



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRÁULICA**

***DESARROLLO DE TRAMPAS PARA CONTROLAR
LA EMISIÓN DE NO_x EN AUTOMOTORES***

TESIS DE MAESTRÍA

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA) PRESENTA

**I.Q. ARIADNA ALICIA MORALES PÉREZ.
98381183**

ASESOR:

DR. GUSTAVO A. FUENTES ZURITA

México, D.F. Marzo 2005

RESUMEN

Las trampas de Pt-Ba/ γ -Al₂O₃ han demostrado ser una opción eficaz para la remoción de NO_x en gases de escape de vehículos con motores operando de manera cíclica entre condiciones oxidantes y reductoras (estequiométricas). En este trabajo, se desarrollaron materiales con la constitución básica de una trampa, compuesta de Pt y Ba al 2.1% y 8% en peso respectivamente, sobre alúmina. Se detectó por DRX, IR y TGA la presencia de BaCO₃ en fase wüsterita ortorrómbica en las trampas I-Ba/ γ -Al₂O₃ y II-Ba/ γ -Al₂O₃.

Se identificó por FTIR la formación de tres especies superficiales al adsorber NO sobre γ -Al₂O₃, y de seis especies (nitritos monodentado, lineal y N-coordinado y nitratos monodentado, bidentado y puente) al adsorber NO sobre ambas trampas de BaO/ γ -Al₂O₃. La fácil formación de nitratos a partir de la adsorción de NO se debe a la disponibilidad de oxígeno en la superficie de la trampa, además de la basicidad de los sitios. La capacidad de adsorción de NO se incrementó proporcionalmente a la concentración de oxígeno en la alimentación empleando la trampa II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃. En ciclos entre condiciones oxidantes y reductoras se observó que la capacidad de adsorción fue proporcional a la concentración de NO en la alimentación. La capacidad de adsorción y la selectividad hacia especies adsorbidas fue mayor con la Trampa B-II-Pt-Ba/ γ -Al₂O₃ que con la Trampa A-II-Pt-Ba/ γ -Al₂O₃ para una misma concentración de NO en la alimentación. La máxima conversión global de NO_x obtenida fue de 56% con la Trampa B y se mantuvo constante durante los ciclos.

La capacidad de adsorción no fue afectada por la incorporación de H₂O en la alimentación, así como tampoco la selectividad hacia las diferentes especies superficiales.

La capacidad de adsorción fue inhibida irreversiblemente por el SO₂ y fue mayormente afectada a altas concentraciones de SO₂ (17.12 y 34.25 ppm). La Selectividad también fue afectada de manera irreversible y proporcionalmente a la concentración de SO₂. Esto sugiere que el SO₂ se adsorbió en los sitios de adsorción

formando sulfatos pues éstos requieren de menor energía para su formación y ante ello la adsorción de NO se encuentra limitada.

Con respecto a la conversión del C_3H_8 , esta fue mayor a bajas concentraciones de NO. Esto sugiere que en exceso de NO la cantidad de HCads no permitió una alta tasa de reacción. Este efecto se observó en ambas trampas. Por otro lado, para una concentración de NO determinada, fue mayor la conversión del hidrocarburo con la Trampa B (aproximadamente 100%) que con la Trampa A (cerca del 60%). El H_2O no afectó la reducción del C_3H_8 . El SO_2 promovió proporcionalmente la conversión de C_3H_8 .

De acuerdo a nuestros resultados las trampas Pt-Ba/ γ - Al_2O_3 ofrecen una alternativa en la remoción de NO_x para ser empleadas en motores a gasolina. En términos generales, las trampas fueron resistentes hidrotérmicamente y tolerantes al envenenamiento por SO_2 .

En base a los resultados la superficie de la trampa juega un papel muy importante en la adsorción de NO. La forma del patrón de desorción se ve afectado por el tratamiento previo a la ads

INDICE

Resumen	i
Indice	iii
Capitulo 1.- Introducción	1
Capitulo 2. Antecedentes	
2.1 Eliminación de NO _x en condiciones oxidantes	2
2.2 El sistema Pt-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	7
Capitulo 3. Experimentación	
3.1 Preparación de las muestras	13
3.2 Caracterización de las muestras	14
3.2.1 Absorción Atómica (AA)	14
3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)	14
3.2.3 Adsorción física de nitrógeno	14
3.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	15
3.3 Descomposición directa de la sal precursora (TPD, TPO)	15
3.4 Ciclos de óxido-reducción (TPO,TPR)	16
3.5 Espectroscopía de infrarrojo (IR)	16
3.6 Pruebas de adsorción-desorción	17
3.6.1 Ciclos de adsorción de NO	18
a) Descomposición externa	18
b) Descomposición in situ	18
3.6.2 Ciclos de adsorción de NO/O ₂	19
3.6.3 Ciclos entre condiciones oxidantes y reductoras	
a) II-Pt-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	19
b) Prototipo comercial	22

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1 Diferencias en la estructura de los materiales	
4.1.1 AA	23
4.1.2 DRX	23
4.1.3 Adsorción de N ₂	29
4.2 Estabilidad térmica	
4.2.1 γ -Al ₂ O ₃	33
4.2.2 Descomposición del acetato de bario (Ba(OOCCH ₃) ₂)	
a) Ba(OOCCH ₃) ₂	
i) con O ₂ como reactivo limitante	34
ii) en exceso de O ₂	37
b) I-BaO/ γ -Al ₂ O ₃ en exceso de O ₂	39
4.2.3 Descomposición del nitrato de bario (Ba(NO ₃) ₂)	
a) Ba(NO ₃) ₂	41
b) II-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	42
4.3 Resistencia de los materiales en condiciones oxidantes/reductoras	
a) Reducción del platino	45
b) Ciclos oxidantes / reductores	46
4.4 Caracterización de especies de bario por espectrometría de infrarrojo	
4.4.1 Secado	49
4.4.2 Adsorción de NO	53
4.4.3 Descomposición de las especies	57
4.5 Estudio comparativo de la sal precursora en la capacidad de adsorción de NO	
4.5.1 Adsorción de NO	
a) γ -Al ₂ O ₃	60

b) I-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	
i) cin-I-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	62
ii) cc-I-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	64
c) II-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	66
4.5.2 Ciclos de adsorción – desorción	
a) cc-I-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	68
b) II-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	70
4.5.3 Capacidad de adsorción de NO	71
4.6 Efecto del oxígeno presente en la adsorción de NO	
4.6.1 Adsorción de NO sobre II-Pt-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	73
4.6.2 Adsorción de NO/O ₂ sobre II-Pt-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	74
4.6.3 Ciclos de adsorción-desorción NO/O ₂	76
4.6.4 Capacidad de adsorción de NO	77
4.7 Desconvolución de los patrones de desorción	
4.7.1 Desconvolución del patrón de desorción de la γ -Al ₂ O ₃	80
4.7.2 Desconvolución de los patrones de desorción de cin-I-BaO/ γ -Al ₂ O ₃ y cc-I-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	81
4.7.3 Desconvolución de los patrones de desorción de II-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	85
4.7.4 Desconvolución de los patrones de desorción de II-Pt-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	89
4.8 Ciclos entre condiciones oxidantes y reductoras	
4.8.1 Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	92
4.8.2 Trampa B-II-Pt-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	95
4.8.3 Trampa Comercial	97
4.8.4 Capacidad de adsorción /desorción de NOx	99
4.8.5 Selectividad de la trampa para el almacenamiento de NOx	102

4.8.6 Oxidación de propano (C_3H_8)	103
4.9 Efecto del H_2O en ciclos entre condiciones oxidantes y reductoras	
4.9.1 Trampa A-II-Pt-BaO/ γ - Al_2O_3	106
4.9.2 Trampa B-II-Pt-BaO/ γ - Al_2O_3	107
4.9.3 Capacidad de adsorción /desorción de NO_x	108
4.9.4 Selectividad de la trampa para el almacenamiento de NO_x	109
4.9.5 Oxidación de propano (C_3H_8)	110
4.10 Efecto de la concentración de SO_2 entre condiciones oxidantes y reductoras	
4.10.1 Trampa A-II-Pt-BaO/ γ - Al_2O_3	112
4.10.2 Capacidad de adsorción /desorción de NO_x	113
4.10.3 Selectividad de la trampa para el almacenamiento de NO_x	115
4.10.4 Oxidación de propano (C_3H_8)	116
Capítulo 5. Conclusiones	119
Referencias	125
Agradecimientos	134
Apéndices	A1
Apéndice A	
Calidad del aire	A2
Apéndice B	
B.1 Medidas para controlar la emisión de efluentes	B1
B.2 Convertidor Catalítico de Tres Vías	B4

Apéndice C

Impacto ambiental C1

Apéndice D

Química de las especies D1

Apéndice E

a) Desconvolución de los patrones de desorción de la muestra
I-BaO/ γ -Al₂O₃ E1

b) Desconvolución de los patrones de desorción de la muestra
II-BaO/ γ -Al₂O₃ E3

c) Desconvolución de los patrones de desorción de la muestra
II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ E5

1. INTRODUCCION

Los NOx son contaminantes del aire y se les atribuye responsabilidad en el efecto invernadero y el cambio climático. Se ha reportado que las fuentes móviles contribuyen sustancialmente con la emisión anual de gases de efecto invernadero tal como se muestra el inventario de emisiones presentado en el Apéndice A. Estos son producidos por la combustión de los motores a gasolina, en particular, una parte de los NOx son producidos por la combustión de los compuestos nitrogenados y otra parte se forma con el nitrógeno presente en el aire y las altas temperaturas del motor.

Una forma de controlar la emisión de NOx al ambiente proveniente de los vehículos a gasolina, fue incorporar el Convertidor Catalítico de Tres Vías (CCTV), el cual resultó ser muy eficiente para los motores que trabajan bajo condiciones estequiométricas (Aire / Combustible = 14.6) por lo que a partir de 1990 el uso del CCTV fue obligatorio.

Sin embargo, el avance de la tecnología automotriz se dirigió hacia el desarrollo de vehículos automotores que trabajan bajo condiciones oxidantes, a continuación hacemos una descripción detallada de la operación del motor y el problema de eliminación de NOx bajo estas condiciones.

2. ANTECEDENTES

2.1 ELIMINACION DE NO_x EN CONDICIONES OXIDANTES

Una manera de mejorar el aprovechamiento del combustible en los autos a gasolina es usar motores que operen en condiciones oxidantes, alejados de la relación estequiométrica de aire/combustible ($A/C = 14.6$) ^[2.1,2.2]. En la Figura 1.1 se observa que cuando el motor opera en atmósfera oxidante se obtiene una disminución en el consumo de combustible de hasta un 15%, lo cual repercute positivamente en la economía del consumidor.

Esto produce un gas de escape rico en oxígeno, lo cual afecta la ventana de operación del convertidor de tres vías. En este caso, el Convertidor Catalítico de Tres Vías (CCTV ó TWC por sus siglas en inglés) es efectivo para la remoción de hidrocarburos (HC) y monóxido de carbono (CO), pero desafortunadamente bajo estas condiciones no lo es para la eliminación de óxidos de nitrógeno (NO_x)^[1.1]. En el Apéndice B se explica a detalle el funcionamiento del CCTV.

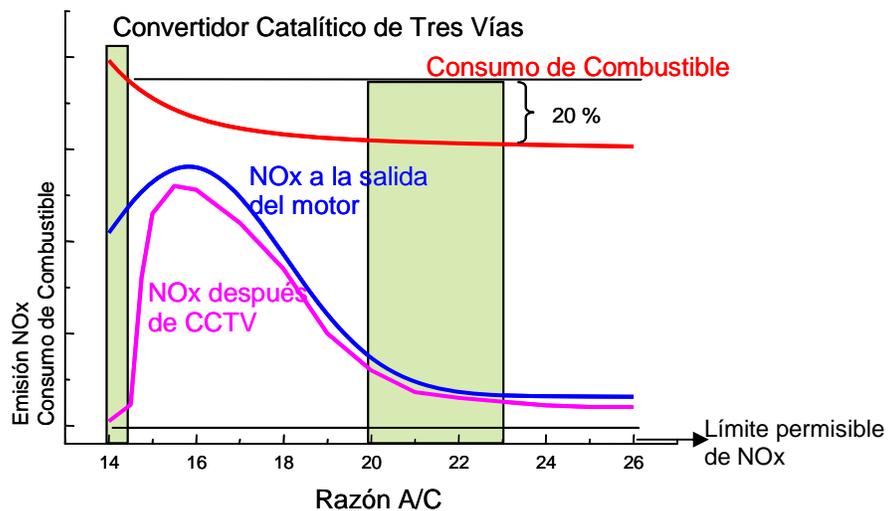


Figura 1.1 Motor operando en exceso de aire ^[2.3]

En la Figura 1.1 la línea que representa la emisión de NOx después de haber pasado por el CCTV se acerca a la línea que representa la emisión de NOx saliendo del motor, es decir, a estas condiciones todos los NOx que se producen en el motor se arrojan directamente a la atmósfera. Aunque disminuye la emisión de NOx provenientes de la combustión en el motor, su concentración no cumple con el límite reglamentado, por lo que es necesario tratarlos posteriormente.

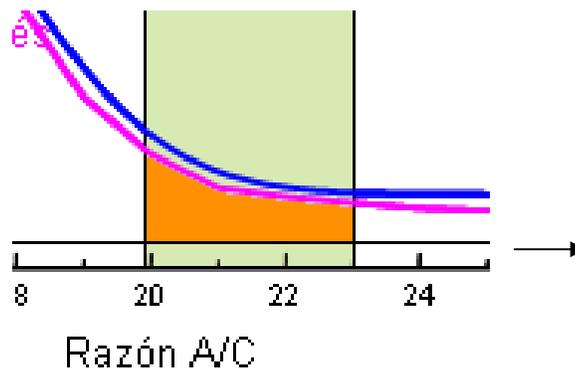


Figura 1.2 Ventana de operación

Consecuentemente, se tienen tres alternativas:

1.- *La reducción catalítica selectiva (Selective Catalytic Reduction, SCR)* es la reducción de NOx mediante su reacción con un agente reductor tipo HC o NH₃, para lo que es necesario desarrollar nuevos catalizadores que operen en condiciones oxidantes.

Entre los catalizadores que se han reportado para la SCR, se encuentra la zeolita ZSM-5 intercambiada con Cu, Fe, etc, que son catalizadores potencialmente efectivos en la reducción selectiva de NO con hidrocarburos^[2,5]. Desafortunadamente, la mayoría de estos catalizadores muestran una baja resistencia hidrotérmica, lo que afecta su actividad catalítica global.

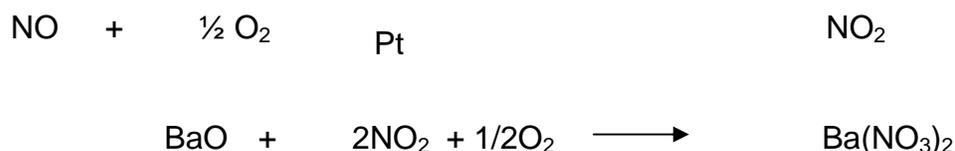
2.- *La reducción en dos etapas (Dual-phase-NOx Reduction)*. Los catalizadores de reducción en dos etapas son materiales que muestran buena actividad de

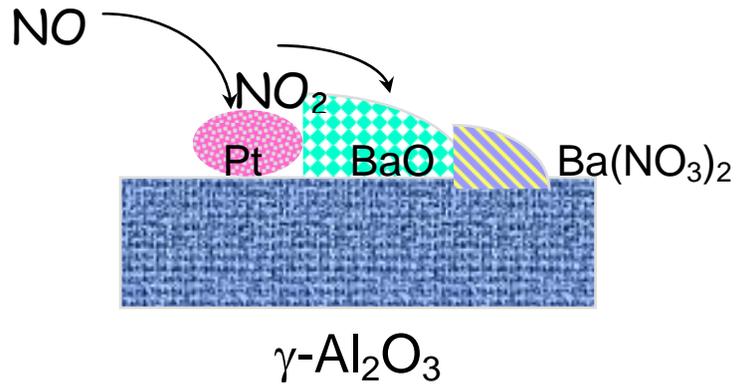
reducción de NO_x tanto en condiciones oxidantes como en condiciones reductoras. Entre ellos se encuentran Rh/Al₂O₃, Rh/SiO₂, Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃, Ir/TiO₂, Ir/SiO₂ Ir-In/TiO₂^[2,6]. Durante condiciones oxidantes el metal es oxidado y requiere hacer una excursión a condiciones reductoras para reducir el metal y limpiar su superficie. Desafortunadamente estos catalizadores muestran una buena actividad sólo para periodos cortos de exposición en condiciones oxidantes. El sistema Rh/Al₂O₃ muestra una alta resistencia al SO₂ operando con tiempos cortos.

3.- *Las trampas* (NO_x Storage- Reduction Catalysts, SRC) son un concepto alternativo para lograr la conversión de NO_x. Consiste en la operación cíclica entre condiciones oxidantes y estequiométricas del motor utilizando un CCTV, conteniendo un material adsorbente de NO_x que atrapa los óxidos de nitrógeno durante la operación oxidante del motor^[2,4] (60 s) mediante reacción con sitios básicos en la trampa (Fig 1.2 a). Posteriormente, mediante un cambio corto (1 s) en la concentración de oxígeno, que causa una excursión al punto estequiométrico, los NO_x capturados se desorben para ser reducidos^[1,2] subsecuentemente en los metales nobles presentes en el convertidor de tres vías y se regenera la trampa. (Figura 1.2 b). En el Apéndice B se muestra una descripción amplia del funcionamiento de las trampas.



a) Condiciones oxidantes:





b) Condiciones reductoras:

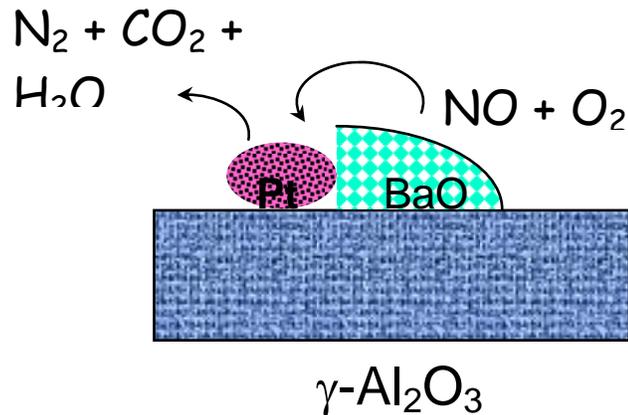
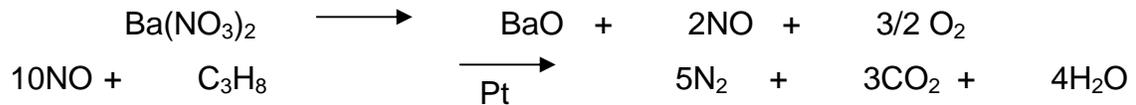


Figura 1.2 Mecanismo de reacción

Las trampas tienen un amplio futuro y es una tecnología que se encuentra en desarrollo. Se han probado diversos sistemas variando el material adsorbente y el sustrato. Dentro de las trampas que se han probado están las que utilizan combinaciones de metales alcalinos y alcalinoterreos^[2.15]

En la literatura también se reporta el uso de aluminatos de bario^[2.21], los que tienen una buena capacidad para la adsorción y desorción de NO_x en mediciones con un gas de escape representativo a temperaturas menores a 550°C. También se reporta el uso de perovskitas^[2.22] del tipo ABO₃ con A = Ca, Sr, Ba y B = Sn, Zr, Ti, en mediciones con un gas de escape representativo a temperaturas menores a 550°C. Estos sólidos muestran una buena capacidad de adsorción de NO₂ en procesos reversibles de adsorción-desorción de acuerdo a la secuencia Ba>Sr>Ca para los metales alcalinoterreos (A), mientras que para el elemento B la secuencia observada es Sn>Zr>Ti.

Sin embargo, estos sistemas son sensibles al envenenamiento por SO₂. En ambos sistemas el metal alcalino se encuentra dentro de la red cristalina lo cual dificulta su interacción con los NO_x.

Otro sistema que se encuentra en desarrollo es el heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀.6H₂O soportado en T_xZr_{1-x}O₄. El HPW disminuye su capacidad de adsorción al ser soportado en la titania debido a que parte del HPW se incorpora en el soporte^[2.34].

Las trampas con sodio (Na) y potasio (K) como material adsorbente^[2.19,2.15] muestran una alta tolerancia al SO₂ y las trampas con BaO y SrO^[2.20] mejoran la capacidad de adsorción.

Con respecto al hidrocarburo, se sabe que con un compuesto fuertemente básico la conversión de HC es menor que con un compuesto débilmente básico^[2.25].

Las modificaciones al CCTV involucran, de manera primordial, la adición de compuestos básicos como el óxido de bario (BaO). El sistema que ha presentado mayores ventajas en términos prácticos es el Pt-BaO/γ-Al₂O₃. A continuación se detalla la información relevante reportada en la literatura para este sistema.

2.2 EL SISTEMA Pt-Ba/ γ -Al₂O₃

En el sistema de las trampas ocurren cinco etapas^[2.31] los puntos mas relevantes de cada una de ellas se describen a continuación:

- 1.- *Oxidación de NO a NO₂.*
- 2.- *Adsorción de NO o NO₂ en la superficie en forma de nitratos o nitritos.*
- 3.- *Evolución del reductor cuando se cambia a condiciones reductoras.*
- 4.- *Desorción de NO_x a partir de la descomposición de los nitritos o nitratos.*
- 5.- *Reducción de NO_x a N₂.*

- 1.- *Oxidación de NO a NO₂.*

En lo referente a la oxidación del NO, la conversión a bajas temperaturas está sujeta a la cinética de la reacción y a partir de 350°C está dada por el equilibrio termodinámico[2.7,2.29,2.31]. Se ha tratado de buscar la mejor combinación de sitio activo y soporte para favorecer la oxidación de NO probando diferentes metales. En este sentido, el Pt ha mostrado ser mejor para la reacción de oxidación que Pd y Rh. Sin embargo, los papeles se invierten para el caso de la reacción de reducción de NO_x. Tomando en cuenta el soporte, el catalizador Pt/SiO₂ tiene mayor conversión comparado con catalizadores Pt/ZrO₂, Pt/Al₂O₃ debido a que se ve favorecida la migración de NO al sitio activo de Pt y la fácil desorción de NO₂[2.36].

Además, existen otros factores que intervienen directa o indirectamente en el desarrollo de la reacción de oxidación como el tamaño de partícula del Pt y la dispersión del sitio. Se ha reportado que con clusters de Pt formados a 300°C se obtiene el máximo de conversión[2.31]. También se sabe que conforme aumenta el tamaño de partícula del Pt, disminuye la conversión de NO_x[2.25].

Otro factor es la velocidad espacial, pues al incrementar la velocidad espacial se disminuye la conversión de NO a NO₂. Aunado a esto, la presencia del Ba tiene un efecto negativo sobre la reacción de oxidación del NO en Pt/Al₂O₃ por la proximidad del Ba al Pt, disminuyendo la adsorción de NO y O₂ en el Pt.

Sin embargo, en este sistema se cree que el paso limitante es el proceso de migración del NO₂ desde los metales preciosos hacia los compuestos básicos[2.25] por lo que es deseable tener sitios adyacentes de Pt, Ba (Fig 1.2).

Si bien el NO₂ se ve favorecido termodinámicamente, este es removido de los gases continuamente por la trampa por lo que el equilibrio se ve desplazado hacia la formación de NO₂^[2.35].

Se sabe que con Pt-Rh-Ba/γ-Al₂O₃ el máximo de oxidación de NO a NO₂ se da en 375°C [2.14], por lo que es deseable trabajar cerca de esta temperatura.

En una trampa de Pt-Rh-BaO/γ-Al₂O₃ en ciclos oxidantes / reductores, durante la operación en condiciones oxidantes la trampa pierde actividad para la oxidación de NO a NO₂ en función del tiempo de exposición al SO₂ [2.28].

Burch et al.^[2.32] reportan que usando ácido hexacloroplatínico (HCl₆Pt) se obtiene el porcentaje más alto de dispersión de platino con respecto a otras sales precursoras, pero Machida et al.^[2.33] reportaron que la utilización de halógenos en la sal precursora para la impregnación de Pt inhibe la adsorción de NO, por lo que, decidimos emplear en la síntesis una sal libre de halógenos.

2.- Adsorción de NO o NO₂ en la superficie en forma de nitratos o nitritos.

Existe una gran evidencia en la literatura que sugiere que el NO₂ es un precursor para el proceso de adsorción sobre los componentes alcalinos o alcalinoterreos. Por ejemplo, estudios anteriores empleando una trampa de Ba/Al₂O₃ han mostrado que el NO no es observado sobre la superficie de la muestra, en presencia de oxígeno, mientras que el NO₂ se adsorbe eficientemente. Resultados similares han sido obtenidos para sistemas de BaSnO₃, trampas de zeolita –Y con depósito de alcalinos, y muestras de BaCO₃ puro. Diferente comportamiento fue observado para los catalizadores que contienen un fuerte componente oxidoreductor tal como el Pt. Cuando O₂ y NO ambos presentes en fase gaseosa, los catalizadores de Pt/Ba/Al₂O₃ atrapan cantidades apreciables de NO_x. En ausencia de O₂ y a temperaturas menores a 100°C, también, la presencia de Pt en el catalizador no fue efectivo en la adsorción de NO. Por lo anterior, se ha concluido que la capacidad de adsorción es proporcional a la concentración de oxígeno en la alimentación [2.25].

3.- Evolución del reductor cuando se cambia a condiciones reductoras.

La capacidad de adsorción de las trampas tiene que ser periódicamente regenerada y los NO_x atrapados se reducen a N₂. El cambio a condiciones reductoras se logra con la introducción del reductor (combustible).

3.1 Cantidad de reductor

Al introducir demasiada cantidad de gas reductor se podría crear un ambiente altamente reductor, lo cual requiere mayor consumo de oxígeno en fase gas y esto puede propiciar que se desorba el oxígeno de la trampa.

3.2 Naturaleza del agente reductor

El H_2 es mas efectivo en la reducción de NO_x y regenerando la superficie del catalizador, mientras que el CO y propileno tienen menos efectividad como reductores a bajas temperaturas de operación pero, son comparables a elevadas temperaturas de operación.

3.3 La introducción del reductor

Tres estrategias para la alimentación del reductor han sido ampliamente examinadas: La primera, es la inyección directa de combustible a los gases de escape. La segunda, el combustible puede ser continua o periódicamente procesado, por ejemplo sobre un catalizador de reformado o de oxidación parcial, lo cual produciría H_2 , SO y pequeñas especies de hidrocarburos. La tercera y última, es adaptando el motor a pulsos intermitentes de gas exhausto a la trampa y estos gases contienen directamente el reductor o son procesados por el catalizador de reformado para producir el reductor.

4.- Desorción de NO_x a partir de la descomposición de los nitritos o nitratos.

La regeneración de la trampa incluye la desorción de NO_x en la superficie y su posterior reducción a N_2 y otros productos. Durante una operación típica de la trampa no es posible cuantitativamente desacoplar estos dos pasos secuenciales.

Existen dos principales fuerzas que dirigen la desorción de los NO_x . La primera, el calor que generan las reacciones exotérmicas, tal como la oxidación del reductor por la presencia de oxígeno en fase gaseosa o el que se encuentra adsorbido en la trampa. La segunda causa observada que propicia la desorción de NO_x es una corta excursión a condiciones reductoras acompañada por la introducción de especies reductoras para crear un ambiente altamente reductor.

5.- Reducción de NOx a N₂.

El paso final del ciclo operacional de las trampas es la reducción de los NOx, el catalizador debe reducir instantáneamente las grandes cantidades de NOx atrapados en la superficie de la trampa durante el corto periodo de regeneración. Se ha sugerido que el mecanismo de reducción empleando muestras de Pt/Ba/Al₂O₃ siguen el mismo patrón de reducción que empleando muestras de Pt/Al₂O₃. Se tienen estudios que muestran que el tipo de reductor la cantidad de reductor y la temperatura son los principales factores que afectan la reducción. Un estudio de Bailey et al, muestra que la disminución de la relación aire / combustible para incrementar la presencia de CO durante la etapa de regeneración resulta en un incremento en la conversión de NOx cuando se opera a altas velocidades espaciales.

Envenenamiento por Azufre

Como una solución al problema de envenenamiento por azufre, se pretende bajar la temperatura de desorción de los sulfatos formados en la trampa. Para ello se han probado sistemas modificando el sustrato pues se sabe que el soporte también se ve afectado por el envenenamiento de S, pues a mayor acidez, el soporte presenta mejor tolerancia al envenenamiento (SiO₂>TiO₂>γ-Al₂O₃) y menor capacidad de adsorción de NOx (γ-Al₂O₃>TiO₂>SiO₂)^[2,30]. Para mezclas de TiO₂/Al₂O₃, se observa que la cantidad de NOx adsorbida se incrementa con el incremento de la relación Ti/Al después de la regeneración a 600°C, pero, por el contrario, disminuye con la regeneración a 700°C. Si a este sistema, además, se le incorpora Li se obtiene mejor conversión de NOx después de una regeneración, además de disminuir la temperatura de regeneración. Otro factor a analizar es la forma del monolito. Si las celdas del monolito son hexagonales se tiene un espesor del recubrimiento uniforme, lo que permite una mayor adsorción de NOx y baja deposición de SOx comparado con las celdas cuadradas. Además, el H₂

promueve la desorción del H_2S , lo que repercute en una mejor regeneración del catalizador después del envenenamiento con SO_2 .

Una combinación de 33% mol TiO_2 , 67 % mol Li con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mantiene la capacidad de adsorción de NO_x y se minimiza la cantidad de SO_x depositados.

Concretando, los NO_x son atrapados de manera eficiente^[1.3] al formarse nitratos y nitritos, pero aún se desconoce mucho acerca de la interacción química y superficial entre los NO_x y la trampa y sobre el comportamiento del sistema completo ($\text{Pt-BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se presenta un estudio del comportamiento de trampas de $\text{BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt-BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante los ciclos de adsorción y desorción de NO , a fin de mostrar que el sistema $\text{Pt-BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es eficiente para la remoción de NO_x en condiciones oxidantes. Además, se estudia su resistencia frente a condiciones hidrotérmicas, así como también su resistencia al envenenamiento por SO_2 en ciclos de condiciones oxidantes/reductoras (“lean/rich”).

REFERENCIAS

- 1.1 S. Matsumoto, K. Yokota, H. Doi, M. Kimura, K. Sekizawa, S. Kasahara Catal. Today 22 (1994) 127-146.
- 1.2 Owen H. Bailey, ASEC Manufacturing (1997)
<http://www.dieselnet.com/papers/9712bailey.html>
- 1.3 W. Bögner, M.Krämer, B.Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M.S. Brogan, R.J. Brisley, D.E. Webster, Appl. Catal. B: Environmental 7 (1995) 153-171.
- 2.1 H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota and F. Fujitani, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24 (1985) 43
- 2.2 R.K.Herz, J.B. Kiela and J.A. Sell, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22 (1983) 387.
- 2.3 S. Matsumoto, K. Yokota, H. Doi, M. Kimura, K. Sekizawa, S. Kasahara Catal. Today 22 (1994) 127-146.
- 2.4 Ronald M. Heck, Robert J. Farrauto, Appl. Catal. A: General 221 (2001) 443-457
- 2.5 S.Sato, H. Hirabayashi, H. Yahiro, N.Mizuno and M. Iwamoto, Appl. Catal., 70 (1991) L1
- 2.6 T. Nakatsuji, R. Yasukawa, K. Tabata, K. Ueda, M. Niwa, Appl. Catal. B: Environmental 21 (1999) 121-131.
- 2.7 L. Olsson, B. Westerberg, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, and B. Andersson, J. Phys. Chem. B 1999, 103, 10433-10439
- 2.8 Owen H. Bailey, ASEC Manufacturing (1997)
<http://www.dieselnet.com/papers/9712bailey.html>
- 2.9 Toyota Patent EP 573672A1 (1992)
- 2.10 N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Ijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, en: C. Genti (De.), Proceedings of the First International Congress on Environmental Catalysis, 1995, p. 45

-
- 2.11 Daimler-Benz Patent DE 4319294 (1993).
 - 2.12 N. Fekete, R. Kemmler, D. Voigtländer, B. Krutzsch, E. Zimmer, G. Wenninger, W. Strehlau, J.A.A. Van den Tillaart, J. Leyrer, E.S. Lox, W. Müller. SAE 970746.
 - 2.13 Toyota Patent EP 589393A2, y EP 562516A1.
 - 2.14 Erik Fridell, Magnus Skoglundh, Björn Westerberg, Stefan Johansson, and Gudmund Smedler, J. Catal. 183 (1999) 196-209
 - 2.15 Toyota Patent EP 0573672 (1993-12-15)
 - 2.16 W. Bögner, M.Krämer, B.Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M.S. Brogan, R.J. Brisley, D.E. Webster; Appl. Catal. B: Environmental 7 (1995) 153-171
 - 2.17 R. Burch, P.J. Millington and A.P. Walker, Appl. Catal. B: Environmental, 4 (1994) 65-94
 - 2.18 S. Erckeldt, M. Skoglundh and M. Larsson, Studies in Surface Science and Catalysis 1999 Vol 126, pp 211-218
 - 2.19 United States Patent 5,939,037, Hepburn, Watkins
 - 2.20 United States Patent 5,950,421, Chattha, Kudla, Montreuil
 - 2.21 S. Hodjati, P. Benhardt, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, Appl. Catal. B: Environmental 19 (1998) pp 209-219
 - 2.22 S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, Appl. Catal. B: Environmental 26 (2000) 5-16
 - 2.23 S. Hodjati, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, Appl. Catal. B: Environmental 27 (2000) 117-126
 - 2.24 S. Hodjati, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, Appl. Catal. B: Environmental 30 (2001) 247-257
 - 2.25 N. Takashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateixhi, K. Kasahara, Catal. Today 27 (1996) 63-69.
 - 2.26 T. Kobayashi, T. Yamada, and K. Kayano, SAE paper 970745 (1997)
 - 2.27 H. Mahzoul, J.F. Brilhac, P. Gilot, Appl. Catal. B: Environmental 20 (1999) 47-55.

-
- 2.28 P. Engström, A. Amberntsson, M. Sokoglundh, E. Fridell, G. Smedler, Appl. Catal. B: Environmental 22 (1999) L241- L248
- 2.29 E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson and M. Skoglundh, Catal. Lett. 66 (2000) 71-74
- 2.30 S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai, N. Miyoshi, Appl. Catal. B: Environmental 25 (2000) 115-124
- 2.31 W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, and J. E. Parks II, Catal. Rev. Vol46, No. 2 pp 163-245, 2004
- 2.32 R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker, Appl. Catal. B: Environmental 4 (1994) 65-94
- 2.33 M. Machida, M. Uto and T. Kijima, Studies in Surface Science and Catalysis 143 (2002) 855-862
- 2.34 En impression
- 2.35 R. Heck and R. Farrauto, Catalytic air pollution control, Ed. Wiley Interscience, 2002
- 2.36 E. Xue, K. Seshan, J. Ross, Appl. Catal. B: Environ. 11, 1996, 65

3. EXPERIMENTACION

3.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Para la preparación de las muestras se utilizó como soporte γ -Al₂O₃ (Ketjen). Ésta se pretrató con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta llegar a 600°C, manteniéndose durante 5h para eliminar contaminantes (carbonatos). Se sintetizaron dos tipos de muestras por impregnación, variando la sal precursora (acetato, nitrato). Ambas contenían 8 % en peso como óxido de bario (BaO) / γ -Al₂O₃. Las muestras precedentes se calcinaron usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta 700°C, donde se mantuvieron por 25 minutos para la descomposición de la sal precursora. Las características de las muestras se reportan en la Tabla 3.1

La deposición de platino se efectuó por impregnación incipiente con una solución de nitrato de tetra amin platino [Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (Aldrich)] 0.27346 M a pH = 10 (se ajustó con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) a pH =10).

Tabla 3.1 Nomenclatura de las muestras

MUESTRAS	SAL PRECURSORA	CONDICIONES DE SECADO
I- BaO/ γ -Al ₂ O ₃	Ba(OOCCH ₃) ₂ (Strem Chemicals) 99% de pureza	46 h a 50°C
II-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	Ba(NO ₃) ₂ (J.T.Baker) 99.2% pureza	Evaporación continua a 80°C
I-Pt-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ (Aldrich)	* Calcinación a 6°C/min hasta 350°C
II-Pt-BaO/ γ -Al ₂ O ₃	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ (Aldrich)	* Calcinación a 6°C/min hasta 350°C

* condiciones después de la impregnación de Pt

3.2. CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

Con el propósito de conocer las propiedades texturales de cada una de las muestras, se caracterizaron por A. A., DRX, adsorción física de nitrógeno y TGA.

3.2.1 ABSORCIÓN ATÓMICA (A.A.)

A fin de conocer el contenido de platino (Pt) se analizaron las muestras por absorción atómica (AA) con un espectrómetro Spectra AA (Varian). Se hizo la digestión de las muestras con ácido fluorhídrico (HF) al 18% durante 24h hasta obtener una solución homogénea y libre de elementos sólidos, después se aforó con agua desionizada a 100 ml. Finalmente se determinó el metal con su lámpara y longitud de onda específicas.

3.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (D.R.X.)

Para identificar las fases presentes en los materiales se utilizó difracción de Rayos X, en un equipo D5000 (Siemens) con radiación de $K\alpha$ Cu y filtro de Ni por el método de polvo. Los difractogramas se obtuvieron en el entorno angular (2θ) de 4° a 70° con un tamaño de paso de 0.03° . Las especies se identificaron con ayuda de las tarjetas clasificadas del Joint Comité of Powder Diffraction Standar (J.C.P.D.S.)^[3.1]. Todos los difractogramas fueron obtenidos con muestras equilibradas con el aire ambiente.

3.2.3 ADSORCION FÍSICA DE NITROGENO

La isoterma de adsorción fueron determinadas por fisisorción de N_2 a la temperatura de N_2 líquido (-198°C) en un equipo Autosorb-1 (Quantachrome). Las muestras se evacuaron previamente a 350°C durante 4 h. Con los datos obtenidos se calculó el área superficial mediante la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller^[3.2] (BET). Se empleó el método de Barrett, Joyner and Halenda^[3.3] (BJH) para obtener la distribución de diámetro de poro. A fin de conocer la existencia de microporos en las muestras se empleó el método de Halsey^[3.4].

3.2.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (T.G.A.)

Se realizó el análisis termogravimétrico de las muestras y la sal precursora (acetato y nitrato de bario) a fin de identificar los procesos y los posibles cambios de estructura. Se llevó a cabo en un equipo TGA-409 (NETZSCH) con rampa de calentamiento de 10°C/min entre 25 a 1000°C. En todos los casos la masa de la muestra fue de 100 mg.

3.3 DESCOMPOSICIÓN DIRECTA DE LA SAL PRECURSORA

Con el propósito de determinar lo que ocurre durante la descomposición directa de la sal precursora (es decir, acetato y nitrato de bario), se realizaron pruebas de oxidación a temperatura programada (TPO) y desorción a temperatura programada (TPD). Esto se hizo también para las muestras I-BaO/ γ -Al₂O₃ y II-BaO/ γ -Al₂O₃ con 100 mg de cada muestra.

Para el caso de TPO se efectuaron tres pruebas: la primera con oxígeno como reactivo limitante, la segunda al 5% en volumen de O₂/Ar con 35 cm³/min y la tercera con 21% de O₂/N₂ con 30 cm³/min. Las masas empleadas fueron de 333 mg, de 106 mg y 80 mg de Ba(OOCCH₃)₂, respectivamente. El TPD se efectuó en atmósfera de He y la masa de la muestra fue de 80 mg de mezcla mecánica al 8.2% de Ba(NO₃)₂ en γ -Al₂O₃.

Las pruebas de reacción se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo con un equipo multitareas (modelo RIG-100, ISRI). El efluente se analizó con una celda de conductividad térmica integrada al equipo y un espectrómetro de masas (Hiden Analytical Ltd.), este último para identificar los productos de descomposición. La rampa de calentamiento fue de 6°C/min, elevándose la temperatura desde temperatura ambiente hasta 900°C en el caso del TPO y hasta 700°C en el del TPD.

Finalmente, se realizó la desconvolución de los espectros obtenidos con ayuda del software Peakfit (v.4, Jandel Scientific) a fin de identificar las especies involucradas.

3.4 CICLOS DE OXIDO-REDUCCIÓN (TPO-TPR)

Con el objeto de saber si la trampa sufre algún daño estructural al ser expuesta de manera cíclica a condiciones oxidantes y reductoras, se realizaron tres ciclos de oxidación a temperatura programada (TPO) y reducción a temperatura programada (TPR), haciendo el análisis por espectrometría de masas y mediante un detector de conductividad térmica integrado al ISRI RIG-100. El detector se operó con 100 mA de corriente a 100°C. El reactor se cargó con 80 mg de las muestras II-BaO/ γ -Al₂O₃ y II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃.

Para el caso de condiciones reductoras se emplearon 41 cm³/min de 5% H₂/Ar. Después de 1 h de adsorción de hidrógeno se inició el TPR con una rampa de calentamiento de 6°C/min desde temperatura ambiente hasta 700°C. En el caso de las condiciones oxidantes se emplearon 44 cm³/min de 5% O₂/Ar. Después de 1h de adsorción de oxígeno se inició el TPO con el mismo patrón que el TPR.

3.5. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)

Con el propósito de identificar las especies superficiales adsorbidas en la γ -Al₂O₃ y en las trampas I y II (I-BaO/ γ -Al₂O₃ y II-BaO/ γ -Al₂O₃) se realizó la adsorción de NO para cada uno de los materiales y se analizaron por infrarrojo.

Los experimentos fueron realizados con pastillas de 2cm de diámetro. Las pastillas fueron preparadas presionando 63 mg de muestra en una prensa

hidráulica manual. Una pastilla fue colocada en una celda de acero inoxidable con temperatura y atmósfera controladas, con ventanas de CaF_2 .

La celda fue centrada en el punto de señal óptima en la cámara de medición de un espectrómetro FTIR (IFS 66, Bruker). La temperatura se midió con un termopar tipo "K" (cromo-aluminio) y se controló con control de temperatura PID (Love Controls). La celda se calentó con resistencias tipo cartuchos de alta concentración conectadas a la salida del controlador.

Todos los espectros fueron medidos con el programa OPUS/IR (v 2.2) con 64 scans en un rango de 349 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

Se inició el experimento con el secado de los materiales. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se secó con rampa de calentamiento de $6^\circ\text{C}/\text{min}$ elevando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 150°C y se mantuvo a 150°C durante 1h en presencia de He para eliminar los carbonatos, H_2O y demás contaminantes. Las trampas I y II se secaron a 350°C con la misma rampa de calentamiento y se mantuvieron a 350°C por 1 h en presencia de He. Se tomaron lecturas cada 50°C .

Posteriormente, se adsorbió de NO a temperatura ambiente, usando un flujo de $30\text{ cm}^3/\text{min}$ de NO en balance con He. La adsorción se mantuvo durante 160 min y se tomaron espectros cada 20 min.

La desorción se efectuó en presencia de He como gas de arrastre. La temperatura de la celda se incrementó desde temperatura ambiente hasta 400°C con una rampa de calentamiento de $6^\circ\text{C}/\text{min}$. Se tomaron lecturas cada 50°C .

3.6. PRUEBAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

Con objeto de determinar la fuerza de interacción NO / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y NO-trampa (I-BaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y II-BaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) así como también el efecto producido por la presencia del Pt en las muestras I-Pt-BaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y II-Pt-BaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se realizó un estudio básico de ciclos de adsorción-desorción.

3.6.1 CICLOS DE ADSORCION DE NO

Esta prueba se realizó en un reactor de cuarzo en el equipo ISRI RIG-100 y se monitoreó por espectroscopía de masas. Se cargaron en el reactor entre 80 - 100 mg de muestra (γ -Al₂O₃ , I-BaO/ γ -Al₂O₃ o II-BaO/ γ -Al₂O₃).

Primero se secó la muestra con una rampa de calentamiento de 6°C/min hasta 150°C para después mantenerse durante 2 h en gas inerte (N₂ o He).

Posteriormente se adsorbió NO a temperatura ambiente, usando una alimentación al reactor de 30 cm³/min (10 000 ppm de NO) en balance con He. La adsorción se mantuvo durante 1 h a temperatura ambiente, para después purgar el sistema durante 1 h con He.

La desorción se realizó en presencia de gas inerte (N₂ o He) como gas de arrastre. La temperatura del reactor se incrementó desde temperatura ambiente hasta 700°C utilizando una rampa de calentamiento de 6 °C/min.

Para la muestra I-BaO/ γ -Al₂O₃ se probaron dos condiciones diferentes para la descomposición de la sal: descomposición externa y descomposición in-situ.

a) Descomposición externa

La muestra se calcinó en un flujo de aire de 15 cm³/min con una rampa de calentamiento de 3°C/min hasta 550°C y se mantuvo a esta temperatura por 9h.

b) Descomposición in situ

En este caso se omitió el proceso de secado e iniciamos con la descomposición de la sal para generar los sitios de adsorción. La descomposición se realizó en exceso de O₂ para provocar la combustión completa del acetato, usando una rampa de calentamiento de 6°C/min desde temperatura ambiente hasta 700°C, para después mantenerse durante 1h a 600°C con flujo de aire seco

y luego enfriándose en aire seco. Con esta muestra se realizó una serie de 3 ciclos de adsorción-desorción.

Con la muestra II-BaO/ γ -Al₂O₃ se realizaron dos series de 3 ciclos de adsorción-desorción usando condiciones diferentes. En la primera serie se pretrató la muestra en oxígeno antes de efectuar la adsorción de NO en cada ciclo. Se mantuvo 1 h a 700°C con 30 cm³/min de aire seco, después se enfrió paulatinamente hasta temperatura ambiente en presencia de aire. Para la segunda serie se omitió este pretratamiento.

En el caso de la muestra II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ el ciclo de adsorción-desorción se inició de dos maneras: con y sin reducción previa del platino. El TPR se efectuó bajo las condiciones descritas en el inciso 3.4 de este capítulo.

3.6.2 CICLOS DE ADSORCIÓN DE NO/O₂

Se realizaron tres ciclos de adsorción-desorción para la muestra II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ bajo las condiciones descritas en el punto 3.5.1, excepto por la composición de la alimentación en la adsorción. La alimentación al reactor en este caso consistió de NO(0.31% v/v) y O₂ (3.5% v/v), siendo el flujo total de 81 cm³/min. El experimento se inició con la reducción del platino de acuerdo con el procedimiento descrito en el punto anterior. El objetivo fue evaluar la adsorción de NO/O₂ en presencia de Pt y comparar con la adsorción sin Pt.

3.6.3 CICLOS ENTRE CONDICIONES OXIDANTES Y REDUCTORAS

a) II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

Se realizó una serie de experimentos a fin de probar la eficiencia de la trampa sintetizada en condiciones de operación, es decir, alternando de manera cíclica de condiciones oxidantes (lean) a reductoras (rich).

Se probaron dos trampas II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ (llamadas ahora A y B). Las pruebas se hicieron en un reactor de cuarzo montado en un equipo multitareas con un horno de 1200 Watts y 120 Volts adaptado a un controlador de temperatura (Love controls). Para conocer la concentración de las especies provenientes de reacción, se utilizó un Detector de NOx (Rosemount Analytical 951A) acoplado a un cromatógrafo de gases (HP 6890).

Se cargaron en el reactor 100 mg de la trampa A o B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃. Cada experimento se inició con la reducción del Pt a 6°C/min a 600°C en presencia de H₂/He al 5% y se mantuvo a 600°C por 30 min. Posteriormente se bajó la temperatura a 350°C y se dejó estabilizar. Para el caso de la trampa B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ posterior a la reducción se llevó a 700°C en presencia de N₂ y se mantuvo durante 30 min a 700°C, finalmente se bajó la temperatura hasta T ambiente. (2 Bis). Para la trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ no se realizó el procedimiento anterior.

A continuación se llevaron a cabo las pruebas cíclicas, cambiando de condiciones oxidantes a condiciones reductoras bajo las condiciones especificadas en la Tabla 3.2 en balance N₂, con una velocidad espacial de 81 424 .8 h⁻¹. Cada etapa duró 21 min. El diagrama experimental se muestra en la Figura 3.6.1.

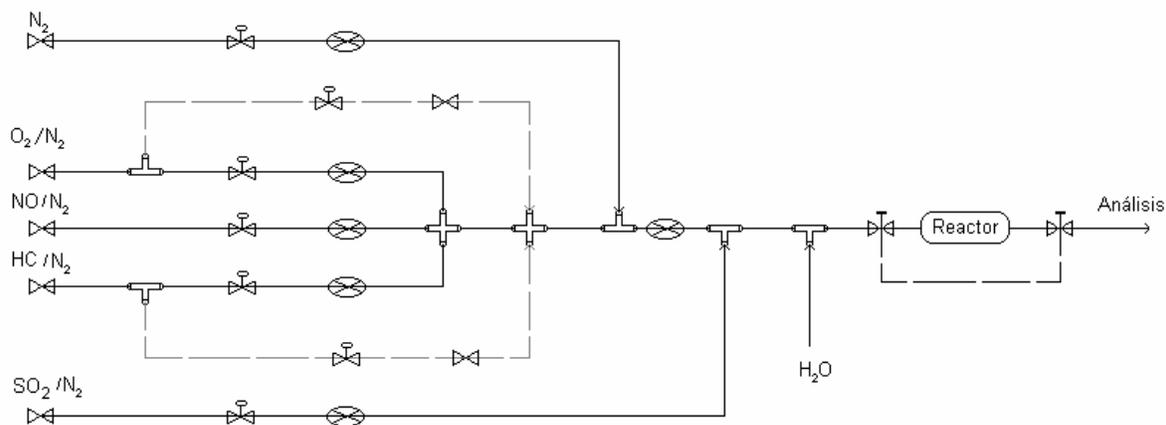


Fig. 3.6.1 Diagrama experimental

A fin de conocer el impacto que tiene la concentración de NO en la alimentación se analizaron tres casos; 330 ppm, 500 ppm y 600 ppm de NO. Los dos primeros se estudiaron a 350°C y el último se efectuó a 400°C. Con la trampa B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ se estudiaron las concentraciones de 500 y 600 ppm de NO. El resto de los experimentos se hizo con la trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃.

Tabla 3.2. Composición de la mezcla de reacción.

	NO	C ₃ H ₈	O ₂
C. Oxidantes (Lean)	330,500,600 ppm	750 ppm	8 % vol
C. Reductoras (Rich)	330,500,600 ppm	750 ppm	-

Con el propósito de analizar el impacto que tiene el agua presente en los gases provenientes del motor, se añadió 10% de H₂O durante tres ciclos más, para ser retirada en el cuarto ciclo de acuerdo a las condiciones especificadas en la Tabla 3.2.

De la misma manera, se evaluó el efecto que tiene el azufre contenido en la gasolina (el cual generalmente es un veneno para los catalizadores). Se tomaron tres puntos de referencia, 50, 250 y 500 ppm de S contenido en la gasolina lo que corresponde a 3.4, 17.12 y 34.25 ppm^[3,5] de SO₂ en el gas. Los ciclos se efectuaron bajo las condiciones especificadas en la Tabla 3.3 en balance N₂ a 400°C.

Tabla 3.3. Especiación de la mezcla de reacción.

	NO (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	O ₂ (%vol)	H ₂ O (%vol)	SO ₂ (ppm)
C. Oxidantes (lean)	600	750	8	10	3.4, 17.12, 34.25
C. Reductoras (Rich)	600	750	-	10	3.4, 17.12, 34.25

La conversión total de NOx se evaluó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión total de NOx} = \frac{\int [\text{NOx}]_{\text{alimentación}} - \int [\text{NOx}]_{\text{salida}}}{\int [\text{NOx}]_{\text{alimentación}}}$$

Para evaluar la conversión de reducción de los NOx provenientes del almacenamiento se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión de reducción de NOx} = \frac{\int [\text{NOx}]_{\text{adsorbidos}} - \int [\text{NOx}]_{\text{desorbidos}}}{\int [\text{NOx}]_{\text{alimentación}}}$$

También se evaluó la selectividad de la trampa hacia la formación de especies adsorbidas (nitritos y nitratos):

$$\text{Selectividad} = \frac{\int [\text{NOx}]_{\text{adsorbidos}}}{\int [\text{NOx}]_{\text{alimentación}}}$$

b) Prototipo comercial

Con el fin de comparar la eficiencia de la trampa sintetizada con un prototipo comercial, se realizó una serie de experimentos similares a los del inciso anterior. Se utilizó la velocidad espacial de $81\ 424\ \text{h}^{-1}$ y se calculó el flujo necesario para un corte de monolito de 142 mg. Se cargó en el reactor la trampa comercial y se realizaron los ciclos cambiando de atmósfera oxidante a reductora según las condiciones especificadas en el inciso anterior.

-
- 3.1 International Centre for Diffraction Data 1997, actualizaciones: Honda, Goto y Kurahaski, 1990; Cernik et al 1991; Williams Cockcroft y Finck, 1992
 - 3.2 S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, J. Am. Chem Soc., 60, (1938) 309
 - 3.3 Elliott P. Barrett, Leslie G. Joyner and Paul P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380
 - 3.4 Manual de operación del equipo AUTOSORB-1 (Quantachrome).
 - 3.5 Donald D. Beck, John W Sommers and Craig L. DiMaggio, Appl. Catal. B: Environmental 3 (1994) 205-227

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. DIFERENCIAS TEXTURALES DE LOS MATERIALES

4.1.1 A. A.

Por absorción atómica se determinó que el contenido de platino era de 1.8 y 2.1 % para las muestras I-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ y II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃, respectivamente.

4.1.2 DRX

A través de los resultados de DRX mostrados en la Fig 4.1.1, se establece que el bario se encuentra como carbonato (BaCO₃) en fase Widerita (de acuerdo a la tarjeta J.C.P.D.S.) en todas las muestras. Se observa también la presencia de la fase gama de la alúmina microcristalina. El estado de valencia del platino es 4+ (Pt⁴⁺) en las muestras I-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ y II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃. El contenido de PtO₂ es de 2.3%.

Al incorporar el Ba disminuye la intensidad de las reflexiones de los planos [3,1,1], [4,0,0] y [4,4,0] de la alúmina. Estos se ven mayormente afectados utilizando Ba(NO₃)₂ como sal precursora (Fig 4.1.2). Esto sugiere que el BaCO₃ forma microcristales preferentemente en estos planos, disminuyendo la intensidad de las reflexiones. El BaCO₃ fue determinado mediante la reflexión del plano [1,1,1] de la widerita ortorrómbica (Fig 4.1.3). Prinetto et al.^[4.1.1] observaron también el BaCO₃ en fase widerita con estructura ortorrómbica en Ba/ γ -Al₂O₃, sin embargo, cuando añadieron Pt obtuvieron una mezcla de widerita con geometrías monoclinica y ortorrómbica. A diferencia de Prinetto, nosotros no observamos la fase monoclinica después de impregnar Pt.

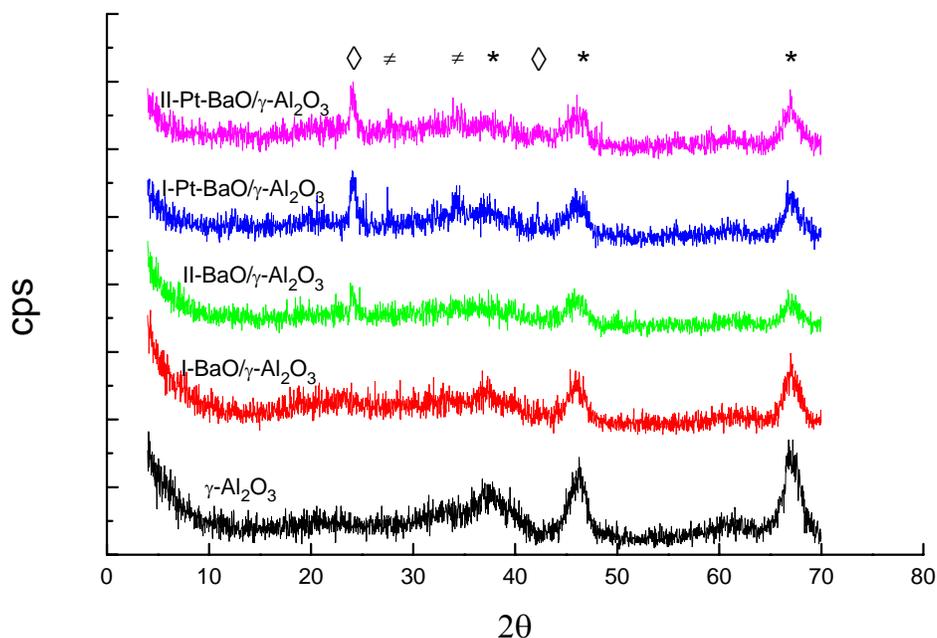


Fig 4.1.1. Difractograma de los materiales. \diamond corresponde a las difracciones del BaCO_3 (widerita), $*$ corresponde a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y \neq corresponde a PtO_2 .

Cuando se impregna el Pt los microcristales de BaCO_3 crecen y se definen. Esto se observa en la Fig 4.1.1, ya que el pico correspondiente al plano [1,1,1] de la widerita crece y se adelgaza. Lo que ocurrió fue la migración de los microcristales, debido a que después de la impregnación calcinamos a 350°C , esto es, por encima de la temperatura Tammann^[4.1.2] del BaCO_3 (294°C).

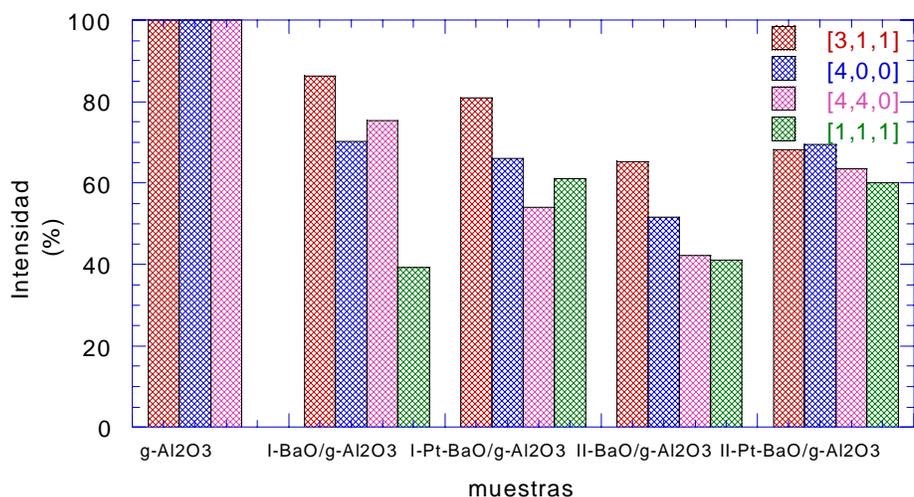


Fig 4.1.2 Intensidades de las reflexiones de DRX en las muestras.

Se calculó el tamaño promedio de cristal mediante la ley de Bragg y se observó que al utilizar acetato de bario como sal precursora el tamaño promedio de cristal disminuyó 14% y aumentó 40% determinado a partir de las reflexiones [4,0,0] y [4,4,0] de la γ -Al₂O₃ respectivamente. Sin embargo, al utilizar el nitrato de bario el tamaño de cristal del plano [4,0,0] sólo disminuyó en un 25% (Tabla 4.1). Además, se hizo la simulación de estos cristales con el software Spartan 04 v 1.01, wavefunction, tomando en cuenta el tamaño calculado y se encontraron cristales de carbonato de bario de gran tamaño con 48 celdas unitarias (Fig 4.1.4).

Cuando incorporamos Pt, en ambas muestras disminuye 33% el tamaño de cristal calculado de la reflexión [4,0,0], mientras que usando la reflexión [4,4,0] crece 40% y 17% para las muestras I y II respectivamente. En la muestra I los microcristales de BaCO₃ se sinterizaron incrementando el tamaño del cristal, sin embargo, en la muestra II ocurrió un efecto contrario, hubo migración de los microcristales, lo que provocó que disminuyera a la mitad el diámetro promedio de cristal. Curiosamente, después de la impregnación de Pt el tamaño promedio de los cristales de BaCO₃ es el mismo, de 27 celdas unitarias aproximadamente (Fig 4.1.5), para ambas muestras.

Estos resultados fueron calculados sin el empleo de un estándar.

Tabla 4.1 Diámetro promedio de cristal (Å).

MUESTRAS	[4,0,0]	[4,4,0]	[1,1,1]*
γ -Al ₂ O ₃	54.4	51.5	
I-Ba/ γ -Al ₂ O ₃	46.6	72.0	
II-Ba/ γ -Al ₂ O ₃	40.8	51.5	307.2
I-Pt-Ba/ γ -Al ₂ O ₃	36.2	72.0	153.5
II-Pt-Ba/ γ -Al ₂ O ₃	36.2	60.1	153.5

* Corresponde al BaCO₃

En conclusión, por DRX se identificó que el Ba se encuentra como carbonato y no como óxido que era lo que se creía inicialmente. De hecho, las primeras publicaciones sobre trampas suponen que la estructura activa en la trampa es BaO^[4.1.3 al 4.1.9]. En 1997^[4.1.10] surge la primera publicación que incluye al BaCO₃ dentro del mecanismo de adsorción de la trampa. Debido a esto, la literatura únicamente hace mención de *compuestos de bario* para los sitios de adsorción.

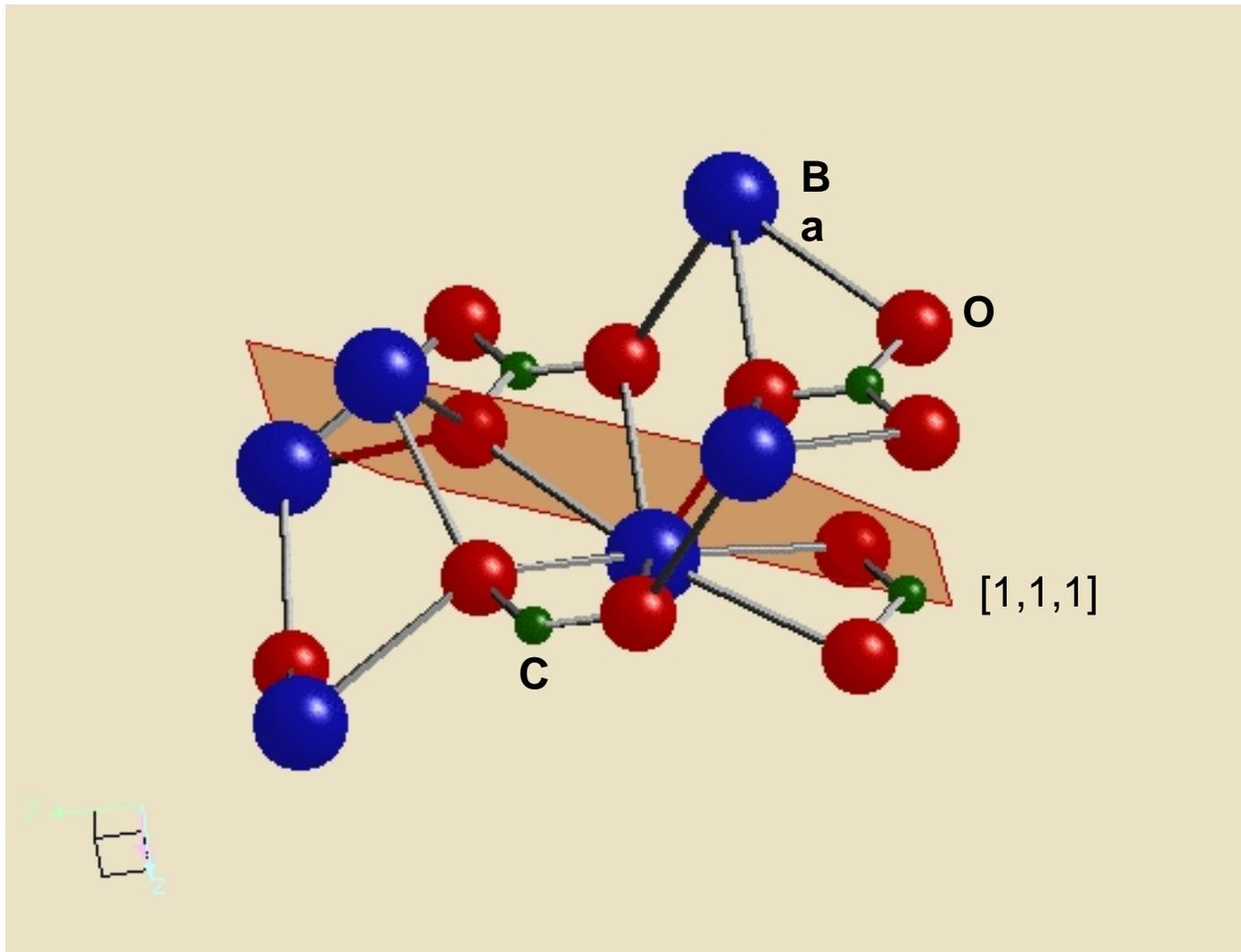


Fig 4.1.3 Cristal de BaCO_3 en fase widerita

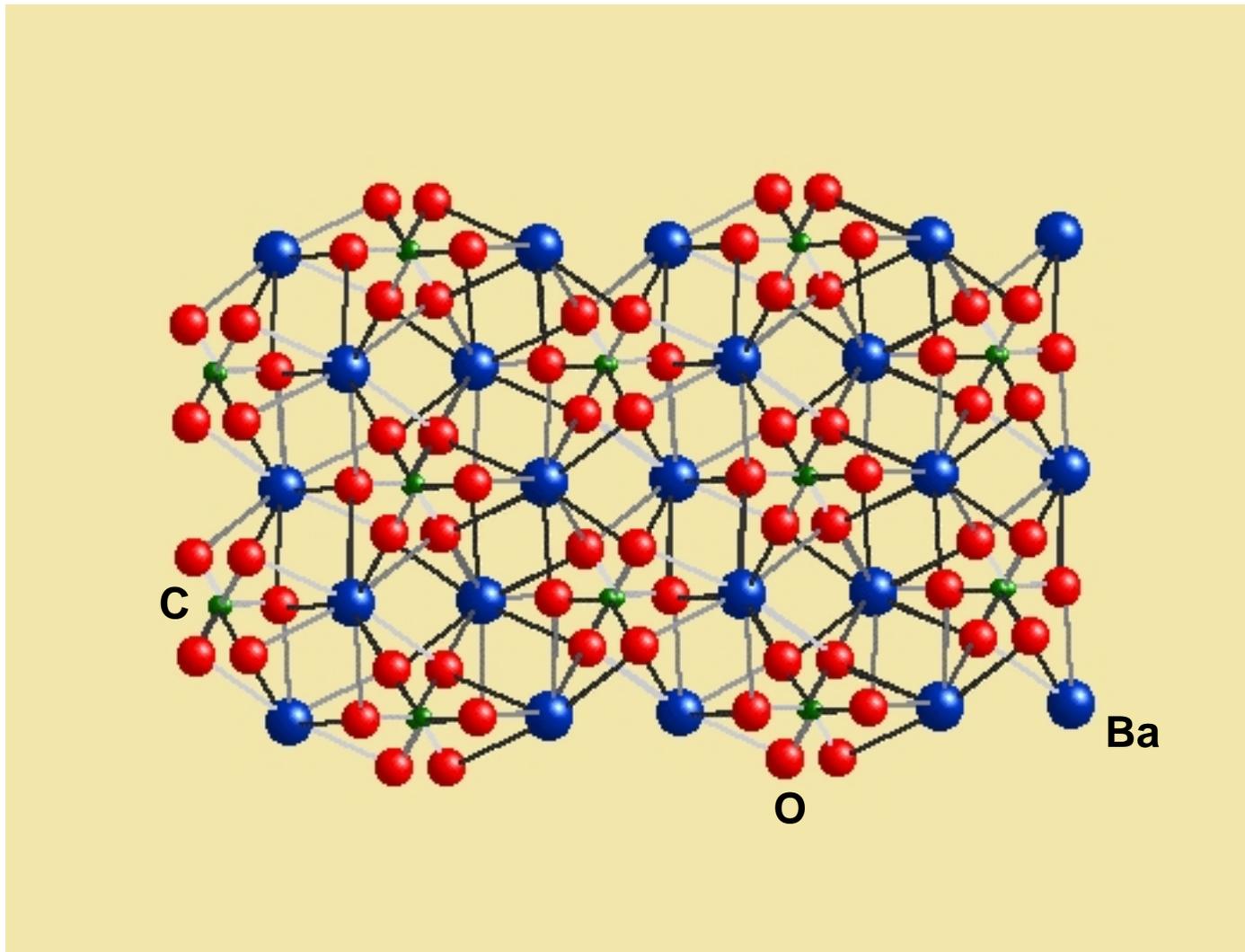


Fig 4.1.4 cristal de 48 celdas de BaCO_3

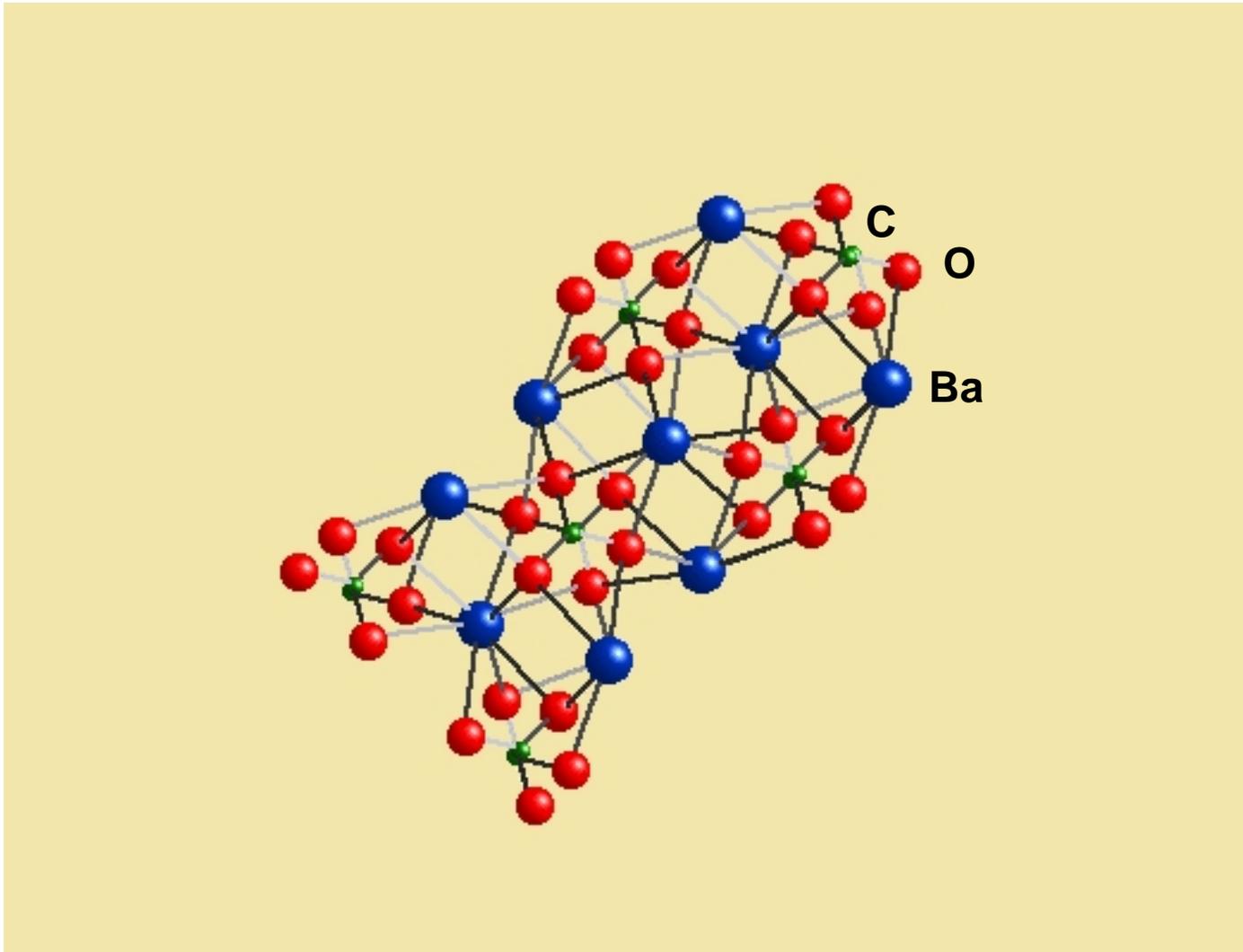


Fig 4.1.5 cristal de 27 celdas de BaCO_3

De acuerdo al mecanismo propuesto por Kobayashi^[4.1.10], el BaCO_3 es un compuesto intermedio para la formación de nitratos, por lo cual su presencia en la trampa es imprescindible. Por otro lado, Amberntsson et al.^[4.1.9] muestran experimentalmente que el CO_2 incrementa la tasa de desorción de NO_x debido a que los nitratos son remplazados por carbonatos. Esto indica que el paso de carbonatos a nitratos es reversible y además podría ser el paso controlante en la adsorción óptima de NO usando trampas de $\text{BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Hodjati et al.^[4.1.11] observaron una importante formación irreversible de carbonatos bajo condiciones oxidantes-reductoras usando BaO másico. Sin embargo, cuando utilizaron aluminatos de bario la carbonatación fue más débil. La presencia del aluminato protege al BaO de la formación de carbonatos. Por esta razón se recomienda utilizar el BaO soportado.

4.1.3 ADSORCIÓN DE N_2 .

Con objeto de conocer la estructura porosa de los materiales se caracterizaron por adsorción física de N_2 . La isoterma de adsorción de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestra en la Fig 4.1.6. La incorporación de Ba y Pt bajo los métodos descritos en el capítulo 3 (sección 3.1) no modificó la forma de las isotermas. Todas corresponden al tipo IV de acuerdo con la clasificación de Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT)^[4.1.12]. Esto indica que son materiales mesoporosos que permiten la condensación capilar hasta un llenado total de poros, de acuerdo con la regla de Gurvitsch^[4.1.12].

La isoterma muestra una histéresis entre tipo H1 y H2^[4.1.13], característica de sólidos que contienen poros de forma y tamaño no uniforme, o bien una combinación de poros tubulares abiertos en ambos extremos y poros en forma de botella. La meseta que se observa a altas presiones relativas corresponde al valor máximo finito de volumen de gas adsorbido, lo cual sugiere la presencia de poros entre placas.

Aplicando el método t a los datos de adsorción^[4.1.14], observamos que en todos los casos los datos se ajustan bien a una línea recta, sin que haya desviaciones negativas. Esto indica que se trata de materiales sin microporosidad (Fig 4.1.7).

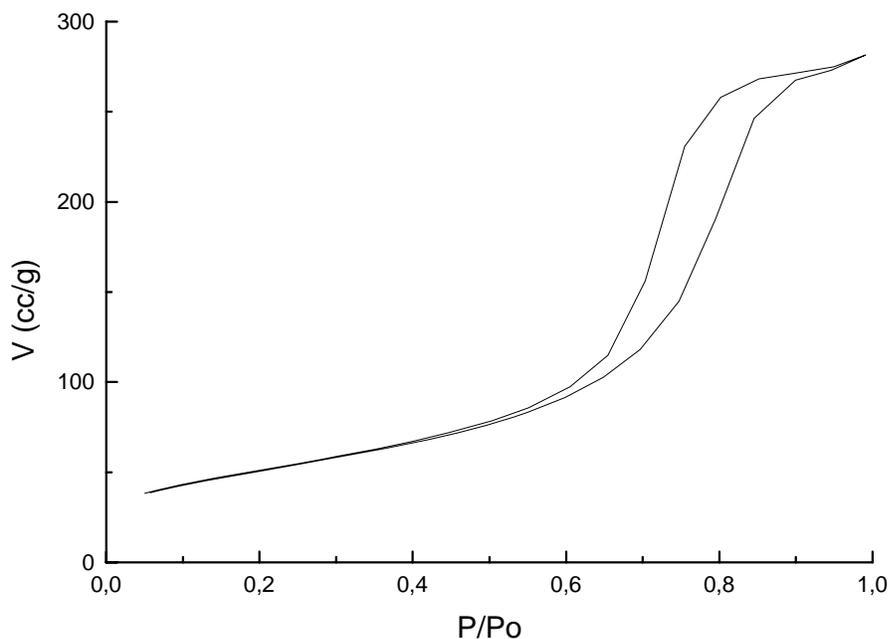


Fig 4.1.6. Isotherma de adsorción de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

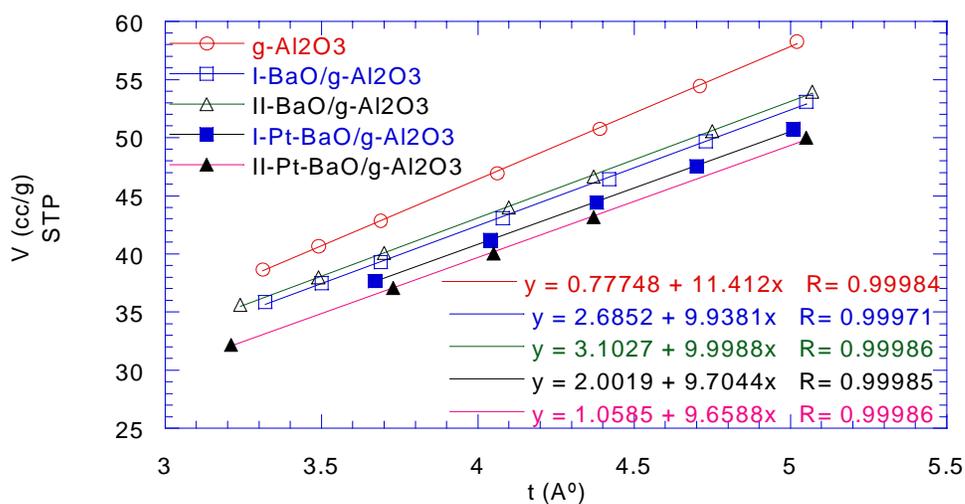


Fig 4.1.7 Gráfica del método t

Independientemente de la sal precursora, al incorporar Ba a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el área BET disminuyó 9% con respecto a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ original, y el volumen total de poro disminuyó 13%. Cuando incorporamos el Pt disminuyó 5% el área BET y 4% el volumen total (Tabla 4.2). En todos los casos el diámetro promedio de poro, calculado por el método BJH, se mantuvo en 79 Å.

Tabla 4.2. Datos obtenidos por adsorción de N_2 .

MUESTRAS	AREA BET (m^2/g)	VOLUMEN DE PORO (cm^3/g)	DIÁMETRO DE PORO (Å)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	181	0.46	79
I-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	163	0.40	79
II-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	165	0.41	79
I-Pt-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	157	0.38	79
II-Pt-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	154	0.38	79

La disminución del área y del volumen de poro parece ser causada por el bloqueo de los poros durante las impregnaciones de Ba y Pt. Además, tomando en cuenta que el diámetro promedio de los poros es de 79 Å y el diámetro promedio del cristal de BaCO_3 es de 307.2 Å (con 48 celdas) y 153.5 Å (con 27 celdas), no es factible que el BaCO_3 esté dentro de los poros, por lo que debe estar en la superficie exterior y bloqueando los poros.

La distribución del tamaño de poros se presenta en la Figura 4.1.8. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada tiene poros de entre 40 y 200 Å. El diámetro promedio es de 79 Å. Los poros con diámetro menor o igual a 79 Å corresponden al 75% del volumen total (Fig 4.1.9). Al incorporar Ba se bloquean 9% de los poros de este tamaño, independientemente de la sal precursora utilizada. Al incorporar Pt se bloquea

14% adicional de los poros de 79 Å. Esto sugiere que el Pt no se encuentra sobre el Ba sino que puede estar sobre la alúmina.

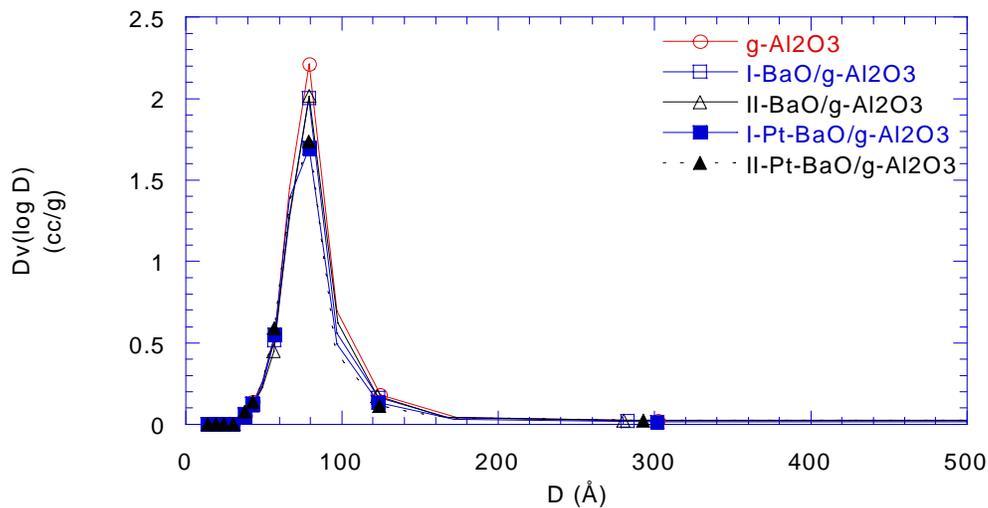


Fig. 4.1.8 Distribución del tamaño de poros (BJH Desorción).

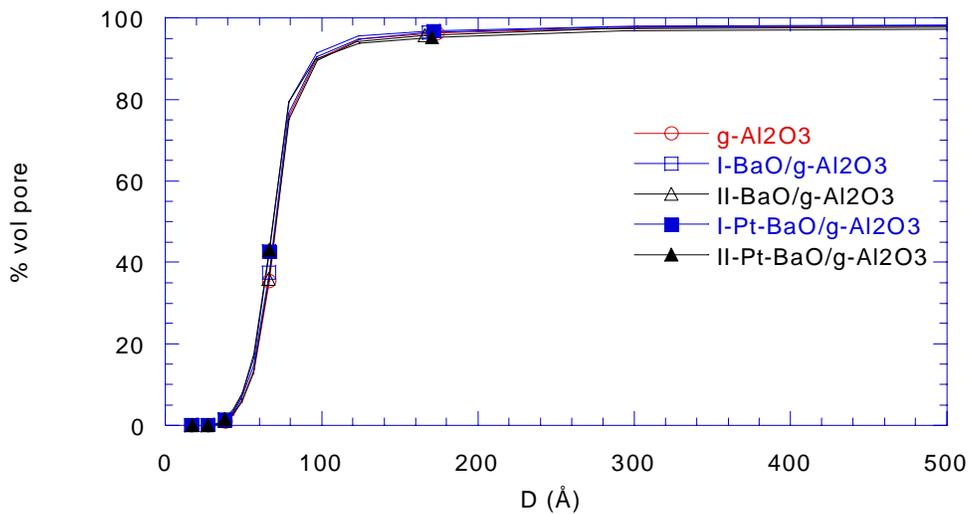


Fig. 4.1.9 Distribución del tamaño de poro.

En conclusión, los resultados obtenidos por ésta técnica nos indican que independientemente de la sal precursora empleada, las propiedades texturales de las muestras I y II sin Pt y con Pt son similares. La adsorción de N₂ no indica que haya diferencias causadas por la sal precursora.

4.2 ESTABILIDAD TERMICA

4.2.1 γ -Al₂O₃

Al realizar el análisis térmico de la γ -Al₂O₃ por termogravimetría observamos dos procesos, primero, la deshidratación, y posteriormente, la deshidroxilación. Esto se muestra en la Fig 4.2.1.

Inicialmente la alúmina desprendió agua, esto ocurrió por debajo de los 200°C y la pérdida de masa fue de aproximadamente 5%. El DTA nos muestra que se trató de un proceso endotérmico.

A partir de 200°C ocurre el segundo proceso térmico, que corresponde a la deshidroxilación de la superficie para dar origen a sitios ácido-base de Lewis^[4.2.1]. Denominamos sitios básicos a los correspondientes al ion O²⁻ y sitios ácidos a los correspondientes al ion Al³⁺. En el intervalo de temperatura analizado, la muestra perdió el 10% de masa.

De la literatura^[4.2.2] sabemos que la γ -Al₂O₃ cambia a δ -Al₂O₃ a 850°C. Nosotros no observamos este cambio porque utilizamos una alumina comercial previamente estabilizada.

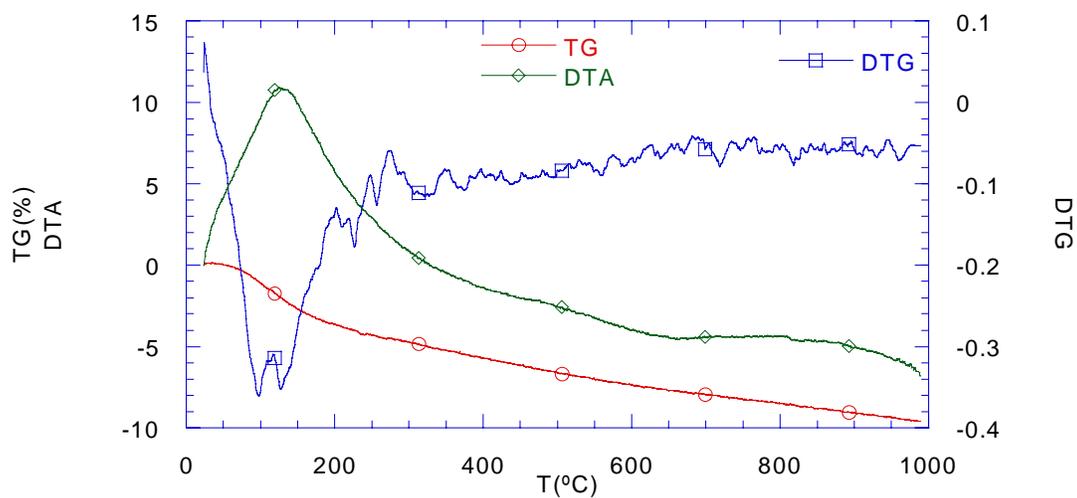


Fig 4.2.1 TGA de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.2.2 Descomposición del acetato de bario ($\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$)

a) $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$

i) Con O_2 como reactivo limitante

Para el caso de la descomposición directa del $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ con O_2 como reactivo limitante, el TPO muestra que ocurren tres procesos en el intervalo de temperaturas de 25°C a 900°C , tal como se muestra en la Fig 4.2.2.

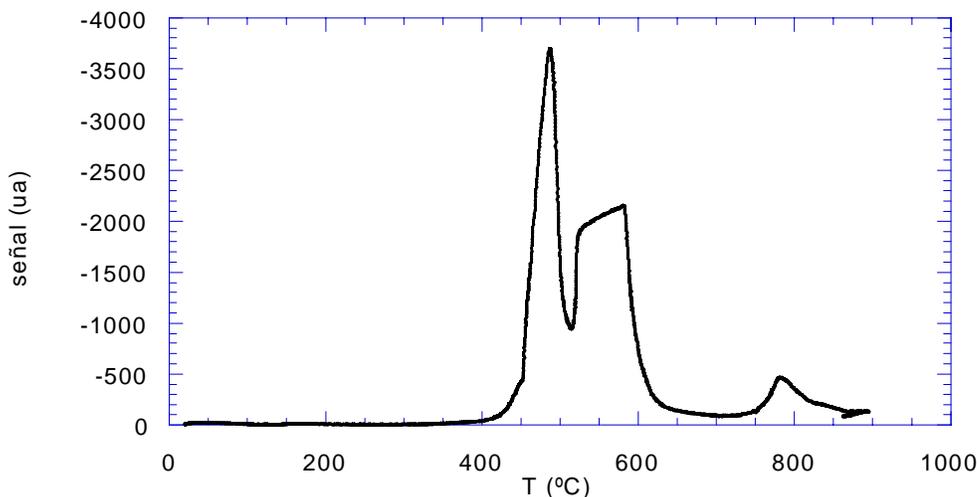


Fig 4.2.2 TPO del $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ con limitante de O_2 .

De acuerdo con los resultados de análisis térmico (Fig 4.2.3), los dos primeros procesos, a 452°C y 523°C , son exotérmicos y el tercer proceso, a 817°C , es endotérmico. Además, a 976°C encontramos un último proceso endotérmico. De manera similar a lo observado en TPO, el DTG muestra que, de 440°C a 520°C se dan los cambios más importantes.

De acuerdo a la temperatura de descomposición del acetato reportada en la literatura^[4.2.3], el proceso exotérmico a 452°C corresponde a la descomposición de acetato a carbonato de acuerdo a la reacción 4.2.1



Esto se confirmó por espectrometría de masas ya que se observa el consumo de O_2 , así como la emisión de CO_2 , CO (debido a la combustión incompleta) y H_2O (Fig 4.2.4). Además en el TG se observa una pérdida de masa de aproximadamente 23%, lo cual concuerda con la estequiometría de la reacción 4.2.1

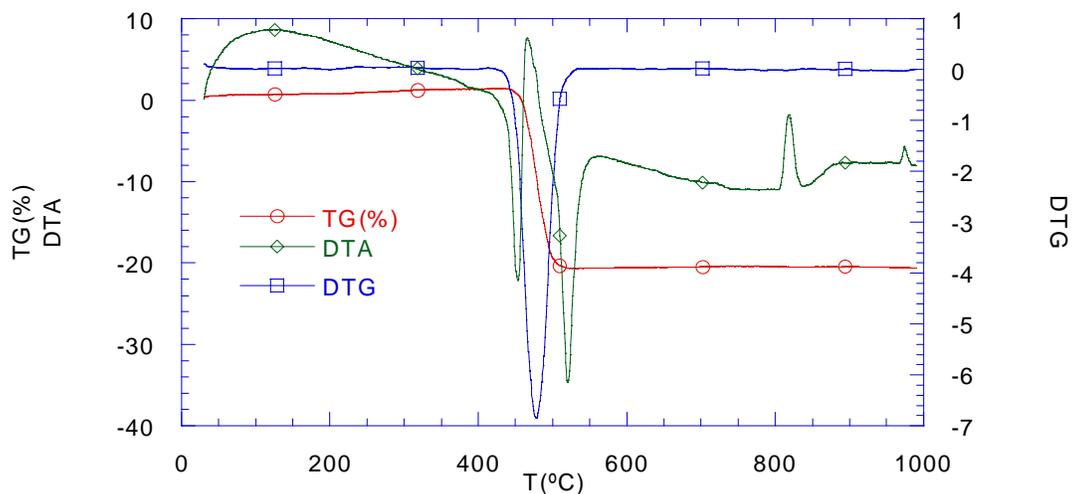


Fig 4.2.3 TGA del $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$

El segundo proceso exotérmico, a 523°C , se encuentra asociado a la cristalización de la fase widerita con arreglo rombicohexagonal (rhb). Ésta se forma con desprendimiento de H_2O , lo cual concuerda con lo observado por DRX ya que las muestras fueron calcinadas sólo hasta 700°C . Por su parte, el proceso endotérmico a 817°C suponemos que corresponde al cambio de fase del cristal, de widerita a fase α de arreglo hexagonal que la literatura^[4.2.3] reporta a 811°C . El segundo proceso endotérmico, a 976°C (observado por DTA), corresponde al cambio de fase α a fase β , el cual es reportado en la literatura^[4.2.3] a 982°C .

El desprendimiento de CO_2 y CO que se observa en la Fig 4.2.4 a 817°C sugiere la descomposición de la sal remanente causada por la combustión incompleta a 452°C .

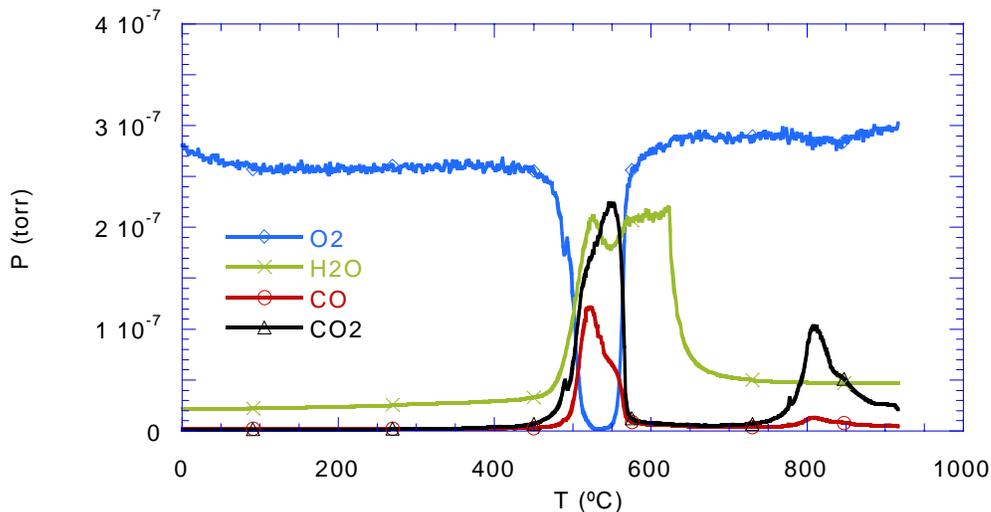


Fig 4.2.4 Patrón de la descomposición del $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ con limitante de O_2 .

ii) En exceso de O_2

En el caso de la descomposición directa del $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ en exceso de oxígeno, el TPO muestra que ocurren dos procesos y el tercer pico observado en el caso anterior desaparece, debido a que toda la sal se descompone en un solo proceso. El segundo pico (correspondiente a la cristalización de la widerita), crece comparado con el caso anterior, tal como se muestra en la Fig 4.2.5. Esto puede ser debido a que la cantidad de BaCO_3 formado es mayor utilizando O_2 en exceso que cuando se utiliza O_2 como reactivo limitante.

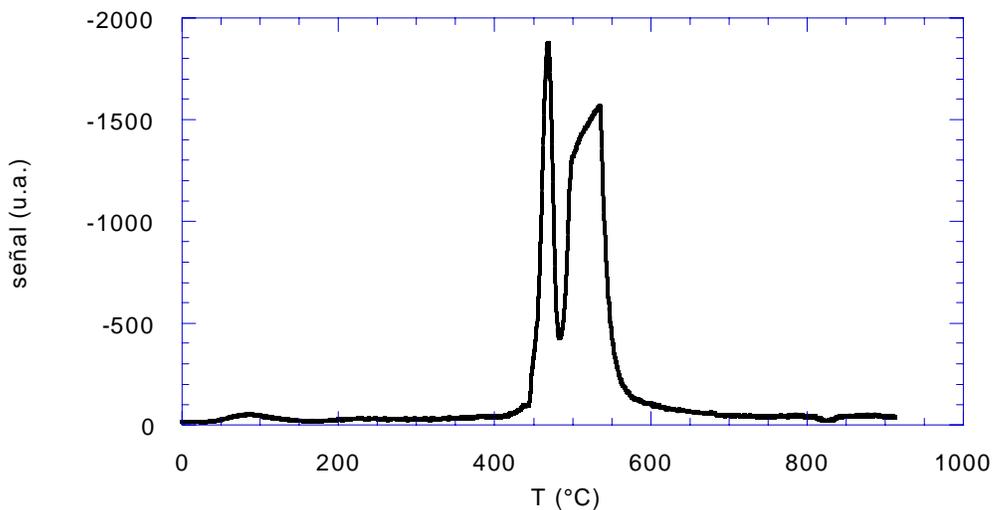


Fig 4.2.5 TPO del $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ en exceso de O_2 .

Por espectrometría de masas (Fig 4.2.6) se observa que las especies siguen el mismo patrón de descomposición que usando O_2 como reactivo limitante, para los dos primeros procesos, pero la desorción de CO_2 en el tercer pico es mínima, prácticamente despreciable.

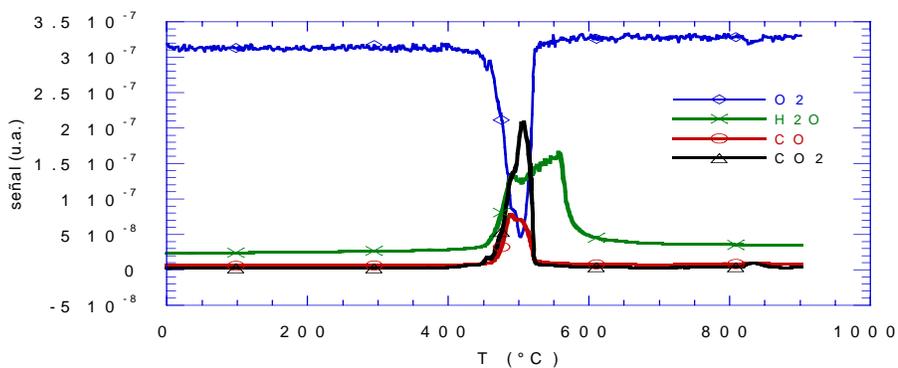


Fig 4.2.6. Patrón de descomposición del $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ en exceso de O_2 .

Los resultados obtenidos sugieren que el exceso de O_2 favorece la descomposición del acetado de bario y por consecuencia, favorece también la cristalización de la wíderita.

b) I-BaO/ γ -Al₂O₃ en exceso de O₂.

Para el caso de la sal soportada, muestra I-BaO/ γ -Al₂O₃, en el TPO se observaron tres picos. El primero corresponde a la salida de H₂O fisisorbida en la γ -Al₂O₃, el segundo a la deshidroxilación de la γ -Al₂O₃ (ver 4.2.1), y el tercer pico engloba la descomposición del acetato y la cristalización de la widerita, tal como se muestra en la Fig 4.2.7 y Fig 4.2.8. El producto final fue carbonato de bario en fase widerita, lo cual concuerda con lo que se observó por DRX.

El experimento anterior se realizó con 5% en vol de O₂. La Fig 4.2.9 muestra la descomposición de la muestra I-BaO/ γ -Al₂O₃ con 21% en vol de O₂. En este caso se nulificó la desorción de CO ya que hay una combustión completa de la sal.

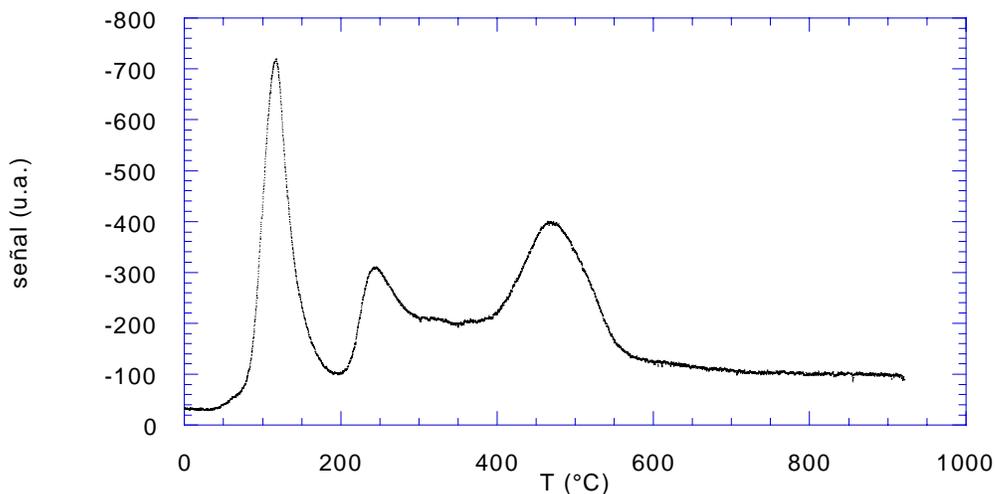


Fig 4.2.7 TPO de la muestra I-BaO/ γ -Al₂O₃ al 5% de O₂.

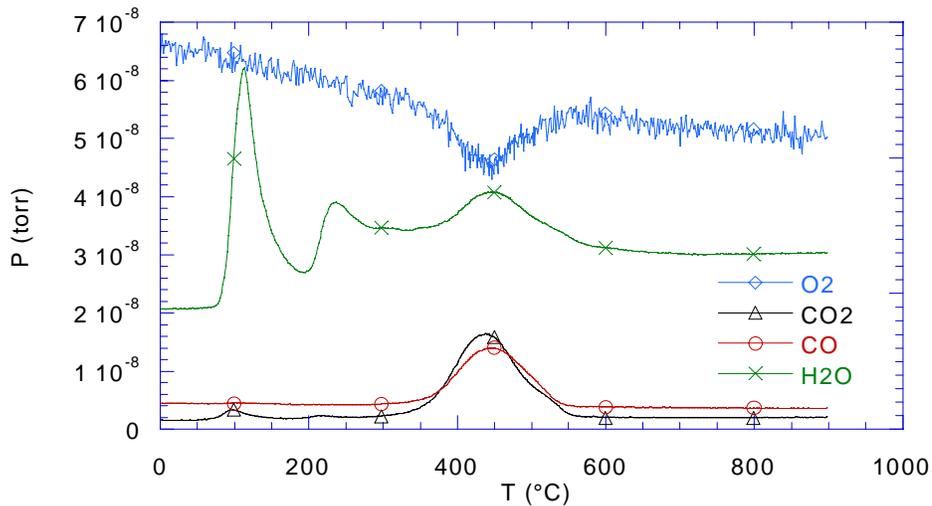


Fig 4.2.8 Patrón de descomposición de I-BaO/ γ -Al₂O₃ al 5% de O₂.

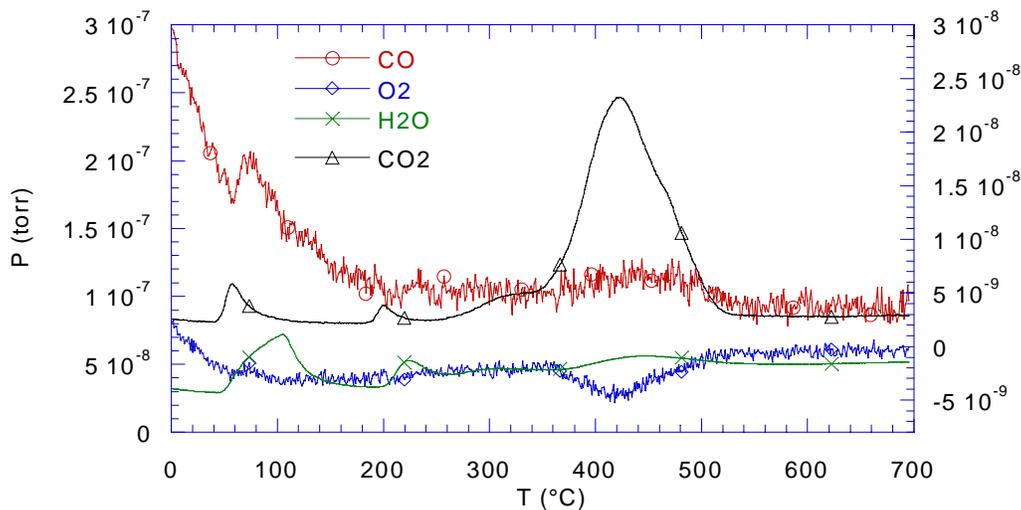


Fig 4.2.9 Patrón de descomposición de I-BaO/ γ -Al₂O₃ al 21% de O₂.

De acuerdo con los resultados mostrados anteriormente, parece ser que la descomposición del acetato de bario no es afectada por la alúmina, pero sí es afectada por la concentración de oxígeno presente para que se lleve a cabo una combustión completa o incompleta.

4.2.3 Descomposición del nitrato de bario ($Ba(NO_3)_2$)

a) $Ba(NO_3)_2$

Mediante la técnica de TGA observamos que la descomposición del $Ba(NO_3)_2$ inicia en 540°C . El DTA nos muestra que la descomposición ocurre en dos procesos endotérmicos. El máximo del primer proceso ocurre en 602°C , cercana a la temperatura que reporta la literatura^[4.2.3] de 592°C ; el segundo está en 678°C . La pérdida total de masa fue de 35%. El DTG nos indica que la descomposición termina hasta 808°C (Fig 4.2.10).

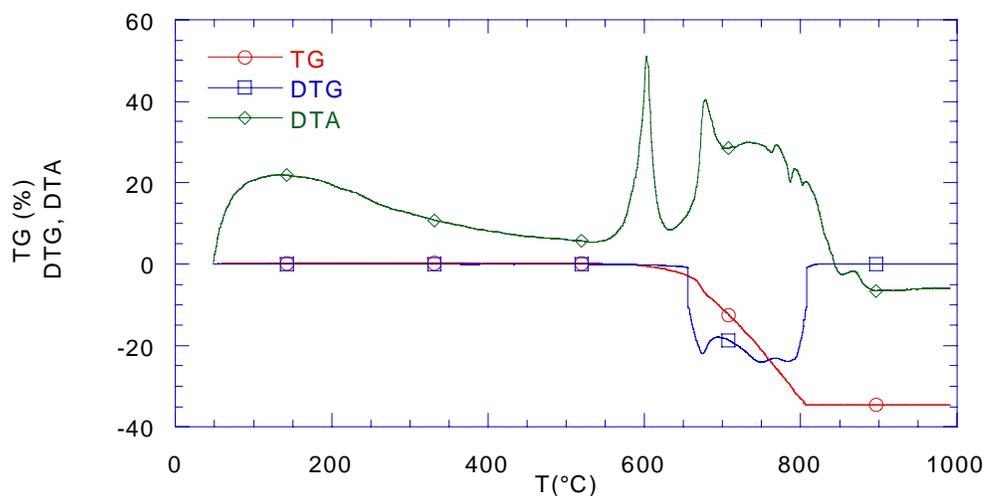


Fig 4.2.10 TGA de la descomposición de $Ba(NO_3)_2$.

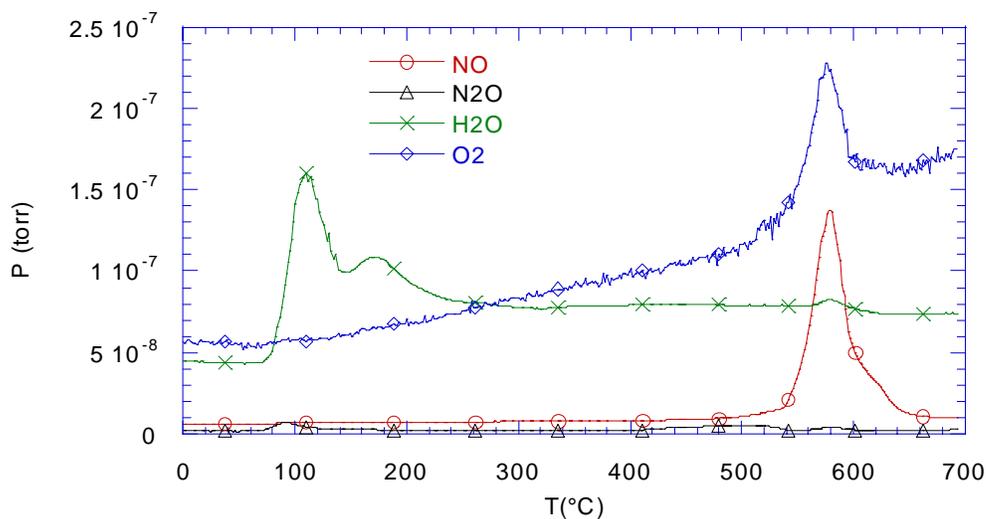


Fig 4.2.11 Patrón de masas de la descomposición de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Debido a que el $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ es un explosivo, posteriormente efectuamos la descomposición de una mezcla mecánica de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ diluido con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ver 3.3). La Figura 4.2.11 muestra el resultado obtenido. A baja temperatura se observa la desorción de H_2O fisiorbida y posteriormente la deshidroxilación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ver 4.2.1). La descomposición inicia en 540°C con máximo en 578°C . Únicamente se observan emisiones de NO y O_2 .

En la Figura 4.2.11 observamos que la descomposición completa sucede en un intervalo de temperatura menor (540°C a 650°C) al observado durante la descomposición del $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ solo, esto puede ser sólo un efecto del tamaño de muestra.

b) II-BaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para el caso de la muestra II-BaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizada a partir de la sal de nitrato se observan claramente dos procesos de descomposición de la sal (Fig 4.2.12), además de desorción de H_2O a partir de 200°C .

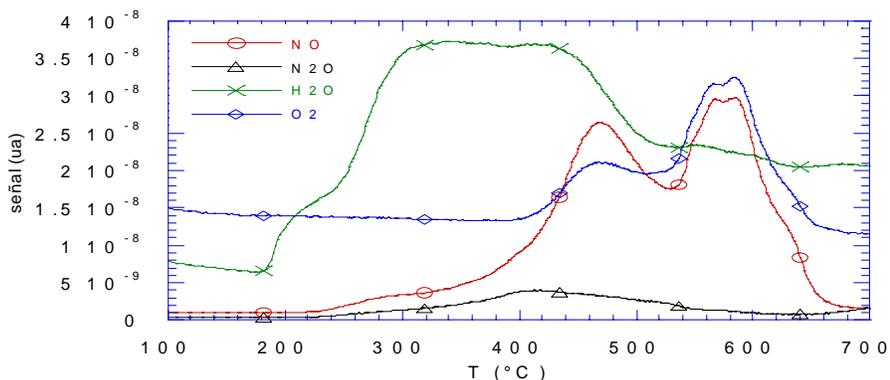
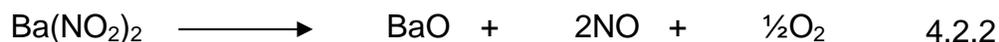
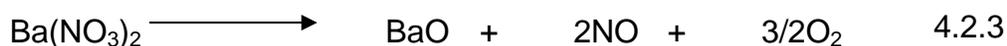


Fig 4.2.12 Patrón de masas de la descomposición de II-BaO/ γ -Al₂O₃.

El primer proceso de 240°C a 530°C con emisión de NO, O₂ y N₂O, lo atribuimos a la descomposición de nitritos de acuerdo a la reacción 4.2.2



En el segundo proceso de descomposición, de 530°C a 700°C, se observa un triplete tanto para el NO como para el O₂. Esto lo atribuimos a la descomposición de los nitratos de acuerdo a la reacción 4.2.3



Los sitios de adsorción se generan a través de las reacciones 4.2.2 y 4.2.3, quedando BaO como fase activa. Sin embargo, los resultados de DRX muestran que en la muestra II-BaO/ γ -Al₂O₃ se encuentra el Ba como BaCO₃, lo cual sugiere que el BaO obtenido después de la descomposición se carbonata (debido a su alta basicidad) con el CO₂ del ambiente.

Con el objeto de conocer el número total de especies de nitritos y nitratos, así como también sus correspondientes temperaturas de descomposición, se realizó la desconvolución del espectro de NO utilizando funciones gaussianas y se identificaron seis especies en total: tres especies de nitritos con temperaturas de

descomposición de 318°C, 394°C y 474°C respectivamente y de tres especies de nitratos con temperaturas de descomposición de 565°C, 597°C y 632°C, respectivamente. (Fig 4.2.13)

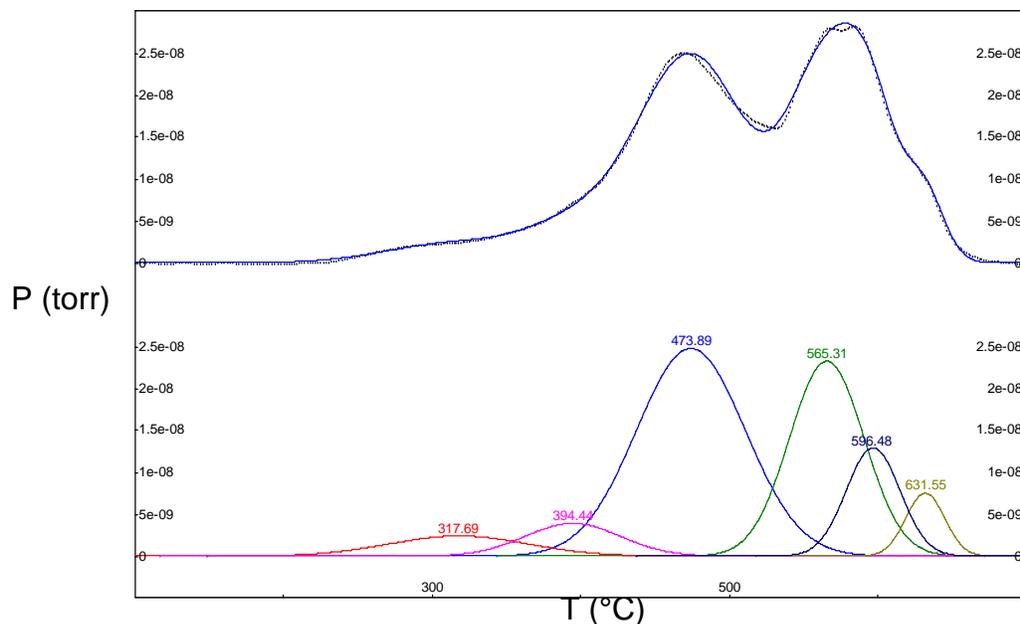


Fig 4.2.13 Desconvolución del patrón de masas de NO

El comportamiento de la sal soportada es diferente al del nitrato másico (Fig 4.2.11). La presencia de seis diferentes especies nos hacen suponer que, debido a que la impregnación se hizo en solución ácida (pH=4), el $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ se disocia en catión (Ba^{2+}) y anión (NO_3^-), los cuales al interactuar con la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ forman nuevas especies superficiales. Al producir la descomposición de estas especies liberamos seis diferentes sitios de adsorción, y suponemos que al interactuar con el NO formarían nuevamente las seis especies originales.

-
- 4.1.1 F. Prinetto, G. Ghiotti, Inova, L. Lietti, E. Tronconi, and P. Forzatti, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 12 732-12 745
- 4.1.2 L. Mosqueira Mondragón, Tesis doctoral, UAM-I (enero-2003)
- 4.1.3 W. Bögner, M. Krämer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, g. Wenninger, F. Wirbeleit, M.S. Brogan, R. J. Brisley, D. E. Webster; *Appl. Catal. B: Environmental* 7 (1995) 153-171.
- 4.1.4 Owen H. Bailey, *ASEC Manufacturing*, (1997)
<http://www.dieselnet.com/papers/9712bailey.html>
- 4.1.5 H. Mahzoul, J.F. Brilhac, P. Gilot, *Appl. Catal. B: Environmental* 20 (1999) 47-55
- 4.1.6 E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johansson, and G. Smedler, *J. Catal.* 183 (1999) 196-209.
- 4.1.7 ACEA data of the sulphur effect on advanced emission control technologies, *NOx Storage Catalysts*, July 2000, 9-21
- 4.1.8 E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson and M. Skoglundh, *Catal. Lett* 66 (2000) 71-74
- 4.1.9 A. Amberntsson, H. Persson, P. Engström, B. Kasemo, *Appl. Catal. B: Environmental* 31 (2001) 27-38.
- 4.1.10 T. Kobayashi, T. Yamada, and K. Kayano, (1997), SAE paper 970745.
- 4.1.11 S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Appl. Catal. B: Environmental* 19 (1998) 221-232.
- 4.1.12 Gregg S. J., Sing K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, inc. 1982
- 4.1.13 Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B, *Catal. Today* 41 (1998) 207-219.
- 4.1.14 Manual de operación de AUTOSORB-1
- 4.2.1 Catalysis on surfaces, cap 6.2 surface structures, p323-326
- 4.2.2 D.L. Trimm, *Thermal stability of catalyst supports*, Catalyst Deactivation 1991 Elsevier Science Publishers., Amsterdam.
-

- 4.2.3 Robert H. Perry, Don W. Green, James O. Maloney, *Manual del Ingeniero Químico*, sexta edición, Tomo I, secc. 3, pag 3-10, Ed. Mc. Graw Hill, 1994.

4.3 RESISTENCIA DE LOS MATERIALES A CONDICIONES OXIDANTES / REDUCTORAS.

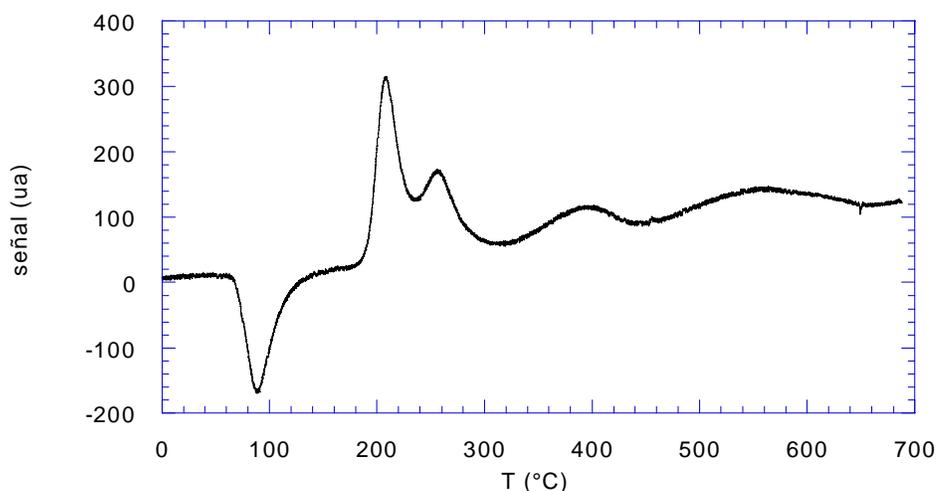
a) Reducción del platino

De los resultados de DRX sabemos que el Pt se encuentra como PtO_2 y de acuerdo al mecanismo propuesto por Olsson et al^[2.19], para la oxidación de NO a NO_2 es necesario tener Pt° . Por lo tanto, se realizó un TPR para la muestra II-Pt-BaO/ γ - Al_2O_3 ; el resultado se muestra en las Figuras 4.3.1 y 4.3.2.

En la Figura 4.3.1 se observan claramente cinco señales producidas durante el experimento. La primera, con mínimo en 87°C , la asignamos a la reducción del Pt de acuerdo a la reacción 4.3

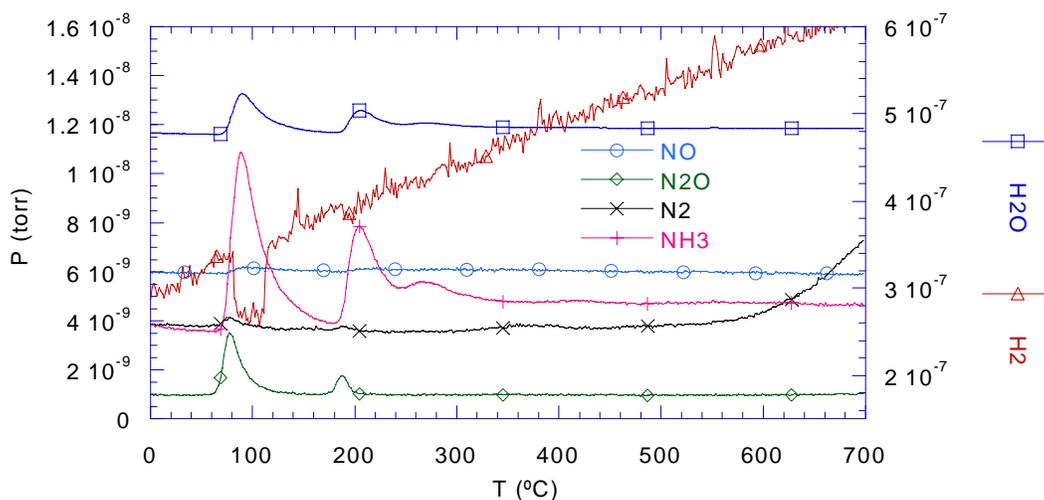


Esto se corrobora en el espectro de masas (Fig 4.3.2) donde se observa el consumo de H_2 y la emisión de H_2O . Las emisiones de NH_3 y N_2O las atribuimos a la descomposición de la sal precursora $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$ mediante la cual impregnamos el platino.



4.3.1 TPR de la muestra II-Pt-BaO/ γ - Al_2O_3

La segunda señal con máximo en 208°C y la tercera con máximo en 256°C las asignamos a la descomposición de la sal precursora del platino debido a que por espectrometría de masas, se observan emisiones de NH_3 y N_2O . La señal del espectro de TPR (Fig 4.3.1) con máximo en 394°C corresponde a la redispersión del Pt y la última señal con máximo en 557°C corresponde a la formación de clusters de Pt metálico^[4.3.1,4.3.2].



4.3.2 Patrón de masas del TPR de la muestra II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

b) Ciclos oxidantes/reductores

Con el objeto de determinar si la trampa sufre algún daño estructural al ser expuesta de manera cíclica a condiciones oxidantes y reductoras, se realizaron dos ciclos entre condiciones oxidantes / reductores alternadamente para las muestras II-BaO/ γ -Al₂O₃ y II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃.

La Figura 4.3.3 muestra los resultados obtenidos para la muestra II-BaO/ γ -Al₂O₃. En ambos casos, tanto para condiciones oxidantes como para condiciones reductoras, no se observan efectos. De igual manera, cuando se realizaron los ciclos de condiciones oxidantes / reductoras para la muestra II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ con

el Pt previamente reducido, tampoco se observa ningún efecto (Fig 4.3.4). Las Figuras 4.3.3 y 4.3.4 se muestran en la misma escala que la Figura 4.3.1.

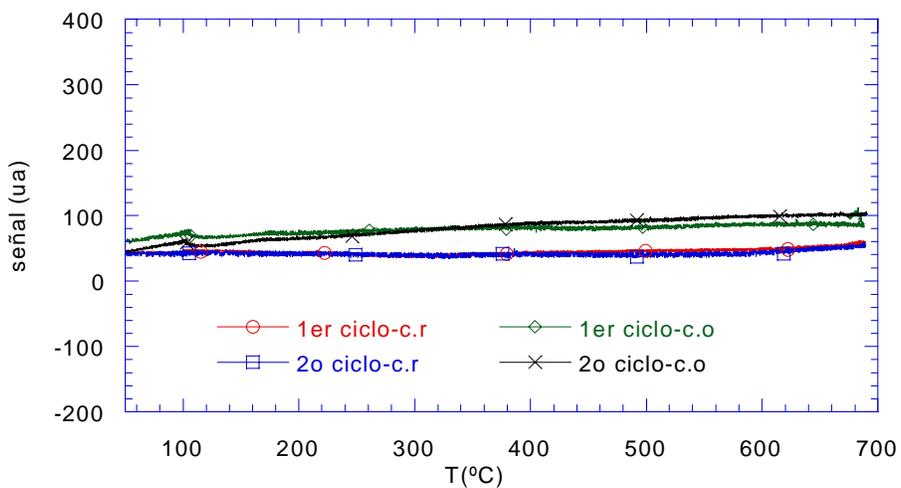


Figura 4.3.3 Muestra II-BaO/ γ -Al₂O₃ en ciclos oxidantes / reductores

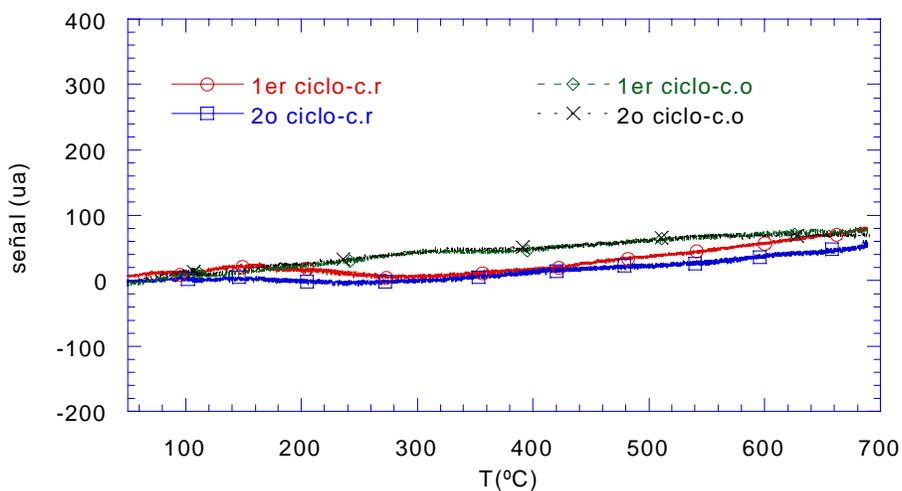


Figura 4.3.4 Muestra II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ en ciclos oxidantes / reductores

Recapitulando, el Platino se reduce de Pt^{4+} a Pt^0 en una sola etapa a 87°C , lo cual coincide con lo reportado por Lieske^[4.3.1] quién reporta la reducción de $\alpha\text{-(PtO}_2)_s$ a $(\text{Pt})_{\text{disp}}$ a 100°C . Además, no se observó ningún efecto en las trampas II-BaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y II-Pt-BaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al ser expuestas a ciclos de condiciones oxidantes / reductores. También se observó la descomposición de remanentes de la sal precursora $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$ mediante la cual impregnamos el Pt.

-
- 4.3.1 H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler and J. Völter, J. Catal. 81 (1983) 8-16
 - 4.3.2 J. Z. Shyu and K. Otto, J. Catal. 125 (1989) 16-23

4.4 CARACTERIZACION DE ESPECIES DE BARIO POR ESPECTROMETRIA DE INFRARROJO.

Con el propósito de identificar las especies formadas en la superficie de la γ -Al₂O₃ y en las trampas I y II (I-BaO/ γ -Al₂O₃ y II-BaO/ γ -Al₂O₃) se realizó la adsorción de NO para cada uno de los materiales y se identificaron por FTIR.

4.4.1 Secado

En primer lugar, se tomó el espectro de la alúmina a temperatura ambiente, posteriormente se calentó la muestra hasta 150°C, en la Figura 4.4.1 se muestran los espectros correspondientes. En la región entre 1350 cm⁻¹ y 1750 cm⁻¹ aparecen las bandas de estructuras de carboxilatos y carbonatos semiestables en la γ -alúmina (Tabla 4.4.1). Estos carboxilatos se eliminaron con temperatura a fin de dejar la superficie libre. Además, se observaron dos bandas adicionales: en 2370 cm⁻¹ aparece la señal debida al CO₂ molecular^[4.4.1] y la banda en 1037 cm⁻¹ corresponde a la vibración Al-O característica de la alúmina^[4.4.2].



Tabla 4.4.1

	Carboxilato elongación asimétrico ^[4.4.3]	Carboxilato elongación simétrico ^[4.4.3]	Carbonato monodentado (elongación simétrica) ^[4.4.4]	Carbonato monodentado (elongación asimétrica) ^[4.4.3]	Carbonato puente (elongación C=O) ^[4.4.2]	Carbonato bidentado (elongación C=O) ^[4.4.2]
γ -Al ₂ O ₃	1637	1406				
I-Ba/ γ - Al ₂ O ₃	1637	1400	1363	1460	1577	1619
II-Ba/ γ - Al ₂ O ₃	1637	1400	1363	1455	1570	

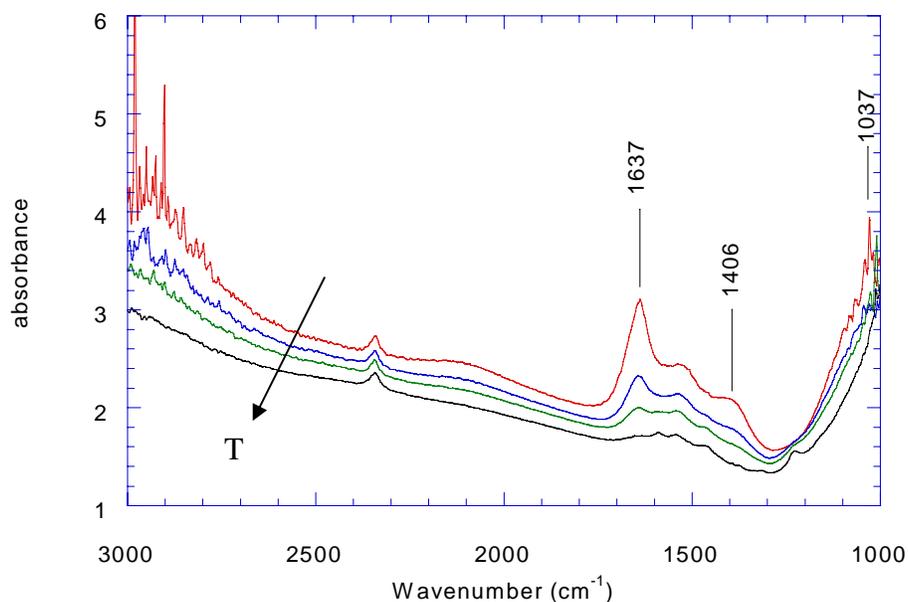


Figura 4.4.1. Secado de la γ - Al_2O_3

También se obtuvieron los espectros de las muestras I-BaO/ γ - Al_2O_3 y II-BaO/ γ - Al_2O_3 a temperatura ambiente (Figuras 4.4.2 y 4.4.3), en las cuales se observaron las bandas correspondientes a carbonatos formados por reacción entre el CO_2 presente en el aire y sitios básicos en la superficie (BaO), con lo cual se corrobora la presencia del BaCO_3 observado por DRX.

Posteriormente, las muestras se calentaron hasta 350°C para eliminar los carbonatos y H_2O antes de la adsorción de NO, aunque permanecieron señales débiles debidas a algunas de las especies mencionadas.

Las dos trampas tienen espectros diferentes debido a la presencia de aniones diferentes (acetato vs. nitrato), lo que modifica las estructuras superficiales.

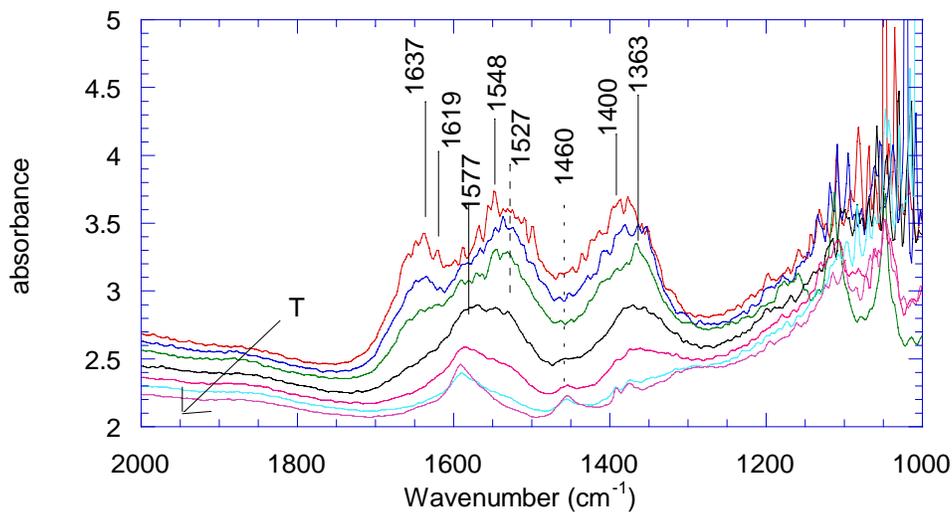


Figura 4.4.2. Secado de la trampa I-BaO/ γ -Al₂O₃

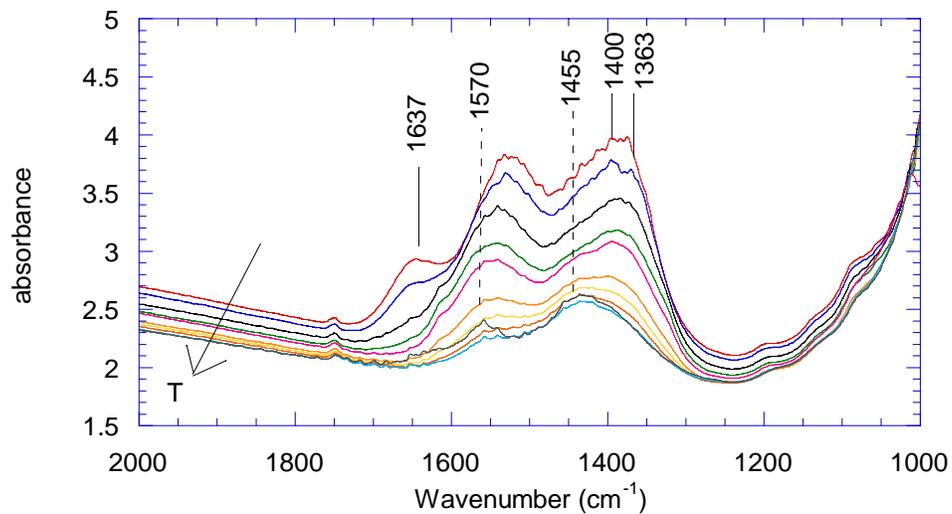


Figura 4.4.3. Secado de la trampa II-BaO/ γ -Al₂O₃

4.4.2 Adsorción de NO

Al adsorber NO sobre la alúmina se observaron bandas de nitritos y nitratos adsorbidos superficialmente (Figura 4.4.4).

Las muestras I y II adsorbieron NO a partir de los primeros veinte minutos y se incrementó la intensidad de las bandas con el surgimiento de nuevas especies. En la Figura 4.4.5 se muestra el espectro correspondiente a la adsorción de NO sobre I-BaO/ γ -Al₂O₃. No se observó la presencia de NO fisisorbido (aparece entre 2200-1700 cm⁻¹) pero tenemos numerosas bandas debajo de 1600 cm⁻¹ debidas a especies de nitratos y nitritos superficiales^[4.4.5]. La fácil formación de nitratos durante la adsorción de NO se debe a la disponibilidad de oxígeno en la superficie^[4.4.6]. En la Tabla 4.4.2 se resume la identificación de las bandas en cada una de las muestras.

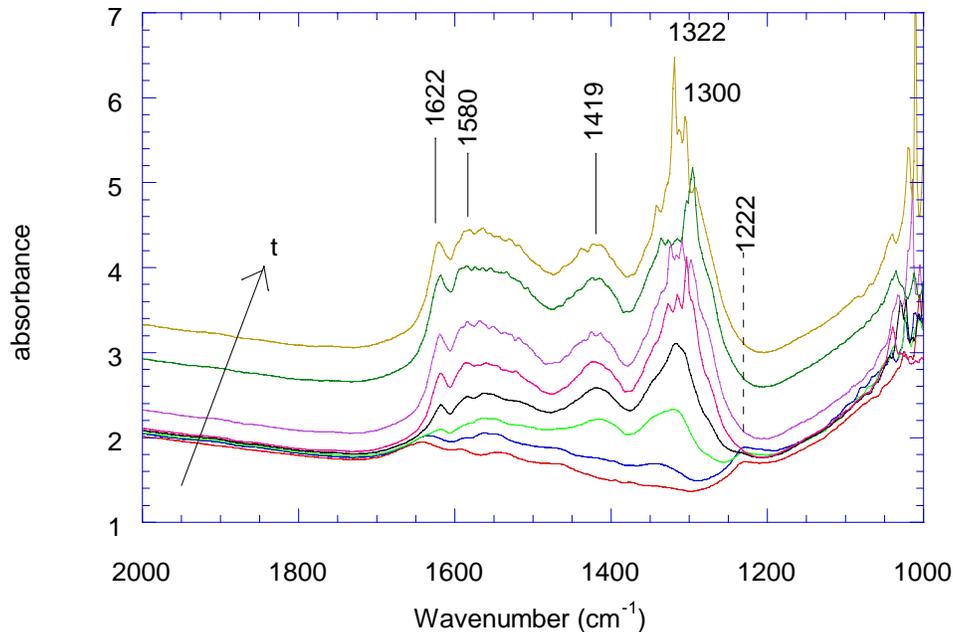


Figura 4.4.4. Adsorción de NO sobre γ -Al₂O₃

En la Figura 4.4.6 se muestra el espectro correspondiente a la adsorción de NO sobre II-BaO/ γ -Al₂O₃. De igual manera, se observa que de 1200-1700 cm⁻¹ aparecen las bandas correspondientes a la formación de nitritos y nitratos.

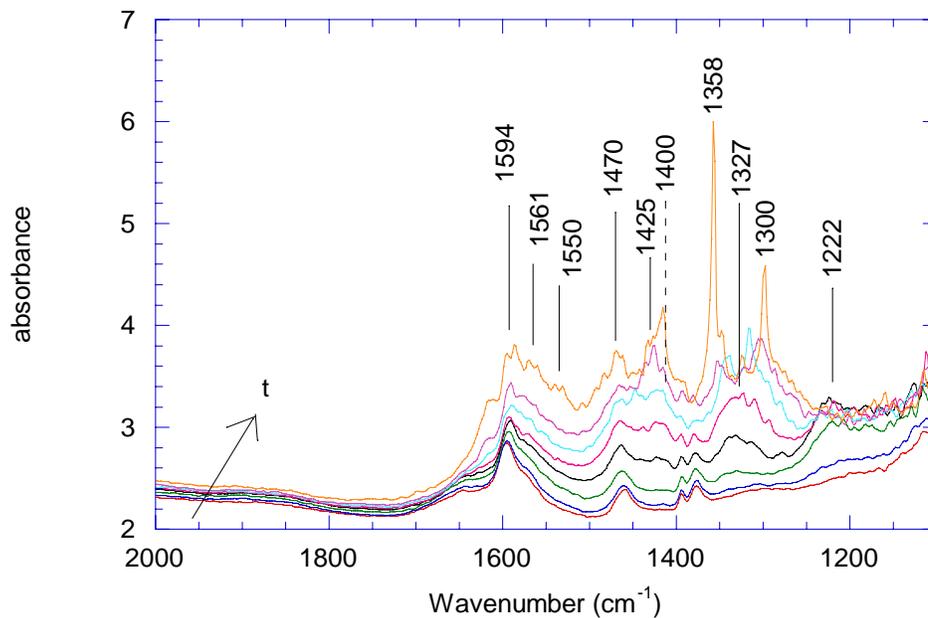


Figura 4.4.5 Adsorción de NO sobre la trampa I-BaO/ γ -Al₂O₃

Los espectros de adsorción de las Trampas I y II tienen formas diferentes, esto sugiere que la sal precursora interviene en la distribución de los sitios en la superficie provocando que en las dos trampas la superficie sea diferente.

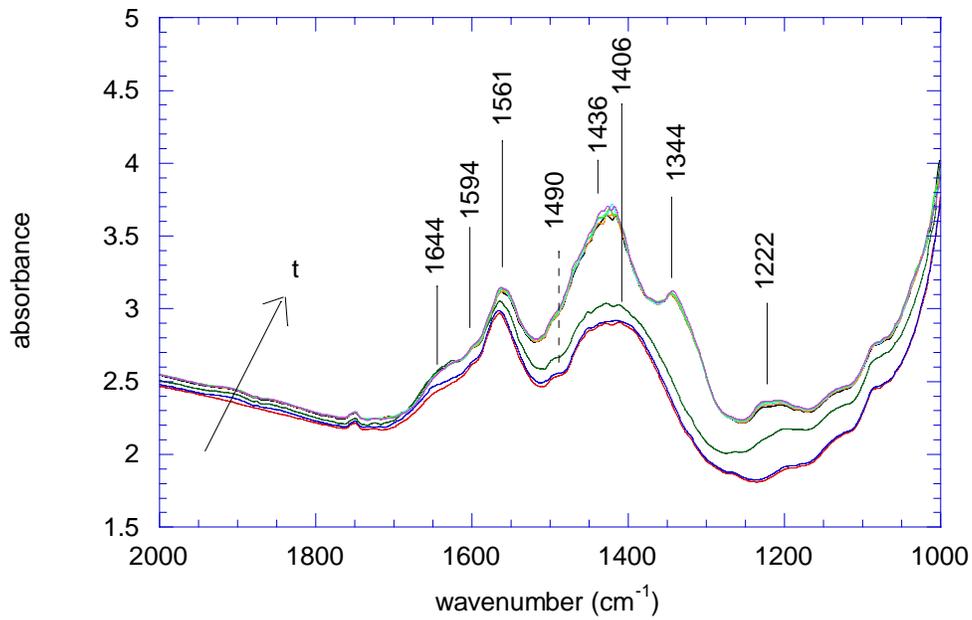


Figura 4.4.6 Adsorción de NO sobre la trampa II-BaO/ γ -Al₂O₃

En la literatura se ha reportado la formación de nitratos y nitritos de igual manera al adsorber NO sobre óxidos mixtos^[4.4.6].

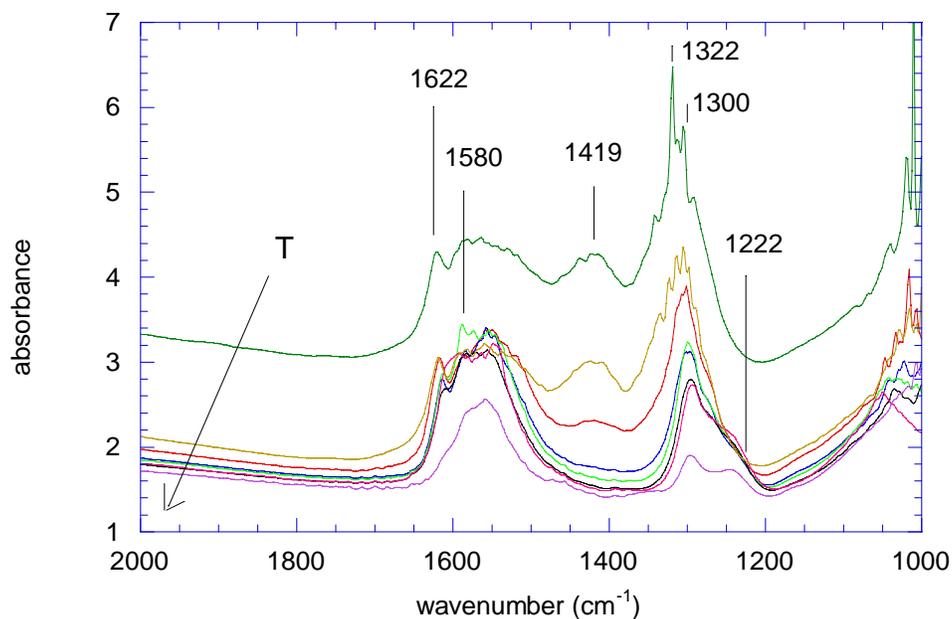


Tabla 4.4.2 Identificación de especies por IR y sus temperaturas de desorción.

	Nitrito mono dentado (cm ⁻¹) [4.4.7]	T* (°C)	Nitrito lineal (cm ⁻¹) [4.4.7]	T* (°C)	Nitrite N-coordinado (cm ⁻¹) [4.4.7]	T* (°C)	Nitrato mono dentado asim [4.4.3, 4.4.7]	T* (°C)	Nitrato bidentado [4.4.3, 4.4.7]	T* (°C)	Nitrato puente [4.4.9]	T* (°C)	Complejo Nitro quelato [4.4.2]	T* (°C)
γ-Al ₂ O ₃	-				1419	208			1580 1222 [4.4.8]		1622 1222 [4.4.8]	407	1322	179
I-Ba/γ-Al ₂ O ₃	1358 1425	106	1470	250	1400	181	1561 1300	401	1594 1300	324	1550	502		
II-Ba/γ-Al ₂ O ₃	1344 1436	274	1490	377	1406	324	1561 1300	564	1594 1300	457	1550	598		

4.4.3 Descomposición de las especies

Con la finalidad de regenerar la trampa se elevó la temperatura hasta 400°C lo que propició la descomposición de las especies superficiales. En las Figuras 4.4.7 a 4.4.9 se observa la disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a los nitratos y nitritos.



4.4.7 Desorción de NO sobre γ -Al₂O₃

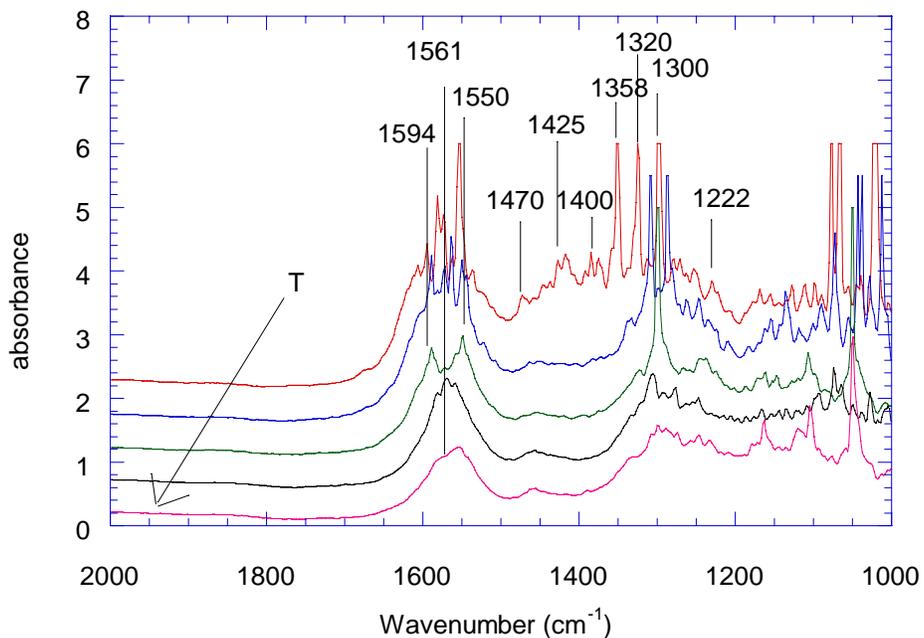


Figura 4.4.8 Desorción de NO sobre la trampa I-BaO/ γ -Al₂O₃

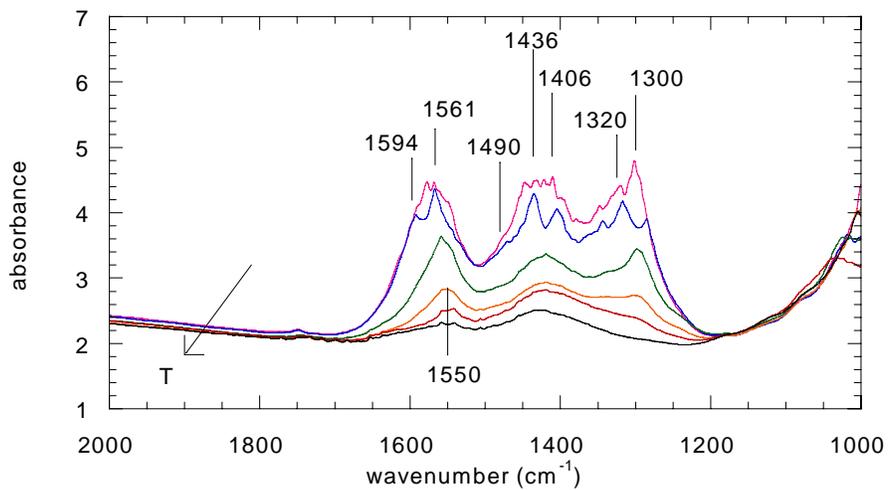


Figura 4.4.9 Desorción de NO sobre la trampa II-BaO/ γ -Al₂O₃

En conclusión, por FTIR se detectó la presencia del BaCO_3 , lo cual coincide con nuestros resultados de DRX. Cabe destacar que inicialmente la superficie de las trampas se encuentra carbonatada. La mayoría de los carbonatos fueron eliminados por calentamiento a 350°C .

Además, se identificaron tres especies superficiales al adsorber NO sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se identificaron nueve bandas de adsorción que corresponden a los nitritos monodentado, lineal y N-coordinado y a los nitratos monodentado, bidentado y puente al adsorber NO sobre ambas trampas de $\text{BaO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

-
- 4.4.1 J. B. Peri, *The journal of physical chemistry*, vol 70, no. 10 (October 1966) pag 3168-3179.
- 4.4.2 S. J. Huang, A. B. Walters, M. A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environmental* 26 (2000) 101-118.
- 4.4.3 E. Fridell, *J. Catal.* 183 (1999) 196-209
- 4.4.4 Paul T. Fanson, W. Nicholas Delgass, and Jochen Lauterbach, *J. Catal.* 204 (2001) 35-52.
- 4.4.5 M. J. D. Low and R. T. Yang, *J. Catal.* 34, (1974) 479-489
- 4.4.6 G. Busca and V. Lorenzelli, *J. Catal.* 72, 303-313 (1981)
- 4.4.7 E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson and M. Skoglundh, *Catal. Lett.* 66 (2000) 71-74
- 4.4.8 W. S. Kijlstra, D.S. Brands, E. K. Poels, A. Bliiek, *J. Catal.* 171 (1997) 208.
- 4.4.9 Björn Westerberg, Erik Fridell, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 165 (2001) 249-263

4.5 ESTUDIO COMPARATIVO DE LA SAL PRECURSORA EN LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE NO

Con objeto de determinar las posibles interacciones NO-soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y NO-trampa (I-BaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y II-BaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) se realizó un estudio de ciclos de adsorción-desorción de NO.

4.5.1 Adsorción de NO

a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Iniciamos el estudio adsorbiendo NO en el soporte a temperatura ambiente. Al efectuar la desorción de NO en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observaron tres bandas, las cuales se muestran en la Fig. 4.5.1.

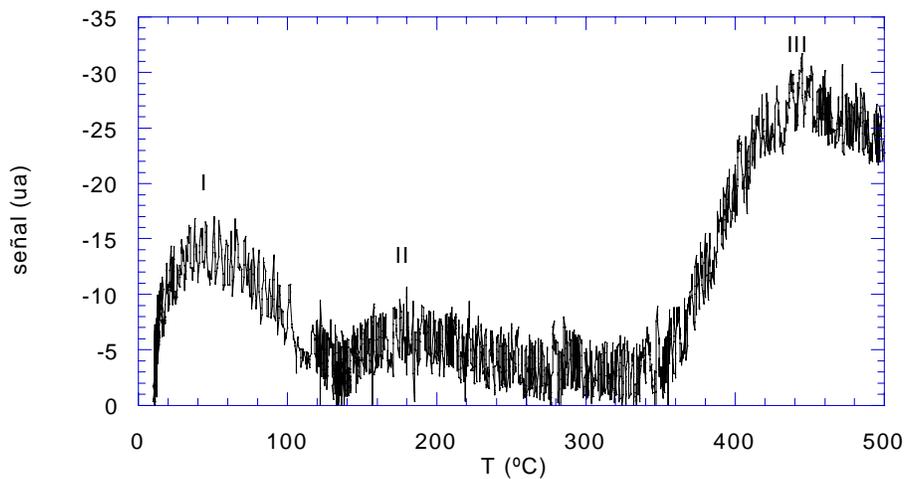


Fig 4.5.1 TPD de NO sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Monitoreamos el experimento por espectrometría de masas a fin de identificar cada especie desorbida (Fig 4.5.2). La primera banda, con máximo en 62°C, correspondió a la desorción de N₂O, producido por la demanda de oxígeno en la superficie, ya que como explica Blonski^[4.5.1], “la gama-alúmina tiene deficiencia de oxígeno debido a la diferencia entre la estequiometría de Al₂O₃ y su estructura espinela”. La segunda banda, con máximo en 180°C, fue debida a la desorción de NO, lo que pudo ser originado por la descomposición de las especies superficiales formadas e identificadas previamente por IR (ver 4.4.2). La tercera banda, a partir de aproximadamente 445°C corresponde principalmente a la desorción de H₂O, debido a la deshidroxilación de la γ -Al₂O₃ (ver 4.2.1), además de la desorción de trazas de NO.

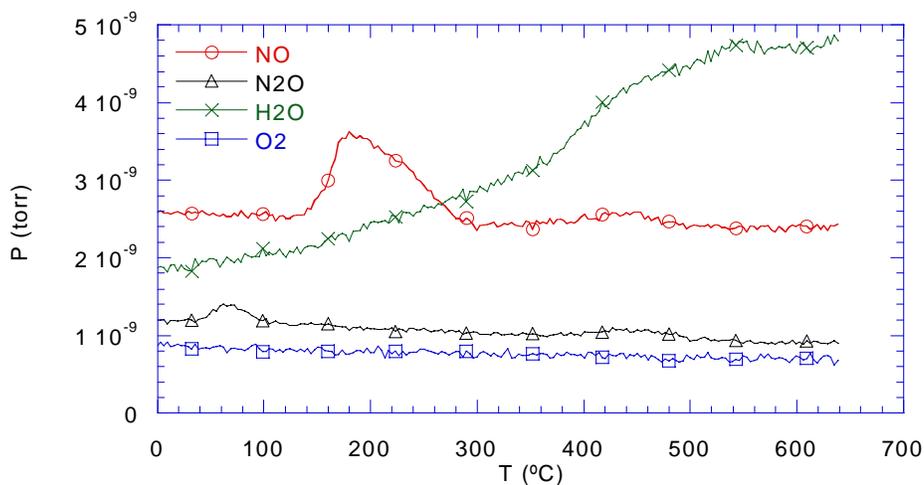


Fig 4.5.2 Espectro de masas de la desorción de NO sobre γ -Al₂O₃

En lo referente a NO, observamos desorción de éste entre 140°C y 300°C y trazas entre 380°C y 500°C. Comparando nuestros resultados con los reportados por Huang et al^[4.5.2] (Tabla 4.5.1), nosotros observamos la desorción de baja y mediana temperatura reportadas pero con un corrimiento en la temperatura de inicio de la desorción de 200°C y 160°C respectivamente. Además, las ventanas de desorción en ambos intervalos de temperaturas son de diferente amplitud a las

nuestras. Éstas diferencias pueden deberse a que Huang realizó la adsorción (nitración de la superficie) a 300°C, mientras que nosotros realizamos la adsorción a temperatura ambiente; esto muestra que la temperatura a la cual se realiza la adsorción influye en las especies formadas y, por lo tanto, en la magnitud del intervalo de temperaturas de desorción. Además, las características estructurales en cada caso juegan un papel muy importante en la formación de las especies adsorbidas.

Tabla 4.5.1. Tabla comparativa

TEMPERATURA	Huang ^[4.5.2] (°C)	Amplitud de la ventana	Nuestros resultados (°C)	Amplitud de la ventana
Baja	340 a 440	100	140 a 300	160
Mediana	540 a 760	220	380 a 500	120
Alta	760 a 900	140		

b) *I-BaO/γ-Al₂O₃*

Se realizó la adsorción de NO sobre trampas conteniendo Ba, provenientes del acetato de bario (*I-BaO/γ-Al₂O₃*). Se utilizaron las dos muestras sintetizadas en el inciso b) del punto 4.2.2: la trampa *I-BaO/γ-Al₂O₃* sintetizada con 5% de O₂ (combustión incompleta) llamada de ahora en adelante *cin-I-BaO/γ-Al₂O₃* y la trampa *I-BaO/γ-Al₂O₃* sintetizada con 21% de O₂ (combustión completa) llamada de ahora en adelante *cc-I-BaO/γ-Al₂O₃*.

i) *cin-I-BaO/γ-Al₂O₃*

Al desorber NO previamente adsorbido en *cin-I-BaO/γ-Al₂O₃* a temperatura ambiente, se observaron cinco bandas en el espectro (Fig. 4.5.3).

Con ayuda del patrón de desorción monitoreado por espectrometría de masas, se identificaron las especies desorbidas (Fig. 4.5.4). De esta manera, se identificó que la primera (I) y segunda (II) bandas con máximos en 95 °C y 196°C respectivamente, corresponden a la desorción de N₂O y debido a que no se observó desorción de oxígeno en estas temperaturas, suponemos que la desorción de N₂O probablemente estuvo acompañada de la donación a la superficie de un átomo de oxígeno. La banda III con máximo en 440°C, se debió a la desorción de NO. La cuarta banda (IV), a partir de 600°C, es producida por la desorción de H₂O.

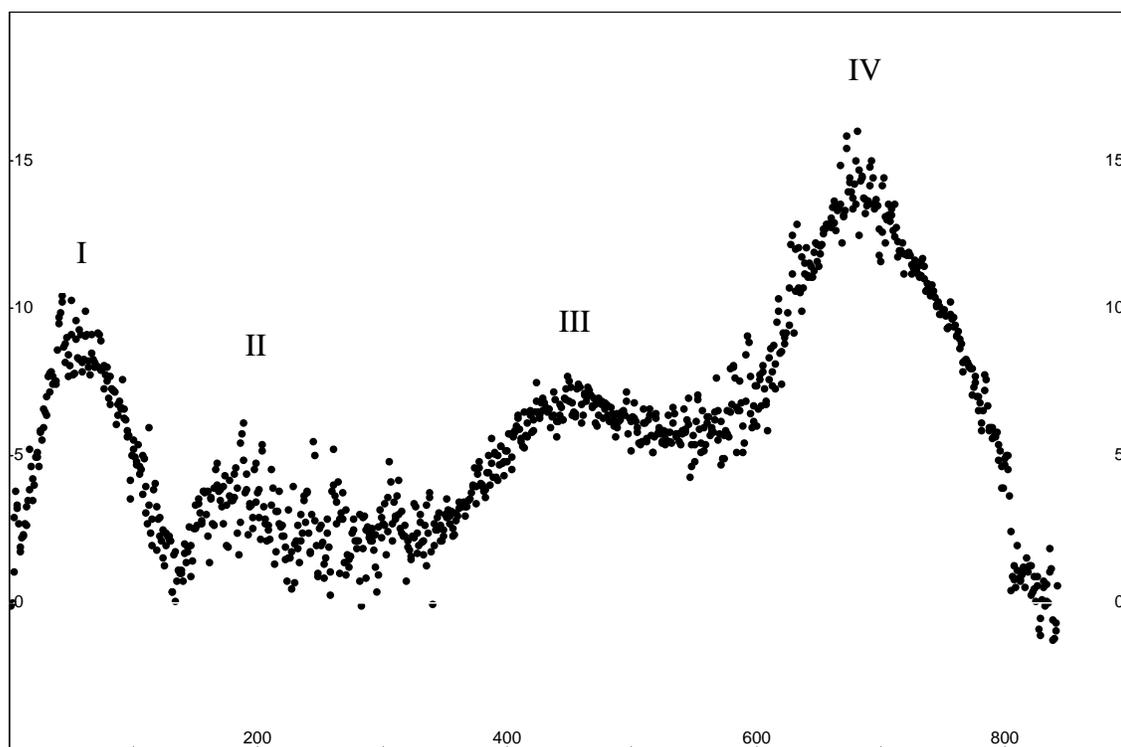
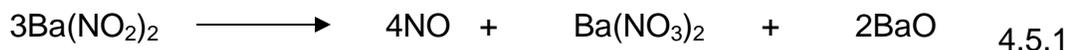


Fig 4.5.3 TPD de NO sobre cin-I-BaO/γ-Al₂O₃

La desorción de NO entre 180°C y 465°C, correspondió a la descomposición de nitritos, de acuerdo a la reacción 4.5.1 propuesta por Prinetto et al^[4.5.3], ya que en este caso no hay emisión de O₂ (Fig 4.5.4).



El segundo proceso de desorción de NO, entre 490°C y 690°C, desorbiéndose también O₂, pareció deberse a la descomposición de nitratos de acuerdo a la reacción 4.5.2.

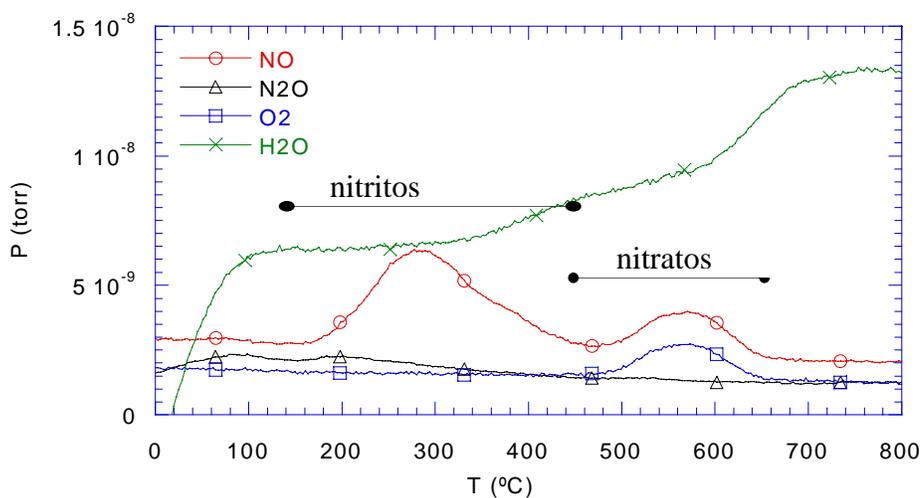
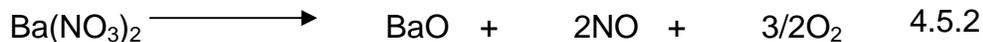


Fig 4.5.4 Patrón de masas de la desorción de cin-I-BaO/ γ -Al₂O₃

ii) cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃

En este caso, al realizar la descomposición de nitritos y nitratos, se observa que hay desorción de NO en dos etapas, como se muestra en la Fig 4.5.5. En la primera se observa un triplete con temperaturas de desorción máximas de 105°C, 181°C y 246°C respectivamente. El proceso de desorción en la segunda etapa abarca desde 400°C hasta 560°C, con máximo en 504°C; éste se ve acompañado de la desorción de O₂. La primera etapa de desorción de NO correspondió a la descomposición de nitritos de acuerdo a la reacción 4.5.1, y la segunda etapa de desorción de NO a la descomposición de nitratos, de acuerdo a la reacción 4.5.2.

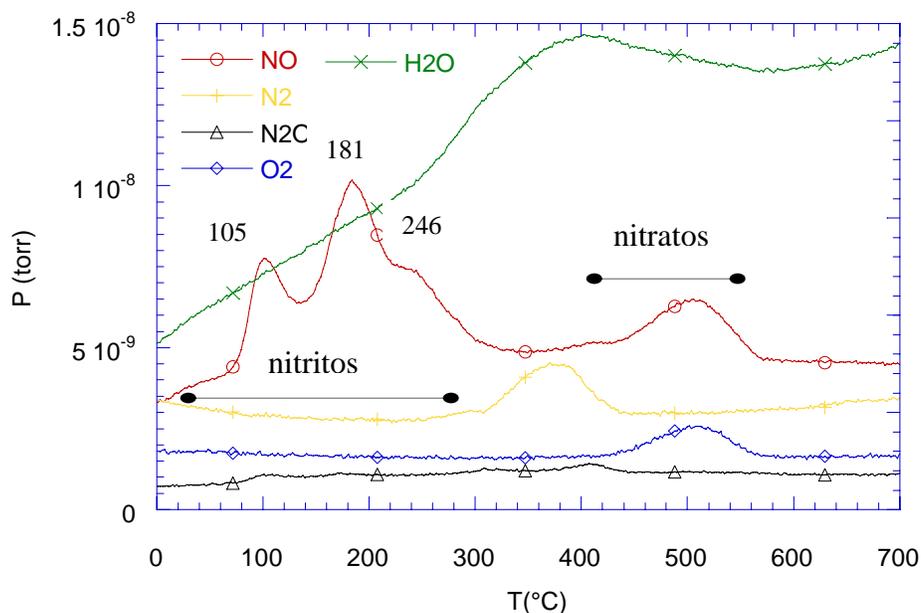


Fig 4.5.5 Patrón de masas de la descomposición de nitritos y nitratos formados en cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃

Por otro lado, es probable que la trampa cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃ haya conservado residuos de la sal precursora, los cuales reaccionarían de manera catalítica con el NO de acuerdo a la reacción 4.5.3. Por ello observamos la emisión de N₂ con máximo en 376°C, acompañado de H₂O.



Finalmente, con esta muestra no hay formación de N₂O durante la desorción, a diferencia de la trampa cin-I-BaO/ γ -Al₂O₃. Esto sugiere que el exceso de oxígeno empleado en la síntesis de la trampa cubrió la demanda de oxígeno de la superficie mencionada por Blonski^[4.5.1].

En la Tabla 4.5.2 comparamos nuestros resultados con los obtenidos por Prinetto et al^[4.5.3] y observamos diferencias en las temperaturas de inicio de la desorción. Es probable que estas diferencias se deban a que Prinetto pretrató la superficie con O₂ además de realizar la adsorción de NO a 40°C. Nosotros realizamos la adsorción a temperatura ambiente.

Tabla 4.5.2 Tabla Comparativa

Especie	Prinetto [4.5.3]	intervalo	Nuestros resultados			
			cin-I-BaO/ γ - Al ₂ O ₃	intervalo	cc-I-BaO/ γ - Al ₂ O ₃	intervalo
Nitritos	327 - 577	250	180 - 465	285	80 - 330	250
nitratos	577 - 677	100	490 - 690	200	400 - 580	180

c) II-BaO/ γ -Al₂O₃

Al analizar la desorción de NO previamente adsorbido en la trampa sintetizada a partir del nitrato de bario (II-BaO/ γ -Al₂O₃) (ver secc 4.2), encontramos que el comportamiento es similar al de la trampa cin-I-BaO/ γ -Al₂O₃ (discutido en el punto anterior).

Al descomponer la muestra original se detectó la producción (desorción) de N₂O, NO, O₂ y H₂O, especies que estuvieron presentes en los ciclos de desorción con excepción del N₂O (Fig 4.5.6). Esto sugiere que la demanda de oxígeno superficial fue satisfecha en la descomposición.

A diferencia de la trampa cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃, la trampa II-BaO/ γ -Al₂O₃ no produce N₂.

El primer proceso de desorción de NO, entre 145°C y 450°C, correspondió a la descomposición de nitritos de acuerdo a la reacción 4.5.1 propuesta por Prinetto et

al^[4.5.3], ya que, a diferencia de la descomposición de la sal soportada, en este caso no hay emisión de O₂ (ver Fig 4.2.12). El segundo proceso de desorción de NO, entre 450°C y 700°C, desorbiéndose también O₂, pareció deberse a la descomposición de nitratos de acuerdo a la reacción 4.5.2.

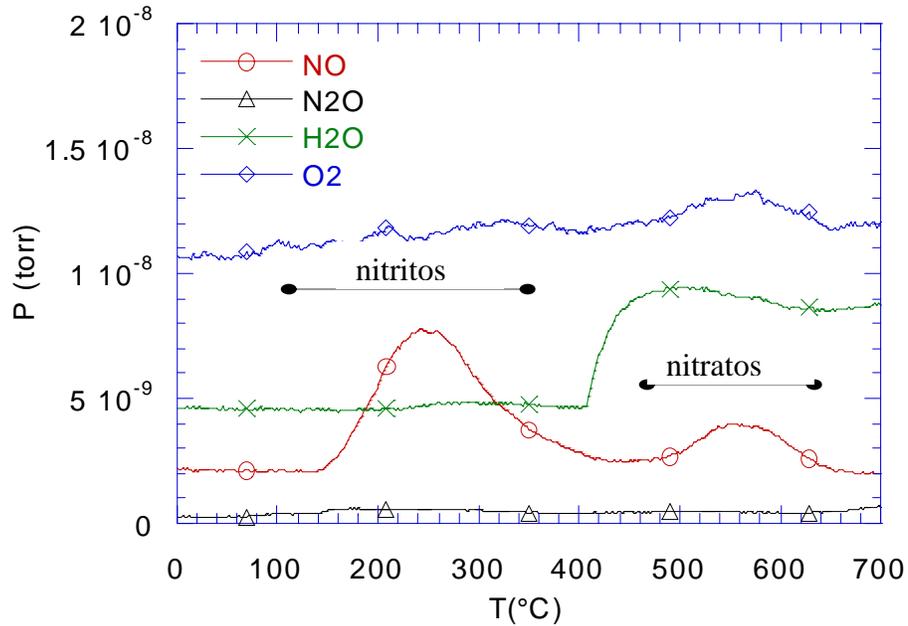


Fig 4.5.6 Patrón de masas de la descomposición de nitritos y nitratos formados en II-BaO/ γ -Al₂O₃.

Finalmente, comparando los resultados obtenidos, podemos concluir que la forma del patrón de desorción de NO y la amplitud de la ventana de descomposición de nitritos y nitratos superficiales dependen del método de síntesis, así como de la sal precursora.

4.5.2 ciclos de adsorción-desorción

Se realizaron tres ciclos de adsorción-desorción de NO sobre las trampas cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃ y II-BaO/ γ -Al₂O₃ a fin de estudiar el comportamiento de las especies superficiales formada.

a) cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃

Se monitoreó la adsorción de NO durante los tres ciclos y se observó que en todos los casos tenía la misma forma (Fig 4.5.7).

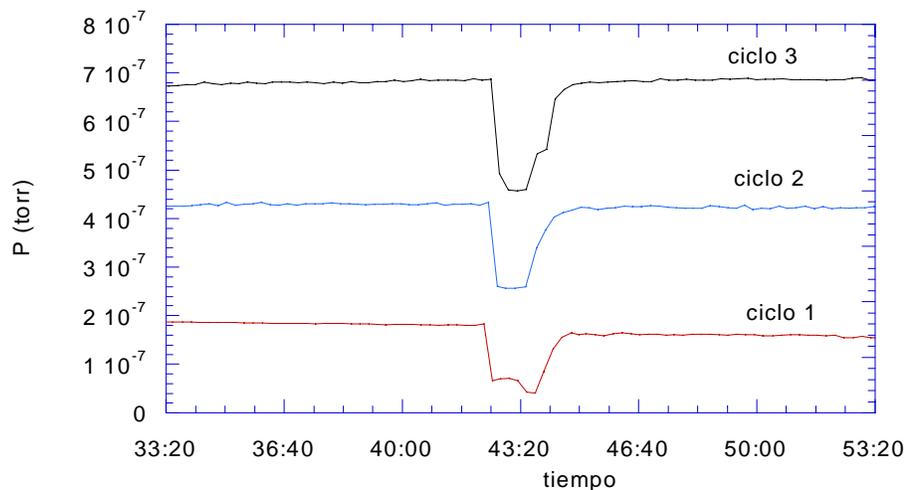


Fig 4.5.7 Ciclos de adsorción de NO sobre cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃

Todas las etapas de desorción siguieron un comportamiento similar al descrito en el inciso ii) de la sección anterior y mostrado en la Fig 4.5.5. El patrón de desorción de NO correspondiente a cada ciclo se muestra en la Fig 4.5.8.

Por otra parte, calculamos el área correspondiente al patrón de desorción de N₂ para cada ciclo y encontramos que disminuyó la cantidad de N₂ emitido (Fig 5.4.9).

Esto confirma que se llevó a cabo la reducción catalítica entre el NO y el acetato remanente, ya que, a medida que se consume el acetato disponible, disminuye la cantidad de N₂ formado (reacción 4.5.3).

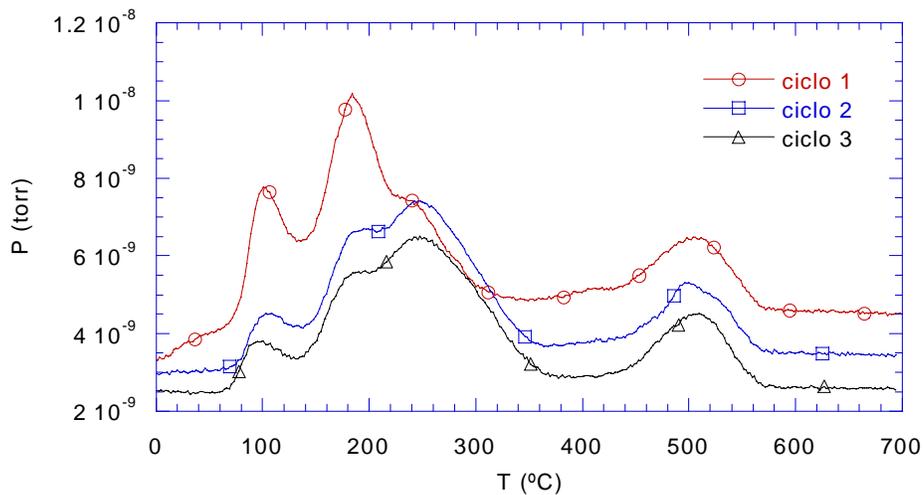


Fig 4.5.8 Ciclos de desorción de NO sobre cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃

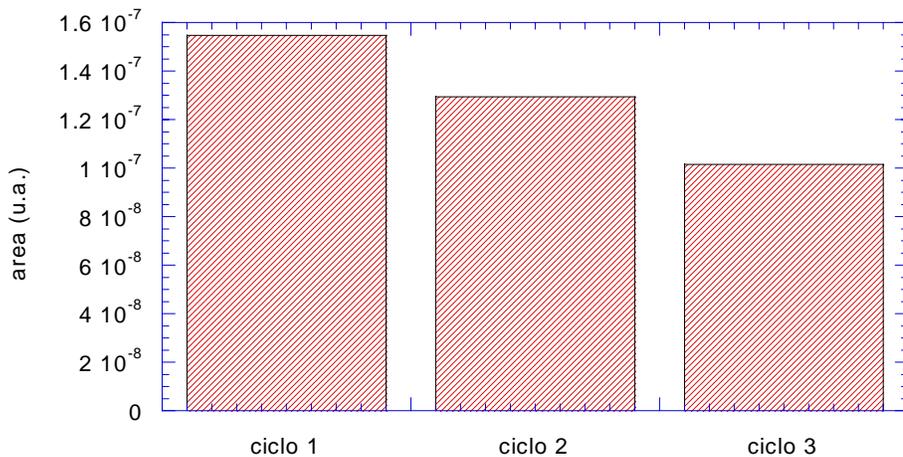


Fig 4.5.9 Nitrógeno (N₂) desorbido durante los ciclos

b) $\text{II-BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En este caso, se realizaron tres ciclos de adsorción-desorción de NO/He, inmediatamente después de la descomposición de la sal soportada (ver 4.2)

La Figura 4.5.10 muestra el patrón de desorción de NO para cada ciclo. A medida que incrementamos el número de ciclos de adsorción, la banda correspondiente a nitritos superficiales sufre un corrimiento en temperatura, iniciando en 230°C durante la descomposición, para iniciar en 220°C , 200°C y 50°C durante los ciclos 1, 2 y 3, respectivamente. Esto indica que a medida que incrementamos el número de ciclos, los nitritos son más inestables térmicamente aún cuando no hay un corrimiento coherente.

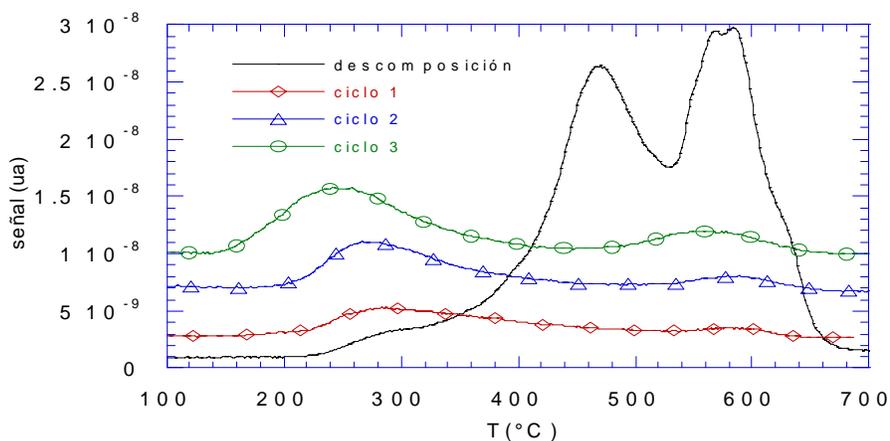


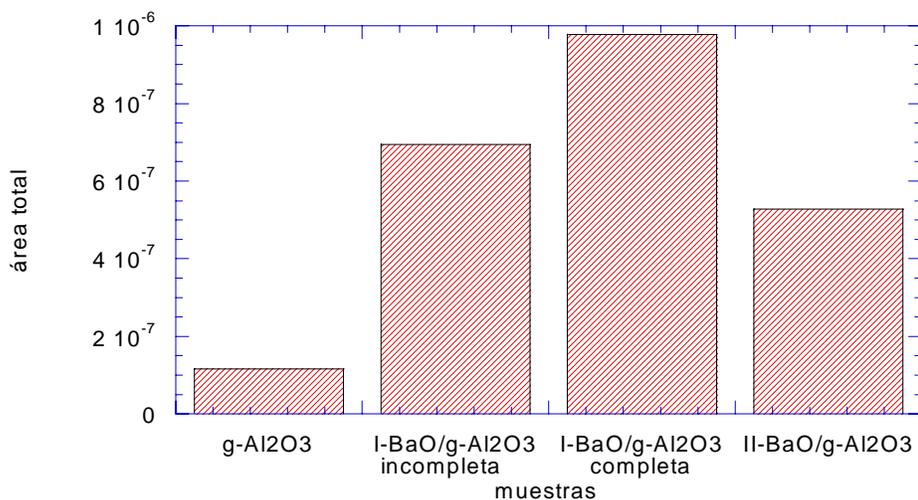
Fig 4.5.10 Ciclos de desorción de NO sobre $\text{II-BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.5.3 Capacidad de adsorción de NO

Por otro lado, se calculó el área bajo la curva de los patrones de desorción de NO y se comparó con la alúmina y las trampas cin-I-BaO/ γ -Al₂O₃, cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃ y II-BaO/ γ -Al₂O₃ (Fig 4.5.11).

La incorporación de 8% en peso de Ba sobre alúmina incrementa 6 veces la capacidad de adsorción de NO en la trampa cin-I-BaO/ γ -Al₂O₃ y 7.5 veces sobre la trampa cc- I-BaO/ γ -Al₂O₃. Al sintetizar la trampa con nitrato de bario, incrementamos la capacidad de adsorción de NO 4.6 veces con respecto a la alúmina.

Al observar el comportamiento de las trampas durante los tres ciclos de adsorción - desorción vemos un efecto interesante (Fig. 4.5.12)



4.5.11 Capacidad de adsorción de NO

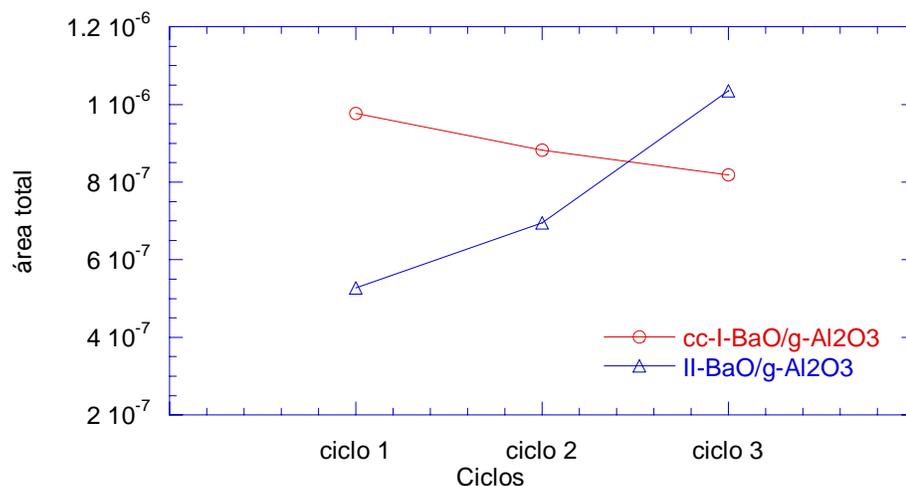


Fig 4.5.12 Capacidad de adsorción de NO de las trampas.

Aunque la trampa cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃, tiene mayor capacidad inicial de adsorción de NO (Fig 4.5.11), ésta disminuye con el número de ciclos (Fig 4.5.12). Por el contrario, la capacidad de adsorción de la trampa II-BaO/ γ -Al₂O₃ mejora con el número de ciclos. Este efecto puede deberse a que cada vez que llevamos a cabo la desorción superamos la temperatura Tamman del nitrato (177°C). Esto permite movilidad de las especies de Ba sobre la superficie. La Fig 4.5.12 sugiere que en la Trampa cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃ se sinteriza el Ba formando clusters que disminuyen el área disponible de adsorción. Por el contrario, es posible que en la trampa II-BaO/ γ -Al₂O₃ suceda el efecto contrario, es decir, dispersión del Ba provocando mayor área expuesta.

De acuerdo a lo anterior, es recomendable el uso de la trampa II-BaO/ γ -Al₂O₃ para ser utilizada como trampa en los vehículos automotores.

- 4.5.1 S. Blonski and S. H. Garofalini, *Catal. Lett.* 25,(1994) 325-326.
- 4.5.2 S. J. Huang, A.B. Walters, M. A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environmental*, 26 (2000) 101-118.
- 4.5.3 F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, and P. Forzatti, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 12732-12745.

4.6 EFECTO DEL OXIGENO PRESENTE EN LA ADSORCION DE NO.

Con objeto de determinar el efecto que tiene el oxígeno presente al adsorber NO sobre la-trampa II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ se realizó un estudio comparativo de ciclos de adsorción-desorción de NO y NO/O₂ mediante el procedimiento descrito en el capítulo 3 (sección 3.6.2).

4.6.1 Adsorción de NO sobre II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

Al desorber NO previamente adsorbido (sin oxígeno en la alimentación) en II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ se observaron dos intervalos de emisión de NO, entre 70°C y 620°C (Fig 4.6.1). Además, se observó la desorción de oxígeno en el segundo intervalo de emisión de NO. De acuerdo a lo discutido en el apartado 5 de este capítulo, corresponde a la descomposición de nitritos entre 70°C y 340°C y la de nitratos entre 340°C y 620°C

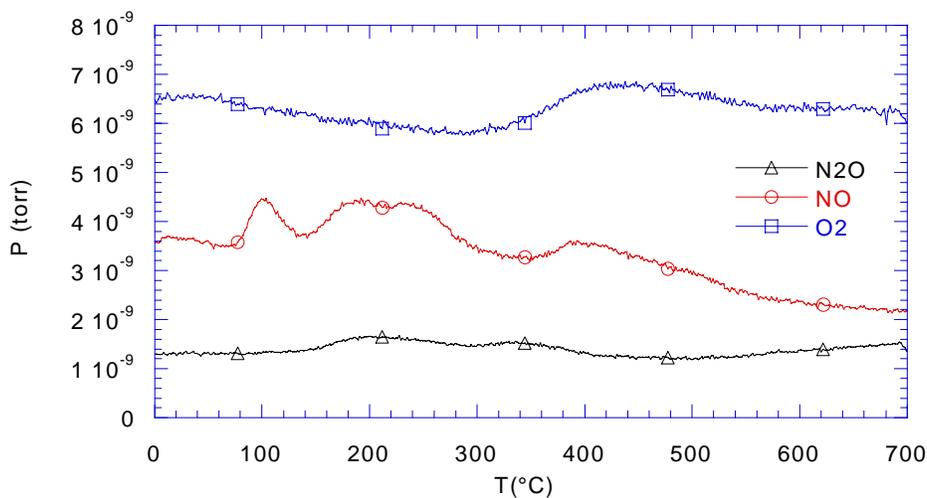


Fig 4.6.1 Patrón de desorción de NO con X O₂ = 0

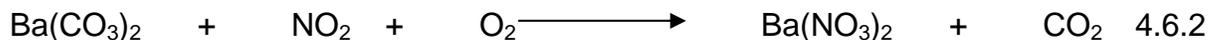
4.6.2 Adsorción de NO / O₂ sobre II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃

Al incorporar oxígeno en la alimentación (2.64% y 3.5% vol) se propició la reacción de oxidación del NO (reacción 4.6.1) para producir NO₂^[4.6.1], ya que el platino es un buen catalizador para la reacción



Una vez formado el NO₂ la etapa subsecuente es la adsorción del NO₂ sobre el sitio básico de acuerdo a lo reportado por Epling et al^[4.6.2], resultando en la formación de especies nitrato superficiales de acuerdo a la reacción propuesta por Kobayashi ^[4.6.3] (reacción 4.6.2), las cuales en condiciones reductoras se desorberán (reacción 4.6.3).

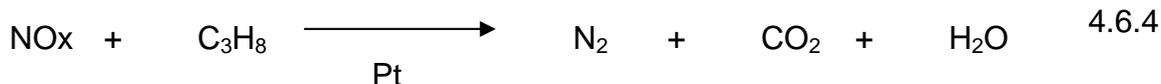
Atmósfera oxidante:



Atmósfera reductora:

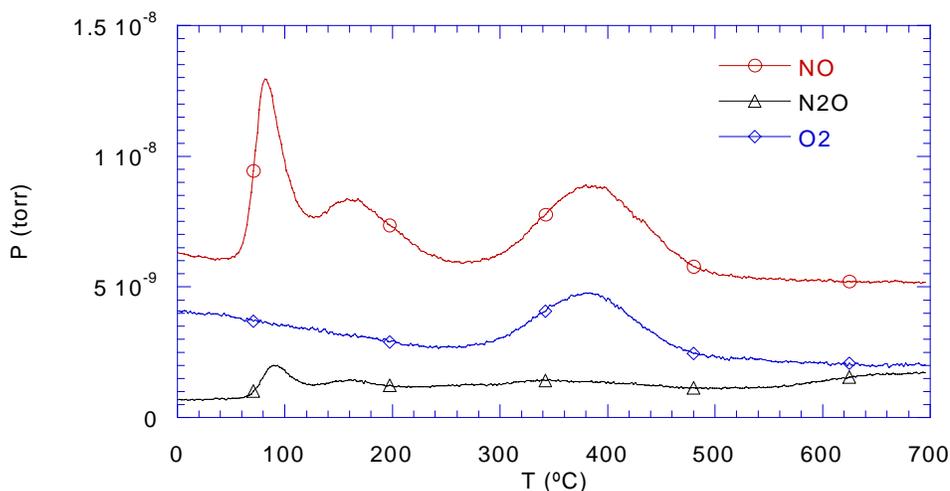


Los NO_x desorbidos serán subsecuentemente reducidos sobre el Pt (reacción 4.6.4). De acuerdo a la reacción propuesta por Takahashi^[4.6.4].



Al analizar los resultados obtenidos de la desorción hecha en la trampa II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃ (Figuras 4.6.2 y 4.6.3) con diferentes concentraciones de oxígeno en la alimentación, observamos la emisión de NO, O₂ y trazas de N₂O. Curiosamente, no hay desorción de NO₂.

El patrón de desorción es similar al obtenido por Mahzoul et al^[4.6.5] con 500 ppm de NO y 7% O₂, ellos observaron la descomposición de nitritos a 253°C y la descomposición de nitratos a 576°C.



4.6.2 Patrón de desorción de NO con $X_{O_2} = 0.0264$

Bögner et al^[4.6.6], reportaron la importancia de la presencia de O₂ en la adsorción para limitar la desorción de N₂O, sin embargo, con las concentraciones de oxígeno utilizadas nosotros detectamos trazas de N₂O en la región de descomposición de nitritos (Fig 4.6.2 y 4.6.3).

De igual manera, la descomposición de nitritos se llevó a cabo de acuerdo a la reacción 4.6.5 entre 50°C y 250°C y la descomposición de nitratos de acuerdo a la reacción 4.6.3 entre 250°C y 500°C.



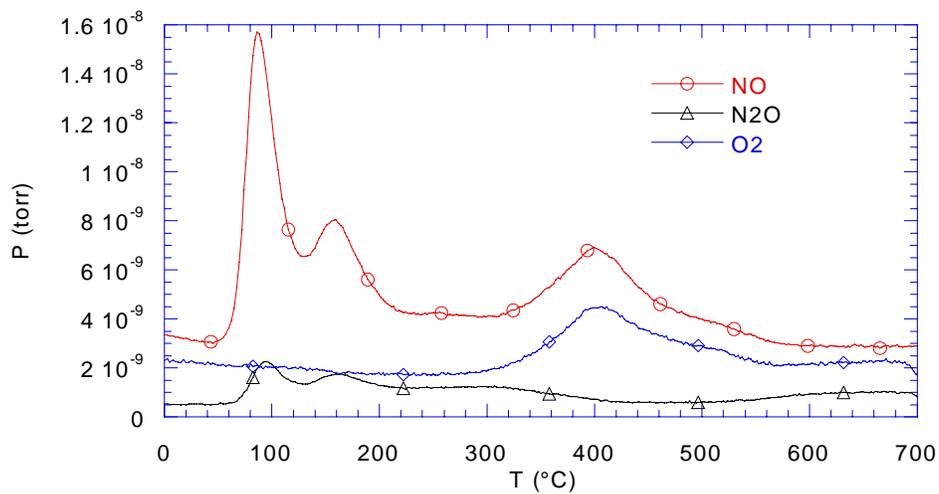
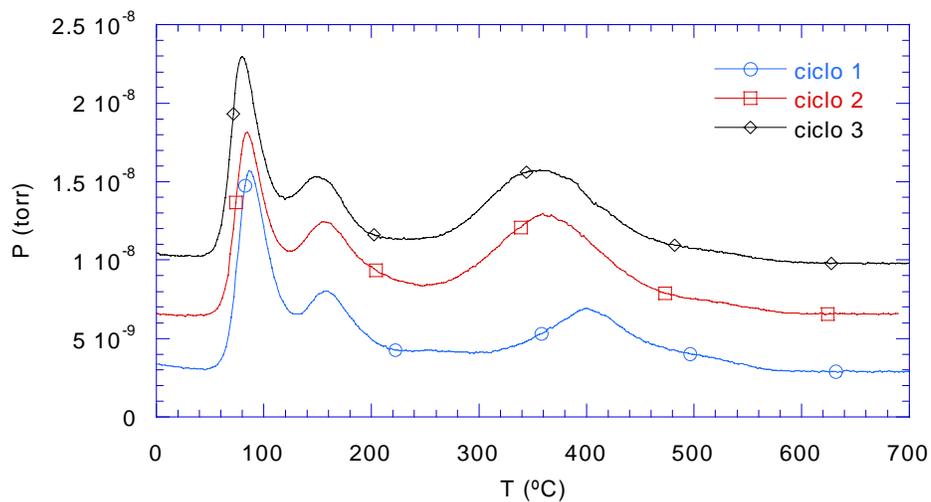


Fig 4.6.3 Patrón de desorción de NO con $X_{O_2} = 0.035$

4.6.3 Ciclos de adsorción-desorción NO/O₂

Se realizaron tres ciclos de adsorción-desorción de NO/O₂ con 3.5% de O₂ en la alimentación sobre la muestra II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃.

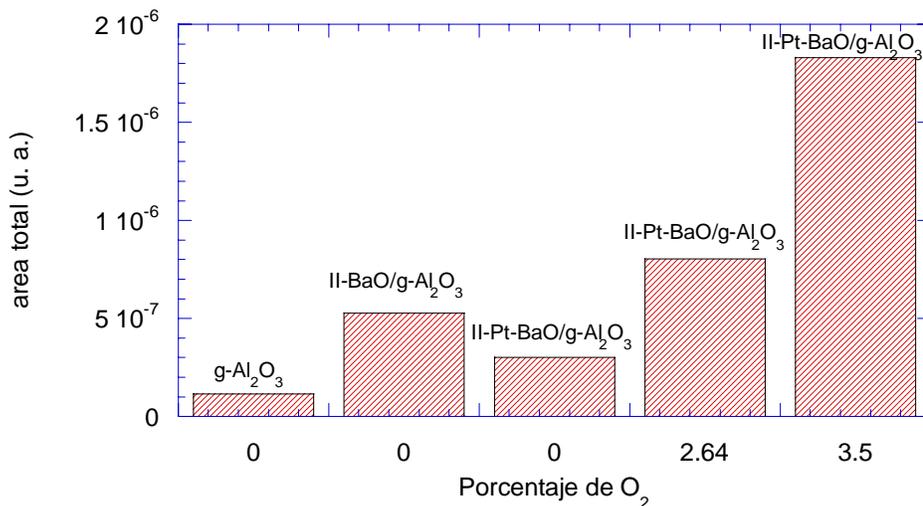
Los patrones de desorción de los tres ciclos (Fig 4.6.4) fueron similares al presentado en la Figura 4.6.3.



4.6.4 Ciclos de adsorción de NO/O₂ sobre II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

4.6.4 Capacidad de adsorción de NO

En la Figura 4.6.5 se muestra de manera gráfica la capacidad de adsorción de la trampa II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ usando diferentes concentraciones de oxígeno en la alimentación.



4.6.5 Capacidad de adsorción de NO

Se calculó el área total del patrón de desorción de NO de la trampa II-BaO/ γ -Al₂O₃ y se observó que la capacidad de adsorción es 2.6 veces la de la alúmina. Al incorporar Pt en la trampa II-BaO/ γ -Al₂O₃ disminuyó 57% la capacidad de adsorción de NO. Es probable que los sitios básicos fueron cubiertos por el metal noble o que dentro del proceso de adición del Pt, el Ba se aglomeró disminuyendo el área de adsorción disponible.

Por el contrario, cuando se incluyó O₂ en la adsorción observamos que la capacidad de adsorción de NO aumentó proporcionalmente a la concentración de oxígeno (Fig 4.6.5). Esto coincide con lo reportado por Takahashi et al.^[4.6.4] y Fridel et al.^[4.6.7] quienes encontraron que la cantidad de NOx adsorbidos aumenta con el incremento de la concentración de oxígeno en la alimentación. Resulta obvio pensar que la capacidad adsorbente esté altamente ligada a la concentración de O₂, puesto que es necesario para la oxidación de NO a NO₂ y también para la formación de nitratos. Sin embargo, la presencia de oxígeno en la etapa de desorción inhibe la cantidad de NOx desorbidos^[4.6.8].

También Kobayashi et al.^[4.6.3] reportaron que al aumentar la concentración de oxígeno de 0 a 10% aumenta la conversión promedio de NO.

Mahzoul et al.^[4.6.5] reportaron que la tasa de formación de nitratos depende de las concentraciones de NO, NO₂, y O₂. El efecto de la concentración de oxígeno puede ser comprendido en términos de la competencia para la adsorción de NO, NO₂ y O₂ sobre los sitios básicos. Cuando la concentración de oxígeno se incrementa manteniendo fija la concentración de NO (o NO₂), hay más oxígeno adsorbido en la superficie, lo cual favorece la formación de nitratos.

Existen partidarios^[4.6.1, 4.6.5, 4.6.10 y 4.6.11] de que el paso controlante en el mecanismo de las trampas sea la oxidación del NO, reacción 4.6.1. En este sentido, se han hecho trabajos comparativos en el uso de Pt ó Pd para la oxidación de NO. Salasc et al.^[4.6.12] encontraron que la oxidación está mucho más limitada en muestras con Pd que en muestras con Pt. Esto parece deberse a que en muestras de Pd el enlace con NO₂ es más fuerte.

Por otro lado, en la Figura 4.6.6 se muestra el comportamiento de la capacidad de adsorción con respecto a los ciclos realizados comparando entre las tres trampas, de lo cual concluimos que la muestra II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ es la que tiene mayor capacidad de adsorción de NO.

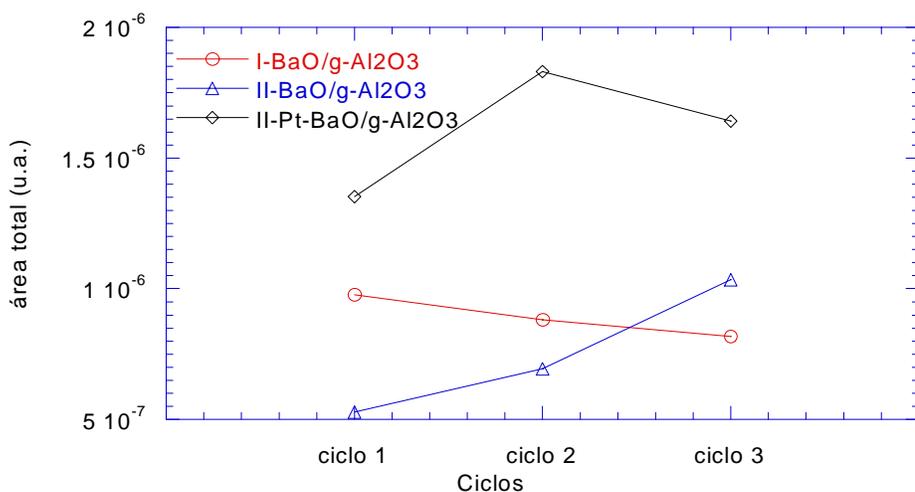


Fig 4.6.6 Capacidad de adsorción de NO de las trampas

-
- 4.6.1 L. Olsson, B. Westerberg, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, and B. Andersson, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 10433-10439
- 4.6.2 William S. Epling, Larry E. Campbell, Aleksey Yezerets, Neal W. Currier, and James E. Parks II, *Catal. Rev. Vol 46, No. 2*, pp. 163-245, 2004
- 4.6.3 T. Kobayashi, T. Yamada, SAE 970745 (1997)
- 4.6.4 N. Takashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, *Catal. Today* 27 (1996) 63-69.
- 4.6.5 H. Mahzoul, J.F. Brilhac, P. Gilot, *Appl. Catal. B: Environmental* 20 (1999) 47-55
- 4.6.6 W. Bögner, M. Krämer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, g Wenninger, F. Wirbeleit, M. S. Brogan, R. J. Brisley, D.E. Webster, *Appl. Catal. B: Environmental* 7 (1995) 153-171
- 4.6.7 E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johansson, and G. Smedler, *J. Catal.* 183 (1999) 196-209
- 4.6.8 A. Amberntsson, H. Persson, P. Engström, B. Kasemo, *Appl. Catal. B: Environmental* 31 (2001) 27-38.
- 4.6.9 E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson and M. Skoglundh, *Catal. Lett* 66 (2000) 71-74
- 4.6.10 H. Y. Huang, R. Q. Long, and R. T. Yang, *Energy and Fuels* 2001, 15, 205-213.
- 4.6.11 L. Olsson, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, and B. Andersson, *J. Phys. Chem. B*, 105, 6895-6906.
- 4.6.12 S. Salasc, M. Skoglundh, E. Fridell, *Appl. Catal. B: Environmental* 36 (2002) 145-160

4.7 DESCONVOLUCIÓN DE LOS PATRONES DE DESORCIÓN DE NO

Con el propósito de conocer las temperaturas de descomposición de las especies formadas superficialmente se realizó la desconvolución de los patrones de desorción de NO.

4.7.1 Desconvolución del patron de desorción de la γ -Al₂O₃

En el espectro obtenido por FTIR observamos tres especies superficiales (ver 4.4.2), las que coinciden con las reportadas por Westerberg et al.^[4.7.1], quién además reporta tres especies más en un estudio sobre las especies formadas sobre alúmina. El propone la formación de tres nitritos y tres nitratos. Esto es congruente si recordamos que para el caso de las trampas nosotros detectamos por FTIR seis especies en total. Por ello la desconvolución del patrón de desorción de la alúmina se hizo tomando en cuenta seis especies, tres bandas fueron requeridas para nitritos y tres bandas para nitratos, los resultados se muestran en la Figura 4.7.1

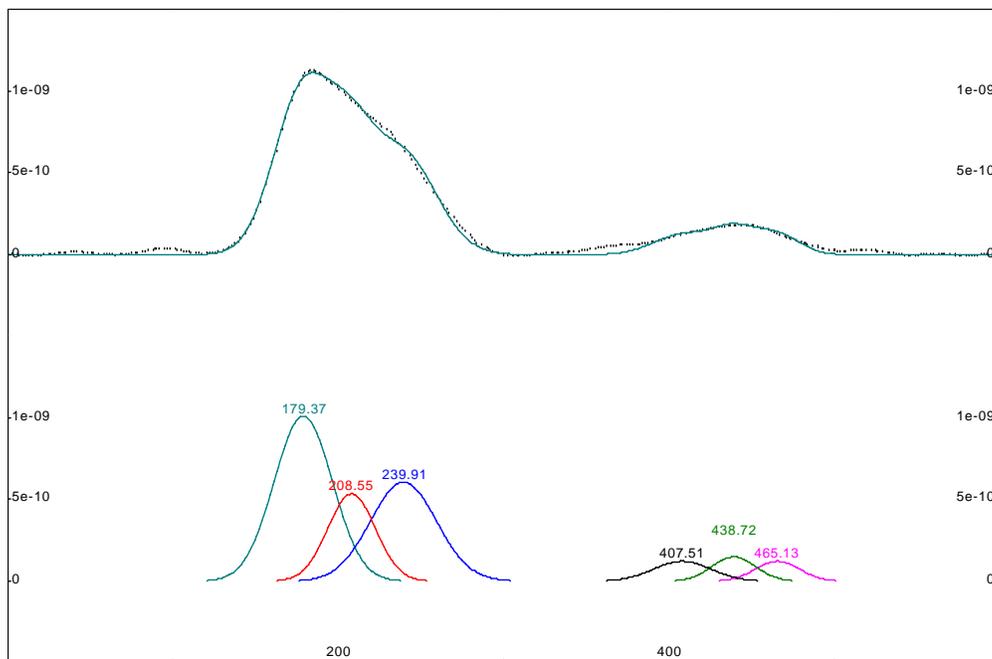


Fig 4.7.1 Desconvolución del patrón de desorción de NO sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.7.2 Desconvolución de los patrones de desorción de *cin-I-BaO*/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y *cc-I-BaO*/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

De acuerdo a nuestros resultados de FTIR hay seis especies asociadas con Ba (3 nitritos y 3 nitratos, ver 4.4.2). Por ello realizamos la desconvolución de los patrones de desorción de ambas trampas utilizando seis bandas. Los resultados se muestran en las Figuras 4.7.2 y 4.7.3

Esto confirma los resultados obtenidos por FTIR pues utilizando seis especies el ajuste es bueno.

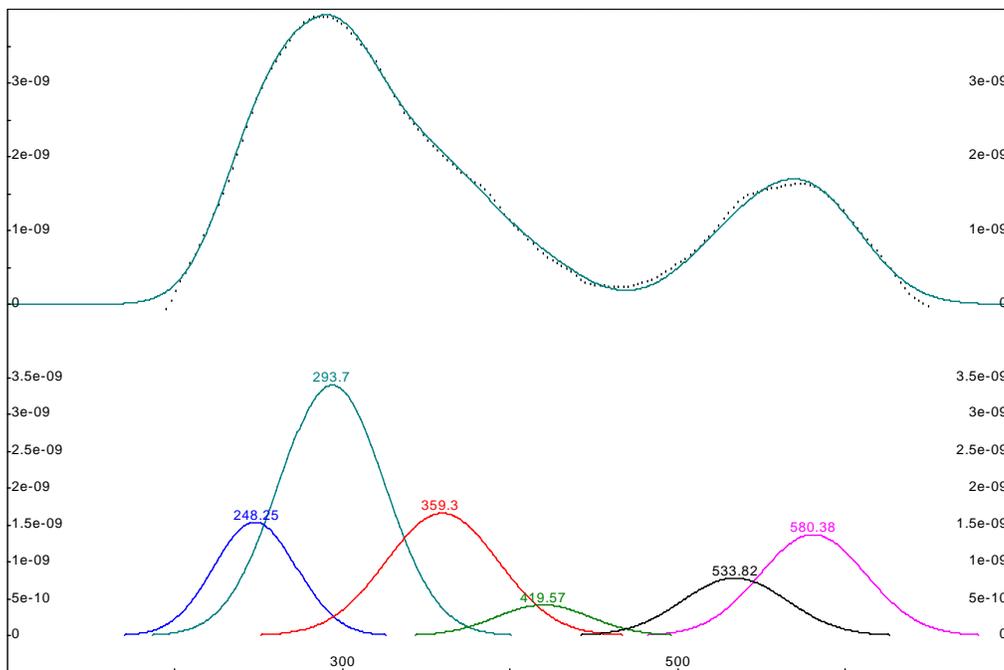


Fig 4.7.2 Desconvolución del patrón de desorción de NO sobre cin-I-BaO/ γ -Al₂O₃

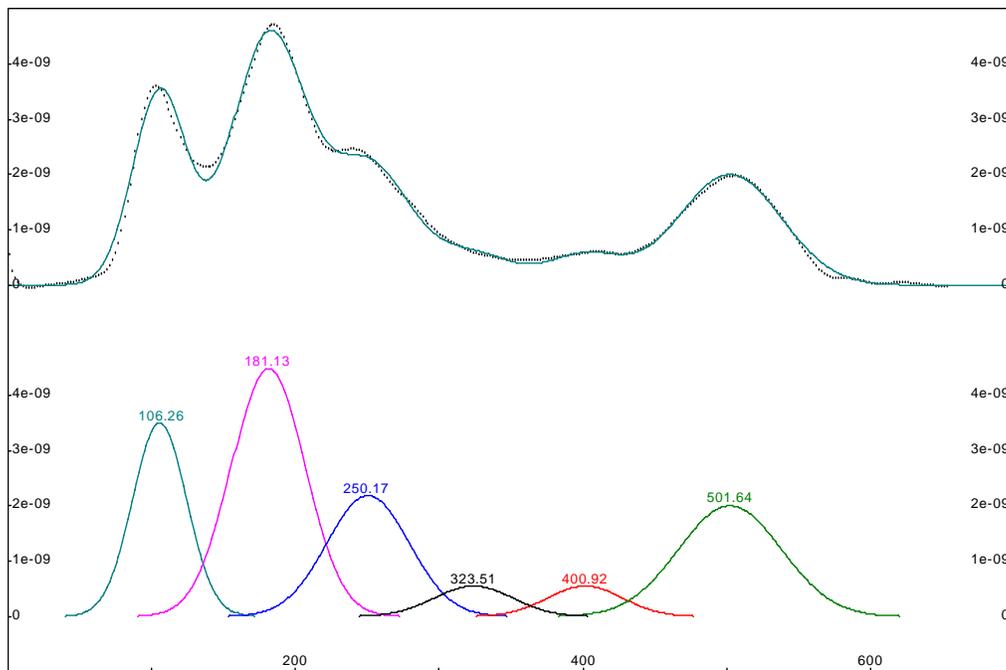


Fig 4.7.3 Desconvolución del patrón de desorción de NO sobre cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃

Comparando las Figuras 4.7.2 y 4.7.3 observamos que las temperaturas de desorción de cada una de las especies son bastante diferentes y además cambian en abundancia relativa. Esto también se observó por IR. Aunque provienen de la misma sal precursora, parece ser que la combustión completa favorece la migración de los carbonatos formando clusters (ver 4.5.3) teniendo menor área expuesta, lo cual permite que las especies se descompongan a menor temperatura.

Las desconvoluciones de los patrones de desorción de los tres ciclos de adsorción - desorción realizados con la trampa cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃ se muestran en el Apéndice D.

En la Fig 4.7.4 se grafica el área obtenida por desconvolución para cada especie en cada ciclo y observamos que la abundancia relativa de cada especie varía con respecto al ciclo. Esto puede deberse a la migración de los sitios de adsorción sobre la superficie. Por lo tanto, tenemos una superficie diferente en cada ciclo. Esto corrobora lo observado en el apartado 4.5.3.

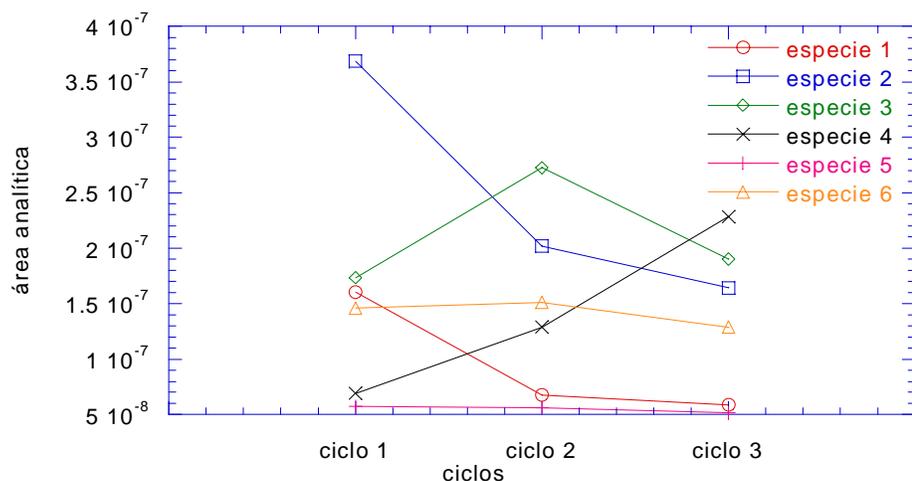


Fig 4.7.4 Comportamiento de las especies formadas sobre
 cc- I-BaO/ γ -Al₂O₃

Con base en nuestros resultados por FTIR y a lo reportado en la literatura asignamos como nitritos las tres especies que se desorben a menor temperatura y las tres siguientes las asignamos a nitratos. Los resultados integrados se muestran en la Fig 4.7.5.

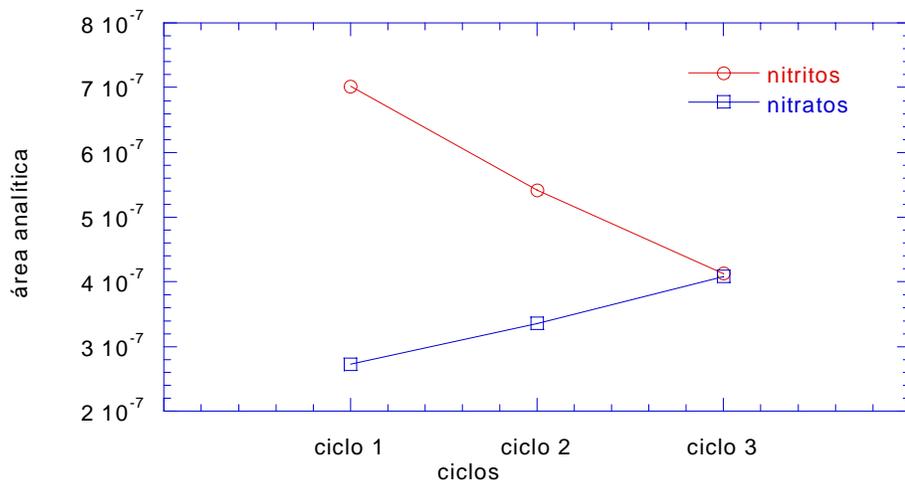


Fig 4.7.5 Comportamiento de las especies agrupadas en la trampa
 cc- I-BaO/ γ -Al₂O₃

En el caso de la muestra cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃ observamos una disminución en la cantidad de nitritos formados a lo largo de los ciclos, mientras que, por el contrario, la cantidad de nitratos formados aumentó. Esto sugiere que los sitios de adsorción que inicialmente formaban nitritos, en los ciclos subsecuentes prefieren formar nitratos. Westerberg et al.^[4.7.1] propusieron que para la formación de nitratos es necesaria la formación de nitritos como primer paso y corroboró experimentalmente el cambio de nitritos a nitratos. Posteriormente Prinetto et al.^[4.7.2] reportaron un mecanismo para el funcionamiento de las trampas en el cual plantea que la descomposición de nitritos limita la formación de nitratos (reacción

4.7.1). Mahzoul et al.^[4.7.3] también observó las especies de nitritos antes de ser transformadas en nitratos. Esto concuerda con nuestros resultados.



Finalmente, observamos que en los dos primeros ciclos, la cantidad de nitritos formados es mayor que la cantidad de nitratos formados, sin embargo, tres ciclos son suficientes para que la cantidad de nitritos formados sea igual a la de nitratos.

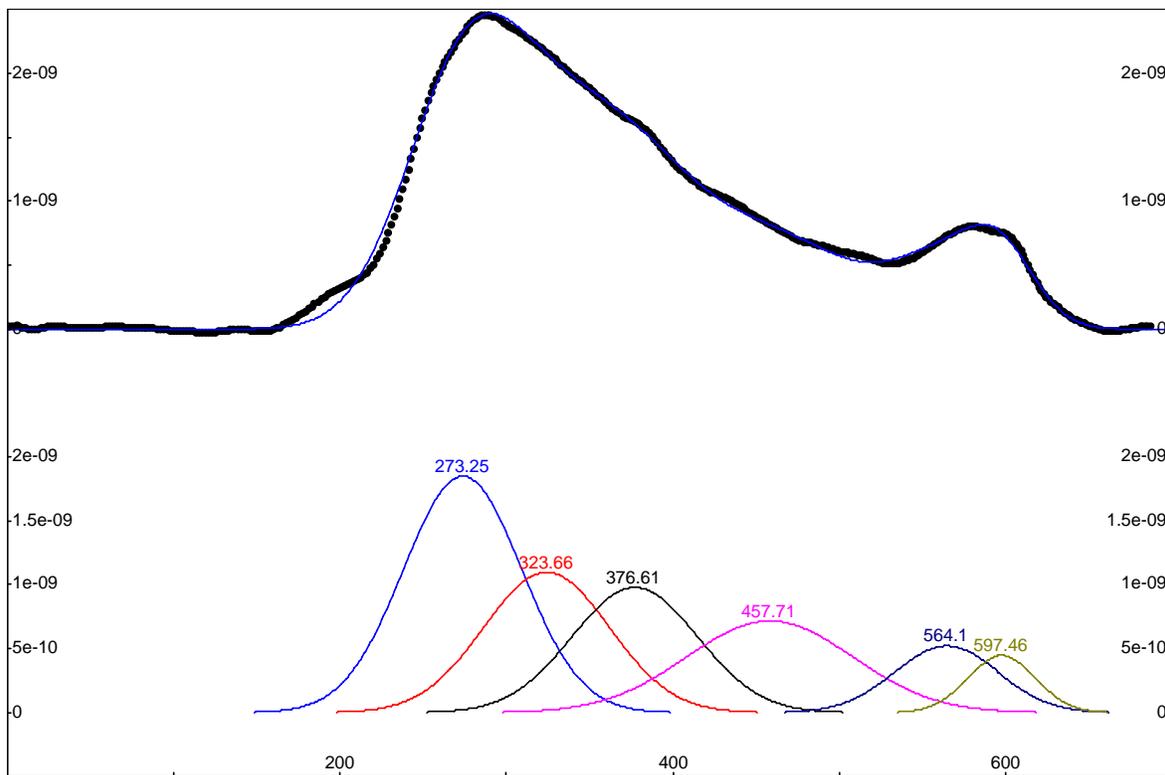
4.7.3 Desconvolución de los patrones de desorción de $\text{II-BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se retomó una vez más nuestra propuesta de acuerdo a nuestros resultados de FTIR y realizamos la desconvolución del patrón de desorción de NO utilizando seis especies, el resultado se muestra en la Figura 4.7.6.

De igual manera se realizó la desconvolución de cada patrón de desorción para los ciclos 2 y 3 bajo el mismo criterio de seis especies y se calcularon las áreas correspondientes. Los resultados se muestran en el Apéndice D.

Observamos también que las temperaturas de desorción de cada una de las especies son bastante diferentes y además cambian en abundancia relativa de un ciclo a otro.

En la Figura 4.7.7 se grafica el área correspondiente a cada especie en cada ciclo. En este caso, se observa también que las especies varían en concentración durante los tres ciclos.



4.7.6 Desconvolución del patrón de desorción de NO sobre II-BaO/γ-Al₂O₃

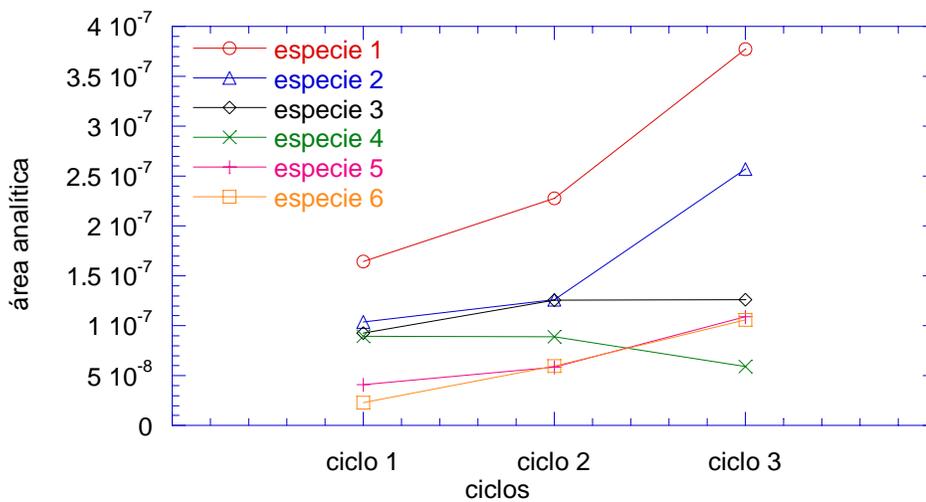


Fig 4.7.7 Comportamiento de las especies formadas sobre II-BaO/γ-Al₂O₃

Agrupamos las especies suponiendo que las tres primeras corresponden a nitritos y las tres últimas a nitratos. Al graficar, observamos que el comportamiento de la muestra II-BaO/ γ -Al₂O₃ (Fig 4.7.8) es diferente al de la muestra cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃ (Fig 4.7.7).

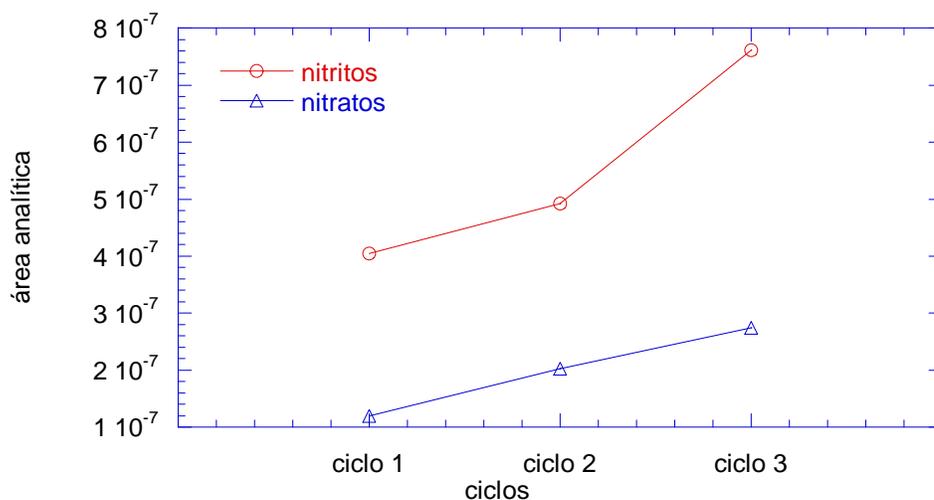


Fig 4.7.8 Comportamiento de las especies agrupadas II-BaO/ γ -Al₂O₃.

En el caso de la trampa II-BaO/ γ -Al₂O₃ observamos que tanto la cantidad de nitritos como de nitratos formados aumentan en cada ciclo, esto es que en cada ciclo hay mayor disponibilidad de sitios de adsorción. Al igual que sucedió con la trampa cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃, con la trampa II-BaO/ γ -Al₂O₃ la formación de nitritos es mayor que la de nitratos.

Finalmente, podemos concluir que nuestros resultados coinciden con los reportados en la literatura por Westerberg. Inicialmente la literatura menciona al nitrato de bario (Ba(NO₃)₂) como única especie formada en la superficie de la trampa^[4.7.4 al 4.7.9]. Posteriormente, la literatura se enfocó básicamente a identificar el número de especies formadas al adsorber NO en la trampa.

Mahzoul et al.^[4.7.3] proponen en 1999, la formación de dos especies (1 nitrito y 1 nitrato); en el mismo año Fridell et al.^[4.7.10] observaron mediante FTIR la formación de tres especies (1 nitrito y 2 nitratos). En el año 2000, Fridell et al.^[4.7.11] reportaron la formación de seis especies (4 nitritos y 2 nitratos). Un año más tarde, Westerberg et al.^[4.7.1] reportaron un estudio sobre las especies formadas ajustando sus espectros obtenidos por FTIR, propone la formación de seis especies sobre alúmina (3 nitritos y 3 nitratos) y seis especies asociadas con Ba (3 nitritos (monodentado, lineal y N- coordinado) y 3 nitratos (monodentado, puente y bidentado)). Su propuesta coincide con nuestros resultados.

4.7.4 Desconvolución de los patrones de desorción de II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

Se realizó la desconvolución de los patrones de desorción de NO en el caso de la muestra II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃. Suponiendo la presencia de seis especies adsorbidas, se calcularon las áreas correspondientes a cada especie. Los resultados se muestran en el Apéndice D.

En la Figura 4.7.9 se grafica el área correspondiente a cada especie en cada ciclo. Se observa también que la abundancia relativa de las especies varía durante los tres ciclos. Como ya lo explicamos en los apartados anteriores, parece ser que la superficie cambia con cada ciclo debido a la restructuración de la superficie.

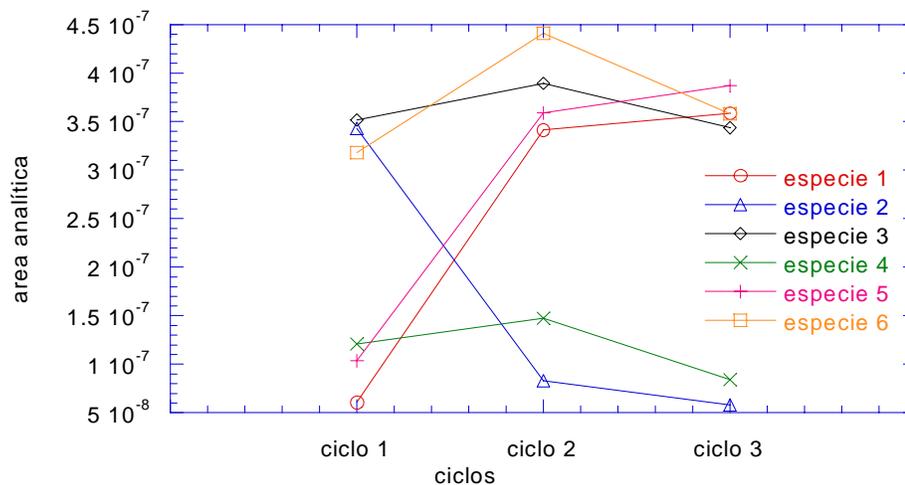


Fig 4.7.9 Comportamiento de las especies formadas sobre la muestra II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃,

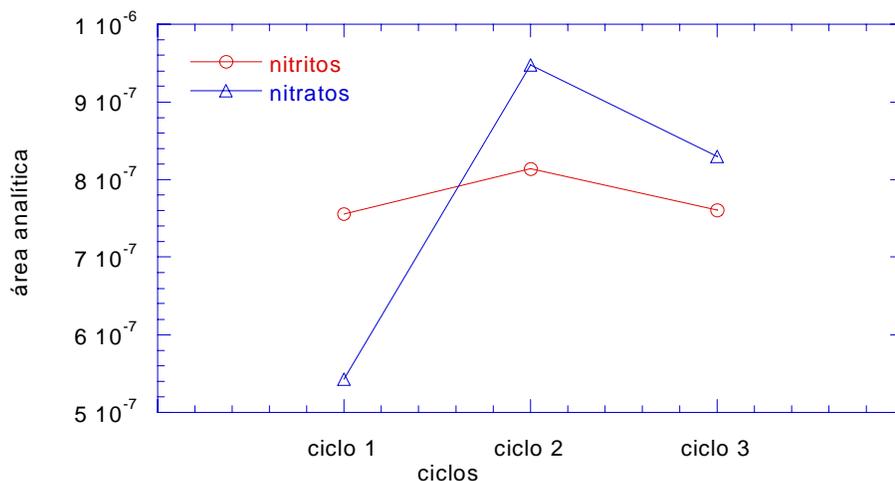
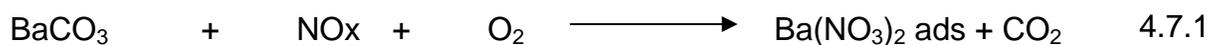


Fig 4.7.10 Comportamiento de las especies agrupadas sobre la muestra II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃,

Una vez más, agrupamos las especies suponiendo que las tres primeras corresponden a nitritos y las tres últimas a nitratos. El comportamiento de la muestra II-BaO/ γ -Al₂O₃ (Fig 4.7.8) fue diferente al de la muestra II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ (Fig 4.7.10), aparentemente porque su funcionamiento requiere de la presencia de sitios adyacentes de Pt y Ba como lo mencionó Takahashi et al.^[4.7.9], quienes propusieron que el paso limitante es la migración del NO₂ desde el Pt hacia el Ba. En la Figura 4.7.10 también se observa que la cantidad de nitratos formados inicialmente es inferior a los nitritos formados, pero a partir del segundo ciclo es mayor.

De acuerdo a los resultados publicados por Kobayashi et al.^[4.7.12] existen dos reacciones favorables para el Ba:



Esto sugiere que en el primer ciclo de adsorción sólo se lleve a cabo la reacción 4.7.1, posteriormente, una vez desorbidas las especies se liberan sitios de adsorción como BaO, con lo cual puede llevarse a cabo la reacción 4.7.2 de manera simultánea con la reacción 4.7.1 a partir del segundo ciclo. Esto explica porque existen dos rutas viables para la formación de nitratos adsorbidos y porque a medida que aumentamos el número de ciclos aumenta la cantidad de nitratos.

- 4.7.1 B. Westerberg, E. Fridell, J. Mol. Catal. A: Chemical 165 (2001) 249-263.
- 4.7.2 F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, and P. Forzatti, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 12732-12745
- 4.7.3 H. Mahzoul, J. F. Brilhac, P. Gilot, Appl. Catal. B: Environmental 20 (1999) 47-55
- 4.7.4 *NOx Storage Catalyst*, ACEA data of the sulphur effect on advanced emission control technologies, July 2000, 9-21
- 4.7.5 A. Amberntsson, H. Persson, P. Engström, B. Kasemo, Appl. Catal. B: Environmental 31(2001) 27- 38
- 4.7.6 S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, Appl. Catal. B: Environmental 26 (2000) 5-16
- 4.7.7 S. Hodjati, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, Appl Catal. B: Environmental 27 (2000) 117-126
- 4.7.8 T. Kobayashi, T. Yamada and K. Kayano, SAE paper 970745
- 4.7.9 N. Takashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, Catal Today 27 (1996) 63-69
- 4.7.10 E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johansson, and G. Smedler, J. Catal. 183 (1999) 196-209
- 4.7.11 E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson and M. Skoglundh, Catal. Lett. 66 (2000) 71-74
- 4.7.12 T. Kobayashi, T. Yamada, SAE 970745 (1997)

4.8 CICLOS ENTRE CONDICIONES OXIDANTES Y REDUCTORAS

Se realizaron ciclos de adsorción-desorción sobre las dos trampas A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ y B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ cambiando de condiciones oxidantes (lean) a condiciones reductoras (rich), bajo el procedimiento descrito en el capítulo 3 (inciso 3.6.3 a). Se realizó el experimento para tres concentraciones de NO (330, 500 y 600 ppm).

4.8.1 Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

En la Figura 4.8.1 se observa claramente que al iniciar el paso de la mezcla de gases por la trampa, el NO se adsorbe casi en su totalidad y continúa haciéndolo durante 14 minutos hasta que se satura. La línea de saturación está 70 ppm por debajo de la estabilización en bypass, lo que atribuimos a que además de la adsorción hay reducción de NO en condiciones oxidantes. El sistema Pt/Al₂O₃ ha demostrado ser eficiente en la conversión de NO_x a 400°C en condiciones oxidantes^[4.8.1, - 4.8.4,], además de conservar su actividad durante 4 h. Esto se comprueba observando que la concentración de hidrocarburo también disminuye. Esta diferencia aumenta con el número de ciclos, probablemente a causa del N₂ acumulado en la superficie, el que está involucrado en el mecanismo de reducción^[4.8.1].

Cuando se realiza el cambio de condiciones, es decir, bajo condiciones reductoras, el NO adsorbido se descompone. La línea base en estas condiciones dista 22 ppm de la obtenida con el bypass. Esta variación puede ser ocasionada por la reducción del NO sobre el Pt a N₂ y la producción de N₂O.

Una característica notable de la trampa es que ésta resorbe los NO_x hasta que hacemos el cambio en las condiciones de reacción.

Cabe resaltar que la curva de saturación es similar a la reportada por Takahashi et al.^[4.8.5] y Mahzoul et al.^[4.8.6]

En la Figura 4.8.2 se muestra el mismo experimento con 500 ppm de NO en la alimentación. En este caso, cada etapa duró 21 minutos. Se observa que la estabilización de la concentración de NOx en la desorción tiende a igualarse con la concentración de NOx en el bypass, mientras que las concentraciones de NO y NO₂ permanecen constantes. Esto sugiere que la producción de N₂O que existía al inicio de los ciclos desaparece. La formación de N₂O es propiciada por la alúmina debido a la deficiencia estequiométrica de oxígeno mencionada por Blonski^[4.8.7] (discutida en el inciso 4.5.1). Suponemos que en el transcurso de los ciclos esta deficiencia se ve satisfecha hasta desaparecer, es decir, hay un punto en el que la alúmina se estabiliza. Esto lo confirman los resultados obtenidos mediante espectrometría de masas (ver 4.6.2).

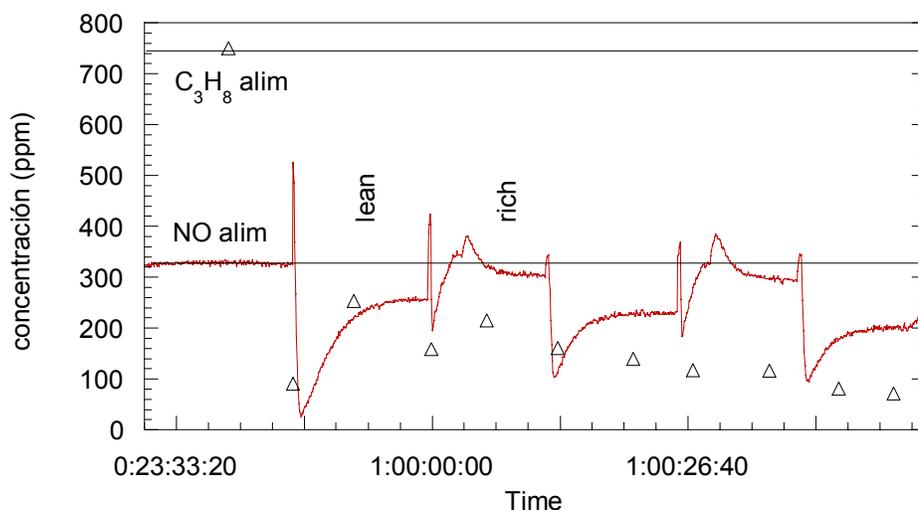


Fig. 4.8.1 Ciclos lean-rich con 330 ppm de NO, – NOx, Δ C₃H₈
 velocidad espacial = 81 425 h⁻¹ Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

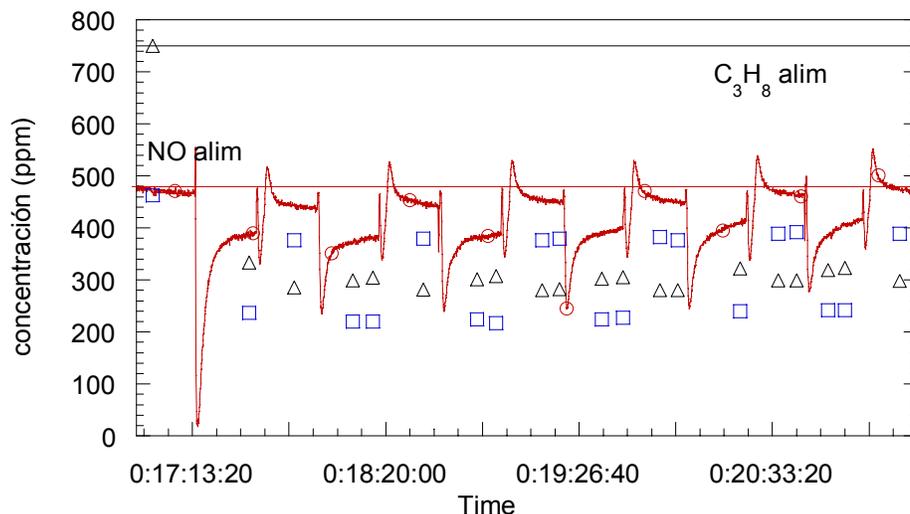


Fig. 4.8.2 Ciclos lean-rich a 500ppm, – NOx, Δ C₃H₈, \square NO
 velocidad espacial = 81 425 h⁻¹ Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

La presencia de NO₂ en condiciones oxidantes la atribuimos a la oxidación de NO sobre Pt^[4.8.8]. La concentración de NO₂ en condiciones reductoras es mucho menor que bajo condiciones oxidantes, lo cual sugiere que en esas condiciones el NO₂ (proveniente de la descomposición de los nitratos) se reduce sobre el Pt a N₂ (reacción 4.8.1), como lo mencionaron Fridell et al.^[4.8.9]



Con la concentración de 600 ppm de NO en la alimentación (Fig 4.8.3), la línea base de desorción es la misma que la de bypass, es decir, no hay producción de N₂O.

El NO₂ desorbido fue reducido totalmente en condiciones reductoras. En este caso, las líneas base de adsorción y desorción permanecieron constantes durante los ciclos.

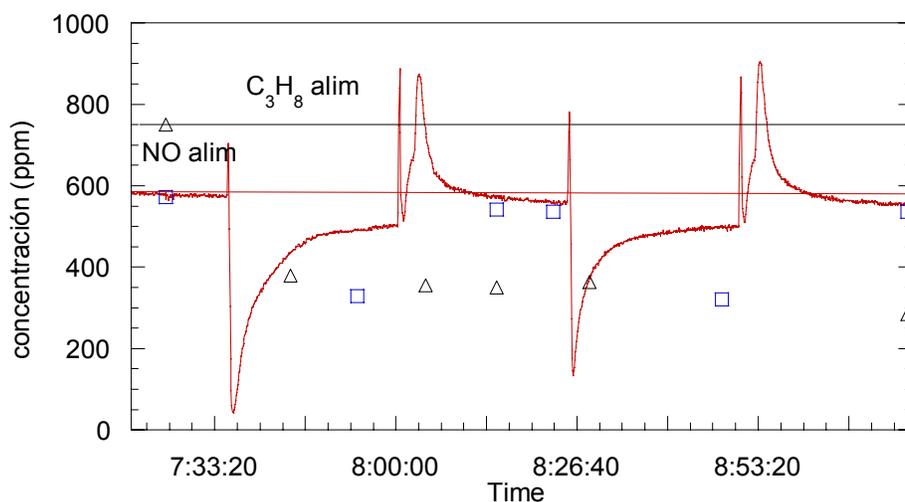


Fig. 4.8.3 Ciclos lean-rich a 600 ppm, — NOx, Δ C₃H₈, \square NO
 velocidad espacial = 81 425 h⁻¹ Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

4.8.2 Trampa B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

En la Fig 4.8.4 y 4.8.5 se muestra el mismo experimento con 500 ppm y 600 ppm, respectivamente, de NO en la alimentación. Se observa que 21 minutos de duración en cada etapa son suficientes para saturar la trampa en condiciones oxidantes. De igual manera, observamos también que la línea base en estas condiciones dista de la obtenida con el bypass ocasionada por la reducción de NO.

El comportamiento de los ciclos de adsorción-desorción coincide con los resultados reportados en la literatura^[4.8.9 - 4.8.14].

Para ambas concentraciones de NO, se obtuvo una conversión de reducción de NOx en condiciones reductoras del 98% y además se mantuvo constante durante los ciclos. La conversión global por ciclo fue de 56%.

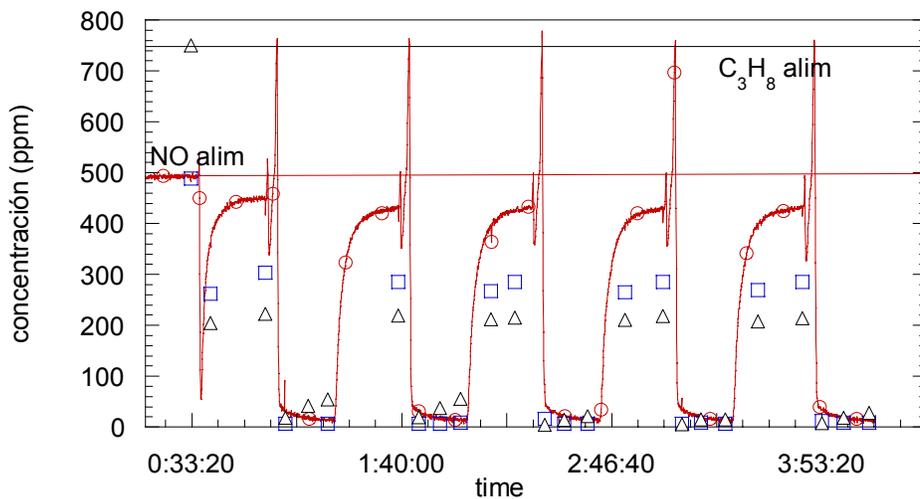


Fig. 4.8.4 Ciclos lean-rich a 500 ppm, — NOx, Δ C₃H₈, \square NO
 velocidad espacial = 81 425 h⁻¹ Trampa B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

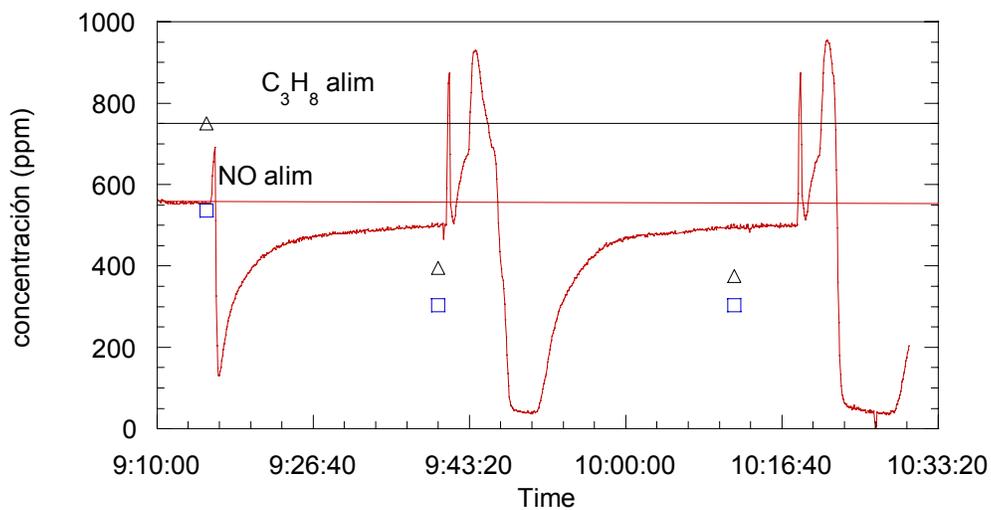


Fig. 4.8.5 Ciclos lean-rich a 600 ppm, — NOx, Δ C₃H₈, \square NO
 velocidad espacial = 81 425 h⁻¹ Trampa B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

4.8.3 Trampa Comercial

Con el objeto de comparar el comportamiento de las trampas sintetizadas con el de una trampa comercial, se realizaron ciclos oxidantes-reductores sobre un monolito manteniendo la misma velocidad espacial de $81\ 425\ \text{h}^{-1}$.

El comportamiento de la trampa comercial con 300 ppm, 500 ppm y 600 ppm de NO en la alimentación (Fig 4.8.6, 4.8.7 y 4.8.8) es similar al de la trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃. Sin embargo, a diferencia de la trampa A en la trampa comercial no hubo reducción de NO con C₃H₈. Tampoco se observó emisión de NO₂. Es probable que las trazas de NO₂ provenientes de la descomposición de los nitritos y nitratos se redujeron con el C₃H₈.

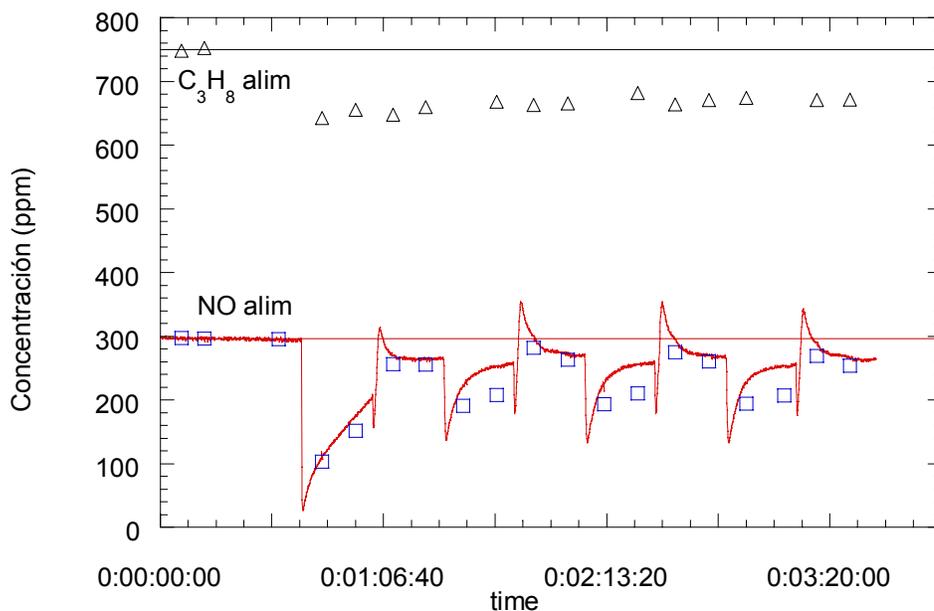


Fig. 4.8.6 Ciclos lean-rich a 300 ppm, — NOx, Δ C₃H₈, \square NO
 velocidad espacial = $81\ 425\ \text{h}^{-1}$ Trampa Comercial

De la Figura 4.8.7 se observa que con 500 ppm de NO hubo mayor consumo de C_3H_8 , lo que sugiere que a esta concentración el NO le permite al hidrocarburo reaccionar en los sitios de Pt de la trampa.

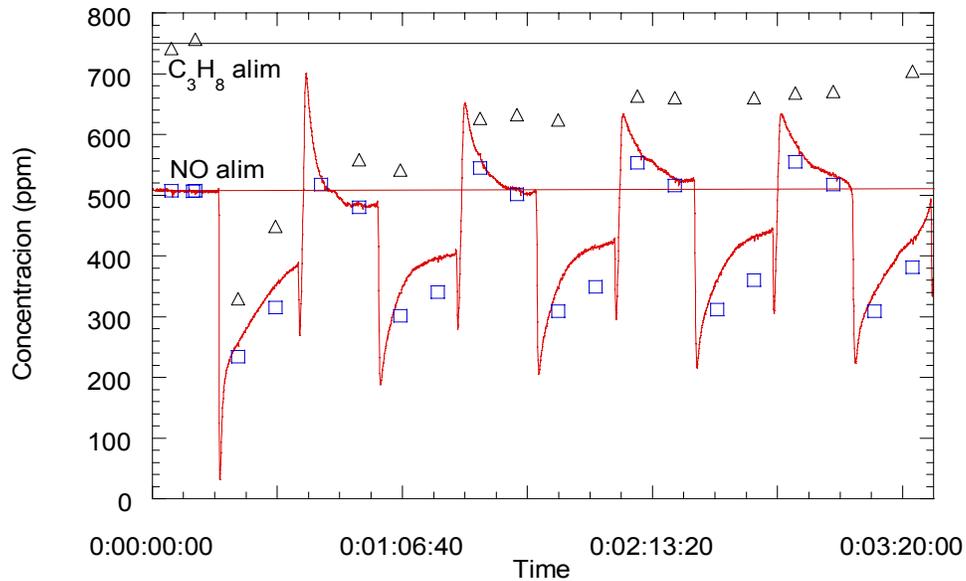


Fig. 4.8.7 Ciclos lean-rich a 500 ppm, — NOx, Δ C_3H_8 , \square NO
 velocidad espacial = $81\ 425\ h^{-1}$ Trampa Comercial

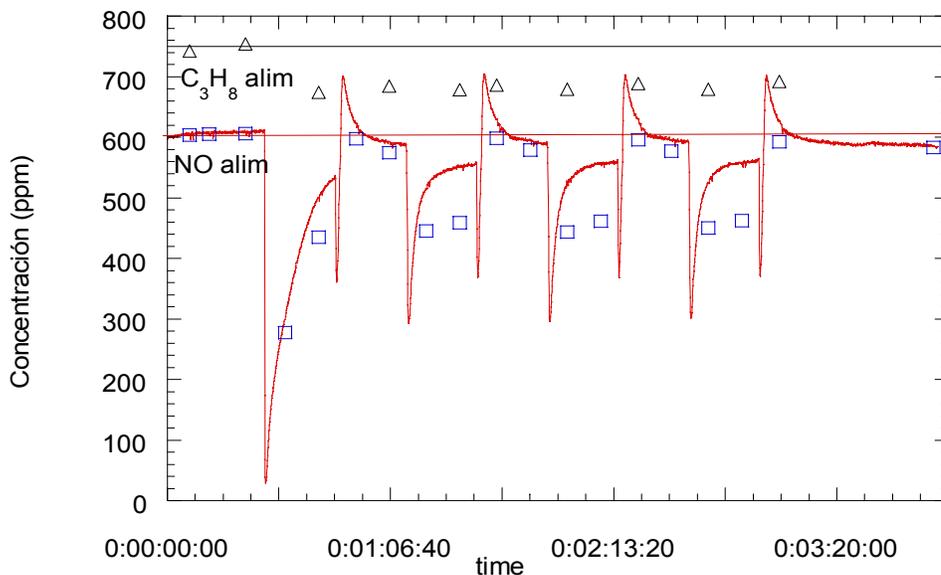


Fig. 4.8.8 Ciclos lean-rich a 600 ppm, — NOx, Δ C₃H₈, \square NO
 velocidad espacial = 81 425 h⁻¹ Trampa Comercial

A 600 ppm el consumo de hidrocarburo se mantuvo constante en ambas condiciones de reacción, además, hubo emisión de NO₂, posiblemente con ésta concentración de NO el hidrocarburo no alcanza a adsorberse lo suficiente como para reaccionar y reducir todo el NO₂ emitido.

4.8.4 Capacidad de adsorción / desorción de NOx

Calculando el área de cada pico obtenemos la cantidad de NOx adsorbida. Esta se reporta en la Figura 4.8.9. En el caso de la Trampa A, en el primer ciclo, la cantidad adsorbida fue mayor en relación a los demás ciclos debido a que al inicio todos los sitios de adsorción se encuentran disponibles y fueron formadas todas las especies de nitratos y nitritos posibles (ver 4.4). Durante la desorción sólo una

parte de estas especies fue desorbida, liberando sitios de adsorción. Estos son los que estuvieron disponibles para los ciclos subsecuentes.

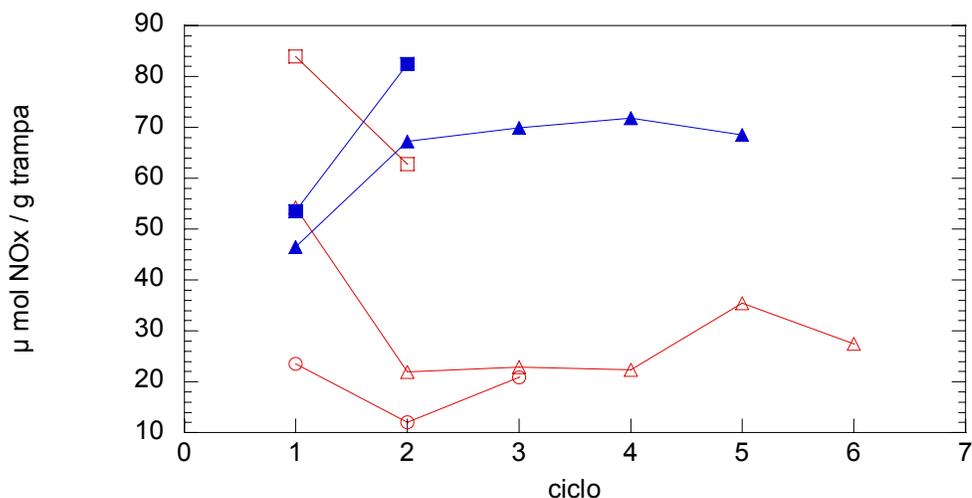


Fig. 4.8.9 Capacidad de adsorción de la Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ ○ 330 ppm, △ 500 ppm, □ 600 ppm; B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃, ▲ 500 ppm, ■ 600 ppm

También se observó que al aumentar la concentración de NO en la alimentación fue mayor la capacidad de adsorción. En el caso de 330 ppm y 500 ppm se observó una ligera tendencia al incremento de la capacidad de adsorción a medida que incrementamos el número de ciclos. Esto concuerda con los resultados obtenidos anteriormente monitoreando por espectrometría de masas (Ver 4.6).

Cabe señalar que la capacidad de adsorción fue mayor en la Trampa B que en la Trampa A para una misma concentración de NO en la alimentación. Probablemente el Pt en la trampa B se encontró más disperso, lo cual favoreció la producción de NO₂ formando mayor cantidad de nitratos.

En las Figuras 4.8.10 y 4.8.11 se muestra la cantidad de NOx emitidos a la atmósfera después de las trampas. Comparando ambas figuras observamos que empleando la Trampa B se tiene menor emisión de NOx y es proporcional a la concentración de NO en la alimentación.

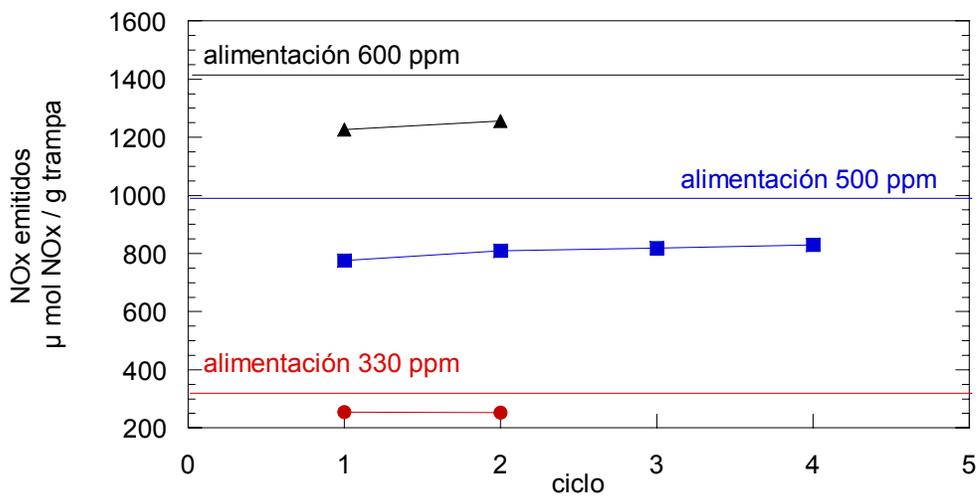


Fig. 4.8.10 Emisión de NOx durante 4 ciclos de la Trampa A-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃ ● 330 ppm, ■ 500 ppm, ▲ 600 ppm

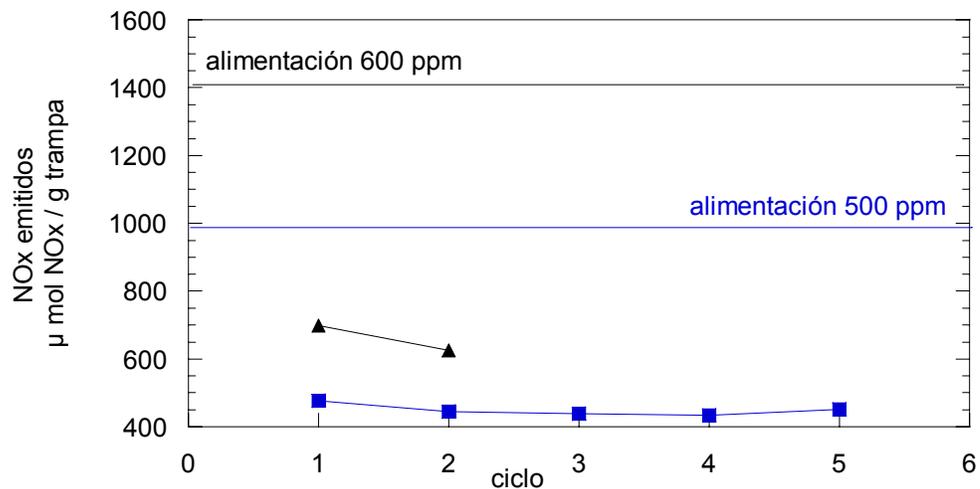


Fig. 4.8.11 Emisión de NOx durante 5 ciclos de la Trampa B-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃ ● 330 ppm, ■ 500 ppm, ▲ 600 ppm

La máxima conversión de reducción obtenida con la Trampa B fue del 98% y la conversión global fue del 56% (Fig. 4.8.12).

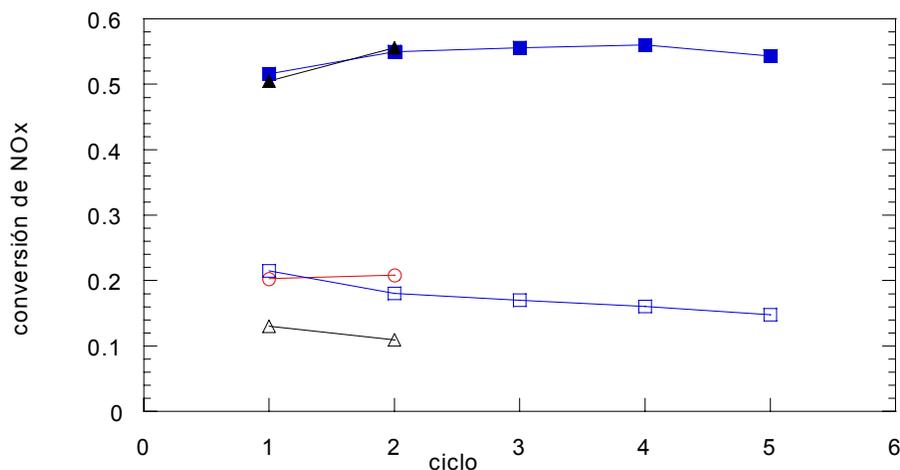


Fig. 4.8.12 Conversión total de NO_x durante 5 ciclos de la Trampa A-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃ ○ 330 ppm, □ 500 ppm, △ 600 ppm; B-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃, ■ 500 ppm, ▲ 600 ppm

4.8.5 Selectividad de la Trampa para el almacenamiento de NO_x

En la Fig 4.8.13 se muestra el efecto de la concentración de NO en la alimentación sobre la selectividad hacia la formación de especies adsorbidas (nitratos y nitritos). En el caso de la Trampa A, en el primer ciclo existió una mayor selectividad a especies adsorbidas, pero para los ciclos subsecuentes fue menor. La selectividad fue mayor en la Trampa B que en la Trampa A para una misma concentración de NO, lo cual favoreció, como ya lo hemos mencionado, la capacidad de adsorción (Fig 4.8.9), ya que se produce mayor cantidad de NO₂.

Además, en la Trampa B se observó un incremento en la selectividad a medida que transcurren los ciclos, lo que posiblemente se deba a la reestructuración de los sitios de adsorción a esta temperatura, favoreciendo así la formación de especies adsorbidas. También, cabe resaltar que a bajas concentraciones de NO se favorece la formación de especies adsorbidas.

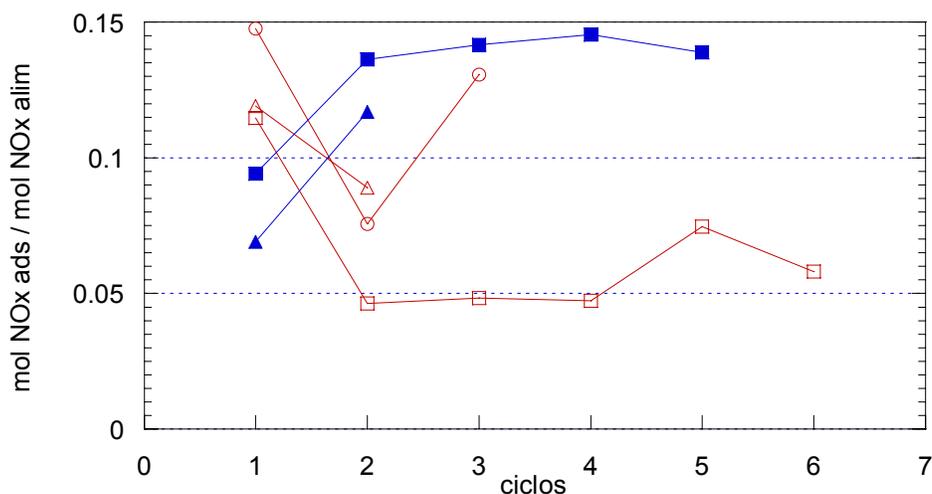


Fig. 4.8.13 Efecto de la concentración de NO en la selectividad a almacenamiento en la Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ ○ 330 ppm, □ 500 ppm, △ 600 ppm; B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃, ■ 500 ppm, ▲ 600 ppm

4.8.6 Oxidación de propano (C₃H₈)

En las Figuras 4.8.14 y 4.8.15 se observa el efecto de la concentración de NO en la alimentación sobre la conversión de C₃H₈ en condiciones oxidantes y reductoras. Cabe resaltar que en condiciones oxidantes, además de atraparse los NO_x mediante el mecanismo de la trampa también se reducen a N₂ con el hidrocarburo en los sitios de platino (Fig 4.8.14).

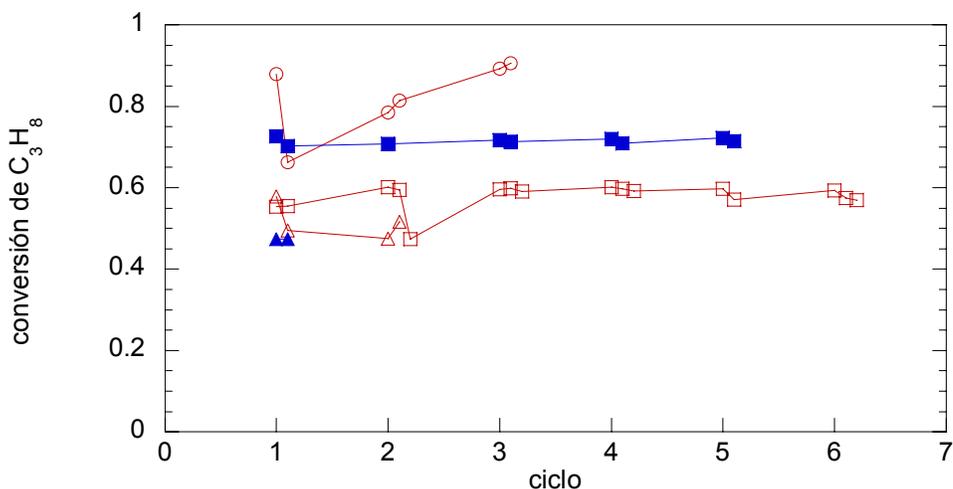


Fig. 4.8.14 Efecto de la concentración de NO en la conversión de C_3H_8 en condiciones oxidantes Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al $_2$ O $_3$, ○ 330 ppm, □ 500 ppm, △ 600 ppm; Trampa B-II-Pt-BaO/ γ -Al $_2$ O $_3$ ■ 500 ppm, ▲ 600 ppm

Por otro lado en condiciones reductoras la conversión del propano fue mayor con la Trampa B.

En la Figura 4.8.15 se observa que utilizando 330 ppm de NO la conversión fue mayor que con las otras dos concentraciones (empleando la trampa A). Esto concuerda con los resultados reportados por Burch^[4.8.3], quien indica que un incremento en la concentración de NO disminuye la actividad de reducción de NO. Esto sugiere que en exceso de NO la cantidad de HCads es demasiado pequeña para sostener una alta tasa de reacción. Este efecto se observó con ambas trampas.

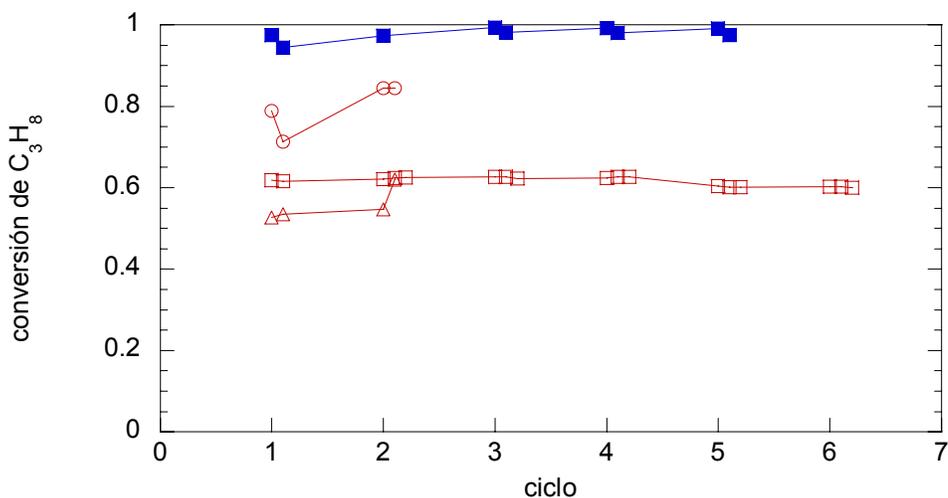


Fig. 4.8.15 Efecto de la concentración de NO en la conversión de C_3H_8 en condiciones reductoras Trampa A-II-Pt-BaO/ γ - Al_2O_3 , ○ 330 ppm, □ 500 ppm, △ 600 ppm; Trampa B-II-Pt-BaO/ γ - Al_2O_3 ■ 500 ppm,

También, se observó que con la Trampa A a altas concentraciones de NO en la alimentación, la conversión de C_3H_8 no varía, ya que es casi la misma con 500 ppm que con 600 ppm (alrededor del 60%) y además permaneció constante durante todos los ciclos.

Los resultados obtenidos muestran que la conversión de C_3H_8 fue mayor en la trampa B que en la A para una misma concentración de NO, aproximadamente del 99%.

-
- 4.8.1 K. Matsuoka, H. Orikasa, Y. Itoh, P. Chambrion, A. Tomita, *Appl. Catal. B: Environmental* 26 (2000) 89-99
- 4.8.2 R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker, *Appl Catal. B: Environmental* 4 (1994) 65-94
- 4.8.3 R. Burch and T.C. Watling, *J. Catal.* 169, (1997) 45-54
- 4.8.4 R. Burch, M.D. Coleman, *Appl. Catal. B*, 23 (1999) 115-121
- 4.8.5 N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Lijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, Naoto Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, *Catal. Today* 27 (1996) 63-69
- 4.8.6 H. Mahzoul, J.F. Brilhac, P. Gilot, *Appl. Catal. B: Environmental* 20 (1999) 47-55
- 4.8.7 S. Blonski and S. H. Garofalini, *Catal. Lett.* 25, (1994) 325-326
- 4.8.8 L. Olsson, B. Westerberg, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh and B. Andersson, *J. Pys Cem. B* 1999, 103, 10433-10439
- 4.8.9 E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson and M. Skoglundh, *Catal. Lett.* 66, 2000, 71-74
- 4.8.10 W. Bögner, M. Kramer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Volgtlander, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M. S. Brogan, R. J. Brisley, D. E. Webster, *Appl. Catal. B*, 7 (1995) 153-171
- 4.8.11 T. Kobayashi, T. Yamada, and K. Kayano, *SAE* 970745
- 4.8.12 E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johansson, and G. Smedler, *J. Catal.* 183 (1999) 196-209
- 4.8.13 P. Engström, A. Amberntsson, M. Skoglundh, E. Fridell, G. Smedler, *Appl. Catal. B: Environmental* 22 (1999) L241-L248
- 4.8.14 S. Salasc, M. Skoglundh, E. Fridell, *Appl. Catal. B : Environmental* 36 (2002) 145-160

4.9.- EFECTO DEL H₂O EN CICLOS ENTRE CONDICIONES OXIDANTES Y REDUCTORAS

Con el propósito de analizar el impacto que tiene el agua presente en los gases provenientes del motor, se añadió 10% de H₂O durante tres ciclos y fue retirada en el cuarto ciclo. Se evaluó la hidrosistencia de las trampas A y B.

4.9.1 Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

Al analizar los resultados, observamos que el H₂O no interfiere con la operación de la trampa (Fig 4.9.1).

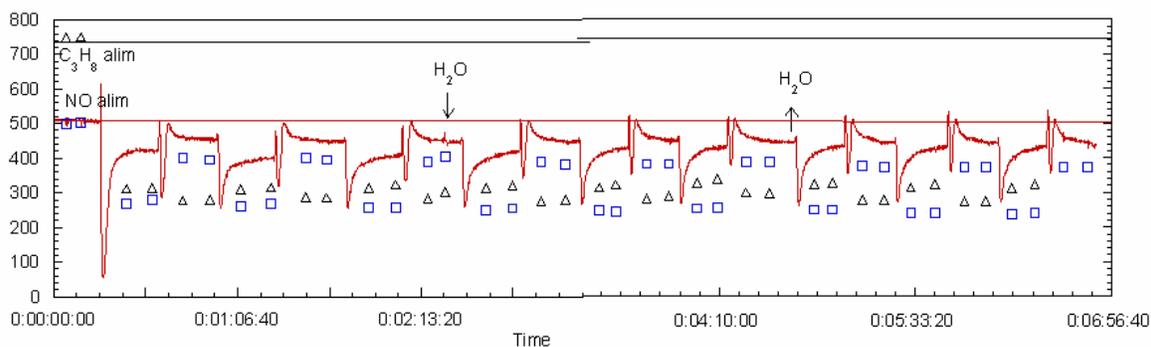


Fig 4.9.1 Ciclos lean-rich con 500 ppm de NO con 10% de H₂O

— NOx, Δ C₃H₈, \square NO Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

A medida que aumenta el número de ciclos, la diferencia entre la estabilización en condiciones oxidantes y la estabilización en condiciones reductoras disminuye, hasta el punto de ser insignificante, como ocurre en el ciclo 9. Este fenómeno lo atribuimos a la disminución en la producción de N₂O a consecuencia de la estabilización de la alúmina discutida en el punto 4.8.1 y no a consecuencia del H₂O.

La producción de NO₂ es mayor en condiciones oxidantes que en condiciones reductoras debido a la reacción de oxidación del NO con O₂.

La producción de NO₂ se mantuvo constante en condiciones reductoras; dicha producción proviene de la descomposición de nitritos y nitratos.

En condiciones oxidantes, a medida que se adiciona H₂O se observa un ligero incremento en la producción de NO₂, aún incluso cuando el H₂O es retirada. Por el contrario, el NO disminuye ligeramente (se observa el mismo efecto en condiciones reductoras). Esto sugiere que en los sitios de Pt, donde se lleva a cabo la oxidación del NO, hay interacción con el H₂O, mejorando el consumo de NO.

4.9.2 Trampa B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

La trampa B no se vió afectada por el H₂O durante los ciclos oxidantes / reductores (Fig 4.9.2). Las concentraciones de NO₂ y C₃H₈ se mantuvieron constantes en condiciones oxidantes antes, durante y después de la alimentación de H₂O. La alta reducción de NOx (98%) bajo condiciones reductoras mencionada en el punto anterior 4.8 se mantuvo durante la alimentación de H₂O.

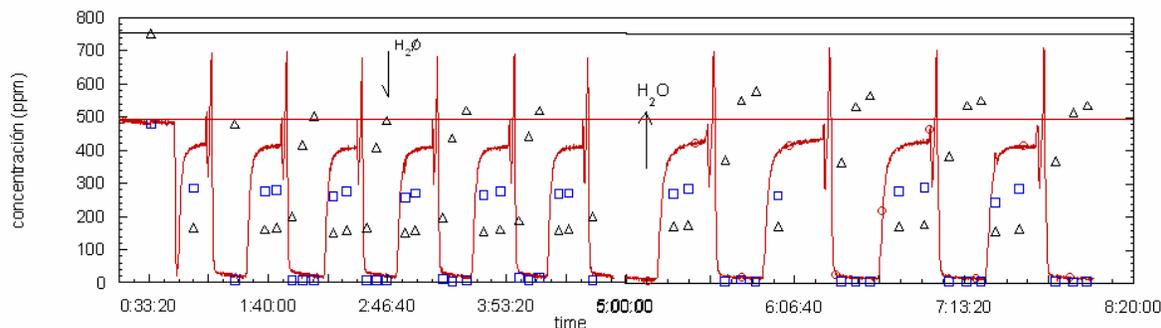


Fig 4.9.2 Ciclos lean-rich con 500 ppm de NO con 10% de H₂O

— NOx, Δ C₃H₈, \square NO Trampa B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

4.9.3 Capacidad de adsorción / desorción de NOx

En la Fig 4.9.3 se observa como a medida que pasan los ciclos se incrementa la capacidad de adsorción, sin ser afectado esto por la presencia de H₂O en el sistema.

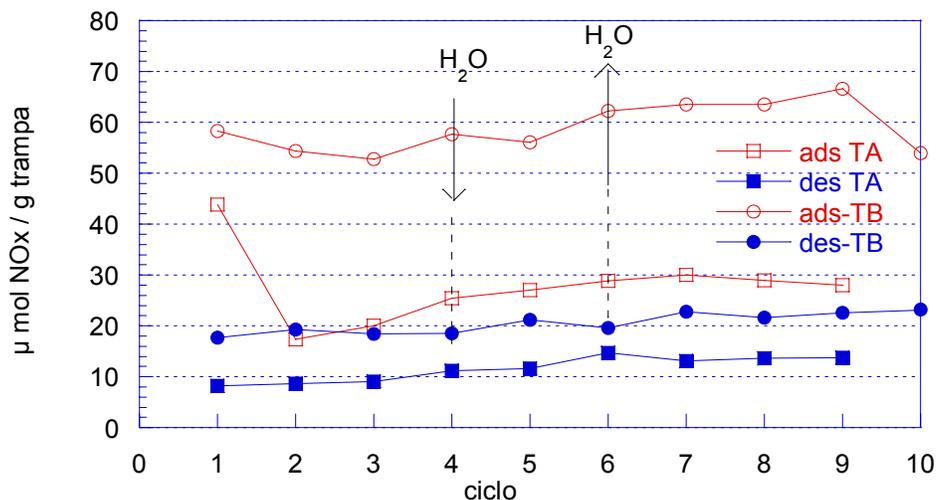


Fig 4.9.3 Efecto del H₂O en la capacidad de adsorción de NOx

A-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃,

 B-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃

Se calculó la cantidad de moles de NOx que reaccionan en cada una de las trampas y se observó que la alimentación de H₂O no afecta la conversión total de NOx ni tampoco afecta la reducción de NOx (Fig 4.9.4). Como ya lo vimos en el punto 4.8.4, en la Trampa B reaccionaron favorablemente los NOx.

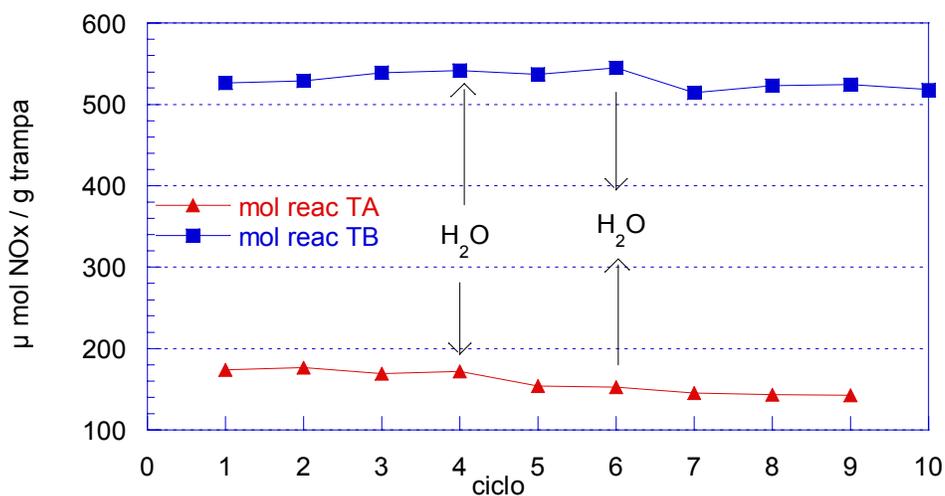


Fig. 4.9.4 Efecto del H₂O en el total de moles de NO_x reaccionadas

▲ A-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃, ■ B-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃

4.9.4 Selectividad de la Trampa para el almacenamiento de NO_x

En la Fig 4.9.5 se muestra el efecto de la presencia de H₂O en los ciclos oxidantes / reductores sobre la selectividad a la formación de especies adsorbidas (nitratos y nitritos). Se observó que la incorporación de H₂O al sistema no afectó la preferencia a la formación de especies adsorbidas (Fig 4.9.5).

El incremento en la selectividad en la Trampa B pudo ser ocasionado por la dispersión de los sitios de adsorción que se forma a esta temperatura y no por efecto de la presencia de H₂O (ver 4.8.5)

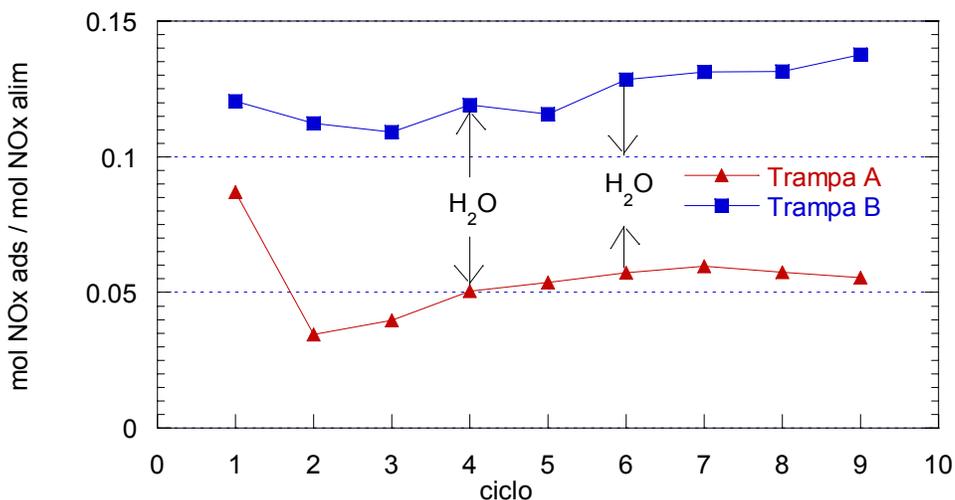


Fig. 4.9.5 Efecto del H₂O en la selectividad a almacenamiento

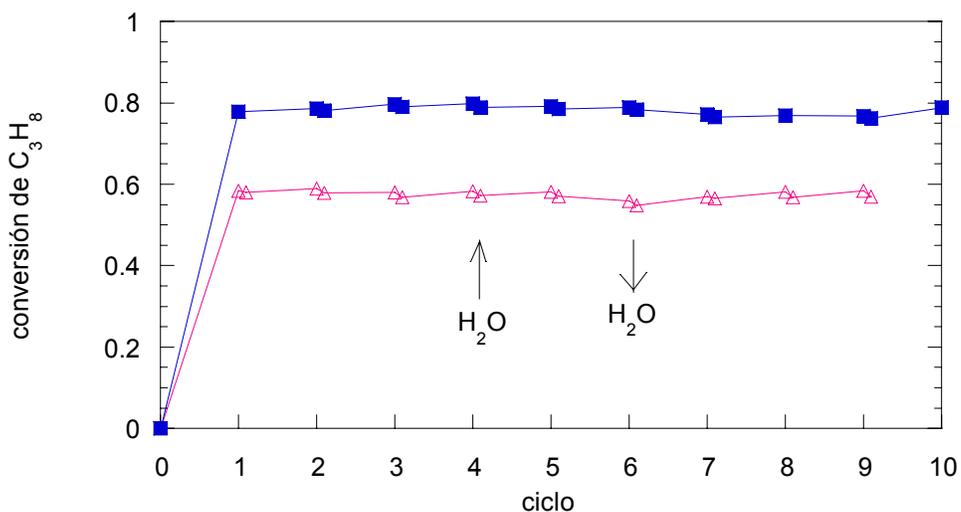
▲ A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ ■ B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

4.9.5 Oxidación de propano (C₃H₈)

En las Figuras 4.9.6 y 4.9.7 se muestra la conversión del propano durante 10 ciclos. La conversión del hidrocarburo con la Trampa A se ve favorecida en condiciones reductoras, siendo de 0.63, mientras que en condiciones oxidantes la conversión es de 0.58. Empleando la Trampa B la conversión del C₃H₈ fue del 80% aproximadamente. Dichos valores se mantienen constantes aún cuando se alimenta H₂O al sistema. Al añadir H₂O se espera que se incremente el número de sitios ácidos Bronsted sobre la superficie y como consecuencia se incremente la actividad para la conversión de C₃H₈. Contrario a esto, y a lo reportado por Skoglund^[4.9.1] quien encontró que el H₂O inhibe la conversión de C₃H₈ sobre Pt/ γ -Al₂O₃, en nuestro caso el H₂O no afecta la reducción del C₃H₈.

En el caso de la Trampa B, en condiciones reductoras se observó que con el transcurso del tiempo decae la conversión del hidrocarburo. Este efecto no fue

percibido en la Figura 4.8.13. Esto se repite en cada ciclo, sin embargo, cuando se retiró el H₂O la conversión del hidrocarburo disminuyó 31.5 %.



4.9.6. Efecto del H₂O en la conversión del C₃H₈ a 400°C en condiciones oxidantes Δ Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃, \blacksquare Trampa B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

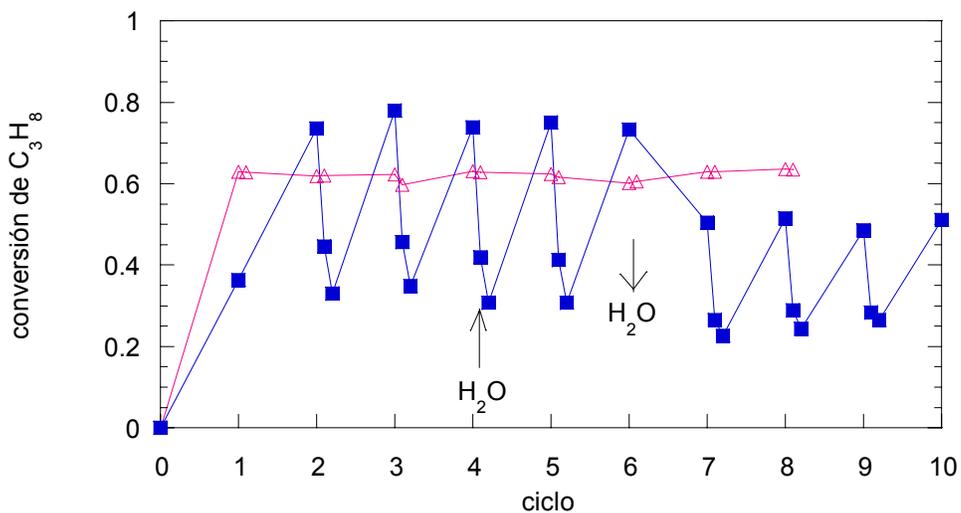


Fig 4.9.7 Efecto del H₂O en la conversión del C₃H₈ a 400°C en condiciones reductoras Δ Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃, \blacksquare Trampa B-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃.

4.9.1 M. Skoglundh, A. Ljungqvist, M. Petersson, E. Fridell, N. Cruise, O. Augustsson, E. Jobson, Appl. Catal. B: Environmental 30 (2001) 315-328

4.10.- EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE SO₂ EN CICLOS *ENTRE* CONDICIONES OXIDANTES Y REDUCTORAS

Se realizaron tres ciclos oxidantes / reductores con las concentraciones especificadas en la Tabla 3.3, posteriormente se introdujo una concentración determinada de SO₂ (3.4, 17.12 o 34.25 ppm) a la alimentación. Tres ciclos después se añadió 10% de H₂O a la alimentación para observar el comportamiento de la mezcla completa. Posteriormente, se retiraron cada uno de los compuestos añadidos, regresando a la composición inicial. El experimento se efectuó empleando la Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃.

4.10.1 Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

La Fig 4.10.1 muestra los ciclos de adsorción-desorción de NO_x con 3.4 ppm de SO₂ en la alimentación. Los primeros ciclos muestran como la capacidad de adsorción aumenta con el número de ciclos, pero cuando se alimenta SO₂ disminuye, recuperándose aparentemente con la alimentación de H₂O. Cuando se retira el H₂O la capacidad de adsorción vuelve a caer y ésta no se recupera incluso quitando el SO₂ (Fig 4.10.4).

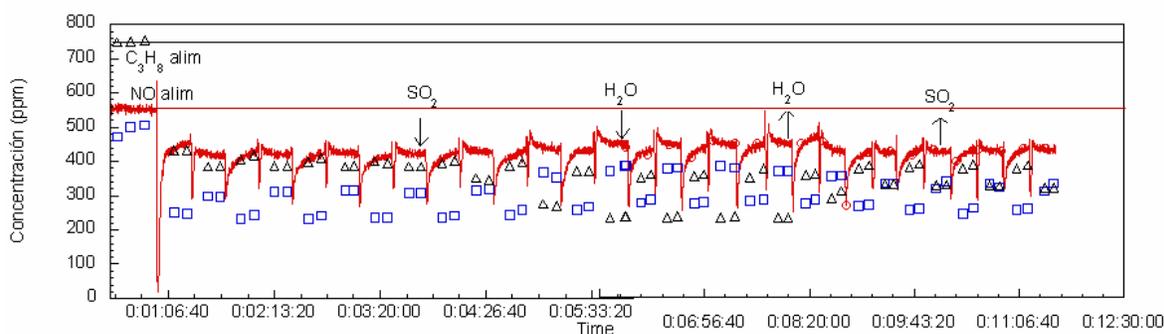


Fig 4.10.1 Ciclos oxidantes / reductores con 3.4 ppm de SO₂
 – NO_x, Δ C₃H₈, \square NO Trampa A-II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃

Las Figuras 4.10.2 y 4.10.3 representan los ciclos efectuados con la incorporación de 17.12 ppm y 34.25 ppm de SO₂ respectivamente.

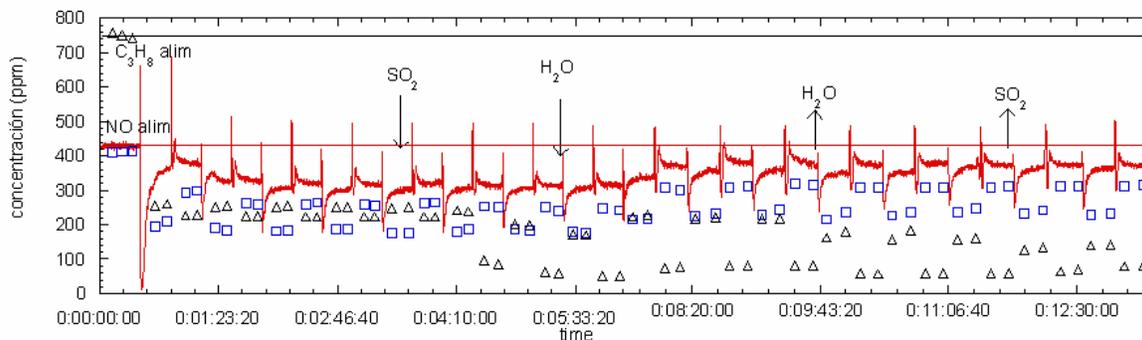


Fig 4.10.2 Ciclos oxidantes / reductores con 17.12 ppm de SO₂

– NO_x, Δ C₃H₈, □ NO Trampa A-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃

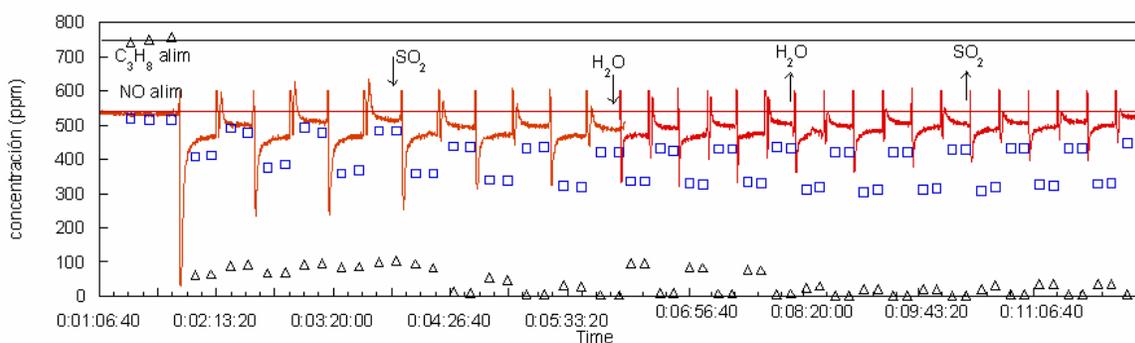


Fig 4.10.3. Ciclos oxidantes / reductores con 34.25 ppm de SO₂

– NO_x, Δ C₃H₈, □ NO Trampa A-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃

4.10.2 Capacidad de adsorción / desorción de NO_x

En la Fig 4.10.4 se muestra gráficamente el comportamiento de la capacidad de adsorción con respecto a los ciclos. Se observó que el SO₂ inhibe la capacidad de adsorción, la cual no se recupera y oscila alrededor de 15 μmol NO_x / g trampa (Fig 4.10.4). Esto coincide con lo reportado por Engström^[4.10.1], quien observó que

la disminución de la capacidad de adsorción depende de la concentración de SO_2 en la alimentación y del tiempo de exposición. La capacidad de adsorción se ve mayormente afectada a altas concentraciones de SO_2 (17.12 y 34.25 ppm).

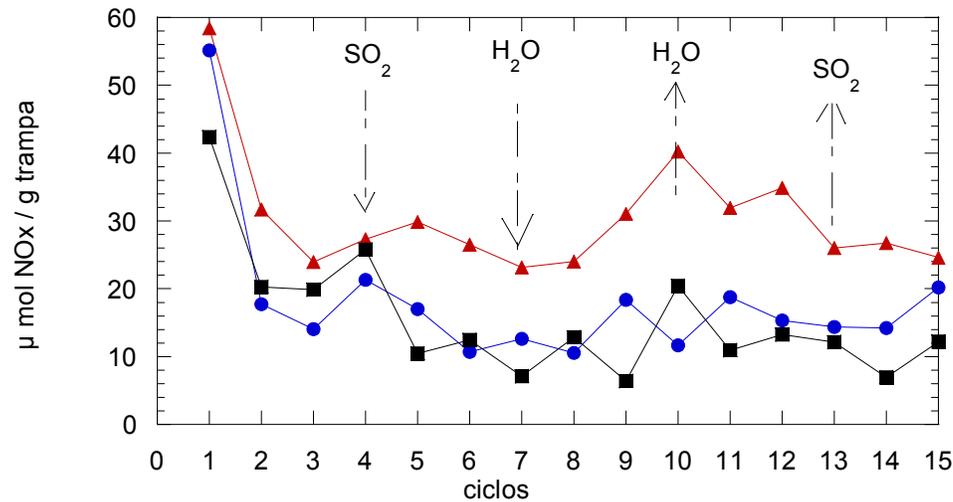


Fig 4.10.4. Efecto de la concentración de SO_2 en la capacidad de adsorción
 ▲ 3.4 ppm SO_2 , ● 17.12 ppm SO_2 , ■ 34.25 ppm SO_2 , Trampa A-II-Pt-BaO/ γ - Al_2O_3

El efecto de inhibición observado en la capacidad de adsorción también afecta la cantidad de moles de NO_x reaccionados (Fig 4.10.5), lo cual propicia una baja conversión de NO_x en la trampa. Esto sugiere que el SO_2 se adsorbe en los sitios de adsorción formando sulfatos, disminuyendo la posibilidad de adsorber NO .

La remoción del SO_2 de la alimentación no restauró la conversión inicial. La adición simultánea de H_2O y SO_2 disminuyó la conversión de NO_x apreciablemente. Cuando la alimentación contuvo 17.12 ppm la conversión disminuyó 0.14. Esto fue causado probablemente por la neutralización de los sitios básicos sobre la superficie de la trampa.

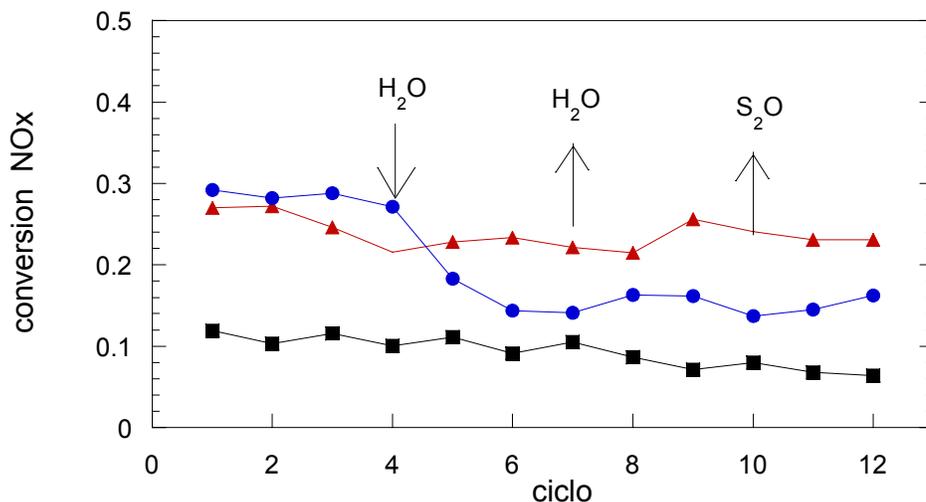


Fig. 4.10.5 Efecto de la concentración de SO₂ en la conversión total de NOx
 ▲ 3.4 ppm SO₂, ● 17.12 ppm SO₂, ■ 34.25 ppm SO₂, Trampa A-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃

4.10.3 Selectividad de la Trampa para el almacenamiento de NOx

En la Fig 4.10.6 se muestra el efecto de la presencia de SO₂ en los ciclos oxidantes / reductores sobre la selectividad a la formación de especies adsorbidas (nitratos y nitritos). Se observó que la incorporación de SO₂ al sistema disminuyó la selectividad proporcionalmente a la concentración de SO₂ y ésta no se recuperó. Este efecto lo provocó la formación de sulfatos, ya que éstos requieren de menor energía para su formación (Fig 2.9), por lo que la adsorción de NO se encuentra limitada.

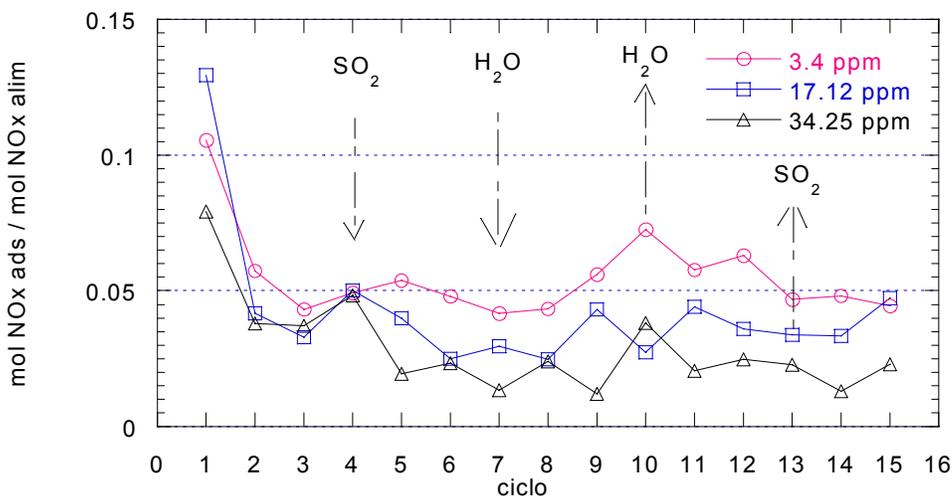


Fig. 4.10.6 Efecto de la concentración de SO_2 en la selectividad a almacenamiento en la Trampa A-II-Pt-BaO/ γ - Al_2O_3

4.10.4 Efecto del SO_2 en la oxidación de propano (C_3H_8)

En las figuras 4.10.7 y 4.10.8 se muestra el efecto que tuvo la concentración de SO_2 sobre la conversión de C_3H_8 en condiciones oxidantes y en condiciones reductoras respectivamente. La conversión de C_3H_8 siempre fue mayor en condiciones reductoras que en condiciones oxidantes. De acuerdo a nuestros resultados el SO_2 favorece la conversión de C_3H_8 , es decir, a mayor concentración de SO_2 es mayor la conversión. Esto coincide con lo reportado por Skoglundh et al.^[4.10.2] quienes encontraron que el SO_2 promueve la oxidación del C_3H_8 en Pt/ γ - Al_2O_3 , también encontraron que al incorporar H_2O en la alimentación la promoción lograda con SO_2 disminuye. Contrario a esto, nosotros sólo observamos un efecto negativo en el caso de 3.4 ppm en condiciones reductoras. La presencia de H_2O mantiene la alta conversión del hidrocarburo pero cuando es retirada dicha conversión decrece 19.11%, pero aún por encima de la inicial. Este efecto no se observa con las demás concentraciones.

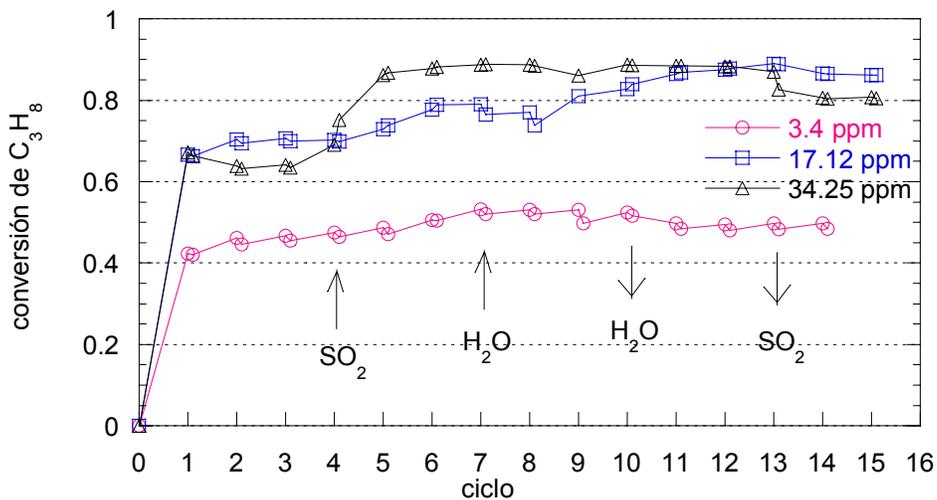


Fig 4.10.7. Conversión de C_3H_8 en la Trampa A-II-Pt-BaO/ γ - Al_2O_3 bajo condiciones oxidantes

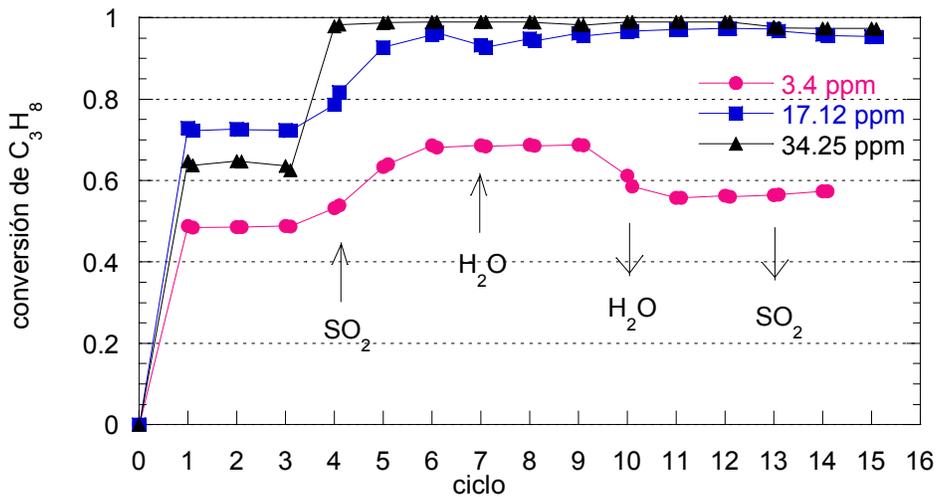


Fig 4.10.8. Conversión de C_3H_8 en la Trampa A-II-Pt-BaO/ γ - Al_2O_3 bajo condiciones reductoras

En la literatura se encuentran diferentes referencias de la promoción de SO_2 en la conversión del propano, lo cual ha sido un interesante caso de estudio, por ejemplo, Yao et al.^[4.10.3] reportaron que la conversión de C_3H_8 depende de la concentración de Pt en ausencia de SO_2 . Si hay SO_2 , la conversión es independiente del contenido de Pt. También reportaron que el SO_2 es un buen promotor de la oxidación de C_3H_8 .

Lee et al.^[4.10.4] explicaron la promoción sobre la base de la formación de especies estables de SO_4 sobre ambas superficies (alúmina y Pt). Esto facilita la quimisorción disociativa del propano en el soporte y el metal. Además, observaron que a bajas concentraciones de Pt (aprox 0.05 % peso) el catalizador fresco de Pt/ Al_2O_3 contiene principalmente partículas de PtO_2 , las cuales no son efectivas para la oxidación del propano. Sin embargo, a altas concentraciones de Pt existe la presencia de partículas de Pt metálicas con apreciable actividad de combustión. Por último, observaron que la sulfatación de la superficie da como resultado la reducción de pequeños PtO_2 a partículas de Pt y su posterior sinterizado.

Por otro lado, Ansell et al.^[4.10.5] analizaron el efecto del SO_2 sobre un catalizador de tres vías Pt-Rh/ CeO_2 - Al_2O_3 en el cual la conversión de alcanos ocurre por dos mecanismos: oxidación directa ($\text{HC} + \text{O}_2$) y reformación con vapor ($\text{HC} + \text{H}_2\text{O}$), en donde el SO_2 puede influir en ambos mecanismos. Ellos reportaron que la oxidación directa, que predomina con operación del motor en condiciones oxidantes, es promovida por la adsorción de especies SO_x en el soporte. En condiciones reductoras, la presencia de SO_2 inhibe severamente la reacción de reformación. Esto lo atribuyen al envenenamiento que está asociado con la formación de S^{2-} sobre platino y de SO_4 sobre el soporte, pero no encontraron indicios de especies azufradas formadas sobre rodio. Por ello concluyen que cada uno de los mecanismos es sensible a los diferentes tipos de interacción en la interfase metal-soporte. La oxidación directa la asocian con el intercambio de electrones desde el metal precioso hacia el soporte, mientras que la reformación ocurre en sitios en la interfase que pueden ser bloqueados por las especies SO_x adsorbidas. La promoción por SO_2 también fue observada por M. Hernández-Terán^[4.10.6] con convertidores catalíticos de tres vías comerciales.

-
- 4.10.1 P. Engström, A. Amberntsson, M. Sokoglundh, E. Fridell, G. Smedler, Appl. Catal. B: Environmental 22 (1999) L241- L248
- 4.10.2 M. Skoglundh, A. Ljungqvist, M. Petersson, E. Fridell, N. Cruise, O. Augustsson, E. Jobson, Appl. Catal. B: Environmental 30 (2001) 315-328.
- 4.10.3 H. C. Yao, H. K. Stepien, H. S. Gandhi, J. Catal. 67, (1981) 231-236
- 4.10.4 A. Lee, K. Wilson, R. Lambert, C. Hubbard, R. Hurley, R. McCabe, and H. Gandhi, J. Catal. 184 (1999) 491-498
- 4.10.5 G. P. Ansell, S. E. Golunski, H. A. Hatcher and R. R. Rajaram, Catal. Lett. 11 (1991) 183-190
- 4.10.6 M. Hernández – Terán, Tesis de Maestría, UAMI, 2004

5 CONCLUSIONES

- Se identificó por DRX, IR y TGA la presencia de BaCO_3 en fase widerita ortorrómbica en las trampas I-Ba/ γ - Al_2O_3 y II-Ba/ γ - Al_2O_3 con 48 celdas unitarias.
- Después de la impregnación del Pt, el tamaño promedio de los cristales de BaCO_3 disminuyó siendo el mismo para ambas trampas (I-Pt-Ba/ γ - Al_2O_3 y II-Pt-Ba/ γ - Al_2O_3), de 27 celdas unitarias aproximadamente. Esto sugiere que posiblemente ocurrió migración de los microcristales, debido a que después de la impregnación calcinamos a 350°C , esto es, por encima de la temperatura Tammann del BaCO_3 (294°C).
- La disminución del área BET y del volumen de poro en ambas trampas (I y II) parece ser causada por el bloqueo de los poros durante las impregnaciones de Ba y Pt.
- Los resultados obtenidos por la técnica de adsorción física de N_2 , nos indican que independientemente de la sal precursora empleada, las propiedades texturales de las muestras I y II sin Pt y con Pt son similares. La adsorción de N_2 no indica que haya diferencias causadas por la sal precursora.
- Los resultados obtenidos por TGA sugieren que el exceso de O_2 favorece la descomposición del acetado de bario y por consecuencia, favorece también la cristalización de la widerita.
- La presencia de seis diferentes especies en la descomposición de la sal de nitrato soportada nos hace suponer que, debido a que la impregnación se hizo en solución ácida ($\text{pH}=4$), el $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ se disocia en catión (Ba^{2+}) y anión (NO_3^-), los cuales al interactuar con la superficie de la γ - Al_2O_3 forman nuevas especies superficiales. Al producir la descomposición de estas especies liberamos seis diferentes sitios de adsorción.

- Por TPR se observó que el Platino se reduce de Pt^{4+} a Pt^0 en una sola etapa a $87^{\circ}C$.
- Se identificó por FTIR la formación de tres especies superficiales al adsorber NO sobre $\gamma-Al_2O_3$ y de seis especies (tres nitritos y tres nitratos) al adsorber NO sobre ambas trampas de $BaO/\gamma-Al_2O_3$. Se identificaron nueve bandas de adsorción que corresponden a los nitritos monodentado, lineal y N-coordinado y a los nitratos monodentado, bidentado y puente.
- La fácil formación de nitratos a partir de la adsorción de NO se debe a la disponibilidad de oxígeno en la superficie, además de la basicidad de los sitios.
- La desorción de N_2O observada por espectrometría de masas probablemente estuvo acompañada de la donación a la superficie de un átomo de O_2 .
- Se presentaron dos procesos de desorción de NO. El primero correspondió a la descomposición de nitritos superficiales de acuerdo a la siguiente reacción



Mientras que el segundo proceso de descomposición pareció deberse a la descomposición de nitratos regenerando así los sitios de adsorción de acuerdo a la siguiente reacción

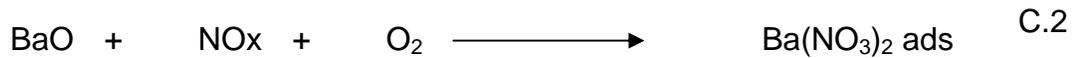


- Cuando se realizaron ciclos oxidantes \ reductores con la trampa cc-I- $BaO/\gamma-Al_2O_3$, ésta tuvo mayor capacidad inicial de adsorción de NO, sin embargo, la capacidad disminuyó con el número de ciclos. Por el contrario, la capacidad de adsorción de la trampa II- $BaO/\gamma-Al_2O_3$ mejoró con el número de ciclos. Este efecto pudo ser debido a que cada vez que realizamos la desorción superamos la temperatura Tamman ($294^{\circ}C$) lo cual permitió movilidad de los

sitios de adsorción sobre la superficie. Nuestros resultados sugieren que en la Trampa cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃ se formaron clusters que disminuyeron el área disponible de adsorción. Por el contrario, es posible que en la trampa II-BaO/ γ -Al₂O₃ haya sucedido el efecto contrario, es decir, dispersión del Ba lo que provocó mayor área expuesta.

- Comparando los resultados obtenidos podemos concluir que la forma del patrón de desorción de NO y la amplitud de la ventana de descomposición de nitritos y nitratos superficiales depende del método de síntesis así como de la sal precursora.
- Cuando se incluyó O₂ en la adsorción observamos que la capacidad de adsorción de NO se incrementó proporcionalmente a la concentración de oxígeno en la alimentación empleando la trampa II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃.
- Haciendo una comparación entre las trampas sintetizadas la muestra II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃ tuvo mayor capacidad de adsorción de NO comparada con las otras dos trampas ((I-BaO/ γ -Al₂O₃ y II-BaO/ γ -Al₂O₃).
- La combustión completa favoreció la formación de clusters de los sitios de adsorción en cc-I-BaO/ γ -Al₂O₃ lo cual permitió que las especies se descompusieran a menor temperatura.
- Mediante la desconvolución de los patrones de desorción de NO, se observó que en el primer ciclo de adsorción sólo se llevó a cabo la reacción C.1, posteriormente, una vez desorbidas las especies se liberan sitios de adsorción como BaO, con lo cual puede llevarse a cabo la reacción C.2 de manera simultánea con la reacción C.1 a partir del segundo ciclo, así de esta manera existen dos rutas viables para la formación de nitratos adsorbidos. Esto explicaría el porqué a medida que aumentamos el número de ciclos se incrementa la cantidad de nitratos formados.





- La presencia de NO₂ en condiciones oxidantes, la atribuimos a la oxidación de NO sobre Pt.
- El NO₂ (proveniente de la descomposición de los nitratos) se redujo sobre el Pt a N₂ (reacción C.3).



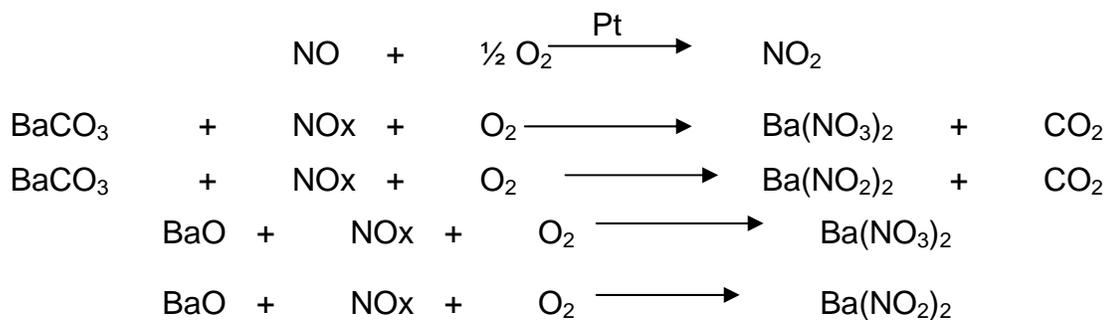
- En todos los casos la cantidad desorbida fue menor a la cantidad adsorbida. La diferencia corresponde a los NO_x que fueron reducidos a N₂O y N₂ en condiciones reductoras.
- En ambas trampas, se observó que la capacidad de adsorción fue proporcional a la concentración de NO en la alimentación. Sin embargo, la capacidad de adsorción fue mayor en la trampa B que en la trampa A para una misma concentración de NO en la alimentación. Probablemente el Pt en la trampa B se encontró más disperso lo cual favorece la producción de NO₂ formando mayor cantidad de nitratos.
- Con la trampa B-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃ en condiciones reductoras, se obtuvo una conversión de reducción de NO_x del 98% y además se mantuvo constante durante los ciclos.
- La selectividad hacia especies adsorbidas fue mayor en la Trampa B-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃ que en la Trampa A-II-Pt-BaO/γ-Al₂O₃ para una misma concentración de NO.
- Por otro lado, se observó que un incremento en la concentración de NO disminuye la actividad de reducción del NO con el C₃H₈. Esto sugiere que en

exceso de NO la cantidad de HCads fue muy pequeña para sostener una alta tasa de reacción. Este efecto se observó en ambas trampas.

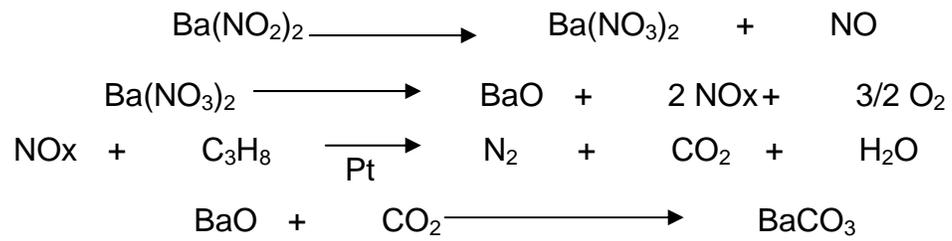
- Los resultados obtenidos sugieren que la conversión de C₃H₈ fue mayor en la trampa B que en la trampa A para una misma concentración de NO.
- La incorporación de H₂O al sistema en los ciclos oxidantes / reductores no afectó la capacidad de adsorción y tampoco afectó la preferencia a la formación de especies adsorbidas.
- El H₂O no afectó la reducción del C₃H₈.
- La capacidad de adsorción fue mayormente afectada a altas concentraciones de SO₂ (17.12 y 34.25 ppm). La Selectividad también se vio afectada de manera negativa (proporcionalmente a la concentración de SO₂) y ésta no se recuperó. Esto sugiere que el SO₂ se adsorbió en los sitios de adsorción formando sulfatos pues éstos requieren de menor energía para su formación ante ello la adsorción de NO se encuentra limitada.
- De acuerdo a nuestros resultados el SO₂ promovió la conversión de C₃H₈, es decir, a mayor concentración de SO₂ mayor fue la conversión.

Finalmente, con base en nuestros resultados proponemos el siguiente mecanismo para el funcionamiento global de las trampas:

Condiciones oxidantes:



Condiciones reductoras:



AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo financiero al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la Beca-Crédito de postgrado proporcionada (130389) y los Proyectos 400200-5-3420A y 400200-5-38049U y a la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I) por la infraestructura proporcionada.

Doy gracias al Dr. Gustavo Fuentes Zurita por la paciencia brindada.

Agradezco de antemano la atención brindada a mis sinodales:

Dr. Sergio A. Gómez Torres

Dr. Marco A. Sánchez Castillo

Te doy gracias Dios por haberme dado la vida y permitirme realizar el anhelo de mi juventud. Gracias a la virgen de Juquila.

Gracias a mis padres por haberme brindado su apoyo incondicional para lograr mis objetivos.

† Prof. Agustín Morales Cruz

Sra. Enedina Pérez Martínez

A mis hermanas:

Dra. Nivi Blanca Estela Morales Pérez

C. P. Dinazar Morales Pérez

Sra. Hilda Morales Pérez

Con cariño y respeto

A las personas que han formado parte especial en mi vida.

Con amor.

Ariadna

APÉNDICES

El deterioro de la calidad del aire debido a las emisiones de los contaminantes y el alto impacto ambiental que trae como consecuencia repercusiones en la salud y en los ecosistemas, nos ha hecho conscientes del gravísimo problema al que nos enfrentamos.

Es ampliamente conocido que los vehículos automotores son responsables en gran parte de los altos niveles de contaminantes atmosféricos que se presentan en las grandes áreas urbanas, por lo que profundizar en el conocimiento de las variables que intervienen directamente en la formación y el control de emisión de los contaminantes es una actividad permanente tanto para las autoridades responsables de su control como de los sectores académico y social. A lo largo de esta década (principalmente), se han introducido nuevas tecnologías en la industria automotriz para disminuir dichas emisiones, desde el control evaporativo (1972) hasta las trampas para NOx, actualmente. En la siguiente sección damos una breve descripción de la evolución y mejoras en la industria automotriz que se han adoptado como medidas de control. (Apéndice A, Calidad del Aire; Apéndice B, B.1 Medidas para controlar la emisión de efluentes y B.2 Convertidor Catalítico de Tres Vías; y Apéndice C, Impacto Ambiental).

APÉNDICE A

CALIDAD DEL AIRE

La gestión para mejorar la calidad del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) comenzó a ser relevante en la segunda mitad de la década de los 80, con el desarrollo de una red de monitoreo y otras iniciativas para controlar emisiones vehiculares^[A.1]. Precisamente en el año de 1988 se dio un paso importante con la creación de la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (SEMARNAP, 1997).

El primer programa para abatir la contaminación atmosférica fue el Programa Coordinado para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México (PCMCA). Este programa se elaboró en 1979, se considera que sus objetivos y metas no se lograron, debido a que la contaminación del aire aumentó después de su entrada en operación. Posteriormente, en octubre de 1990 se elaboró el Programa Integral Contra la Contaminación Atmosférica (PICCA), como un esfuerzo sistemático basado en un mayor conocimiento y sustento técnico.

PROAIRE (Programa para la calidad del aire de la ZMCM de 1995-2000) surge como una necesidad para monitorear y controlar la calidad del aire en la Zona Metropolitana del Centro de México. Una de las medidas de control es el Programa de Contingencias Atmosféricas Ambientales. Este programa se activa cuando los niveles de contaminación son altos y ponen en riesgo la salud de la población y los ecosistemas. Se aplica temporalmente cuando los niveles de ozono rebasan 240 puntos del IMECA (Índice Metropolitano de Calidad del Aire) o cuando los niveles de Partículas menores a 10 micrómetros (PM10) rebasan los 175 puntos IMECA. También se instrumenta cuando los niveles de ozono y PM10 rebasan al mismo tiempo los 225 y 125 puntos del IMECA, respectivamente.

A finales del año 2000 se conjuntaron los esfuerzos destinados a la operación de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), la Red Meteorológica (REDMET), la Red Manual de Monitoreo Atmosférico (REDMA) y la Red de Depósito Atmosférico (REDDA), para consolidar el Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT) de la Ciudad de México, con el propósito de llevar a cabo la

vigilancia y evaluación del estado que guarda la calidad del aire para mantener informada a la sociedad, de manera continua y permanente, como medio de protección de la salud y al mismo tiempo apoyar la toma de decisiones de prevención y control de la contaminación.

El 11 de febrero de 2002 se presentó el Programa para Mejorar la Calidad del Aire de la ZMVM 2002-2010, el cual consta de 89 medidas para los siguientes ocho años. La puesta en práctica de estas medidas tendrá un costo de \$ 120 millones de pesos^[A.2]. En este programa se incluye además la medición de partículas menores de 2.5 micrómetros (PM2.5).

El impacto que han tenido estos programas se refleja en la disminución de los niveles de algunos contaminantes criterio, sin embargo, la ZMVM aún se considera como una de las metrópolis más contaminadas, debido principalmente a los niveles de O₃ y partículas que se registran en su atmósfera.

El 23 de diciembre de 1994 la Secretaría de Salud publicó las Normas Oficiales Mexicanas para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a ozono, bióxido de azufre, bióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, partículas suspendidas totales, partículas menores de 10 micrómetros (PM10) y plomo, las cuales se resumen en la Tabla A1^[A.3]. Además, en la Tabla A2 se presentan las Normas Oficiales Mexicanas que establecen los métodos de medición para determinar la concentración de contaminantes atmosféricos y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

Las normas de calidad del aire establecen los niveles máximos permisibles de concentración de contaminantes que garantizan la protección de la salud de la población en general y también de los grupos más susceptibles, para lo cual se incorpora un margen de seguridad. Las normas son de observancia para las autoridades estatales y municipales que tengan a su cargo el desarrollo y la aplicación de los planes y programas de política ambiental y en particular de la calidad del aire. Cabe mencionar que las normas de calidad del aire mexicanas son similares a las de otros países, en particular a las de los Estados Unidos y Canadá.^[A.4]



Tabla A1 Valores normados para los contaminantes

NORMA	CONTAMINANTE	VALORES LIMITE		
		Exposición aguda		Exposición crónica
		Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	(Para protección de la salud de la población susceptible)
NOM-020-SSA1-1993	Ozono (O ₃)	0.11 ppm 1 hr	1 vez al año	
NOM-021-SSA1-1993	Monóxido de carbono (CO)	11 ppm Promedio móvil de 8 hr	1 vez al año	
NOM-022-SSA1-1993	Bióxido de azufre (SO ₂)	0.13 ppm Promedio móvil en 24 hr	1 vez al año	0.03 ppm (*)
NOM-023-SSA1-1993	Bióxido de nitrógeno (NO ₂)	0.21 ppm 1 hr	1 vez al año	
NOM-024-SSA1-1993	Partículas suspendidas totales (PST)	260 µg/m³ 24 hrs	1 vez al año	75 µg/m ³ (*)
NOM-025-SSA1-1993	Partículas fracción respirable (PM10)	150 µg/m ³ 24 hrs	1 vez al año	50 µg/m ³ (*)
	Plomo (Pb)			1.5 µg/m ³ (**)

(*) Promedio aritmético anual

(**) Promedio aritmético de 3 meses

Tabla A2 Métodos de medición.

CONTAMINANTE	PRINCIPIO DE OPERACION	INTERVALO DE OPERACION	NORMA OFICIAL MEXICANA
CO	Espectroscopia no dispersiva por correlación	0 – 50 ppm	NOM-034-SEMARNAT-1993
PST	Microbalanza oscilatoria	0 – 1.5 m ³ / min	NOM-035-SEMARNAT-1993
O ₃	Fotometría Ultravioleta	0 – 1.0 ppm	NOM-036-SEMARNAT-1993
NO ₂	Quimiluminiscencia	0 – 0.5 ppm	NOM-037-SEMARNAT-1993
SO ₂	Fluorescencia pulsada	0 – 1.0 ppm	NOM-038-SEMARNAT-1993

A.1 Índice Metropolitano de Calidad del Aire (IMECA)^[A5]

Un índice de calidad del aire se define como una función de transformación de los niveles de concentración de los contaminantes a un valor simple y de fácil entendimiento para el público, representativo de la calidad del aire en una región determinada.

El IMECA consta de un algoritmo de cálculo (Tabla A3) para la obtención de los subíndices correspondientes a diferentes indicadores de la calidad del aire referidos a los efectos en la salud de la población humana.

Principalmente, el IMECA tiene la función de mantener informada a la población sobre la calidad del aire en cualquier zona metropolitana, así como observar el comportamiento de los distintos contaminantes y comparar la calidad del aire entre zonas que utilicen índices similares.

Los niveles del IMECA están asociados a las diferentes etapas de aplicación de medidas para prevenir y mitigar las situaciones de contaminación atmosférica (Tablas A4 y A5).

Tabla A3. Algoritmo simplificado para el cálculo del IMECA

CONTAMINANTE	Intervalo	Ecuación
PST	0 a 260 mg / m ³	I PST = 0.3846153 [PST]
	260 a 1 000 µg/m ³	I PST = 0.5405405 [PST] – 40.540541
SO ₂	0.00 a 0.13 ppm	I SO ₂ = 769.230769 [SO ₂]
	0.13 a 1.00 ppm	I SO ₂ = 459.770114 [SO ₂] + 40.22989
CO	0 a 11 ppm	I CO = 9.09090909 [CO]
	11 a 50 ppm	I CO = 10.25641 [CO] – 12.8205
NO ₂	0.00 a 0.21 ppm	I NO ₂ = 476.190476 [NO ₂]
	0.21 a 2.00 ppm	I NO ₂ = 223.463687 [NO ₂] + 53.07264
O ₃	0.00 a 0.11 ppm	I O ₃ = 909.090909 [O ₃]
	0.11 a 0.60 ppm	I O ₃ = 816.326530 [O ₃] + 10.2030409

I : Índice de cada contaminante evaluado

[] : Concentración de cada contaminante en µg/m³ o ppm según corresponda

Tabla A4. Niveles del IMECA

Indice	Calidad del Aire	Efectos
0 - 100	SATISFACTORIA	Situación favorable para la realización de todo tipo de actividades físicas
101 – 200	NO SATISFACTORIA	Aumento de molestias en personas sensibles
201 – 300	MALA	Aumento de molestias e intolerancia relativa al ejercicio en personas con padecimientos respiratorios y cardiovasculares. Aparición de ciertas molestias en la población en general
301 - 500	MUY MALA	Aparición de diversos síntomas e intolerancia al ejercicio en la población sana

Tabla A5 Clasificación por IMECA

CONTAMINANTE	NORMA DE CALIDAD DEL AIRE IMECA 100	MAYOR ATENCION IMECA 100 - 200	NIVEL 1 IMECA 200 - 300	NIVEL 2 IMECA 300 - 400	NIVEL 3 IMECA 400 - 500
PST ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Promedio de 24 h	260	260 - 456	456 - 637	637 - 819	819-1500
SO ₂ (ppm) Promedio de 24 h	0.13	0.13 - 0.35	0.35- 0.56	0.56-0.78	0.78 - 1.0
SO ₂ (ppm) Promedio de 1 h	---	0.13 - 0.30	0.30 - 0.5	0.50 - 1.0	1.0 - 2.0
CO (ppm) Promedio 8 h	11	11 - 22	23 - 31	31 - 44	44 - 50
CO (ppm) Promedio 1 h	---	13 - 26	26 - 40	40 - 75	75 - 100
NO ₂ (ppm) Promedio de 1 h	0.21	0.21 - 0.66	0.66 - 1.1	1.1 - 1.55	1.55 - 2.0
PST x SO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{ppm}$) Promedio de 24h	---	24	24 - 91	91 - 137	137 - 171

A.2 El inventario de emisiones

El inventario de emisiones es un instrumento estratégico de gestión ambiental, ya que permite identificar quienes son los agentes productores de contaminación y evaluar el peso específico de cada uno de los sectores. En términos generales, existe una relación entre el volumen de emisión de contaminantes y la calidad del aire en una cuenca atmosférica. Sin embargo, debemos tomar en cuenta que en las grandes ciudades pueden presentarse variaciones en los niveles de contaminación de un día a otro, debido principalmente a cambios en las condiciones meteorológicas, más que a cambios significativos de emisión diaria de contaminantes.

En la Tabla A6 se presenta la información disponible del inventario de emisiones desagregado de la zona metropolitana del valle de México^[A.6].

Tomando como base el inventario de emisiones de 1998 se homologaron los inventarios anteriores para que pudieran ser comparables, además se hicieron proyecciones de las emisiones al año 2006 y 2010^[A.2]. Lamentablemente las proyecciones no son nada alentadoras pues muestran de manera contundente el incremento de las emisiones para los años venideros (Tabla A7).

Por ejemplo con respecto a las proyecciones al 2010 se tiene que las emisiones de PM₁₀ aumentarán en un 26%, la de los NO_x en un 37%, el SO₂ un 48%, el CO un 30% y los HC un 26%. Estos incrementos se deberán a las tendencias de crecimiento poblacional, vehicular, de consumo de combustibles e intensidad industrial principalmente.

Tabla A6 Inventario de emisiones de la ZMVM, 1998 ^[A.6]

(toneladas anuales)

SECTOR	PM₁₀	SO₂	CO	NO_x	HC
Fuentes puntuales	3 093	12 442	9 213	26 988	23 980
Generación de energía eléctrica	138	16	1 111	9 540	48
Industria de consumo alimenticio	515	1 103	400	924	416
Industria del vestido	379	2 262	463	1 316	386
Industria química	415	2 299	2 422	1 335	6 305
Madera y derivados	216	2 295	527	1 066	1 002
Mineral metálica	249	714	893	513	291
Mineral no metálica	504	1 698	653	4 570	765
Productos de consumo varios	73	261	78	129	873
Productos de impresión	46	173	67	145	3 723
Productos de vida larga	140	302	821	2 128	2 654
Productos de vida media	120	86	473	624	1 457
Productos metálicos	175	774	1 137	4 432	3 024
Productos vegetales y animales	61	287	36	109	12
Otros	62	172	132	157	3 024
Fuentes de área	1 678	5 354	25 960	9 866	247 599
Consumo de solventes	N/A	N/A	N/A	N/A	76 623
Limpieza de superficies	N/A	N/A	N/A	N/A	30 146
Recubrimiento de superficies arquitectónicas	N/A	N/A	N/A	N/A	22 752
Recubrimiento de superficies industriales	N/A	N/A	N/A	N/A	21 414
Lavado en seco	N/A	N/A	N/A	N/A	10 049
Artes gráficas	N/A	N/A	N/A	N/A	6 692
Panaderías	N/A	N/A	N/A	N/A	2 601
Pintura automotriz	N/A	N/A	N/A	N/A	2 175
Pintura tránsito	N/A	N/A	N/A	N/A	803
Distribución de gas LP	N/A	N/A	N/A	N/A	12 314
Almacenamiento de gas LP	N/A	N/A	N/A	N/A	892

Fugas de gas en uso doméstico	N/A	N/A	N/A	N/A	22 173
Fugas de HCNQ en la combustión	N/A	N/A	N/A	N/A	26 177
Distribución y venta de gasolina	N/A	N/A	N/A	N/A	496
Almacenamiento masivo de gasolina	N/A	N/A	N/A	N/A	102
Operación de aeronaves	N/E	N/E	2 512	1 517	400
Recarga de aeronaves	N/A	N/A	N/A	N/A	5
Locomotoras (foráneas / patio)	10	54	62	492	19
Rellenos sanitarios	N/A	N/A	N/A	N/A	7 380
Aplicación de asfalto	N/A	N/A	N/A	N/A	206
Tratamiento de aguas residuales	N/A	N/A	N/A	N/A	78
Esterilización en hospitales	N/A	N/A	N/A	N/A	23
Combustión en hospitales	9	24	21	80	3
Combustión habitacional	126	0.25	653	4 417	166
Combustión comercial – institucional	820	5 276	526	2 720	149
Incendios forestales	706	N/E	22 078	637	3 752
Incendio en estructuras	7	N/A	108	3	9
Caminos no pavimentados	N/E	N/A	N/A	N/A	N/A
Vegetación y suelos	7 985	N/A	N/A	3 193	15 669
Vegetación	N/A	N/A	N/A	3 193	15 699
Suelo	7 985	N/A	N/A	N/A	N/A
Fuentes móviles	7 133	4 670	1 733 663	165 838	187 773
Autos particulares	701	2 000	822 477	47 380	81 705
Taxis	199	567	131 453	11 093	15 310
Combis	10	28	20 448	930	1 945
Microbuses	59	166	216 740	9 524	19 761
Pick up	183	522	255 503	18 961	24 599
Camiones de carga a gasolina	84	240	216 865	15 297	18 683
Vehículos a diesel < 3 ton	133	24	249	150	168
Tractocamiones a diesel	1 990	363	16 675	22 678	7 587
Autobuses a diesel	1 174	214	9 270	11 640	3 853
Vehículos a diesel > 3 ton	2 562	468	20 956	27 662	9 205
Camiones de carga a gas LP	16	15	298	308	215

Motocicletas	22	63	22 729	215	4 742
Total	19 889	22 466	1 768 836	205 885	475 021

N/A No Aplica, N/S No Significativo, N/E No Estimado

Tabla A7 Comportamiento de las emisiones totales por contaminantes en la ZMVM, 1994 - 2010

	Año	<i>Emisiones (ton / año)</i>				
		PM₁₀	SO₂	CO	NO_x	HC
Recálculo	1994	23 227	47 518	1 778 801	206 069	470 473
	1996	23 035	42 033	1 767 006	204 112	480 210
Año base	1998	19 889	22 466	1 768 836	205 885	475 021
Proyecciones	2006	23 117	28 931	2 053 795	251 584	548 305
	2010	25 140	33 286	2 300 451	282 781	597 259

La Figura A1 esquematiza los valores para las emisiones de NOx de 1998

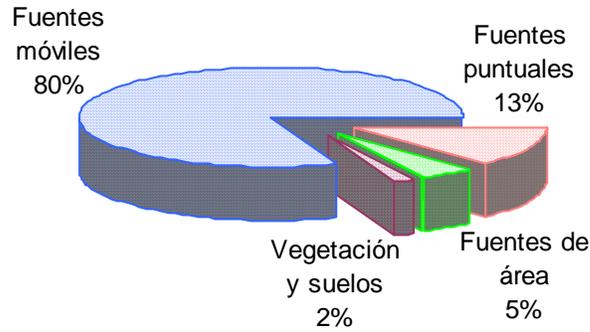


Figura A1 Inventario de emisiones de NOx

Es importante hacer notar que existe un mayor aporte de emisiones por las fuentes móviles. Ahora, en la Figura A2 se muestra la contribución anual a las emisiones del sector transporte por tipo de vehículos.

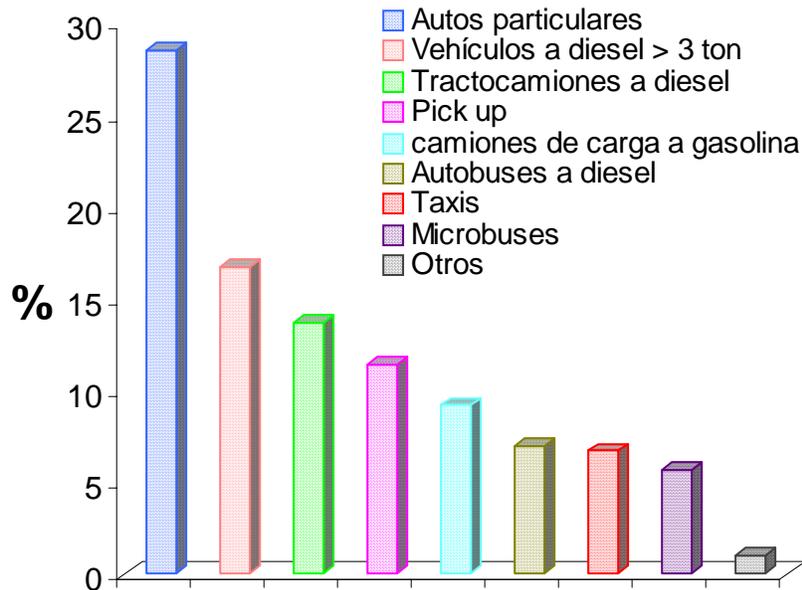


Figura A2 Emisiones de NOx correspondiente al parque vehicular

La Tabla A8 muestra claramente que los automóviles de uso particular constituyen el mayor porcentaje de las fuentes móviles^[A.7].

Tabla A8 Estructura de la edad del parque vehicular de la ZMM (porcentaje)

Tipo	1979- ant	1980-	1989	1990-Post
<i>Particular</i>				
Automóvil	18.4	26.6	25.3	70.3
Camión o Camioneta	8.0	8.3	8.5	24.8
Ómnibus	0.04	0.02	0.04	0.1
<i>Transporte público</i>				
Automóvil	0.3	0.4	2.3	3.0
Camión o Camioneta	0.2	0.06	0.04	0.3
Ómnibus	0.6	0.4	0.5	1.5
Total	27.5	35.8	36.7	100

Fuente: INE, SEMARNAP, 1997. Dirección General de Gestión e Información Ambiental.

Con base en lo anterior, hay que resaltar la importancia de dar seguimiento y fortalecimiento a las medidas que se han instrumentado en la ZMVM como son: el mejoramiento en la calidad de los combustibles, los programas de verificación vehicular e industrial, seguimiento del Programa Hoy No Circula, el Programa de Contingencias Ambientales Atmosféricas, además de la creación de nuevos y mejores convertidores; puesto que de otra manera, se esperaría un incremento en la liberación de emisiones al aire en los próximos años.

No obstante que la población de la ZMVM reconoce que la contaminación afecta su calidad de vida, la mayoría no realiza acciones para proteger su salud cuando la contaminación es alta y no están de acuerdo en realizar acciones pro-ambientales si hay pérdida de comodidades, por ejemplo: la sustitución del automóvil por el transporte público. Al parecer la participación de la sociedad se limita al cumplimiento de acciones, sin tener plena cultura ambiental. Esto a pesar de que en el PROAIRE 1995-2000 se previó la necesidad de un cambio cultural

profundo y duradero de la relación entre la sociedad, la ciudad y el ambiente, para modificar los esquemas de valores y prioridades de la sociedad.

Ante esta situación, el PROAIRE 2002-2010 se planeó como un programa a diez años que define la corresponsabilidad de las dependencias gubernamentales, los sectores privado, educativo y a la sociedad en general, que requiere de un proceso de aprendizaje, de intercambio de información, de educación y capacitación profesional, de participación comunitaria y desarrollo de una cultura ambiental.

-
- A.1 Informe del Estado de la Calidad del Aire y Tendencias 2001, Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT), Secretaría del Medio Ambiente, Gobierno del Distrito Federal.
 - A.2 Boletín de la Red de Desarrollo e Investigación sobre Calidad del Aire en Grandes Ciudades, Enero - Junio de 2002, año II, Número 02
 - A.3 CENICA “Segundo informe sobre la calidad del aire en ciudades mexicanas” pp 13,16 y 17 (1997)
 - A.4 Instituto Nacional de Ecología, Sistema Nacional de Información de Fuentes Fijas, 1997. <http://www.ine.gob.mx>
Gobierno del Distrito Federal, Dirección General de Ecología, Subdirección de Inventario de Emisiones y Atención a Contingencias, 1997
Gobierno del Distrito Federal, Dirección General de Proyectos Ambientales, Dirección de Estudios y Proyectos Ambientales, 1997
Secretaría de Ecología del Gobierno del Estado de México, 1997.
 - A.5 Sistema de Información ambiental www.sima.com.mx
 - A.6 Boletín de la Red de Desarrollo e Investigación sobre Calidad del Aire en Grandes Ciudades, Julio - Diciembre de 2001, año I, Número 01
 - A.7 CENICA, SEMARNAP, JICA; “Memorias del Taller Internacional Vehículos Automotores y contaminación Atmosférica”; México 1998.

APÉNDICE B

B.1 MEDIDAS PARA CONTROLAR LA EMISIÓN DE EFLUENTES

Dentro de las medidas de control de emisiones vehiculares que se han tomado en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) existen dos categorías. En la primera se requiere la participación del automovilista como son:

- La verificación vehicular obligatoria
- Hoy no circula
- Conversión a gas L.P. y gas natural de vehículos de carga

En la segunda categoría, se tienen medidas externas al automovilista:

- Reformulación de gasolinas y diesel
- Introducción de convertidores catalíticos en autos nuevos
- Introducción de vehículos eléctricos de carga

El proceso de incorporación de tecnologías de control de emisiones en México se puede resumir en la Tabla B.1

Tabla B.1 Incorporación de tecnologías^[B.1]

Periodo	Innovación tecnológica
1960 - 1972	Ventilación positiva del cárter. Control evaporativo en 1972.
1973 - 1977	Primer sistema de encendido electrónico en modelos Chrysler 1974. Sistema electrónico en los modelos General Motors desde 1976.
1978 - 1980	En 1979 primeras pruebas de homologación. Corrector alimétrico en carburadores en 1978.
1981 - 1984	Desde 1983 encendido computarizado en algunos modelos Chrysler.
1985 - 1989	Desde 1986 inyección de combustible en modelos de la GM. Decreto de la SECOFI que prohíbe a partir de 1985 la fabricación de motores de 8 cilindros.
1991	Introducción de convertidor catalítico en vehículos ligeros de Chrysler, GM, FORD, NISSAN y VW.
1993	Introducción de convertidores catalíticos de tres vías en todos los modelos nuevos de automóviles a gasolina.
1996	Introducción del sistema de diagnóstico a bordo de los vehículos Ford.

Gracias a la introducción de estas tecnologías, las emisiones en los vehículos a gasolina han descendido apreciablemente. En la Figura B.1 se muestra de manera cronológica este avance. Los datos son representativos para la ZMVM.

Dentro de esta nueva generación de vehículos de baja emisión, la EPA (Environmental Protection Agency) y la CARB (California Air Resources Board) han establecido nuevos estándares de emisión a los que se tienen que acoplar las compañías automotrices (Fig B.2), adoptando así un nuevo reto: emisión cero.

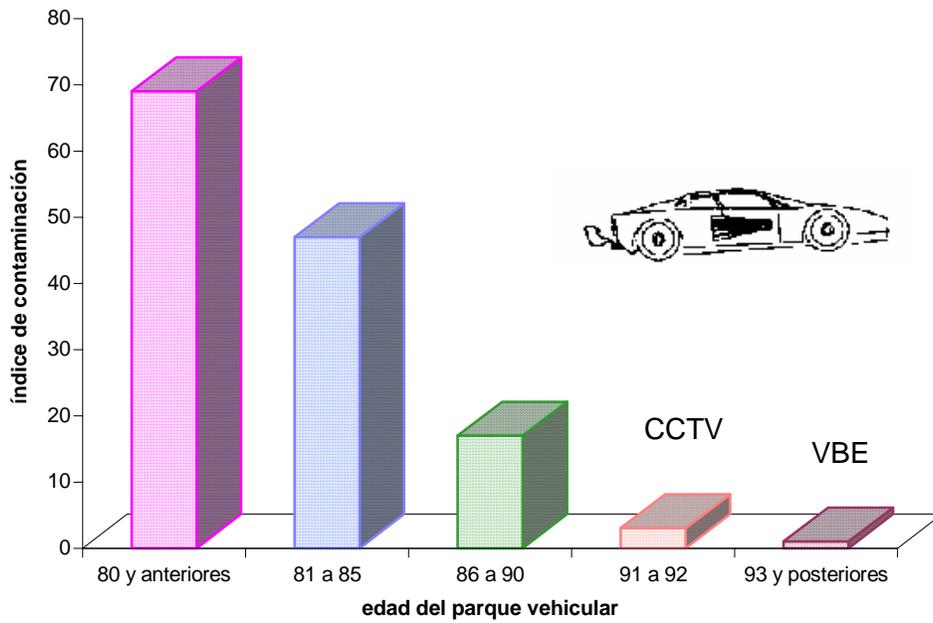


Figura B.1 Comparación de emisiones de contaminantes por año y modelo^[B.2]

* VBE = Vehículos de Baja Emisión

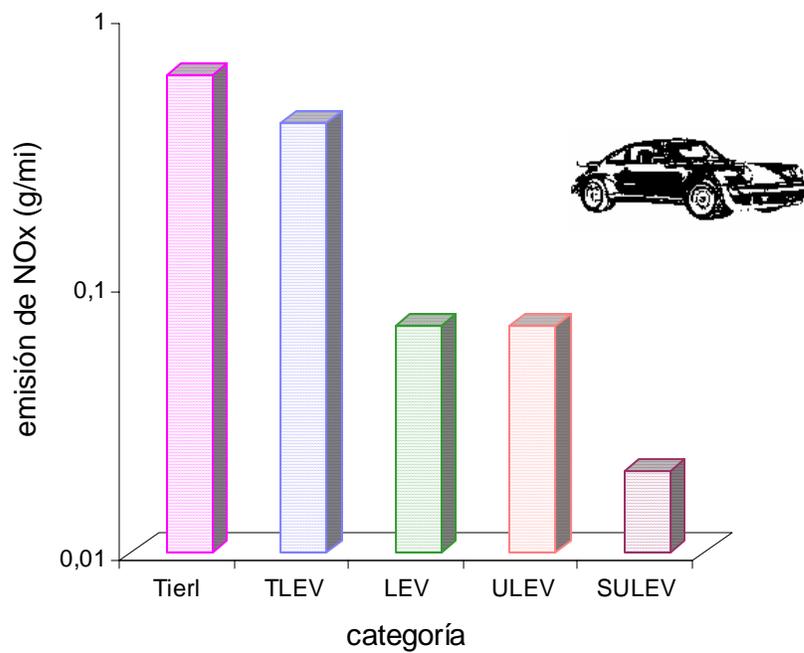


Fig. B.2 Estándares de EU para autos de baja emisión de contaminantes^[B.3]

* LEV = Low Emission Vehicles, T = transicional, U = ultra, S = super

Las empresas automotrices han mejorado sus modelos, por ejemplo, a partir de 1990 Honda, Mitsubishi y Toyota han lanzado vehículos con combustión oxidante-reductora (lean-burn), pero los estrictos estándares de emisiones acotan el empleo de la combustión lean-burn a usarse solamente cuando opera a velocidades constantes. Además, se han utilizado sofisticados sensores para seleccionar la relación óptima de aire/combustible ^[B.4].

En 1993 Mazda lanza a la venta un automóvil con combustión oxidante-reductora y un nuevo catalizador acoplado. Este nuevo auto permite el uso de la combustión lean-burn durante cualquier condición de manejo excepto en aceleraciones máximas, cumpliendo con las regulaciones más estrictas y un aprovechamiento del combustible de 5 a 8 %.

En la siguiente sección daremos una explicación más amplia sobre las características y funcionamiento del CCTV.

B.2 CONVERTIDOR CATALÍTICO DE TRES VÍAS

El “convertidor catalítico de tres vías” (CCTV ó TWC por sus siglas en inglés) es llamado así porque elimina por reacción química tres contaminantes diferentes: hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO_x).

El catalizador está compuesto por metales nobles (Pt,Pd,Rh) depositados sobre alúmina con área específica alrededor de 100 m²/g generalmente modificada por óxido de cerio (de 10 a 20 %) y en menores concentraciones por lantano y óxidos alcalinotérreos. Esto se deposita en las paredes de las celdas de un monolito de corderita [2 Mg 2Al₂O₃ 5 SiO₂] previamente calcinado a 1350 °C ^[B.5].

El convertidor catalítico de tres vías es capaz de llevar a cabo simultáneamente la reducción de óxidos de nitrógeno (ecs B.1 y B.2) y la oxidación de monóxido de carbono y de hidrocarburos (B.3 y B.4), esto es:

1. La reducción de óxidos de nitrógeno (NOx):



El rodio (Rh), el cual combina buena actividad y buena selectividad hacia la formación de N_2 , es un componente clave del catalizador para estas reacciones.

2. Las reacciones de oxidación del monóxido de carbono y de hidrocarburos:



Los metales nobles (Pt, Pd, Rh) son muy eficientes en la oxidación de monóxido de carbono, mientras que en la oxidación de los hidrocarburos (particularmente en la oxidación de alcanos), el platino (Pt) y el paladio (Pd) son los metales más activos.

Para la conversión óptima de estos tres principales contaminantes (NO, CO y HC), la mezcla de reacción debe ser estequiométrica. El valor de S definido por Schlatter (Ec B.5)^[B.6] es la razón entre los agentes de oxidación y de reducción de las especies igual a la unidad en porcentaje de volumen.

$$S = \frac{2\text{O}_2 + \text{NO}}{\text{CO} + \text{H}_2 + 3nC_n\text{H}_{2n} + (3n + 1)C_n\text{H}_{2n+2}} \quad \text{B.5}$$

La Figura B.3 muestra la zona de operación óptima del convertidor, esto es, la llamada “ventana de operación”, la cual está centrada en una relación de aire/combustible (A/C) igual a 14.6^[B.7,B.8]

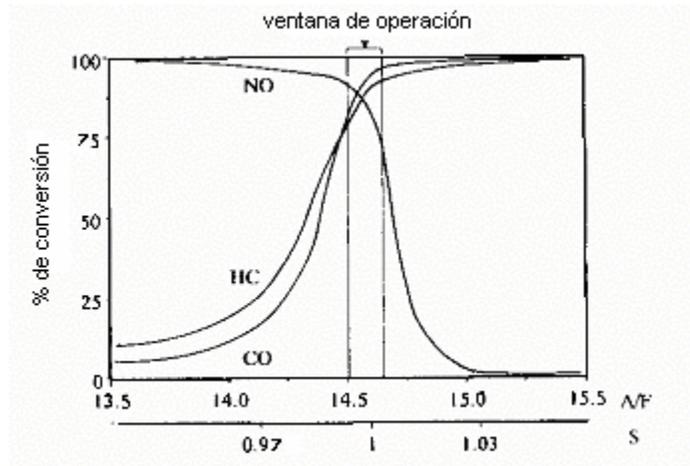


Figura B.3 Actividad del catalizador de tres vías como una función de la relación aire/combustible (A/C)^[B5]

Con el propósito de limitar la amplitud de la fluctuación de esta relación A/C, relacionada con el principal período en las variaciones de las presiones parciales en dos tipos de condiciones, fue desarrollado un sensor de oxígeno como mecanismo de monitoreo para controlar la alimentación ^[B.5,B.8,B.9]. El funcionamiento de este sistema de control induce períodos cortos de oscilación (cerca de 1s) de la relación A/C en la zona estequiométrica. La migración del oxígeno sobre la superficie del catalizador constituye un problema fundamental, particularmente crítico en la postcombustión catalítica. Una solución consiste en modificar la alúmina por ceria, la cual atrapa oxígeno durante las etapas ricas en O₂ (lean), liberándolo en condiciones reductoras, lo que permite continuar las reacciones de oxidación en estas condiciones. Esto amplía la ventana de operación del convertidor catalítico.^[B.10-B.16]

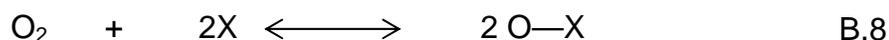
Otra medida para el control de las emisiones y motivo de la presente tesis son las trampas para NOx. A continuación se da una breve explicación química del funcionamiento de las trampas.

B.3 TRAMPAS

La mayoría de los NO_x emitidos por el motor están en forma de NO y NO₂ principalmente, compuestos ácidos que pueden ser atrapados sobre óxidos básicos. El NO₂ es el más fácil de adsorber. Las ecuaciones B.6 y B.7 representan las etapas de oxidación y adsorción del NO respectivamente, donde M es un metal alcalinotérreo



Olsson et al.^[2.7] han propuesto el siguiente mecanismo para la oxidación de NO, donde X es el sitio activo



donde el paso limitante es la reacción entre el NO y el oxígeno adsorbidos en la superficie (Ec B.10). Además, hay que tomar en cuenta que las concentraciones de NO y NO₂ son dependientes de la cinética a temperaturas menores a 350°C (Fig B.4), sin embargo, a temperaturas mayores están dadas por un equilibrio termodinámico

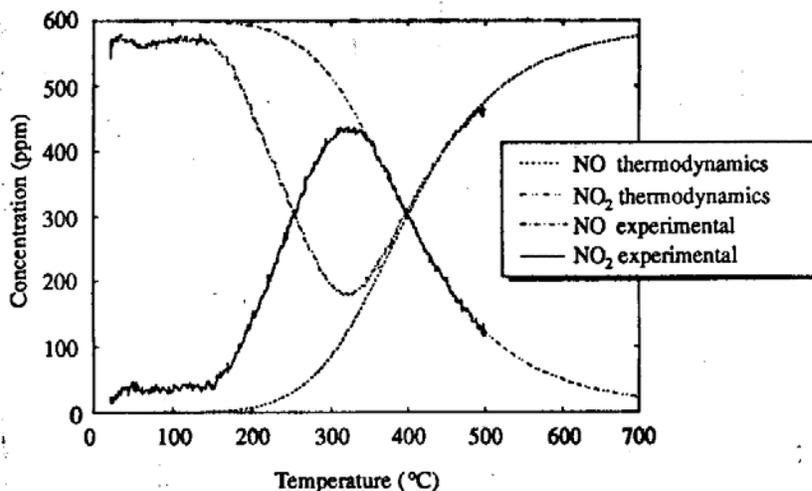


Figura B.4 Concentraciones experimentales de NO y NO₂ durante una rampa de temperatura comparadas con el equilibrio termodinámico. El flujo contiene 600 ppm NO y 8% vol O₂ en Ar^[2.7]

La formación de sales estables con algún metal puede favorecer la reacción Ec B.6 al atrapar al producto NO₂ como M(NO₃)₂ (Ec B.7). Esto permite la rápida adsorción de NO_x con alta eficiencia (> 95%). Los niveles de energía libre relativos de los reactivos y productos se muestran en la Figura B.5

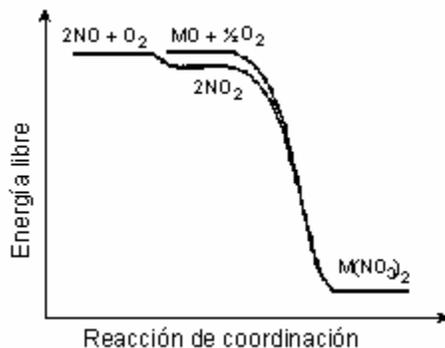


Figura B.5 Niveles de energía libre de los reactantes. ^[2.8]

Cuando la trampa se satura de sales formadas se cambia a condiciones reductoras para descomponerlas. De ésta manera se regeneran los sitios de adsorción. Bajo las condiciones reductoras usadas para desorber los NO_x de la

trampa, los metales nobles son capaces de reducir rápidamente los NO_x a N₂ con alta eficiencia (Rich Reduction, ver Figura B.6).

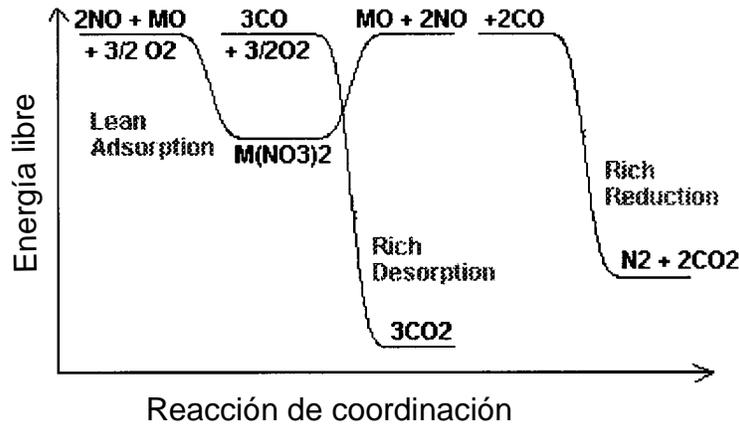


Figura B.6 Ciclo de adsorción-desorción-reducción^[2.8]

En la Figura B.6 se observa el ciclo de adsorción/desorción/reducción que en combinación con el motor se va dando en la trampa. Como se estableció anteriormente, durante el primer paso los NO_x son atrapados mediante su adsorción selectiva en la etapa oxidante, para subsecuentemente ser emitidos y convertidos durante la etapa reductora. Los métodos desarrollados para este segundo paso incluyen la inyección de combustible^[2.9,2.10] (Fig B.7), o cambios bruscos en la relación aire / combustible. Asimismo, es posible que los NO_x sean desorbidos por tratamiento térmico, o por una variación de presión, retornándolos a la cámara de combustión para ser consumidos ahí^[2.11].

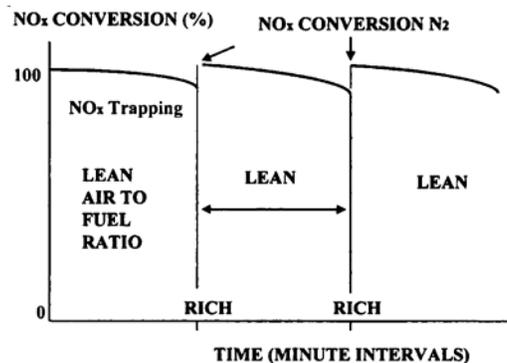


Fig B.7 Trampa de NO_x con inyección directa de combustible^[2.4]

En todos los casos el punto crucial es la eficiencia del material adsorbente. En general, este material debe tener una alta capacidad para atrapar NO_x, una alta selectividad hacia NO_x en mezclas complejas de gases de escape, una baja temperatura de desorción para que el proceso sea rentable y, finalmente, como una necesidad esencial, una alta resistencia al envenenamiento de SO₂. Esto puede significar un gran problema, ya que debido al azufre contenido en el combustible se pueden formar sulfatos estables que entran en competencia con los NO_x por los sitios de adsorción. Por ejemplo, si empleamos BaO como adsorbente la estabilidad del BaSO₄ hace difícil revertir el envenenamiento por azufre de la trampa (ver Figura B.8). Lo usual para que los convertidores de tres vías funcionen como trampas es añadir un metal alcalino o un catión alcalinoterreo^[2.12], que es incorporado con los metales preciosos en el recubrimiento cerámico^[2.4,2.13], el cual forma fácilmente nitratos debido a su basicidad.

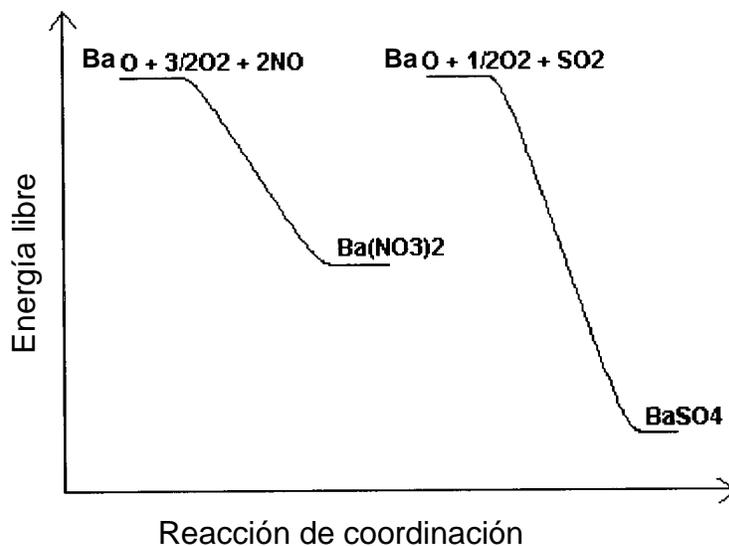


Figura 2.8 Envenenamiento por SO₂.^[2.8]

Una trampa modelo (NO_x-storage-reduction)^[2.14] debe cumplir con tres características esenciales:

- i) Alta área superficial del sustrato:

normalmente se utiliza $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- ii) Metales nobles que catalizen las reacciones de oxidación y reducción:

Pt para las reacciones de oxidación de NO, CO y HC

Rh para incrementar la tasa de reducción de NOx

- iii) Adsorbente de NOx:

BaO, K_2CO_3

En la literatura, se reportó inicialmente el funcionamiento de estas trampas tratando el sistema como una caja negra (sin especificar el tipo de material adsorbente que utilizaban), posteriormente, surgen publicaciones tratando de explicar el desempeño del sitio adsorbente y el Pt individualmente.

En 1993, Toyota Motor CO LTD obtuvo la patente^[2.15] de un convertidor catalítico con cuatro compartimientos; el primero contiene: K, Na, Li y Cs, el segundo contiene: Ba, Mg y Ca, el tercero contiene: La, Ce, Nd e Y y el cuarto contiene Pt.

En 1995 W. Bögner et al.^[2.16] sintetizaron dos diferentes trampas empleando 1.45(g/l) de Pt, 0.29(g/l) de Rh y dos tipos de materiales adsorbentes sobre un monolito cerámico de cordierita. Realizaron pruebas en condiciones oxidantes de las trampas con dos diferentes concentraciones de O_2 . Sus resultados mostraron que ocurría tanto la adsorción de los NOx, como la reacción de reducción por la presencia de hidrocarburos sobre Pt^[2.17]. Realizaron también un estudio de la respuesta dinámica de la trampa cambiando de condiciones oxidantes a estequiométricas durante cinco ciclos de 60 segundos cada uno, logrando durante la etapa oxidante una conversión de NOx de 32.3 % y durante la etapa estequiométrica de 95.3%. Esto dio un promedio de 65.9 % para la conversión de la primera trampa. Para la segunda trampa lograron una conversión de NOx de 40.3% en condiciones oxidantes con un promedio total de 70.6%. Otro factor importante que influyó en la actividad de la trampa fue el periodo del ciclo. Ellos reportaron que con ciclos de 30 segundos en cada etapa obtuvieron una conversión promedio de hasta 94%. Mencionaron también la importancia de la presencia de O_2 para disminuir la formación de N_2O .

En 1999 Erkfeldt et al.^[2.18] estudiaron la eficiencia y formación de productos como una función de la temperatura, el tiempo y la relación A/C durante la regeneración del envenenamiento por SO₂ de un catalizador NSR (NO_x Storage and Reduction) comercial. Usando estos resultados propusieron un modelo simple para el envenenamiento por azufre y la regeneración del catalizador. Encontraron también que la capacidad de adsorción de NO_x se puede recuperar después de la regeneración, siendo ésta efectiva si se usan etapas de regeneración largas, altas temperaturas y bajos valores de A/C. Definieron un parámetro denominado ASR (Activity based Sulphur Removal), el cual es usado en el modelo propuesto.

En el mismo año, la compañía Ford Global Technologies, Inc., obtiene la patente de dos trampas de NO_x; la primera^[2.19], contiene sodio (Na) y potasio (K) como material adsorbente y tiene una alta tolerancia al SO₂; la segunda^[2.20], contiene BaO y SrO.

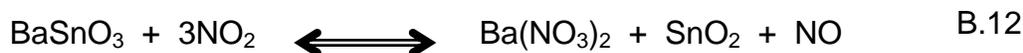
Nakatsuji et al.^[2.6] reportaron que el sistema Pt/Al₂O₃ tiene mejor conversión de NO_x que Pd/Al₂O₃ en condiciones oxidantes/reductoras. Además, con Pt/Al₂O₃ su actividad mejora durante periodos largos de exposición a ciclos oxidantes/reductores. También reportaron que es mejor emplear como agente reductor un hidrocarburo que CO o H₂.

En la literatura también se reporta el uso de aluminatos de bario^[2.21], los que tienen una alta capacidad para la adsorción y desorción de NO_x en mediciones con un gas de escape representativo a temperaturas menores a 550°C. También se reporta el uso de perovskitas^[2.22] del tipo ABO₃ con A = Ca, Sr, Ba y B = Sn, Zr, Ti, en mediciones con un gas de escape representativo a temperaturas menores a 550°C. Estos sólidos muestran una buena capacidad de adsorción de NO₂ en procesos reversibles de adsorción-desorción de acuerdo a la secuencia Ba>Sr>Ca para los metales alcalinoterreos (A). Esta secuencia está relacionada directamente con su electropositividad (Ba>Sr>Ca), mientras que para el elemento B la secuencia observada fue Sn>Zr>Ti. Los factores clave en el control de la adsorción de NO₂ fueron la energía de enlace entre el elemento B y el átomo de oxígeno, por un lado, y la electropositividad del elemento A, por otro lado. El mejor resultado fue obtenido con la perovskita BaSnO₃. La adsorción de NO₂ fue

favorecida a baja temperatura y en presencia de agua. La adición de platino no tuvo influencia significativa en la capacidad de adsorción.

Además, se ha observado^[2.23] nitrógeno adsorbido y la formación de nitrato másico sobre BaSnO₃ por FTIR y TGA. Estas especies fueron descompuestas por calentamiento sin perjudicar la estructura de la perovskita. El proceso de adsorción-desorción fue reversible, reproducible y lo explican con las ecuaciones B.12 y B.13

Fase adsorción



Fase desorción



Cuando la perovskita BaSnO₃ se expone a 25 ppm SO₂ durante 15 ciclos oxidantes-reductores se ha observado^[2.24] una pérdida de la capacidad de adsorción de NO_x a causa de la formación estable e irreversible de sulfatos identificados por FT-IR y TGA. Se ha explicado que cuando se encuentran presentes NO₂ y SO₂, la competencia entre la formación de nitratos y sulfatos conduce eventualmente a la desactivación de la trampa. Finalmente, si la trampa es pre-nitrada antes de ser expuesta a SO₂, la coexistencia de nitratos y sulfatos entre 100 y 300°C es posible.

REFERENCIAS

- B.1 Cometravi. Estrategia Integral de Transporte y Calidad del Aire para la ZMVM, 1997.
- B.2 CENICA, SEMARNAP, JICA; “Memorias del Taller Internacional Vehículos Automotores y contaminación Atmosférica”; México 1998.
- B.3 Ronald M. Heck, Robert J. Farrauto, “Automobile exhaust catalysts”, Applied Catalysis A: General 221 (2001) 443-457
- B.4 P.Hadfield “Lean-burn catalyst offers market boon” New Scientist, (17-07-1993) 20.
- B.5 Barbier Jacques Jr, Duprez Daniel, “Steam Effects in Three-Way Catalysis, Review” Applied Catalysis B: Environmental 4 (1994) 105-140.
- B.6 J.C. Schlatter, SAE Techn. Pap. Ser. No. 780199, presented at SAE Automotive Engineering Congress, Detroit, 1978.
- B.7 H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota and F. Fujitani, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24 (1985) 43
- B.8 R.K.Herz, J.B. Kiela and J.A. Sell, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22 (1983) 387.
- B.9 C.D. Falk and J.J. Mooney, SAE Techn. Pap. Ser. No. 800462, presented at SAE Automotive Engineering Congress, Detroit, 1980.
- B.10 J.C. Schlatter and P.J. Mitchell, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19 (1980) 288.
- B.11 P. Löf, B. Kasemo and K.E. Keck, J. Catal., 118 (1989) 339
- B.12 H. S. Gandhi, A. G. Piken, M. Shelef and R. G. Delosh, SAE Techn. Pap. Ser. No. 760201, presented at SAE Automotive Engineering Congress, Detroit, 1976.
- B.13 E.C. Su, C.N. Montreuil and W. G. Rothschild, Appl, Catal., 17 (1985) 75.
- B.14 H.C. Yao and Y.F. Yu Yao, J. Catal., 86 (1984) 256.

-
- B.15 B.K.Cho, B.H. Shanks and J.E. Bailey, J. Catal., 115 (1989) 486.
- B.16 L.C. Hegedus, J.C. Summers, J.C. Schlatter and K. Baron, J. Catal., 56 (1979) 321.

APÉNDICE C

IMPACTO AMBIENTAL

Los compuestos más escasos en la atmósfera pueden afectar el delicado equilibrio de la vida. Aún cuando existen fuentes naturales que alteran el contenido de oxígeno atmosférico, como lo son las erupciones volcánicas, las tolvaneras y los incendios forestales, son las alteraciones provocadas por el hombre las que más deben preocuparnos debido a que son las que contribuyen en mayor medida al deterioro del medio ambiente. Entre éstas se pueden citar las fuentes fijas (actividad industrial, como la fundición, la producción de cemento y asbestos, la refinación del petróleo y la producción de sustancias químicas) y las fuentes móviles (vehículos automotores).

La contaminación del medio ambiente es uno de los aspectos actuales que más debe importarnos.

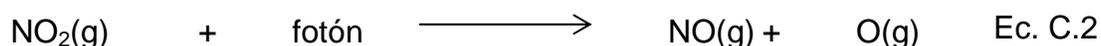
La química atmosférica de los óxidos de nitrógeno es interesante debido a que estas sustancias son componentes del llamado “smog” fotoquímico, un fenómeno muy familiar para los habitantes de las grandes ciudades. El término “smog”, es un término inglés que significa niebla + humo y que se refiere a un estado de contaminación en ciertos ambientes urbanos que se facilita cuando las condiciones climatológicas producen una masa de aire relativamente estancada.

Los óxidos de nitrógeno se originan en la atmósfera mediante procesos naturales. La actividad del hombre contribuye con un 10% en la formación de todos los óxidos de nitrógeno (que se describen en conjunto como NO_x) en la atmósfera^[C.1]. El mismo óxido de nitrógeno que se produce durante las tormentas eléctricas por reacción de nitrógeno y oxígeno, puede producirse también al mezclar aire con combustibles fósiles a temperaturas elevadas, en las combustiones internas de motores y hornos de acuerdo a la reacción C. 1:



Esta reacción no se produce significativamente a temperaturas ordinarias, pero como es endotérmica se ve favorecida por las temperaturas elevadas. Aun a las temperaturas elevadas de trabajo de las combustiones internas de motores y hornos, el equilibrio está desplazado hacia la izquierda y sólo se producen y liberan al aire pequeñas cantidades de monóxido de nitrógeno, pero estas pequeñas cantidades son suficientes para causar serios problemas de salud como, irritación en los pulmones y afecciones cardiovasculares.

El óxido nítrico (NO) se oxida muy lentamente con el aire, pero es posible oxidarlo rápidamente con el ozono, como se describe más adelante. La disociación de NO₂ en NO y O necesita 304 KJ/mol. Estos requerimientos corresponden a un fotón con una longitud de onda de 3930 Å. Bajo el efecto de la luz solar el NO₂ sufre una disociación según la reacción C.2:



El oxígeno atómico que se forma sufre varias reacciones posibles, como la formación de ozono. El ozono formado, componente también del “smog” fotoquímico, es capaz de oxidar rápidamente el NO para formar NO₂ y O₂ (Ec. C.3):

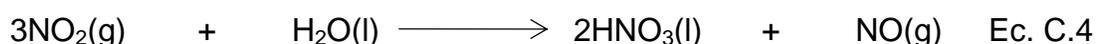


El NO₂ provoca niebla color café rojizo que se observa sobre muchas ciudades en las tardes de días soleados y que probablemente causa la mayoría de los problemas respiratorios asociados con este tipo de contaminación atmosférica. El NO₂ puede irritar el pulmón y disminuir la resistencia a infecciones respiratorias (como influenza). Además puede reaccionar para producir otros óxidos de nitrógeno y contaminantes secundarios.

Las emisiones de NO_x pueden afectar los ecosistemas acuático y terrestre. La deposición atmosférica de nitrógeno conduce a problemas de enriquecimiento en exceso de nutrientes (eutroficación), el cual puede producir múltiples efectos adversos en la calidad del agua y el ambiente acuático, incluyendo el tóxico floreCIMIENTO de algas, crecimiento excesivo de fitoplacton, bajas concentraciones

de oxígeno o ausencia de éste en aguas bajas, y reducida luz solar causando disminución en la cantidad crítica de vegetación acuática para la salud del ecosistema marino^[C.2].

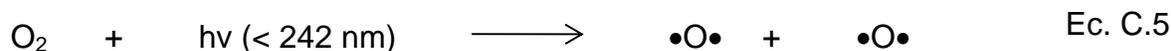
Además de ser un contaminante por sí mismo, el NO₂ reacciona con el agua de la atmósfera para formar ácido nítrico, otra sustancia que contribuye a la lluvia ácida (Ec. C.4) asimismo, el NO₂ reacciona con los alcoholes para formar nitritos (irritantes oculares).



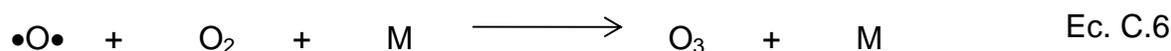
Por otro lado, el ozono (como contaminante) no es emitido directamente a la atmósfera, pero es formado por una reacción entre VOC's (compuestos orgánicos volátiles) y NO_x en presencia de calor y luz solar^[C.2]. Dentro del mismo contexto, existe la preocupación de que el NO que es emitido, pueda catalizar la descomposición de O₃.^[C.3]

En la estratósfera, el ozono absorbe gran parte de la radiación UV proveniente del Sol antes de que llegue a la superficie terrestre. (la incidencia de cáncer de piel depende de la exposición a la radiación ultravioleta).

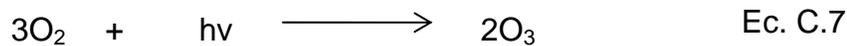
La Tierra está protegida de la radiación UV-lejana (de una energía extremadamente alta) por el oxígeno de la atmósfera. La radiación UV causa la disociación de moléculas de oxígeno para formar dos radicales libres:



Los átomos de oxígeno pueden atacar entonces a las moléculas de oxígeno para formar ozono:

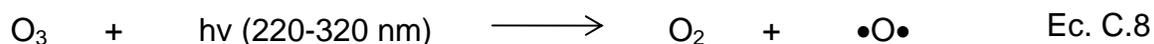


La especie neutra M es necesaria para disminuir el exceso de energía cinética de los átomos de oxígeno y permitir la formación del ozono. La reacción neta es, en consecuencia:



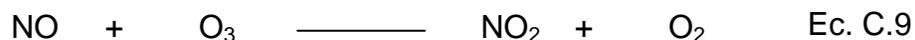
Este proceso protege a la Tierra de la radiación UV, altamente energética y de muy corta longitud de onda y, al mismo tiempo produce ozono, el cual absorbe radiación de una longitud de onda un poco mayor.

El ozono absorbe radiación UV de una energía intermedia (energía moderadamente alta) mediante un proceso semejante:



Los productos de esta reacción se pueden recombinar como en la ecuación 6, en cuyo caso el ozono se regenera y la energía de la radiación ultravioleta se degrada en energía térmica. De manera alternativa, los átomos de oxígeno se pueden recombinar para formar moléculas de oxígeno por una ecuación inversa a la C.5, reduciendo así la concentración del ozono. Se establece un equilibrio entre esta destrucción del ozono y su generación a través de la ecuación 7 y de esa manera en condiciones normales, la concentración del ozono permanece constante.

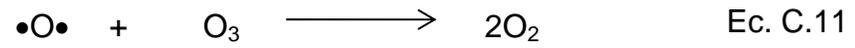
El óxido nítrico, reacciona directamente con el ozono, lo que disminuye la concentración del ozono en la estratósfera:



Además, el dióxido de nitrógeno que se forma en la ecuación C.6 o directamente en el proceso de combustión puede reaccionar para anular los radicales libres de oxígeno e impedir su posible recombinación con el oxígeno molecular a fin de regenerar el ozono (ec. C.10):



Nótese que una combinación de las reacciones C.9 y C.10 conduce a una conversión neta del ozono a oxígeno:



El NO se regenera en el segundo paso, por lo cual se inicia una reacción en cadena en la cual una molécula del NO logra destruir muchas moléculas de O₃.

REFERENCIAS

- C.1 Nancy Martín, “Química atmosférica”, ContactoS 5, 27-36 (1992)
- C.2 Michael P. Walsh, *Motor Vehicle Pollution Control*, Platinum Metals Rev, 2000, 44 (1) 22-30
- C.3 Huheey J. “Química Inorgánica” Principios de estructura y reactividad, 2ª edición, Ed. Harla 1981

APÉNDICE D

QUIMICA DE LAS ESPECIES

NO

El NO es un gas incoloro que se condensa a -152°C en forma de líquido azul. El NO gaseoso es paramagnético y contiene un electrón desapareado por molécula^[D.1]:



Este electrón desapareado hace que el óxido nítrico sea muy reactivo. Es sorprendente que en fase gaseosa el NO sea predominantemente monomérico.

El óxido nítrico es formado durante la combustión a alta temperatura y presión por la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno presentes en el aire y por la oxidación del combustible derivado que contiene compuestos de nitrógeno.

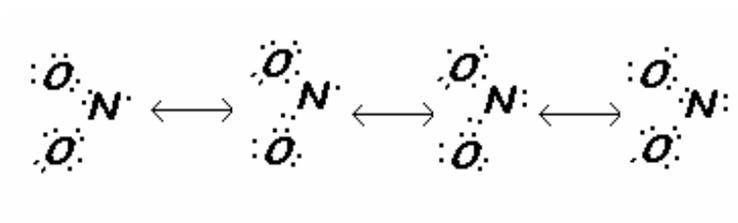
El NO reacciona con el O_2 para formar NO_2 , un gas café, corrosivo:



El óxido de nitrógeno u óxido nítrico, tiene un punto de fusión de -163.6°C y una distancia de enlace de 1.15°A

NO_2

Cada molécula de NO_2 contiene un electrón desapareado. El NO_2 se dimeriza con facilidad dando lugar al tetraóxido de dinitrógeno N_2O_4 , que es incoloro y diamagnético. La formación de N_2O_4 se favorece a bajas temperaturas. La molécula de NO_2 es angular con una longitud de enlace de 1.197°A . Se representa mediante las siguientes estructuras resonantes:



Dentro de los compuestos que constituyen los gases de escapes se encuentran también oxígeno, monóxido de carbono, hidrógeno y una mezcla de hidrocarburos, así como dióxido de carbono, vapor de agua, dióxido de azufre y nitrógeno.



D.1 Kennet W, Whitten, K. Gailey, R. Davis, QUIMICA GENERAL 3ª Ed.
McGraw Hill (1992)

APÉNDICE E

a) DESCONVOLUCIONES DE LOS PATRONES DE DESORCIÓN DE LA MUESTRA I-BaO/ γ -Al₂O₃

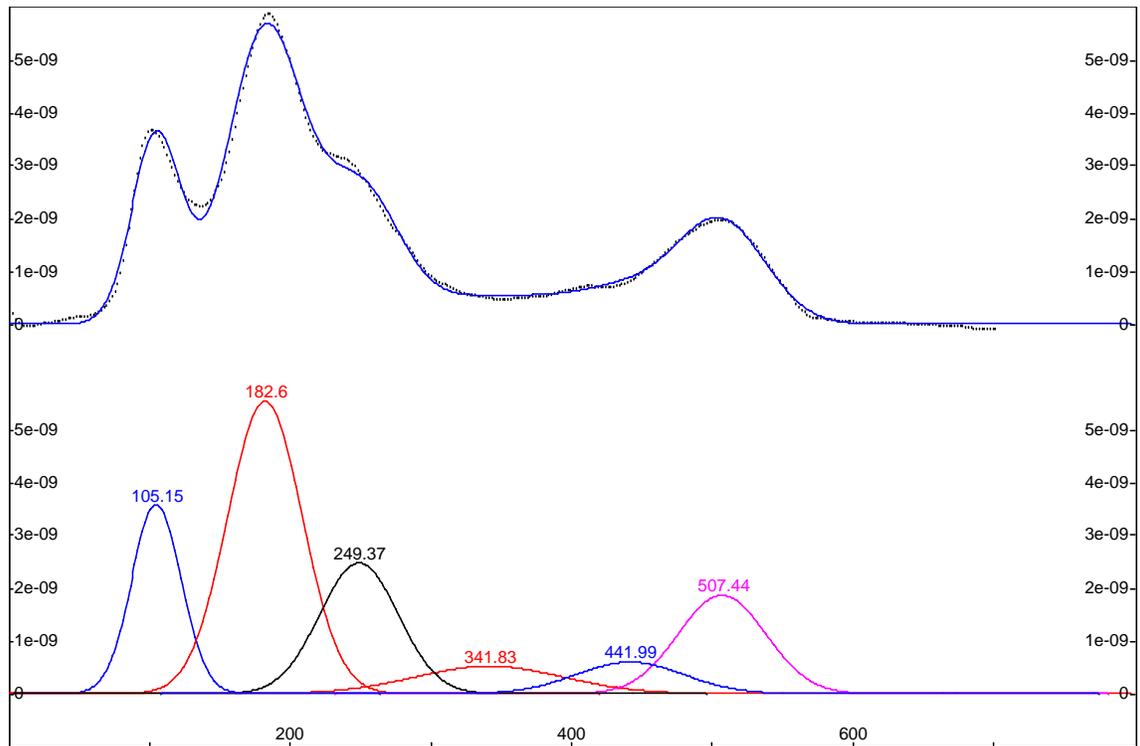


Fig E-1. Desconvolución del patrón de desorción de NO del ciclo 1

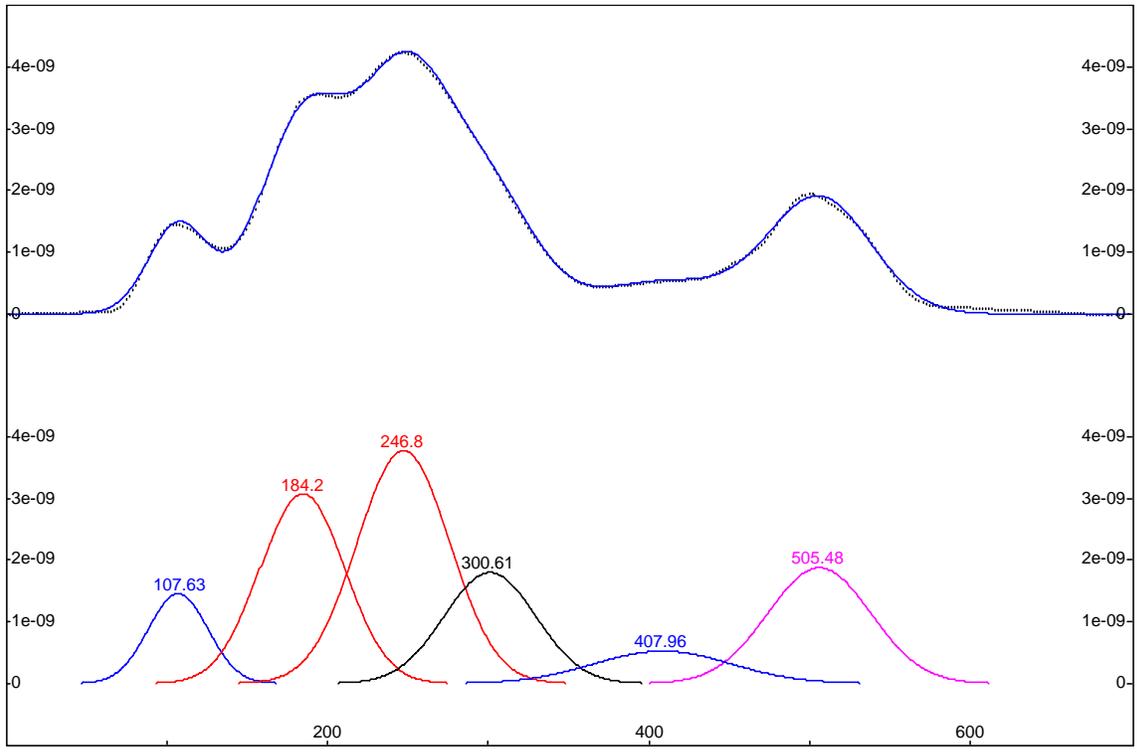


Fig E-2. Desconvolución del patrón de desorción de NO del ciclo 2

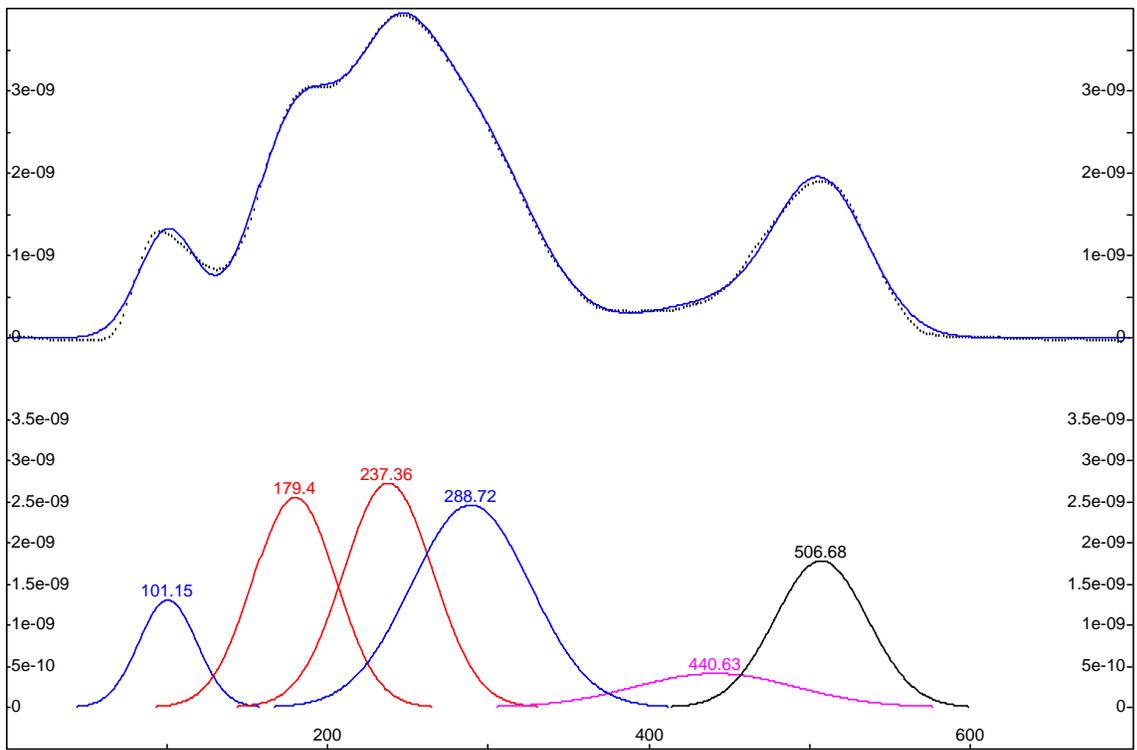


Fig E-3. Desconvolución del patrón de desorción de NO del ciclo 3

b) **DESCONVOLUCIONES DE LOS PATRONES DE DESORCIÓN DE LA MUESTRA II-BaO/ γ -Al₂O₃**

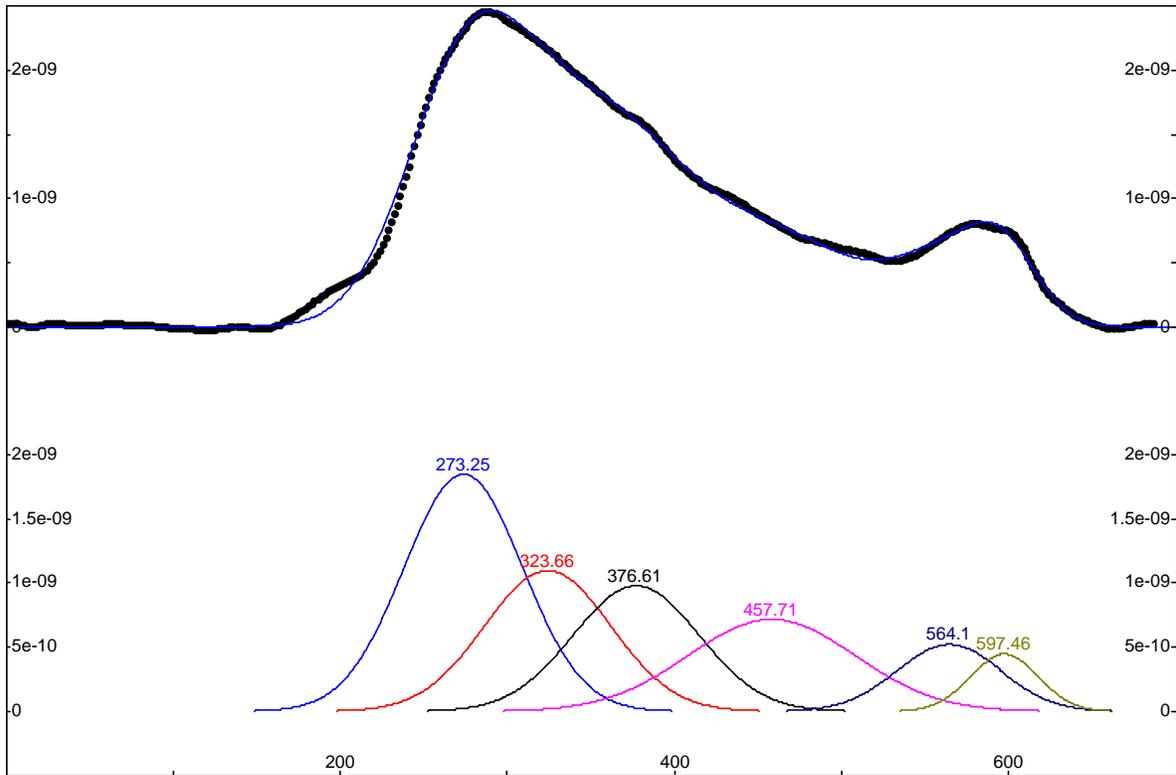


Fig E-4. Desconvolución del patrón de desorción de NO del ciclo 1

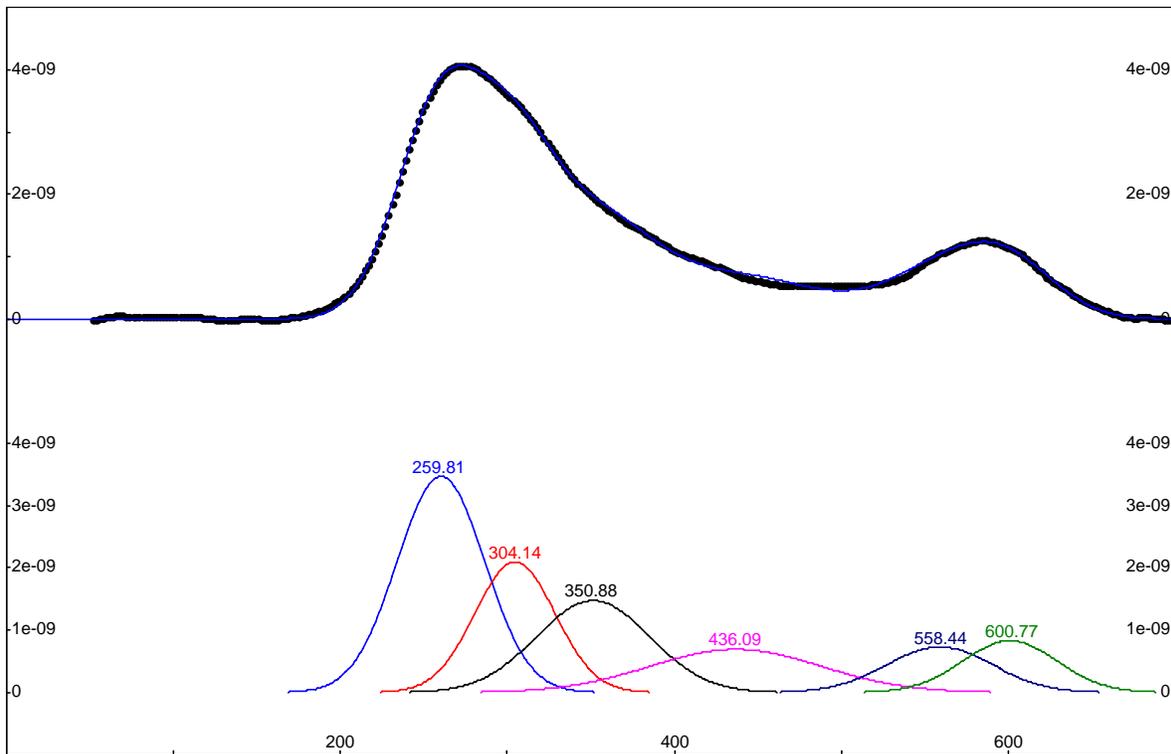


Fig E-5 Desconvolución del patrón de desorción de NO del ciclo 2

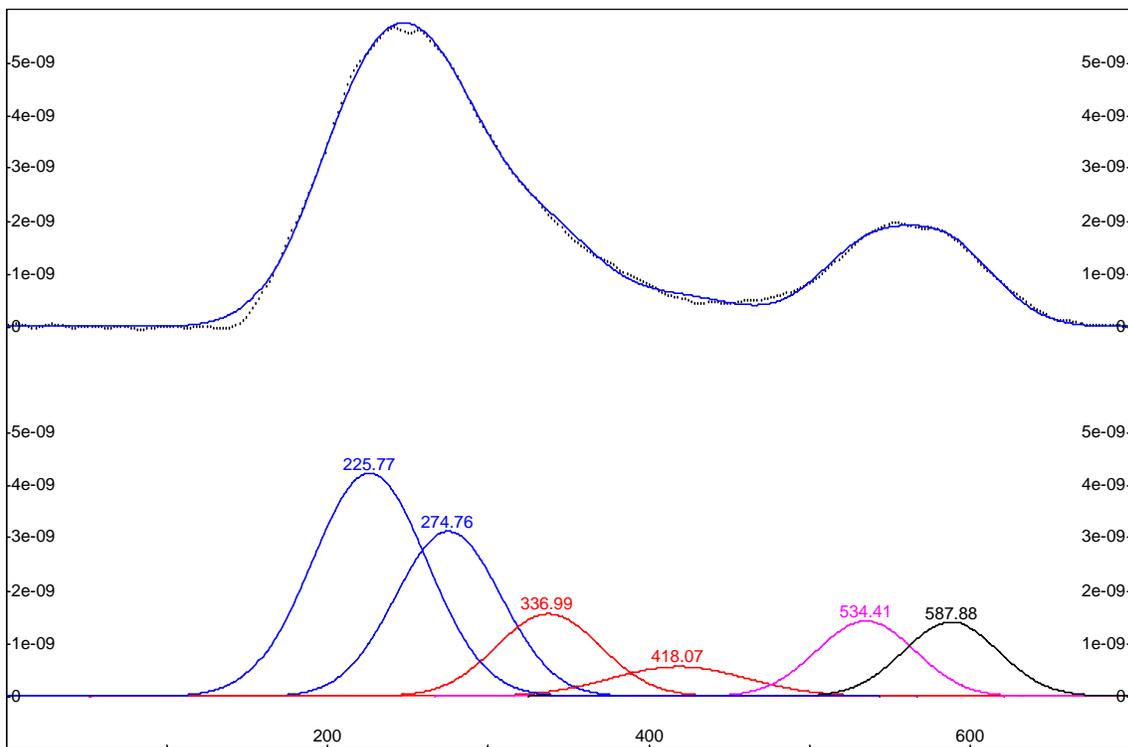


Fig E-6. Desconvolución del patrón de desorción de NO del ciclo 3

c) **DESCONVOLUCIONES DE LOS PATRONES DE DESORCIÓN DE LA MUESTRA II-Pt-BaO/ γ -Al₂O₃**

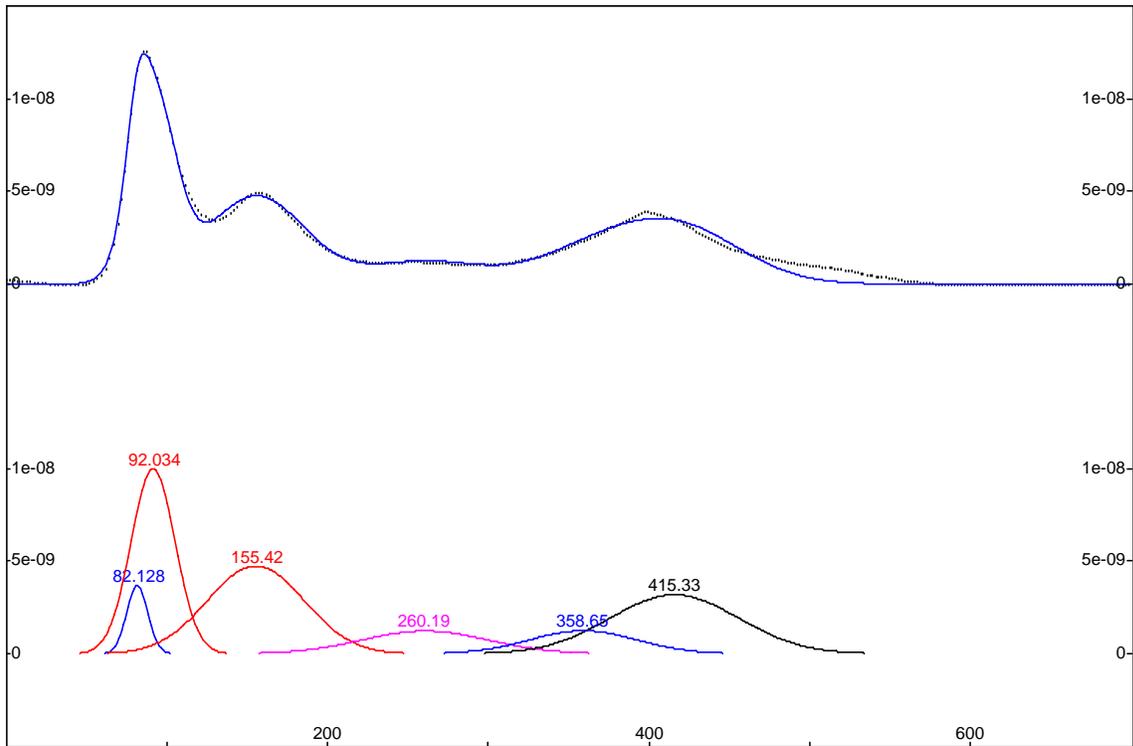


Fig E-7. Desconvolución del patrón de desorción de NO del ciclo 1

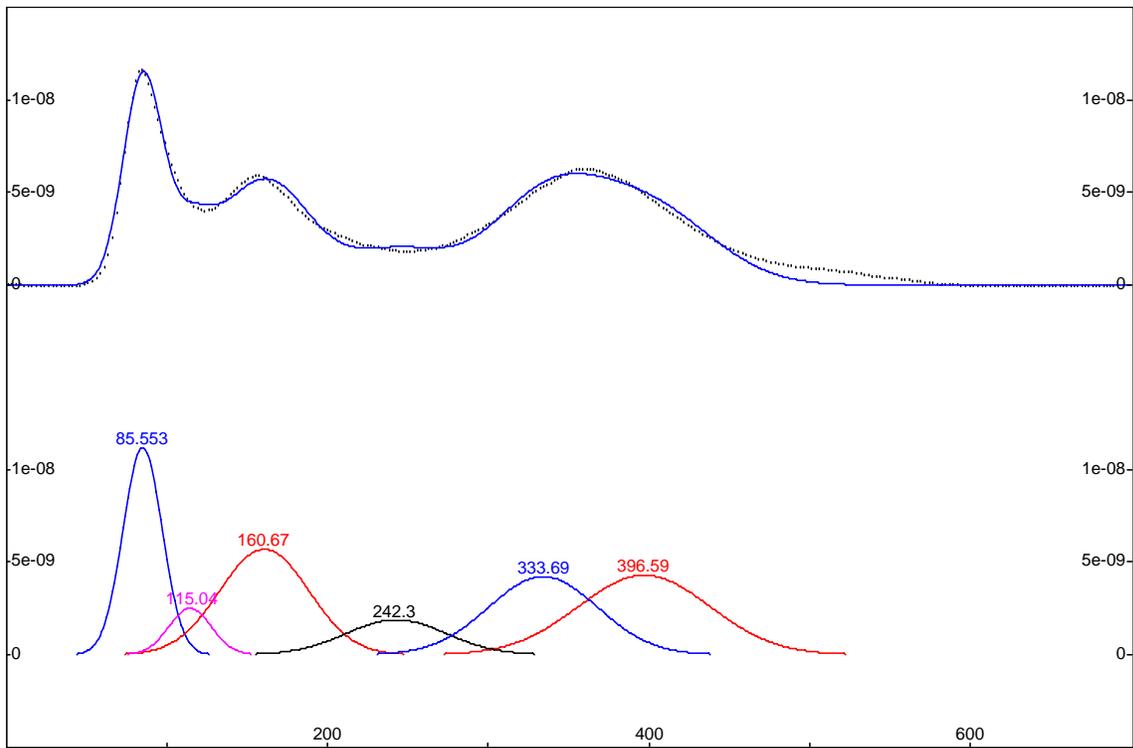


Fig E-8. Desconvolución del patrón de desorción de NO del ciclo 2

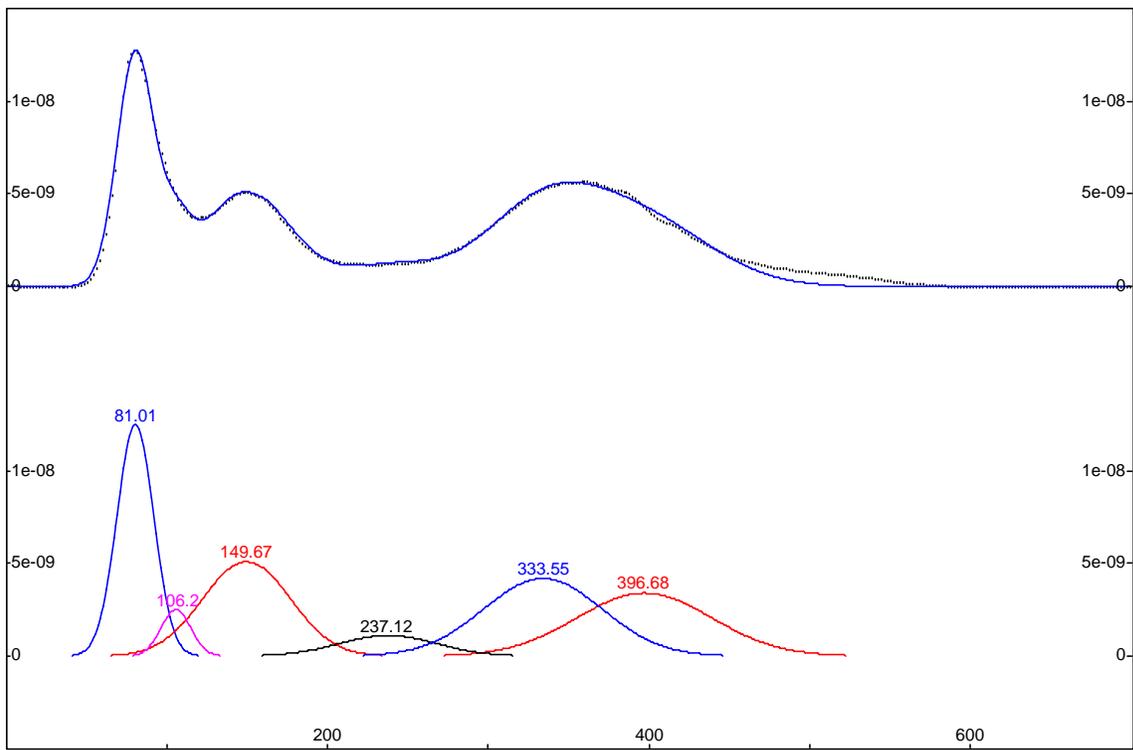


Fig E-9. Desconvolución del patrón de desorción de NO del ciclo 3