in gasoline and the air-to-fuel ratio. Low sulfur in gasoline does result in a lower emission of  $\text{N}_2\text{O}$  when the TWC operates under equilibrium temperatures.

## Experimental Section

### Characterization

We used a fresh commercial TWC labeled Pd-TWC (Peasa L. Tech., model 2000 EX-series for Nissan vehicles, PIREC program in México City). The chemical composition of the monolith, presented in Table II, was determined by scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) (JEOL, JSM-5900) and atomic absorption. All SEM-EDS samples received a thin coating of gold. The metallic content of the TWC studied was determined by atomic absorption.

The analyses by SEM-EDS and atomic absorption presented in Table II indicate that the wash coat of the converter used in this investigation contains alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ceria ( $\text{CeO}_2$ ), baria ( $\text{BaO}$ ), and Pd. Ceria is an oxygen-storage agent and baria is a surface area stabilizer (Yao and Yao, 1984; Culf et al., 1997; Ismagilov et al., 1998; Kašpar et al., 2003).

**Table II.** Chemical composition of the Pd-TWC used in this work

	Pd $\text{g}/\text{cm}^3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ %wt <sup>a</sup>	$\text{CeO}_2$ %wt <sup>a</sup>	BaO %wt <sup>a</sup>	cpsi <sup>b</sup>
Pd-TWC	$2.29 \times 10^{-4}$	23.81	2.56	0.60	400

<sup>a</sup>Present in the wash coat; on a total monolith weight basis (0.3270 g).

<sup>b</sup>Cells per square inch.

### Catalytic Tests

Samples of the commercial converter were carved and turned into small monoliths with 16 channels ( $4 \times 4$ ) and a total volume of  $0.562 \text{ cm}^3$  (solid plus void volume). They were tested in a quartz tubular reactor mounted in a temperature-programmed (Chromalox 2104) electric furnace. A porous quartz fritted disk was placed in the middle of the tube to support the monolith. Previous to the activity measurements, the monolith samples were heated at  $600^\circ\text{C}$  for 2 h under flow of  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  of  $N_2$ . Six flow controllers were used to measure flow rates of  $NO + N_2$ ,  $C_3H_8 + N_2$ ,  $CO + H_2 + N_2$ ,  $O_2 + N_2$ ,  $SO_2 + N_2$ , and  $N_2$ . Certified standard nitrogen and gas mixtures were purchased from Infra and Praxair (México).

The simulated low-sulfur gasoline exhaust is presented in Table III. The space velocity (gas hourly space velocity (GHSV)), defined as the ratio of the total volumetric flow rate ( $950 \text{ cm}^3/\text{min}$  at  $25^\circ\text{C}$  and 1 atm) to the monolith volume, was  $100,000 \text{ h}^{-1}$  for Pd-TWC.  $H_2O$  was delivered by a syringe pump, and it was vaporized in heated lines before reaching the reactor.

Rich and lean mixtures were prepared by adjusting the oxygen concentration. The air-to-fuel ratio (A/F, wt./wt.%) ranged between 14.60 (rich) and 14.70 (lean). In our case,  $A/F = 14.65$  corresponds to stoichiometric conditions. The A/F ratio was calculated according to (Gonzalez-Velasco et al., 1997):

$$\frac{A}{F} = \frac{14.63}{[1 + 0.02545\{[CO] + [H_2] + 3n[C_nH_{2n}] + (3n + 1)[C_nH_{2n+1}] - 2[O_2] - [NO]\}]}$$
(5)

The analysis of reactants and products was made on-line by means of a NOx detector (Rosemount 951 A) and gas chromatography (GC) (HP 6890 and Shimadzu GC 12A), and also on-line with an Fourier transform-infrared (FT-IR) spectrophotometer (Bruker Tensor 27) equipped with a  $0.75 \text{ m}$  path-length infrared gas cell heated at  $120^\circ\text{C}$  to prevent condensation. Spectra were acquired at a  $4 \text{ cm}^{-1}$  resolution by averaging 44 scans. All measurements were made after steady state had been reached. During light-off runs, the temperature of the reactor was raised from  $25^\circ$  to  $600^\circ\text{C}$  at  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . In the case of constant temperature experiments (at  $300^\circ\text{C}$ ), the reactor was heated at  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  from room temperature up to  $300^\circ\text{C}$  in a flow of  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  of  $N_2$  and stabilized for 1 h prior to the measurements.

**Table III.** Simulated exhaust gas

Compounds	Concentration
NO	2,100 ppm
$C_3H_8$	515 ppm
CO	6,700 ppm
$H_2$	2,200 ppm
$H_2O$	10 % vol
$SO_2$	0–20 ppm
A/F	14.6 to 14.70
$N_2$	Balance

## Results and Discussion

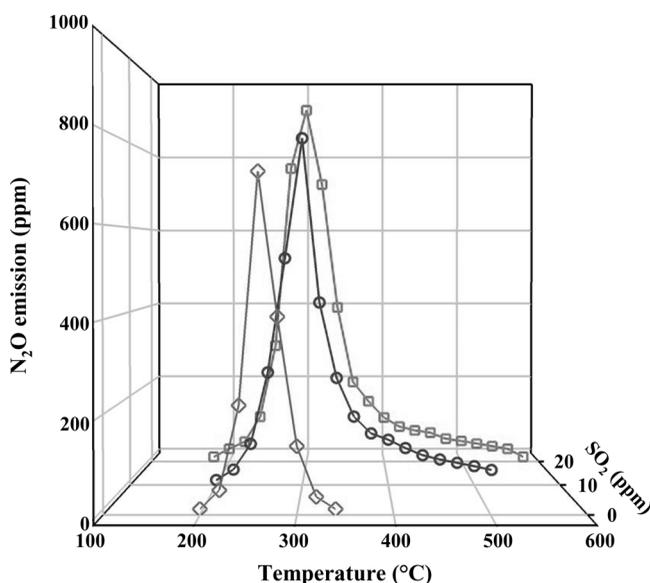
To obtain the maximum performance, the catalytic converter has been designed to cycle between lean and rich conditions about the stoichiometric point (Taylor, 1993). During cold startup the converter is inactive until it reaches its light-off temperature (between 250° and 350°C) in 90 to 120 s (Kašpar et al., 2003). There is a spike of N<sub>2</sub>O produced during light-off. To study and quantify it we used a slower light-off procedure. In it, we exposed the monolith to the simulated reaction mixture at room temperature and then raised the temperature up to 600°C at 2°C/min under rich, stoichiometric, or lean conditions.

### Light-Off Studies

#### Rich Conditions ( $A/F=14.60$ )

Our results from Figure 1 show that, in the absence of SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O is formed beginning at 200°C, reaches a maximum of 700 ppm at 250°C, and then decreases with temperature. In this case, N<sub>2</sub>O was formed in a narrow temperature window (200°–350°C). At higher temperatures, N<sub>2</sub> is the preferred product of NO reduction.

The addition of 10 and 20 ppm of SO<sub>2</sub> to the feed stream (20 ppm of SO<sub>2</sub> are equivalent to 300 ppm of sulfur in gasoline) had an important impact upon N<sub>2</sub>O formation. Figure 1 shows that addition of SO<sub>2</sub> to the feed stream shifts the maximum from 250° to 300°C and also increases the N<sub>2</sub>O emission to 800–900 ppm when 10 and 20 ppm of SO<sub>2</sub> are present. The temperature window for N<sub>2</sub>O production becomes much broader when SO<sub>2</sub> is added, reaching a span of nearly 400°C with 20 ppm of SO<sub>2</sub> in the feed.



**Figure 1.** Formation of N<sub>2</sub>O over Pd-TWC under rich conditions. No SO<sub>2</sub> in feed (—◇—), 10 ppm of SO<sub>2</sub> (—○—), and 20 ppm of SO<sub>2</sub> in the feed (—□—).  $A/F=14.60$ .

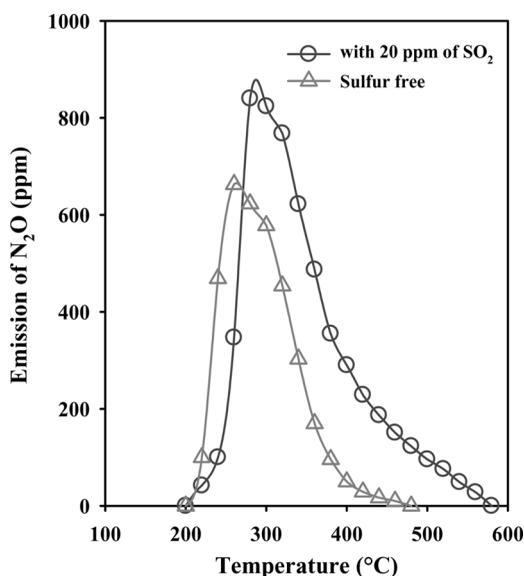
*Stoichiometric Feed (A/F = 14.65)*

The N<sub>2</sub>O instantaneous emission from Pd-TWC without SO<sub>2</sub> reaches a maximum of 650 ppm at 250°C under stoichiometric conditions; see Figure 2. The increased oxygen concentration in the feed stream significantly widens the temperature window for N<sub>2</sub>O formation (approximately 300°C), compared to the 150°C window measured under rich conditions. When 20 ppm of SO<sub>2</sub> are present in the feed, the maximum in N<sub>2</sub>O emission is again shifted to 300°C, and the concentration reaches 850 ppm. The temperature window for N<sub>2</sub>O production in the presence of SO<sub>2</sub> also widens (from 200° up to 600°C). It is evident, based on the results given in Figures 1 and 2, that the addition of O<sub>2</sub> enhances the production of N<sub>2</sub>O on converters. It is plausible that this occurs via the reduction of NO by CO to produce N<sub>2</sub>O (reaction (1)) on Pd-TWC, apparently via surface redox reactions on ceria, as proposed by Salvesen et al. (2001). Besides, under rich and stoichiometric conditions the presence of SO<sub>2</sub> strongly promotes N<sub>2</sub>O formation, perhaps by favoring the partial oxidation of HC to CO.

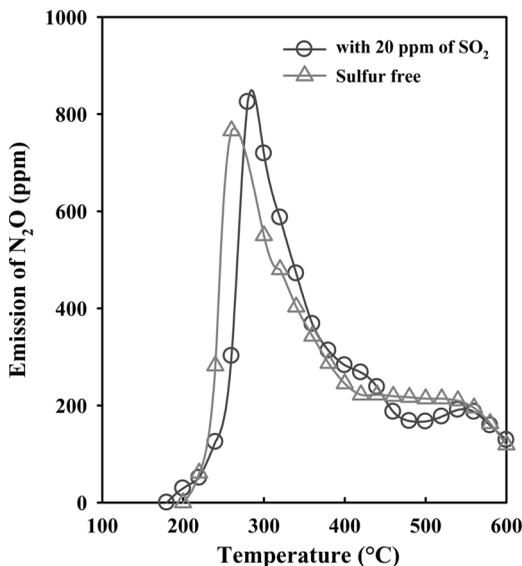
*Lean Conditions (A/F = 14.70)*

Figure 3 show that the instantaneous N<sub>2</sub>O concentration on sulfur-free Pd-TWC reaches a maximum of 800 ppm at 280°C. The presence of excess O<sub>2</sub> promotes the formation of N<sub>2</sub>O also at high temperatures (400°–600°C), and SO<sub>2</sub> seems to have no effect under this operating condition. The maximum in the N<sub>2</sub>O emission suffers only a small shift from 280° to 300°C.

As is clear from Figure 4, the complexity in the analysis of the reaction network arises from the almost parallel light-off of the different reactive compounds present in the engine exhaust stream. During cold start, H<sub>2</sub> is oxidized at 200°C by molecular oxygen present in the engine exhaust. At about the same temperature, CO is oxidized

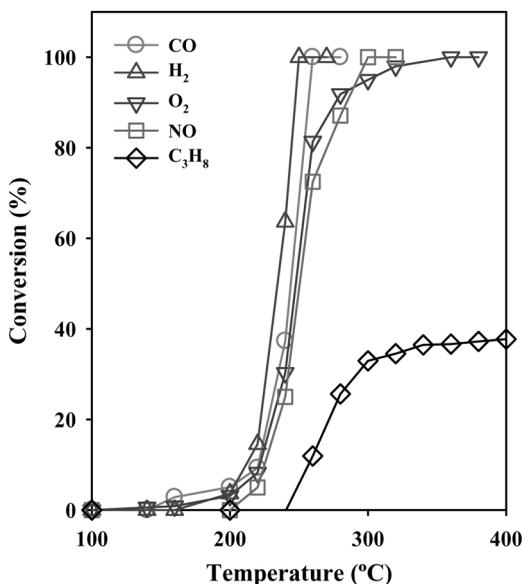


**Figure 2.** Formation of N<sub>2</sub>O on Pd-TWC under stoichiometric conditions. No SO<sub>2</sub> in feed (—△—) and 20 ppm of SO<sub>2</sub> in the feed (—○—), A/F = 14.65.



**Figure 3.** Emission of  $N_2O$  over Pd-TWC under lean conditions. No  $SO_2$  in feed ( $\triangle$ ) and with 20 ppm of  $SO_2$  in the feed ( $\circ$ ),  $A/F = 14.70$ .

by NO and  $O_2$ . Both reactions to produce  $N_2O$  and  $CO_2$  are competitive.  $N_2O$  is not produced by reduction of NO by  $H_2$  via reaction (2) because  $H_2$  reacts preferentially with molecular oxygen. Besides, the maximum production of  $N_2O$ , shown in Figure 1, correlates with the total conversion of CO, shown in Figure 4. Significant oxidation and reduction reactions of propane occur only when CO has been removed.



**Figure 4.** Conversion of NO ( $\square$ ), CO ( $\circ$ ),  $C_3H_8$  ( $\diamond$ ),  $H_2$  ( $\triangle$ ), and  $O_2$  ( $\nabla$ ) during light-off. Pd-TWC. Rich conditions ( $A/F = 14.60$ ).

$N_2O$  production is promoted by the presence of  $SO_2$  in the feed stream at low temperature, and the largest effect occurs under rich conditions.

Our results for the effect of  $SO_2$  upon the activity of TWC agree with the work of Beck (1997). He reported that the impact of  $SO_2$  upon CO and NO conversion was larger under stoichiometric and rich operating conditions. However, he did not study  $N_2O$  formation during his catalytic tests.

Under rich conditions,  $SO_2$  is apparently adsorbed on Ceria to form sulfate groups. It has been reported that this lowers the activity of Pd/ceria model catalysts for the oxidation of CO, shifting its light-off to higher temperatures (from  $\sim 180^\circ$  to  $\sim 250^\circ C$ ) (Liu et al., 2004; Boaro et al., 2001; Hilaire et al., 2000; Luo and Gorte, 2004; Luo et al., 2002). In our case, exposure of the Pd-TWC to  $SO_2$  under rich conditions shifts the light-off for  $N_2O$  formation from  $250^\circ$  to  $300^\circ C$  (see Figure 1). The results are consistent with a mechanism in which poisoning with  $SO_2$  inhibits the ability of ceria to donate oxygen for the reaction of CO, as proposed by Liu et al. (2004), but we have observed on a parallel study that the poisoning with  $SO_2$  promotes the reduction of NO by CO to produce  $N_2O$ .

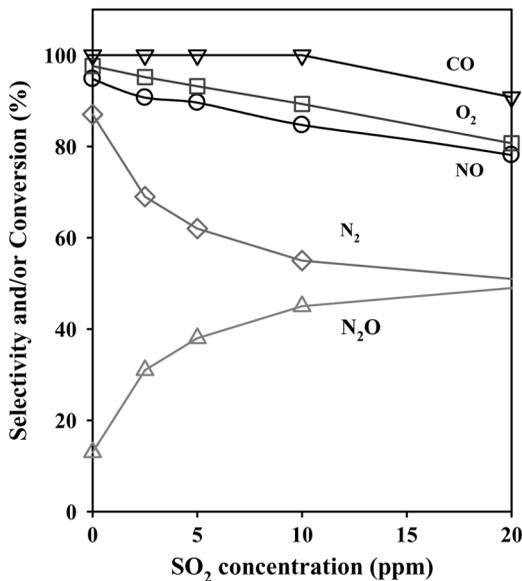
Cant et al. (1998) reported that  $N_2O$  produced during NO reduction by propane is subsequently removed during propane oxidation and that excess oxygen inhibits the reaction of NO and propane. They found that a decrease in the concentration of  $O_2$  inhibits the formation of  $N_2O$ . Oxidation of propane by  $N_2O$  to produce  $N_2$  explains their results. However, we have observed (Mejía-Centeno et al., 2007) that at  $300^\circ C$  the converter activates the steam-reforming reaction, which produces an important amount of  $H_2$ .  $H_2$  in excess can then react with NO or  $N_2O$  to produce  $NH_3$  (Mejía-Centeno et al., 2007; Gandhi and Shelef, 1991). The variations in the reported selectivity towards  $N_2$  or  $NH_3$  are probably caused by the use of different concentrations of  $O_2$  and water in the mixture of reaction; both compounds inhibit the reduction of  $N_2O$  by  $C_3H_8$  over Pd catalysts (Cant et al., 2004b), but activate the formation of  $H_2$ . As a result,  $NH_3$  is also produced (Mejía-Centeno et al., 2007).

### *Constant Temperature Operation*

To better understand the effect of  $SO_2$  upon the catalytic activity of TWC towards  $N_2O$  formation during cold start, we performed a constant temperature experiment, at  $300^\circ C$ , under rich conditions, A/F = 14.60. The temperature was chosen simply as a reference, because it is close to the maximum instantaneous production of  $N_2O$  in all cases.

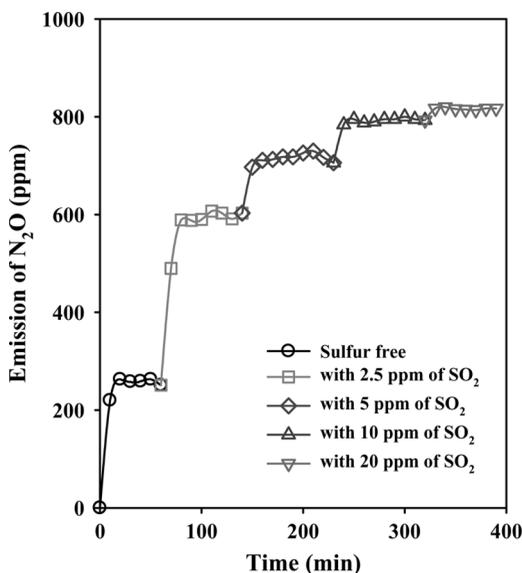
In the absence of  $SO_2$  in the feed stream (Figure 5), the selectivity towards  $N_2O$  is 17%, the NO conversion is almost 95%, and that of  $O_2$  reaches 98%. The conversion of CO is complete. The addition of 5 ppm of  $SO_2$  to the feed stream produces an immediate increase of the selectivity towards  $N_2O$ , from 17% to 40%. The NO and  $O_2$  conversions are severely affected, decreasing to 89% and 93%, respectively. In general, there is a monotonic decrease in selectivity and conversion as the concentration of  $SO_2$  in the feed increases. The activity towards HC removal is also negatively affected (not shown in Figure 5), as well as that of CO and NO. We can simplify the reduction of NO on Pd-TWC, stating that two reaction pathways are present, one towards  $N_2$  (desired), another towards  $N_2O$  (undesired). The effect of  $SO_2$  is to selectively promote the reaction path that produces  $N_2O$ .

Figure 6 shows that, in the absence of  $SO_2$  in the feed stream, the instantaneous concentration of  $N_2O$  is 250 ppm. The addition of 2.5 ppm of  $SO_2$  to the simulated



**Figure 5.** Pd-TWC operation at 300°C as a function of the SO<sub>2</sub> concentration. Selectivity towards N<sub>2</sub>O (—△—) and N<sub>2</sub> (—◇—), Conversion of NO (—○—), CO (—▽—), and O<sub>2</sub> (—□—). Rich conditions.

exhaust gases causes a sharp increase to 600 ppm N<sub>2</sub>O. The increase in N<sub>2</sub>O production is not linear, because with 20 ppm of SO<sub>2</sub> the emission of N<sub>2</sub>O is 800 ppm. Care must be taken in order to understand the full effect of sulfur removal from gasoline, however. The correct parameter for comparison purposes during



**Figure 6.** Instantaneous concentration of N<sub>2</sub>O at 300°C as a function of the SO<sub>2</sub> concentration in the feed stream over Pd-TWC. Rich conditions.

light-off is the temperature-integrated emission of  $N_2O$ . Under rich conditions and 20 ppm of  $SO_2$ , the ratio of integrated  $N_2O$  emission to that of sulfur-free operation is 2.6 (data from Figure 1). Under stoichiometric conditions the ratio is about 1.5 (from Figure 2), and for lean conditions the ratio is essentially 1 (from Figure 3).

During cold start, the engine and converter operate mainly under rich conditions; we estimate that the use of low-sulfur gasoline (containing between 5 and 10 ppm of sulfur compounds) by vehicles equipped with TWC decreases the emission of  $N_2O$  during light-off between two and three times compared to vehicles using fuel with 300 ppm of sulfur compounds. These results are in line with the report of Huai et al. (2004), whose measurements indicated that the use of gasoline with 30 ppmw of sulfur (about 2 ppm of  $SO_2$  in the exhaust gases from the engine) decreased the emission of  $N_2O$  by a factor of almost four when compared to the use of gasoline containing 330 ppmw (approximately 22 ppm of  $SO_2$  in the exhaust). They used the FTP and US06 driving protocols. However, our results also show that an important amount of  $N_2O$  (instantaneous concentration up to 200 ppm) can be emitted when the TWC has reached its average operation temperature (400°–600°C) under lean conditions. Our results compare quite well with those obtained from vehicles, in spite of the fact that our simulated cold start occurs at constant A/F and a slow linear heating rate. On a vehicle the temperature does not rise linearly with time, and the control strategy undergoes a change from rich to stoichiometric conditions at some point (Winer and Behrentz, 2005). The relatively small dependence of  $N_2O$  production on A/F favors the comparison.

The emission of  $N_2O$  at high temperature (400° to 600°C) and lean conditions is in agreement with measurements of  $N_2O$  emissions from vehicles (Reyes et al., 2006; Winer and Behrentz, 2005). These authors reported that intermediate catalyst temperatures (120° to 550°C) were associated with elevated  $N_2O$  emissions. Aggressive and frequent accelerations increase catalyst temperatures beyond 650°C and hence decrease  $N_2O$  emissions, but single-step accelerations produce brief periods in which  $N_2O$  production increases (Winer and Behrentz, 2005). In this line, Mejia-Centeno et al. (2007) have reported an emission of 200 ppm of  $N_2O$  at 500°C under lean conditions over commercial TWC containing Pt, Pd, and Rh. Based in our results (Figure 3), the emission of  $N_2O$  reported for cars above 400°C is probably caused by NO reduction by hydrocarbons under lean conditions. Although there are differences in noble metal formulation in TWC, we have observed that they have similar  $N_2O$  emissions (Mejia-Centeno et al., 2007).

## Conclusions

Redox reactions of the NO present in the engine exhaust on a three-way catalytic converter contribute significantly to secondary pollution by  $N_2O$ , an important greenhouse compound.

During simulated light-off, we measured large concentrations of  $N_2O$  (700–900 ppm) being formed on a Pd-TWC at low temperature (200°–400°C), which was almost independent of the air-to-fuel ratio.  $O_2$  promoted the formation of  $N_2O$  at high temperature (400°–600°C).

$N_2O$  appears to be formed via reduction of NO by CO at low temperature (200°–400°C). NO reduction by  $C_3H_8$  to  $N_2O$  is activated at high temperature (400°–600°C). The presence of  $SO_2$  promotes the formation of  $N_2O$  during light-off, having the greatest impact under rich conditions.

## Acknowledgments

We acknowledge the support of CONACyT (Projects 400200-5-38049U, 400200-5-29272U), CIAM (Project 2005-C-02-51844/A1), Mexican Institute of Petroleum (IMP), and UAMI. IMC wishes to thank the support of Dr. Isaac Schifter from IMP. The authors gratefully thank reviewer I for his/her insightful comments.

## References

- Baronick, J., Heller, B., and Lanch, G. (2000). Impact of sulfur in gasoline on nitrous oxide and other exhaust gas components, paper 2000-01-0857 presented at SAE World Congress, Detroit, March 2000, Society of Automotive Engineers, Warrendale, Penn.
- Beck, D. D. (1997). Impact of sulfur on three-way automotive catalyst performance and catalyst diagnostics, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **111**, 21–38.
- Behrentz, E., Ling, R., Rieger, P., and Winer, A. M. (2004). Measurements of nitrous oxide emissions from light-duty motor vehicles: A pilot study, *Atmos. Environ.*, **38**, 4291–4303.
- Boaro, M., Leitenburg, C., Dolcetti, G., Trovarelli, A., and Graziani, M. (2001). Oxygen storage behavior of ceria-zirconia-based catalysts in the presence of SO<sub>2</sub>, *Topics Catal.*, **16/17**, 299–306.
- Burch, R. and Coleman, M. D. (1999). An investigation of the NO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> reaction on noble-metal catalysts at low temperature under lean-burn conditions, *Appl. Catal. B Environ.*, **23**, 115–121.
- Cant, N. W., Angove, D. E., and Chambers, D. C. (1998). Nitrous oxide formation during the reaction of simulated exhaust stream over rhodium, platinum and palladium catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, **17**, 63–73.
- Cant, N. W., Chambers, D. C., and Lui, I. O. Y. (2004a). The formation of isocyanic acid and ammonia during the reduction of NO over supported platinum group metals, *Catal. Today*, **93–95**, 761–768.
- Cant, N. W., Chambers, D. C., and Yoshinaga, Y. (2004b). The high activity of palladium for the reduction of nitrous oxide by alkenes larger than methane, *Catal. Commun.*, **5**, 625–629.
- Culf, J.-P., Blanchard, G., Touret, O., Seigneurin, A., Marczy, M., and Quémeré, E. (1997). (Ce, Zr)OD<sub>2</sub> solid solutions for three-way catalysts, paper 970463 presented at SAE International Congress and Exposition, Detroit, February 1997, Society of Automotive Engineers, Warrendale, Penn.
- Gandhi, H. S. and Shelef, M. (1991). Effects of sulphur on noble metal automotive catalysts, *Appl. Catal.*, **77**, 175–186.
- González-Velasco, J. R., Botas, J. A., González-Marcos, J. A., and Gutiérrez-Marcos, M. A. (1997). Influence of water and hydrocarbon processed in feedstream on the behaviour of platinum-alumina catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **12**, 61–79.
- Hilaire, S., Sharma, S., Gorte, R. J., Vohs, J. M., and Jen, H.-W. (2000). Effect of SO<sub>2</sub> on the oxygen storage capacity of ceria-based catalysts, *Catal. Lett.*, **70**, 131–135.
- Hornung, A., Muhler, M., and Ertl, G. (2000). On the mechanism of the selective catalytic reduction of NO to N<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> over Ru/MgO and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Topics Catal.*, **11/12**, 263–370.
- Huai, T., Durbin, T. D., Rhee, S. H., and Norbeck, J. M. (2003). Investigation of emission rates of ammonia, nitrous oxide and other exhaust compounds from alternative-fuel vehicles using a chassis dynamometer, *Int. J. Automot. Technol.*, **4**, 9–19.
- Huai, T., Durbin, T. D., Miller, J. W., and Norbeck, J. M. (2004). Estimates of the emission rates of nitrous oxide from light-duty vehicles using different chassis dynamometer test cycles, *Atmos. Environ.*, **38**, 6621–6629.
- Intergovernmental Panel on Climate Change. (2007). Summary for policymakers, in: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth*

- Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, eds. S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, and H. L. Miller, Cambridge University Press, Cambridge.
- Ismagilov, Z. R., Shkrabina, R. A., Koryabkina, N. A., Arendarskii, D. A., and Shikina, N. V. (1998). Preparation of thermally stable washcoat aluminas for automotive catalysts, in: *Catalysis and Automotive Pollution Control IV*, eds. N. Kruse, A. Frennet, and J.-M. Bastin, 507–511, Elsevier, Amsterdam.
- Jimenez, J. L., McManus, J. B., Shorter, J. H., Nelson, D. D., Zahniser, M. S., Koplow, M., McRae, G. J., and Kolb, C. E. (2000). Cross road and mobile tunable infrared laser measurements of nitrous oxide emissions from motor vehicles, *Chemosphere Global Change Sci.*, **2**, 397–412.
- Kašpar, J., Fornasiero, P., and Hickey, N. (2003). Automotive catalytic converters: Current status and some perspectives, *Catal. Today*, **77**, 419–449.
- Kaufmann, T. G., Kaldor, A., Stuntz, G. F., Kerby, M. C., and Ansell, L. L. (2000). Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels, *Catal. Today*, **62**, 77–90.
- Liu, G., Rodriguez, J. A., Chang, Z., Hrbek, J., and Peden, Ch. H. F. (2004). Adsorption and reaction of  $SO_2$  on model  $Ce_{1-x}Zr_xO_2(111)$  catalysts, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 2931–2938.
- Luo, T. and Gorte, R. J. (2004). Characterization of  $SO_2$ -poisoned ceria-zirconia mixed oxides, *Appl. Catal. B Environ.*, **53**, 77–85.
- Luo, T., Vohs, J. M., and Gorte, R. J. (2002). An examination of sulfur poisoning on Pd/Ceria catalysts, *J. Catal.*, **210**, 397–404.
- Mejía-Centeno, I., Martínez-Hernández, A., and Fuentes, G. A. (2007). Effect of low-sulfur fuels upon  $NH_3$  and  $N_2O$  emissions during operation of commercial three-way catalytic converters, *Topics Catal.*, **42–43**, 381–385.
- Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Schöffel, K., and Moulijn, J. A. (2003). Formation and control of  $N_2O$  in nitric acid production. Where do we stand today?, *Appl. Catal. B Environ.*, **44**, 117–151.
- Reyes, F., Grutter, M., Jazcilevich, A., and González-Oropeza, R. (2006). Technical note: Analysis of non-regulated vehicular emissions by extractive FTIR spectrometry: Tests on a hybrid car in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 5339–5346.
- Salvesen, T., Roesch, S., Sermon, P. A., and Kaur, P. (2001). Sol-gel Pd exhaust catalysts and  $N_2O$  production, *Topics Catal.*, **16/17**, 381–384.
- Shelef, M. and McCabe, R. W. (2000). Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: What next?, *Catal. Today*, **62**, 35–50.
- Taylor, K. C. (1993). Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35(4)**, 457–481.
- Winer, A. M. and Behrentz, E. (2005). Estimates of nitrous oxide emissions from motor vehicles and the effect of catalyst composition and aging. Final Report. State of California Air Resources Board, Contract no. 02-313.
- Yao, H. C. and Yao, Y. F. Y. (1984). Ceria in automotive exhaust catalysts. I. Oxygen storage, *J. Catal.*, **86**, 254–265.

# Effect of low-sulfur fuels upon $\text{NH}_3$ and $\text{N}_2\text{O}$ emission during operation of commercial three-way catalytic converters

Isidro Mejía-Centeno, Angel Martínez-Hernández, and Gustavo A. Fuentes\*  
*Área de Ingeniería Química, Universidad A. Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F., 09340 Mexico*

The use of low-sulfur fuel is known to improve the performance of the three-way catalytic converter (TWC). However, in this work we report how low-sulfur operation of commercial TWC also favors formation of  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$  as by products. We found that low-sulfur rich operation above 300 °C increases the production of  $\text{NH}_3$ , inhibiting the formation of  $\text{N}_2\text{O}$  characteristic of high-sulfur operation. During lean operation, the production of  $\text{N}_2\text{O}$  near the stoichiometric point is not significantly affected by the sulfur level. The large production of  $\text{N}_2\text{O}$  observed during light-off is not affected by  $\text{SO}_2$  when the operation is lean, but under rich conditions  $\text{N}_2\text{O}$  is produced up to 575 °C. The increased production of  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  in TWC as a result of the introduction of low-sulfur gasoline is an area that requires further analysis because of its implication upon public health in large urban settings.

**KEY WORDS:** TWC;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{N}_2\text{O}$ ; low sulfur gasoline; global warming.

## 1. Introduction

The main technology for emissions control from gasoline car engines is the catalytic converter. Converters were initially designed to oxidize CO and hydrocarbons. Only a few years later the three-way catalytic converter (TWC), capable also of reducing  $\text{NO}_x$ , became the standard [1]. The operation of TWC is affected by the presence of sulfur-containing compounds in commercial gasoline. During combustion, sulfur is oxidized to  $\text{SO}_2$ , which enters the catalytic converter proportionally to the gasoline sulfur level.  $\text{SO}_2$  interacts with the different oxides present in the TWC surface, modifying the overall performance and decreasing the useful lifetime of the TWC. To solve this problem, as well as to decrease acid rain, environmental regulations worldwide mandate significant improvements in the quality of fuels [2]. This measure has implications upon the operation of TWC that have not been thoroughly studied, however. There are indications that the use of TWC with low-sulfur gasoline results in increased emissions of unregulated compounds such as  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$  [3].

$\text{NH}_3$  emissions from vehicles increased 100-fold in the last 30 years. In 1983, Pierson *et al.* [4] reported 1.3 mg of  $\text{NH}_3/\text{km}$ . In 1988, Fraser *et al.* [5] stated that the ammonia emission was 60 mg/km, and in 2001, Baum *et al.* [6] reported that it reached 94 mg/km. As a result of that large rate of increase, the  $\text{NH}_3$  factor published by US-EPA [7] to help predict emissions by gasoline cars was exceeded already in

1999. In 2000, the  $\text{NH}_3$  emissions from cars equipped with TWC was 50% larger than predicted by US-EPA. Ammonia is linked to the formation of small-diameter particles ( $\text{PM} < 2.5$ ). It reacts in the atmosphere with sulfuric or nitric acid to produce aerosol particles containing ammonium bisulfate, ammonium sulfate and ammonium nitrate [3].  $\text{NH}_3$  emissions from cars are not yet regulated, though.

$\text{N}_2\text{O}$  is another noxious compound whose emissions to the atmosphere are unregulated.  $\text{N}_2\text{O}$  is one of the most important greenhouse gases, because it has a long lifetime in the atmosphere, about 150 years. The greenhouse potential of  $\text{N}_2\text{O}$  is 310 times higher than that of  $\text{CO}_2$ . As a result, its relatively limited emission (compared to other greenhouse gases) is equivalent to about 10% of the  $\text{CO}_2$  emissions.  $\text{N}_2\text{O}$  is also an important source of stratospheric nitrogen oxides, which contribute to the ozone layer depletion [8]. The transportation sector is an important emitter, and its contribution also grew between 1980 and 2006, as a side-effect of the introduction of the TWC [8]. Emission of  $\text{N}_2\text{O}$  from cars has doubled in less than 10 years. In 1995, Sjödin *et al.* [9] quantified an average emission of 25 mg of  $\text{N}_2\text{O}/\text{km}$ . In 1999, Becker *et al.* [10] reported 56 mg of  $\text{N}_2\text{O}/\text{km}$  from on-road vehicles.

The increased use of TWC as old cars are replaced, coupled with the tendency to lower the sulfur-content in gasoline, seems to have an unexpected effect upon the overall emission to the atmosphere of as-yet unregulated compounds. In this paper, we study the effect of low-sulfur fuels upon the emission of  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  during operation of commercial TWC spanning rich and lean conditions. Increased emissions of  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  were observed as the sulfur level was decreased, in line with trends observed in atmospheric studies.

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: gfuentes@xanum.uam.mx

## 2. Experimental

Two fresh commercial TWC were tested. The loading of Pd in the first one (Pd-TWC) was  $2.29 \times 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>, whereas the second one contained Pt, Pd, and Rh ( $3.28 \times 10^{-4}$ ,  $7.06 \times 10^{-6}$  and  $8.12 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>, respectively) (Pt-Pd-Rh-TWC). Monolith samples were cut, each comprising 16 channels (4×4) and having a total volume of 0.562 cm<sup>3</sup> for Pd-TWC and 0.306 cm<sup>3</sup> for Pt-Pd-Rh-TWC. They were tested in a quartz tubular reactor mounted in an electric furnace.

The feed stream composition was: 2100 ppm NO, 515 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 6700 ppm CO, 2200 ppm H<sub>2</sub>, and 10% vol. of H<sub>2</sub>O; SO<sub>2</sub> was varied in the 0–20 ppm range and the gas balance was N<sub>2</sub>. As a result, the air to fuel ratio (A/F, wt/wt) studied ranged between 14.3 (rich) and 14.8 (lean). Under our experimental conditions, the stoichiometric point was at  $A/F = 14.65$ . The total feed rate was 950 cm<sup>3</sup>/min.

The analysis of reactants and products was made by GC (HP 6890 and Shimadzu GC-12A) and also on line with an FTIR spectrophotometer (Bruker Tensor 27) equipped with a 0.75 m path length infrared gas cell heated at 120 °C to prevent condensation. Spectra were acquired at a 4 cm<sup>-1</sup> resolution, by averaging 64 scans.

Previous to the activity measurements, the samples were heated at 600 °C for 2 h under flow of 100 cm<sup>3</sup>/min of N<sub>2</sub>. During light-off runs, the reactor temperature was raised from 25 °C to 600 °C at 2 °C/min. In the case of constant temperature experiments (at 500 °C), the reactor was heated from room temperature at 8 °C/min in a flow of 100 cm<sup>3</sup>/min of N<sub>2</sub>.

## 3. Results and discussion

The main reactions catalyzed by the TWC are listed in table 1. The catalytic removal of NO<sub>x</sub> is based on the reduction of NO to N<sub>2</sub> under rich conditions. NO<sub>x</sub> reduction is slowed down in an excess of oxygen. Oxidation of carbon monoxide and hydrocarbons to CO<sub>2</sub> and water is almost complete when the engine exhaust is close to its stoichiometrically balanced composition [11]. In a car, the TWC cycles between rich and lean conditions at about 1 Hz.

Besides the reactions in table 1, the TWC promotes H<sub>2</sub> and CO formation via steam reforming (SR) and water-gas shift (WGS) reactions. Those two compounds, as well as C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> present in the feed stream, can reduce

Table 1  
Main reactions in the TWC

Oxidation reactions	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	1
	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	2
	$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	3
NO reduction	$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$	4
	$2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$	5
	$10NO + C_3H_8 \rightarrow 5N_2 + 3CO_2 + 4H_2O$	6

Table 2  
Side-reactions in the TWC

Steam reforming (SR)	$C_3H_8 + 3H_2O \rightarrow 3CO + 7H_2$	7
Water gas shift (WGS)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	8
Secondary reduction of NO	$2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$	9
	$2NO + CO \rightarrow N_2O + CO_2$	10
	$12NO + C_3H_8 \rightarrow 2N_2O + 3CO_2 + 4H_2O + 4N_2$	11
	$2NO + 5H_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O$	12

NO and form unwanted by-products such as NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O through reactions 9–12 given in table 2. In this complex set of reactions, the presence of SO<sub>2</sub> plays an important role because it promotes some reactions and inhibits others.

### 3.1. Pd-TWC

#### 3.1.1. Constant temperature operation

Figure 1 shows the emission of N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> at 500 °C as a function of the air-to-fuel ratio (A/F) during operation of Pd-TWC without SO<sub>2</sub> in the feed stream. NH<sub>3</sub> or N<sub>2</sub>O are preferred depending on the A/F ratio. Under the richest condition studied here, a large amount of NH<sub>3</sub> is formed, besides N<sub>2</sub>. At larger A/F, the selectivity towards NH<sub>3</sub> decreases drastically. Above the stoichiometric point, (A/F > 14.65), N<sub>2</sub>O is formed preferentially, reaching a maximum at A/F = 14.7. Above A/F = 14.75, the catalytic reduction of NO is suppressed.

Figure 2 shows the effect of 20 ppm of SO<sub>2</sub> in the feed stream (equivalent to 300 ppmw of S in gasoline) during

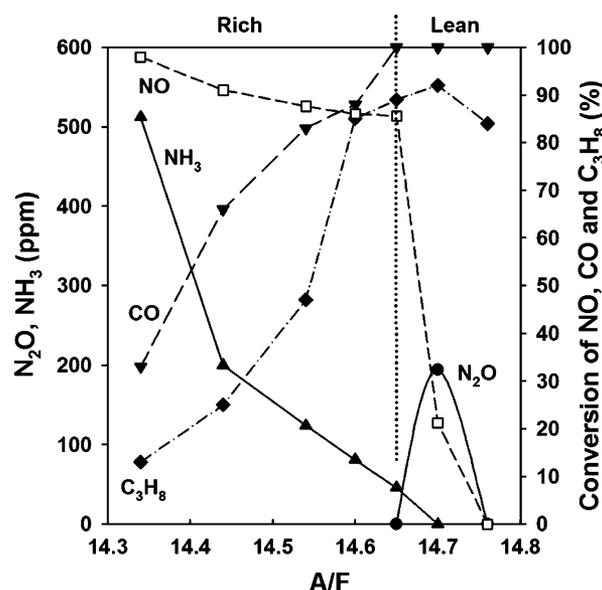


Figure 1. N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> emission during operation of Pd-TWC at 500 °C as a function of A/F ratio. Without SO<sub>2</sub> in the feed stream.

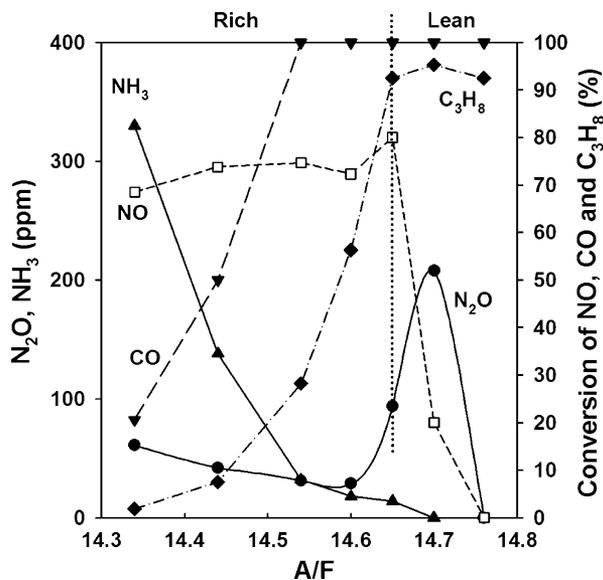


Figure 2. N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> emission during operation of Pd-TWC at 500 °C as a function of  $A/F$  ratio. 20 ppm of SO<sub>2</sub> in the feed stream (equivalent to 300 ppmw of S in gasoline).

operation of Pd-TWC at 500 °C. At  $A/F = 14.35$  (rich operation), the production of NH<sub>3</sub> is significantly lower than the value obtained during sulfur-free operation. It also decreases with the  $A/F$  ratio, and is practically zero at  $A/F = 14.7$ . On the other hand, SO<sub>2</sub> promotes the formation of N<sub>2</sub>O under rich conditions, but as the stoichiometric point is approached, N<sub>2</sub>O emission decreases, only to increase again under lean conditions.

Our results at high temperature indicate that the use of low sulfur gasoline by vehicles equipped with TWC has a dual effect, because it favors production of NH<sub>3</sub>, but deactivates the formation of N<sub>2</sub>O. There are just a few reports in the literature on this area. Gandhi and Shelef [12], in a study at 475 °C, observed the simultaneous formation of N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> under rich conditions, and the effect of SO<sub>2</sub> was to suppress selectively the reaction path leading to NH<sub>3</sub>. However, they did not analyze for N<sub>2</sub>O in their product stream. On another study, Burch *et al.* [13–14] reported that N<sub>2</sub>O was formed during the reduction of NO under lean conditions at low temperatures (below 300 °C). Above that temperature, they observed only N<sub>2</sub>. This is not unexpected, because their experiments were conducted at  $A/F$  above 14.8, and our results show that N<sub>2</sub>O is formed between 14.6 and 14.75.

### 3.1.2. Light-off operation

In order to understand the effect of SO<sub>2</sub> upon the catalytic activity towards NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O during cold-start, we performed temperature programmed experiments under lean and rich conditions. Under lean conditions (figure 3a), with or without SO<sub>2</sub> in the feed, only N<sub>2</sub>O was formed at low temperature, with a maximum around

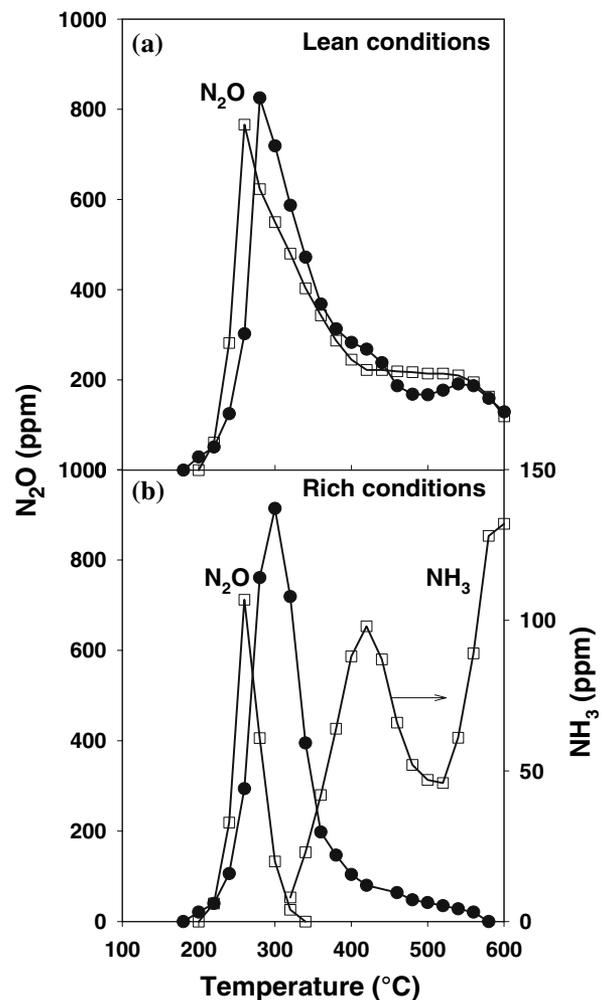


Figure 3. Emission of N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> during light-off of Pd-TWC under (a) lean ( $A/F = 14.7$ ) and (b) rich conditions ( $A/F = 14.6$ ). (□) without SO<sub>2</sub>; (●) with 20 ppm of SO<sub>2</sub>.

300 °C. O<sub>2</sub> promoted formation of N<sub>2</sub>O at high temperature (400–600 °C) and SO<sub>2</sub> seemed to have no effect under these conditions.

Under rich conditions (figure 3b), the sulfur content in gasoline had an important impact upon N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> formation. Without SO<sub>2</sub> in the feed stream, N<sub>2</sub>O was formed in a narrow temperature window (200–350 °C), whereas NH<sub>3</sub> formation began at 300 °C. When SO<sub>2</sub> was added, the temperature window for N<sub>2</sub>O formation broadened (200–600 °C) and NH<sub>3</sub> was not detected in the reactor effluent. Under rich conditions, secondary NO reduction occurs via two pathways in the TWC. One involves reaction with CO to produce N<sub>2</sub>O at low temperatures. A second pathway consists of the reduction of NO with H<sub>2</sub> to form NH<sub>3</sub>. It becomes more important as the temperature is raised. From figure 3 it is apparent that a large amount of N<sub>2</sub>O is emitted during light-off, reaching a maximum of about 800 ppm at low temperatures (200–300 °C). This effect is independent of the  $A/F$  value. Also, the presence of SO<sub>2</sub> promotes the

formation of  $\text{N}_2\text{O}$  at low temperature, having the highest impact under rich operation.

Our results for  $\text{NH}_3$  formation during cold-start are supported by the study of Barrera *et al.* [15] about the reduction of NO by  $\text{H}_2$  over Pd-supported catalysts. They indicated that the selectivity to  $\text{NH}_3$  increased as the temperature was raised, and the presence of hydrogen in excess was the main reason for the high production of  $\text{NH}_3$ . Gorte *et al.* [16–17] also reported a high activity for SR and WGS reactions over catalysts prepared with ceria and precious metals. In our case, the  $\text{H}_2$  required to form  $\text{NH}_3$  at high temperature ( $> 300^\circ\text{C}$ ) was obtained via SR and WGS (reaction 7 and 8, table 2), as shown in figure 4. The main source of  $\text{H}_2$  between 300 and  $500^\circ\text{C}$  was probably SR, the largest producer of  $\text{H}_2$  according to figure 4. The formation of  $\text{H}_2$  above  $300^\circ\text{C}$  could contribute to the formation of  $\text{N}_2\text{O}$  through reaction 9 in table 2.

### 3.2. Pt-Pd-Rh-TWC

#### 3.2.1. Constant temperature operation

Figure 5 shows the Pt–Pd–Rh-TWC operation without  $\text{SO}_2$  in the reactor feed.  $\text{NH}_3$  or  $\text{N}_2\text{O}$  are emitted depending on the  $A/F$  ratio. Under rich conditions the main by-product was  $\text{NH}_3$ .  $\text{N}_2\text{O}$  was favored under lean conditions. At the stoichiometric point, only  $\text{NH}_3$  was formed.

When  $\text{SO}_2$  was added to the reactor feed (figure 6),  $\text{NH}_3$  was the main by-product under rich conditions, but its formation was totally inhibited at  $A/F = 14.6$ , before reaching the stoichiometric point. As in the case of Pd-TWC, the presence of  $\text{SO}_2$  inhibited  $\text{NH}_3$

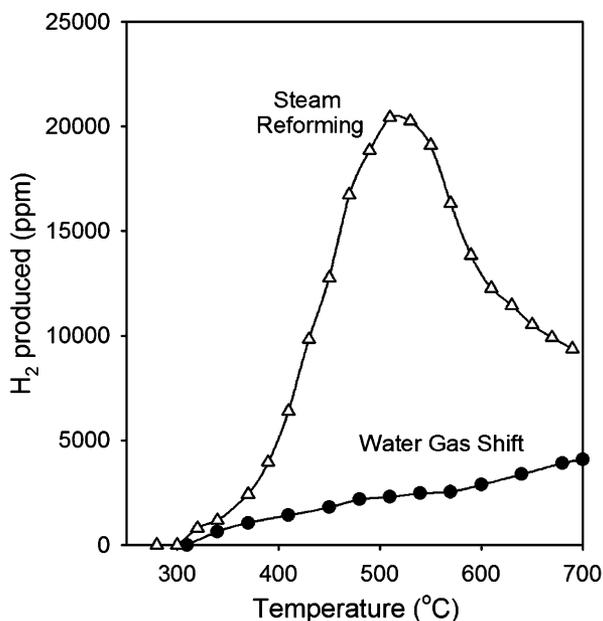


Figure 4.  $\text{H}_2$  produced via Steam Reforming and Water-Gas Shift reactions. 2250 ppm of  $\text{C}_3\text{H}_8$  and 8% vol. of  $\text{H}_2\text{O}$  for SR and 5000 ppm of CO and 8% vol. of  $\text{H}_2\text{O}$  for WGS on Pd-TWC.

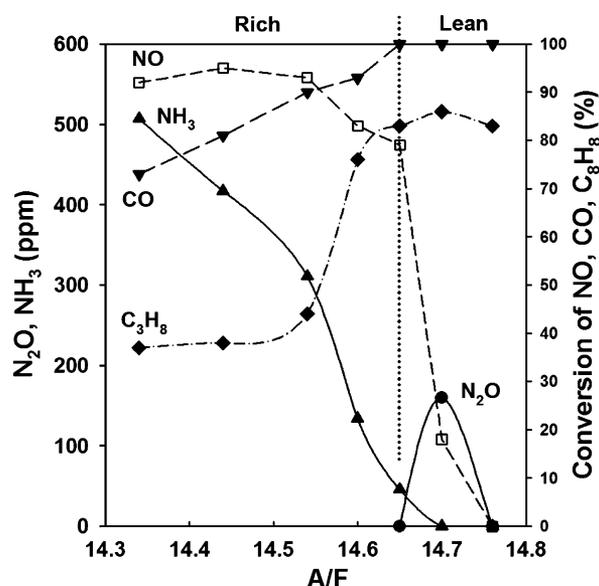


Figure 5.  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$  emission during operation of Pt-Pd-Rh-TWC at  $500^\circ\text{C}$  as a function of  $A/F$  ratio. Without  $\text{SO}_2$  in the feed stream.

formation under rich conditions, compared with  $\text{SO}_2$ -free operation.  $\text{N}_2\text{O}$  was favored at the stoichiometric point and beyond (lean operation). The conversion of  $\text{C}_3\text{H}_8$  under rich conditions was inhibited by  $\text{SO}_2$ , but was enhanced under lean conditions (figure 6), suggesting a promotion by sulfated sites.

In general, we found that  $\text{N}_2\text{O}$  is produced independently of the presence or absence of  $\text{SO}_2$  in the reactor feed when either one of the TWC studied operated under lean conditions. Also, low-sulfur operation increased  $\text{NH}_3$  formation when either of the TWC

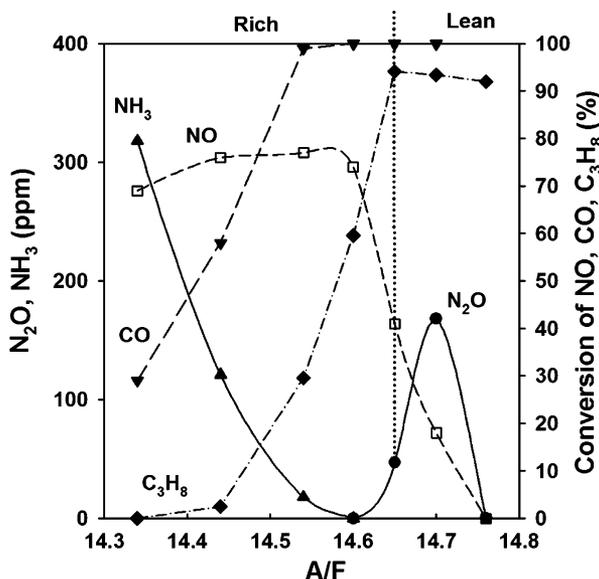


Figure 6.  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$  emission during operation of Pt-Pd-Rh-TWC at  $500^\circ\text{C}$  as a function of  $A/F$  ratio. 20 ppm of  $\text{SO}_2$  in the feed stream (equivalent to 300 ppmw of S in gasoline).

worked under rich conditions. We consider that emissions from cars equipped with TWC have had an important role in the increase in atmospheric  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  measured in the last 2 decades [8–10].

The decrease in sulfur content in the fuels, although important to decrease acid rain and sulfated particles emission, or as a way to improve the TWC performance, has also an important impact in the production of undesirable by-products, such as  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$ . This is an area that requires further study because of its public health implications.

#### 4. Conclusions

The use of low sulfur gasoline improves the performance of the TWC. However, the selectivity of the TWC is modified. In general, removal of sulfur from the gasoline increases the formation of  $\text{NH}_3$  and decreases that of  $\text{N}_2\text{O}$ . The effect of sulfur is linked to its effect upon water gas shift and SR reactions, net producers of  $\text{H}_2$ . The  $\text{H}_2$  produced on the TWC can reduce NO to form  $\text{NH}_3$ . Under rich conditions, use of low sulfur gasoline activates the reaction to  $\text{NH}_3$  and inhibits the  $\text{N}_2\text{O}$  formation. Under lean conditions the presence of  $\text{SO}_2$  seems to have no effect upon  $\text{N}_2\text{O}$  generation. During cold-start, a large amount of  $\text{N}_2\text{O}$  is formed independently of the air-to fuel-ratio. The presence of  $\text{SO}_2$  increases the production of this compound.

#### Acknowledgments

We acknowledge the financial support of CONACYT (Projects: 400200-5-38049U and 400200-5-29272U) and Universidad A. Metropolitana (UAM-I). Isidro Mejía

acknowledges the graduate fellowship from Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) and the support from Dr. Isaac Schifter from IMP.

#### References

- [1] J. Kašpar, P. Fornasiero and N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419.
- [2] T.G. Kaufmann, A. Kaldor, G.F. Stuntz, M.C. Kerby and L.L. Ansell, *Catal. Today* 62 (2000) 77.
- [3] A.J. Kean, R.A. Harley, D. Littlejohn and G.R. Kendall, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3535.
- [4] W.R. Pierson and W.W. Brachaczek, *Environ. Sci. Technol.* 17 (1983) 757.
- [5] M.P. Fraser and G.R. Cass, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1053.
- [6] M.M. Baum, E.S. Kiyomiya, S. Kumar, A.M. Lappas, V.A. Kapinus and H.C. Lord III, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3735.
- [7] E.L. Glover, M. Cumberworth, EPA 420-R-03-001 (Mobile-6.1 Particulate emission factor model).
- [8] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 117.
- [9] A. Sjödin, D.A. Cooper and K. J. Andréasson, *Air Waste Manage. Assoc.* 45 (1995) 186.
- [10] K.H. Becker, J.C. Lörzer, R. Kurtenbach, P. Wiesen, T.E. Jensen and T.J. Wallington, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 4134.
- [11] K.C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35(4) (1993) 457.
- [12] H.S. Gandhi and M. Shelef, *Appl. Catal.* 77 (1991) 175.
- [13] R. Burch and M.D. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 115.
- [14] R. Burch, J.P. Breen and F.C. Meunier, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 283.
- [15] A. Barrera, M. Viniegra, P. Bosch, V.H. Lara and S. Fuentes, *Appl. Catal. B: Environ.* 34 (2001) 97.
- [16] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte and P. Wagner, *Appl. Catal. A: General* 215 (2001) 271.
- [17] X. Wang and R.J. Gorte, *J. Catal.* 224 (2002) 209.

# CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

## VI

*Leopoldo García-Colín Scherer  
Juan Rubén Varela Ham  
(Compiladores)*



EL COLEGIO NACIONAL  
México, 2007

TD883  
C653  
2007

Contaminación atmosférica VI / Leopoldo García-Colín Scherer y  
Juan Rubén Varela Ham, compiladores . -- México, D. F.  
: El Colegio Nacional, 2007..  
401 p.

ISBN 978-970-640-357-5

Obra basada en los materiales del Simposio de Contaminación  
Atmosférica, celebrado en la sede del Colegio Nacional—p. ix

1. Aire—Contaminación—Congresos 2. Aire—Contaminación  
--México—Congresos. I.. García-Colín Scherer, Leopoldo, comp.  
. II. Varela Ham, Juan Rubén, comp, III. Colegio Nacional (México)

Coordinación Editorial: Rosa Campos de la Rosa

Primera edición: 2007

D. R. © 2007. EL COLEGIO NACIONAL

Luis González Obregón núm. 23, Centro Histórico

C. P. 06020, México, D. F.

Teléfonos 57 89 43 30, 57 02 18 78 Fax 57 02 17 79

ISBN: 978-970-640-357-5

Impreso y hecho en México

*Printed and made in Mexico*

Correo electrónico: [colnal@mx.inter.net](mailto:colnal@mx.inter.net)

Página: <http://www.colegionacional.org.mx>

## CONTENIDO

<i>Prólogo</i> , por Leopoldo García-Colín Scherer.....	<i>ix</i>
<i>Introducción</i> , por Eduardo S. Pérez-Cisneros.....	<i>xi</i>
M. A. RODRÍGUEZ, M. G. BARNA, K. GEBHART, B. SCHICHEL, T. MOORE y W. MALM <i>Simulaciones numéricas de la calidad del aire usando el modelo original CAMx y una aplicación directa a los parques de los EUA</i> .....	1
V. MUGICA ALVAREZ <i>Metales en el aire: Origen, concentraciones y efectos en la salud</i> .....	41
M. SALES CRUZ, T. VIVEROS GARCÍA y E. S. PÉREZ CISNEROS <i>Desarrollo de tecnología para la producción de combustibles limpios</i> .....	65
F. ANGULO-BROWN y M. A. BARRANCO JIMÉNEZ <i>Posibles futuros escenarios de concentraciones de gases de efecto invernadero: una aproximación termodinámica simplificada</i> .....	93
A. GARCÍA REYNOSO, A. JAZCILEVICH DIAMANT y E. CAETANO <i>Modelación de la calidad del aire y meteorología en el valle de México</i> .....	123
I. MEJÍA-CENTENO y G. A. FUENTES <i>Sobre la formación de partículas y otros contaminantes al emplear gasolinas de bajo azufre en automóviles</i> .....	143

E. ORTIZ, J. I. GONZÁLEZ, N. DOMÍNGUEZ y J. GASCA <i>Simulación de la reactividad fotoquímica de las emisiones por el uso de combustibles fósiles</i> .....	163
G. DEL ÁNGEL y J. L. BENÍTEZ <i>Degradación de contaminantes orgánicos clorados empleando catalizadores metálicos</i> .....	189
M. MOYA, A. NENES, C. FOUNTOUKIS, E. MATIAS y M. GRUTTER <i>Hacia donde enfocar las investigaciones teóricas-experimentales en partículas atmosféricas? Estudios experimentales (2003-2005) y teóricos (2006-2007) en el valle de México</i> .....	213
A. GALANO, J. R. ÁLVAREZ-IDABOY, A. CRUZ-TORRES y G. BRAVO-PÉREZ <i>Confiabilidad de la química computacional en estudios cinéticos de reacciones químicas de interés troposférico</i> .....	237
E. MAR JUÁREZ <i>Transporte y sustentabilidad en México: un futuro incierto</i> .....	265
A. R. MÉNDEZ y R. M. VELASCO <i>El tráfico vehicular y la emisión de contaminantes</i> .....	287
M. MAUBERT FRANCO <i>Contaminantes asociados a las partículas suspendidas del aire</i> ...	313
H. WÖHRNSCHIMMEL, G. MARTÍNEZ VILLA, J. CERÓN, M. ZUK, B. CÁRDENAS, L. ROJAS, A. FERNÁNDEZ y L. MOLINA <i>El impacto de cambios en sistemas de transporte sobre la exposición a contaminantes en microambientes</i> .....	339
E. HERRERA, A. CAMPOS, E. RAMÍREZ, J. CARRILLO, L. MANZANARES, A. KEER, M. E. MONTERO y M. DELGADO <i>Vigilancia de la calidad del aire en Chihuahua. Más de una década de continuo trabajo</i> .....	369
B. CELIS, J. ALMENDARIZ, G. BLANCO, M. MERAZ y O. MONROY <i>Eliminación biológica del azufre de efluentes industriales</i> .....	387

# **SOBRE LA FORMACIÓN DE PARTÍCULAS Y OTROS CONTAMINANTES AL EMPLEAR GASOLINAS DE BAJO AZUFRE EN AUTOMÓVILES**

ISIDRO MEJÍA-CENTENO y GUSTAVO A. FUENTES

*Depto. de Ingeniería de Procesos*

*Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa*

*09340, México, D. F.*

*gfuentes@xanum.uam.mx*

## **RESUMEN**

La medida tecnológica más importante para reducir las emisiones por vehículos de motor a gasolina fue la introducción del convertidor catalítico de tres vías. Sin embargo, la tecnología de tres vías es una fuente importante de contaminación secundaria por emisión de compuestos no regulados como  $N_2O$  y  $NH_3$ . Estos compuestos están asociados a la formación de partículas finas y ultra-finas en el convertidor catalítico y en la atmósfera urbana, en el caso del  $NH_3$ , mientras que el  $N_2O$  es un potente gas de efecto invernadero. En este trabajo presentamos resultados experimentales sobre la formación de  $NH_3$  y  $N_2O$  durante la operación del convertidor catalítico y su correlación con la formación de partículas finas. Nuestros resultados muestran que durante el arranque en frío existe una alta emisión de  $N_2O$ , justo antes de que el convertidor alcance su temperatura de equilibrio. El incremento posterior de temperatura inhibe la formación de  $N_2O$  pero activa la gene-

ración de  $\text{NH}_3$  al acercarse el convertidor a su temperatura promedio de operación. El uso de gasolinas de bajo azufre disminuye la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  durante el arranque en frío pero promueve la formación de  $\text{NH}_3$ . Nuestros resultados experimentales de emisión de estos compuestos muestran una correlación con la formación de partículas finas en el convertidor al usar gasolinas de bajo azufre. Nuestro análisis muestra que la fracción de partículas menores a 2.5 micras, presentes como sulfatos y bisulfatos de amonio tiende a aumentar por el uso de combustibles de ultra bajo azufre. Estos resultados son potencialmente útiles en la regulación de emisiones y para mejorar el desempeño del convertidor catalítico.

## 1. INTRODUCCIÓN

Se espera que la tendencia mundial para producir combustibles de mayor calidad con menor contenido de compuestos de azufre, unida al incremento gradual de vehículos equipados con tecnología de tres vías, mejore la calidad del aire urbano y proteja la salud al disminuir significativamente las emisiones de compuestos regulados a la atmósfera, como son el  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  e hidrocarburos ligeros [1-2]. Sin embargo, la contaminación secundaria por compuestos aun no regulados, como es el caso del  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , que son generados en el convertidor catalítico [3] y la formación de partículas finas y ultra-finas en la atmósfera, también afecta de manera importante la calidad del aire en los centros urbanos [4-6].

En la atmósfera, las partículas finas están compuestas de especies orgánicas e inorgánicas. Las especies orgánicas representan el principal componente, mientras que los sulfatos y nitratos son las especies inorgánicas más abundantes. Estas especies químicas existen en la atmósfera

urbana como nitrato de amonio y sales de bisulfato y sulfato de amonio [7-9]. La composición promedio de  $PM_{2.5}$  en la atmósfera urbana reportada por estudios ambientales se muestra en la tabla 1.

Tabla 1  
COMPOSICIÓN PROMEDIO DE  $PM_{2.5}$  EN LA ATMÓSFERA URBANA\*

	Año	Sulfatos % masa	Nitratos % masa
México, D. F.	2003	10.3	10.0
Nueva York	2001	24.9	5.5
Pittsburgh	2002	21.3	5.8

\* Referencias [7-9].

El nitrato de amonio se forma por reacción entre  $NH_3$  y  $HNO_3$ . La producción de bisulfato y sulfato de amonio se lleva a cabo vía reacción entre  $NH_3$  y  $H_2SO_4$ . En ambos casos, la producción de aerosoles está relacionada con la temperatura, humedad relativa y lo más importante, la concentración de  $NH_3$  en fase gas [7].

Una fuente importante de  $NH_3$  que ha aumentado recientemente es la ligada al sector automotriz. En este sentido, se reporta que en los últimos veinticinco años, la emisión de  $NH_3$  se ha incrementado en un factor de 100 [3]. Las investigaciones sugieren que la emisión de  $NH_3$  está asociada con el estilo de manejo [10]. Más aun, los ciclos de prueba FTP y US06 han reportado que la emisión de  $NH_3$  depende en gran medida de la velocidad y de la aceleración del motor [10-13]. En esta línea, el reciente incremento de la concentración de  $NH_3$  en la atmósfera correlaciona con la renovación gradual del parque vehicular equipado con convertidor catalítico de tres vías [4-6].

La tecnología de tres vías está diseñada para remover simultáneamente  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  e hidrocarburos vía reacciones de óxido-reducción [2]. Para alcanzar su eficiencia máxima el convertidor opera en forma transitoria, oscilando alrededor del punto estequiométrico a razón de un ciclo por segundo dentro de la llamada ventana de operación. Lo anterior significa que, por un segundo, el motor opera en condiciones reductoras y el siguiente segundo en condiciones oxidantes. Las reacciones que se activan en el ambiente oxidante es la oxidación de  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e hidrocarburos para producir  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En la región reductora se activan las reacciones de reducción de  $\text{NO}$  por  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e hidrocarburos para producir  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [2].

En esta compleja red de reacciones, el uso de gasolina de bajo nivel de azufre juega un papel muy importante debido a que el  $\text{SO}_2$  generado durante la combustión en el motor, tiene el potencial de abrir nuevas rutas de reacción para generar compuestos no regulados como  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  [14]. Además, la formación de sulfatos por oxidación de  $\text{SO}_2$  sobre la superficie del convertidor y su reacción con el agua presente en la emisión del motor, conducen a la producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [15-16]. La presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y la alta concentración de  $\text{NH}_3$  que se genera en el convertidor, abre la posibilidad de formar núcleos de bisulfato y sulfato de amonio en el convertidor. Este es un problema que no ha recibido suficiente atención en la literatura y el cual nos interesa estudiar.

En este trabajo presentamos resultados experimentales sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en el convertidor catalítico de tres vías como una consecuencia de utilizar gasolinas de bajo nivel de azufre. También analizamos y correlacionamos la formación de partículas finas con el contenido de azufre. Estos compuestos son importantes por su contribución a la formación de partículas finas con efectos nega-

tivos sobre la salud, en el caso del  $\text{NH}_3$ , mientras que el  $\text{N}_2\text{O}$  es un potente gas de efecto invernadero que contribuye al calentamiento global.

## 2. EXPERIMENTACIÓN

### 2.1. Caracterización

Se utilizaron dos convertidores catalíticos comerciales de tres vías nuevos, etiquetados como Pd-TWC y Pt-Pd-Rh-TWC. La composición química de los monolitos fue determinada utilizando un equipo SEM-EDS Oxford Jeol (Jeol JSM-5900). Para estos análisis se cortaron muestras de  $1 \times 1$  cm de la región central de los convertidores. A todas las muestras se les aplicó como recubrimiento una delgada capa de oro. El resultado de los análisis se muestra en la tabla 2. Debido a que la concentración de Pt, Pd y Rh es menor al límite de detección del equipo (1% peso), el contenido metálico de estos convertidores se determinó por absorción atómica.

Tabla 2  
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS CONVERTIDORES UTILIZADOS  
EN ESTA INVESTIGACIÓN

	Pt	Pd	Rh	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$	BaO	$\text{ZrO}_2$	Ni
	$\text{g/cm}^3$	$\text{g/cm}^3$	$\text{g/cm}^3$	% W <sup>a</sup>	% W <sup>a</sup>	% W <sup>a</sup>	% W <sup>a</sup>	% W <sup>a</sup>
Pd-TWC	Nd <sup>b</sup>	$2.29 \times 10^{-4}$	Nd <sup>b</sup>	23.81	2.56	0.60	Nd <sup>b</sup>	Nd <sup>b</sup>
Pt-Pd-Rh-TWC	$3.28 \times 10^{-4}$	$7.06 \times 10^{-6}$	$8.12 \times 10^{-5}$	17.98	1.51	0.16	1.47	0.30

<sup>a</sup> % peso, <sup>b</sup> no detectado.

## 2.2 Pruebas catalíticas

Se cortaron muestras de 16 canales ( $4 \times 4$ ) de la sección central de los monolitos. El volumen total de cada muestra fue de  $0.562 \text{ cm}^3$  para Pd-TWC y  $0.3068 \text{ cm}^3$  para Pt-Pd-Rh-TWC. Las muestras del catalizador fueron colocadas en un reactor tubular de cuarzo, montado en un horno eléctrico que permite el calentamiento a temperatura programada. Una frita de cuarzo poroso colocada a la mitad del tubo soportó al monolito. Previo a las pruebas catalíticas, las muestras se calcinaron *in situ* a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 hs en un flujo de  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{N}_2$ . Posterior al calentamiento, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente en el mismo flujo de gas. Para las pruebas catalíticas a temperatura constante ( $500^\circ\text{C}$ ), el reactor fue calentado desde temperatura ambiente en un flujo de  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{N}_2$ .

Seis controladores de flujo másico fueron utilizados para fijar el flujo de la mezcla de gases de reacción. Los gases fueron suministrados y certificados por Infra y Praxair. La mezcla de gases de reacción al reactor contenía 2100 ppm de NO, 515 ppm de  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 6700 ppm de CO, 2200 ppm de  $\text{H}_2$ ,  $14.3 < \text{A/C} < 14.8$ , 10% vol de  $\text{H}_2\text{O}$ , el  $\text{SO}_2$  fue variado entre 0-50 ppm, el gas de balance de la mezcla gaseosa fue  $\text{N}_2$ . El flujo total fue de  $950 \text{ cm}^3/\text{min}$ . La velocidad espacial, GHSV, definida como la relación entre el flujo total de gas alimentado al reactor por volumen del catalizador fue de  $100,000 \text{ h}^{-1}$  para Pd-TWC y de  $185,000 \text{ h}^{-1}$  para Pt-Pd-Rh-TWC.

Para el análisis de productos y reactivos se utilizaron dos cromatógrafos de gases (HP 6890 y Shimadzu GC-12A) en línea con un FTIR (Bruker Tensor 27) equipado con una celda para gases de 0.75 cm de longitud de paso, calentada a  $120^\circ\text{C}$  para prevenir la condensación. La resolución de los espectros fue de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , promediando 44 adquisiciones.

Todas las mediciones fueron hechas después de alcanzar la operación estacionaria.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización

Los análisis por SEM-EDS y absorción atómica muestran que el recubrimiento de los convertidores catalíticos comerciales utilizados en esta investigación está compuesto por alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ceria ( $\text{CeO}_2$ ), baria ( $\text{BaO}$ ), zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), Ni y metales nobles como Pt, Pd y Rh. El recubrimiento o *washcoat* está soportado sobre un monolito de cordierita (un monolito es una estructura de una sola pieza). La alúmina se usa por su alta área superficial,  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  se adicionan principalmente por su capacidad de almacenar-liberar oxígeno durante el ciclado del convertidor; el óxido de bario y en algunos casos óxido de lantano, se incorporan como estabilizadores del área superficial de la alúmina. Los metales nobles representan la fase activa. Los convertidores catalíticos de tres vías que contienen Pt/Rh, Pt/Pd/Rh y Pd/Rh son aún los más utilizados, pero la introducción de gasolina de bajo azufre permite el uso cada vez mayor del monolito de Pd.

#### 3.2. Emisión de $\text{N}_2\text{O}$ y $\text{NH}_3$ durante la operación del convertidor catalítico de tres vías

*Arranque en frío.* La emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  durante el arranque en frío se presenta en la figura 1. Nuestros resultados muestran que el incremento de temperatura sobre la superficie del convertidor activa la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  a  $200^\circ\text{C}$ ,

alcanza un máximo de 750 ppm a 250°C y después disminuye. Este comportamiento es independiente de la relación aire-combustible a la que opera el convertidor. Durante su ciclado la formación de  $N_2O$  se puede explicar por el hecho de que el convertidor activa la reducción de NO por CO en la región de baja temperatura. Nuestros resultados muestran que la emisión es independiente de la presencia de  $SO_2$  en la corriente de los gases de reacción. Sin embargo, se ha reportado que la presencia de  $SO_2$  en ambiente reductor promueve la formación de  $N_2O$  [14].

Con exceso de oxígeno la emisión de  $N_2O$  se lleva a cabo en dos etapas. En la región de baja temperatura, la formación de  $N_2O$  se lleva a cabo vía reducción de NO por CO. En la región de alta temperatura, la emisión de  $N_2O$  se favorece durante la reducción de NO por propano, como se observa en la figura 1(c).

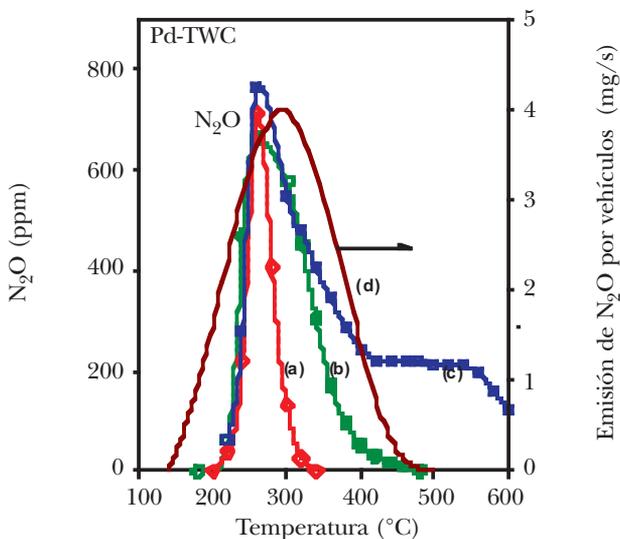


Figura 1. Emisión de  $N_2O$  en el arranque en frío, durante la operación del convertidor catalítico de tres vías de Pd: (a) reductor, (b) estequiométrico, (c) oxidante y (d) Emisión real de  $N_2O$  durante el ciclo de manejo FTP-75 [17].

Estudios recientes con vehículos equipados con convertidor catalítico [5, 17] han reportado la emisión de  $N_2O$  en tiempo real. Sus resultados muestran un incremento de  $N_2O$  durante los primeros minutos del arranque en frío del motor. Cuando el convertidor ha alcanzado su temperatura de equilibrio, no reportan emisión de  $N_2O$ , como se muestra en la figura 1(d). Nuestra investigación confirma estos resultados, pero además, muestra también que en un ambiente oxidante, el convertidor emite una importante cantidad de  $N_2O$  en la región de alta temperatura. Esto nos permite afirmar que durante el arranque en frío el convertidor catalítico de tres vías genera una alta cantidad de  $N_2O$ . Esta emisión es independiente de la relación aire-combustible a la que opera el motor y de la presencia o ausencia de  $SO_2$  en los gases que emite el motor.

La emisión de  $NH_3$  durante la operación del convertidor catalítico en ambiente reductor se presenta en la figura 2. La formación de  $NH_3$  sobre Pd-TWC se lleva a cabo en dos etapas bien definidas. El convertidor activa la formación de  $NH_3$  a  $300^\circ C$ , alcanza un máximo a  $400^\circ C$  y después disminuye. A partir de  $500^\circ C$  la formación de  $NH_3$  aumenta con la temperatura.

La formación de  $NH_3$  a alta temperatura se debe a que el convertidor catalítico activa las reacciones de reformado del vapor y el desplazamiento de gas de agua, los cuales generan  $H_2$ . Éste reacciona con  $NO$  para producir  $NH_3$ . La mayor fuente de  $H_2$  es la reacción de reformado de vapor entre  $300$  y  $500^\circ C$ . Por arriba de esta temperatura la principal fuente de  $H_2$  es la reacción de desplazamiento de gas de agua [14]. Estos resultados coinciden con los datos reportados por Heeb *et al.* [10] y Huai *et al.* [13], quienes midieron en tiempo real la emisión de  $NH_3$  en vehículos durante el arranque en frío, como se ve en la figura 2. Ellos observaron la formación de  $NH_3$  cuando el vehículo había

alcanzado su temperatura de equilibrio. La emisión real de  $\text{NH}_3$  de la figura 2 muestra dos máximos entre 300 y 450°C. Basados en nuestros resultados [14], podemos decir que esto se debe probablemente a que los hidrocarburos participan en la producción de  $\text{H}_2$  que se requiere para formar  $\text{NH}_3$  vía reformado de vapor. La emisión de  $\text{NH}_3$  por arriba de 450°C se debe a la reducción de  $\text{NO}$  por  $\text{H}_2$ , generado vía desplazamiento de gas de agua [14].

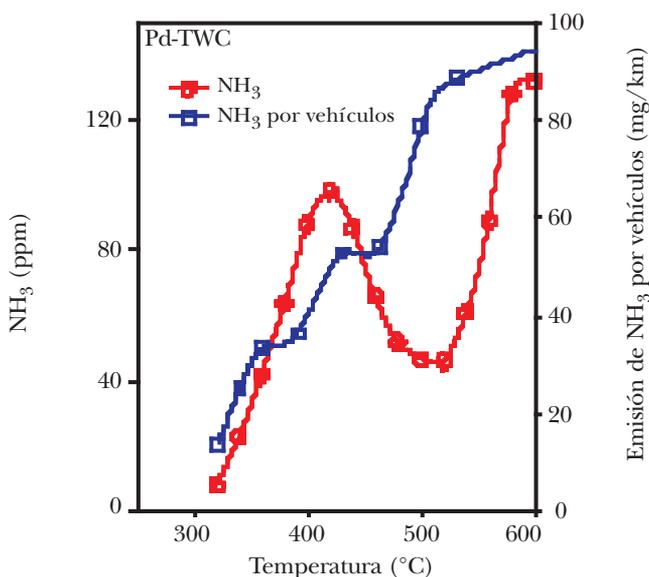


Figura 2. Emisión de  $\text{NH}_3$  durante el arranque en frío. (○) Pd-TWC y (□) ciclo de manejo FTP en tiempo real sobre un catalizador de tres vías de Pd-Rh [10].

*Operación a temperatura constante.* La variable más importante que correlaciona la operación transitoria del convertidor es la relación aire-combustible (A/C) [2]. A la variación de la relación A/C se le conoce como ventana de

operación. En este sentido, las figuras 3 y 4 muestran la emisión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  sobre Pd-TWC y Pt-Pd-Rh-TWC, en función del factor A/C durante la operación del convertidor a  $500^\circ\text{C}$ . La emisión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  depende de la relación aire-combustible a la que opera el convertidor. En condiciones reductoras se favorece la formación de  $\text{NH}_3$ . En ambiente oxidante, la selectividad cambia hacia la generación de  $\text{N}_2\text{O}$ . Uno u otro se favorecen durante la operación transitoria del convertidor, de tal forma que es posible reducir la emisión de  $\text{NH}_3$ , pero se incrementa la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  alrededor del punto estequiométrico.

La emisión de  $\text{NH}_3$  a  $500^\circ\text{C}$  muestra un punto de inflexión a  $\text{A/C} = 14.55$ . Por debajo de este valor, la formación de  $\text{NH}_3$  se incrementa de manera importante. En condiciones ligeramente reductoras la fuente principal de  $\text{H}_2$

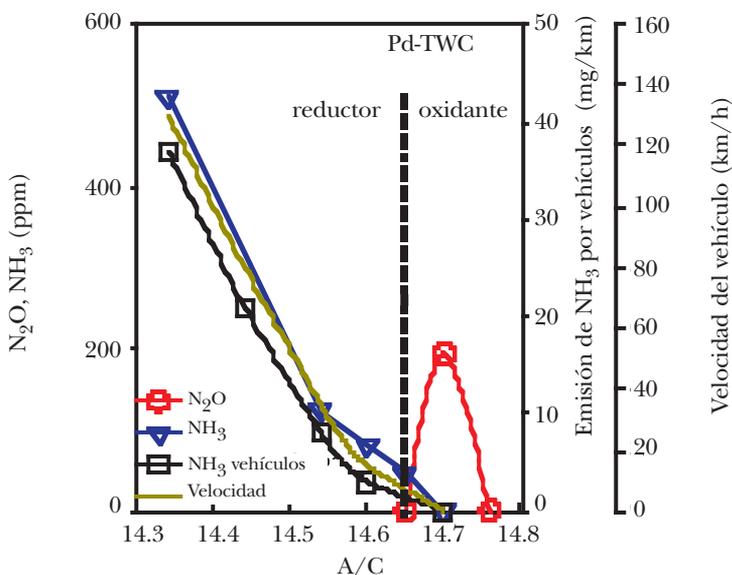


Figura 3. Emisión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante la operación del convertidor en función de la relación aire-combustible a  $500^\circ\text{C}$  y emisión de  $\text{NH}_3$  durante la prueba de manejo US06 [10,13].

requerido para formar  $\text{NH}_3$  se obtiene vía reacción de reformado de vapor entre el hidrocarburo y el agua. En condiciones completamente reductoras, además del  $\text{H}_2$  generado por reformado de vapor, otra fuente importante que genera hidrógeno sobre el convertidor es el agua vía reacción de desplazamiento de gas de agua, entre el  $\text{CO}$  y el  $\text{H}_2\text{O}$ . El incremento de la concentración de  $\text{H}_2$  sobre la superficie del convertidor promueve la formación de  $\text{NH}_3$ . Este comportamiento se observa sobre los dos convertidores utilizados en esta investigación. Sin embargo, el convertidor Pt-Pd-Rh-TWC, genera mayor cantidad de  $\text{H}_2$  vía reacción reformado de vapor y por consecuencia, la emisión de  $\text{NH}_3$  es mayor que en Pd-TWC, debido probablemente a la presencia de Rh.

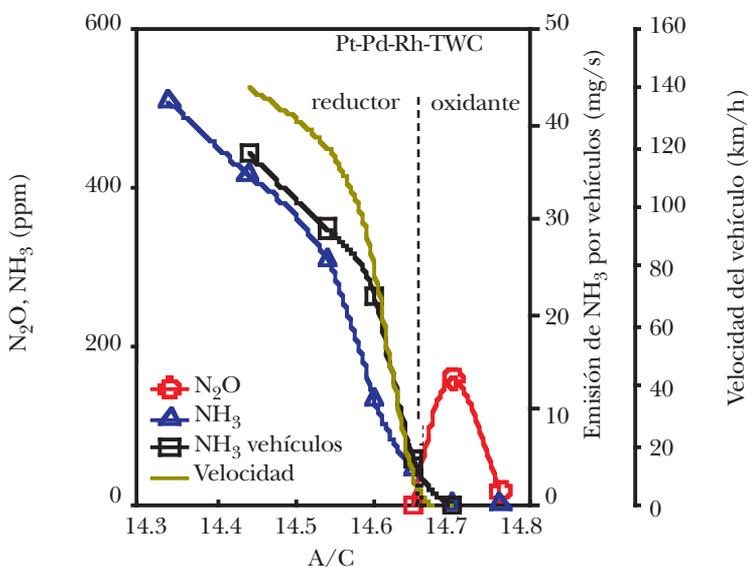


Figura 4. Emisión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  durante la operación del convertidor, en función de la relación aire-combustible a  $500^\circ\text{C}$  y emisión de  $\text{NH}_3$  durante la prueba de manejo US06 [10,13].

Se ha reportado [10] que durante la prueba de manejo modal de paro-y-arranque la principal emisión de  $\text{NH}_3$  se alcanza durante los cortos periodos de aceleración, debido a que el convertidor opera en condiciones reductoras.

Durante los periodos de desaceleración no se observa formación de  $\text{NH}_3$  debido a que el convertidor opera en ambiente oxidante. En esta prueba de manejo, la temperatura del convertidor oscila alrededor de  $500^\circ\text{C}$  y la velocidad varía entre 0-60 km/h. Por otro lado, investigaciones sobre pruebas de manejo en alta velocidad [10-13],  $> 60$  km/h, han reportado que la concentración de  $\text{NH}_3$  es mayor, comparada con la prueba de manejo de paro-y-arranque. Durante esta prueba de manejo, la temperatura del convertidor oscila alrededor de  $550^\circ\text{C}$  y el vehículo se desplaza entre 60 y 140 km/h.

Las figuras 3 y 4 comparan la emisión de  $\text{NH}_3$  en tiempo real con los resultados obtenidos en nuestra investigación. El punto de inflexión de la curva de emisión de  $\text{NH}_3$  de nuestros resultados correlaciona con el estilo de manejo de paro-y-arranque. Condiciones netamente reductoras correlacionan con el estilo de manejo en alta velocidad. Derivado de la comparación, podemos decir que durante el ciclo de manejo modal, la formación de  $\text{NH}_3$  se debe a la reducción de  $\text{NO}$  por  $\text{H}_2$  generado vía reacción de reformado de vapor.

La emisión de  $\text{NH}_3$  por vehículos desplazándose a alta velocidad se debe a que el convertidor produce una cantidad alta de  $\text{H}_2$  [14] vía reacción de reformado de vapor y desplazamiento de gas de agua. El incremento de la concentración de  $\text{H}_2$  explica la alta producción de  $\text{NH}_3$  reportado en alta velocidad. Sin embargo, las pruebas de manejo no reportan la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  durante la operación del vehículo en alta velocidad ni durante los periodos de desaceleración. Nuestros resultados confirman los reportes de

estudios ambientales sobre emisión de  $\text{NH}_3$ , pero además muestran que, durante los periodos de desaceleración, el convertidor catalítico produce una importante cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$ .

*Efecto del  $\text{SO}_2$  sobre la formación de  $\text{NH}_3$  y partículas finas.*  
El uso de gasolina de bajo azufre por vehículos equipados con tecnología de tres vías cambia sensiblemente la selectividad del convertidor. En ausencia de  $\text{SO}_2$ , nuestros resultados muestran que el convertidor catalítico activa la formación de  $\text{NH}_3$ , como se muestra en la figura 5.

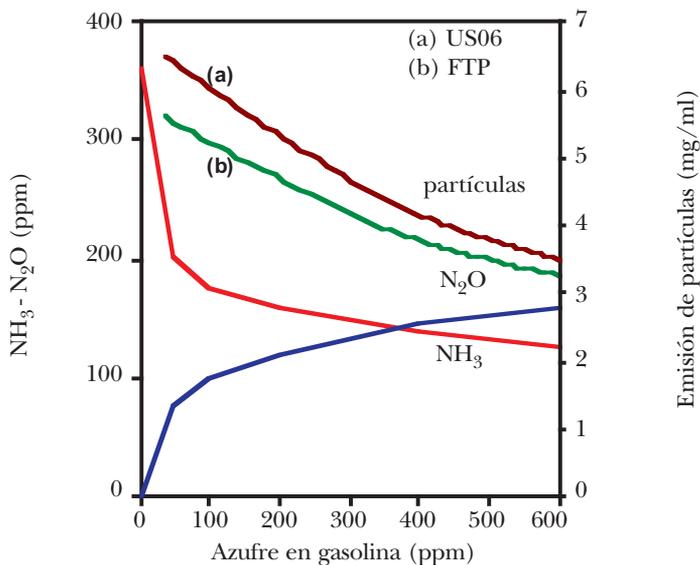


Figura 5. Emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$  en función del contenido de azufre en gasolina a  $500^\circ\text{C}$  bajo condiciones reductoras. (a) y (b) emisión de partículas finas en función del contenido de azufre en gasolina [18].

En estas condiciones de operación, la reducción de  $\text{NO}$  sigue dos rutas paralelas de reacción para producir  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2$ . La presencia de  $\text{SO}_2$  en la corriente de gases de

reacción inhibe selectivamente la formación de  $\text{NH}_3$  pero tiene el potencial para abrir una nueva ruta de reacción para generar  $\text{N}_2\text{O}$ . Estas observaciones coinciden parcialmente con la investigación de Gandhi y Shelef [15], quienes reportaron que en ambiente reductor la reducción de NO produce la formación simultánea de  $\text{N}_2$  y  $\text{NH}_3$ . La adición de  $\text{SO}_2$  sobre la corriente de gases de reacción suprime la formación de  $\text{NH}_3$ . Estos investigadores no reportaron la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  durante sus pruebas catalíticas.

Estudios sobre cristales [19-20] muestran que la descomposición de NO se lleva a cabo sobre el metal reducido. El mecanismo de reacción involucra la adsorción de NO sobre la superficie del metal seguida por la disociación hacia N y O. El átomo de O permanece adsorbido inhibiendo considerablemente la adsorción de NO, favoreciendo la reacción entre NO adsorbido y un átomo de N adsorbido para formar así  $\text{N}_2\text{O}$  sobre la superficie del metal.

En nuestra investigación, la fuente de oxígeno que se adsorbe sobre la superficie del metal pudiera no provenir de la disociación de NO. Se considera que hay algo de oxígeno molecular presente en la corriente de gases que sale del motor. El oxígeno se adsorbe y permanece disociado sobre la superficie del metal, inhibiendo la disociación de NO y activando la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  en ambiente oxidante. La presencia de  $\text{SO}_2$  parece no tener efecto sobre estas condiciones de operación [14].

En ambiente reductor, el  $\text{SO}_2$  se adsorbe y oxida a sulfatos utilizando tanto oxígeno molecular como oxígeno de la estructura de la ceria [21]. Sin embargo, los grupos sulfatos son inestables y pueden ser reducidos por CO e  $\text{H}_2$ , probablemente a  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  [22]. En nuestro caso, la presencia de átomos de oxígeno sobre la superficie del metal generados por la reducción de grupos sulfatos activa la formación de

$\text{N}_2\text{O}$ . Por otro lado, los sulfatos reducidos afectan la habilidad de la ceria de donar oxígeno para activar las reacciones de reformado de vapor y el desplazamiento de gas de agua, inhibiendo la formación de  $\text{H}_2$  y por lo tanto la emisión de  $\text{NH}_3$  disminuye.

La figura 5 muestra que el uso de gasolina de bajo azufre inhibe la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  pero la concentración de  $\text{NH}_3$  que se genera en el convertidor aumenta. Este resultado muestra que el convertidor catalítico es una fuente importante de  $\text{NH}_3$ .

El incremento de  $\text{NH}_3$  formado en el convertidor, correlaciona con la emisión de partículas finas que se generan durante los ciclos de manejo FTP y US06 [18]. Ambos ciclos de manejo muestran que la emisión de partículas finas aumenta al disminuir el azufre en gasolina. Además, durante los periodos de aceleración la concentración de  $\text{NH}_3$  y partículas finas también aumenta [10, 14, 18]. Esta observación, junto con reportes ambientales [4, 7-9] indicando que la formación de bisulfato y sulfato de amonio no correlaciona con la producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la atmósfera, apoyan la siguiente hipótesis: la formación de partículas de bisulfato y sulfato de amonio se lleva a cabo sobre el convertidor catalítico de tres vías por reacción entre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NH}_3$ .

Se ha reportado [15-16] que, en ambiente oxidante, Pt y Pd activan la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  entre 300 y 600°C. El  $\text{SO}_3$  reacciona rápidamente con vapor de agua presente en los gases que emite el motor para formar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [16]. La alúmina juega un papel muy importante en este proceso, debido a que puede almacenar grandes cantidades de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cuando el convertidor opera en condiciones oxidantes por debajo de 500°C. A temperaturas elevadas, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  almacenado sobre la alúmina se libera durante la operación del convertidor en condiciones reductoras. Sin

embargo, el  $\text{SO}_2$  interactúa primeramente con la ceria [25]. A temperatura ambiente se adsorbe en forma molecular [22]; la especie primaria que se forma es  $\text{SO}_3$  y posteriormente se oxida a  $\text{SO}_4^{-2}$  por arriba de  $200^\circ\text{C}$  [22, 26-27]. La hidratación de  $\text{SO}_3$  para producir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  depende sensiblemente de la presión de vapor de agua [23]. Una alta concentración de humedad incrementa la formación de sulfatos [7].

En nuestro caso, la humedad de los gases que emite el motor está entre 10 y 12% vol [28]. En este ambiente,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NH}_3$  reaccionan para producir núcleos de bisulfato y sulfato de amonio en el convertidor catalítico de tres vías. Esta compleja red de reacciones es promovida por el uso de gasolinas de bajo azufre, como se muestra en la figura 5. Este resultado permite prever un incremento de la concentración en la atmósfera de contaminación secundaria por compuestos aún no regulados, como es el caso del  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , así como de emisión de partículas finas. Esto tiene previsiblemente efectos negativos sobre la calidad del aire urbano y la salud de la población.

#### 4. CONCLUSIONES

La introducción de combustibles reformulados de mayor calidad con bajo nivel de azufre modifica la selectividad del convertidor catalítico de tres vías. Durante el arranque en frío, se genera una alta emisión de  $\text{N}_2\text{O}$ . La emisión de  $\text{N}_2\text{O}$  es independiente de la relación aire combustible.

Cuando el convertidor alcanza su temperatura de operación, la selectividad del convertidor cambia hacia la formación de  $\text{NH}_3$ . El uso de gasolina de bajo azufre promueve la formación de  $\text{NH}_3$  pero inhibe la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ . Durante el ciclado del convertidor, la emisión de  $\text{NH}_3$

se incrementa en ambiente reductor. En condiciones oxidantes, se favorece la generación de  $N_2O$ ; es posible reducir la emisión de  $NH_3$ , pero aumenta la de  $N_2O$ .

La formación de  $N_2O$  se debe a la reacción de  $NO$  y  $CO$ . La emisión de  $NH_3$  se produce por reducción de  $NO$  por  $H_2$ . En este caso el  $H_2$  es generado sobre el convertidor catalítico vía reacciones de reformado de vapor y desplazamiento de gas de agua. La presencia de  $SO_2$  inhibe la formación de  $H_2$  y por consecuencia la emisión de  $NH_3$  disminuye, pero promueve la reducción de  $NO$  por  $CO$  para formar  $N_2O$ .

El incremento de las emisiones de  $NH_3$  como una consecuencia de usar gasolinas de bajo azufre correlaciona con el aumento en la formación de partículas finas en el convertidor catalítico; esto se debe a que el convertidor activa la formación de  $SO_3$  el cual se hidrata con  $H_2O$  para formar  $H_2SO_4$ . Los núcleos de partículas finas compuestos de bisulfato de amonio y sulfato de amonio se forman en el convertidor por reacción entre  $H_2SO_4$  y  $NH_3$ .

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo del Conacyt (proyectos 400200-5-38049U, 400200-5-29272U y CIAM 2005-C02-51844/A-1) y de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Isidro Mejía Centeno agradece la beca de posgrado otorgada por el IMP y el apoyo del doctor Isaac Schifter del IMP.

## REFERENCIAS

1. D. D. Beck, en Catalyst Deactivation 1997, (C. H. Bartholomew y G. A. Fuentes, eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.* vol. 111, p. 21, Elsevier, Amsterdam (1977).

2. K. C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **35**, (4) 457 (1993) .
3. I. Mejía-Centeno, A. Martínez-Hernández y G. A. Fuentes, en *Contaminación Atmosférica V*, (L. García-Colin y J. R. Varela-Ham, comp.) 181-192. El Colegio Nacional, México, D. F. (2006).
4. M. P. Fraser y G. R. Cass, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1053 (1998).
5. K. H. Becker, J. C. Lörzer, R. Kurtenbach, P. Wiesen, T. E. Jensen y T. J. Wallington, *Environ. Sci. Technol.* **33**, 4134 (1999).
6. A. J. Kean, R. A. Harley, D. Littlejohn y G. R. Kendall, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3535 (2000) .
7. D. Salcedo, T. B. Onasch, L. T. Molina, M. J. Molina, *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 926 (2006).
8. Q. Zhang, M. R. Canagaratna, J. T. Jayne, D. R. Worsnop y J. L. Jiménez, *J. Geophys. Res.* **110**, D07S09 (2005).
9. F. Drewnick, J. J. Schwab, J. T. Jayne, M. Canagaratna, D. R. Worsnop y K. L. Demerjian, *Aerosol Sci. Technol.* **38**, 92 (2004).
10. N. V. Heeb, A. M. Forss, S. Brühlmann, R. Lüscher, C. J. Saxer y P. Hug, *Atmos. Environ.* **40**, 5986 (2006).
11. T. D. Durbin, R. D. Wilson, J. M. Norbeck, J. W. Miller, T. Huai y S. H. Rhee, *Atmos. Environ.* **36**, 1475 (2002).
12. T. Huai, T. D. Durbin, S. H. Rhee y J. M. Norbeck, *Int. J. Autom. Technol.* **4**, (1) 9 (2003).
13. T. Huai, T. D. Durbin, J.W. Miller, J. T. Pisano, C. G. Sauer, S. H. Rhee y J. M. Norbeck, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4841 (2003).
14. I. Mejía-Centeno, A. Martínez-Hernández y G. A. Fuentes, *Top. Catal.* **42-43**, 381 (2007).
15. H. S. Gandhi y M. Shelef, *Appl. Catal.* **77**, 175 (1991).
16. J. C. Summers, *Environ. Sci. Technol.* **13**, 321 (1979).
17. T. Huai, T. D. Durbin, J. W. Miller y J. M. Norbeck, *Atmospheric Environment* **38**, 6621 (2004).
18. M. M. Maricq, R. E. Chase, N. Xu y D. H. Podsiadlik, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 276 (2002).
19. A. Hornung, D. Zemlyanov, M. Mhuler y G. Ertl, *Surf. Sci.* **600**, 370 (2006).
20. A. M. Sica, J. H. Z. Dosantos, I. M. Baibich y C. E. Gigola, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **137**, 287 (1999).
21. T. Luo y R. J. Gorte, *Appl. Catal. B: Environ.* **53**, 77 (2004).
22. T. Luo, J. M. Vosh y R. J. Gorte, *J. Catal.* **210**, 397 (2002).
23. T. Loerting y K. L. Riedl, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **97**, 8874 (2000).
24. M. Waqif, O. Saur, J. C. Lavalley, S. Perathoner y G. Centi, *J. Phys. Chem.* **95**, 4051 (1991).

25. R. J. Gorte y T. Luo, en *Catalysis by ceria and related materials*. A. Trovarelli, *Catalytic Science Series*, vol. 2, 377. Imperial College Press (2002).
26. M. Waqif, P. Bazin, O. Saur, J. C. Lavalley G. Blanchard y O. Turret, *Appl. Catal B: Environ.* **II**, 193 (1997).
27. G. Liu, J. A. Rodríguez, Z. Chang, J. Hrbek y C. H. F. Peden, *J. Phys. Chem.* **B 108** 2931 (2004).
28. J. Kaspar, P. Fonasiero y N. Hickey, *Catal. Today* **77**, 419 (2003).

El cuidado de la edición estuvo a cargo  
de Cristina y Aline Ortiz.

Se terminó de imprimir en los Talleres  
de la Editorial Cromocolor, S. A. de C. V.,  
Miravalle 703, Col. Portales, C. P. 03300,  
México, D. F., en el mes de diciembre  
de 2007. La edición consta de 1000  
ejemplares.

# Enhanced emission of NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O from Pd-supported catalysts during light-off and constant temperature operation

Isidro Mejia-Centeno and Gustavo A. Fuentes\*

Department of Process Engineering. Universidad A. Metropolitana-Iztapalapa.

09340 México, D.F.; MÉXICO. e-mail:\* [gfuentes@xanum.uam.mx](mailto:gfuentes@xanum.uam.mx)

## Abstract

In this work we report the formation of N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> over Pd-supported catalysts during light-off and constant temperature operation under rich conditions. We also report the effect of sulfur content in gasoline upon NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O formation at constant temperature (500°C). We found that NO reduction occurs via two pathways. One involves reaction with CO and H<sub>2</sub> to produce N<sub>2</sub>O at low temperature (110 to 320°C). A second pathway consists of the NO reduction by H<sub>2</sub> to form NH<sub>3</sub> at high temperature (200 to 600°C). Our results show that H<sub>2</sub> required to produce NH<sub>3</sub> was produced via steam reforming and water gas-shift reactions over the catalysts. NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub> correlate with each other and the ceria over alumina seems to be involved in the formation of NH<sub>3</sub>. On a molar basis, H<sub>2</sub> emission can be 5-fold higher than that of NH<sub>3</sub>. Our results at constant temperature, 500°C, suggest that the presence of SO<sub>2</sub> has a dual function. The interaction of SO<sub>2</sub> with the support CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> opens-up a new reaction pathway to produce N<sub>2</sub>O, but suppresses selectively the reaction path leading to NH<sub>3</sub>. We estimated an emission rate of 22.7 mg of N<sub>2</sub>O/s and 22.1 mg of NH<sub>3</sub>/s during light-off. Under net rich conditions, we also estimated an emission rate of 52.3 mg of NH<sub>3</sub>/s and 20.8 mg of N<sub>2</sub>O/s. The implications of these results for understanding the reported enhanced emission of NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O from vehicles are discussed.

**Keywords:** Ammonia; Nitrous Oxide; Palladium; TWC; Greenhouse gases.

**Short running title:** Enhanced emission of NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O over Pd-supported catalyst

## 1. Introduction

The environmental regulations of several countries have put special interest in the removal of sulfur from gasoline and diesel fuels in an effort to lower the regulated emissions, NO<sub>x</sub>, CO and hydrocarbons (HC's), from mobile sources. The goal is to improve the air quality in urban settings [1]. There is a trend worldwide to produce high quality fuels with sulfur concentration as low as 2.5 ppmw. That measure aims at improving steadily the performance of the three-way catalytic (TWC) converters, the main technology against regulated compounds emitted by cars [1-3].

Commercial converters containing platinum and rhodium are the most widely used, but the number of vehicles equipped with Pd-converters is increasing as a consequence of the introduction and use of low-sulfur gasoline [4]. Pd-TWC have excellent thermal stability and light-off performance, and are particularly effective in controlling HC's and CO. NO<sub>x</sub> conversion is equivalent or superior to the commercial rhodium/platinum-containing converters [5]. Besides, the cost of the Pd-TWC is lower than bi- and tri-metallic converters [5]. In this line, Pd-TWC seem to represent the best technology to achieve regulated standards such as low emission vehicle (LEV), ultra low emission vehicle (ULEV) and super ultra low emission vehicles (SULEV) [6]. However, the complex set of reactions during operation of the TWC includes

several side reactions that produce as-yet unregulated compounds, such as  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$ , [7-11]. In this line,  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  emission from LEV, ULEV and SULEV vehicles have been reported recently [9, 12-15]. The results consistently show that  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  emission rates are highest for the early catalyst technologies and decrease for more advanced technology vehicles, although the concentration of these compounds continues increasing in the atmosphere [16-18].

Under real-world driving conditions,  $\text{N}_2\text{O}$  is primarily formed upon starting the engine, during the so-called light-off of the catalyst between 250-450°C; formation of  $\text{N}_2\text{O}$  declines when the TWC reaches its equilibrium temperature [10,14]. Vehicle speed, vehicle power and air-to-fuel (A/F) ratio have no clear correlation with  $\text{N}_2\text{O}$  formation once the TWC is hot, but the emission rate of  $\text{N}_2\text{O}$  from vehicles is strongly affected by the sulfur content in gasoline [7-8,14,19].  $\text{N}_2\text{O}$  is produced by reduction of NO with CO,  $\text{H}_2$  and hydrocarbons over supported rhodium, platinum and palladium model catalysts [8, 20-23]. Rhodium produces the largest amount of  $\text{N}_2\text{O}$  at low temperature compared to palladium and platinum, but palladium is the largest producer of  $\text{N}_2\text{O}$  at temperatures above 350°C. In 2004, the inventory of US greenhouse gas emissions and sinks [24] reported that  $\text{N}_2\text{O}$  emissions from mobile sources were 11 percent. In this line, mobile sources represent the second larger emitters of  $\text{N}_2\text{O}$  in the US.

On the other hand,  $\text{NH}_3$  emission is reported after 180-200 s of driving, when catalyst light-off temperature has been reached. Highest emission rates of  $\text{NH}_3$  were reported at highway (90 mg/km at 120 km/h) and at stop-and-go driving cycles (15-17 mg/mi at 20-60 km/h) [15]. The results suggest that  $\text{NH}_3$  emissions increase with speed and acceleration, although the most important parameter is the air-to-fuel ratio. Fuel rich engine operation, prevailing when accelerating the vehicle, favors the formation of  $\text{NH}_3$  over the TWC [15]. The operation of the TWC is also affected by the presence of sulfur compounds in commercial gasoline. In fact, there are indications that the use of low sulfur gasoline by cars equipped with TWC results in increased emissions of  $\text{NH}_3$  [6-7, 12, 19]. For instance, Durbin et al. [25] reported  $\text{NH}_3$  emission from vehicles with gasoline containing sulfur levels of 30 and 300 ppmw over the FTP and US06. They showed that  $\text{NH}_3$  emissions increased almost 1.38 times (from 0.086 to 0.119 g/mi) over FTP cycle and 1.30 times (from 0.161 to 0.210 g/mi) over US06 cycle, as the sulfur content in the fuel was decreased (from 300 to 30 ppmw) for a 1992 Tier 0FFV PC vehicle.

$\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  emission rates from cars are expected to increase as the fleet of old vehicles is replaced with modern vehicles equipped with Pd-TWC, as a consequence of the use of low sulfur gasoline. This is a matter of concern because  $\text{NH}_3$  is linked to the formation in the atmosphere of fine and ultra-fine particles containing ammonium bisulfate, ammonium sulfate and ammonium nitrate.  $\text{N}_2\text{O}$  is the third most important greenhouse gas in terms of its global warming potential [18, 26-28].

In this work, we report the formation of  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  over a commercial Pd-TWC and Pd-supported model catalysts operating under rich conditions. We also report the effect of sulfur content in gasoline upon  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  formation at constant temperature experiments (500°C). Our results show that the selectivity towards  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  depends strongly on the sulfur content in gasoline. Low sulfur in gasoline does result in a higher emission of  $\text{NH}_3$  and lower emission of  $\text{N}_2\text{O}$ . On Pd-supported model catalysts, our results show that  $\text{NH}_3$  increases along with Ceria content. We found that  $\text{NH}_3$  formation correlates with the production of  $\text{H}_2$ . At 500°C,  $\text{N}_2\text{O}$  is formed over sulfated alumina. We also present and survey emission factors for  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  during light-off. The enhanced emission of  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  from Pd-supported catalysts reported in this work is in line with trends observed under real-world driving patterns.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalysts preparation

Model catalysts were prepared by wet impregnation with a solution of  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ .  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pd}/\text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  model catalysts containing 10 wt. % of  $\text{CeO}_2$  were used in the catalytic test. Commercial  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was crushed/sieved to 120 – 140 mesh.  $\text{CeO}_2$  was prepared by thermal decomposition of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  at  $800^\circ\text{C}$  during 4 h.  $\text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  was dried at  $115^\circ\text{C}$  during 4 h and calcined at  $800^\circ\text{C}$  during 8 h before impregnation with 0.4 wt. % of Pd. The materials were then dried 4 h at  $120^\circ\text{C}$  and calcined during 12 h. As a reference, we used a fresh commercial TWC labeled as Pd-TWC (Peasa L. Tech., model 2000 EX series for Nissan vehicles, PIREC program in México City).

### 2.2. Catalyst characterization

Textural characteristics of  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pd}/10\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  were obtained by nitrogen physisorption in an Autosorb gas sorption system from Quantachrome. Specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) calculations were performed on the basis of the BET equation from nitrogen isotherms. Pore-size distributions (PSD) were calculated from the desorption branch of the nitrogen isotherms by employing the method proposed by Barrett, Joyner and Halenda (BJH method). Samples were previously out-gassed at  $100^\circ\text{C}$  under vacuum during 24 h.

The chemical composition of the monolith was determined by scanning electron microscopy-energy (SEM-EDS) (JEOL, JSM-5900) and atomic absorption. All SEM-EDS samples received a thin coating of gold. The metallic content of the TWC studied was determined by atomic absorption. The loading of Pd was  $2.29 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{cm}^3$ , 23.81 wt% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2.56 wt% of  $\text{CeO}_2$  and 0.60 wt% of BaO. These compounds are present in the washcoat of the TWC.

### 2.3. Catalytic tests

Samples of 100 mg of catalyst were tested in a tubular quartz reactor mounted in a temperature-programmed (Chromalox 2104) electric furnace. A porous quartz fitted disk was placed in the middle of the tube to support the catalyst. In the case of commercial converter, we cut a monolith sample of 16 channels (4x4) with a volume of  $0.562 \text{ cm}^3$  (solid plus void volume). Before the activity measurements, the model catalysts or the monolith sample were heated at  $600^\circ\text{C}$  for 2 h under flow of  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  of  $\text{N}_2$ .

Six flow controllers were used to measure flow rates of  $\text{NO}+\text{N}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8+\text{N}_2$ ,  $\text{CO}+\text{H}_2+\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2+\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2+\text{N}_2$  and  $\text{N}_2$ . Certified standard  $\text{N}_2$  and gas mixtures were purchased from Infra and Praxair (México).  $\text{H}_2\text{O}$  was delivered by a syringe pump and it was vaporized in heated lines before reaching the reactor.

During the light-off tests, the feed stream composition was 2100 ppm of NO, 2200 ppm of  $\text{H}_2$ , 6600 ppm of CO, 515 ppm of  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 10% vol/vol of  $\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{SO}_2$  was varied from 0 – 20 ppm. Rich mixtures were prepared by adjusting the oxygen concentration to obtain  $\text{A}/\text{F} = 14.6$  (wt/wt%). In the case of constant temperature runs at  $500^\circ\text{C}$ , the feed stream composition was 2100 ppm of NO, 2200 ppm of  $\text{H}_2$ , 6600 ppm of CO and 20 ppm  $\text{SO}_2$ . In both cases,  $\text{N}_2$  was the gas balance and the total flow was  $950 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

The analysis of reactants and products was made on-line by means of a NO<sub>x</sub> detector (Rosemount 951 A) and gas chromatography (GC) (HP 6890 and Shimadzu 12A), and also on-line with an Fourier transform-infrared (FTIR) spectrophotometer (Bruker Tensor 27) equipped with a 0.75 m path-length gas-cell heated at 120°C to prevent condensation. Spectra were acquired at a 4 cm<sup>-1</sup> resolution by averaging 44 scans. During light-off runs the temperature of the reactor was raised from 25 to 600°C at 2°C/min. In the case of constant temperature experiments (at 500°C), the reactor was heated at 8°C/min from room temperature up to 500°C in a flow of 100 cm<sup>3</sup>/min of N<sub>2</sub> and stabilized for 1 h prior to the measurements.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Textural characteristics

Table 1 shows the textural characteristics of model catalysts. The maximum S<sub>BET</sub> (186.5 m<sup>2</sup>/g) is observed for the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The addition of 10 wt% of CeO<sub>2</sub> decreases the surface area by 12 %. The total pore volume (PV) of the catalysts decreases with the addition of ceria to the support. The maximum PV (0.48 cm<sup>3</sup>/g) is also observed for the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, and it decreases 10.4 % upon addition of 10 wt% of ceria.

**Table 1**

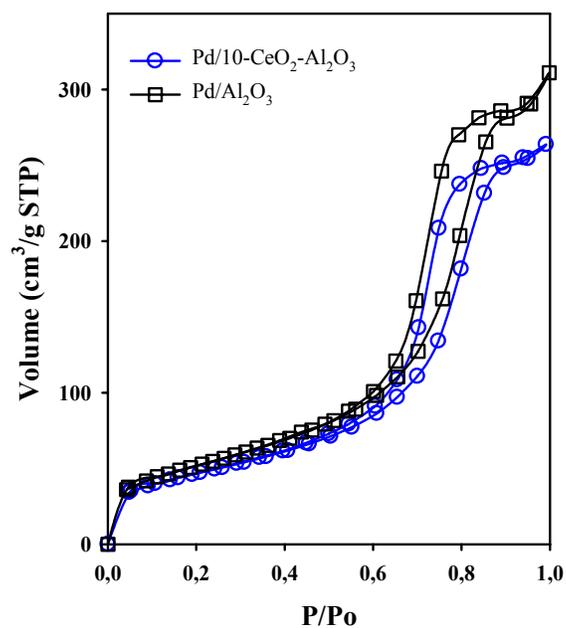
Textural characteristics of model catalysts

Catalyst <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Mean PD (nm)
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	186.5	0.48	10.3
Pd/10-CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	162.9	0.43	10.6

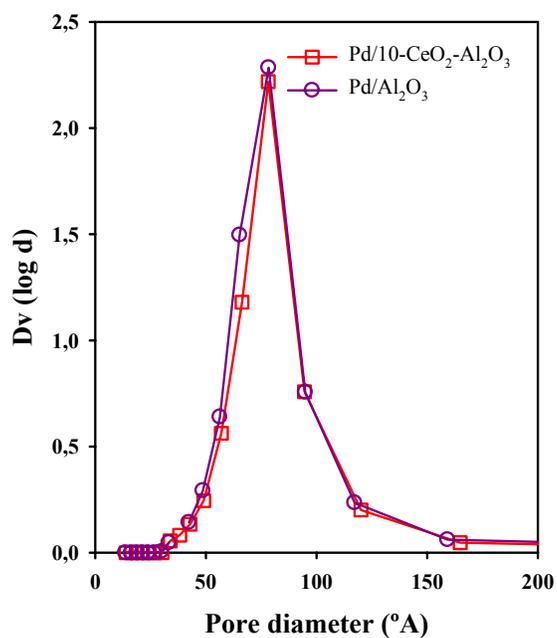
<sup>a</sup> The number in the code means the wt% of CeO<sub>2</sub>.

The nitrogen sorption isotherms of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts shown in Figure 1 are type IV with H1 hysteresis loop according to IUPAC classification [29-30]. Figure 2 shows the PSD derived from the nitrogen sorption isotherms. The modal peak diameter (MPD) of the PSD of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 10.3 nm. In contrast, the modal peak of PSD of Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is shifted to larger pores (MPD=10.6 nm). This result suggests the presence of agglomerates of larger particles.

The drop of S<sub>BET</sub> (12%) of Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst compared to that of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suggests that ceria does not act as a textural promoter. This observation is in agreement with Piras et al. [31]. They reported that the addition of ceria results in a drop in surface area of samples for loading >5 wt. %. They suggest that 2 wt. % might be the optimum ceria loading to obtain the maximum surface area when ceria is impregnated on alumina. The reduction of pore volume reported on Table 1 for Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> confirms that the texture and structure of the catalyst is modified with the addition of ceria. The type IV isotherms shown in Figure 2 are typical of well-defined mesoporous solids and the shape of the hysteresis loop indicates that the solids consist of particles crossed by nearly cylindrical channels or made by aggregates (consolidated) or agglomerates (unconsolidated) of spheroidal particles [29].



**Figure 1.** Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalysts.

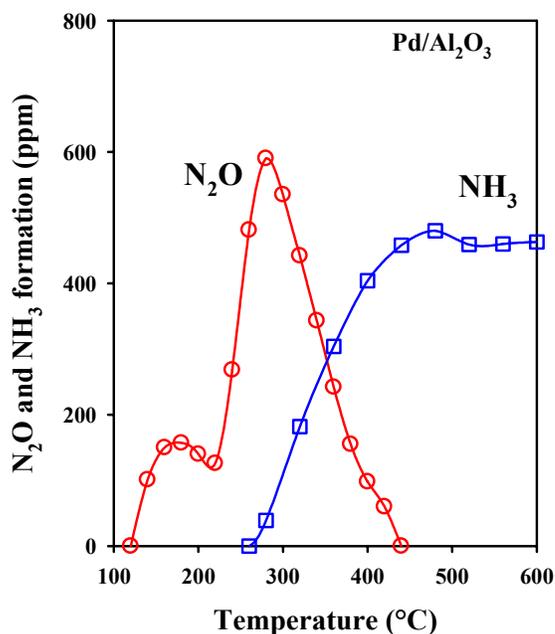


**Figure 2.** Pore-size distributions of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalysts.

### 3.2. Light-off operation

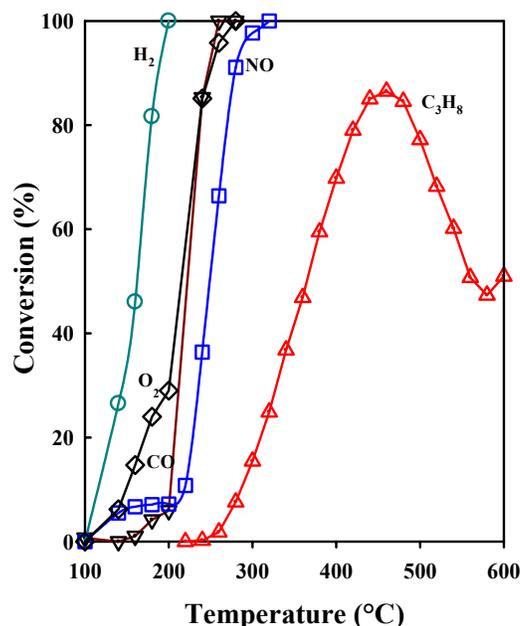
#### Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

The formation of N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during light-off is presented in Figure 3. The Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalyst activates the N<sub>2</sub>O formation at 110°C, there is a 180 ppm N<sub>2</sub>O local maximum at 170°C followed by a slight decrease and a sharp increase up to 600 ppm N<sub>2</sub>O at 280°C. N<sub>2</sub>O ceases to be formed at 450°C. Our results, shown in Figure 4, suggest that during cold start N<sub>2</sub>O is produced initially by reduction of NO with H<sub>2</sub>, followed by NO reduction by CO at higher temperatures. The complete conversion of H<sub>2</sub> at 180°C in Figure 4 coincides with the maximum production of N<sub>2</sub>O presented in Figure 3. The maximum of N<sub>2</sub>O from Figure 3 at 280°C correlates with the conversion of CO shown in Figure 4. During light-off, both H<sub>2</sub> and CO are also oxidized by molecular oxygen present in the feed stream to produce CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O starting at 100°C. All these reactions are competitive.



**Figure 3.** N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> formation over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during light-off as a function of temperature. Rich conditions - 2000 ppm NO, 515 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 2200 ppm H<sub>2</sub>, 6600 ppm CO, 10 % vol of H<sub>2</sub>O. A/F=14.60.

Oxidation and reduction reactions of propane occur only when CO has been consumed, when the model catalyst has reached its light-off temperature (defined as the temperature at which the conversion of NO reaches 50%, in our case 250°C). Our result from Figure 3 shows that the formation of NH<sub>3</sub> starts at 250°C and is favored by high temperatures. It reaches almost 500 ppm at 450°C and then remains almost constant up to 600°C. The maximum formation of NH<sub>3</sub>, shown in Figure 3, correlates with the maximum conversion of propane reported in Figure 4.



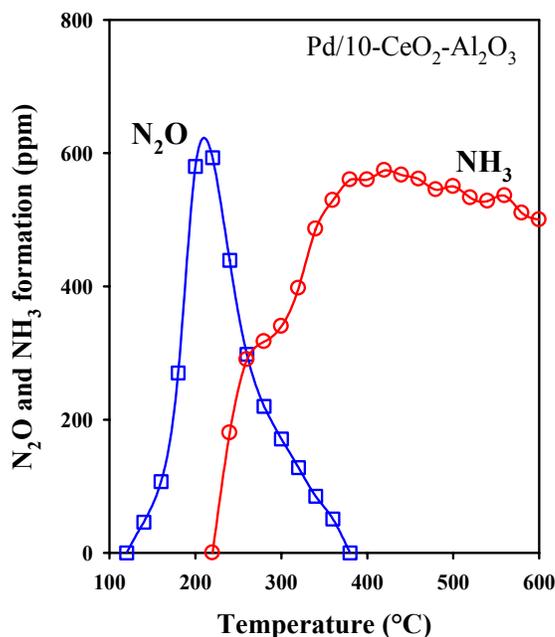
**Figure 4.** Conversion of NO ( $\square$ ), CO ( $\nabla$ ), H<sub>2</sub> (o), O<sub>2</sub> ( $\diamond$ ), and ( $\Delta$ ) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of the temperature. Rich conditions.

#### Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In the case of Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 5) we found that N<sub>2</sub>O formation starts at 110°C, reaches a maximum of 600 ppm at 200°C, and then decreases. A further increase in temperature activates the formation of NH<sub>3</sub>. There is a maximum of 600 ppm of NH<sub>3</sub> at 350°C and a slow decrease thereafter, generating 550 ppm of NH<sub>3</sub> at 500°C. Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favors the reaction of H<sub>2</sub> with molecular oxygen and hence decreases the formation of N<sub>2</sub>O via NO reduction by H<sub>2</sub>. However, the presence of ceria shifts the reduction of NO by CO to form N<sub>2</sub>O towards lower temperature (from 200 to 120°C) compared to Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. We also found that at 400°C there is a larger formation of NH<sub>3</sub> over Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (550 ppm) with respect to Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400 ppm).

#### Pd-TWC

The results obtained from model catalysts were compared with those obtained with a commercial Pd-TWC. The experiments were performed with the same Pd content. As shown in Figure 6, under rich conditions NO reduction occurs in the commercial TWC via two pathways. One involves reaction with CO to produce N<sub>2</sub>O at low temperature (from 110 to 320°C). A second pathway to NH<sub>3</sub> at higher temperatures involves the reduction of NO by H<sub>2</sub>. NH<sub>3</sub> is the main side product under stationary operation as the temperature of the TWC is raised.

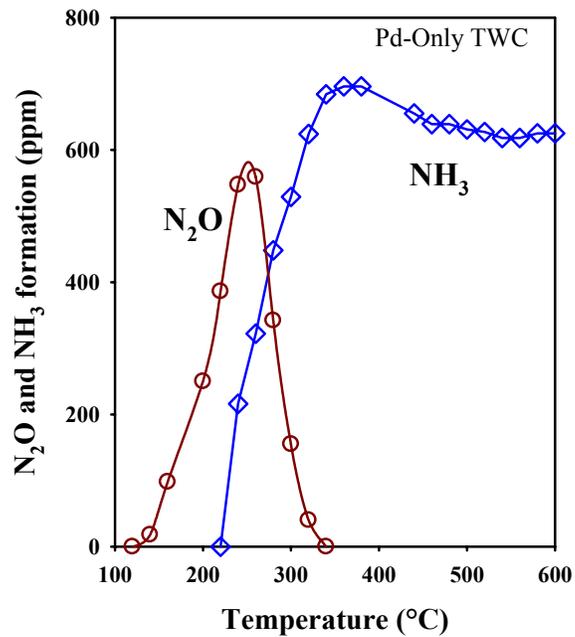


**Figure 5.** N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> formation over Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during light-off as a function of the temperature. Rich conditions - 2100 ppm NO, 515 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 2200 ppm H<sub>2</sub>, 6600 ppm CO, 10 % vol of H<sub>2</sub>O. A/F=14.60.

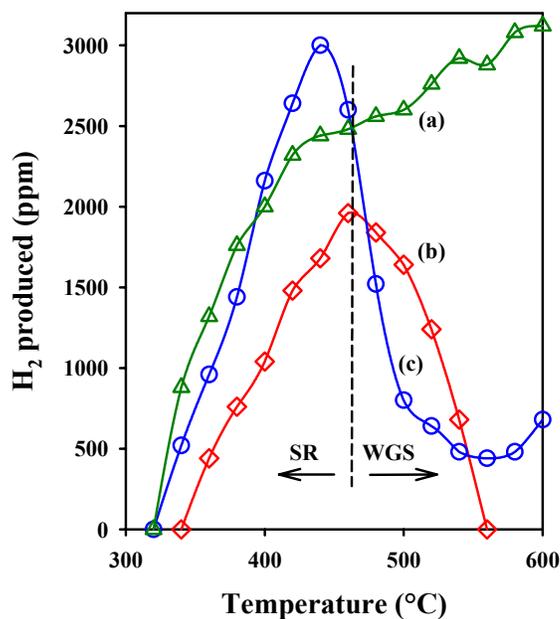
It is clear From Figures 3, 5 and 6 that a large amount of N<sub>2</sub>O is emitted during light-off, reaching a maximum of 600 ppm at low temperature (from 110 to 450°C). At high temperature (from 200 to 600°C) a large quantity of NH<sub>3</sub> is produced (600 ppm). The emission of N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> is in agreement with measurements of these compounds from vehicles. Real-time data showed that N<sub>2</sub>O emission rates are primarily emitted during the early period of the catalyst light-off. NH<sub>3</sub> emissions from vehicles have been reported to occur when TWC light-off temperature has been reached upon a cold start.

In our case the formation of N<sub>2</sub>O involves the reduction of NO by H<sub>2</sub> and CO for Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and NO reduction by CO to Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-TWC. Both CO and H<sub>2</sub> to produce N<sub>2</sub>O at low temperature are present in the feed stream. However, the H<sub>2</sub> required to form NH<sub>3</sub> at high temperature is produced via steam reforming (SR) and water gas-shift (WGS) reactions, as shown in Figure 7. Our results show that the SR reaction is the main source of H<sub>2</sub> between 300 and 500°C. Above 500°C H<sub>2</sub> is produced mainly by WGS, in agreement with previous results [32-34].

Heeb et al. [32] in a study of ammonia emission of gasoline-fueled Euro-3 passenger cars at transient driving have found that emission of H<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> are correlated during high velocity driving, as well as during acceleration events. Summers and Baron [35] in a study about the effects of SO<sub>2</sub> on NH<sub>3</sub> formation suggested that H<sub>2</sub> produced via steam reforming (SR) and water gas-shift (WGS) reactions could be the major contributors to NH<sub>3</sub> formation. Barrera et al. [34], working with model catalysts of Pd supported over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reported that the selectivity towards NH<sub>3</sub>, during NO reduction by H<sub>2</sub> increased as the reaction temperature was raised, and the presence of H<sub>2</sub> in excess was the main reason for the high production of NH<sub>3</sub>. They used a molar ratio NO/H<sub>2</sub> equal to 0.5.



**Figure 6.** N<sub>2</sub>O formation over commercial Pd-TWC during light-off as a function of the temperature under rich conditions. 2100 ppm of NO, 515 ppm of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 2200 ppm of H<sub>2</sub>, 6600 ppm of CO, 10 % vol of H<sub>2</sub>O. A/F=14.60.



**Figure 7.** H<sub>2</sub> production via steam reforming and water gas-shift reactions over (a) commercial Pd-TWC, (b) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (c) Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of the temperature. 2100 ppm NO, 515 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 2200 ppm H<sub>2</sub>, 6600 ppm CO, 10 % vol H<sub>2</sub>O. A/F=14.60.

In our case, production of H<sub>2</sub> by SR and WGS correlates with NH<sub>3</sub> formation. In all cases, the peak of maximum production of H<sub>2</sub>, shown in Figure 7, coincides with the largest formation of NH<sub>3</sub>, shown in Figures 3, 5 and 6. Besides, our results from Figure 7 show that H<sub>2</sub> is produced only by SR over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst between 320 to 550°C. Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows essentially no activity to WGS reaction. The low production of H<sub>2</sub> can explain the low quantity of NH<sub>3</sub> reported in Figure 3 for Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The presence of CeO<sub>2</sub>, in the case of Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-TWC, enhances the formation of H<sub>2</sub> above 300°C and ensuing formation of NH<sub>3</sub> with those catalysts.

### 3.3. Constant temperature operation – 500°C

To better understand the effect of H<sub>2</sub> and CO upon the catalytic activity towards NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O formation, we performed constant temperature experiments at 500°C, with and without SO<sub>2</sub> in the feed stream. The temperature chosen corresponds roughly to the value reached when the velocity of the vehicle is close to 120 km/h, and represents the average TWC temperature in the highway driving conditions cycle [4, 15]. The highest emission rate of NH<sub>3</sub> (almost 80 mg of NH<sub>3</sub>/km) is reported under highway driving conditions [15].

In the case of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO reduction by CO and H<sub>2</sub> produces an important amount of NH<sub>3</sub> (Figure 8), almost 1300 ppm after 60 minutes of reaction, when the NO conversion is complete. Under those conditions 100 ppm of N<sub>2</sub>O is produced. NH<sub>3</sub> is formed during NO reduction by H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O is produced via NO reduction by CO.

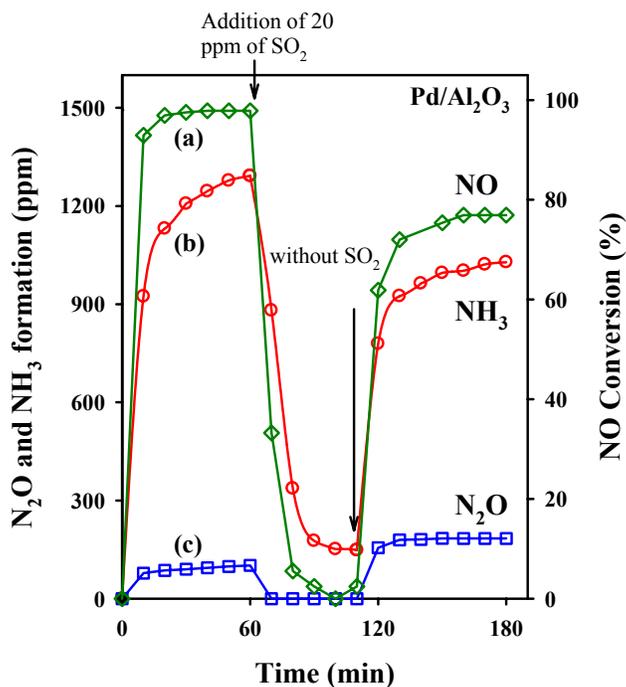
The addition of 20 ppm of SO<sub>2</sub> to the feed stream inhibits the activity of the catalyst. NO conversion drops to zero almost immediately, and there are not formation of NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O. After the removal of SO<sub>2</sub>, we found that on sulfated Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> there was a two-fold increase in N<sub>2</sub>O formation but both NO conversion and NH<sub>3</sub> production decreased. This result suggests that sulfated alumina promotes reduction of NO by CO to produce N<sub>2</sub>O at 500°C under rich conditions.

The presence of ceria in Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promotes the formation of NH<sub>3</sub> (Figure 9); almost 1500 ppm of NH<sub>3</sub> is formed by reduction of NO with H<sub>2</sub>. N<sub>2</sub>O is not produced over this catalyst. The NO conversion reaches 100% over the fresh model catalyst at the space velocity used.

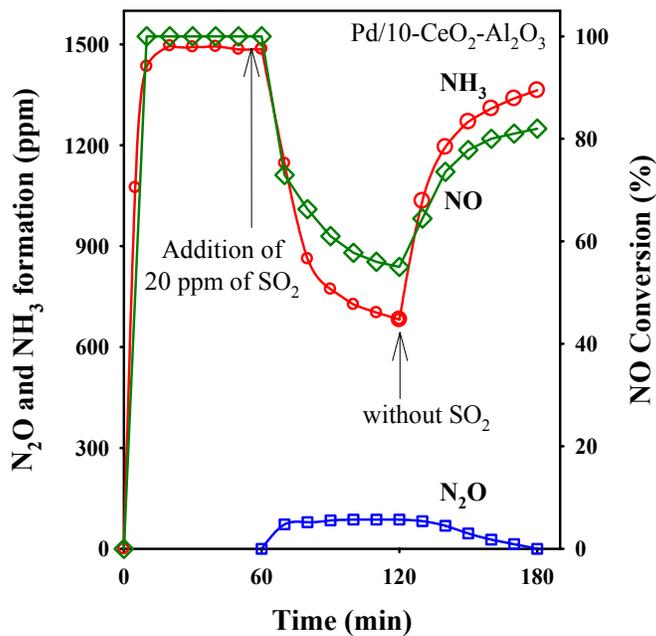
The presence of 20 ppm of SO<sub>2</sub> in the feed stream modifies the selectivity and the catalytic activity of the Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. After one hour of reaction, the conversion of NO is almost 45% and the concentration of NH<sub>3</sub> reaches 550 ppm. Besides, the interaction of SO<sub>2</sub> with the CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support causes almost 100 ppm of N<sub>2</sub>O to be formed at 500°C. The presence of SO<sub>2</sub> seems then to have a dual effect at high temperature. It suppresses selectively the reaction path leading to NH<sub>3</sub> but N<sub>2</sub>O is promoted. When SO<sub>2</sub> is removed, the activity is not recovered completely. Only 80% of NO is converted and 1300 ppm NH<sub>3</sub> is produced after one hour of reaction. Therefore, N<sub>2</sub>O formation is blocked. It is important to note that NO conversion over Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfated catalyst is almost the same conversion observed for Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfated catalyst. For both cases, NO conversion reaches 80%.

Salvesen et al. [36] in a study of N<sub>2</sub>O production in CO-NO and CO-NO-O<sub>2</sub> reactions, reported that the addition of O<sub>2</sub> enhances the production of N<sub>2</sub>O over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during NO reduction by CO. They also reported a significant production of N<sub>2</sub>O in absence of O<sub>2</sub> over Pd/CeO<sub>2</sub>-alumina. They concluded that the addition of ceria to the alumina would enhance the production of N<sub>2</sub>O in a manner similar to O<sub>2</sub> during light-off. However, they did not study the effect of SO<sub>2</sub>. In our case, we propose that the addition of SO<sub>2</sub> to Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enhances the

formation of  $N_2O$  during NO reduction by CO in a manner similar to  $O_2$  at constant temperature under rich conditions.

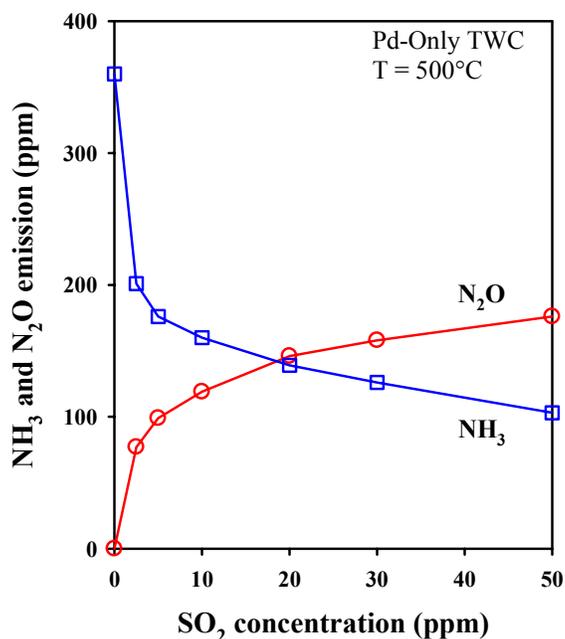


**Figure 8.** Effect of 20 ppm of  $SO_2$  upon  $NH_3$  and  $N_2O$  formation and NO conversion over the  $Pd/Al_2O_3$  model catalyst. NO reduction by CO and  $H_2$  at  $500^\circ C$  - 2100 ppm NO, 2200 ppm  $H_2$  and 6600 ppm of CO.



**Figure 9.** Effect of 20 ppm of  $SO_2$  upon  $NH_3$  and  $N_2O$  formation and NO conversion over  $Pd/10-CeO_2-Al_2O_3$  model catalyst during NO reduction by CO and  $H_2$  at  $500^\circ C$ . 2100 ppm NO, 2200 ppm  $H_2$  and 6600 ppm CO.

Given the ongoing reduction in the level of sulfur in gasoline, it is important to understand how this could impact the performance of the TWC upon  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  formation. We tested Pd-TWC by varying  $\text{SO}_2$  in the 0-50 ppmw range under rich conditions. In the absence of  $\text{SO}_2$   $\text{NH}_3$  is the main by-product, see Figure 10. Once  $\text{SO}_2$  is added to the feed stream the formation of  $\text{NH}_3$  is inhibited, while there is now generation of  $\text{N}_2\text{O}$ . Based on the results shown in Figures 8 and 9, it is plausible that  $\text{N}_2\text{O}$  is formed during reduction of NO by CO.  $\text{NH}_3$  is formed by reaction of NO with  $\text{H}_2$  produced via SR and WGS, as already mentioned.



**Figure 10.** Effect of the concentration of  $\text{SO}_2$  upon the formation of  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$ . Commercial Pd-TWC - rich conditions. 2100 ppm NO, 515 ppm  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 2200 ppm  $\text{H}_2$ , 6600 ppm CO, 10 % vol  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SO}_2$  spanned 0 to 50 ppm; A/F=14.60.

Our results for  $\text{NH}_3$  agree with Gandhi and Shelef [33], who reported that  $\text{NH}_3$  was formed at  $450^\circ\text{C}$  under rich conditions over TWC, and that the effect of  $\text{SO}_2$  was to suppress selectively the reaction path leading to  $\text{NH}_3$ . There was no further analysis of the problem, or of the structural changes upon interaction with  $\text{SO}_2$ . We consider that sulfates are formed on ceria [37], and they hamper its redox cycle, hence inhibiting the formation of  $\text{H}_2$  via SR and WGS reactions. Presence of surface sulfates on ceria favors the formation of  $\text{N}_2\text{O}$ .

### 3.4. Estimated Emission factors for $\text{N}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3$

Time dependent emission rates (mg/s) from the catalysts studied were derived from exhaust flow rates ( $950 \text{ cm}^3/\text{min}$ , in our case) and from concentration measurements (ppm) for  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$ . We used the factor of 0.7071 to convert from ppm to  $\text{mg}/\text{m}^3$  of  $\text{NH}_3$  and 1.8302 for the case of  $\text{N}_2\text{O}$  [38]. The results are presented in Figures 11, 12 and Table 2, along with the maximum and mean emission.

Figure 11 and Table 2 show that the highest  $\text{N}_2\text{O}$  emission was found in the case of the Pd/10- $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst, up to 61.8 mg/s were emitted by this catalyst during light-off. However, the

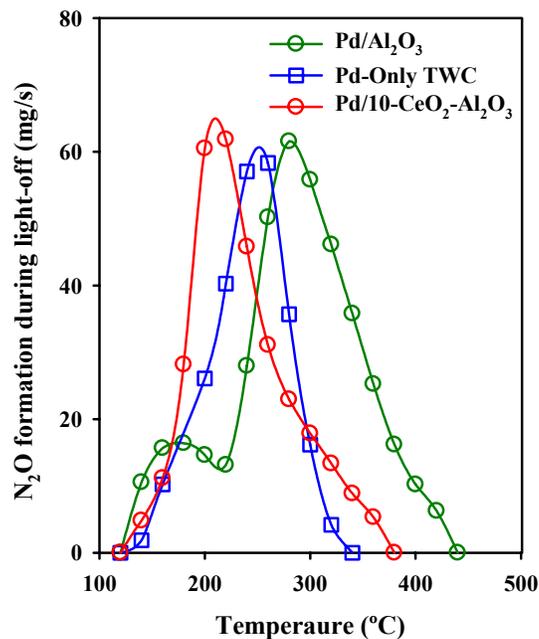
values presented in Table 2 show that the largest mean emission was 23.8 mg/s for Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In the case of NH<sub>3</sub>, shown in Figure 12, Pd-TWC was the largest emitter, with a maximum of 28.0 mg/s and a mean emission of 22.1 mg/s.

In order to compare our results with other reports we tried to account for the wide variety of studies, measured quantities and units to express emissions. Previous studies of N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> on vehicles have been of three main types: dynamometer studies, tunnel studies and N<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> emission in real time. The dynamometer studies have the advantage of known vehicle characteristics and driving conditions with the disadvantage that it is difficult to study enough vehicles to characterize fleet emissions [39].

**Table 2**

Emission factors for N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> during cold-start.

	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Pd/10-CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Pd-TWC	
	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>
Mean, mg/s	23.8	14.5	20.7	18.2	22.7	22.1
Maximum	61.5	19.3	61.8	23.1	58.3	28.0
Median	16.1	18.4	13.3	21.3	16.1	25.1
Standard deviation	19.3	6.2	20.9	6.2	22.2	7.5

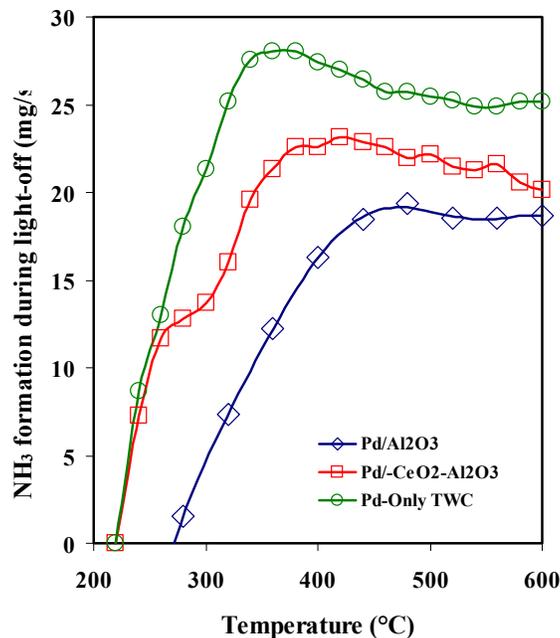


**Figure 11.** N<sub>2</sub>O emission rate during light-off versus temperature.

The tunnel studies sample the emissions from thousands of vehicles, which allow them to acquire statistically robust averages. The tunnel studies report emission indices. The disadvantage of tunnel studies is that heavy duty trucks, which represent strong sources of N<sub>2</sub>O, are mixed in the traffic [39]. Real-time measurements of N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> provide the ability to measure in situ tail-pipe emission of these compounds. Emission rates are derived from exhaust gas flow rates and

from concentration measurements [13,15], which are the same quantities that we have measured. So, we focus our comparison with real-time emission. However, relatively few studies have investigated real-time emission on  $N_2O$ , but most of the available data suggest that  $N_2O$  emission rate increases during catalysts light-off and declines when the converter reaches its average temperature of operation. In this line, Huai et al. [14] reported a peak of 5 mg/s of  $N_2O$  emission during FTP driving cycle. They used a ULEV certified vehicle (Acura CL, model 2001). The vehicle was fueled with California Phase II gasoline, containing 30 ppmw of sulfur compounds. They reported that the 95% of the total  $N_2O$  emission were observed at catalyst temperature between 80 and 450°C, but the type of TWC is not reported.  $N_2O$  was determined by FTIR spectroscopy. The tendency of our  $N_2O$  results compares quite well with those obtained from vehicles, in spite of the fact that our simulated light-off and slow linear heating rate. However, our results are almost 4.5 times higher than that reported by Huai et al. [14].

Winer and Behrentz [40] have suggested that the technique of FTIR used for determining  $N_2O$  concentrations in diluted exhaust samples is limited when testing high CO emitters due to interference from CO absorption bands. This effect may also affect the accuracy during real-time testing and makes  $N_2O$  measurements from raw exhaust samples difficult. This statement supports the hypothesis that  $N_2O$  emission rate reported by in-use cars by FTIR technique could be underestimated.



**Figure 12.**  $NH_3$  emission rate produced during light-off as a function of the temperature over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-TWC.

In the case of  $NH_3$ , Heeb et al. [15] reported several peaks of 2 mg/s of  $NH_3$  during the first part of the cold started European driving cycle over Euro-3 passenger car (Audi A4, 1.8l model 2001). Huai et al. [13] reported a peak of 2.5 mg/s for the FTP/NYCC driving cycle. Interestingly, they also report a peak of 15 mg/s for the US06 cycle and 35 mg/s for MEC01v7 cycle. In both cases, they used the same ULEV certified vehicle equipped with its original as-received catalyst; the main differences were the driving conditions. The NYCC cycle test is designed to represent stop-

and-go driving conditions in congested city traffic. The FTP includes low-speed and represents emissions under cold start conditions, hot stabilized operating conditions and hot-start conditions [13]. The US06 is a cycle composed of aggressive, high-speed, and/or high acceleration driving behavior and rapid speed fluctuations. MEC01v7 is a cycle designed for the development of models to predict vehicle emissions from vehicle operating parameters and is included as part of the high speed cycles [13]. They also reported a correlation between A/F ratio and  $\text{NH}_3$  emissions. Almost 38 mg/s of  $\text{NH}_3$  were reported at  $\lambda = 0.8$ . Durbin et al. [12] reported a peak of 10 mg/s over the FPT driving cycle on a ULEV light-duty truck and almost 45 mg/s of  $\text{NH}_3$  over the US06 for the same ULEV vehicle. These results of  $\text{NH}_3$  emissions strongly depend on velocity and acceleration events. Specifically,  $\text{NH}_3$  emission during accelerations events represents the 85% of the total  $\text{NH}_3$  emission. In our case, the acceleration events are equivalent with our operation under rich conditions. In this line, our results of  $\text{NH}_3$  emission from Pd-TWC, reported on Table 2, are quantitatively similar to that obtained under aggressive driving conditions by cars.

With respect to the factors under net rich conditions, equivalent to acceleration events or driving under highway conditions, from Figures 8 and 9, we can estimate an emission rate of 40.30 mg/s to Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst and 52.3 mg/s for Pd/10-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In both cases, we have taken into account the effect of 20 ppm of SO<sub>2</sub>, which is equivalent to 300 ppmw of sulfur compounds in gasoline. Besides, from Figure 10, we have found an emission rate of N<sub>2</sub>O 20.8 mg/s emitted at 500°C. The emission of  $\text{NH}_3$  is in agreement with Huai et al. [13]. They reported an emission rate of 30 mg of  $\text{NH}_3$ /s at 120 km/h during second-by-second for the MEC01v7 driving cycle. They also showed a peak close to 40 mg/s of  $\text{NH}_3$  at  $\lambda=0.8$ . A correlation between A/F ratio and  $\text{NH}_3$  emissions, with the highest  $\text{NH}_3$  emissions generally found sharply rich excursions in the equivalence ratio explain their results. The emission of N<sub>2</sub>O at high temperature, 500°C, is in agreement with measurements of N<sub>2</sub>O emissions from vehicles [40-41]. They reported that single-steep accelerations produce brief periods in which N<sub>2</sub>O production increases. However, there are no reports of N<sub>2</sub>O emission rates in mg/s by cars at high temperature to compare with our results.

The massive introduction of Pd-TWC and the use of low sulfur gasoline by cars can be important factors that affect the air quality in urban settings. In this sense, more efforts should be made to continue emission testing on Pd-supported model catalysts to ensure greater confidence in the enhanced emission of ammonia and nitrous oxide reported here.

## 4. Conclusions

N<sub>2</sub>O and  $\text{NH}_3$  formation over Pd-supported catalysts occurs by NO reduction with either CO or H<sub>2</sub> during light-off. N<sub>2</sub>O is primarily formed after the catalyst reaches its light-off temperature (250°C).  $\text{NH}_3$  is produced when the catalyst has reached its average operation temperature.

We found that H<sub>2</sub> is produced at high temperature via the SR and WGS reactions, and that is responsible for the formation of  $\text{NH}_3$  by reacting with NO. On a molar basis, H<sub>2</sub> emission can be about 5-fold higher than that of  $\text{NH}_3$ .

The presence of SO<sub>2</sub> in the feed stream promotes the formation of N<sub>2</sub>O but poisons that of  $\text{NH}_3$ . The presence of SO<sub>2</sub> also affects the global conversion of NO, as is known. N<sub>2</sub>O is generated by reduction of NO with CO under rich conditions.

The addition of SO<sub>2</sub> appears to affect the redox properties of ceria, through formation of sulfates, and probably oxysulfides, depending on the operating conditions. This in turn can help explain the production of NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O.

We estimated the emission factors for the catalysts studied, and found that during light-off it was 23 mg N<sub>2</sub>O /s, about 4.5 times higher than the literature value. In the case of NH<sub>3</sub>, our factor was 22 mg/s, close to the values reported during aggressive driving conditions by cars. We are pursuing further studies of the formation of N<sub>2</sub>O during light-off.

## Acknowledgements

We acknowledge the financial support of CONACyT (Projects 400200-538049U and 400200-5-29722U), CIAM (Project 2005-C-02-51844/A1) and Universidad A. Metropolitana Iztapalapa. Isidro Mejia acknowledges the graduate fellowship from Mexican Institute of Petroleum (IMP) and Alexander von Humboldt Foundation. IMC also wishes to thank the support from Dr. Isaac Schifter from IMP. GAF thanks the support of CONACyT and UCMEXUS as well as the hospitality of Prof. E. Iglesia in UC Berkeley.

## References

- [1] D.D. Beck, *Stud.Surf. Sci. Catal.* 111 (1997) 21.
- [2] M. Shelef and H.S. Gandhi, *Platinum Metal Rev.* 18 (1974) 2
- [3] K.C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35(4) 81993) 457.
- [4] M. Shelef and R.W. McCabe, *Catal. Today* 62 (2000) 35.
- [5] J.C. Summers and W.B. Williamson, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 552 (1994) 94
- [6] H.S. Gandhi, G.W. Graham and R.W. McCabe, *J. Catal.* 216 (2003) 433.
- [7] I. Mejia-Centeno, A. Martínez-Hernández and G.A. Fuentes, *Top. Catal.* 42-43 (2007) 381.
- [8] I. Mejia-Centeno and G.A. Fuentes, *Chem. Eng. Comm.* 196 (2009) 1140.
- [9] C. Livingston, P. Rieger and A. Winer, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 3326
- [10] T. Huai, T.D. Durbin, S.H. Rhee and J.M. Norbeck, *Int. J. Automot. Technol.* 4 (2003) 9.
- [11] K.H. Becker, J.C. Lörzer, R. Kuternbach, P. Wiesen, T.E. Jensen and T. J. Willington, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 4134.
- [12] T.D. Durbin, J.T. Pisano, T. Younglove, C.G. Sauer, S.H. Rhee, T. Huai, J.W. Miller, G.I. MacKay, A.M. Hochhauser, M.C. Ingham, R.A. Gorse, L.K. Beard, D. DiCicco, N. Thompson, R.J. Stradling, J. A. Rutherford and J. P. Uihlein, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 2699.
- [13] T. Huai, T.D. Durbin, J.W. Miller, J.T. Pisano, C.G. Sauer, S.H. Rhee and J.M. Norbeck, *Environ Sci. Technol.* 37 (2003) 4841.
- [14] T. Huai, T.D. Durbin, J.W. Miller and J.M. Norbeck, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 6621.
- [15] N.V. Heeb, A.-M. Forss, S. Brühlmann, R. Lüscher C.J. Saxer and P. Hug, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 5986.
- [16] A.J. Kean, R.A. Harley, D. Littlejohn and G.R. Kendall, *Environ Sci. Technol.* 34 (2000) 3535.
- [17] M.P. Fraser and G.R. Cass, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1053.
- [18] IPCC (2007). Summary for policymakers, in: *Climate Change 2007: The physical Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the*

- Intergovernmental Panel on Climate Change, eds. S. Solomon, D. in, M. Manning, Z. Cheng, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller, Cambridge University Press, Cambridge.
- [19] J. Baronick, B. Heller and G. Lanch, SAE Technical paper 2000-01-0857 (2000).
- [20] N.W. Cant, D.E. Angove and D.C. Chambers, *Appl. Catal. B Environ.* 17 (1998) 63.
- [21] N.W. Cant, D.C. Chambers and I.O.Y.Lui, *Catal. Today* 93-95 (2004) 761.
- [22] N.W. Cant, D.C. Chambers and Y. Yoshinaga, *Catal. Commun.* 5 (2004) 625.
- [23] A. Hornung, M. Muhler and G. Ertl, *Top. Catal.* 11/12 (2000) 263.
- [24] Inventory of U.S. greenhouse gas emissions and sinks: 1990-2007. U.S. Environmental Protection Agency. 2009
- [25] T.D. Durbin, R.D. Wilson, J.M. Norbeck, J.W. Miller, T. Huai, S.M. Rhee, *Atmospheric Environ.* 36 (2002) 475
- [26] D. Salcedo, T.B. Onasch, K. Dzepina, M.R. Canagaratna, Q. Zhang, J.A. Huffman, P.F. DeCarlo, J.T. Jayne, P. Mortimer, D.R. Worsnop, C.E. Kolb, K.S. Johnson, B. Zuberi, L.C. Marr, R. Volkamer, L.T. Molina, M.T. Molina, B. Cardenas, R.M. Bernabé, C. Márquez, J.S. Gaffney, N.A. Marley, A. Laskin, V. Shutthanandan, Y. Xie, W. Brune, R. Leshner, T Shirley and J.L. Jimenez, *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006) 925.
- [27] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schöffel, and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 117.
- [28] F. Drewnick, J.J. Schwab, J.T. Jayne, M. Canagaratna, D.R. Worsnop, and K.L. Demerjian, *Aerosol Sci. Technol.* 38(S1) (2004) 92.
- [29] G. Leofanti, M. Podovan G. Tozzola and B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207.
- [30] Ch.N. Satterfield, *Chem Eng. Ser.* (1980) 101.
- [31] A. Piras, A. Trovarelli and G. Giuliano, *Appl. Catal B Environ.* 20 (2000) L77.
- [32] N.V. Heeb, Ch.J. Saxer, A.-M. Forss and T. Brühlmann, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 3750.
- [33] H.S. Ghandi and M. Shelef, *Appl. Catal.* 77 (1991) 175.
- [34] A. Barrera, M. VIniegra, P. Bosch, V.H. Lara and S Fuentes, *Appl. Catal. B Environ.* 34 (2001) 97.
- [35] J.C. Summers and K. Baron, *J. Catal.* 57 (1979) 380
- [36] T. Salvesen, S. Roesch, P.A. Sermon and P. Kaur, *Top. Catal.* 16/17 (2001) 381
- [37] T. Luo, J.M. Vohs and R.J. Gorte, *J. Catal.* 210 (2002) 397.
- [38] AP-42, Fifth Edition. Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources. 1995, US EPA.
- [39] J.L. Jimenez, J.B. McManus, J.H. Shorter, D.D. Nelso, M.S. Zahniser, M.Koplow, G.J. McRae and C.E. Kolb, *Chemosphere – Global Change Science* 2 (2000) 397.
- [40] A.M. Winer and E. Behrentz, Air Resources Board, Contract No. 02-313 (2005).
- [41] F. Reyes, M. Grutter, A. Jazcilevich and R. González-Oropeza, *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006) 5339.

**Universidad Autónoma Metropolitana**

---

**Unidad Iztapalapa**

**Efecto de la Gasolina de Bajo Azufre y de  
la Tecnología de Tres Vías Sobre la  
Formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en Automóviles**

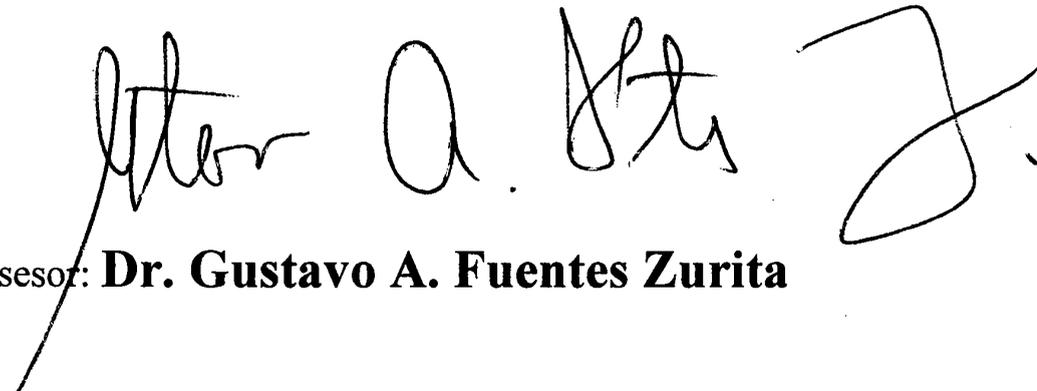
Tesis que presenta

**M. en C. Isidro Mejía Centeno**

Para obtener el Grado de

**Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)**

División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

  
Asesor: **Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita**

**Marzo de 2010**