



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis para obtener el grado académico de Doctora en Ingeniería Química

**“Catalizadores Pt,Rh,K soportados en La_2O_3 y CeO_2 para
eliminación de hollín y óxidos de nitrógeno”**

Por Ing. Bárbara Sabrina Sánchez

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE –
Dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Dirección de Tesis: Dr. Carlos Alberto Querini
Co-Dirección de Tesis: Dr. Eduardo Ernesto Miró

RESUMEN

En este trabajo de tesis se estudiaron catalizadores para la eliminación de los dos principales contaminantes presentes en los gases de escape de motores diesel: hollín y óxidos de nitrógeno. La alternativa más estudiada para la eliminación de estos contaminantes consiste en la utilización de un filtro para la retención de hollín, el cual se regenera mediante un catalizador soportado en las paredes del mismo, y trampas catalíticas para la eliminación de los NO_x . Estas últimas consisten en la combinación de un material básico para la adsorción del NO_2 , Pt para oxidar el NO a NO_2 , y Rh para descomponer hacia N_2 los NO_x retenidos. Uno de los objetivos de esta tesis es contribuir al desarrollo de sistemas que combinen filtros con trampas catalíticas para la eliminación simultánea de ambos contaminantes. Teniendo en cuenta esto, se estudiaron sólidos que contienen ingredientes que son activos para la combustión del hollín (Ce, La, K) y a su vez efectivos para retener los NO_x (La, K), combinados con Pt y Rh que cumplen las funciones arriba descritas.

Se utilizaron diferentes técnicas de caracterización (FTIR, XRD, XPS, TPR) y metodologías de evaluación catalítica (TPO, GC-MS, microbalanza), a fin de explicar los fenómenos observados desde un punto de vista fundamental.

En lo que se refiere a la combustión de hollín, se investigó el efecto del agregado de los metales nobles Pt y Rh a formulaciones catalíticas que habían demostrado ser activas en estudios previos realizados en el grupo de trabajo: $\text{K/La}_2\text{O}_3$ y K/CeO_2 . La actividad de los distintos catalizadores se estudió en corriente de O_2 y en mezclas O_2/NO , con contenidos variables de NO. Se encontró que, cuando la combustión ocurre en ausencia de NO, los metales nobles provocan una disminución de la actividad de los catalizadores $\text{K/La}_2\text{O}_3$ y K/CeO_2 . Esto fue atribuido a que en ambas formulaciones tanto el potasio como el soporte cumplen un rol en la combustión catalítica, y existe una relación entre ambos componentes que optimiza la actividad. El agregado de Pt y Rh produce un desbalance en dicha relación, que resulta perjudicial para el desempeño de los catalizadores.

En general, los catalizadores soportados sobre CeO_2 exhibieron una actividad levemente superior a aquellos soportados en La_2O_3 , para la combustión de hollín en corriente de NO/O_2 , y con un pre-lecho catalítico que favorece la oxidación del NO a NO_2 . El óxido de lantano tiene una capacidad de interactuar con los NO_x mucho mayor a la del óxido de cerio, y por lo tanto mayor probabilidad de que los óxidos de nitrógeno se adsorban en su superficie en lugar de reaccionar con el hollín.

Los catalizadores soportados en La_2O_3 , con contenidos variables de Pt, Rh y K fueron estudiados en relación a su capacidad como trampas de NO_x . Dado el funcionamiento de este sistema, la capacidad de retención de los sólidos utilizados para este fin es muy importante, pero también lo es su habilidad para desorber y descomponer los NO_x atrapados. Se demostró que el potasio aumenta la capacidad de adsorción, pero también la estabilidad de las especies adsorbidas. Por el contrario, los metales nobles promueven la descomposición de dichas especies, aunque al estar combinados con potasio este efecto es menos notorio. En este sentido, los catalizadores de rodio resultaron menos afectados por la presencia de potasio, en relación a su habilidad para descomponer los NO_x adsorbidos. Se propuso un mecanismo a través del cual ocurre la adsorción y desorción de los NO_x involucrando al Rh y al K.

A pesar de que en atmósfera inerte la descomposición de las especies nitrato fue más favorecida por los catalizadores de Rh, el catalizador Pt,K/ La_2O_3 mostró mayor eficiencia para la reducción de los NO_x adsorbidos, en corriente de H_2 . Por otro lado, con el K/ La_2O_3 , si bien la reducción ocurrió a mayor temperatura que cuando los catalizadores contienen Pt o Rh, se obtuvo una completa selectividad a N_2 .

Finalmente, se estudió la reacción de combustión de hollín con catalizadores de lantano previamente tratados en $\text{NO}+\text{O}_2$, con el objetivo de realizar un análisis preliminar acerca de la factibilidad de eliminar con estos catalizadores ambos contaminantes presentes en los motores diesel. Se encontró que la oxidación del hollín con los NO_x adsorbidos se produce en la fase sólida, sin que sea necesaria una etapa previa de descomposición de los mismos. Por lo tanto, la actividad para combustión de hollín de los catalizadores nitrados no está relacionada con su capacidad para descomponer las especies adsorbidas.

AGRADECIMIENTOS

Fue mucha la gente que me ayudó y acompañó a lo largo de estos años, desde distintos lugares, haciendo que la tarea fuera mucho más liviana y placentera.

En primer lugar un gracias enorme a toda mi familia, pero muy especialmente a mis viejos, que siempre me alentaron y apoyaron en todos mis emprendimientos.

A mi profe "Benve", que me motivó a que siguiera este camino, y por medio del cual conocí a mis directores: Carlos ("Q") y Eduardo ("Cabe"). Gracias a ellos por confiar en mí desde el primer momento, y por todo lo que me enseñaron y ayudaron durante este tiempo.

A todos mis compañeros del "lab 60", junto a quienes disfruté diariamente las horas de trabajo compartidas: Tincho, Lau, Bruno, Ari, Claudia, Gus, Nacho, Nico, Sol, Fer, Nati, Belén, César, Eva, Celeste y Cami. También a mis amigas Adri P., Adri B., Sil, Albana y Amanda, con quienes no compartí horas de trabajo, pero sí muchas de esparcimiento, que ayudan a que el trabajo se haga con más ganas.

Tampoco puedo olvidarme de toda la gente de Fisicoquímica, grupo al que me incorporé "por adopción". No los voy a nombrar uno por uno, ya que son una familia numerosa. Pero sí quiero agradecer muy especialmente a Ezequiel, que me ayudó infinitamente con toda la tarea experimental realizada. También a "Vivi" y "Flaca", que se convirtieron en algo así como mis co-directoras suplentes.

Finalmente, pero no menos importante, a la persona que se convirtió en mi compañero de vida, y me ayudó a recorrer esta última parte de la mejor manera posible. Gracias Negro por todo el aguante!

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| OBJETIVOS | 1 |
| CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN | 3 |
| 1 INTRODUCCIÓN..... | 5 |
| 2 GENERACIÓN DE CONTAMINANTES | 6 |
| 2.1 MATERIAL PARTICULADO | 6 |
| 2.2 NO _x | 6 |
| 2.3 EFECTOS ADVERSOS PARA LA SALUD Y EL MEDIO AMBIENTE | 9 |
| 3 LEGISLACIÓN..... | 10 |
| 3.1 VEHÍCULOS DE PASAJEROS | 10 |
| 3.2 CAMIONES Y ÓMNIBUS..... | 11 |
| 3.3 PERSPECTIVA | 11 |
| 4 ESTRATEGIAS PARA LA ELIMINACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO | 12 |
| 4.1 CATALIZADORES PARA ELIMINACIÓN DE HOLLÍN | 15 |
| 5 SISTEMAS PARA REDUCCIÓN DE LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO | 18 |
| 5.1 REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA (SCR): | 18 |
| 5.2 TRAMPAS DE NO _x :..... | 19 |
| 5.2.1 <i>Recirculación selectiva de NO_x (SNR)</i> | 20 |
| 5.2.2 <i>Almacenamiento-reducción de NO_x (NSR)</i> | 20 |
| 6 ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE HOLLÍN Y ÓXIDOS DE NITRÓGENO..... | 22 |
| REFERENCIAS..... | 26 |
| CAPÍTULO II: EXPERIMENTAL..... | 35 |
| 1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES..... | 37 |
| 1.1 CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE LA ₂ O ₃ | 37 |
| 1.1.1 <i>Catalizadores preparados con precursor KNO₃</i> | 37 |
| 1.1.2 <i>Catalizadores preparados con precursor KOH</i> | 38 |
| 1.1.3 <i>Catalizadores sin potasio</i> | 38 |
| 1.2 CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE CEO ₂ | 38 |
| 1.2.1 <i>Catalizadores preparados con precursor KNO₃</i> | 38 |
| 1.2.2 <i>Catalizadores preparados con precursor KOH</i> | 38 |
| 1.3 CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE SIO ₂ Y MEZCLAS MECÁNICAS | 38 |
| 2 TRATAMIENTO DE LOS CATALIZADORES EN NO+O₂ | 39 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3 | PREPARACIÓN DEL HOLLÍN..... | 39 |
| 4 | PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS HOLLÍN-CATALIZADOR..... | 39 |
| 5 | MEDIDAS DE ACTIVIDAD PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN | 40 |
| 5.1 | OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)..... | 40 |
| 5.2 | REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA..... | 41 |
| 5.3 | OXIDACIÓN EN CORRIENTE DE NO/O ₂ | 41 |
| 5.3.1 | <i>Combustiones a temperatura programada</i> | <i>41</i> |
| 5.3.2 | <i>Combustiones isotérmicas</i> | <i>41</i> |
| 6 | ADSORCIÓN DE NOX | 43 |
| 7 | REDUCCIÓN DE NOX ADSORBIDOS..... | 43 |
| 7.1 | DETERMINACIÓN DE ESPECIES MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE MASAS..... | 43 |
| 7.2 | DETERMINACIÓN DE ESPECIES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA GASEOSA | 44 |
| 8 | CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES | 44 |
| 8.1 | REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA | 44 |
| 8.2 | ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 44 |
| 8.2.1 | <i>FTIR in situ.....</i> | <i>44</i> |
| 8.3 | DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) | 45 |
| 8.4 | ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)..... | 45 |
| 8.5 | PULSOS DE CO ₂ DE ALTA FRECUENCIA..... | 45 |
| | REFERENCIAS..... | 47 |

| | | |
|---|---|-----------|
| CAPÍTULO III: COMBUSTIÓN DE HOLLÍN. INFLUENCIA DEL AGREGADO DE PT | | |
| Y RH SOBRE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES K/LA₂O₃ Y K/CEO₂ | | 49 |
| 1 | INTRODUCCIÓN..... | 51 |
| 2 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 54 |
| 2.1 | ACTIVIDAD PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN EN CORRIENTE DE O ₂ /N ₂ | 54 |
| 2.1.1 | <i>Efecto del agregado de metales nobles (Pt,Rh) al catalizador K(7,5)/La₂O₃.....</i> | <i>54</i> |
| 2.1.2 | <i>Efecto del agregado de metales nobles (Pt,Rh) al catalizador K(7,5)/CeO₂.....</i> | <i>56</i> |
| 2.1.3 | <i>Pulsos de CO₂ de alta frecuencia</i> | <i>58</i> |
| ❖ | <i>Catalizadores soportados sobre La₂O₃.....</i> | <i>58</i> |
| ❖ | <i>Catalizadores soportados sobre CeO₂.....</i> | <i>60</i> |
| 2.2 | INTERACCIÓN METAL-SOPORTE Y METAL NOBLE-POTASIO: REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA | 61 |
| 2.2.1 | <i>Catalizadores soportados sobre La₂O₃.....</i> | <i>62</i> |
| 2.2.2 | <i>Catalizadores soportados sobre CeO₂.....</i> | <i>64</i> |
| 2.3 | ACTIVIDAD PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN EN CORRIENTE DE NO/O ₂ | 66 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.3.1 | Combustiones en corriente de NO(4%) + O ₂ (18%)..... | 66 |
| ❖ | Experiencias en lechos separados | 68 |
| 2.3.2 | Combustiones en corriente de NO(0,1%) + O ₂ (18%)..... | 69 |
| ❖ | Combustiones a temperatura programada | 70 |
| • | Catalizadores soportados en La ₂ O ₃ | 70 |
| • | Catalizadores soportados en CeO ₂ | 71 |
| ❖ | Combustiones isotérmicas. | 72 |
| • | Combustiones a 420 °C..... | 72 |
| • | Evaluación de actividad para la oxidación de NO de catalizadores usados como pre-lecho..... | 75 |
| • | Combustiones a 360 °C..... | 77 |
| • | Combustiones a 300 °C..... | 79 |
| • | Evaluación de la actividad de distintos catalizadores..... | 80 |
| • | Re-utilización del catalizador de pre-oxidación..... | 89 |
| 3 | CONCLUSIONES | 92 |
| 3.1 | COMBUSTIÓN DE HOLLÍN EN CORRIENTE DE O ₂ /N ₂ | 92 |
| 3.2 | COMBUSTIÓN DE HOLLÍN EN CORRIENTE DE NO/O ₂ | 92 |
| | REFERENCIAS..... | 95 |

CAPÍTULO IV: ADSORCIÓN-DESCOMPOSICIÓN DE NO_x SOBRE CATALIZADORES SOPORTADOS EN LA₂O₃..... 99

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | INTRODUCCIÓN..... | 101 |
| 2 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 104 |
| 2.1 | INTERACCIÓN CON LOS NO _x | 104 |
| 2.1.1 | Catalizadores preparados con KOH, por impregnación sucesiva..... | 105 |
| 2.1.2 | Catalizadores preparados con KOH, por coimpregnación | 108 |
| 2.1.3 | Catalizadores preparados con KNO ₃ | 111 |
| 2.1.4 | Catalizadores sin potasio..... | 115 |
| 2.1.5 | Efecto de los componentes individuales..... | 117 |
| 2.2 | CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES POR FTIR..... | 120 |
| 2.2.1 | Catalizadores preparados con KOH, por impregnación sucesiva..... | 120 |
| 2.2.2 | Catalizadores preparados con KOH, por coimpregnación | 125 |
| 2.2.3 | Catalizadores preparados con KNO ₃ | 127 |
| 2.2.4 | Catalizadores sin potasio..... | 133 |
| 2.3 | CARACTERIZACIÓN POR DRX..... | 136 |
| 2.3.1 | Catalizadores preparados con KOH, por impregnación sucesiva..... | 136 |
| 2.3.2 | Catalizadores preparados con KNO ₃ | 139 |
| 2.3.3 | Catalizadores sin potasio..... | 140 |

| | |
|-----------------------------|------------|
| 3 CONCLUSIONES | 141 |
| REFERENCIAS..... | 144 |

CAPÍTULO V: ESTUDIO DEL EFECTO DEL RH EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN-DESCOMPOSICIÓN DE NO_x..... 147

| | |
|--|------------|
| 1 INTRODUCCIÓN..... | 149 |
| 2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 150 |
| 2.1 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NO _x CON CATALIZADORES DE RH | 150 |
| 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES..... | 153 |
| 2.2.1 Reducción a temperatura programada (TPR) | 153 |
| 2.2.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) | 155 |
| 2.3 CICLOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NO _x | 158 |
| 2.4 CARACTERIZACIÓN POR FTIR IN SITU DE LAS ESPECIES ADSORBIDAS | 161 |
| 3 CONCLUSIONES | 168 |
| REFERENCIAS..... | 170 |

CAPÍTULO VI: REDUCCIÓN DE NITRATOS ADSORBIDOS: REGENERACIÓN DE LAS TRAMPAS DE NO_x Y COMBUSTIÓN DE HOLLÍN..... 171

| | |
|--|------------|
| 1 INTRODUCCIÓN..... | 173 |
| 2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 176 |
| 2.1 DESCOMPOSICIÓN/REDUCCIÓN DE NO _x | 176 |
| 2.1.1 Descomposición en atmósfera inerte de nitratos adsorbidos | 176 |
| 2.1.2 Descomposición/reducción de nitratos en 0,1%H ₂ /He y en H ₂ puro (usando cromatografía como método de detección)..... | 179 |
| 2.1.3 Reducción de nitratos adsorbidos en corriente de H ₂ puro (usando espectroscopía de masas como método de detección)..... | 183 |
| 2.1.4 Reducción a temperatura programada de catalizadores preparados con KNO ₃ | 186 |
| 2.2 ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE HOLLÍN Y NO _x | 188 |
| 2.2.1 Reacción entre hollín y nitratos adsorbidos en atmósfera inerte..... | 188 |
| 2.2.2 Reacción hollín-NO _x adsorbidos en atmósfera oxidante..... | 191 |
| 2.2.3 Descomposición de carbonatos en catalizadores frescos y nitrados | 195 |
| ❖ Descomposición en atmósfera inerte | 195 |
| ❖ Descomposición en atmósfera oxidante..... | 196 |
| 2.2.4 Interacción con CO ₂ de catalizadores frescos y nitrados | 197 |
| 2.2.5 Reducción carbotérmica..... | 198 |
| 2.2.6 FTIR de mezclas hollín-catalizador usadas en reducción carbotérmica..... | 200 |
| 3 CONCLUSIONES | 202 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 3.1 | DESCOMPOSICIÓN-REDUCCIÓN DE NO _x | 202 |
| 3.2 | REACCIÓN HOLLÍN-NO _x ADSORBIDOS | 202 |
| | REFERENCIAS..... | 204 |

CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES Y PROYECCIONES FUTURAS 207

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | CONCLUSIONES | 209 |
| 1.2 | ACTIVIDAD PARA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN EN CORRIENTE DE NO/O ₂ | 209 |
| 1.3 | INTERACCIÓN ENTRE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN LA ₂ O ₃ Y LOS NOX | 210 |
| 1.4 | EFEECTO DEL RH EN LA ADSORCIÓN-DESCOMPOSICIÓN DE NO _x | 211 |
| 1.5 | DESCOMPOSICIÓN-REDUCCIÓN DE LOS NOX ADSORBIDOS SOBRE CATALIZADORES SOPORTADOS EN LA ₂ O ₃ | 212 |
| 1.6 | REACCIÓN ENTRE EL HOLLÍN Y LOS NO _x ADSORBIDOS..... | 213 |
| 2 | APLICABILIDAD DE LOS RESULTADOS | 213 |
| 3 | PROYECCIONES FUTURAS | 215 |

OBJETIVOS

Los principales contaminantes emitidos por los motores diesel son las partículas de hollín y los óxidos de nitrógeno (NO_x). Ambos son altamente perjudiciales para el medio ambiente y para la salud humana. Las emisiones de hidrocarburos (HCs) y CO son bajas, y pueden ser eliminados con un catalizador de oxidación. En los últimos años se ha realizado una búsqueda intensa para encontrar catalizadores y tecnologías con el objetivo de eliminar estos contaminantes de los gases de escape de motores diesel.

En este trabajo se estudian distintos sistemas catalíticos para la eliminación del hollín, el atrapado de los óxidos de nitrógeno, o la eliminación simultánea de ambos contaminantes. Se han escogido como base los catalizadores de K/CeO_2 y $\text{K/La}_2\text{O}_3$, los cuales ya han sido estudiados previamente en el grupo de trabajo, arrojando resultados muy satisfactorios. A dichas formulaciones se les agregaron metales nobles, Pt y Rh, con el objetivo de estudiar la influencia de estos nuevos componentes en el comportamiento catalítico de los materiales investigados anteriormente. Se puso especial énfasis en los catalizadores soportados en lantano, dada la capacidad de este material de adsorber óxidos de nitrógeno, actuando como trampa de NO_x .

De esta manera, se plantean como principales objetivos para este trabajo de tesis los siguientes:

- ❖ Investigar el efecto del agregado de Pt y Rh a los catalizadores $\text{K/La}_2\text{O}_3$ y K/CeO_2 , en relación al desempeño catalítico para la combustión de hollín, tanto en atmósfera de O_2 , como en presencia de distintas concentraciones de NO en la mezcla gaseosa.

- ❖ Evaluar los catalizadores soportados en óxido de lantano como posibles trampas de NO_x . Se investigará como se afectan la capacidad de adsorción de NO_x y la habilidad para descomponer las especies adsorbidas, en función de las distintas variables utilizadas durante la preparación de los catalizadores:
 - El compuesto utilizado como precursor de potasio
 - La secuencia de impregnación del potasio y los metales nobles
 - El tipo de metal noble y la carga metálica

- ❖ Seleccionar las formulaciones que exhiban los mejores desempeños como trampas de NO_x para profundizar el estudio de los fenómenos involucrados durante dicho proceso y la influencia de los componentes individuales del catalizador en los mismos.
- ❖ Estudiar la naturaleza de las especies que se generan durante la descomposición de los nitratos tanto en atmósfera inerte como reductora, y qué modificaciones introduce la presencia de Pt y Rh en la formulación catalítica.
- ❖ Explorar la posibilidad de utilizar estos catalizadores en la eliminación simultánea de hollín y óxido de nitrógeno. Para ello se estudiará la reacción de combustión de hollín en presencia de nitratos previamente adsorbidos en la superficie de los catalizadores.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1 Introducción

La alta eficiencia de los motores diesel, sus bajos costos de operación, alta durabilidad y confiabilidad hacen que hayan alcanzado un rol de liderazgo en el mercado de los vehículos de alta carga. Recientemente, dichos motores también lograron una participación creciente en el mercado de los vehículos livianos. Esta tendencia de crecimiento del mercado de los motores diesel requiere una cuidadosa evaluación de los efectos ambientales derivados de los mismos. Aunque el uso extendido del biodiesel obtenido a partir de materias primas renovables puede reducir el impacto ambiental de las emisiones de los motores diesel en el futuro, los principales contaminantes emitidos, principalmente las partículas de hollín y los óxidos de nitrógeno (NO_x), continúan siendo un problema. Ambos son altamente perjudiciales para el medio ambiente y para la salud humana. Las emisiones de hidrocarburos y CO son bajas, y pueden ser eliminados con un catalizador de oxidación.

A pesar del gran esfuerzo realizado en el mundo, no se han logrado catalizadores adecuados para la eliminación de estos contaminantes provenientes de los motores diesel. La legislación de los países más desarrollados establece reducciones cada vez más exigentes en los límites permitidos de emisión para los próximos años, y es de esperar que en nuestro país también se establezcan limitaciones semejantes. Para alcanzar estos límites, es imprescindible combinar sistemas de tratamientos de los gases de escape, utilizando catalizadores para la eliminación de estos contaminantes.

En los últimos años se han realizado intensos esfuerzos de investigación para desarrollar nuevos catalizadores y tecnologías. En los motores nafteros tradicionales, que operan en condiciones estequiométricas, la mezcla de combustión siempre contiene sólo el oxígeno suficiente para combinarse con el combustible. En los motores diesel, en cambio, el oxígeno está siempre en exceso, ya que en el cilindro que contiene el aire caliente comprimido sólo se inyecta el combustible suficiente para producir la ignición [1]. Mientras que esta forma de combustión resulta ventajosa para la oxidación de hidrocarburos (HCs) y CO, hace que el control de las emisiones de NO_x sea extremadamente difícil, porque en la práctica los NO_x sólo pueden ser convertidos a N_2 por reducción. Hasta el momento, los requerimientos de la legislación europea para emisiones diesel de NO_x han sido cumplidos sólo con medidas de control en el motor. Pero esto no será suficiente en el futuro para cumplir con los límites impuestos cada vez más bajos, y por lo tanto será necesaria alguna forma de control en condiciones de exceso de oxígeno.

La combinación de filtros, trampas y catalizadores de oxidación aparece como la técnica de post-tratamiento más promisoría para eliminar las partículas de hollín [2]. Con respecto a las emisiones de óxidos de nitrógeno, la tecnología a la que se le está poniendo

más atención en los últimos años consiste en sistemas capaces de adsorber y luego liberar y reducir los NO_x . El adsorbente, que usualmente contiene Ba o K, es capaz de formar algún compuesto químico con los óxidos de nitrógeno durante la operación del motor en atmósfera oxidante. Una vez que la capacidad adsorbedora es saturada, el sistema se regenera, y los NO_x liberados son reducidos durante un corto período de operación del motor en condiciones reductoras. Debido a que los motores diesel operan en exceso de aire, estas condiciones se logran realizando inyecciones periódicas de combustible.

2 Generación de contaminantes

2.1 Material particulado

Las partículas diesel se definen por la US Environmental Protection Agency (EPA) como “todos los compuestos colectados en un filtro pre-acondicionado en gases de escape diesel diluidos a una temperatura máxima de 325 K”. Estas partículas consisten en un núcleo de hollín (carbón) que incluye material inorgánico, hidrocarburos adsorbidos (a los cuales generalmente se refiere como SOF: fracción orgánica soluble), SO_3 (o ácido sulfúrico) y algo de agua [3]. Cerca del 80 % de las partículas primarias de hollín tienen un diámetro menor a los 300 nm. Un hollín de diesel representativo contiene, en peso, 70% C, 20% O, 3% S, 1,5% H, <1% N y aproximadamente 1% de trazas de otros elementos [4].

La formación de hollín ocurre en la zona de reacción de alta temperatura y rica en combustible, alrededor de gotas individuales de combustible, donde los hidrocarburos son oxidados en condiciones deficientes de oxígeno. Las gotas de combustible atomizado, muy pequeñas, se queman en aire caliente comprimido dando origen a un núcleo de finas partículas de carbón sin quemar con sustancias adsorbidas. En esta zona de reacción, la reacción de oxidación está limitada por la concentración de oxígeno. El transporte de oxígeno ocurre por difusión a través del frente de llama, y este tipo de zona de reacción es por lo tanto denominada “llama difusiva”. Otro tipo de llama que ocurre en los procesos de combustión es la “llama premezclada”; que implica la combustión de cantidades previamente mezcladas de aire y combustible. Las temperaturas en este tipo de llamas son mayores que en las difusivas. Como la formación de NO_x depende fuertemente de la temperatura y la concentración de oxígeno, las llamas premezcladas dan origen a la formación de mucho mayor cantidad de NO_x que las difusivas [3].

2.2 NO_x

Existen varios tipos de óxidos de nitrógeno, con diversas y bien conocidas propiedades físicas y químicas. Entre estos óxidos, los componentes de las emisiones

gaseosas contaminantes formadas por la combustión de biomasa y combustibles fósiles son principalmente el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂) que se denominan colectivamente NO_x. El NO es la forma principal en los productos de combustión (típicamente, 95 % del total de NO_x) [5].

El origen de los NO_x generalmente se divide en dos categorías: fuentes móviles y estacionarias. La Figura 1 describe las diferentes fuentes de NO_x en Estados Unidos y países europeos [6]. Como se ve, el mayor aporte se debe a la generación en vehículos de transporte.

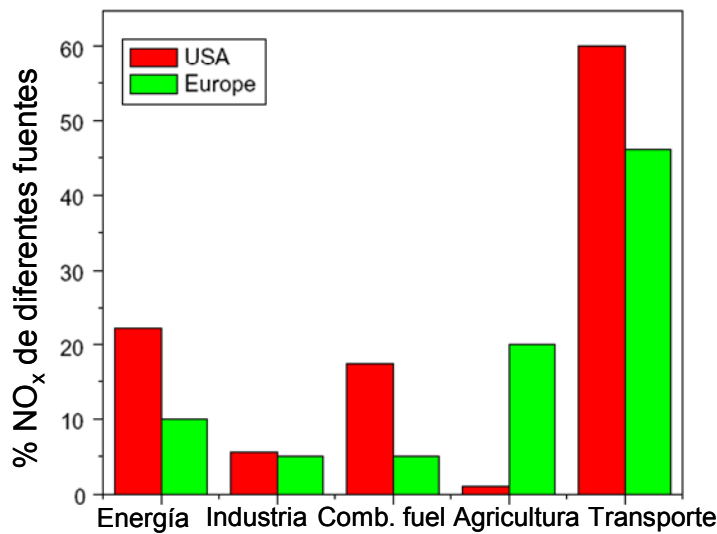


Figura 1- Emisiones de NO_x de diferentes Fuentes en EE.UU. y países europeos

Bosch and Janssen [7] categorizaron tres tipos de NO_x formados durante el proceso de combustión: (1) NO_x *térmicos*, que se forman por la combinación del nitrógeno y oxígeno del aire a altas temperaturas; (2) NO_x *del combustible*, que se forma por la oxidación del nitrógeno presente en combustibles tales como carbón y aceite lubricante; y (3) *prompt* NO_x, que se forma por reacción de fragmentos de hidrocarburos derivados del combustible con nitrógeno atmosférico.

Con los combustibles típicamente usados en los motores de combustión interna el primer camino de reacción es el principal responsable de las emisiones de óxidos de nitrógeno:



El mecanismo más conocido para la formación de óxido nítrico mediante esta reacción es el de Zeldovich [8]. Este involucra una reacción en cadena de átomos de N y O (Ecuaciones (2) y (3)). Se encontró que la cantidad de NO producido en un proceso de

combustión está relacionada con la cantidad de N_2 y O_2 en los productos de combustión y con el calor de combustión, pero no está relacionada con la naturaleza del combustible.



La velocidad de formación de NO está controlada esencialmente por la reacción (2) y aumenta exponencialmente con la temperatura. El mecanismo de Zeldovich domina la formación de NO bajo la mayor parte de las condiciones de operación del motor. Las emisiones de NO_x pueden ser controladas bajando la temperatura de combustión mediante operación del motor en exceso de aire, o recirculando los gases de escape a través del motor, aunque estas alternativas no son tan efectivas [9]. Recientes propuestas basadas en combustión en aire a alta temperatura (HiTAC) resultaron un poco más efectivas.

La conversión de NO a dióxido de nitrógeno (NO_2) ocurre a bajas temperaturas cuando los gases de escape son venteados a la atmósfera. Esta reacción está representada en la Ecuación 4:



La relación NO/NO_2 para óxidos de nitrógeno pasando a través de atmósferas contaminadas es igual a 9/1, según valores calculados a partir de constantes de velocidad de reacción a 104 °C [10]. Sin embargo, en presencia de aire, la relación entre NO y NO_2 puede cambiar debido al equilibrio termodinámico según lo representado en la Figura 2 [5].

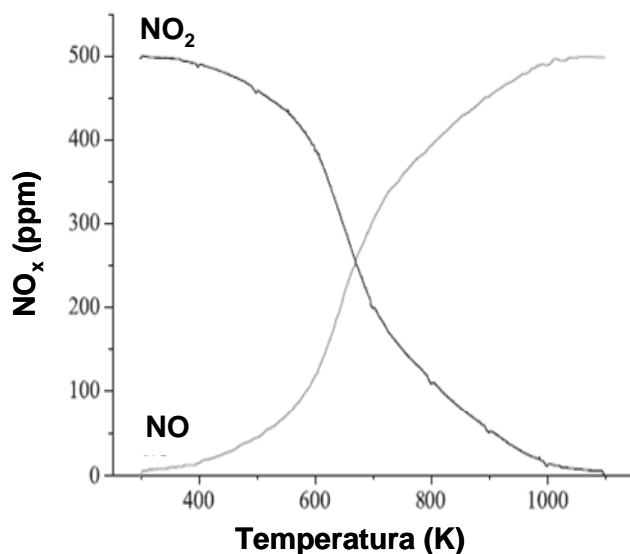


Figura 2- Equilibrio termodinámico entre NO y NO_2 partiendo de una mezcla inicial de 500 ppm NO_2 , 5% O_2 , y 10% H_2O .

De hecho, es posible observar de esta figura que, partiendo de NO_2 y oxígeno a 298 K y aumentando la temperatura, hay una progresiva formación de NO. A aproximadamente 673 K, se alcanza la mezcla equimolar y, por encima de 1073 K, sólo NO estará presente.

2.3 Efectos adversos para la salud y el medio ambiente

Las partículas diesel son tan pequeñas que pueden penetrar el sistema respiratorio de humanos y animales, depositándose en los pulmones, donde pueden causar severos daños a la salud. La fracción orgánica soluble contiene compuestos cancerígenos, tales como hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) y nitro-PAH. En el aire libre, las partículas contribuyen a la concentración total de las denominadas “partículas suspendidas totales” (TSP). Una fracción de este TSP, la llamada “PM-10” (las partículas menores a 10 μm), puede entrar en los pulmones humanos. Todas las partículas diesel pueden clasificarse como PM-10 [3]. Varios estudios epidemiológicos y toxicológicos establecieron que el material particulado PM10 y PM2,5 produce efectos adversos a la salud. Investigaciones recientes demostraron que las partículas ultra finas (con diámetros menores a los 100 nm) pueden penetrar las membranas celulares, entrar en el torrente sanguíneo e incluso alcanzar el cerebro [11], mientras que algunas investigaciones indicaron que las partículas pueden inducir mutaciones hereditarias [12].

Los óxidos de nitrógeno tienen efectos adversos tanto para la salud humana como para el medio ambiente. Una exposición durante períodos mayores a los 15 min, a concentraciones mayores a 5 ppm de NO_2 , produce irritaciones intolerables o modificaciones irreversibles en los tejidos pulmonares. Sin embargo, concentraciones menores también pueden resultar irritantes [5]. El NO puede difundir a través de las células alveolares y los vasos capilares de los pulmones dañando las estructuras alveolares y sus funciones en los pulmones, provocando infecciones y alergias respiratorias tales como bronquitis y neumonía [13].

Actualmente, la deforestación del hemisferio norte por contaminación está considerada como uno de los problemas ecológicos más importantes. Una gran variedad de factores causan este problema, entre ellos la lluvia ácida aporta una contribución importante. Las lluvias ácidas se forman debido a la presencia de SO_2 y NO_2 en la atmósfera, usualmente en las partes altas de las nubes, donde los óxidos de nitrógeno reaccionan con el agua, el oxígeno u otros oxidantes. Estos compuestos son transformados a HNO_3 que luego acidifica la lluvia, la nieve o la niebla debido a su solubilidad en agua. Las precipitaciones ácidas perturban profundamente los ecosistemas acuáticos y pueden causar la muerte biológica de lagos y ríos [5].

Los NO_x catalizan la destrucción del ozono, a través de las siguientes reacciones:



Estas reacciones son responsables en gran parte de la disminución del ozono en medianas y altas latitudes entre la primavera y el otoño [14]. Finalmente, nitratos de peroxiacetileno (PAN) también pueden formarse a partir del NO y contribuir significativamente a la contaminación global por foto-oxidación [15].

3 Legislación

3.1 Vehículos de pasajeros

Los estándares de emisiones para nuevos autos de pasajeros en Argentina se resumen en la Tabla 1 [16]. A partir de 2004, los estándares están basados en las regulaciones europeas para emisiones de vehículos livianos (light-duty).

Tabla 1- Estándares de emisiones para automóviles diesel

| Año | Estándar de referencia | CO | HC | NO _x | PM |
|-------------------|------------------------|------|-----|-----------------|-------|
| | | g/km | | | |
| 1994 | | 24,0 | 2,1 | 2,0 | - |
| 1996 | | 12,0 | 1,2 | 1,4 | 0,373 |
| 1998 | | 6,2 | 0,5 | 1,43 | 0,16* |
| 2000 | | 2,0 | 0,3 | 0,6 | 0,124 |
| 2004 | Euro 2 | 1,0 | 0,3 | 0,6 | 0,1 |
| 2007 ¹ | Euro 3 | 0,64 | 0,3 | 0,5 | 0,05 |
| 2009 ² | Euro 4 | 0,50 | 0,3 | 0,25 | 0,025 |

* 0,31 g/km para vehículos de más de 1700 kg

1- Nuevos modelos: 2009 para todos los modelos

2- Nuevos modelos: 2011 para todos los modelos

Históricamente, los automóviles de pasajeros en Argentina también podían ser certificados en cuanto a emisiones (homologados) utilizando una opción alternativa de certificar el motor del auto con los estándares de emisiones para vehículos livianos comerciales (LCV), Tabla 2.

3.2 Camiones y ómnibus

Los estándares de emisiones en Argentina para camiones y ómnibus diesel nuevos se resumen en la Tabla 2 (Decreto 779/95; Resolución 731/2005). Por medio de la etapa 2000, estos estándares también son aplicables a vehículos livianos comerciales (LCV). Los estándares están basados en las regulaciones europeas para emisiones de vehículos pesados (heavy-duty).

Tabla 2- Estándares de emisiones para camiones y ómnibus diesel

| Año | Estándar de referencia | CO | HC | NO _x | PM | Comentarios |
|-------------------|------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | | g/kWh | | | | |
| 1994 | Euro 0 | 11,2 | 2,45 | 14,4 | - | Ómnibus urbanos |
| 1995 | Euro I* | 4,9 | 1,23 | 9,0 | - | Ómnibus urbanos |
| 1996 | Euro I* | 4,9 | 1,23 | 9,0 | 0,4 ^a | LCV & camiones |
| 1998 | Euro II | 4,0 | 1,1 | 7,0 | 0,4 ^a | Ómnibus urbanos |
| 2000 | Euro II | 4,0 | 1,1 | 7,0 | 0,15 ^a | LCV & camiones |
| 2006 ^b | Euro III | 2,1 | 0,66 | 5,0 | 0,10 | |
| 2009 ^c | Euro IV | 1,5 | 0,46 | 3,5 | 0,02 | |

* Límite de producción

a- Multiplicar por un factor de 1,7 para motores por encima de 85 kW

b- Nuevos modelos: 2007 para todos los modelos

c- Nuevos modelos: 2011 para todos los modelos

3.3 Perspectiva

Como se vio anteriormente, las regulaciones para las emisiones de vehículos diesel en nuestro país han ido incrementando su exigencia, siguiendo con la tendencia que se observa a nivel mundial. Las regulaciones en Argentina se basan en aquellas de la Unión Europea, donde ya se han publicado las normativas para los próximos años (Euro 5 y Euro 6). Como era previsible, estos nuevos estándares continúan con la tendencia de disminuir los valores máximos permitidos con respecto a los años anteriores. A modo de ejemplo, se presentan en la Tabla 3 los valores que exigirán estas regulaciones para NO_x y material particulado, los principales contaminantes, en vehículos livianos comerciales [17].

Tabla 3- Estándares de emisiones en la UE para vehículos livianos comerciales (LCV), g/km

| Categoría | Norma | Fecha | NO_x | PM |
|---|--------------|--------------|-----------------------|-----------|
| N ₁ , Clase I = 1305 kg | Euro 4 | 2005 | 0,25 | 0,025 |
| | Euro 5 | 2009 | 0,18 | 0,005 |
| | Euro 6 | 2014 | 0,08 | 0,005 |
| N ₁ , Clase II 1305-1760 kg | Euro 4 | 2006 | 0,33 | 0,04 |
| | Euro 5 | 2010 | 0,235 | 0,005 |
| | Euro 6 | 2014 | 0,105 | 0,005 |
| N ₁ , Clase III > 1760 kg | Euro 4 | 2006 | 0,39 | 0,06 |
| | Euro 5 | 2010 | 0,28 | 0,005 |
| | Euro 6 | 2014 | 0,125 | 0,005 |

Como puede observarse, las regulaciones serán cada vez más estrictas, y es de esperarse que en nuestro país se adopten estas normativas para los próximos años.

4 Estrategias para la eliminación del material particulado

Durante los años 80 y al comienzo de la década del 90 hubo significativos avances en el desarrollo de tecnologías para el control de las emisiones de partículas de los diesel, poniendo atención principalmente a mejoras en el diseño del motor, pre-tratamientos al combustible, o más simplemente a un mejor ajuste del proceso de combustión [18]. Sin embargo, estas medidas no son suficientes para cumplir con las regulaciones, cada vez más exigentes. Para ello, es imprescindible aplicar sistemas de tratamiento de los gases de escape. Dentro de estos sistemas, se pueden distinguir dos tipos, aquellos que usan dispositivos filtrantes o no filtrantes de los gases. Los dispositivos no-filtrantes usan catalizadores de oxidación soportados en monolitos tipo panal de abejas, con el objetivo de reducir al menos la fracción orgánica soluble de las partículas (también llamados catalizadores de oxidación diesel: DOCs). Sin embargo, con este método no es posible eliminar la fracción sólida del hollín.

Por otro lado, el sistema filtrante consiste en una trampa capaz de recolectar las partículas. Una gran variedad de filtros cerámicos y metálicos ha sido desarrollada, siendo los más exitosos los del tipo panal de abejas, cuya estructura está compuesta de un material poroso con canales alternados que están tapados en los extremos, de manera que los gases son forzados a circular a través de las paredes de los canales (monolito tipo “wall-flow”), mientras que las partículas quedan retenidas. Para evitar que se acumulen

provocando un excesivo aumento de presión, el material debe ser removido, para lo cual se debe oxidar a CO_2 . El problema, es que la combustión no-catalítica se produce a aproximadamente 600-625 °C. Este rango de temperatura no se alcanza en la operación típica de los vehículos con motor diesel en períodos de tiempo suficientemente largos como para permitir la auto-regeneración [18].

La regeneración controlada se puede lograr con dos alternativas distintas: o bien los gases de escape y/o el filtro son calentados hasta la temperatura de ignición del hollín (regeneración no-catalítica), o la temperatura de ignición es disminuida con la ayuda de sustancias que catalizan la oxidación del hollín. Un sistema que combina estas dos alternativas ha sido desarrollado por Peugeot-Citröen Societé d'Automobiles (PSA) e instalado en más de 1 millón de vehículos a partir del año 2000 [19]. No obstante, este sistema presenta algunas desventajas, tales como la formación de depósitos de CeO_2 , que deben ser periódicamente removidas, además de los altos costos de inversión y operación [18].

En lo que respecta a la regeneración no catalítica, el filtro puede ser calentado por medio de dispositivos eléctricos, como por ejemplo el uso de microondas [20], o equipándolo con cables de calentamiento [21]. Otra opción es calentar el filtro con un quemador, que se coloca corriente arriba del filtro [22]. Finalmente, el motor mismo puede también ser usado para producir gases de escape con temperaturas lo suficientemente elevadas como para alcanzar las necesarias para la regeneración del filtro [3]. Esto se puede lograr mediante la estrangulación ya sea del aire que entra a la combustión, reduciendo así la relación aire-combustible, o de los gases de escape. Todos estos métodos implican un gran consumo de energía, además de otras desventajas particulares para cada uno de ellos. Por ello, el empleo de catalizadores para reducir la temperatura de combustión del hollín entrampado aparece como la mejor solución técnica para la regeneración de los filtros de partículas [23].

Los catalizadores para oxidación de hollín han sido aplicados de tres maneras distintas: como compuestos precursores, utilizándolos como aditivos en el combustible diesel; como compuestos catalíticos que se inyectan corriente arriba del filtro de partículas; y como un recubrimiento catalítico del filtro propiamente dicho. Debido a que las dos primeras opciones presentan problemas de logística y posibles problemas ambientales, la última aparece como la mejor alternativa para aplicar un catalizador para oxidación de hollín [24].

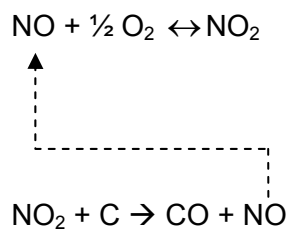
Los filtros catalíticos para eliminación de hollín deben cumplir con algunos requerimientos cruciales para su aplicación práctica tales como: buena resistencia al shock térmico, alta eficiencia de filtrado, baja caída de presión y alta eficiencia de contacto hollín-catalizador [24].

Otra tecnología que ha sido testada y patentada es la de la Trampa de Regeneración Continua (CRT) desarrollada por Johnson Matthey, basándose en los

descubrimientos de Cooper y Roth, concernientes al rol del NO_2 en la combustión del material particulado diesel [25]. Este sistema consiste en un monolito de pre-oxidación que contiene un catalizador de platino, colocado aguas arriba de una trampa del tipo “wall-flow” (Figura 3) [18].

La característica más importante del sistema CRT es su habilidad para promover una regeneración continua de la trampa siempre y cuando la temperatura de operación se mantenga en el rango 200-450 °C [26]. Por encima de 200 °C la actividad del catalizador de Pt es suficiente para oxidar los hidrocarburos y el CO, y para convertir el NO a NO_2 , que rápidamente puede reaccionar con el material particulado, dando CO_2 y NO como productos de la combustión. Por encima de 450 °C, la formación de NO_2 se vuelve desfavorable termodinámicamente. La principal desventaja del sistema CRT radica en la sensibilidad del catalizador de Pt a la presencia de compuestos azufrados [27]. Otro punto débil del sistema es su dependencia de la presencia de NO_x , ya que es incierto si los motores diesel del futuro serán capaces de producir relaciones NO_x -hollín lo suficientemente altas.

El problema de la baja relación NO_x -hollín puede ser solucionado mediante una mejor utilización de los NO_x . Setiabudi y col. propusieron la utilización del NO de manera catalítica [28]:



Basándose en este concepto, desarrollaron una modificación al sistema CRT, denominado filtro TU Delft [29]. Ambos filtros contienen un catalizador de Pt aguas arriba de una trampa de hollín. Pero mientras en el sistema CRT el Pt se coloca sobre un monolito de flujo pasante, en el filtro TU Delft, el catalizador de platino se carga en una espuma cerámica. La principal diferencia es que en el sistema CRT el monolito de flujo pasante sólo funciona como generador de NO_2 . Por el contrario, en el filtro TU Delft el catalizador de Pt/espuma cerámica está diseñado como un reactor multifuncional que funciona no sólo como generador de NO_2 sino también como filtro de hollín. Como consecuencia, el NO_2 es utilizado de manera catalítica, es decir, cada NO_2 es usado más de una vez.

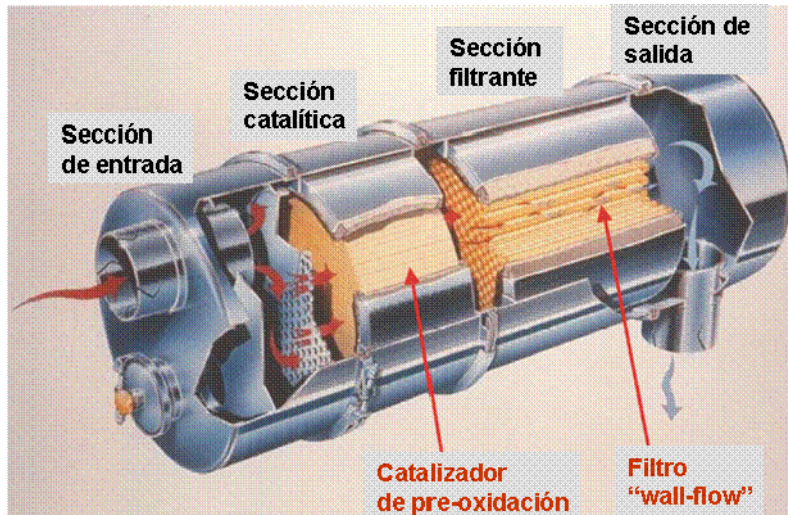


Figura 3- Trampa de regeneración continua (CRT) de Johnson Matthey

4.1 Catalizadores para eliminación de hollín

Debido a que la temperatura típica de los gases de escape se encuentra en el rango 200-400 °C, un catalizador potencialmente útil para esta aplicación debe ser capaz de operar eficientemente en ese rango, y ser térmicamente estable [30]. Además de estos requerimientos, el catalizador debe ser estable en presencia de altas concentraciones de CO₂, agua, y ciertos niveles de SO₂ [31].

Un parámetro muy importante a la hora de medir en laboratorio la actividad catalítica en este tipo de sistemas es el tipo de contacto hollín-catalizador. En la literatura se han reportado varios tipos de contactos, por lo cual se hace difícil comparar las actividades de distintos catalizadores. En general, las mezclas preparadas con espátula o in-situ, tienen una alta temperatura de combustión, mientras que las correspondientes a muestras mezcladas en molinos o morteros son menores. Teniendo en cuenta esta problemática, Neef y col. [32] estudiaron una gran variedad de óxidos metálicos como potenciales catalizadores para oxidación de hollín. Realizaron mezclas mecánicas de manera de establecer un contacto íntimo entre el hollín y el catalizador, que les permitiera definir una actividad catalítica intrínseca en condiciones óptimas de operación. Con el objetivo de determinar la influencia del contacto en la actividad catalítica, también estudiaron una forma de contacto mucho más desfavorable, pero lo más cercana posible a las condiciones reales. Para ello, las partículas de catalizador fueron puestas en contacto flojo con hollín. De los óxidos estudiados, varios mostraron actividad catalítica en contacto íntimo con el hollín. Sin embargo, fue comprobado que las condiciones que se dan en la práctica se asemejan mucho más al tipo de contacto flojo. En un trabajo posterior [33] se hicieron una serie de ensayos, a partir de los cuales se concluyó que la forma más realista de poner en contacto el hollín con un catalizador es filtrando el hollín a partir del gas de escape de un motor

diesel. Otros métodos que brindan información importante en la práctica son el mezclado con espátula, agitación, o filtrado a partir de un aerosol artificial.

El contacto entre el hollín y el catalizador se puede mejorar por movilidad de este último. Básicamente, se identifican dos formas de movilidad: migración superficial (un estado más o menos fundido del catalizador); y una alta presión parcial de los compuestos catalíticos o de sus intermediarios de reacción [24].

Gran variedad de materiales han sido estudiados como potenciales catalizadores para combustión de hollín. Entre ellos pueden nombrarse óxidos simples como PbO , Co_3O_4 , V_2O_5 , MoO_3 , CuO y mezclas de ellos [34,35]. Entre los óxidos simples, MoO_3 y V_2O_5 son los que mostraron mejor desempeño. Las mezclas de estos óxidos, tales como $\text{CsVO}_3\text{-MoO}_3$, $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ [36-38] y $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7$ [39] han mostrado mejor actividad catalítica que los componentes individuales. Esto se atribuye a la habilidad de estos materiales para crear un buen contacto hollín-catalizador, debido a que son capaces de formar mezclas eutécticas que funden a bajas temperaturas. Además, se ha reportado que mezclas conteniendo cloruros, tales como Cu/K/Mo/Cl [40] y Cu/K/V/Cl [41,42] tienen puntos de fusión más bajos que las mezclas que sólo contienen óxidos metálicos y son muy activas para la oxidación de hollín con O_2 . Sin embargo, los catalizadores que contienen cloruros no se consideran buenos para una posible aplicación práctica debido a su alta volatilidad y potencial toxicidad [24].

Los catalizadores de bajo punto de fusión, o el uso de estos catalizadores en presencia de sales eutécticas, pueden mejorar el contacto entre el hollín y el catalizador, aumentando por lo tanto la actividad del mismo para la reacción de oxidación. Sin embargo, en este tipo de sistemas, el diseño catalítico está restringido a compuestos que fundan a la temperatura a la cual el hollín se quemará. Esto significa que la formulación catalítica se lleva a cabo primero buscando materiales que formen un punto eutéctico alrededor de 300°C o menos, y luego escogiendo de acuerdo al comportamiento catalítico de estos materiales [43]. Los soportes cerámicos para este tipo de catalizadores deben ser estructuras fuertes y de baja porosidad, y deben ser resistentes a altas temperaturas [37].

Por otro lado, la aplicación práctica de las sales fundidas como catalizadores para combustión de hollín tiene algunas desventajas relacionadas o bien con la degradación térmica o con su posible lixiviación en agua, condensada durante la oxidación del hollín, es decir, cuando uno de los componentes de la sal fundida se evapora parcialmente o se disuelve [44]. Sin embargo, estos problemas pueden evitarse si la presión de vapor en las condiciones de operación ($150\text{-}500^\circ\text{C}$) es despreciable y si la fuerza de arrastre de los gases no empuja al líquido atomizado fuera de la trampa catalítica [45].

Entre los sistemas catalíticos que se han reportado para la oxidación de hollín, se encuentran los basados en platino [46-48]. Sin embargo, estos catalizadores son activos

para la combustión de la fracción orgánica soluble (SOF), pero menos eficientes para la oxidación de la fracción carbonosa. Además, los metales nobles son sensibles al envenenamiento con sulfuros y muy caros [49].

Un grupo importante de catalizadores estudiado para la combustión del material particulado de motores diesel, son los óxidos mixtos tipo perovskita cuya fórmula general es ABO_3 [50-57]. Las perovskitas formuladas con lantánidos en la posición A fueron principalmente estudiadas en el proceso de eliminación simultánea de NO_x y hollín, que será discutido más adelante. Las perovskitas comúnmente estudiadas poseen Co, Mn, Cr o Cu en la posición B. Las estructuras de este tipo toleran la sustitución parcial de los cationes tanto de la posición A como B con otros elementos. Este tipo de distorsión resulta en un aumento de la actividad intrínseca a través de la creación de vacancias de oxígeno, enlazando oxígeno extra o cambiando el estado de oxidación de algunos elementos hacia valores anormales [55].

La alta actividad de los compuestos alcalinos en las reacciones de oxidación es bien conocida. El potasio es un buen promotor de la reacción de gasificación del carbón [58]. Por lo tanto, varios materiales promovidos con este metal han sido estudiados en la oxidación de hollín, como por ejemplo: Cu-K [59-63]; K-V [64]; Cu-K-V [65]; Co-K [60,66]; K-Mg [67], Co-Mg-K [30]; Co-Ba-K [68]; K-Cs-FeV [69]; K-Mg-Al [70].

Varios estudios [58,70,71] están de acuerdo en que el potasio presenta los siguientes efectos positivos en la combustión del hollín: (i) actúa como donador de electrones, aumentando por lo tanto la reactividad hacia el oxígeno de los enlaces $M=O$; (ii) forma compuestos de bajo punto de fusión (KOH, KNO_3), o eutécticos con otros componentes del catalizador, que mojan la superficie del hollín, aumentando su contacto con el catalizador y mejorando de esta forma la actividad; (iii) forma un intermediario superficial tipo carbonato, por reacción con el CO_2 producido durante la combustión. En este sentido, Pisarello y col. [72] estudiaron la combustión de hollín en presencia de catalizadores de potasio soportados en MgO , CeO_2 y La_2O_3 , concluyendo que el potasio favorece la formación de intermediarios tipo carbonato durante la reacción.

También en relación al desempeño de los metales alcalinos en la reacción de combustión de hollín, Ito y col. [73] investigaron el efecto del Cs en catalizadores de MnO_x - CeO_2 . Además, se han realizado estudios comparativos acerca del efecto del agregado de distintos metales alcalinos (Li, Na, K, Cs) en diversos sistemas catalíticos [74,75]. El potasio y el cesio, respectivamente, son los que mostraron mejores desempeños. Algunos metales alcalinos pueden sublimar durante la combustión de hollín, aumentando la movilidad del catalizador y el contacto con el hollín, pero conduciendo, por otro lado, a la pérdida de material activo. Este efecto se puede moderar con el agregado de metales de transición a la red oxidica [74].

Un catalizador para oxidación de hollín generalmente combina metales u óxidos metálicos que poseen una alta actividad con diferentes soportes, incluyendo zeolitas y óxidos metálicos, entre otros [76]. En varios trabajos se ha reportado que el rol del soporte en la actividad catalítica es crucial [37,64,72,76-82]. Más aún, algunos estudios se han centrado específicamente en la comparación de la actividad de óxidos simples. Van Doorn y col. [83] estudiaron el rol catalítico de varios óxidos metálicos y concluyeron que Al_2O_3 y SiO_2 no tienen efecto catalítico; TiO_2 y ZrO_2 mostraron un efecto moderado, y CeO_2 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y V_2O_5 exhibieron una sustancial actividad. Neef y col. [84] también estudiaron varios óxidos metálicos para la oxidación de hollín con O_2 .

5 Sistemas para reducción de los óxidos de nitrógeno

La alternativa más simple sería la descomposición directa del óxido nítrico a nitrógeno y oxígeno, reacción que es termodinámicamente favorable y no necesita ningún agente reductor [85]. Sin embargo, esta reacción está muy desfavorecida en el ambiente gaseoso típico de un motor diesel, rico en contenido de oxígeno. Esta característica, además, hace que la conversión de los NO_x a N_2 como producto final sea particularmente difícil en este tipo de sistemas. Durante las últimas décadas, se ha puesto gran esfuerzo en la búsqueda de una solución tecnológicamente posible para este problema [23]. Las dos alternativas más desarrolladas hasta el momento son las trampas catalíticas de NO_x y la reducción catalítica selectiva.

5.1 Reducción catalítica selectiva (SCR):

La eliminación de NO_x tanto de fuentes estacionarias como móviles puede llevarse a cabo eficientemente usando el proceso SCR, en el cual el NO es reducido por hidrógeno, amoníaco o hidrocarburos en presencia de exceso de oxígeno [85]. Los catalizadores industriales para eliminación de NO_x provenientes de fuentes estacionarias mediante SCR están basados en TiO_2 soportado en $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ y/o $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ [86], mientras que los sistemas móviles generalmente utilizan catalizadores basados en zeolitas.

El proceso SCR clásico usado anteriormente para eliminación de NO_x de fuentes estacionarias usaba amoníaco como agente reductor. Sin embargo, el amoníaco presenta serios inconvenientes para su utilización, especialmente en fuentes móviles, relacionados con su almacenamiento y transporte, dado su naturaleza corrosiva. Además, el amoníaco no reaccionado puede salir con los gases de escape, por lo cual los controles de emisiones también restringen los contenidos de amoníaco en los escapes [85]. Es por ello que durante las últimas décadas, se ha puesto especial énfasis en la búsqueda de catalizadores activos y selectivos para el proceso SCR usando hidrocarburos en lugar de amoníaco como agentes reductores [23].

El primer catalizador que mostró tener una buena capacidad de reducción de NO_x con hidrocarburos en condiciones de exceso de oxígeno fue el Cu/ZSM-5 [87]. Más recientemente, se ha demostrado que diferentes zeolitas intercambiadas con cationes (Co, Cu, Ni, Cr, Fe, Mn, Ga, In) son activas en esta reacción [88,89]. Diferentes óxidos (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO), y estos óxidos promovidos con compuestos metálicos de, por ejemplo, Co, Ni, Cu, Fe, Sn, Ga, In, Ag, también han sido propuestos como soportes [90]. Sin embargo, muchos de estos catalizadores se desactivan en presencia de vapor de agua [91]. Posteriormente, otro sistema catalítico Ag/ γ - Al_2O_3 demostró ser activo para SCR con hidrocarburos [92]. Arve y col. [93] desarrollaron un sistema catalítico basado en plata soportada en alúmina y estudiaron el contenido óptimo de plata, la elección correcta del tipo de alúmina y la relación NO_x/HC que maximiza la actividad para SCR de NO_x . Sin embargo, una de las desventajas de este catalizador es su baja actividad por debajo de 300 °C y una gran formación de CO. No obstante, la presencia de un pequeño contenido de hidrógeno en la alimentación mejoró significativamente la actividad catalítica [94]. El hidrógeno promueve la reducción de los NO_x sobre catalizadores de Ag/ γ - Al_2O_3 cuando se usan un rango de alcanos y alquenos como reductores [95]. Además, la plata también ha sido soportada en zeolitas para SCR de NO_x con hidrocarburos con varios agentes reductores [96].

5.2 Trampas de NO_x :

En los años 90, dos técnicas, la Recirculación Selectiva de NO_x (SNR) y el Almacenamiento-Reducción de NO_x (NSR), fueron desarrolladas para la industria automotriz. Ambas técnicas tienen como característica común la adsorción de los NO_x en un material adsorbente, pero el subsecuente proceso de descomposición es diferente [85]. Uno de los puntos cruciales es la eficiencia del material adsorbente. En general, este material debería tener una alta capacidad de adsorción de NO_x , alta selectividad hacia NO_x en una mezcla gaseosa compleja, temperatura de desorción lo suficientemente baja como para permitir que este proceso sea posible con un mínimo aporte de energía, y finalmente, pero no menos importante, una alta resistencia al envenenamiento con SO_2 [97].

La interacción entre los sólidos y los NO_x obedece a un equilibrio químico que depende de la temperatura, la presión, y la atmósfera gaseosa (oxidante o reductora). Por lo tanto, para la regeneración de los adsorbentes de NO_x se pueden emplear cambios de presión, cambios de temperatura, o tratamientos cíclicos de oxidación-reducción. En este último caso, el NO es transformado a NO_2 en una atmósfera oxidante, y este óxido reacciona con el componente básico de la trampa, formando un nitrato. Mediante excursiones cortas en atmósfera reductora y con la asistencia de un metal noble, los nitratos

se descomponen a N_2 . La ventaja de este método es que no sólo se recupera la capacidad de almacenamiento de NO_x de la trampa, sino que a la vez se transforman los NO_x a N_2 [23].

5.2.1 *Recirculación selectiva de NO_x (SNR)*

Esta técnica fue desarrollada por Daimler-Chrysler en 1994 [98]. Con este método, dos adsorbedores son arreglados en paralelo y operan alternativamente en el modo adsorción y desorción. El principio del concepto consiste en la concentración y recirculación de los NO_x dentro de la cámara de combustión del motor donde se descomponen térmicamente [99]. Debido a que la descomposición térmica depende de la concentración de NO_x , la clave del éxito del concepto SNR es lograr un alto rendimiento del material adsorbente [5].

5.2.2 *Almacenamiento-reducción de NO_x (NSR)*

Los adsorbedores de NO_x son materiales que almacenan NO_x en condiciones de exceso de oxígeno ("lean"), es decir, durante la operación normal del motor diesel; y los liberan y reducen catalíticamente en condiciones reductoras ("rich"). Durante la operación en condiciones de exceso de oxígeno, los NO_x son adsorbidos (entrampados) en un adsorbente selectivo bajo la forma de nitratos (NO_3^-), según lo propuesto por Takahashi y col [100]. Una vez que la capacidad adsorbedora está saturada, el sistema se regenera durante un corto período de operación del motor en condiciones reductoras, y los nitratos liberados son reducidos a N_2 . La representación esquemática del ciclo de adsorción-reducción sobre un catalizador típico para NSR se ilustra en la Figura 4 [101].

El primer catalizador de este tipo fue desarrollado por Toyota [102] y su composición estaba basada en la de los catalizadores de tres vías (TWC) para vehículos nafteros. Los catalizadores más usados actualmente son modificaciones de dicho catalizador de tres vías que contienen metales preciosos, típicamente Pt, para la oxidación de NO a NO_2 , y Rh, para la etapa de reducción; y un material que sea capaz de adsorber NO_x [103]. La función de adsorbedor de NO_x la pueden cumplir aquellos materiales capaces de formar nitratos que sean lo suficientemente estables dentro del rango de temperatura de operación del motor diesel. Por lo tanto, generalmente se emplean compuestos alcalinos o alcalinotérreos, y en menor extensión, compuestos de tierras raras [104]. La mayor parte de la literatura reporta el uso de bario, siendo la alúmina el soporte más comúnmente usado en las formulaciones [103,105-108]. La basicidad del componente de almacenamiento determina la cantidad de NO_x adsorbidos. Sin embargo, la actividad del Pt disminuye con la basicidad del soporte [5].

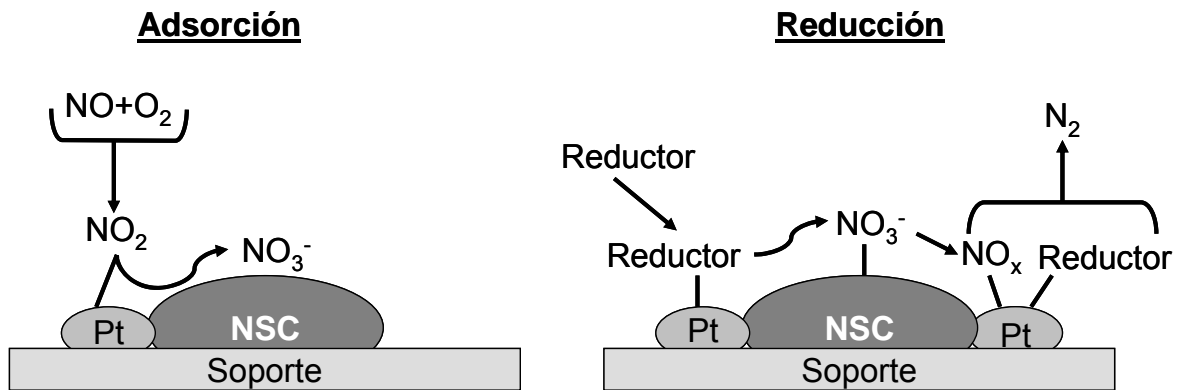


Figura 4- Adsorción y reducción de NO_x según el concepto NSR. NSC: Compuesto de almacenamiento de NO_x .

Además de los ya mencionados, una gran variedad de materiales diferentes han sido investigados en relación a su capacidad como adsorbentes de NO_x [5]; algunos pueden adsorber NO o NO_2 únicamente, mientras que otros son capaces de adsorber ambos compuestos. Estos materiales pueden ser óxidos metálicos (generalmente soportados en alúmina-sílica), espinelas, perovskitas, zeolitas, materiales carbonosos (fibras o nanotubos de carbono) y heteropoliácidos.

En los últimos años se ha puesto énfasis especialmente en el estudio del proceso de adsorción-reducción de los NO_x , atendiendo fundamentalmente al entendimiento del mecanismo, y a determinar cómo las distintas variables (composición del catalizador, temperatura, atmósfera gaseosa) influyen en el mismo. En relación a este último punto, una cuestión que continúa sin resolver es el problema del envenenamiento de los catalizadores por los sulfuros presentes en el combustible. De hecho, la alta sensibilidad de los catalizadores NSR hacia los sulfuros constituye la principal desventaja de estos materiales, y está directamente relacionada con el hecho de que el componente de almacenamiento de NO_x forma con los SO_x sulfatos estables [104]. La presencia de TiO_2 suprime la formación de sulfatos sin reducir significativamente la capacidad de almacenamiento de NO_x [109].

Aunque el concepto de funcionamiento de un catalizador NSR es simple, la variedad de condiciones y materiales usados en los distintos estudios hace difícil obtener un entendimiento claro de los procesos y mecanismos involucrados en un ambiente real de operación de estos catalizadores [110]. Por ejemplo, varios grupos han estudiado el proceso de adsorción-desorción de NO_x en presencia de agua y CO_2 [111,112], y Takahashi y col. han resaltado la importancia de usar tiempos más cercanos a los reales durante los períodos de regeneración [113]. Recientemente, se han empleado técnicas de análisis temporal de productos para estudiar el almacenamiento y la regeneración bajo condiciones transientes, pero con la desventaja de que el catalizador está expuesto a la mezcla de reacción bajo condiciones de vacío [114,115]. James y col. [116] probaron la reacción de

almacenamiento/regeneración usando un reactor de flujo pulsante en el cual los pulsos de NO fueron alternados con pulsos de reductor.

Para la etapa de regeneración, diferentes parámetros tales como la composición de la mezcla gaseosa, el tipo de metal noble, y la temperatura han sido investigados. Muchos autores coincidieron en que, para catalizadores NSR que contienen Pt, el H₂ es un reductor más efectivo que el CO [113,116-119]. Esto se evidencia especialmente a bajas temperaturas.

El mecanismo del proceso de reducción también ha sido estudiado por varios autores. Lesage y col [120] usaron FTIR para estudiar la reacción de regeneración con H₂ y CO. Szailer y col. [121] también usaron la técnica de FTIR para estudiar la regeneración, y reportaron resultados similares a los de Lesage. Un estudio de la reacción de NSR con H₂ con un catalizador Pt/BaO/Al₂O₃ mostró que a temperatura relativamente baja el almacenamiento de NO_x es suficiente, pero la velocidad de liberación y reducción de los NO_x (regeneración) es lenta e insuficiente [122]. Con la inyección de una mayor cantidad de H₂, se detectó una alta producción de NH₃ [115]. Otro estudio comparativo entre catalizadores Pt/BaO/Al₂O₃ y Pt/K/Al₂O₃ mostró que durante un ciclo completo de NSR, el catalizador que contenía bario tuvo mejor desempeño. Sin embargo, con el catalizador de potasio no se detectó formación de amoníaco [123].

Además de platino, se ha sugerido que el agregado de rodio a la formulación del catalizador NSR mejora la regeneración y la eficiencia global del catalizador [124]. A pesar de que el Rh es un componente importante de los catalizadores NSR comerciales, se han hecho pocos estudios acerca de su rol en el proceso de atrapamiento/regeneración. Abdulhamid y col. [118,125] realizaron estudios comparativos con catalizadores PM/BaO/Al₂O₃ (PM=Pt, Pd o Rh). Encontraron que el tipo de metal noble afecta las propiedades de almacenamiento de NO_x; particularmente, el catalizador formulado en base a Rh mostró buen desempeño en la reducción pero capacidad de almacenamiento de NO_x relativamente baja.

6 Eliminación simultánea de hollín y óxidos de nitrógeno

La posibilidad de promover tanto la oxidación del hollín como la reducción de los óxidos de nitrógeno en un solo catalizador también ha sido estudiada. La reducción de los NO_x por el hollín o la eliminación simultánea de NO_x y hollín en una atmósfera oxidante fue propuesta por Yoshida et al, quienes encontraron que óxidos basados en CuO eran efectivos para catalizar esta reacción [126]. Sin embargo, muchos años después, este método aún conlleva varias dificultades tecnológicas; principalmente en lo que respecta al desarrollo de una trampa eficiente y estable térmicamente, el contacto hollín-catalizador y

principalmente al desarrollo de un catalizador activo para la eliminación de ambos contaminantes, dentro del rango de temperaturas de operación típico de un motor diesel (150-380 °C) [127].

Varias formulaciones han sido propuestas. La utilización de óxidos tipo perovskita (ABO_3) [127-133] o espinelas (AB_2O_4) [134-140] ha sido ampliamente estudiada. Se encontró que estos óxidos mixtos resultan más activos que los óxidos simples constituyentes de los mismos, especialmente en lo que respecta a la selectividad hacia la formación de nitrógeno. En varios de estos trabajos se investigó el efecto del agregado de K como promotor. En el caso de la espinela $CuFe_2O_4$ [136], por ejemplo, se demostró que el potasio contribuye a aumentar la actividad catalítica para la reacción simultánea, dependiendo ésta, además, de la cantidad de potasio agregado. Similares resultados se obtuvieron con la perovskita $LaMnO_3$ [130]. Con el óxido nanométrico $La_{2-x}K_xCuO_4$ [138], se observó una mejora en la actividad catalítica para la eliminación simultánea de NO_x y hollín con respecto a la muestra no sustituida (La_2CuO_4), en condiciones de contacto flojo. En un estudio posterior [139], se observó un efecto similar cuando el La se substituyó parcialmente con Na ($La_{2-x}Na_xCuO_4$).

Otros sistemas que han sido reportados como promisorios con respecto a la eliminación simultánea de hollín y NO_x son: óxido de hierro simple [141] y dopado con potasio [142,143]; KCu y KCo . Estos últimos han sido estudiados incorporándolos directamente al hollín (catalizadores intrínsecos), simulando así las condiciones de un aditivo de combustible [144]; así como también soportados en Al_2O_3 [145] y en beta-zeolitas [146]. También se han utilizado con este fin catalizadores basados en Ir, soportados en $\gamma-Al_2O_3$ [147] y en zeolitas ZSM-5 [148]. Además, trabajos recientes reportan el uso de óxidos mixtos, tales como Co-Al, derivados de hidrotalcitas [149], Cu-Ce-Al [150] y CeO_2-ZrO_2 [151].

Con el objetivo de diseñar un sistema adecuado para la eliminación simultánea de material particulado y NO_x , Matsuoka et al [152] hicieron un estudio soportando varios catalizadores metálicos sobre un monolito de cordierita recubierto con alúmina, en corriente de NO y O_2 . Utilizando un catalizador de Pt/ Al_2O_3 a 400 °C, se obtuvo una conversión completa del NO, en su mayor parte a N_2 , con sólo una pequeña producción de N_2O . En el mismo rango de temperatura que el de la reducción de NO, el hollín fue oxidado a CO_2 . Catalizadores similares, pero que contenían K, Ca o Cu, fueron activos a mayores temperaturas. Sin embargo, la relación másica hollín-catalizador utilizada en este trabajo fue muy alta, de aproximadamente 1:2. Se ha demostrado que cuando la cantidad de hollín mezclado con el catalizador es muy grande, pueden producirse puntos calientes en el sistema, debido al excesivo calor generado durante la reacción. Además, en estas condiciones, se tienen consumos de oxígeno muy altos durante la combustión, y por lo

tanto, si no ocurre un disparo de la reacción, se produce un corrimiento de los perfiles de combustión hacia mayores temperaturas [153]. Por otro lado, la generación de puntos calientes o disparo de temperatura como consecuencia del alto contenido de hollín, puede dar origen a que los NO_x se descompongan por la vía térmica, y a que se asigne erróneamente este resultado a un efecto producido por el catalizador.

El grupo Toyota desarrolló hace algunos años un sistema de post-tratamiento de los gases de escape diesel denominado a partir de sus siglas en inglés DPNR (diesel particulate- NO_x reduction) [154]. El sistema tiene la capacidad de remover simultáneamente tanto el hollín como los óxidos de nitrógeno. Este convertidor consiste en un filtro cerámico poroso recubierto con una capa catalítica constituida por un soporte de alta superficie específica (por ejemplo, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), un metal noble (Pt), y un óxido de un metal alcalino o alcalinotérreo, que presente alta capacidad de almacenamiento de NO_x [155]. El mecanismo de reducción de los NO_x corresponde al propuesto por Toyota para los catalizadores de almacenamiento-reducción de NO_x (NSR) [102]. De acuerdo a esto, el sistema funciona en condiciones cíclicas, alternando una etapa oxidante (lean) durante la cual los NO_x son adsorbidos en el componente alcalino bajo la forma de nitratos, con una corta etapa reductora (rich), durante la cual las especies nitrato almacenadas son reducidas a N_2 . Durante la conversión del NO de la fase gaseosa a especies nitrato superficiales sobre el catalizador de platino, se crean especies de oxígeno activo. Estas especies son capaces de oxidar el hollín a temperaturas relativamente bajas, a partir de los 300 °C. La Figura 5 ilustra el proceso químico que tiene lugar en el sistema DPNR de Toyota [18].

A pesar de que existen en la bibliografía varios estudios concernientes al comportamiento de los sistemas catalíticos NSR (almacenamiento-reducción de NO_x), no ocurre lo mismo con respecto a los trabajos de investigación acerca de la remoción combinada NO_x -hollín de acuerdo al concepto DPNR. Castoldi y col. [155] investigaron el catalizador de NSR típico Pt-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la eliminación simultánea de hollín y NO_x , mientras que Sullivan y col. hicieron lo propio con el sistema Pt-Ba/ SiO_2 [156]. Krishna y col. [157] evaluaron la influencia de distintos parámetros en la oxidación de hollín sobre catalizadores de almacenamiento-reducción de NO_x tales como Pt/ Al_2O_3 , Pt-K/ Al_2O_3 y Pt-Ba/ Al_2O_3 . El Pt y el K mostraron un efecto sinérgico. En general, bajo una variedad de condiciones de reacción el catalizador de Pt-K/ Al_2O_3 resultó más activo pero menos estable que el Pt-Ba/ Al_2O_3 . Matarrese y col. [158] también observaron un efecto sinérgico entre Pt y K en el catalizador Pt-K/ Al_2O_3 . Estos autores encontraron que en condiciones de contacto flojo, el catalizador de Pt-K es mucho más activo que el de Pt-Ba, pero esta diferencia es casi imperceptible cuando el catalizador está en contacto íntimo con el hollín.

En un trabajo reciente, Millet y col. [159] estudiaron el mecanismo de reacción involucrado en la eliminación simultánea de NO_x y hollín según el sistema DPNR. Utilizaron

un filtro monolítico con estructura del tipo “panal de abejas”, recubierto con un catalizador comercial NSR. La composición de la atmósfera gaseosa intentó simular a la encontrada en condiciones reales en los escapes de un motor diesel. El sistema presenta una alta complejidad, y a pesar de que se ha progresado en el entendimiento de las reacciones que ocurren, aún quedan muchas cuestiones por resolver.

Otros sistemas que se han investigado en relación a su capacidad de almacenamiento-reducción de NO_x combinada con la oxidación de hollín son: Fe-Ba/ZSM-5 [160], K/La₂O₃ [43], Ba,K/CeO₂ [68] y Co,Ba,K/ZrO₂ [161]. Kustov y col. hicieron un estudio comparativo entre catalizadores preparados a partir de nitratos de metales alcalinotérreos (Ba, Sr, Ca, Mg) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [162]. También se han estudiado catalizadores basados en óxidos mixtos, tales como $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ [163], y óxidos mixtos promovidos con metales alcalinos, para favorecer la combustión de hollín, como por ejemplo Cs-MnO_x-CeO₂ [164], CoMgAl (basado en hidrotalcitas) promovido con K [165] y BaCoO₃ promovido con K [166].

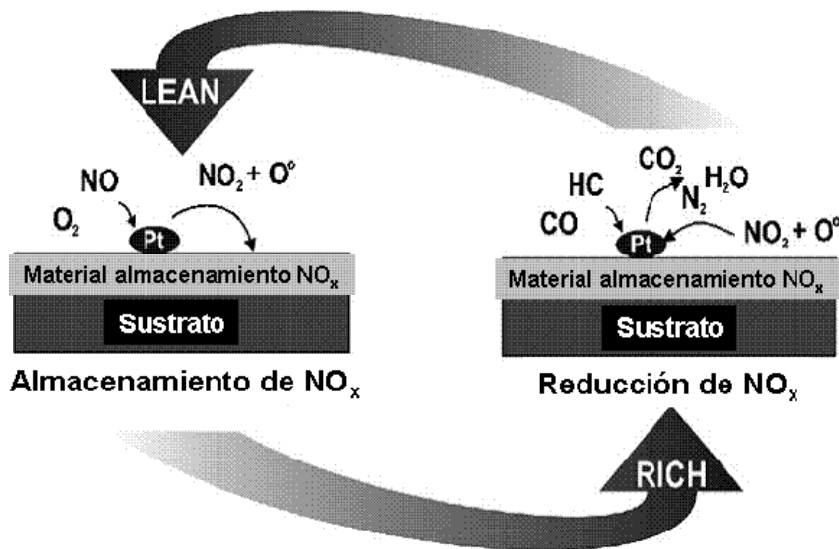


Figura 5- Esquema del funcionamiento del sistema DPNR de Toyota Motors para la eliminación simultánea de hollín y NO_x .

Referencias

- [1] Bosch, Stuttgart, "Diesel Engine Management Handbook", third ed., 2004
- [2] R. M. Heck, R. J. Farrauto, "Catalytic Air Pollution Control", Van Nostrand Reinhold edit., 1995.
- [3] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J. Moulijn, Fuel Processing Technology 47 (1996) 1
- [4] A.F. Ahlström, C.U. Ingemar Odenbrand, Appl. Catal. 60 (1990) 143
- [5] M.A. Gómez-García, V. Pitchon, A. Kiennemann, Environm. Int. 31 (2005) 445
- [6] F. Klingstedt, K. Arve, K. Eranen, D.U. Murzin, Acc. Chem. Res. 39 (2006) 273
- [7] H. Bosch, F. Janssen, Catal. Today 2 (1988) 369
- [8] Y.B. Zeldovich, Acta Physicochim. URSS 21 (1946) 577
- [9] F. Garin, Appl Catal A: General 222 (2001) 183
- [10] R.G. Derwent, H.N.M. Stewart, Atmos. Environ. 7 (1973) 385
- [11] G. Oberdörster, Z. Sharp, V. Atudorei, A. Elder, R. Gelein, W. Kreyling, C. Cox, Inhalation Toxicology 16 (2004) 437
- [12] C.M. Somers, B.E. McCarry, F. Malek, J.S. Quinn, Science 304 (2004) 1008
- [13] D.L. Mauzerall, B. Sultan, N. Kim, D.F. Bradford, Atmos. Environ. 39 (2005) 2851
- [14] A.R. Ravishankara, Chem. Rev. 103 (2003) 4505
- [15] A. Fritz, V. Pitchon, Appl. Catal. B: Environ. 13 (1997) 1
- [16] www.dieselnet.com/standards/ar
- [17] www.dieselnet.com/standards/eu/ld
- [18] D. Fino, Sci. and Techn of Adv. Mat. 8 (2007) 93
- [19] O. Savat, P. Marez, G. Belot, SAE Paper N° 2000-01-0473 (2000)
- [20] M. Fang, J. Ma, P. Li, N.T. Lau, B. Zhu, X. Lu, Appl. Catal. A 159 (1997) 211
- [21] R. Shirk, R. Bloom, Y. Kitahara, M. Shinzawa, SAE Paper N° 950153 (1995)
- [22] Y. Niura, K. Ohkubo, K. Yagi, SAE Paper N° 860290 (1986)
- [23] V.G. Milt, M.A. Ulla, E.E. Miró, Recent Res. Dev. In Env, Techn. (2008) 57-78
- [24] J.P.A. Neeft, W. Schiper, G. Mul, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B: Environ. 11 (1997) 365

- [25] B.J. Cooper, S.A. Roth, *Platinum Metals Rev.* 35 (1991) 178
- [26] P. Hawker, N. Myers, G. Hüthwohl, H.Th. Vogel, N. Magnusson, P. Bronnenberg, SAE Paper N° 970182 (1997).
- [27] R. Allanson, B.J. Cooper, J.E. Thoss, A. Uusimäki, A.P. Walker, J.P. Warren, SAE Paper N° 2000-01-0480 (2000)
- [28] A. Setiabudi, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2002) 159
- [29] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ* 42 (2003) 35
- [30] C.A. Querini, M.A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U.A. Sedrán, E.E. Miró, *Appl. Catal. B: Environ.* 15 (1998) 5
- [31] M.A. Peralta, V.G. Milt, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *J. Catal.* 242 (2006) 118
- [32] J.P.A. Neeft, M. Makkee. J.A. Moulijn, *The Chem Eng. Journal* 64 (1996) 295
- [33] B.A.A.L. van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 28 (2000) 253
- [34] E.S. Lox, B.H. Engler, E. Koberstein, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 71 (1991) 291
- [35] A.F. Ahlstrom, C.U.I. Odenbrand, *Appl. Catal.* 60 (1990) 157
- [36] S.J. Jelles, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee. J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 21 (1999) 35
- [37] B.A.A.L van Setten, R. van Dijk, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 21 (1999) 51
- [38] S.J. Jelles, B.A.A.L van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 116 (1998) 667
- [39] G. Saracco, C. Badini, N. Russo, V. Specchia, *Appl. Catal B: Environ.* 21 (1999) 233
- [40] G. Mul, J.P.A. Neeft, F. Kapteijn, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 6 (1995) 339
- [41] C. Badini, G. Saracco, V. Serra, V. Specchia, *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 137
- [42] G. Saracco, V. Serra, C. Badini, V. Specchia, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2051
- [43] V.G. Milt, M.L. Pisarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 397
- [44] A. Setiabudi, N.K. Allaart, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 60 (2005) 241

- [45] M. Ambrogio, G. Saracco, V. Specchia, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1613
- [46] S. Liu, A. Obuchi, J. Oi-Uchisawa, T. Nanba, S. Kushiyama, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 259
- [47] J-W Jeong, B. Choi, M.T. Lim, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2008) 830
- [48] G. Corro, J.L.G. Fierro, F.B. Romero, *Catal. Comm.* 7 (2006) 867
- [49] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, R. Enomoto, J. Xu, T. Nanba, S. Kushiyama, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 257
- [50] Y. Teraoka, K. Nakano, W. Shangguan, S. Kagawa, *Catal. Today* 27 (1996) 107
- [51] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* 217 (2003) 367
- [52] P. Fino, D. Fino, N. Russo, S. Palmaro, G. Saracco, V. Specchia, C. Badini, *Adv. Sci. Technol.* 33 (2003) 355
- [53] E. Cauda, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Top. Catal.* 30/31 (2004) 299
- [54] S.S. Hong, G.D. Lee, *Catal. Today* 63 (2000) 397
- [55] B. Bialobok, J. Trawczynski, T. Rządki, W. Mista, M. Zawadzki, *Catal. Today* 119 (2007) 278
- [56] S. Ifrah, A. Kaddouri, P. Gelin, G. Bergeret, *Catal. Comm.* 8 (2007) 2257
- [57] N. Russo, S. Furfori, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Appl. Catal. B: Environ.* 83 (2008) 85
- [58] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Catal. Today* 53 (1999) 631
- [59] S. Yuan, P. Mériaudeau, V. Perrichon, *Appl. Catal. B: Environ.* 3 (1994) 319
- [60] N. Nejar, J.M. García-Cortés, C. Salinas Martínez de Lecea, M.J. Illán-Gómez, *Catal. Comm.* 6 (2005) 263
- [61] N. Nejar, M. Makkee, M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. B: Environ.* 75 (2007) 11
- [62] I.D. Lick, A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3834
- [63] D. Weng, J. Li, X. Wu, F. Lin, *Catal. Comm.* 9 (2008) 1898
- [64] J. Liu, Z. Zao, C. Xu, A. Duan, L. Zhu, X. Wang, *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 36
- [65] C. Badini, G. Saracco, V. Serra, *Appl. Catal. B: Environ.* 11 (1997) 307

- [66] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 731
- [67] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, *Appl. Catal. A: General* 297 (2006) 125
- [68] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, *J. Catal.* 220 (2003) 424
- [69] G. Neri, G. Rizzo, S. Galvagno, A. Donato, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003) 381
- [70] Z. Zhang, Z. Mou, P. Yu, Y. Zhang, X. Ni, *Catal. Comm.* 8 (2007) 1621
- [71] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, *Appl. Catal. A: General* 314 (2006) 81
- [72] M.L. Pisarello, V. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró, *Cat. Today* 75 (2002) 465
- [73] K. Ito, K. Kishikawa, A. Watajima, K. Ikeue, M. Machida, *Catal. Comm.* 8 (2007) 2176
- [74] H. An, P.J. McGinn, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 46
- [75] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, *Appl. Catal. B: Environ.* 90 (2009) 278
- [76] I. Atribak, I. Such-Basáñez, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Catal.* 250 (2007) 75
- [77] J. Trawczynski, *React. Kinet. Catal. Letters* 63 (1998) 41
- [78] X. Wu, D. Liu, K. Li, J. Li, D. Weng, *Catal. Comm.* 8 (2007) 1274
- [79] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, R. Enomoto, S. Liu, T. Nanba, S. Kushiyama, *Appl. Catal. B: Environ.* 26 (2000) 17
- [80] K. Villani, W. Vermandel, K. Smets, D. Liang, G. van Tendeloo, J.A. Martens, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2727
- [81] J.P.A. Neeft, O.P. van Pruissen, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 12 (1997) 21
- [82] S. Braun, L.J. Appel, M. Schmal, *Appl. Surf. Sci.* 201 (2002) 227
- [83] J. van Doorn, J. Varloud, P. Meriaudeau, V. Perrichon, M. Chevrier, C. Gauthier, *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) 117
- [84] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. J.* 64 (1996) 295
- [85] S. Roy, M.S. Hedge, G. Madras, *Appl. Energy* 86 (2009) 2283

- [86] H. Bosch, F.J. Janssen, *Catal. Today* 2 (1998) 5
- [87] M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today* 10 (1991) 57
- [88] E. Kikuchi, M. Ogura, I. Terasaki, Y. Goto, *J. Catal.* 161 (1996) 465
- [89] E.A. Lombardo, G.A. Sill, J.L. d'Itri, W.K. Hall, *J. Catal.* 173 (1998) 440
- [90] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 283
- [91] V.I. Parvulescu, P. Granger, B. Delmon, *Catal. Today* 46 (1998) 233
- [92] A. Arias-Martínez, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, *Appl. Catal. B : Environ.* 28 (2000) 29
- [93] K. Arve, L. Capek, F. Klingstedt, K. Eranen, L. Lindfors, D.Y. Murzin, *Top. Catal.* 30/31 (2004) 91
- [94] J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, *J. Catal.* 222 (2004) 368
- [95] R. Burch, J.P. Breen, C.J. Hill, B. Krutzsch, B. Konrad, E. Jobson, *Top. Catal.* 30/31 (2004) 19
- [96] J. Shibata, K. Shimizu, Y. Takada, A. Shichi, H. Yoshida, S. Satokawa, *J. Catal.* 227 (2004) 367
- [97] S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Appl. Catal. B: Environ.* 19 (1998) 209
- [98] W. Bögner, M. Krämer, B. Krutzsch, S. Piscinger, D. Voigtländer, G. Wenniger, *Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1995) 153
- [99] S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Catal. Today* 59 (2000) 323
- [100] Takahashi, N. Shinjoh, H. Iijima, T. Szuki, T. Yamazaki, K. Yolota, K. Suzuki, H. Miyoshi, N. Matsumoto, S. Tanizawa, T. Tanaka, *Catal. Today* 27 (1996) 63
- [101] M. Misono, T. Inui, *Catal. Today* 51 (1999) 369
- [102] K. Kato, H. Nohira, K. Nakanishi, S. Igushi, T. Kihara, H. Muraki, *Europ. Patent.* 0573672 A1
- [103] H. Mahzoul, J.F. Brillhac, P. Gilot, *Appl. Catal. B: Environ.* 20 (1999) 47
- [104] V. Tomasic, *Catal. Today* 119 (2007) 106
- [105] R.M. Heck, R.J. Farrauto, *Appl. Catal. A: General* 221 (2001) 443

- [106] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, *J. Catal.* 204 (2001) 175
- [107] A. Amberntsson, H. Persson, P. Engström, B. Kassemö, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001) 27
- [108] J.P. Breen, R. Burch, C. Fontaine-Gautrelet, C. Hardacre, C. Rioche, *Appl. Catal. B: Environ.* 81 (2008) 150
- [109] N. Takahashi, A. Suda, I. Hachisuka, M. Sugiura, H. Sobukawa, H. Shinjoh, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 187
- [110] T. Lesage, J. Saussey, S. Malo, M. Hervieu, C. Hedouin, G. Blanchard, M. Daturi, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 166
- [111] T.J. Toops, D.B. Smith, W.S. Epling, J.E. Parks, W.P. Partridge, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 255
- [112] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, *J. Catal.* 204 (2001) 175
- [113] N. Takahashi, K. Yamazaki, H. Sobukawa, H. Shinjoh, *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 198
- [114] V. Medhekar, V. Balakotaiah, M.P. Harold, *Catal. Today* 121 (2007) 226
- [115] Y. Sakamoto, T. Motohiro, S. Matsunaga, K. Okumura, T. Kayama, K. Yamazaki, T. Tanaka, Y. Kizaki, N. Takahashi, H. Shinjoh, *Catal. Today* 121 (2007) 217
- [116] D. James, E. Fourre, M. Ishii, M. Bowker, *Appl. Catal. B: Environ.* 45 (2003) 147
- [117] J.P. Breen, C. Rioche, R. Burch, C. Hardacre, F.C. Meunier, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 178
- [118] H. Abdulhamid, E. Fridell, M. Skoglundh, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 319
- [119] S. Poulston, R.R. Rajaram, *Catal. Today* 81 (2003) 603
- [120] T. Lesage, C. Verrier, P. Bazin, J. Saussey, M. Daturi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4435
- [121] T. Szailer, J.H. Kwak, D.H. Kim, J.C. Hanson, C.H.F. Peden, J. Szanyi, *J. Catal.* 239 (2006) 51
- [122] J. Sjöblom, K. Papadakis, D. Creaser, C.U.I. Odenbrand, *Catal. Today* 100 (2005) 243
- [123] I. Malpartida, M.O. Guerrero-Pérez, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, *Catal. Today* 126 (2007) 162
- [124] S.I. Matsumoto, *Catal. Today* 90 (2004) 183

- [125] H. Abdulhamid, J. Dawody, E. Fridell, M. Skoglundh, *J. Catal.* 244 (2006) 169
- [126] K. Yoshida, S. Makino, S. Sumiya, G. Muramatsu, R. Helfferich, SAE Paper 892046 (1989)
- [127] D. Fino, P. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Appl. Catal. B: Environ.* 43 (2003) 243
- [128] Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa, W.F. Shangguan, *Appl. Catal. B: Environ.* 5 (1995) L181-L185
- [129] V. Duriez, L. Monceaux, P. Courtine, *Studies in Surf. Sci. and Catal.* 96 (1995) 137
- [130] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, *Appl. Catal. B: Environ.* 22 (1999) L5
- [131] X. Peng, H. Lin, W. Shangguan, Z. Huang, *Catal. Comm.* 8 (2007) 157
- [132] D. Mescia, J.C. Caroca, N. Russo, N. Labhsetwar, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Today* 137 (2008) 300
- [133] B. Zhao, R. Wang, X. Yang, *Catal. Comm.* 10 (2009) 1029
- [134] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. B: Environ.* 8 (1996) 217
- [135] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. B: Environ.* 12 (1997) 237
- [136] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 149
- [137] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* 242 (2006) 38
- [138] J. Liu, Z. Zhao, Ch-m. Xu, A-j. Duan, T. Meng, X-j. Bao, *Catal. Today* 119 (2007) 267
- [139] J. Liu, Z. Zhao, Ch-m. Xu, A-j. Duan, *Appl. Catal. B: Environ.* 78 (2008) 61
- [140] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *Powder Tech.* 180 (2008) 74
- [141] D. Reichert, H. Bockhorn, S. Kureti, *Appl. Catal. B: Environ.* 80 (2008) 248
- [142] S. Kureti, W. Weisweiler, K. Hizbullah, *Appl. Catal. B: Environ.* 43 (2003) 281
- [143] K. Hizbullah, S. Kureti, W. Weisweiler, *Cat. Today* 93-95 (2004) 839
- [144] N. Nejar, J.M. García-Cortés, C. Salinas-Marínez de Lecca, M.J. Illán-Gómez, *Cat. Comm.* 6 (2005) 263
- [145] N. Nejar, M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 261
- [146] N. Nejar, M.J. Illán-Gómez, *Catal. Today* 119 (2007) 262
- [147] R. Zhu, M. Guo, X. Ci, F. Ouyang, *Catal. Comm.* 9 (2008) 1184
- [148] R. Zhu, M. Guo, F. Ouyang, *Catal. Today* 139 (2008) 146
- [149] Z. Wang, Z. Jiang, W. Shangguan, *Catal. Comm.* 8 (2007) 1659

- [150] X. Wu, F. Lin, D. Weng, J. Li, *Catal. Comm.* 9 (2008) 2428
- [151] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Catal.* 259 (2008) 123
- [152] K. Matsuoka, H. Orikasa, Y. Itoh, P. Chambrion, A. Tomita, *Appl. Catal. B: Environ.* 26 (2000) 89
- [153] M.A. Peralta, M.S. Gross, B.S. Sánchez, C.A. Querini, *Chem. Eng. Journal* 152 (2009) 234
- [154] Toyota Patent, European Patent Application N° 01107629.6, 2001
- [155] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 25
- [156] J.A. Sullivan, O. Keane, A. Cassidy, *Appl. Catal. B: Environ.* 75 (2007) 102
- [157] K. Krishna, M. Makkee, *Cat. Today* 114 (2006) 48
- [158] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, *Catal. Today* 136 (2008) 11
- [159] C-N Millet, R. Chédotal, P. Da Costa, *Appl. Catal. B: Environ.* 90 (2009) 339
- [160] J.A. Sullivan, O. Keane, *Catal. Today* 114 (2006) 340
- [161] V.G. Milt, E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Catal. Today* 133-135 (2008) 435
- [162] A.L. Kustov, M. Makkee, *Appl. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 263
- [163] K. Tikhomirov, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 72
- [164] K. Ito, K. Kishikawa, A. Watajima, K. Ikeue, M. Machida, *Catal. Comm.* 8 (2007) 2176
- [165] Q. Li, M. Meng, Z-Q Zou, X-G Li, Y-Q Zha, *J. Hazardous Mat.* 161 (2009) 366
- [166] V.G. Milt, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 13

CAPÍTULO II: EXPERIMENTAL

1 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda de los distintos precursores sobre el soporte. Para el platino se utilizó una solución de $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ que contiene 8,4 mg Pt/ml. Para impregnar el rodio se usó una solución de RhCl_3 que contiene 40 mg Rh/ml. Para el potasio se utilizaron alternativamente soluciones 0,1M de KOH o KNO_3 , según el caso. La suspensión obtenida en cada caso fue continuamente agitada mediante agitador magnético con plato calefaccionado, control de la velocidad de agitación y control de la temperatura del plato. Dicha suspensión se dejó secar hasta obtener una pasta, la cual luego fue llevada a estufa, a 120 °C, durante toda la noche. Al polvo así obtenido se lo calcinó en corriente de aproximadamente 50 ml/min de aire, utilizando un reactor de lecho fijo. El programa de temperatura utilizado consta de dos etapas: primero, calentamiento desde temperatura ambiente hasta 500 °C en 2 horas, y luego se mantiene esta temperatura final por otras 2 horas. Finalmente, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, y el catalizador obtenido se homogeneizó para luego ser almacenado en recipientes de plástico con tapa.

1.1 Catalizadores soportados sobre La_2O_3

1.1.1 Catalizadores preparados con precursor KNO_3

Los catalizadores $\text{Pt}(x),\text{Rh}(y),\text{KNO}_3(7.5)/\text{La}_2\text{O}_3$ (donde x e y representan el % en peso de Pt y Rh, respectivamente) fueron preparados por co-impregnación de los metales nobles y el potasio sobre el soporte óxido de lantano (Strem, 99,9%) . Las soluciones precursoras se agregaron al La_2O_3 , en cantidades tales para obtener $x = 0,3$ o $0,6$; e $y = 0,4$ o $0,8$. La cantidad de KNO_3 agregado se calculó de manera de obtener un contenido del 7.5 % de K en todos los catalizadores preparados.

También se prepararon catalizadores monometálicos, conteniendo un único metal noble (Pt o Rh), de composición $\text{Pt}(0,3),\text{KNO}_3(7,5)/\text{La}_2\text{O}_3$ y $\text{Rh}(0,4),\text{KNO}_3(7,5)/\text{La}_2\text{O}_3$.

Además, se preparó un catalizador por el método de impregnación sucesiva, obteniendo en una primera etapa $\text{Rh}(0,4),\text{KNO}_3(7,5)$, y luego de calcinar este material se impregna con la sal de platino de manera de agregar 0,3%P de Pt, y por último se calcinó el catalizador. La nomenclatura a usar para este tipo de preparaciones es $\text{Rh}(0,4),\text{KNO}_3(7,5) \rightarrow \text{Pt}(0,3)/\text{La}_2\text{O}_3$.

Con el objetivo de estudiar específicamente cuál es el efecto del agregado de los metales nobles en los catalizadores preparados, también se preparó un catalizador $\text{KNO}_3(7,5)/\text{La}_2\text{O}_3$.

1.1.2 *Catalizadores preparados con precursor KOH*

Se prepararon catalizadores monometálicos y bimetálicos por el método de coimpregnación, conteniendo 0.9% de Pt, o de Rh, o ambos metales, y 7,5% de potasio, incorporado como KOH.

Con la misma formulación que los anteriores se prepararon catalizadores por impregnación sucesiva, impregnando primero el o los metales nobles, según el caso, y luego el potasio.

También se preparó un catalizador sin metales nobles, $K_{OH}(7,5)/La_2O_3$.

1.1.3 *Catalizadores sin potasio*

Se prepararon catalizadores monometálicos y bimetálicos, con 0,9% de Pt, o de Rh, o de ambos metales.

1.2 **Catalizadores soportados sobre CeO_2**

1.2.1 *Catalizadores preparados con precursor KNO_3*

Se preparó un catalizador $Pt(0.4),K_{NO_3}/CeO_2$, por co-impregnación de las soluciones precursoras sobre el soporte óxido de cerio (Sigma). También se preparó un catalizador $K_{NO_3}(7,5)/CeO_2$.

1.2.2 *Catalizadores preparados con precursor KOH*

Se prepararon catalizadores monometálicos y bimetálicos, por el método de impregnación sucesiva, impregnando primero los metales nobles y luego el potasio, como KOH. El contenido de potasio fue del 7,5% y el de Pt y Rh 0,9%. Además, se preparó un catalizador $K_{OH}(7,5)/CeO_2$.

1.3 **Catalizadores soportados sobre SiO_2 y mezclas mecánicas**

Utilizando SiO_2 35-80 mesh como soporte, se preparó un catalizador de composición $Rh(0,9)/SiO_2$, con el mismo método utilizado para el resto de los catalizadores, tanto para la preparación como para la calcinación. Luego se pesaron cantidades iguales de este catalizador y del $K_{OH}(7,5)/La_2O_3$, y se mezclaron mecánicamente utilizando un mortero. Dicha mezcla se realizó sin ejercer demasiada presión, ya que el único objetivo perseguido con la misma fue el de unificar el tamaño de partícula de ambos catalizadores. Al sólido obtenido se lo denomina mezcla mecánica $Rh/SiO_2+K/La_2O_3$.

En todos los catalizadores preparados para esta tesis, sobre los distintos soportes y por distintos métodos, el contenido de potasio se mantuvo constante en 7,5% en peso, variándose en algunos casos las cantidades de Pt y Rh. Es por ello que al nombrar los

catalizadores, sólo se hará referencia a su contenido de Pt y Rh, y al precursor de K utilizado para la preparación, omitiéndose el contenido de potasio, con el objetivo de simplificar la nomenclatura. Este contenido fue seleccionado en base a estudios previos realizados en el grupo, en los cuales se demostró que este nivel de composiciones presenta un óptimo de actividad para la reacción de oxidación de hollín, tanto en catalizadores soportados sobre La_2O_3 [1] como en CeO_2 [2]. Este aspecto será explicado con más detalle en el Capítulo 3.

2 Tratamiento de los catalizadores en $\text{NO}+\text{O}_2$

Algunos de los catalizadores soportados sobre La_2O_3 fueron sometidos a un tratamiento en corriente de 20 ml/min de NO (4%) + O_2 (18%) (balance en He). Las muestras fueron colocadas en un reactor de lecho fijo, soportándolas sobre lana de cuarzo, en el cual se calentaron hasta distintas temperaturas finales, seleccionadas para cada catalizador de manera de maximizar la adsorción de NO_x , y manteniendo dichas temperaturas durante una hora. Finalmente, se enfrió también en corriente de $\text{NO}+\text{O}_2$. Los catalizadores así obtenidos se denominaron “nitrados”. Para referirse a los catalizadores que no han recibido ningún tratamiento previo, en aquellos casos en los que fue necesario diferenciarlos de los anteriores, se los denominó “frescos”.

3 Preparación del hollín

El hollín usado en este trabajo se obtuvo quemando un combustible diesel comercial (Repsol-YPF, Argentina). Después de ser colectado de las paredes del recipiente en el cual se quemó, se lo llevó a estufa por 24 horas a 120 °C. El hollín así obtenido contenía 70 ppm de sulfuros. El área superficial específica fue 55 m^2/g . Se determinó la cantidad de hidrocarburos adsorbidos y de grupos parcialmente oxidados que se liberan al calentar en gas inerte (helio). El total resultó ser de 9,3% [3].

4 Preparación de las mezclas hollín-catalizador

Todas las mezclas usadas en este trabajo se prepararon de manera de obtener contacto íntimo entre las partes, y en una relación másica catalizador-hollín 20:1. Para ello, se mezclaron 20 partes de catalizador con una de hollín, utilizando para preparar la mezcla un mortero y una varilla de vidrio, con la cual se ejerce presión. El mezclado se realizó durante 6 minutos, ya que de acuerdo a lo encontrado en un trabajo previo [4], este tiempo asegura un contacto íntimo de todas las partículas de hollín con el catalizador.

En los estudios llevados a cabo a nivel laboratorio para estudiar la reacción de combustión de hollín, se han utilizado diferentes métodos para contactar las dos fases sólidas (catalizador y hollín). Básicamente, existen dos procedimientos bien diferenciados. El primero consiste en mezclar ambas fases mediante molienda manual en un mortero, o en un molino de bolas. Este procedimiento conduce a lo que se denomina “contacto íntimo” [5,6]. El otro procedimiento se denomina “contacto flojo”, y existen varios métodos para lograr dicho tipo de contacto: mediante filtración del hollín a partir de los gases de escape de un motor diesel, mezclando con una espátula, agitando las fases contenidas en un recipiente, mediante inmersión en una suspensión de hollín, o filtrando a partir de una aerosol artificial de hollín [7]. Cualquiera de ellos apunta a lograr un tipo de contacto que se asemeje más a las condiciones que se encuentran en la realidad. Por otro lado, si el objetivo del estudio es el de comparar actividades intrínsecas de catalizadores, el método más apropiado es el de contacto íntimo. Teniendo en cuenta esto, este último es el que se ha seleccionado en este trabajo.

5 Medidas de actividad para la combustión de hollín

5.1 Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

La actividad catalítica para la combustión de hollín se determinó mediante oxidación a temperatura programada (TPO) de una mezcla catalizador-hollín. Se usó una mezcla gaseosa de 5% de O_2 en N_2 con un caudal de 40 ml/min y una velocidad de calentamiento de 12 °C/min. En este trabajo se usó una técnica de TPO modificada [8] la cual consiste en hacer circular los gases de salida del reactor a través de un reactor de metanación, en donde CO y CO_2 se convierten en CH_4 . Luego, el CH_4 se mide continuamente con un detector FID. El reactor de metanación contiene un catalizador de níquel y opera a 400 °C. En las condiciones de operación utilizadas (400 °C, 5% O_2 , 40 ml/min) se verificó un 100% de conversión de CO y CO_2 a CH_4 en el reactor de metanación.

Se utilizó un reactor de lecho fijo de 5 mm de diámetro, donde se colocaron 10 mg aproximadamente de la mezcla hollín-catalizador, soportados sobre un lecho de lana de cuarzo. Tanto las condiciones de preparación de la mezcla hollín-catalizador como las de reacción fueron seleccionadas de manera de asegurarse que se trabaja en control químico, ausencia de disparo de temperatura durante la combustión, y que todas las partículas de catalizador están en buen contacto con el hollín, de acuerdo a lo reportado por Peralta y col. [4].

5.2 Reducción carbotérmica

Se estudió la actividad para combustión de hollín en atmósfera inerte. Para ello se utilizaron el mismo equipo y procedimiento que para las experiencias de oxidación a temperatura programada, pero usando como alimentación una corriente de 40 ml/min de N_2 . Se emplearon mezclas hollín-catalizador preparadas con catalizadores frescos y con catalizadores previamente nitrados.

5.3 Oxidación en corriente de NO/O_2

La combustión se llevó a cabo en una corriente de 20 ml/min de NO y O_2 (balance en helio), como alimentación. El contenido de oxígeno se mantuvo constante en 18% para todas las experiencias, mientras que el de NO se varió entre 4 y 0,1%. Se utilizó una masa de 50 mg de la mezcla hollín-catalizador en cada experiencia. Durante la combustión, las muestras colectadas a la salida del reactor a distintos intervalos de tiempo fueron almacenadas utilizando una válvula de 16 loops. Luego, la actividad de los catalizadores se determinó en base al CO_2 contenido en dichas muestras. La concentración de dicho gas se analizó utilizando un cromatógrafo marca Shimadzu, modelo GC-9A, provisto de un detector de conductividad térmica. La separación se realizó con una columna Porapak Q.

5.3.1 *Combustiones a temperatura programada*

Se llevaron a cabo con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, en corrientes de 4% NO/O_2 y 0,1% NO/O_2 , alternativamente.

En algunas de las experiencias con 4% NO/O_2 , previo a la mezcla hollín-catalizador, se colocó un pre-lecho catalítico, con el objetivo de favorecer la transformación de NO a NO_2 . Para ello se utilizó un catalizador de $Pt(0,3),Rh(0,4),K_{NO_3}/La_2O_3$. Alternativamente, en algunas experiencias el hollín fue mezclado con un compuesto inerte (SiO_2). En este caso, el objetivo de colocar un pre-lecho estuvo orientado a investigar la diferencia de actividad con respecto a cuando el hollín se encuentra en contacto directo con el catalizador. Se utilizaron como pre-lecho en estas experiencias, catalizadores con y sin metales nobles: $Pt(0,3),Rh(0,4),K_{NO_3}/La_2O_3$ y K_{NO_3}/La_2O_3 , respectivamente. En todos los casos, los lechos se separaron colocando entre ellos una delgada capa de lana de cuarzo, tal como se ilustra en la Figura 1.

5.3.2 *Combustiones isotérmicas*

Se realizaron experiencias en corriente de 0,1% NO/O_2 , para las cuales se utilizó la disposición que se muestra en la Figura 2. Las mezclas hollín-catalizador fueron calentadas, alternativamente, hasta 420, 360 y 300 °C, manteniéndose estas temperaturas finales

durante 60 min. Los pre-lechos utilizados se mantuvieron a temperaturas constantes, que variaron de acuerdo al catalizador utilizado.

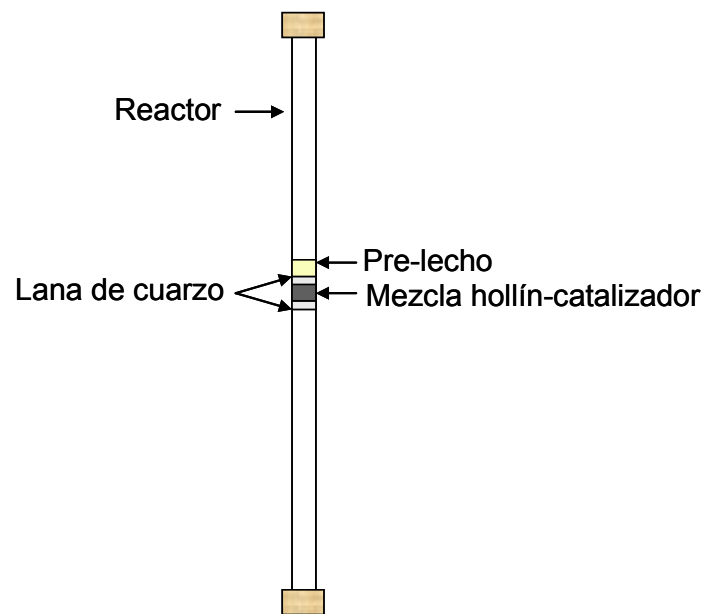


Figura 1- Esquema de la disposición usada en combustiones a temperatura programada con pre-lecho.

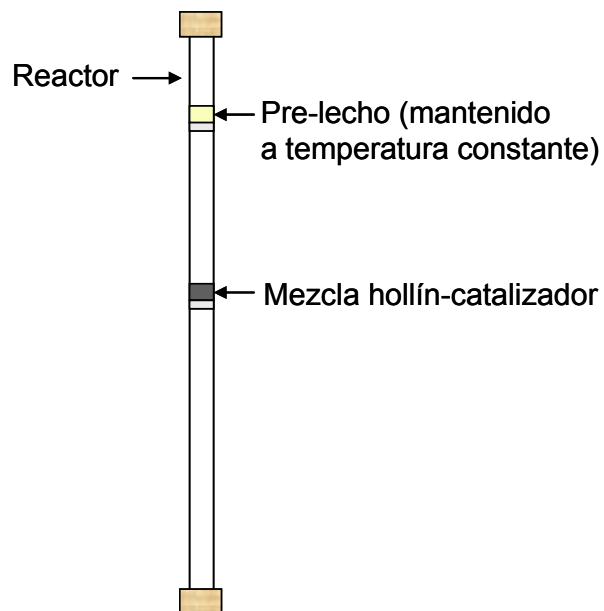


Figura 2- Esquema de la disposición usada en combustiones isotérmicas.

6 Adsorción de NO_x

Se realizaron experiencias en una microbalanza Cahn 2000 con el objetivo de estudiar la interacción de los catalizadores con NO+O₂. Las muestras fueron secadas calentándolas a 450 °C en He durante 30 min, seguido de una segunda etapa de calentamiento, hasta 490 °C, por 10 min, luego de lo cual las muestras se estabilizaron a 70 °C, donde se determinó el peso. Esta masa fue considerada como la inicial, para garantizar que todas las muestras estén en las mismas condiciones al comienzo de los experimentos. Todos los pesos obtenidos subsecuentemente fueron divididos por este valor, refiriéndose a los mismos como masa relativa. Luego, se alimentó un caudal de 20 ml/min de NO (4%) + O₂ (18%) (balance en He), y las muestras se estabilizaron a 70 °C en esta corriente. Cuando se obtuvo peso constante, las muestras se calentaron hasta 490 °C a 5 °C/min, manteniendo a esta temperatura por 10 min, y luego fueron enfriadas hasta 70 °C. A esta temperatura, la mezcla de alimentación se cambió a He, y se repitió el procedimiento en esta corriente. Durante toda la experiencia se monitoreó el peso.

Con el fin de determinar la reversibilidad del proceso de adsorción de NO_x sobre distintos catalizadores, algunos de ellos fueron seleccionados para llevar a cabo dos ciclos de adsorción y desorción. Dichos experimentos se llevaron a cabo repitiendo dos veces consecutivas los tratamientos térmicos en NO+O₂ y He descritos más arriba. Además, los ciclos de adsorción-desorción se realizaron usando una corriente reductora (H₂(0.1%)/He) en la etapa de regeneración.

7 Reducción de NO_x adsorbidos

Los catalizadores nitrados tal como se describió en 2 fueron sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera reductora, de 0,1%H₂/He o H₂ puro, respectivamente, con el objetivo de estudiar las temperaturas de descomposición de los NO_x adsorbidos y las especies generadas durante dicha descomposición y/o reducción. Se realizaron dos tipos de experiencias, utilizando distintos métodos para la identificación de las especies liberadas durante la descomposición/reducción, tal como se describe a continuación.

7.1 Determinación de especies mediante espectroscopía de masas

Se utilizó un equipo GC-MS marca Shimadzu GC-14A QP2000A. Una masa de 100 mg aproximadamente de catalizador previamente nitrado, fue colocada en un reactor de acero inoxidable de ¼" de diámetro, con lechos de lana de cuarzo en ambos extremos. La muestra colocada en el reactor fue calentada en corriente de 50 ml/min de H₂, desde temperatura ambiente hasta 500 °C, a 5 °C/min. Durante dicho tratamiento térmico, las especies liberadas del catalizador se siguieron mediante espectroscopía de masas.

Utilizando este sistema, también se realizaron experiencias en atmósfera inerte, para lo cual se utilizó una alimentación de 50 ml/min de helio.

7.2 Determinación de especies mediante cromatografía gaseosa

Los catalizadores nitrados se colocaron en un reactor de lecho fijo, en el cual fueron calentados desde temperatura ambiente hasta 500 °C, a una velocidad de 5 °C/min. Se realizaron experiencias en corriente de H₂(0,1%)/He e H₂ puro, alternativamente. Utilizando una válvula de 16 loops, se almacenaron muestras colectadas a la salida del reactor a distintos intervalos de tiempo, durante el calentamiento. Luego se analizó la concentración de N₂ y O₂ en estas muestras, utilizando para ello un cromatógrafo marca Shimadzu, modelo GC-9A, provisto con un detector de conductividad térmica. La separación de las especies se realizó con una columna de zeolita 5 A.

8 Caracterización de los catalizadores

8.1 Reducción a Temperatura Programada

Los catalizadores se caracterizaron por Reducción a Temperatura Programada (TPR) utilizando dos equipos distintos. Algunas experiencias fueron realizadas en un equipo Okhura TP-2002S, mientras que para otras se utilizó un equipo Micromeritics AutoChem II, ambos provistos de un detector de conductividad térmica (TCD). En todas las experiencias de utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en flujo 50 ml/min de 5% H₂/Ar.

Los pretratamientos usados previo a las experiencias de TPR fueron los siguientes:

- Tratamiento hasta 500 °C, a 10 °C/min, en 50 ml/min de O₂.
- Tratamiento hasta 500 °C, a 10 °C/min, en 50 ml/min de N₂.
- Sin pretratamiento

8.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR se obtuvieron usando un equipo Shimadzu IR Prestige 21, Todos los espectros involucraron una acumulación de 80 barridos con una resolución de 8 cm⁻¹.

Para el caso de los espectros tomados en condiciones ambiente, las muestras se prepararon en forma de pastillas (aproximadamente 1% de muestra en KBr).

8.2.1 FTIR in situ

Se llevaron a cabo experiencias de FTIR in situ de manera de investigar la naturaleza de las especies que se forman sobre los catalizadores cuando éstos son expuestos a las distintas corrientes gaseosas utilizadas en las experiencias de microbalanza. Con este fin,

las muestras fueron pastilladas y colocadas en una celda para infrarrojo provista de ventanas de CaF_2 , donde se sometieron a tratamientos térmicos en corriente de NO/O_2 y He. Primero, los catalizadores fueron pretratados a $450\text{ }^\circ\text{C}$, por 30 min, en corriente de He. Luego de ello se obtuvo un espectro, el cual fue usado como referencia para comparar con aquellos tomados a lo largo del calentamiento en NO/O_2 . A continuación, se cambió la alimentación a un caudal de 20 ml/min de $\text{NO}(4\%) + \text{O}_2(18\%)$ (balance en He), y las muestras fueron calentadas en esta corriente hasta 200, 300, 400 y $450\text{ }^\circ\text{C}$. Al final de cada calentamiento, se tomó un espectro de infrarrojo. El mismo procedimiento se repitió en flujo de He, simulando así la etapa de desorción de NO_x .

Además, se realizaron experiencias agregando $10\%\text{CO}_2$ a la corriente de NO/O_2 , de manera de determinar el efecto de este gas, que está presente en las emisiones de motores diesel.

8.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas fueron obtenidos en condiciones ambiente con un instrumento Shimadzu XD-D1, con monocromador y radiación $\text{CuK}\alpha$, con una velocidad de barrido de $4^\circ/\text{min}$. Se utilizó el software del equipo para la identificación de fases.

8.4 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

Las mediciones de XPS fueron obtenidas con un instrumento Specs multi-técnica equipado con una fuente de rayos X no monocromática de ánodo dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 operado en modo de transmisión fija (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Al (radiación $\text{Al K}\alpha$ 1486,6 eV) operado a 100 W. La presión en la cámara de análisis durante la medida fue menor a $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Para cada muestra se tomaron los espectros de las regiones relacionadas con los niveles energéticos de Rh 3d, K 2p y C 1s. El ajuste de las señales y la contribución del background se realizaron utilizando el software que dispone el instrumento. Los análisis cuantitativos se efectuaron usando los factores Scofield apropiados.

8.5 Pulsos de CO_2 de alta frecuencia

Se cargaron 20 mg de catalizador en el reactor utilizado para TPO. La técnica se llevó a cabo enviando, a diferentes temperaturas, pulsos cada 10 segundos de $0.135\text{ }\mu\text{mol}$ de CO_2 en carrier de $5\%\text{O}_2/\text{N}_2$. Típicamente, el procedimiento fue el siguiente: el catalizador se calentó hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$ y a esa temperatura se envió una serie de 20 pulsos. Luego se dejó enfriar a $400\text{ }^\circ\text{C}$, donde se envió una nueva serie de pulsos. El mismo procedimiento se repitió a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente, a temperatura ambiente. El CO_2 se detectó mediante un FID luego de metanación, tal como se describió en 5.1.

El pico de CO_2 sale de la celda con una distorsión que depende de la interacción del mismo con el catalizador. La ausencia de un pico de CO_2 a la salida de la celda significa que la interacción es demasiado alta, mientras que, por el contrario, si sale un pico de CO_2 bien agudo significa que no hay interacción. Cuando se envían varios pulsos consecutivos a la celda, el sistema puede alcanzar un pseudo estado estacionario, con amplitud constante de oscilación, siempre que el proceso de adsorción-desorción sea suficientemente rápido. Si la amplitud es menor que la amplitud de referencia (sin catalizador o con catalizador a una temperatura donde no hay interacción), la dinámica del proceso permite que la superficie pueda adsorber-desorber el CO_2 a la misma velocidad promedio que la inyección.

Esta técnica fue desarrollada en el grupo de trabajo, y aplicada en estudios de mecanismos de reacción en la combustión catalítica de hollín [1,9-13].

Referencias

- [1] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, *Thermoch. Acta* 404 (2003) 177
- [2] M.S. Gross, M.A. Ulla, C.A. Querini, *Appl. Catal. A: General* 360 (2009) 81
- [3] C.A. Querini, M.A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U.A. Sedrán, E.E. Miró, *Appl. Catal. B: Environ.* 15 (1998) 5
- [4] M.A. Peralta, M.S. Gross, B.S. Sánchez, C.A. Querini, *Chem. Eng. Journal* 152 (2009) 234
- [5] S. Yuan, P. Mériaudeau, V. Perrichon, *Appl. Catal. B: Environ.* 3 (1994) 319
- [6] J.P.A. Neeft, O.P. van Pruissen, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 12 (1997) 21
- [7] B.A.A.L. van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 28 (2000) 253
- [8] Fung y C.A. Querini, *J. Catal.* 138 (1992) 240
- [9] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Catal. Today* 53 (1999) 631
- [10] M.L. Pisarello, V.G. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró, *Catal. Today* 75 (2002) 465
- [11] M.L. Pisarello, V.G. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró, *Latin Amer. Appl. Res.* 33 (2003) 345
- [12] V.G. Milt, M.L. Pisarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 397
- [13] M.A. Peralta, V.G. Milt, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *J. Catal.* 242 (2006) 118

CAPÍTULO III: COMBUSTIÓN

**DE HOLLÍN. INFLUENCIA DEL
AGREGADO DE Pt Y Rh SOBRE LA
ACTIVIDAD DE CATALIZADORES
K/La₂O₃ Y K/CeO₂**

1 Introducción

En este capítulo se estudiará la combustión de hollín utilizando catalizadores conteniendo platino, rodio y potasio, soportados en La_2O_3 y CeO_2 .

Ambos óxidos elegidos como soportes ya han sido utilizados con anterioridad en catalizadores para oxidación de hollín, obteniéndose resultados muy satisfactorios. J. van Doorn y col. [1] determinaron la actividad para combustión de hollín en corriente de O_2 de varios óxidos metálicos. Entre los compuestos estudiados, el CeO_2 y el $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ fueron los que resultaron más activos.

El óxido de cerio ha sido ampliamente investigado y utilizado en los catalizadores de tres vías (TWC) para vehículos nafteros, debido a su particular capacidad de almacenamiento de oxígeno. En los últimos años, este óxido ha ganado atención para su potencial utilización en la combustión de material particulado diesel. Se ha reportado que el CeO_2 , en combinación con otros óxidos o metales tiene el potencial de aumentar la velocidad de oxidación del hollín, debido a la creación de oxígeno activo [2,3]. El efecto promocional del CeO_2 también ha sido atribuido a su capacidad de almacenamiento de oxígeno. En este sentido, la incorporación de CeO_2 probablemente mejora la capacidad redox del catalizador, mientras que además, puede también actuar como estabilizador de los iones O^{2-} en la superficie del mismo [4]. Así, el oxígeno superficial del CeO_2 puede actuar como reserva de oxígeno y/o como especie activa durante la combustión de hollín. El rol del CeO_2 en el mecanismo de combustión es, por lo tanto, el de proveer el oxígeno necesario para la reacción [5]. También existen estudios que demuestran que el CeO_2 posee un efecto benéfico en la combustión de hollín en corriente de NO_x/O_2 [2,6].

El óxido de lantano también ha demostrado ser un buen soporte de catalizadores para combustión de hollín [7-9]. Se ha sugerido que el mecanismo de reacción ocurre mediante la formación de un intermediario tipo carbonato, que se forma a partir del C del hollín, el cual luego se descompone liberando CO_2 [7]. Debido a que el La_2O_3 tiene la capacidad de interactuar fuertemente con el CO_2 , su rol en el mecanismo de reacción es el de proveer sitios adicionales para la formación del intermediario tipo carbonato.

La alta actividad de los compuestos alcalinos en las reacciones de oxidación es bien conocida, siendo el potasio un buen promotor de la reacción de gasificación del carbón. Es por ello que este metal ha sido usado en numerosas formulaciones catalíticas para la combustión de hollín. Varios estudios [5,10,11] coinciden en que el potasio presenta los siguientes efectos positivos: (i) como donador de electrones, aumentando por lo tanto la reactividad hacia el oxígeno del enlace $\text{M}=\text{O}$ (M en estos estudios fue V o Mo); (ii) en la formación de compuestos de bajo punto de fusión (KOH , KNO_3), o eutécticos con otros componentes del catalizador ($\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_7$, CsVO_3), que mojan la superficie del hollín,

umentando su contacto con el catalizador y mejorando de esta forma la actividad y (iii) en la formación de un intermediario superficial tipo carbonato, por reacción con el CO_2 producido durante la combustión.

Los catalizadores $\text{K/La}_2\text{O}_3$ y K/CeO_2 han mostrado ser muy activos y estables en la combustión de hollín con O_2 [8]. El efecto promotor del potasio en estos catalizadores está relacionado con la formación del intermediario de reacción tipo carbonato, y con el aumento del contacto hollín-catalizador, debido al bajo punto de fusión de los compuestos del potasio. Para el caso del $\text{K/La}_2\text{O}_3$, se encontró que no hay una relación lineal entre el contenido de K y la actividad catalítica [12]. Debido a que ambos componentes, La y K, juegan un rol en la oxidación del hollín, existe un efecto sinérgico La-K, y por lo tanto, cuando el contenido de K es mayor a 7,5% el rol del La se ve enmascarado. Un efecto similar se observó para catalizadores de K/CeO_2 [13]. En este caso, cuando el contenido de potasio es muy alto (10% o mayor), la superficie catalítica se encuentra completamente cubierta por este compuesto. En estas condiciones, no hay suficiente CeO_2 expuesto a la fase gaseosa, el cual es responsable de proveer el oxígeno necesario para la oxidación del hollín, disminuyendo por lo tanto la actividad catalítica. Por esta razón, el contenido de potasio de todos los catalizadores preparados en este trabajo se mantuvo constante en 7,5% en peso.

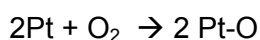
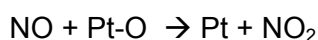
En el sistema C-NO-O_2 , la importancia del NO_2 es bien conocida. Incluso a bajas temperaturas, el NO puede ser fácilmente oxidado a NO_2 , y la reactividad de este último hacia el hollín es mucho mayor que la del NO o del O_2 [14]. En estudios pioneros, Cooper y col. [15] observaron que el NO era oxidado a NO_2 por un catalizador de Pt, y el NO_2 formado oxidaba el hollín, sugiriendo el rol de los NO_x en la reducción de las emisiones de material particulado diesel. La oxidación del hollín de diesel con NO_2 constituye el principio de funcionamiento de la tecnología de Trampa de Regeneración Continua (CRT) desarrollada por Johnson Matthey. El NO_2 es generado a partir de la oxidación de NO sobre un catalizador de platino, soportado en un monolito de flujo pasante [16]. El NO_2 generado es usado para oxidar el hollín atrapado aguas abajo, en un monolito de flujo en pared (“wall-flow”).

Basándose en el sistema CRT, Setiabudi y col. [17] desarrollaron un filtro catalítico que utiliza un catalizador de Pt soportado en una espuma cerámica, colocado aguas arriba del monolito “wall-flow”. La diferencia con el sistema convencional CRT es que la espuma cerámica también funciona como filtro de las partículas de hollín, lo cual permite una mejor utilización del NO_2 . En el primer filtro, la oxidación del hollín se produce en forma integrada, y en el segundo, según el mecanismo descrito para el sistema CRT, es decir con el NO_2 de la fase gaseosa generado aguas arriba sobre el catalizador de Pt. Posteriormente, estos autores estudiaron el rol del NO_2 y del O_2 [18]. Concluyeron que en el sistema de reacción hollín- NO_2 - O_2 , la oxidación es iniciada por la reacción NO_2 -hollín, creando complejos

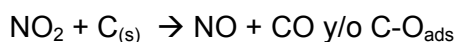
superficiales de oxígeno (SOCs) como intermediarios. Estos intermediarios son reactivos hacia el oxígeno, produciendo intermediarios menos estables, o directamente CO y/o CO₂. Este mecanismo resulta en una mayor velocidad de oxidación cuando la reacción NO₂-hollín se lleva a cabo en presencia de O₂.

Existen en la bibliografía varios estudios que demuestran que la presencia de NO aumenta la velocidad de oxidación del hollín, debido a la formación de NO₂ [19-21]. En consecuencia, numerosas formulaciones catalíticas han sido estudiadas en relación a su actividad en corriente de NO/O₂ [6,22-30].

En particular, es generalmente aceptado que la presencia de NO disminuye significativamente la temperatura de combustión de hollín cuando se usa un catalizador de platino. Se ha propuesto que el Pt promueve indirectamente la oxidación del material particulado, transformando el NO presente en los escapes a NO₂ [31], el cual es transportado a través de la fase gaseosa hacia las partículas de hollín, donde oxida el carbón, siendo reducido a NO [32]. Sin embargo, no se ha verificado si el Pt ejerce un efecto catalítico directo en la reacción C-NO₂. Sullivan y col. [33] propusieron un mecanismo de reacción que involucra la transferencia de un átomo de oxígeno hacia la partícula de hollín, mediante un intermediario NO_{2(g)}:



Seguido de:



Jeong y col. [34] estudiaron la actividad de catalizadores soportados en Al₂O₃, conteniendo Pt, Mn y Ba. Se encontró que cuando se utiliza un sistema en dos etapas, colocando uno de estos catalizadores de oxidación aguas arriba de una mezcla catalizador-hollín, la actividad para la combustión aumenta. Asimismo, utilizando catalizadores en base a óxidos mixtos de Pb y Co, Uner y col. [35] observaron que la presencia de Pt, ya sea como pre-catalizador o como un componente de la formulación catalítica, produce similares resultados en cuanto a la reducción de la temperatura de combustión de hollín cuando el NO está presente en la mezcla de reacción. En la búsqueda de un catalizador que sea capaz de promover la oxidación de hollín con O₂ y NO₂, también se ha reportado la actividad de MoO₃ o V₂O₅ combinados con Pt [36]. Se mostró que existe un efecto sinérgico entre los óxidos y el metal noble; este último cataliza la oxidación del NO, mientras que los otros catalizan la oxidación del carbón con el NO₂ producido. Jelles y col. [20] examinaron el efecto de los NO_x

en la oxidación de hollín activado con distintos metales (Ce, Cu y Fe). La presencia de NO en la fase gaseosa, en combinación con catalizador de Pt, aumentó la velocidad de reacción, especialmente para el hollín activado con cerio. El NO es oxidado a NO₂ sobre los sitios de platino, y este NO₂ actúa como oxidante del hollín en presencia de Ce. La oxidación conduce a la formación de NO, que puede volver a participar en la reacción.

Krishna y col. [37] investigaron la actividad para combustión de hollín de catalizadores conteniendo Pt, K y Ba, soportados en Al₂O₃. Encontraron un efecto sinérgico entre el K y el Pt tanto en la combustión en O₂ como en NO+O₂. De acuerdo a estos autores, las reacciones responsables de disminuir la temperatura de combustión en presencia de NO son: (i) la oxidación del hollín con NO₂, seguida del reciclaje de NO a NO₂, y (ii) la oxidación del hollín con O₂, asistida por el NO₂. Matarrese y col. [38] también observaron un efecto sinérgico entre Pt y K en el catalizador Pt-K/Al₂O₃. De acuerdo a sus estudios, la presencia de NO favorece la oxidación de hollín en condiciones de contacto flojo hollín-catalizador, especialmente en aquellas muestras que contienen Pt, debido a la oxidación del NO a NO₂. Sin embargo, en presencia de K o Ba únicamente, la actividad para oxidación de hollín en presencia de NO también se vio afectada. Esto se atribuyó a la formación de especies nitrito/nitrato que participan en el proceso de combustión o bien proporcionando NO_x a partir de su descomposición y/o reaccionando directamente con el hollín.

En base a lo expuesto, en este capítulo se investigará el efecto del agregado de Pt y Rh a los catalizadores K/La₂O₃ y K/CeO₂ estudiados anteriormente, en particular en relación al desempeño catalítico para la combustión de hollín en presencia de NO en la mezcla gaseosa. La utilización de rodio se fundamenta en el hecho de que estos catalizadores serán investigados más adelante como trampa de NO_x. Por lo tanto, el rol de este metal noble en la formulación catalítica será discutido en mayor detalle en los próximos capítulos.

2 Resultados y discusión

2.1 Actividad para la combustión de hollín en corriente de O₂/N₂

2.1.1 Efecto del agregado de metales nobles (Pt,Rh) al catalizador K(7,5)/La₂O₃

Se realizaron combustiones de hollín en corriente de 5% O₂/N₂, con el objetivo de estudiar cómo se ve afectada la actividad del catalizador K/La₂O₃ al agregar metales nobles (Pt y/o Rh a la formulación).

La Figura 1 muestra los resultados obtenidos con los catalizadores preparados con KOH como precursor. Como puede observarse, la actividad de los catalizadores que contienen metales nobles es ligeramente menor que la del catalizador de K_{OH}/La₂O₃, ya que

la máxima velocidad de reacción se alcanza a mayor temperatura para los primeros. A diferencia de lo reportado por otros autores [37,38] para catalizadores de Pt-K/Al₂O₃, no se observa aquí un efecto sinérgico entre el Pt y el K, ya que el agregado de platino provocó una disminución de la actividad para la combustión. Más aún, en base a los resultados obtenidos puede concluirse que dicha actividad es independiente del tipo de metal noble utilizado, Pt o Rh, dado que se obtuvieron resultados muy similares con los catalizadores de Pt,K y Rh,K.

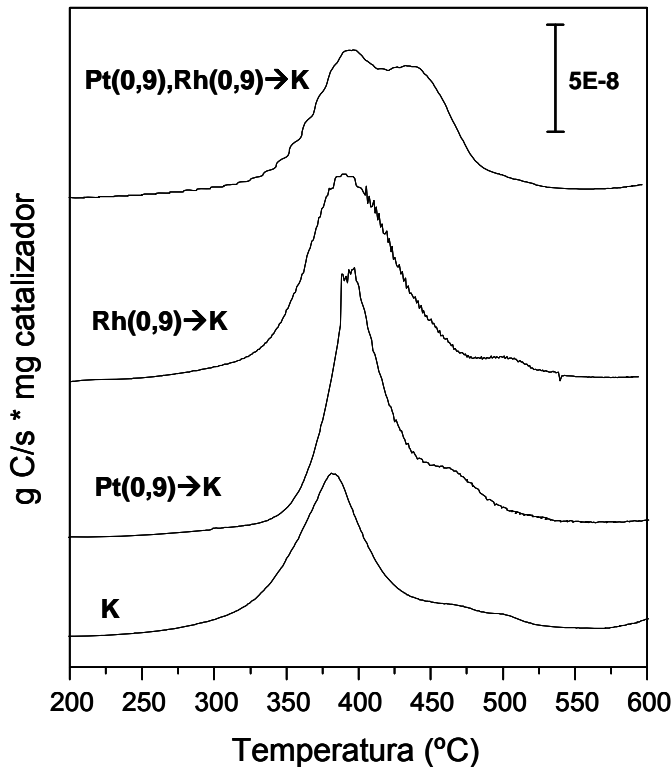


Figura 1- TPO de catalizadores preparados con KOH como precursor, soportados en La₂O₃.

De manera similar a lo observado para los catalizadores preparados con KOH, el agregado de metales nobles también produjo una disminución de la actividad del catalizador KNO₃/La₂O₃. En la Figura 2 se grafican los perfiles de combustión para algunas de las formulaciones preparadas con KNO₃ como precursor de potasio. Con el catalizador de K/La₂O₃ la máxima velocidad de reacción se obtuvo a 370 °C, mientras que con el catalizador bimetalico Pt(0,6),Rh(0,4),K/La₂O₃ dicha temperatura fue 20 °C mayor, aproximadamente. Con los otros catalizadores bimetalicos preparados, con contenidos variables de Pt y Rh, se obtuvieron similares resultados (no mostrados). De acuerdo a los resultados de la Figura 2, el Pt no ejerce ningún efecto, ya que la actividad del Rh(0,4),K/La₂O₃ es prácticamente igual a la del catalizador que además contiene un 0,6%

de Pt. Más aún, si se observan las dos curvas superiores de esta figura, se concluye que el agregado de Pt, en una posterior impregnación, al catalizador de Rh(0,4),K/La₂O₃, disminuyó levemente su actividad para combustión de hollín en corriente de O₂/N₂.

En los catalizadores K/La₂O₃, tanto el potasio como el soporte óxido de lantano tienen influencia en la actividad catalítica para la combustión de hollín [7]. Además, se ha reportado que existe una relación óptima K/La que maximiza la actividad del catalizador. De acuerdo a los resultados mostrados en las Figuras 1 y 2, el agregado de otros componentes a la formulación, Pt y Rh en este caso, produce un desbalance en la relación K/La, provocando así una disminución en la actividad catalítica. La alúmina es un material inerte en la combustión de hollín [1]. Por esta razón, el agregado de Pt a catalizadores de K soportados en Al₂O₃ tiene un efecto benéfico en los mismos, contrario a lo que ocurre en los catalizadores soportados en La₂O₃.

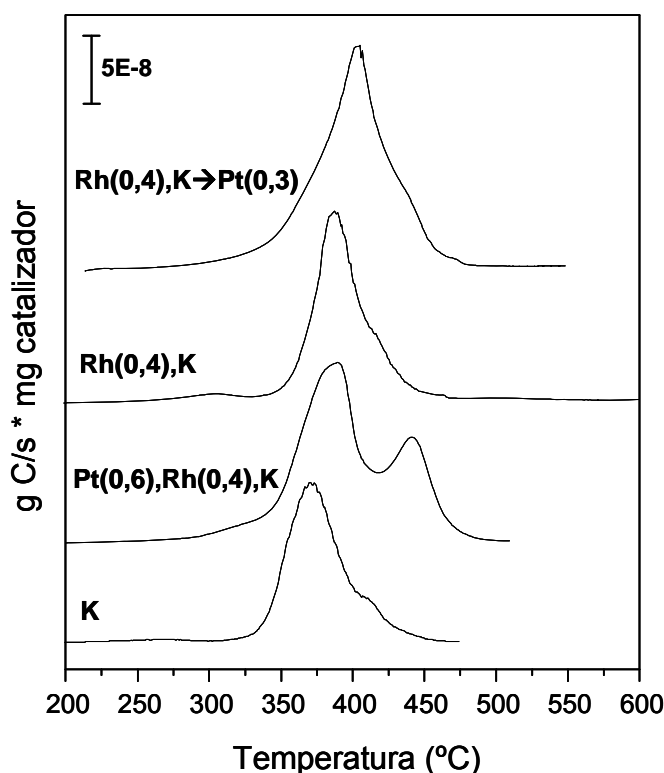


Figura 2- TPO de catalizadores preparados con KNO₃ como precursor, soportados en La₂O₃.

2.1.2 Efecto del agregado de metales nobles (Pt,Rh) al catalizador K(7,5)/CeO₂

La Figura 3 muestra los perfiles de combustión en corriente de O₂/N₂ de algunos de los catalizadores soportados sobre óxido de cerio. De manera similar a lo encontrado para los catalizadores soportados en La₂O₃, el agregado de metales nobles al catalizador de

K/CeO_2 disminuye su actividad para la combustión de hollín. Más aún, el efecto parece ser más notorio en estos catalizadores, ya que la diferencia de temperatura a la cual se alcanzan las máximas velocidades de reacción es aún mayor. El catalizador que no contiene metales nobles exhibe un máximo en el perfil de combustión a 350 °C, mientras que los catalizadores que además de potasio contienen Pt, o Pt y Rh, recién alcanzan la máxima velocidad de oxidación a 400 °C, aproximadamente.

En el catalizador de K/CeO_2 , ambos componentes son activos para la combustión de hollín. El rol del cerio en el mecanismo de reacción es, principalmente, el de proveer el oxígeno activo para la combustión debido a su capacidad redox. El potasio aumenta el contacto hollín-catalizador dada su elevada movilidad, además de favorecer la formación del intermediario de reacción tipo carbonato [5]. De acuerdo a los resultados obtenidos, los metales nobles agregados a la formulación, no favorecen ninguna de estas funciones. Por el contrario, aparentemente la presencia de Pt, Rh, o ambos metales afecta negativamente el rol del soporte, del potasio, o de ambos, en la combustión catalítica, provocando así una disminución en la actividad.

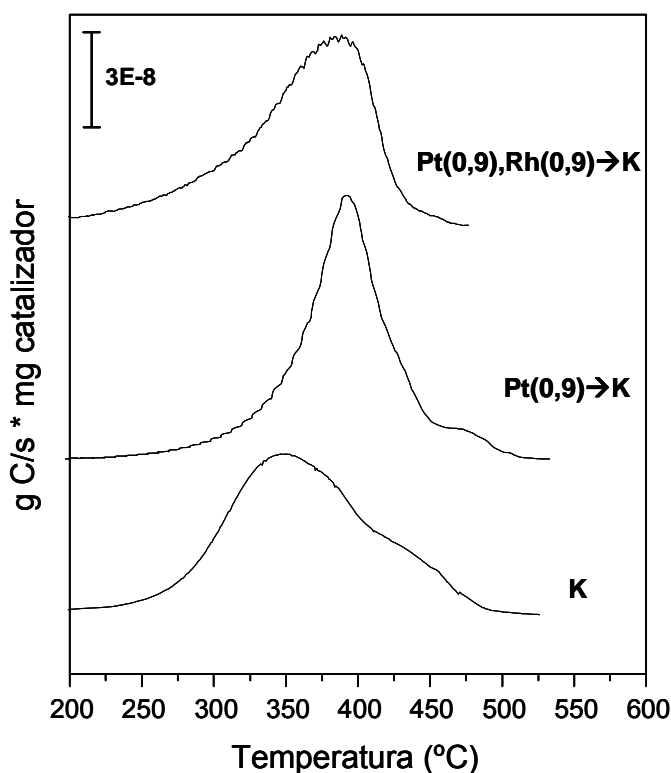


Figura 3- TPO de catalizadores preparados con KOH como precursor, soportados en CeO_2 .

2.1.3 Pulsos de CO₂ de alta frecuencia

La interacción entre el CO₂, que es el principal producto de la reacción de combustión, y la superficie catalítica a distintas temperaturas puede ser analizada usando la técnica de pulsos de CO₂ de alta frecuencia, que es una técnica transiente que provee información acerca de la reversibilidad de la interacción entre el CO₂ y la superficie del catalizador.

Las experiencias fueron realizadas según lo descrito en el Capítulo 2 (sección 8.5). El pico de CO₂ sale de la celda con una distorsión que depende de la interacción del mismo con el catalizador. La ausencia de un pico de CO₂ a la salida de la celda significa que la interacción es muy alta, mientras que, por el contrario, si sale un pico de CO₂ bien agudo significa que no hay interacción. Cuando se envían varios pulsos consecutivos a la celda, el sistema puede alcanzar un estado pseudo estacionario, con amplitud constante de oscilación, siempre que el proceso de adsorción-desorción sea suficientemente rápido. Si la amplitud es menor que la amplitud de referencia (sin catalizador o con catalizador a una temperatura donde no hay interacción), la dinámica del proceso permite que la superficie pueda adsorber-desorber el CO₂ a la misma velocidad promedio que la inyección.

❖ *Catalizadores soportados sobre La₂O₃*

Se ha propuesto que el mecanismo de combustión de hollín sobre catalizadores K_(x)/La₂O₃ involucra la formación de intermediarios tipo carbonato, formados a partir del consumo del carbono del hollín, el cual se descompone liberando CO₂, como etapa fundamental [7]. Por lo tanto, la basicidad de la superficie es una propiedad muy importante, dado que está directamente relacionada con su capacidad de interacción con el CO₂. La técnica de pulsos de CO₂ de alta frecuencia resulta de mucha utilidad para estudiar estas propiedades.

Tanto el potasio como el lantano interaccionan fuertemente con el CO₂, formando especies del tipo carbonato [9]. Como puede observarse en la Figura 4, para el catalizador de K_{OH}/La₂O₃ (A), la interacción a 500 °C es muy fuerte, si se compara la amplitud de los pulsos con la correspondiente al blanco, realizado con la celda vacía. Además, a esta temperatura, se tiene una fuerte contribución de interacción del tipo irreversible. A 400 °C la interacción disminuye, pero sigue siendo alta, y con 20 pulsos todavía no se alcanza el estado estacionario, ya que no se llega a tener un valor de amplitud constante. La velocidad con la que se tiende a alcanzar el pseudo estado estacionario es lenta, por lo cual la interacción de carácter irreversible sigue teniendo importancia. A 300 °C, en cambio, la interacción es completamente reversible, y de mucha menor intensidad que a mayores temperaturas. Finalmente, a temperatura ambiente (25 °C) no se tiene interacción entre el catalizador y el CO₂, ya que la amplitud de la señal es similar a la del blanco.

Las características de la interacción con CO₂ no se modificaron significativamente con el agregado de Pt y Rh a la formulación (Figura 4 B). A 500 °C la interacción es levemente menor que para el caso del catalizador K_{OH}/La₂O₃, sin embargo a 400, 300 y 25 °C es prácticamente igual. Para los catalizadores monometálicos se obtuvieron resultados muy similares (no mostrados). Por lo cual se concluye que el agregado de metales nobles como Pt y Rh al catalizador K_{OH}/La₂O₃ no modifica sustancialmente la basicidad de la superficie, ni por lo tanto, su capacidad de interacción con el CO₂. En consecuencia, la disminución de actividad observada no está relacionada con este fenómeno.

En la Figura 5 se muestran los pulsos obtenidos con catalizadores preparados con KNO₃, sin metales nobles (A) y con el agregado de Pt y Rh (B). En ambos casos, a 500 °C la interacción es completamente irreversible, no observándose prácticamente una señal de salida durante el tiempo que duró la experiencia. A 400 °C la interacción sigue siendo muy fuerte, pero menor que a 500 °C, y con cierta contribución del tipo reversible. A 300 °C se tiende a alcanzar el estado estacionario, si bien la amplitud de los pulsos es mucho menor que la del blanco, lo cual indica que aún a esta temperatura la superficie tiene una fuerte interacción con el CO₂. Al igual que para los catalizadores preparados con KOH, no se observa interacción a temperatura ambiente, así como tampoco se observa una diferencia significativa entre los pulsos obtenidos con los catalizadores con y sin metales nobles. En consecuencia, puede decirse que la basicidad de los catalizadores preparados con KNO₃ tampoco se ve afectada por el agregado de metales nobles a la formulación catalítica.

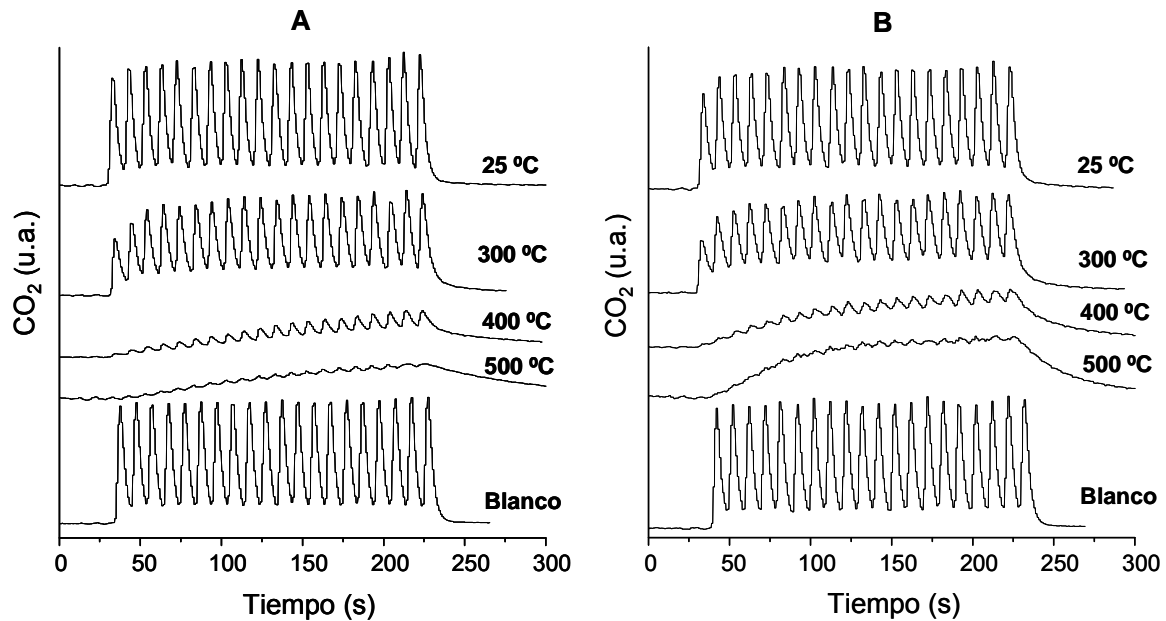


Figura 4- Pulsos de CO₂ de alta frecuencia. **A:** Catalizador K_{OH}/La₂O₃. **B:** Catalizador Pt,Rh→K_{OH}/La₂O₃.

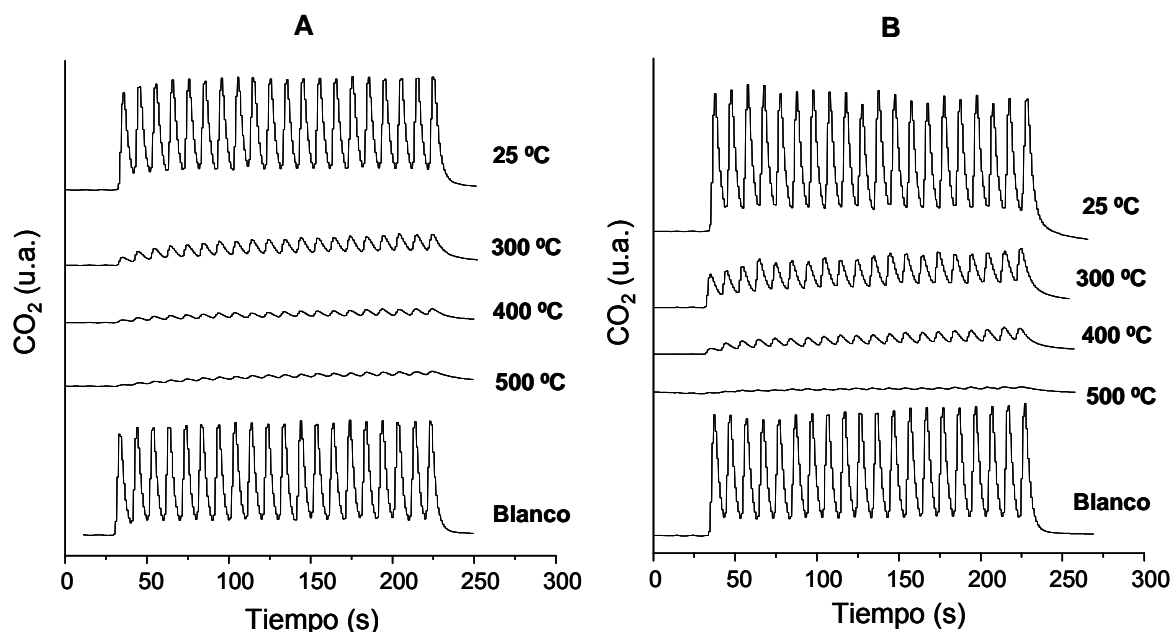


Figura 5- Pulsos de CO_2 de alta frecuencia. **A:** Catalizador $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$. **B:** Catalizador $\text{Pt}(0,6),\text{Rh}(0,4),\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$.

❖ *Catalizadores soportados sobre CeO_2*

El óxido de cerio por sí mismo no tiene la capacidad de interactuar con el CO_2 . Por lo tanto, cuando se utiliza este óxido como soporte, dicha interacción ocurre sólo en presencia de potasio [5].

En la Figura 6 se muestran los pulsos correspondientes al catalizador KOH/CeO_2 (A) y al $\text{Pt},\text{Rh} \rightarrow \text{KOH}/\text{CeO}_2$ (B). Para el catalizador que no contiene metales nobles, puede verse que, cualquiera sea la temperatura, los pulsos de CO_2 de alta frecuencia tienen amplitud constante de oscilación. Todos los pulsos, incluso los realizados a temperatura ambiente, presentan menor amplitud que el blanco, sugiriendo que el sistema alcanza un pseudo estado estacionario, y que el proceso de adsorción-desorción es muy rápido. Estos resultados son una fuerte evidencia acerca de la capacidad del catalizador de adsorber CO_2 a altas temperaturas (en el rango en el cual se quema el hollín) y además, de que el mismo es desorbido a la misma velocidad [13].

El agregado de los metales Pt y Rh al catalizador de KOH/CeO_2 disminuye la capacidad de interacción del mismo con CO_2 , como puede observarse en la Figura 6 B. Para este catalizador, se tiene una moderada interacción a $500\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que a $400, 300$ y $25\text{ }^\circ\text{C}$, la interacción es leve, ya que la amplitud de las señales es ligeramente menor a la del blanco. Este efecto parece ser independiente del tipo de metal noble utilizado, ya que se obtuvieron resultados similares con los catalizadores monometálicos (no mostrados), y

coincide con la disminución de actividad observada para estos sólidos, en comparación con el catalizador que no contiene metales nobles (Figura 3).

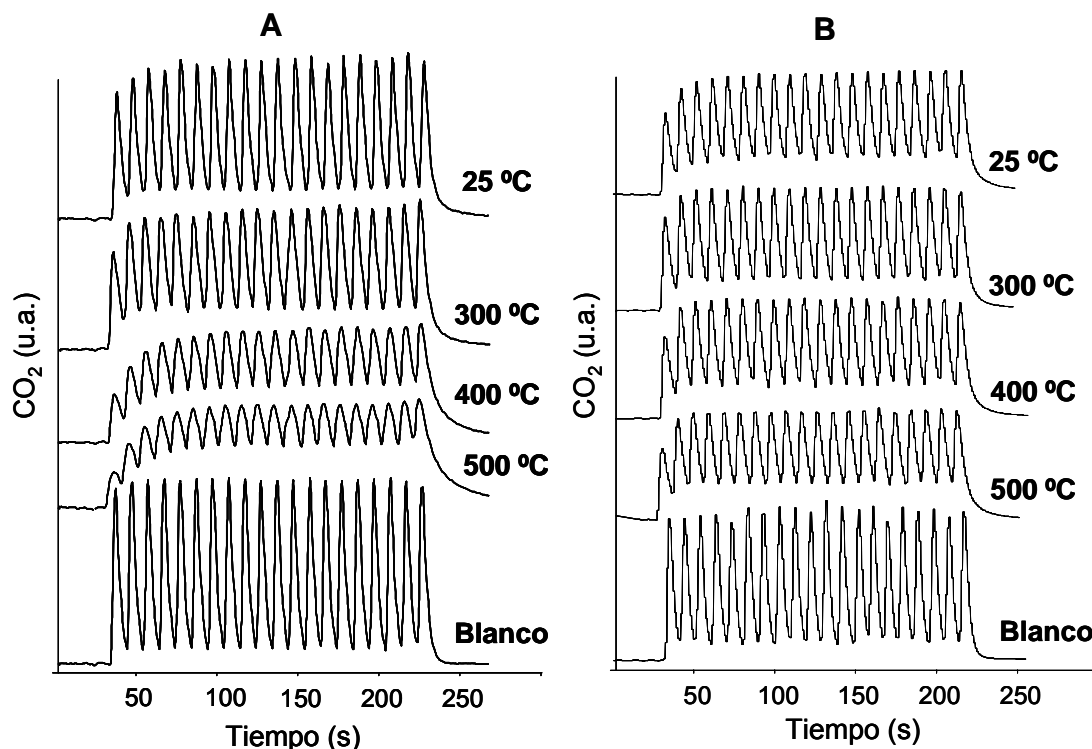


Figura 6- Pulsos de CO₂ de alta frecuencia. **A:** Catalizador K_{OH}/CeO₂. **B:** Catalizador Pt,Rh→K_{OH}/CeO₂

2.2 Interacción metal-soporte y metal noble-potasio: Reducción a temperatura programada

La técnica de reducción a temperatura programada permite obtener información acerca de la interacción de los componentes metálicos entre sí y con la superficie. La temperatura a la cual ocurre la reducción y el número de picos de reducción depende del estado de oxidación de los metales, de la interacción de los óxidos entre sí y con el soporte, y de la posible acción catalítica del Pt u otros elementos presentes o generados durante la reducción.

Los resultados de Reducción a Temperatura Programada (TPR) que se presentarán a continuación fueron obtenidos utilizando un equipo Micromeritics AutoChem II, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD). En todas las experiencias se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en flujo 50 ml/min de 5% H₂/Ar. Las muestras fueron pretratadas previo a las experiencias de TPR hasta 500 °C, en corriente de O₂.

2.2.1 Catalizadores soportados sobre La_2O_3

En la Figura 7 se muestran los perfiles de reducción del soporte La_2O_3 (curva a) y de los catalizadores que contienen metales nobles y potasio, preparados con KOH como precursor (curvas b-d). La simple manipulación del La_2O_3 en condiciones ambiente induce tanto su hidratación como carbonatación [39]. Las principales fases identificadas por DRX en el soporte óxido de lantano utilizado en este trabajo fueron $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y $\text{La}(\text{OH})_3$ (no mostrado). La descomposición del $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ocurre a partir de los 550 °C [12], por lo tanto, el pico que aparece en el perfil de TPR para el La_2O_3 (curva a) a partir de los 500 °C, se atribuye a la descomposición de las especies tipo carbonato presentes en el soporte. El agregado de K como KOH no produce ninguna modificación en el perfil de TPR obtenido para el soporte solo (no mostrado).

El TPR del catalizador $\text{Pt} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ presenta dos picos de consumo de hidrógeno, uno más pequeño a aproximadamente 300 °C, y el segundo, de mayor intensidad a 430 °C. Estas temperaturas de reducción son bastante altas considerando los resultados reportados en la literatura para catalizadores de platino soportados en distintos soportes oxídicos. Múnera y col. [40], por ejemplo, encontraron que un catalizador de Pt/SiO_2 pretratado en O_2 hasta 850 °C presenta un pico de reducción a 127 °C. Bitter y col. [41], por su parte, reportaron que en Pt/ZrO_2 , luego de calcinación a 650 °C, el Pt se encuentra como Pt^{+4} , y se reduce a 200 °C. Por otro lado, el catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pretratado en aire a 450 °C, presenta un gran pico de consumo de hidrógeno centrado a aproximadamente 250 °C [42]. Teniendo en cuenta estos resultados, puede decirse que el Pt presenta una fuerte interacción con el óxido de lantano. La existencia de más de un pico de reducción puede asociarse con la presencia de especies con diferente tipo de interacción metal-soporte. De acuerdo con lo reportado por Múnera y col. [40] para catalizadores de Pt soportados en La_2O_3 , el pico a baja temperatura puede ser asignado a óxidos de platino bien dispersos en el soporte. El pico a alta temperatura puede indicar que la reducibilidad de una fracción del platino disminuye debido a una fuerte interacción con el soporte, o puede sugerir la formación de especies superficiales halogenadas, teniendo en cuenta que el precursor de platino utilizado es $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$.

El catalizador de $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ comienza a reducirse a partir de los 200 °C, y exhibe un pico ancho, con un máximo a 360 °C aproximadamente. Wang y col. [43] estudiaron la reducción de distintos catalizadores de Rh, previamente calcinados a 800 °C. Para los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , Y_2O_3 y Ta_2O_5 se observó un único pico entre 150 y 210 °C. El catalizador $\text{Rh}(0,5\%)/\text{La}_2\text{O}_3$ presentó dos picos: uno como un hombro, a aproximadamente 180 °C, y el principal a aproximadamente 360 °C, mientras que el Rh soportado en MgO exhibió un único pico a 350 °C. La temperatura del pico principal aumentó según la secuencia $\text{SiO}_2 < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Ta}_2\text{O}_5 < \text{Y}_2\text{O}_3 < \text{MgO}, \text{La}_2\text{O}_3$. El TPR del

catalizador $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ coincide con estos resultados y confirma la existencia de una interacción fuerte entre el Rh y el La_2O_3 , similar a lo observado para el catalizador de Pt.

Finalmente, el perfil de TPR del catalizador $\text{Pt,Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ (curva d) puede analizarse en base a los obtenidos para los catalizadores monometálicos (curvas b y c). El primer pico, que aparece a aproximadamente $230\text{ }^\circ\text{C}$, puede asignarse a la reducción conjunta de las especies de Rh y Pt en interacción más débil con el soporte, probablemente debido a su mayor tamaño. Este pico es grande y esbelto, y aparece a menor temperatura que los correspondientes a los catalizadores monometálicos. Esto estaría indicando que al estar presentes los dos metales nobles, la interacción con el soporte disminuye, al menos para una fracción de las especies. El hombro centrado a $350\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a las especies de Rh en fuerte interacción con el soporte, de acuerdo al perfil del catalizador de $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$. Asimismo, el pico a $430\text{ }^\circ\text{C}$ está asociado a las partículas de Pt de menor reducibilidad, ya que coincide con el pico de mayor temperatura del TPR del $\text{Pt} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$.

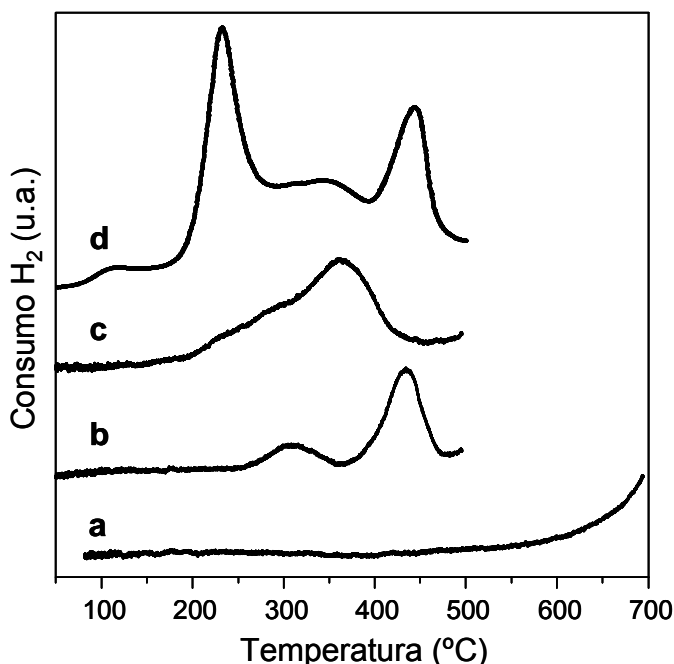


Figura 7- TPR del La_2O_3 y de catalizadores soportados en La_2O_3 : (a) La_2O_3 ; (b) $\text{Pt}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$; (c) $\text{Rh}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$; (d) $\text{Pt}(0,9), \text{Rh}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$

En los perfiles de reducción de los catalizadores que contienen metales nobles y potasio, otro fenómeno importante que debe ser tenido en cuenta además de la interacción con el soporte es el del efecto de la presencia de potasio. Para poder analizar dicho efecto se presentan en la Figura 8 los TPR de los catalizadores mono y bimetalicos mostrados en la Figura 7, junto con los correspondientes a catalizadores de idéntica formulación, pero que no contienen potasio. Como puede observarse, en todos los casos, la presencia de potasio

tiene dos efectos. Por un lado, la temperatura de los picos de reducción de los metales nobles es mayor, siendo más notoria la diferencia para el catalizador de Pt (Figura 8 A). El Pt/La₂O₃ (curva a) comienza a reducirse a 100 °C, con un pico pequeño centrado a 150 °C. Luego presenta otro pico a aproximadamente 300 °C, y la reducción se completa a 400 °C. Cuando se agrega potasio a la formulación, no sólo se produce un corrimiento de los picos en más de 100 °C de temperatura, sino que el consumo total de H₂ disminuye. Este segundo efecto también se observa para los catalizadores de Rh (Figura 8 B) y Pt,Rh (Figura 8 C). Querini y col. [44] reportaron que el agregado de potasio al catalizador Co/MgO, disminuye su consumo de H₂ durante experiencias de TPR. Según estos autores, el bajo consumo de H₂ podría ser debido a la disminución de la superficie específica causada por el potasio, lo cual dificulta el proceso de reducción, debido al hecho de que una fracción importante del óxido de cobalto, o en nuestro caso, de los óxidos de platino o rodio, no se encuentran accesibles al H₂.

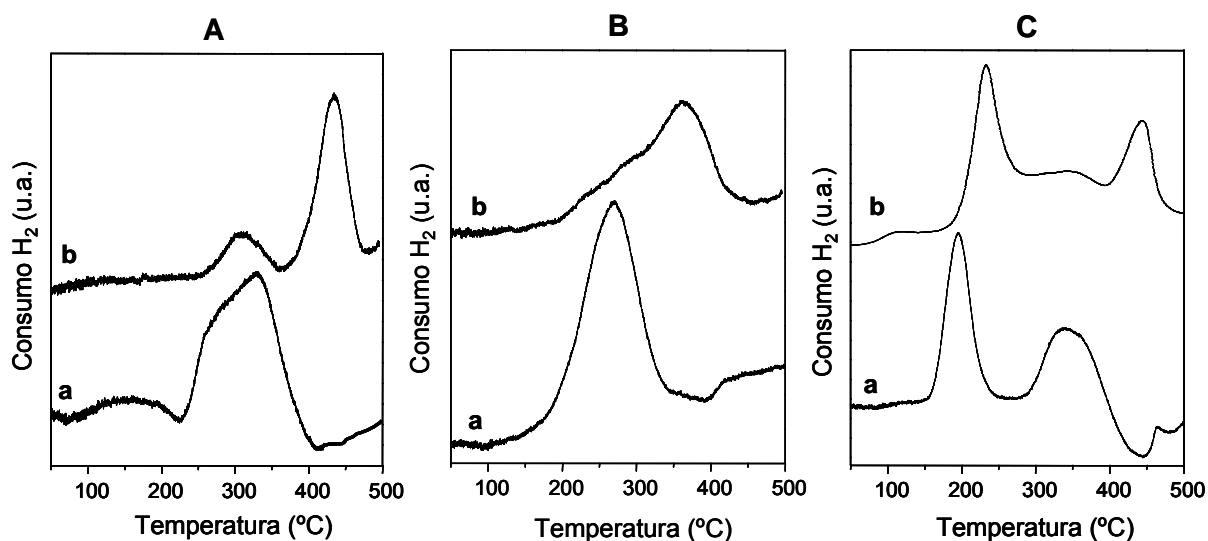


Figura 8- TPR de catalizadores mono y bimetalicos, soportados en La₂O₃, sin potasio (a) y con potasio (b). **A:** Catalizadores de Pt; **B:** Catalizadores de Rh; **C:** Catalizadores Pt,Rh.

2.2.2 Catalizadores soportados sobre CeO₂

En la Figura 9 se grafican los TPR correspondientes al soporte óxido de cerio (curva a) y a los catalizadores mono y bimetalicos soportados en CeO₂ (curvas b-d). El perfil de reducción del óxido de cerio presenta tres picos, el primero, muy pequeño y ancho, a 500 °C, el segundo a 650 °C aproximadamente, y el de mayor tamaño a 800 °C. De acuerdo a Yao y col. [45], el TPR de CeO₂ presenta dos picos principales, a aproximadamente 450 y 830 °C. El primero es debido a la reducción del oxígeno superficial del sólido, más fácilmente reducible, mientras que la reducción del oxígeno volumétrico origina el pico a

mayor temperatura. El CeO_2 utilizado en este trabajo posee baja área superficial ($<1 \text{ m}^2/\text{g}$), y por esta razón el pico a baja temperatura es muy chico.

El perfil de TPR del $\text{Pt} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}} / \text{CeO}_2$ exhibe el primer pico de consumo de H_2 a $130 \text{ }^\circ\text{C}$, aproximadamente, y otro muy pequeño a $320 \text{ }^\circ\text{C}$. El $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}} / \text{CeO}_2$ se reduce a temperatura levemente mayor, $160 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, pero con un pico mucho más esbelto, probablemente debido a que, al igual que en los catalizadores soportados en La_2O_3 , la interacción del Pt con el K es mucho más fuerte que con el Rh. También de manera similar a lo observado para los catalizadores de La_2O_3 , el catalizador bimetalico $\text{Pt,Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}} / \text{CeO}_2$ es más fácilmente reducible que ambos catalizadores monometálicos. Aparentemente, la impregnación de los dos metales nobles disminuye la interacción con el soporte, con el potasio, o ambos, con respecto a cuando se impregna uno solo de ellos. En este caso además, al producirse la reducción del Pt a baja temperatura, este cataliza la reducción del Rh desplazando el pico a menores temperaturas. Esto muestra que hay interacción entre los dos metales del catalizador.

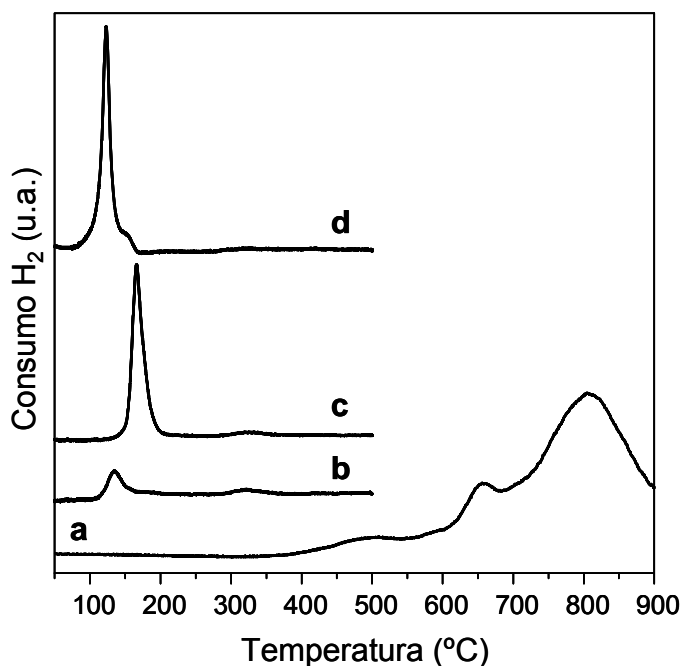


Figura 9- TPR del CeO_2 y de catalizadores soportados en CeO_2 : (a) CeO_2 ; (b) $\text{Pt}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}} / \text{CeO}_2$; (c) $\text{Rh}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}} / \text{CeO}_2$; (d) $\text{Pt}(0,9), \text{Rh}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}} / \text{CeO}_2$

Finalmente, resulta interesante comparar los perfiles de reducción obtenidos con catalizadores de idéntica composición, pero soportados en La_2O_3 o CeO_2 . Como ejemplo se muestran en la Figura 10 los TPR obtenidos para los catalizadores $\text{Pt,Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}} / \text{La}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt,Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}} / \text{CeO}_2$. Se observa una gran diferencia entre ambos, asociada a una interacción de carácter mucho más fuerte de los metales nobles con el óxido de lantano, con respecto al

óxido de cerio. En este último, no sólo la reducción ocurre a temperatura considerablemente menor sino que el pico obtenido es mucho más esbelto, indicando que la reducibilidad de Pt y Rh es mucho mayor que sobre óxido de lantano. La capacidad redox de un catalizador es una característica que está relacionada con su actividad para combustión de hollín. Sin embargo, en lo que se refiere a los metales nobles, la capacidad oxidante está relacionada con su participación en el proceso de adsorción-desorción de oxígeno. Además, resulta importante aclarar que no existe correlación directa entre la reducibilidad volumétrica medida por TPR y la actividad, cuando se comparan distintos soportes [5].

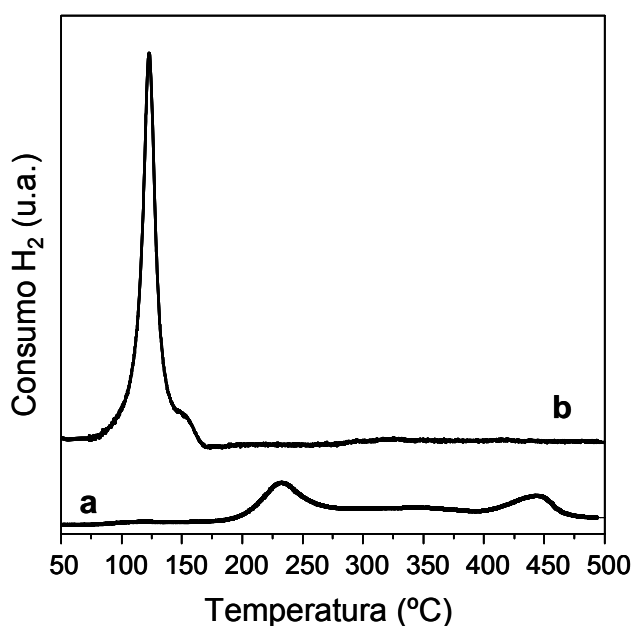


Figura 10- TPR de Pt,Rh→K_{OH} en distintos soportes: (a) La₂O₃; (b) CeO₂.

2.3 Actividad para la combustión de hollín en corriente de NO/O₂

Para determinar la actividad de los catalizadores durante las experiencias de combustión llevadas a cabo en presencia de NO, se midió la cantidad de CO₂ generado mediante un TCD. A la salida del reactor, se toman muestras a distintos intervalos de tiempo, las cuales son colectadas en una válvula de 16 loops. Posteriormente, se realiza el análisis separando los productos en una columna adecuada y analizando el contenido de CO₂ de cada una de las muestras previamente almacenadas, tal como se describió en el Capítulo 2 (sección 5.3).

2.3.1 Combustiones en corriente de NO(4%) + O₂ (18%)

En las experiencias de TPO, la combustión es llevada a cabo en corriente de 5% O₂/N₂. Como se demostró anteriormente, la actividad para combustión de hollín en estas

condiciones de reacción disminuye cuando se agregan Pt, Rh, o ambos metales a los catalizadores K/La_2O_3 y K/CeO_2 . Con el objetivo de investigar cuál es el efecto de la presencia de NO en la mezcla gaseosa reaccionante, se llevaron a cabo experiencias de combustión en corriente de NO(4%) y O_2 (18%) (balance en He).

En la Figura 11 se presentan los perfiles de combustión correspondientes a distintos catalizadores bimetalicos, con contenidos variables de Pt y Rh, junto con el del K_{NO_3}/La_2O_3 . Es ampliamente conocido que el platino es un buen catalizador para la conversión de NO a NO_2 . Teniendo en cuenta esto, sería lógico suponer que en las experiencias en las que se utiliza la mezcla gaseosa $O_2 + NO$ se forme NO_2 debido a la presencia de platino en el catalizador, y como consecuencia, la combustión del hollín ocurra a menor temperatura. Sin embargo, cuando se observan los resultados obtenidos con el catalizador que no contiene metales nobles, resulta evidente que el platino no intervino significativamente en la formación de NO_2 . Más aún, la actividad de este catalizador sigue siendo levemente menor, si bien la diferencia es mucho menos importante que cuando la combustión se realizó en ausencia de NO. Cabe recordar que en todas las experiencias se usó un porcentaje de NO del 4%. De acuerdo a los resultados obtenidos, este valor es lo suficientemente alto como para que el NO se oxide a NO_2 parcialmente sin necesidad de un catalizador, ya que además la mezcla contiene un 18% de O_2 , siendo este nivel de NO_2 formado suficiente para catalizar la oxidación.

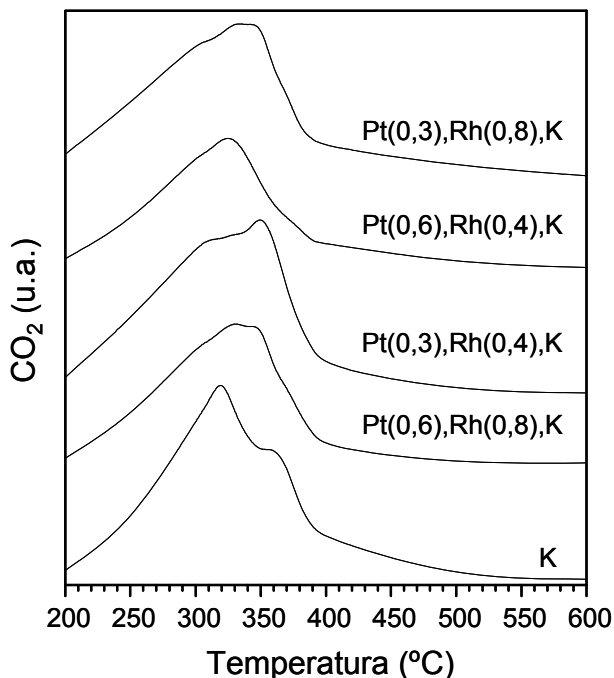


Figura 11- Combustión en corriente de NO(4%)+ O_2 (18%). Catalizadores preparados con KNO_3 , soportados en La_2O_3

❖ *Experiencias en lechos separados*

La actividad en corriente de $\text{NO}(4\%) + \text{O}_2$ de algunos de los catalizadores se determinó, además de utilizando la mezcla mecánica hollín-catalizador, colocándolos en lechos separados. En este caso, se colocó dentro del reactor el hollín mezclado con un compuesto inerte (SiO_2), y sobre éste, separado por una capa de lana de cuarzo, el catalizador correspondiente, tal como se explicó en el Capítulo 2 (5.3.1)

La Figura 12 muestra los resultados obtenidos para dos formulaciones catalíticas distintas. En ambos casos, la combustión del hollín ocurre a menor temperatura cuando éste está en contacto directo con el catalizador. Esto significa que, si bien el NO_2 es un fuerte oxidante, no es el responsable único de la buena actividad observada en el quemado de hollín, ya que los catalizadores formulados permiten obtener una reducción adicional en la temperatura necesaria para eliminarlo. No obstante, en las condiciones de reacción utilizadas, cuando el hollín ya se encuentra en mezcla mecánica con un catalizador, el efecto beneficioso de colocar un pre-lecho catalítico desaparece.

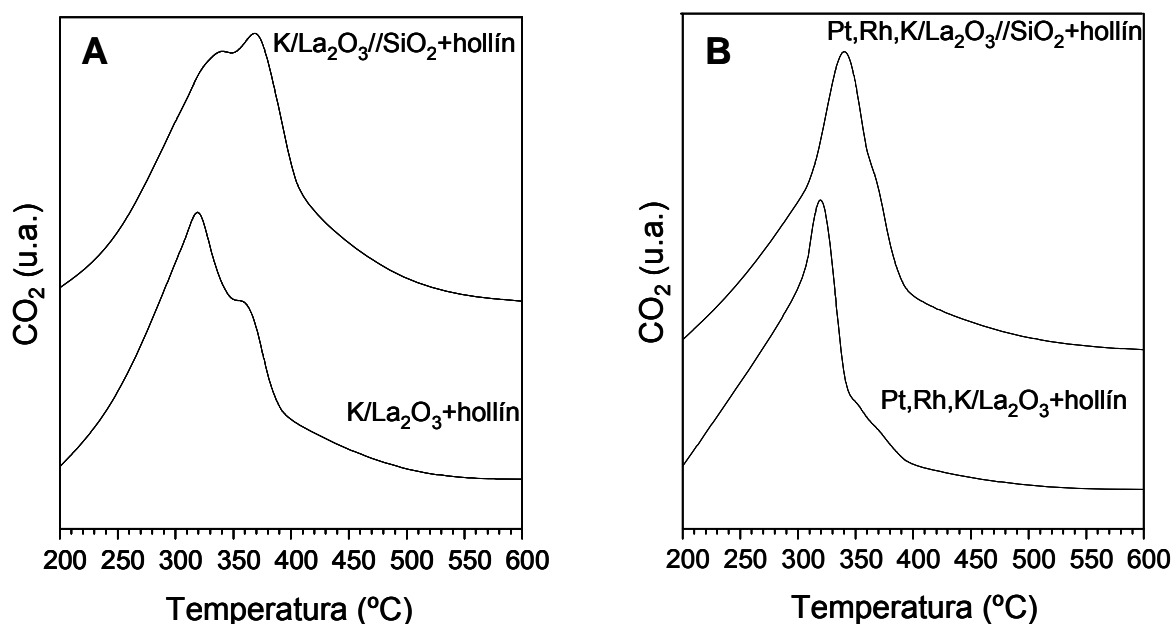


Figura 12- Actividad para la combustión de hollín de mezclas mecánicas hollín-catalizador y en lechos separados. Corriente: $\text{NO}(4\%)+\text{O}_2(18\%)$ (balance en He). **A:** Catalizador $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$. **B:** Catalizador $\text{Pt}(0.3),\text{Rh}(0.4),\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$.

Como puede observarse en la Figura 13, la actividad del catalizador $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ no mejoró al colocar, previo a la mezcla hollín-catalizador, un pre-lecho compuesto por el catalizador de $\text{Pt}(0.3),\text{Rh}(0.4),\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$. Este resultado constituye otra evidencia de que el NO_2 que actúa como oxidante del hollín en estas experiencias, se forma independientemente de la presencia de un catalizador de platino. Un efecto similar fue

observado por Jelles y col. [20], utilizando un catalizador de platino colocado aguas arriba de un lecho de hollín activado con cerio metálico. En presencia de NO en la alimentación, se obtuvieron las mismas conversiones de hollín independientemente del uso de un pre-catalizador de platino. Estos autores concluyeron que la conversión de NO a NO₂ tenía lugar en el equipo de reacción utilizado, sin necesidad de la presencia del catalizador, tal como ocurre en nuestras experiencias.

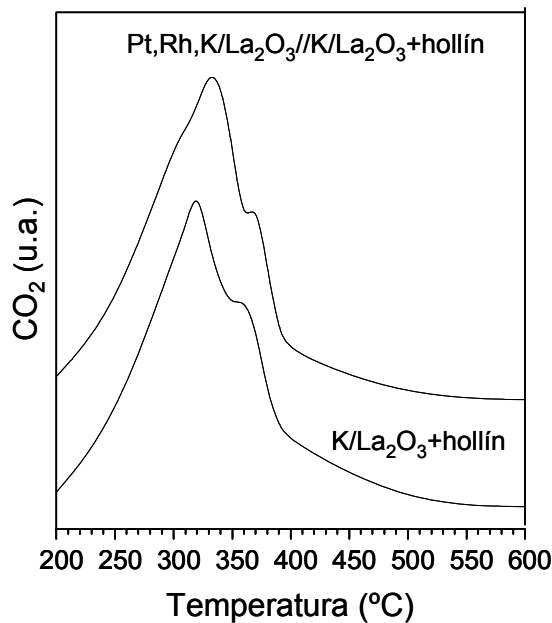


Figura 13- Actividad para la combustión de hollín de mezclas mecánicas hollín-catalizador con y sin pre-lecho. Corriente: NO(4%)+O₂(18%) (balance en He).

2.3.2 Combustiones en corriente de NO(0,1%) + O₂(18%)

En 2.3.1 se mostró que la actividad para combustión de hollín mejora notoriamente en corriente de 4%NO+O₂, con respecto a la combustión en ausencia de NO. Sin embargo, la alta concentración de NO con la que se trabajó impidió evaluar si se produce una disminución en la temperatura de combustión cuando la formulación catalítica contiene metales nobles, en especial Pt, que favorece la transformación de NO a NO₂. Por otro lado, las concentraciones típicas de NO en los escapes de motores diesel promedian las 600-1200 ppm [46]. Por lo tanto, con el objetivo de trabajar con contenidos de NO similares a los que realmente se encuentran en los escapes diesel, se estudió la actividad de distintos catalizadores para la combustión de hollín en corriente de NO(0,1%) + O₂(18%) (balance en He).

❖ **Combustiones a temperatura programada**

- *Catalizadores soportados en La_2O_3*

Se seleccionaron para realizar estas experiencias un catalizador bimetalico y el catalizador que no contiene metales nobles, a modo de comparación. Además, con ambas formulaciones, se realizaron combustiones en ausencia de NO, manteniendo el resto de las condiciones constantes. Los resultados se muestran en la Figura 14. Como puede verse, la presencia de NO en la mezcla de reacción, en lugar de mejorar la actividad, la desfavorece, ya que los perfiles de combustión se corren a temperaturas levemente mayores, siendo más marcado el efecto para el catalizador $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$. Un efecto similar fue observado por Milt y col. [9] para un catalizador de $\text{KOH}(4,5)/\text{La}_2\text{O}_3$. Este comportamiento fue atribuido a que tanto el La_2O_3 como el catalizador de $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ presentan una fuerte interacción con los NO_x , formando especies nitrato monodentadas que son estables en atmósfera inerte hasta los 490 °C. Por lo tanto, estas especies estarían disminuyendo la posibilidad de interacción del catalizador con el CO_2 , y como consecuencia de ello, su capacidad de formar el intermediario de reacción tipo carbonato de lantano [8]. Cuando el catalizador contiene Pt y Rh, las especies nitrato que se forman por interacción con los NO_x son menos estables, descomponiéndose en atmósfera inerte a partir de los 300 °C aproximadamente, como se demostrará mas adelante en este trabajo. En consecuencia, el efecto de disminución de actividad en presencia de NO es menos marcado para el catalizador de Pt,Rh,K/ La_2O_3 (Figura 14 B), con respecto al que no contiene metales nobles.

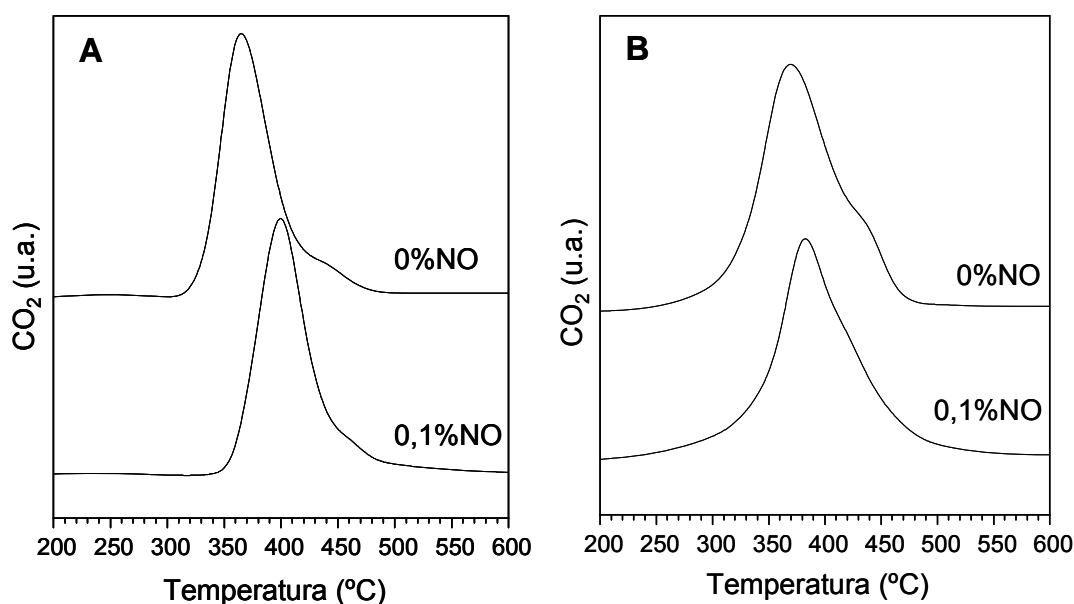


Figura 14- Actividad para la combustión de hollín en corriente de $\text{NO}(0,1\%)+\text{O}_2(18\%)$ (balance en He), y $\text{O}_2(18\%)/\text{He}$. **A:** Catalizador $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$. **B:** Catalizador $\text{Pt}(0,6),\text{Rh}(0,8),\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$

- *Catalizadores soportados en CeO₂*

De manera similar a lo realizado con los catalizadores de óxido de lantano, se evaluó la actividad de un catalizador que no contiene metales nobles, y la de uno que además de potasio contiene platino en la formulación. Estos resultados se grafican en la Figura 15.

Para ambos catalizadores, se encontró que la temperatura necesaria para alcanzar la máxima velocidad de combustión de hollín no es afectada por la presencia de 0,1% NO en la alimentación. Se ha reportado en la literatura que el CeO₂ posee cierta actividad para la oxidación del NO a NO₂ [2,6]. Sin embargo, de acuerdo a estos estudios, la producción de NO₂ recién se hace evidente por encima de los 300 °C. El catalizador de K/CeO₂ posee una alta actividad para la combustión de hollín en corriente de O₂ [5]. Como puede observarse en la Figura 15 A, la combustión comienza a 300 °C, aún en ausencia de NO. Por lo tanto, para este catalizador, puede concluirse que la capacidad de generación de NO₂ no es lo suficientemente alta como para poder producir una mejora en la actividad, en las condiciones de reacción utilizadas. Matarrese y col. [38] compararon la actividad de catalizadores K/Al₂O₃ y Pt-K/Al₂O₃ en corriente de 3% O₂ y 3% O₂+ 1000 ppm NO. En condiciones de contacto íntimo hollín-catalizador, la presencia de NO no tuvo ningún efecto significativo en la combustión de hollín, incluso para los catalizadores que contenían Pt. Los autores concluyeron que esto puede estar relacionado con el hecho de que, en condiciones de contacto íntimo, la presencia de K es tan efectiva en la reacción de combustión que la posible participación del NO₂, proveniente de la oxidación del NO, en la combustión del hollín no conduce a ningún beneficio adicional para la reacción.

Por otro lado, ya se ha mencionado que una de las propiedades de los compuestos de potasio es que poseen una baja temperatura de fusión, y por lo tanto, una alta movilidad. Mientras que esta característica resulta favorable desde el punto de vista del contacto hollín-catalizador, podría estar causando el cubrimiento parcial de los sitios de Pt, impidiendo así la transformación de NO a NO₂. Se ha observado en catalizadores Pt-MoO₃/SiO₂ [36], que la presencia del MoO₃, que posee una alta movilidad, inhibe la actividad del platino hacia la formación de NO₂. Esto explicaría por qué, aún cuando el catalizador utilizado contiene Pt, (Figura 15 B), se obtiene el mismo perfil de combustión en corriente de 0,1%NO/18%O₂ que en 18%O₂/He.

Para los catalizadores de CeO₂, si bien la actividad no mejora en presencia de NO, tampoco disminuye, a diferencia de lo observado para los soportados en La₂O₃. La capacidad de interacción del CeO₂ con los NO_x es mucho más baja que la del La₂O₃. Se ha demostrado que, aunque el CeO₂ adsorbe cierta cantidad de NO_x a baja temperatura, el agregado de K, aparentemente produce un cubrimiento de la superficie del CeO₂, impidiendo la adsorción de NO_x [47]. Aunque el potasio es capaz de reaccionar con NO₂ formando especies nitrato, en estos catalizadores el K fue agregado como KNO₃, y este

compuesto no se descompone durante el tratamiento de calcinación. De hecho, estudios previos con catalizadores K/La₂O₃ mostraron que el KNO₃ se descompone por encima de 600 °C en experimentos de TGA [12]. En consecuencia, la adsorción de NO_x, si se produce, ocurrirá en mucha menor medida que sobre los catalizadores preparados utilizando La₂O₃ como soporte. Por lo tanto, es mucho menos factible que ocurra un cubrimiento de los sitios activos con especies NO_x adsorbidas cuando se utiliza CeO₂ como soporte.

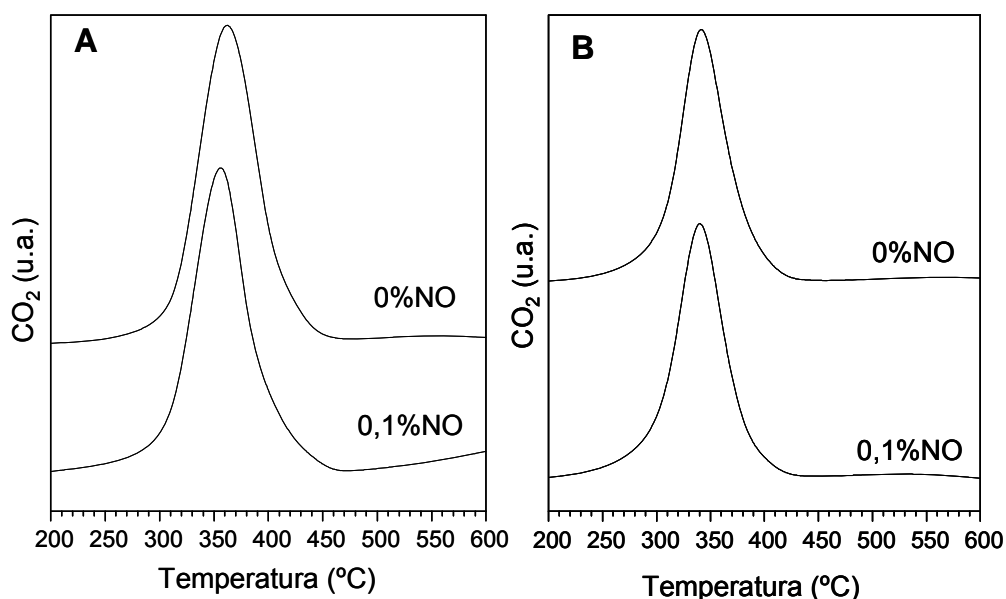


Figura 15- Actividad para la combustión de hollín en corriente de NO(0,1%)+O₂(18%) (balance en He), y O₂(18%)/He. **A:** Catalizador K_{NO3}/CeO₂. **B:** Catalizador Pt(0,4),K_{NO3}/CeO₂

❖ **Combustiones isotérmicas.**

Para realizar estas experiencias se utilizó, en todos los casos, la disposición de los catalizadores en dos lechos, tal como se describió en el Capítulo 2 (5.3.2). La finalidad de este arreglo es la de lograr, con el primer lecho catalítico, maximizar la producción de NO₂, para que este actúe como oxidante del hollín, que se encuentra formando una mezcla en contacto íntimo con otro catalizador, en el lecho que se coloca aguas abajo.

La primera parte de este trabajo experimental se centró en la búsqueda de las condiciones de reacción (temperatura, catalizador utilizado como pre-lecho) más apropiadas para evaluar la actividad de los catalizadores para combustión de hollín en flujo de 0,1%NO y 18%O₂.

- *Combustiones a 420 °C*

Existen numerosos estudios que demuestran que los catalizadores de platino son activos para la transformación de NO en NO₂. Es por ello que se preparó un catalizador de

composición Pt(0,9)/CeO₂ para ser utilizado con este fin en el pre-lecho, manteniéndolo a una temperatura constante de 250 °C. Se eligió esta temperatura porque por encima de este valor el equilibrio desfavorece la producción de NO₂ [48], por lo que si el catalizador es lo suficientemente activo, la máxima concentración de NO₂ se obtendría a esta temperatura aproximadamente.

Utilizando entonces el pre-lecho de Pt/CeO₂, se realizaron experiencias isotérmicas a 420 °C. Esto significa que, una vez que el catalizador del pre-lecho alcanza la temperatura final, se comienza a calentar el segundo lecho catalítico, donde se encuentra el hollín, desde temperatura ambiente, hasta 420 °C, a una velocidad de 5 °C/min, y manteniendo la temperatura final durante 1 hora.

En la Figura 16 se grafican los resultados correspondientes a la combustión no catalítica de hollín. Se utilizó una mezcla 1:20 de hollín con SiO₂, la cual no posee actividad. Las experiencias se realizaron en corriente con 0,1%NO y sin NO. Como puede observarse, la señal obtenida es de mayor intensidad cuando la alimentación contiene NO, es decir, se quema una mayor fracción del hollín inicialmente presente en la muestra. Para confirmar estos resultados y obtener una mejor cuantificación, a las muestras extraídas luego de ambas combustiones se les midió el contenido de carbón mediante la técnica de TPO. Además, se midió el contenido de carbón de la misma mezcla hollín-catalizador, pero antes de haber sido usada en las experiencias de combustión. De esta manera, se calculó el porcentaje de carbono eliminado en cada una de las experiencias. Dichos porcentajes se muestran en la Tabla 1, y confirman lo enunciado anteriormente. Es decir, aún cuando la combustión es no catalítica, se quema una mayor fracción de hollín en presencia de NO. Esto se encuentra en línea con numerosas investigaciones realizadas con hollín de diesel de distintas procedencias, que revelan que el NO₂ es un oxidante mucho más fuerte que el O₂ a temperaturas menores a 450 °C [49].

Tabla 1- Porcentajes de carbono eliminados durante la combustión de hollín con SiO₂, a 420 °C. Pre-lecho: Pt(0,9)/CeO₂ (250 °C).

| %C eliminado | |
|--------------|-------|
| 0%NO | 70,42 |
| 0,1%NO | 77,92 |

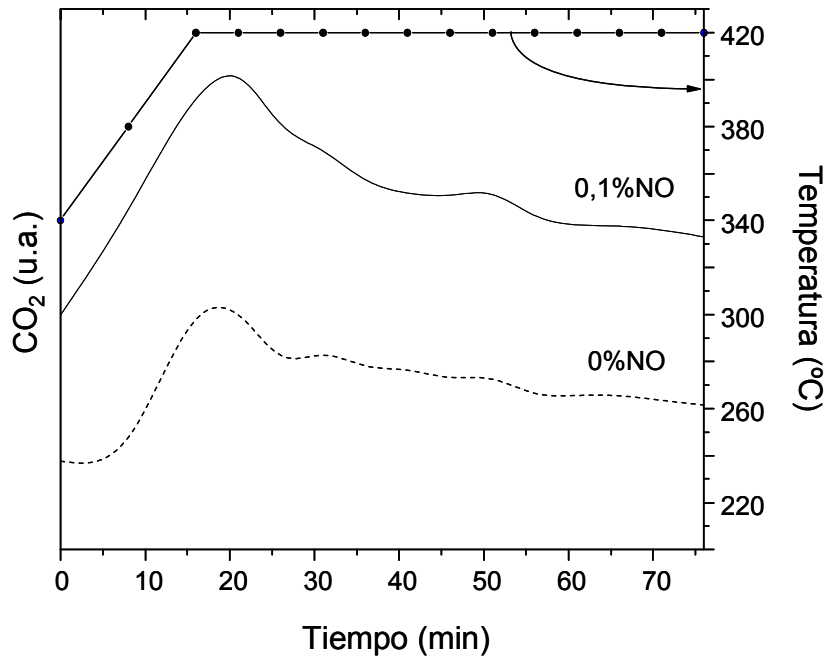


Figura 16- Combustión de hollín-SiO₂ a 420 °C, en corriente de NO(0,1%)+O₂(18%) y O₂(18%)/He. Pre-lecho: Pt(0,9)/CeO₂ (250 °C).

Utilizando las mismas condiciones, se realizaron experiencias de combustión con y sin NO en la alimentación, pero mezclando al hollín con un catalizador Rh(0,4),K_{NO3}→Pt/La₂O₃. Los perfiles obtenidos se muestran en la Figura 17. Como puede observarse, la máxima velocidad de combustión se obtiene, en ambos casos, antes de llegar a la etapa isotérmica. Además, de igual manera a lo encontrado para los catalizadores de La₂O₃ usados en las experiencias a temperatura programada, la temperatura del máximo es levemente menor en ausencia de NO. Sin embargo, si se observan los porcentajes de carbono eliminados en ambas combustiones, cuyos valores se presentan en la Tabla 2, puede verse que el quemado se produjo en mucha mayor extensión cuando la corriente contenía 0,1%NO. Es decir que, si bien la temperatura necesaria para alcanzar la máxima velocidad de reacción es levemente mayor, la presencia de NO favorece la combustión en el sentido en que permite eliminar una mayor fracción del hollín de la muestra.

Tabla 2- Porcentajes de carbono eliminados durante la combustión de hollín con catalizador Rh(0,4),K_{NO3}→Pt(0,3)/La₂O₃, a 420 °C. Pre-lecho: Pt(0,9)/CeO₂ (250 °C).

| %C eliminado | |
|--------------|------|
| 0%NO | 73,2 |
| 0,1%NO | 94,2 |

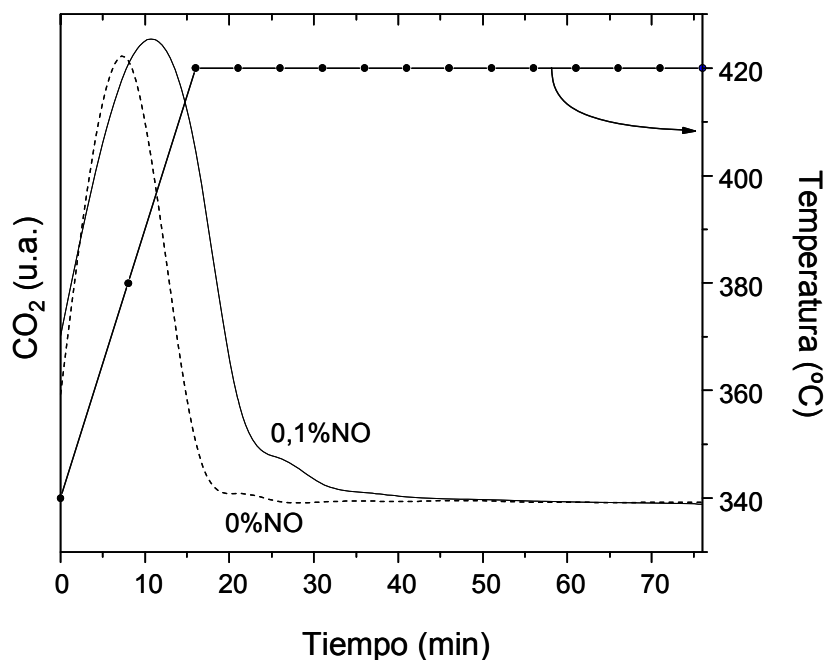


Figura 17- Combustión de hollín-Rh(0,4),KNO₃→Pt(0,3)/La₂O₃ a 420 °C, en corriente de NO(0,1%)+O₂(18%) y O₂(18%)/He. Pre-lecho: Pt(0,9)/CeO₂ (250 °C).

- *Evaluación de actividad para la oxidación de NO de catalizadores usados como pre-lecho*

Como ya se explicó anteriormente, el objetivo del pre-lecho es maximizar la transformación del NO presente en la corriente a NO₂. Existen numerosos estudios en bibliografía que estudian distintos aspectos acerca de la reacción de oxidación de NO a NO₂ sobre catalizadores soportados de platino [50-56]. Los soportes más comúnmente utilizados son SiO₂ y γ/Al₂O₃, con los cuales en general se han reportado elevadas actividades, con velocidades máximas de reacción entre 250 y 300 °C.

Para investigar la actividad del catalizador de Pt/CeO₂ utilizado en las combustiones isotérmicas a 420 °C en las condiciones de reacción utilizadas, se realizaron experiencias de FTIR in situ. Para ello, se cargó una masa de catalizador de aproximadamente 100 mg (cantidad usada en las experiencias de combustión) en un reactor de lecho fijo. La corriente gaseosa de salida de este reactor se analizó con un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, marca Thermo Matson Genesis II. Como alimentación al reactor se utilizó una mezcla gaseosa de la misma composición y caudal a los usados en el equipo de combustión: 20 ml/min de NO(0,1%)+O₂(18%) (balance en He). En estas condiciones, la muestra fue sometida a un calentamiento escalonado hasta distintas temperaturas, manteniendo cada una de ellas durante 20 min, tiempo durante el cual se toman en total 3 espectros de infrarrojo. Mediante un programa especialmente diseñado para tal fin, (Winfirst), a partir de la intensidad de los picos de infrarrojo correspondientes, se calcularon

las concentraciones de NO y NO₂ obtenidas a lo largo del tratamiento térmico. La evolución de estas especies para el catalizador de Pt(0,9)/CeO₂ se muestra en la Figura 18. También se grafica el programa de temperatura utilizado. Como puede verse, este catalizador no posee buena actividad para la oxidación del NO a NO₂. A 250 °C, que había sido la temperatura de trabajo seleccionada, la especie predominante es el NO. Recién a 350 °C la concentración de NO₂ supera levemente a la de NO. A temperaturas mayores la actividad comienza a mejorar, pero como ya se mencionó anteriormente, a altas temperaturas la producción de NO₂ está limitada por el equilibrio.

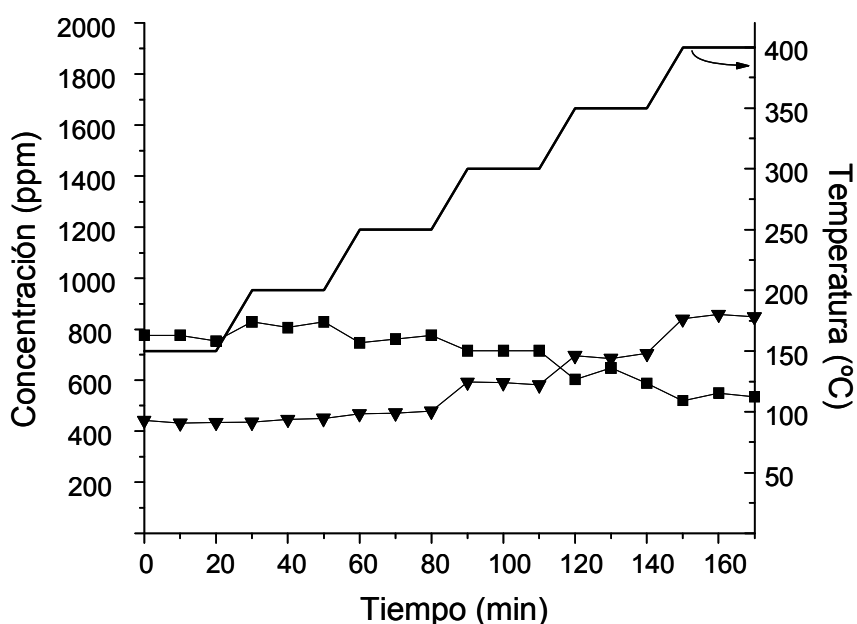


Figura 18- Concentración de NO (■) y NO₂ (▼) para una alimentación de NO(0,1%)+O₂(18%). Catalizador: Pt(0,9)/CeO₂

Debido a que no se obtuvieron buenos resultados con el catalizador de Pt/CeO₂ para la conversión de NO a NO₂, se estudió la actividad de uno de los catalizadores soportados en La₂O₃. Se eligió el catalizador Rh(0,4),K_{NO3}→Pt(0,3)/La₂O₃, en el cual el Pt, que es el metal activo para esta reacción, se impregnó en una etapa posterior al resto de los metales. Las condiciones utilizadas para evaluar la actividad de este catalizador en la reacción de oxidación de NO fueron las mismas que las descritas anteriormente para el Pt/CeO₂. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 19. Hasta 250 °C las concentraciones de NO y NO₂ permanecen constantes, es decir que el catalizador no tiene actividad en este rango. Entre 250 y 350 °C, ambas especies disminuyen su concentración, siendo más notoria la caída para el NO.

El óxido de lantano interactúa fuertemente con los NO_x, formando especies nitrato monodentadas, que además son capaces de difundir hacia el interior del sólido formando

nitratos volumétricos [9]. Como se mostrará en el Capítulo 4, los catalizadores soportados en La_2O_3 preparados en este trabajo, también exhiben esta capacidad de adsorción de NO_x . La dependencia de la adsorción con la temperatura varía con los distintos catalizadores, pero en general, para todas las formulaciones estudiadas, es en este rango de temperaturas donde se obtuvieron las máximas velocidades de adsorción. Entre 350 y 400 °C, se produce la desorción de las especies adsorbidas, principalmente bajo la forma de NO_2 . Por esta razón la concentración de esta especie aumenta, alcanzando su valor máximo a 400 °C, temperatura por encima de la cual comienza nuevamente a disminuir, probablemente debido a que a esta temperatura, el equilibrio está muy favorecido hacia el NO .

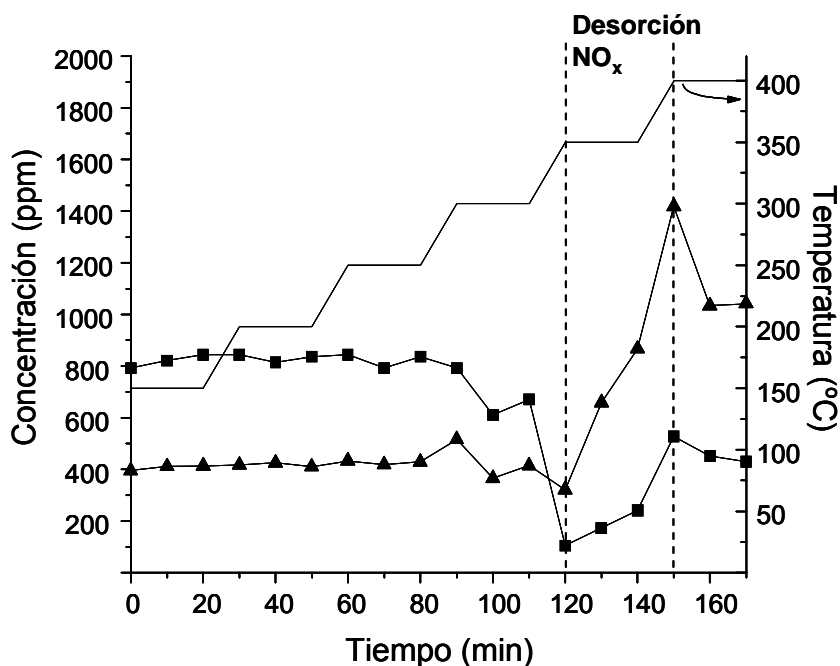


Figura 19- Concentración de NO (■) y NO_2 (▼) para una alimentación de $\text{NO}(0,1\%)+\text{O}_2(18\%)$. Catalizador: $\text{Rh}(0,4),\text{K}_{\text{NO}_3}\rightarrow\text{Pt}(0,3)/\text{La}_2\text{O}_3$

- *Combustiones a 360 °C*

Anteriormente se mostró que cuando la combustión se realiza a 420 °C, la máxima velocidad de reacción se alcanza antes de llegar a la temperatura isotérmica. Además, las temperaturas típicas de los gases de escape diesel son considerablemente inferiores a este valor. Teniendo en cuenta esto, se realizaron experiencias de combustión a 360 °C.

Para el pre-lecho se usó como catalizador el $\text{Rh}(0,4),\text{K}_{\text{NO}_3}\rightarrow\text{Pt}(0,3)/\text{La}_2\text{O}_3$. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con el mismo en relación a la producción de NO_2 , se realizaron dos experiencias de combustión manteniendo constantes todas las condiciones, excepto el tratamiento de dicho catalizador. En la Figura 20 se muestran las curvas

obtenidas en estas experiencias. La mezcla hollín-catalizador usada en ambos casos se preparó con el $\text{Rh}, \text{K}_{\text{NO}_3} \rightarrow \text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3$, es decir, el mismo catalizador que se usó como pre-lecho. Para el caso de la curva graficada con línea llena, el pre-lecho se utilizó sin ningún tratamiento previo, y manteniéndolo a una temperatura constante de 350 °C, ya que en base a lo observado en las experiencias de FTIR in situ, a esta temperatura se tiene la mayor relación NO_2/NO . En una segunda experiencia, el catalizador del pre-lecho fue sometido a un tratamiento de nitración, previo a ser colocado en el reactor de combustión. Dicho tratamiento se realizó colocando al catalizador en un reactor de lecho fijo, a través del cual se hizo circular una corriente gaseosa de $\text{NO}(4\%)+\text{O}_2(18\%)$ (balance He). En este flujo, la muestra se calentó hasta 350 °C, manteniendo dicha temperatura durante 1 hora, para luego enfriar en la misma corriente. A este catalizador se lo denominó “nitrado”, ya que en las condiciones utilizadas, se satura la capacidad de la muestra de adsorber NO_x . Este catalizador también se mantuvo a 350 °C durante la combustión.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 20, la actividad para combustión de hollín resultó similar en ambas experiencias, excepto en la zona previa a alcanzarse las condiciones isotérmicas. A aproximadamente 300 °C, se observa que la producción de CO_2 fue mayor cuando se utilizó el catalizador nitrado en el pre-lecho. Esta observación se sustenta además con los datos presentados en la Tabla 3, donde se muestra que con el pre-lecho nitrado se eliminó una mayor fracción del hollín. Estos resultados pueden comprenderse si se tienen en cuenta las evoluciones de las concentraciones de NO y NO_2 presentadas más arriba, en la Figura 19, para el catalizador usado como pre-lecho en esta experiencia. Como ya se mencionó, a bajas temperaturas los NO_x quedan adsorbidos en la superficie del catalizador, y son liberados al aumentar la temperatura. Es por ello que, si se satura la capacidad absorbedora del catalizador antes de ser utilizado como pre-lecho en la combustión, se estará maximizando la producción de NO_2 . Caso contrario, parte del NO_2 generado queda retenido en el catalizador, y como consecuencia de ello, la cantidad de hollín que puede ser quemado en estas condiciones disminuye.

Tabla 3- Porcentajes de carbono eliminados durante la combustión de hollín con catalizador $\text{Rh}(0,4), \text{K}_{\text{NO}_3} \rightarrow \text{Pt}(0,3)/\text{La}_2\text{O}_3$, a 360 °C. Pre-lecho: $\text{Rh}(0,4), \text{K}_{\text{NO}_3} \rightarrow \text{Pt}(0,3)/\text{La}_2\text{O}_3$, mantenido a 350 °C

| %C eliminado | |
|----------------------|------|
| Pre-lecho sin nitrar | 83,7 |
| Pre-lecho nitrado | 92,2 |

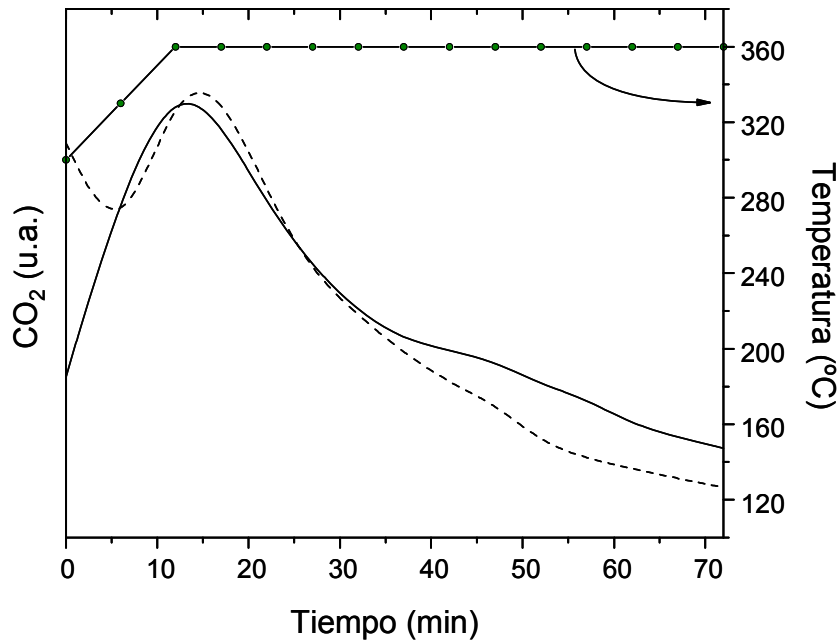


Figura 20- Combustión de hollín-Rh(0,4),KNO₃→Pt(0,3)/La₂O₃ a 360 °C, en corriente de NO(0,1%)+O₂(18%). Pre-lecho sin nitrar (—). Pre-lecho nitrado (- - -).

- *Combustiones a 300 °C*

Con el objetivo de investigar más en detalle la actividad para combustión de hollín al utilizar pre-lechos en distintas condiciones, se realizaron combustiones isotérmicas a 300 °C, ya que fue esta la temperatura a la cual se habían observado diferencias en los perfiles de producción de CO₂. El resto de las condiciones (composición de la mezcla gaseosa, catalizador usado en el segundo lecho, etc.) se mantuvieron constantes. En el pre-lecho se probaron tres alternativas distintas: utilizar el catalizador de Rh(0,4),KNO₃→Pt(0,3)/La₂O₃ sin nitrar; el mismo catalizador nitrado, y, finalmente, también se llevó a cabo una combustión sin ningún pre-lecho. Cabe recordar que en el caso de utilizarse, el catalizador del pre-lecho se mantuvo a una temperatura constante de 350 °C durante toda la combustión. En la Figura 21 pueden observarse las distintas curvas de actividad obtenidas. Además, como se hizo en los casos anteriores, para corroborar y complementar la información brindada por estos perfiles, se calculó el porcentaje de carbón quemado en cada una de las experiencias. Estos datos se muestran en la Tabla 4. Comparando los valores obtenidos para las combustiones con y sin pre-lecho, puede inferirse que la combustión tuvo lugar en mayor extensión al colocar un pre-lecho que, como se ha demostrado, favorece la transformación del NO a NO₂. Además, tal como se había observado en las experiencias de combustión a 360 °C, la cantidad de carbono eliminado es aún mayor cuando dicho pre-lecho está previamente saturado de NO_x (pre-lecho nitrado).

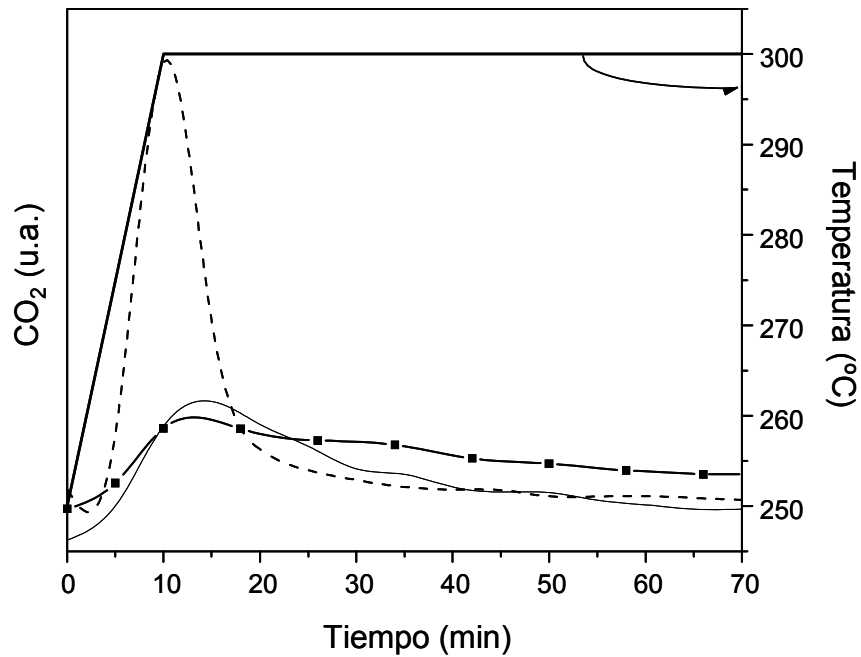


Figura 21- Combustión de hollín-Rh(0,4),K_{NO3}→Pt(0,3)/La₂O₃ a 300 °C, en corriente de NO(0,1%)+O₂(18%). Sin pre-lecho (—). Pre-lecho sin nitrar (■). Pre-lecho nitrado (- - -)

Tabla 4- Porcentajes de carbono eliminados durante la combustión de hollín con catalizador Rh(0,4),K_{NO3}→Pt(0,3)/La₂O₃, a 300 °C.

| %C eliminado | |
|----------------------|------|
| Sin pre-lecho | 28,8 |
| Pre-lecho sin nitrar | 47,7 |
| Pre-lecho nitrado | 61,9 |

- *Evaluación de la actividad de distintos catalizadores*

Teniendo en cuenta lo expuesto hasta el momento, se eligieron las siguientes condiciones para evaluar la actividad de los catalizadores para combustión de hollín en flujo de NO/O₂:

- Corriente de 20 ml/min de 0,1%NO + 18%O₂ (balance en He)
- Reacción isotérmica, a 300 °C, durante 1 hora
- Pre-lecho: Rh,K_{NO3}→Pt/La₂O₃ nitrado y mantenido a 350 °C

- *Catalizadores soportados en La₂O₃*

Se seleccionaron distintas formulaciones catalíticas para ser testeadas en estas condiciones. En la Figura 22 se muestran los perfiles de combustión obtenidos para los

catalizadores soportados en óxido de lantano estudiados. Además se presentan en la Tabla 5 los porcentajes de carbono eliminados en cada una de las combustiones.

Comparando la forma de los perfiles para los catalizadores evaluados, se observan dos formas bien diferenciadas. Las tres primeras curvas, correspondientes a los catalizadores K_{OH}/La_2O_3 , $Pt,Rh \rightarrow K_{OH}/La_2O_3$ y $Rh,K_{NO_3} \rightarrow Pt/La_2O_3$, presentan el máximo cuando se alcanza la temperatura isotérmica (300 °C), y a partir de este punto comienza a disminuir la cantidad de CO_2 producido. Para los catalizadores K_{NO_3}/La_2O_3 y $Pt(0,3),Rh(0,4),K_{NO_3}/La_2O_3$, en cambio, el máximo se alcanza varios minutos después de haber alcanzado las condiciones isotérmicas, y a partir de allí la generación de CO_2 permanece prácticamente constante. Este fenómeno fue observado por Gross y col. [13] durante combustiones isotérmicas de hollín en corriente de O_2/N_2 con catalizadores $K_{NO_3}(7)/CeO_2$. Sin embargo, utilizando otras cargas de potasio no se observó dicho comportamiento. Más aún, con el catalizador $K_{NO_3}(7)/CeO_2$ el aumento de la velocidad de reacción a temperatura constante sólo se produjo a 320 °C. A temperaturas mayores tampoco pudo ser observado. En base a estos resultados, los autores plantearon un mecanismo de reacción que involucra como etapas elementales la generación de especies intermediarias activas, el cual permitió modelar satisfactoriamente los perfiles de combustión obtenidos experimentalmente. El estudio del mecanismo de reacción escapa a los objetivos de este trabajo. Sin embargo, de acuerdo a los resultados presentados en la Figura 22 y a lo propuesto por Gross y col. [13], puede decirse que para los catalizadores K_{NO_3}/La_2O_3 y $Pt(0,3),Rh(0,4),K_{NO_3}/La_2O_3$, en las condiciones de reacción empleadas, a 300 °C aún no se ha alcanzado la concentración máxima de los intermediarios activos de la reacción de combustión de hollín. En consecuencia, la velocidad de reacción sigue aumentando a temperatura constante. Por el contrario, para el resto de las formulaciones estudiadas, una vez alcanzada la temperatura isotérmica, la velocidad comienza a decrecer. Esto puede deberse a que, o bien con estos catalizadores a 300 °C ya se llegó a la máxima concentración de los intermediarios activos de reacción; o el mecanismo de reacción es distinto, de manera que no incluye las etapas de generación de dichos intermediarios.

No parece existir una correlación entre la composición de los catalizadores y la forma de estos perfiles. Si se comparan, por ejemplo, los catalizadores que únicamente contienen potasio (sin metales nobles), puede observarse que con el catalizador preparado con KOH como precursor, una vez alcanzada la temperatura isotérmica, la velocidad de combustión comienza a disminuir. Por el contrario, con el catalizador preparado a partir de KNO_3 , la máxima velocidad de combustión se alcanza varios minutos después de llegar al punto de temperatura constante. Por otro lado, de acuerdo a los valores de la Tabla 5, la cantidad de hollín que se eliminó en estas condiciones con el catalizador de K_{OH}/La_2O_3 fue sustancialmente mayor que la correspondiente al K_{NO_3}/La_2O_3 .

Krishna y col. [37] propusieron que las dos reacciones principales que ocurren durante la combustión de hollín en $\text{NO} + \text{O}_2$ sobre catalizadores que tienen capacidad de almacenamiento de NO_x , y que contienen Pt son: (i) oxidación de hollín con NO_2 , durante la cual se forma NO , que puede volver a transformarse en NO_2 sobre el Pt, y (ii) oxidación del hollín con O_2 , asistida por NO_2 .

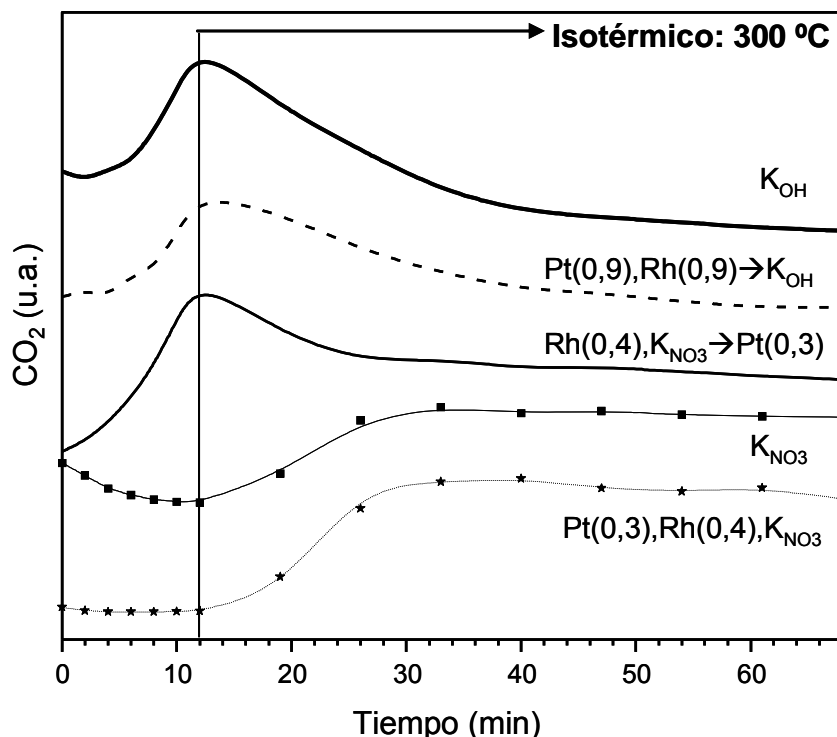


Figura 22- Actividad para combustión de hollín de catalizadores soportados en La_2O_3

El agregado de metales nobles al catalizador de $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ no produjo modificaciones en la forma del perfil de combustión. En lo que respecta a la actividad para la combustión, puede decirse que se vio ligeramente afectada, ya que la cantidad de hollín que se quemó con el catalizador $\text{Pt},\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}$ fue un poco menor, comparada con la del catalizador sin metales nobles. Sin embargo, para el caso de los catalizadores preparados a partir de KNO_3 , los resultados fueron distintos. El catalizador bimetalico preparado por impregnación simultánea de los metales nobles y el potasio presenta un perfil de combustión similar al del $\text{K}_{\text{NO}_3}/\text{La}_2\text{O}_3$. No obstante, cuando el Pt se impregnó en una segunda etapa, este perfil resultó distinto, semejante al obtenido con los catalizadores preparados con KOH . Por otro lado, ambos catalizadores con metales nobles lograron mejorar el desempeño del $\text{K}_{\text{NO}_3}/\text{La}_2\text{O}_3$ en cuanto a la combustión de hollín. Mientras que con este último se quemó un 44,4% del hollín originalmente presente en la muestra, con el $\text{Rh},\text{K}_{\text{NO}_3} \rightarrow \text{Pt}$ se eliminó el 62% aproximadamente, y con el $\text{Pt},\text{Rh},\text{K}_{\text{NO}_3}$ más del 80%, lo cual representa una diferencia de actividad significativa con respecto al catalizador que no contiene metales nobles.

Tabla 5- Porcentajes de carbono eliminados en las combustiones a 300 °C, en 0,1%NO + 18%O₂, con catalizadores soportados en La₂O₃

| %C eliminado | |
|-----------------------------------|------|
| K _{OH} | 74,9 |
| Pt(0,9),Rh(0,9)→K _{OH} | 62,1 |
| Rh(0,4),K _{NO3} →Pt(0,3) | 61,9 |
| K _{NO3} | 44,4 |
| Pt(0,3),Rh(0,4),K _{NO3} | 80,4 |

Como ya se había explicado, para calcular los valores de la Tabla 5 se hizo un TPO a la mezcla hollín-catalizador previo a ser quemada, y otro a la muestra extraída luego de la combustión isotérmica. Los perfiles de TPO obtenidos pueden brindar información adicional interesante, por ello también se presentan en la Figura 23

Se puede analizar, por un lado, las temperaturas de los máximos en los TPO de las muestras sin usar y usadas. Para el catalizador de K_{OH}/La₂O₃ (Figura 23 A) el TPO de la muestra sin usar presenta dos máximos, a 380 y 460 °C aproximadamente. Peralta [57] observó la existencia de dos máximos de combustión en el perfil de TPO de catalizadores K/La₂O₃ preparados a partir de KOH, a 380 y 450 °C. En base a lo observado propuso un mecanismo mediante el cual la combustión del hollín comienza en sitios en los que se encuentra el K en contacto con el lantano bajo una forma no carbonatada. Luego, durante el transcurso de la reacción, el CO₂ liberado como producto de la combustión se va adsorbiendo sobre la superficie del soporte formando un compuesto estable tipo carbonato de lantano. Al cubrirse totalmente la superficie ya no quedan sitios de reacción K-La. Por lo tanto, el hollín remanente termina de quemarse en sitios aislados de K, dando lugar al segundo pico de combustión. Resulta interesante notar que el TPO de este catalizador luego de haber sido usado en la combustión en NO+O₂, presenta ambos máximos desplazados hacia la derecha, el primero de ellos, unos 50 °C, y el segundo, 35 °C, aproximadamente. Sin embargo, este fenómeno no se produjo para el caso del catalizador Pt(0,9),Rh(0,9)→K_{OH}/La₂O₃ (Figura 23 B). Esta diferencia podría estar relacionada con la capacidad de adsorción de NO_x de uno y otro catalizador. Durante la combustión en corriente de NO/O₂, muy probablemente parte de los NO_x queden adsorbidos sobre la superficie de los catalizadores soportados en La₂O₃. Como se mostrará más adelante, a 300 °C, la capacidad de adsorción de NO_x del catalizador K_{OH}/La₂O₃ es mayor que la del Pt,Rh→K_{OH}/La₂O₃. En consecuencia, cuando se realiza el TPO de las muestras previamente usadas, los NO_x adsorbidos en ellas permiten quemar el hollín a menores temperaturas.

Cuanto mayor es la cantidad de NO_x adsorbidos, mayor es el corrimiento observado en los picos de TPO.

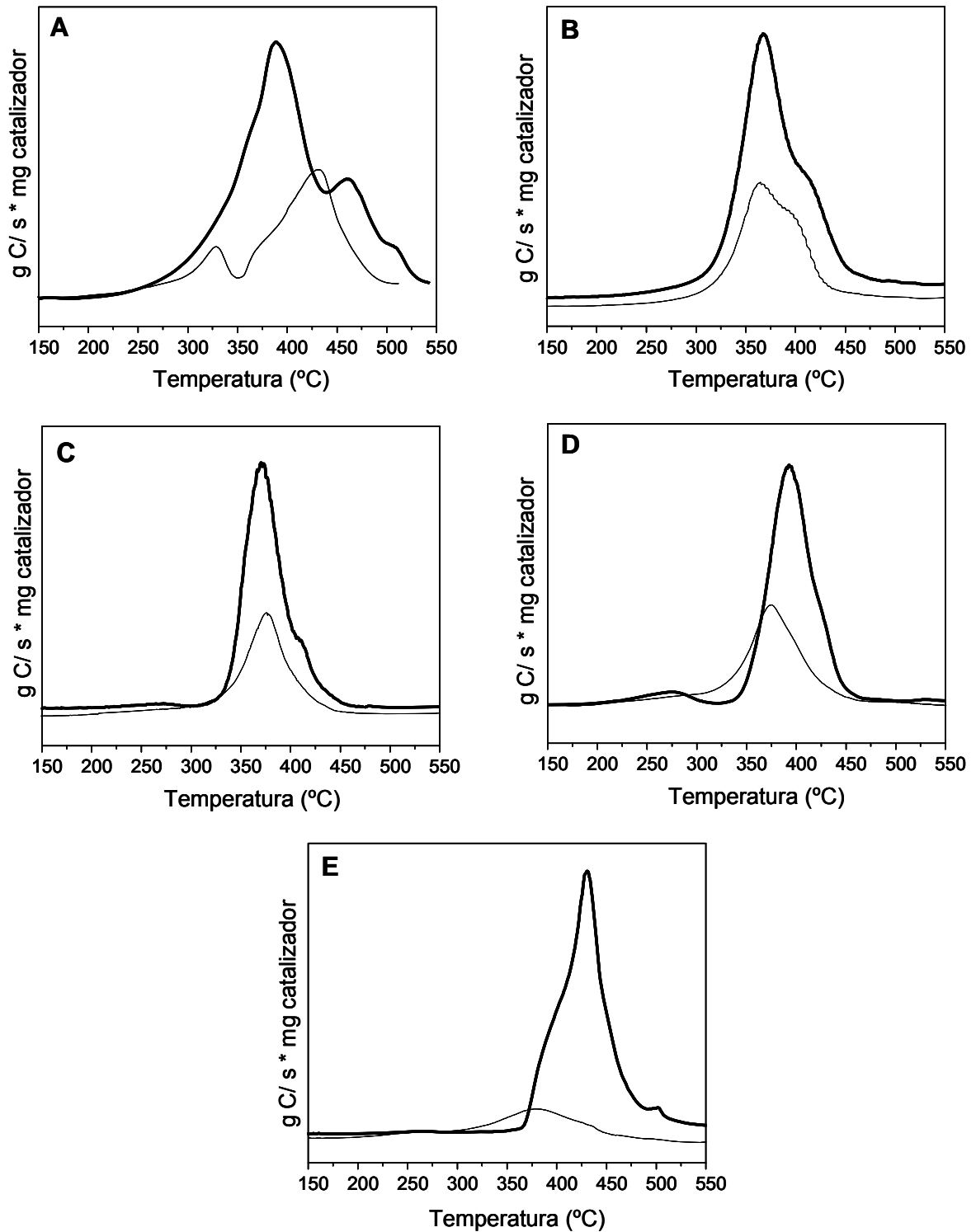


Figura 23- TPO de mezclas hollín-catalizador sin usar (línea gruesa) y usadas en combustión en NO/O₂ (línea fina). **A:** K_{OH}/La_2O_3 . **B:** $Pt,Rh \rightarrow K_{OH}/La_2O_3$. **C:** K_{NO_3}/La_2O_3 . **D:** $Rh,K_{NO_3} \rightarrow Pt/La_2O_3$. **E:** $Pt,Rh,K_{NO_3}/La_2O_3$

Matarrese y col. [38] propusieron, para catalizadores Pt-K y Pt-Ba, soportados en Al_2O_3 , que luego de la exposición de los mismos a NO/O_2 , se forman especies nitratos superficiales con alta movilidad y, por lo tanto, reactividad, que promueven la posterior combustión del hollín. Además, Suzuki y col. [58] encontraron que la combustión de material particulado aumenta luego de la incorporación de un material que actúe como trampa de NO_x en el catalizador, atribuyendo el aumento de actividad al contacto directo entre las partículas de hollín y el material nitrado.

El mismo análisis puede hacerse para los catalizadores preparados a partir de KNO_3 . En este caso, el corrimiento a menores temperaturas en los picos de TPO se produce para aquellos catalizadores que contienen metales nobles en su formulación (Figura 23 D y E). Para el catalizador $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$, en cambio, los máximos se observan a la misma temperatura, aproximadamente $370\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 23 D). Más adelante se verá que, dentro de la serie de catalizadores preparados con KNO_3 , este catalizador tiene menor capacidad de adsorción de NO_x que los que contienen metales nobles en su formulación.

Como evidencia adicional del efecto del tratamiento previo en NO/O_2 sobre la temperatura de combustión del hollín en corriente de O_2 , se muestran en la Figura 24 los TPO obtenidos con una mezcla hollín-catalizador previamente tratada en corriente de NO/O_2 , o de O_2 únicamente, a $420\text{ }^\circ\text{C}$. Dichos TPO se utilizaron para calcular los valores de la Tabla 2. Se observan dos diferencias fundamentales. Por un lado, el área bajo la curva es mucho menor para el caso de la muestra previamente tratada en $\text{NO}+\text{O}_2$. Esto se debe a que, como ya se ha discutido, se elimina una mayor cantidad de hollín durante el tratamiento a $420\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de NO , con respecto a cuando el mismo sólo se lleva a cabo en oxígeno. Pero además, la temperatura del máximo en el perfil de TPO es mucho menor para la mezcla quemada parcialmente en $\text{NO}+\text{O}_2$. Es decir, la fracción de hollín remanente luego de la combustión isotérmica en corriente de NO/O_2 , se quema a temperatura considerablemente menor que la fracción de hollín remanente luego de la misma reacción de combustión, pero en ausencia de NO .

Por otra parte, comparando los valores de la Tabla 5 con los perfiles de TPO de los catalizadores estudiados mostrados en la Figura 23, se puede inferir que la interpretación acerca de la actividad está fuertemente influenciada por las condiciones en las que la misma fue evaluada. Si se estudia el desempeño de los catalizadores mediante la técnica de TPO, se obtienen los perfiles de combustión mostrados en la Figura 23. Para todos los catalizadores estudiados, recién se tienen velocidades de reacción apreciables cuando se superan los $300\text{ }^\circ\text{C}$. El menos activo en estas condiciones resultó ser el $\text{Pt}(0,3),\text{Rh}(0,4),\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$, ya que fue necesario superar los $350\text{ }^\circ\text{C}$ para que comience a quemarse el hollín, obteniéndose la máxima velocidad de combustión recién a $440\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. Pero de acuerdo a los datos de la Tabla 5, cuando la combustión se

llevó a cabo manteniendo una temperatura constante de 300 °C, este catalizador quemó aproximadamente un 80 % del hollín inicialmente presente en la muestra, siendo además el que logró eliminar una mayor fracción de hollín entre los catalizadores evaluados. Claro está que esta diferencia de actividad también está fuertemente influenciada por la presencia de NO₂ (generado por el pre-lecho catalítico) en la combustión isotérmica, que, como ya se ha explicado, es un oxidante más fuerte que el oxígeno.

Por lo tanto, debido a una combinación de ambos efectos, el de la presencia de un pre-lecho que genera NO₂, y el de realizar la combustión a temperatura constante, el desempeño de los catalizadores se modifica sustancialmente. Además, los resultados que se obtienen permiten obtener información acerca de la actividad de los catalizadores en condiciones que probablemente se acerquen más a la realidad.

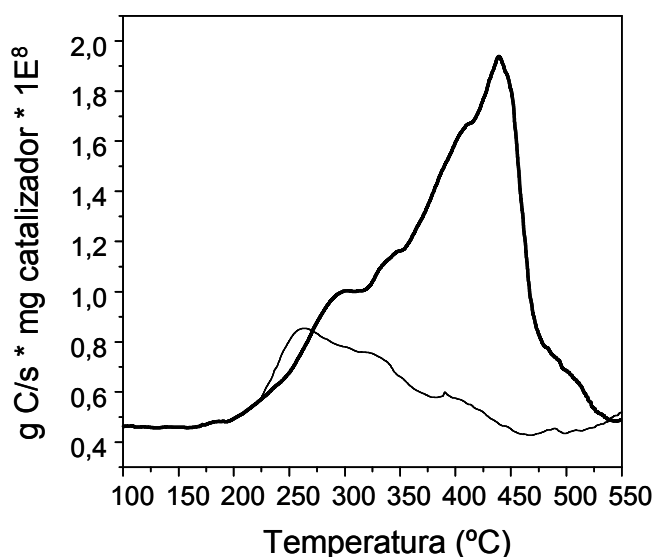


Figura 24- TPO de mezcla hollín-catalizador tratada en corriente de 18% O₂ (línea gruesa) y en 0,1% NO + 18% O₂ (línea fina), a 420 °C. Catalizador: Rh,KNO₃→Pt/La₂O₃.

○ *Catalizadores soportados en CeO₂*

Utilizando las mismas condiciones de reacción que las empleadas para los catalizadores de La₂O₃, se estudiaron catalizadores soportados en óxido de cerio. En la Figura 25 se presentan los perfiles de combustión isotérmica a 300 °C, en corriente de 0,1%NO y 18%O₂, y en la Tabla 6 los porcentajes de carbono eliminados en cada una de estas combustiones. Asimismo, la Figura 26 muestra los TPO mediante los cuales se calcularon dichos porcentajes.

De acuerdo a los valores de la Tabla 6, podría decirse que todos los catalizadores estudiados mostraron un buen desempeño para eliminar el hollín en corriente de 0,1% de

NO y a 300 °C. Más aún, con el catalizador $\text{Pt}(0,9),\text{Rh}(0,9)\rightarrow\text{K}_{\text{OH}}/\text{CeO}_2$ se eliminó casi el total del carbono inicialmente presente en la muestra.

En general, los catalizadores soportados sobre óxido de cerio exhibieron una actividad levemente superior a aquellos soportados en La_2O_3 . Se ha propuesto [37] que cuando se utiliza un catalizador que tiene capacidad de almacenar NO_x para combustión de hollín en presencia de NO_2 , este puede o bien reaccionar con el hollín, o ser atrapado bajo la forma de nitrato. Si el NO_2 encuentra primero la partícula de hollín, se producirá la combustión. Sin embargo, si encuentra al material de almacenamiento primero, quedará atrapado como nitrato superficial, disminuyendo la concentración del NO_2 gaseoso. El óxido de lantano tiene una capacidad de interactuar con los NO_x mucho mayor a la del óxido de cerio. En estos catalizadores, únicamente el potasio, que se encuentra bajo la forma de KOH , puede actuar como material de almacenamiento de NO_x . Probablemente esta sea la razón por la cual los catalizadores de cerio lograron quemar una mayor fracción de hollín.

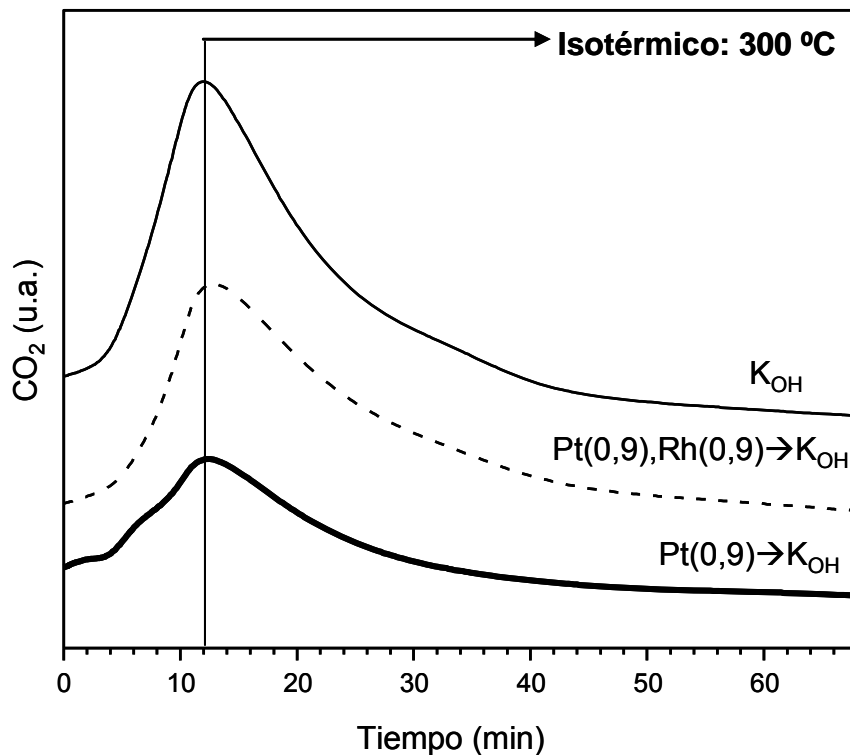


Figura 25- Actividad para combustión de hollín de catalizadores soportados en CeO_2

Tabla 6- Porcentajes de carbono eliminados en las combustiones a 300 °C, en 0,1%NO + 18%O₂, con catalizadores soportados en CeO₂

| %C eliminado | |
|---------------------------------|------|
| K _{OH} | 83,2 |
| Pt(0,9),Rh(0,9)→K _{OH} | 91,4 |
| Pt(0,9)→K _{OH} | 67,3 |

Setiabudi y col. [2] observaron que, luego de ser tratado en corriente de 300 ppm NO₂ + 10% O₂, aumenta la actividad del CeO₂ para la combustión de hollín con O₂. Propusieron que la interacción entre el NO₂ y el CeO₂ conduce a la formación de nitratos de cerio superficiales. Además, como el NO₂ es un agente oxidante fuerte, es capaz de transferir su oxígeno a la superficie del CeO₂. Este átomo de oxígeno o bien es transformado en una vacancia de oxígeno en el cerio, o forma peróxidos o superóxidos superficiales. La desorción de nitratos superficiales genera NO₂, el cual es muy activo en la oxidación de hollín. La generación de “oxígeno activo” originado tanto a partir de la descomposición de los nitratos como del oxígeno superficial (peróxidos/superóxidos), contribuye a aumentar la oxidación del hollín.

En nuestras experiencias de TPO, las mezclas hollín-catalizador previamente tratadas en NO+O₂ se quemaron a menor temperatura en corriente de O₂ para el caso de los catalizadores de CeO₂ que contienen metales nobles (Figura 26 B y C). Sin embargo, no ocurrió lo mismo para el catalizador de K_{OH}/CeO₂ (Figura 26 A). Por el contrario, el hollín remanente luego de la combustión isotérmica en NO/O₂ mostró un perfil de combustión cuyo máximo se corre hacia la derecha, comparado con el perfil correspondiente a la mezcla hollín-catalizador fresco. Milt y col. [47] reportaron que con un catalizador de Co,Ba,K soportado sobre cerio, el hollín remanente luego de un tratamiento en NO+O₂, se quema a menor temperatura en corriente de O₂, comparado con la combustión utilizando un catalizador fresco. Estos autores concluyeron que las partículas de hollín pueden ser oxidadas por especies nitratos superficiales, siendo esta reacción probablemente catalizada por el Co. En nuestros catalizadores, esta función podría estar siendo cumplida por los metales nobles platino y rodio, y probablemente, en ausencia de los mismos, el fenómeno no ocurra. Sin embargo, esto estaría en desacuerdo con los resultados obtenidos por Setaibudi y col. [2]. Otra posible explicación es que el perfil de TPO obtenido con el catalizador que no contiene metales nobles fresco, presenta un hombro que comienza a 400 °C aproximadamente. El mismo podría ser originado por la presencia de partículas de hollín que no están en buen contacto con el catalizador, o que se encuentran alejadas de los sitios de reacción, y por lo tanto, necesitan mayor temperatura para ser quemadas. De esta

manera, durante la combustión en NO/O_2 , se quema la fracción del hollín que origina el pico a menor temperatura en el TPO, quedando como remanente aquella que da origen al hombro observado a mayor temperatura. Dicha fracción, aún luego de ser tratada en presencia de NO_2 , se quema a alta temperatura en corriente de O_2 .

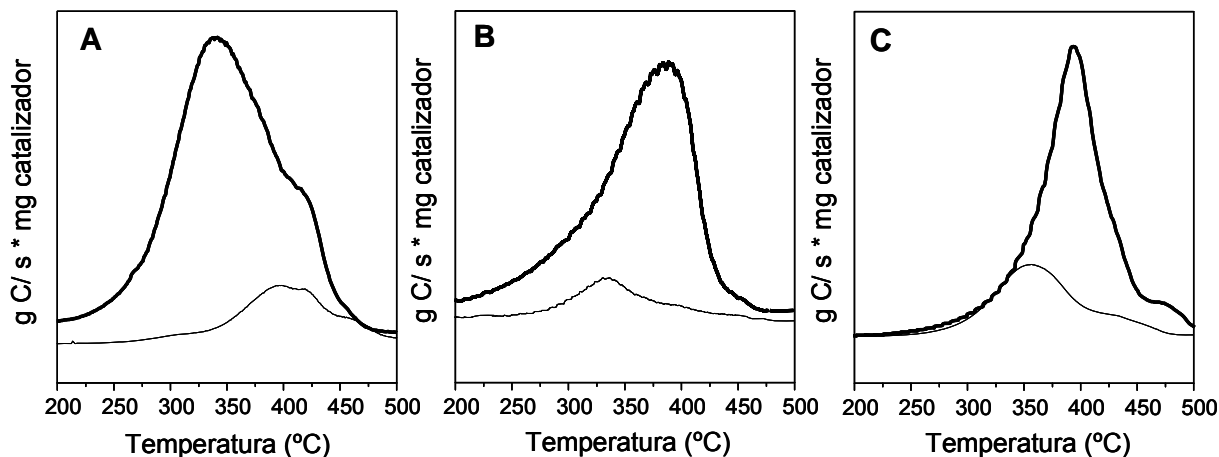


Figura 26- TPO de mezclas hollín-catalizador sin usar (línea gruesa) y usadas en combustión en NO/O_2 (línea fina). **A:** KOH/CeO_2 . **B:** $\text{Pt,Rh} \rightarrow \text{KOH}/\text{CeO}_2$. **C:** $\text{Pt} \rightarrow \text{KOH}/\text{CeO}_2$.

- *Re-utilización del catalizador de pre-oxidación*

La estabilidad en el tiempo del catalizador utilizado como pre-lecho se evaluó utilizándolo en dos experiencias consecutivas de combustión. El procedimiento utilizado fue el siguiente:

- 1- Combustión isotérmica a 300 °C, en 0,1% NO + 18% O_2 , de una mezcla hollín-catalizador determinada, utilizando en el pre-lecho el catalizador $\text{Rh}(0,4), \text{KNO}_3 \rightarrow \text{Pt}(0,3)/\text{La}_2\text{O}_3$ nitrado, y mantenido a 350 °C.
- 2- Al final de la experiencia de combustión, se recuperó el catalizador del pre-lecho.
- 3- Se realizó una segunda experiencia de combustión, en las mismas condiciones que la primera, utilizando el pre-lecho recuperado, y un lote nuevo de la mezcla hollín-catalizador.

La secuencia anterior se realizó utilizando dos mezclas hollín-catalizador distintas. En la Figura 27 se grafican los resultados obtenidos con el catalizador $\text{Pt,Rh}, \text{KOH}/\text{CeO}_2$, mientras que los correspondientes al catalizador $\text{Rh}, \text{KNO}_3 \rightarrow \text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3$ se ilustran en la Figura 28. Para ambos catalizadores, la actividad fue menor en el segundo ciclo de combustión que en el primero, y como el resto de las condiciones se mantuvieron constantes, esto significa que se produjo cierta desactivación parcial del catalizador del pre-lecho. Como se demostró

anteriormente, debido a la alta capacidad de interacción con los NO_x del La_2O_3 , parte del NO_2 generado queda adsorbido en la superficie del catalizador. Por lo tanto, para optimizar el desempeño de este catalizador en la producción de NO_2 , se le realizó un tratamiento en corriente de $\text{NO}+\text{O}_2$, de manera de saturar su capacidad de adsorción. Probablemente durante el primer ciclo de combustión los nitratos adsorbidos en la superficie del catalizador se descompongan, recuperándose así la capacidad de adsorción. En consecuencia, durante el segundo ciclo de combustión la cantidad de NO_2 generada es menor, y esto produce la disminución de actividad observada.

Para corroborar esta hipótesis, se realizaron otra serie de combustiones consecutivas, utilizando el mismo pre-lecho, pero nitrándolo previo al segundo ciclo de combustión. La Figura 29 muestra los perfiles de combustión obtenidos para el catalizador $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$, empleando esta metodología. Como puede observarse, la actividad permanece constante, lo cual indica que el tratamiento de nitración permitió recuperar la capacidad de producción de NO_2 del catalizador del pre-lecho. Más aún, en la segunda combustión se observa el mismo comportamiento que en la primera, en relación al aumento de la velocidad de reacción en condiciones isotérmicas. Por lo que, de acuerdo a [13], el mecanismo de la reacción tampoco se ve modificado, lo cual es una evidencia más de que la segunda experiencia de combustión se llevó a cabo en idénticas condiciones a la primera.

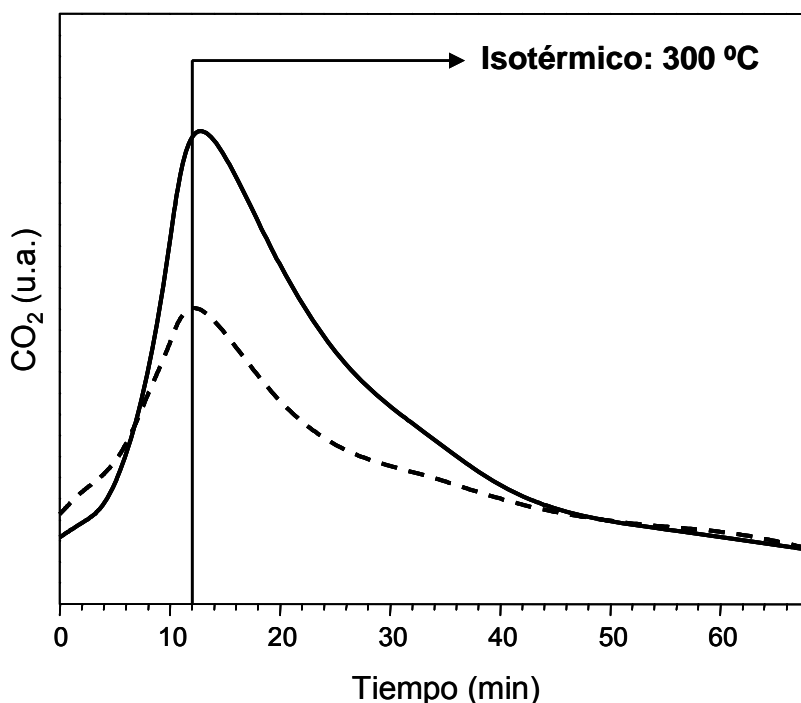


Figura 27- Actividad para combustión de hollín del catalizador Pt,Rh,KOH/CeO_2 . Línea llena: Pre-lecho nuevo (primera combustión). Línea de puntos: Pre-lecho recuperado (segunda combustión).

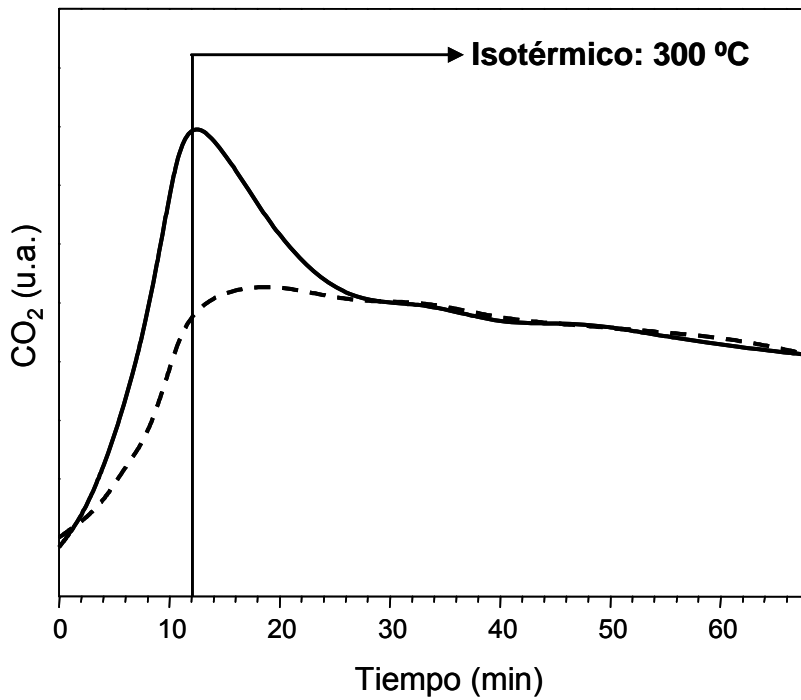


Figura 28- Actividad para combustión de hollín del catalizador $\text{Rh},\text{KNO}_3 \rightarrow \text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3$. Línea llena: Pre-lecho nuevo (primera combustión). Línea de puntos: Pre-lecho recuperado (segunda combustión).

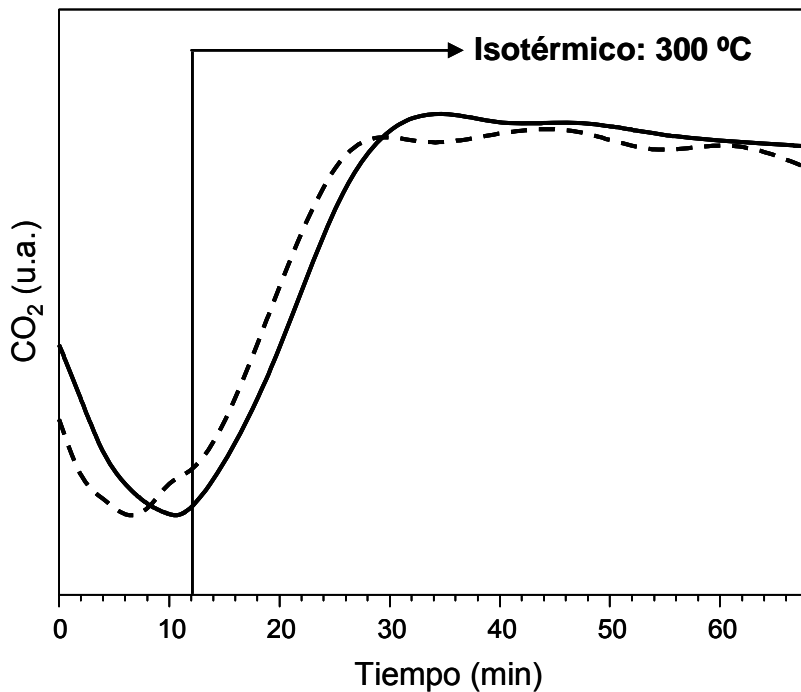


Figura 29- Actividad para combustión de hollín del catalizador $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$. Línea llena: Pre-lecho nuevo (primera combustión). Línea de puntos: Pre-lecho recuperado nitrado (segunda combustión).

3 Conclusiones

3.1 Combustión de hollín en corriente de O₂/N₂

- El agregado de metales nobles Pt y Rh produce una disminución de la actividad del catalizador K/La₂O₃, ya sea que se utilice KNO₃ o KOH como precursor de potasio. Este efecto se atribuyó a que el agregado de otros componentes a la formulación, Pt y Rh en este caso, produce un desbalance en la relación K/La que optimiza la actividad catalítica, provocando así una disminución en la misma.
- La incorporación de Pt y Rh a los catalizadores K_{OH}/La₂O₃ y K_{NO3}/La₂O₃ no modifica sustancialmente la basicidad de la superficie, ni por lo tanto, su capacidad de interacción con el CO₂. En consecuencia, la disminución de actividad observada no está relacionada con este fenómeno.
- De manera similar a lo encontrado para los catalizadores soportados en La₂O₃, el agregado de metales nobles al catalizador de K/CeO₂ disminuye su actividad para la combustión de hollín. Más aún, el efecto parece ser más notorio en estos catalizadores. La presencia de Pt y Rh afecta negativamente el rol del soporte, del potasio, o de ambos, en la combustión catalítica, provocando así una disminución en la actividad. Este efecto podría estar relacionado con la disminución de la capacidad de interacción con CO₂ del K_{OH}/CeO₂, al incorporarse Pt o Rh a la formulación.
- Para los catalizadores soportados en óxido de lantano, se observó mediante la técnica de TPR que existe una fuerte interacción entre los metales nobles Pt y Rh y el soporte, así como también con el potasio. Dicha interacción es mucho menor cuando se utiliza óxido de cerio como soporte.

3.2 Combustión de hollín en corriente de NO/O₂

- Cuando el porcentaje de NO utilizado en la mezcla de reacción es alto (4%) el NO se oxida a NO₂ parcialmente sin necesidad de un catalizador, ya que además la mezcla contiene un 18% de O₂, siendo este nivel de NO₂ formado suficiente para catalizar la oxidación del hollín. En este caso, la presencia de metales nobles no modifica la actividad del catalizador K/La₂O₃ para la combustión. Todos los catalizadores exhibieron un aumento de actividad en corriente de 4% NO, con respecto a cuando la combustión se realizó en ausencia de NO.
- En presencia de bajas concentraciones de NO (0,1%), en cambio, la actividad de los catalizadores soportados en La₂O₃ se vio disminuida, con respecto a cuando se trabajó sin NO. Esto se debe a que estos catalizadores son capaces de interactuar con los NO_x, formando especies nitratos que se adsorben en la superficie y disminuyen la posibilidad

de interacción del catalizador con el intermediario de reacción CO_2 . En este sentido, la disminución de actividad observada cuando el catalizador contiene metales nobles fue menor, debido a que en presencia de Pt y Rh dichas especies nitrato son menos estables. Por otro lado, debido a que los catalizadores de cerio pueden interactuar en mucho menor medida con los NO_x , no se observó disminución de actividad para estas muestras, a diferencia de los soportados en lantano.

- En experiencias a temperatura constante y colocando un pre-lecho catalítico para favorecer la transformación de NO a NO_2 , la presencia de 0,1%NO en la alimentación resultó beneficiosa, en el sentido en que se logró eliminar una mayor fracción del hollín inicialmente presente en la muestra, con respecto a cuando la combustión se realizó en ausencia de NO.
- Para utilizar un catalizador Pt,Rh,K/ La_2O_3 como pre-lecho catalítico, con el objetivo de maximizar la oxidación de NO a NO_2 , se le debe realizar un tratamiento previo de nitración, de manera de saturar la superficie con NO_x . De lo contrario, el NO_2 generado queda adsorbido en el catalizador. El catalizador puede utilizarse en experiencias de combustión consecutivas, pero realizando entre cada una de ellas el tratamiento de nitración.
- Para algunas de los catalizadores soportados en lantano se observó un aumento de la velocidad de combustión de hollín en condiciones isotérmicas, a 300 °C. Este comportamiento fue atribuido a que el mecanismo de reacción involucra etapas de generación de especies intermediarias activas. Al alcanzarse la temperatura isotérmica, dichas especies aún no han llegado a su concentración máxima, y por lo tanto la velocidad de reacción sigue creciendo.
- La fracción de hollín remanente luego de la combustión isotérmica en corriente de NO/O_2 , se quema a temperatura considerablemente menor que la fracción de hollín remanente luego de la misma reacción de combustión, pero en ausencia de NO. Esto se debe a que durante la combustión en presencia de NO quedan especies NO_x adsorbidas en la superficie de los catalizadores, que posteriormente permiten quemar el hollín a menores temperaturas. Cuanto mayor es la cantidad de NO_x adsorbidos, mayor es el corrimiento observado en los picos de TPO.
- En general, los catalizadores soportados sobre óxido de cerio exhibieron una actividad levemente superior a aquellos soportados en La_2O_3 , para la combustión de hollín en corriente de 0,1%NO + 18% O_2 . El óxido de lantano tiene una capacidad de interactuar con los NO_x mucho mayor a la del óxido de cerio, y por lo tanto mayor probabilidad de que los óxidos de nitrógeno se adsorban en su superficie en lugar de reaccionar con el hollín. Probablemente esta sea la razón por la cual los catalizadores de cerio lograron quemar una mayor fracción de hollín.

- Cuando el NO se encuentra diluido en la fase gaseosa (0,1%NO) la concentración de nitratos superficiales es baja, y su interacción con el soporte mayor, por lo que estas especies son estables, y se pierden sitios para la combustión. En cambio, cuando la combustión se lleva a cabo con 4% NO en la fase gaseosa, o con los catalizadores previamente nitrados, la superficie está más saturada en especies nitradas, que interaccionan débilmente con el soporte y se convierten en sitios activos para la combustión de hollín.

Referencias

- [1] J. van Doorn, J. Varloud, P. Meriaudeau, V. Perrichon, M. Chevrier, C. Gauthier, *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) 117
- [2] A. Setiabudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 9
- [3] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 230 (2005) 237
- [4] M. Dhakad, T. Mitsuhashi, S. Rayalu, P. Doggali, S. Bakardjiva, J. Subrt, D. Fino, H. Haneda, N. Labhsetwar, *Catal. Today* 132 (2008) 188
- [5] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Catal. Today* 53 (1999) 631
- [6] I. Atribak, I. Duch-Basáñez, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Catal.* 250 (2007) 75
- [7] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 731
- [8] M.L. Pisarello, V.G. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E. E. Miró, *Catal. Today* 75 (2002) 465
- [9] V.G. Milt, M.L. Pisarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 397
- [10] V. Serra, G. Saracco, C. Badini, V. Specchia, *Appl. Catal. B: Environ.* 11 (1997) 329
- [11] D. Fino, N. Russo, C. Badini, G. Saracco, V. Specchia, *AIChE J.* 49 (2003) 2173
- [12] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, *Thermoch. Acta* 404 (2003) 177
- [13] M.S. Gross, M.A. Ulla, C.A. Querini, *Appl. Catal. A: General* 360 (2009) 81
- [14] H. Yamashita, H. Yamada, A. Tomita, *Appl. Catal.* 78 (1991) L1
- [15] B.J. Cooper, J.E. Tos, *SAE Paper N° 890404* (1989)
- [16] P. Hawker, N. Myers, G. Hüthwohl, H. Vogel, B. Bates, L. Magnusson, P. Bronnenberg, *SAE Paper N° 970182* (1997)
- [17] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003) 35
- [18] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 185
- [19] Y. Teraoka, K. Kanada, S. Kagawa, *Appl. Catal. B: Environ.* 34 (2001) 73
- [20] S.J. Jelles, R.R. Krul, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Today* 53 (1999) 623
- [21] S.J. Jelles, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Studies in Surf. Sci. and Cat* 116 (1998) 667
- [22] I.D. Lick, A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3834

- [23] F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 651
- [24] D. Weng, J. Li, X. Wu, F. Lin, *Catal Comm.* 9 (2008) 1898
- [25] X. Wu, Q. Ling, D. Weng, Z. Lu, *Catal. Comm.* 8 (2007) 2110
- [26] J.A. Sullivan, O. Keane, *Catal. Today* 114 (2006) 340
- [27] J. Liu, Z. Zao, Ch. Xu, A. Duan, L. Zhu, X. Wang, *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 36
- [28] J.A. Sullivan, O. Keane, L. Maguire, *Catal. Comm.* 6 (2005) 472
- [29] N.F. Galdeano, A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, I.D. Lick, E.N. Ponzi, *Therm. Acta* 421 (2004) 117
- [30] A. Carrascull, I.D. Lick, E.N. Ponzi, M.I. Ponzi, *Catal. Comm.* 4 (2003) 124
- [31] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, A. Ogata, R. Enomoto, S. Kushiyama, *Appl. Catal. B: Environ.* 21 (1999) 9
- [32] A. Setiabudi, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2002) 159
- [33] J.A. Sullivan, O. Keane, A. Cassidy, *Appl. Catal. B: Environ.* 75 (2007) 102
- [34] J-W Jeong, B. Choi, M. T. Lim, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2008) 830
- [35] D. Uner, M.K. Demirkol, B. Dernaika, *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 334
- [36] S. Liu, A. Obuchi, J. Oi-Uchisawa, T. Nanba, S. Kushiyama, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 259
- [37] K. Krishna, M. Makkee, *Catal. Today* 114 (2006) 48
- [38] R. Materrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, *Catal. Today* 136 (2008) 11
- [39] S. Irusta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, *Materials Chemistry and Physics* 86 (2004) 440
- [40] J. Múnera, S. Irusta, L. Cornaglia, E. Lombardo, *Appl. Catal. A: General* 245 (2003) 383
- [41] J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, *Top. Catal.* 10 (2000) 295
- [42] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, J.M. Grau, P. Reyes, J.M. Parera, *Appl. Catal. A: General* 269 (2004) 91
- [43] H. Wang, E. Ruckenstein, *Appl. Catal. A: General* 204 (2000) 143
- [44] C.A. Querini, M.A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U.A. Sedrán, E.E. Miró, *Appl. Catal. B: Environ.* 15 (1998) 5
- [45] H.C. Yao, Y.F.Y. Yao, *J. Catal.* 86 (1984) 254
- [46] F. Garin, *Appl. Catal. A: General* 222 (2001) 183
- [47] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, *J. Catal.* 220 (2003) 424
- [48] M.A. Gómez-García, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Env. Int.* 31 (2005) 445
- [49] B.R. Stanmore, V. Tschamber, J.-F. Brilhac, *Fuel* 87 (2008) 131

- [50] E. Xue, K. Seshan, J.R.H. Ross, *Appl. Catal. B: Environ.* 11 (1996) 65
- [51] R. Marques, P. Darcy, P. Da Costa, H. Mellottée, J.-M. Trichard, G. Djéga-Mariadassou, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 221 (2004) 127
- [52] M. Crocoll, S. Kureti, W. Weisweiler, *J. Catal.* 229 (2005) 480
- [53] S.S. Mulla, N. Chen, L. Cumarantunge, G.E. Blau, D.Y. Zemylanov, W.N. Delgass, W.S. Epling, F.H. Ribeiro, *J. Catal.* 241 (2006) 389
- [54] P.J. Schmitz, R.J. Kudla, A.R. Drews, A.E. Chen, C.K. Lowe-Ma, R.W. McCabe, W.F. Schneider, C.T. Goralski Jr., *Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 246
- [55] D. Bhatia, R.W. McCabe, M.P. Harold, V. Balakotaiah, *J. Catal.* 266 (2009) 106
- [56] M. Kaneeda, H. Iizuka, T. Hiratsuka, N. Shinotsuka, M. Arai, *Appl. Catal. B: Environ.* 90 (2009) 564
- [57] M.A. Peralta, Tesis doctoral: “Eliminación de contaminantes de gases de escape de motores diesel: estabilidad de catalizadores”, 2006
- [58] J. Suzuki, S. Matsumoto, *Top. Catal.* 28 (2004) 171

**CAPÍTULO IV: ADSORCIÓN-
DESCOMPOSICIÓN DE NO_x SOBRE
CATALIZADORES SOPORTADOS EN
La₂O₃**

1 Introducción

Los catalizadores para almacenamiento-reducción de NO_x (NSR- *NO_x storage-reduction*) remueven los óxidos de nitrógeno mediante un proceso en el que se alternan condiciones oxidantes y reductoras en los gases de escape. En general, el proceso NSR puede ser dividido en cuatro reacciones elementales [1]:

- (1) Oxidación de NO a NO_2
- (2) Almacenamiento de NO_x en la superficie del catalizador
- (3) Evolución del gas reductor y desorción de los NO_x desde los sitios de almacenamiento
- (4) Reducción de NO_x a N_2

En base a este esquema de reacción, la formulación de las típicas trampas catalíticas de NO_x consiste en un soporte de alta área superficial (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2), un componente de carácter básico de almacenamiento de NO_x (Ba, K, Ca, La) y un metal noble. En este trabajo, el La_2O_3 actúa por un lado como soporte, y por el otro como compuesto alcalino. Además del Ba, el K es otro elemento fundamental que ha mostrado potencial como componente de almacenamiento con significativos beneficios a altas temperaturas. Esto se debe a que los nitratos de K son más estables que los típicos nitratos basados en Ba [2]. La coimpregnación de óxidos de bario y de potasio sobre alúmina modifica la fuerza de la interacción entre el material de almacenamiento y el NO_2 , desplazando el pico de desorción de NO_2 hacia mayores temperaturas [3]. Además, catalizadores de Pt-K/ Al_2O_3 han mostrado buenos desempeños incluso en presencia de CO_2 y H_2O en la alimentación [4]. También se ha observado un aumento en la eficiencia para el atrapamiento de NO_x de catalizadores basados en CoMgAlO con el agregado de potasio [5]. En este trabajo, el potasio no sólo se usó debido a su efecto en el atrapamiento de NO_x sino también por su actividad catalítica para la combustión de hollín [6,7].

La simple manipulación del La_2O_3 expuesto al ambiente induce tanto su carbonatación como su hidratación [8]. Por otro lado, se forman diferentes fases luego de calcinación a distintas temperaturas. En este sentido, Taylor y Schrader [9] reportaron que, comenzando de $\text{La}(\text{OH})_3$ puro se obtienen las siguientes fases luego del calentamiento en aire: $\text{La}(\text{OH})_3$ y $[\text{CO}_3^{2-}]$ luego de calentamiento a 200 °C; $\text{LaO}(\text{OH})$, $[\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3]$ y $[\text{La}_2\text{O}_3]$ luego de calentamiento a 400 °C; La_2O_3 y $[\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3]$ luego de calentamiento a 600 °C. Las fases minoritarias se indican entre corchetes. En el caso de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ como material de partida, no ocurren transformaciones de fase hasta los 700 °C [8]. En lo que respecta a las especies de potasio, el KOH y K_2CO_3 son compuestos muy estables. KOH retiene hidrógeno sin pérdida de agua aún mucho después de su punto de fusión (360.4 °C), y K_2CO_3 no comienza a descomponerse apreciablemente hasta 1000 °C [10]. Por otro lado, se ha

reportado que KNO_3 se descompone por encima de los $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante experiencias de TGA [11].

Teniendo en cuenta las diferentes especies de naturaleza básica presentes en la superficie de los catalizadores $\text{K/La}_2\text{O}_3$, la interacción con NO es un proceso muy complejo. Huang y col. [11] estudiaron la adsorción y descomposición de NO sobre óxido de lantano. Ellos encontraron que luego de que el La_2O_3 fue pretratado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ en He , la exposición a NO a temperatura ambiente causó una breve reacción formando N_2O , y luego dio tres picos de TPD de NO a 127 , 427 y $527\text{ }^\circ\text{C}$. Estos picos fueron asignados a la descomposición de especies nitrito (ONO^-), nitro y nitratos bidentados a $127\text{ }^\circ\text{C}$; desorción de especies NO^- y $(\text{N}_2\text{O}_2)^{2-}$ a $427\text{ }^\circ\text{C}$; y descomposición de especies nitrato monodentadas a NO y O_2 a $527\text{ }^\circ\text{C}$. La quimisorción de O_2 previo a la adsorción de NO inhibe la formación de N_2O y bloquea los sitios para la desorción de NO a $427\text{ }^\circ\text{C}$, pero favorece la descomposición a $527\text{ }^\circ\text{C}$. En estudios llevados a cabo anteriormente en el grupo de trabajo se determinó que el NO_2 interactúa tanto con el La_2O_3 como con catalizadores de $\text{K/La}_2\text{O}_3$, formando especies nitrato que son estables en atmósfera de helio hasta $490\text{ }^\circ\text{C}$ [13]. Teniendo en cuenta los resultados de Huang y col. [12], la mayor parte de estas especies deberían ser nitratos monodentados, dada su estabilidad por debajo de los $500\text{ }^\circ\text{C}$. En este capítulo se estudiarán las modificaciones que se introducen a este proceso al agregar los metales nobles Pt y Rh al catalizador de $\text{K/La}_2\text{O}_3$ previamente estudiado.

En la mayoría de los artículos publicados en la literatura, el efecto catalítico del Pt y el Rh tiene lugar en diferentes etapas. La mayor parte de los estudios coinciden en que el rol del Pt es el de oxidar el NO a NO_2 , el cual es luego subsecuentemente entrampado bajo la forma de especies nitrato y nitrito en condiciones de exceso de oxígeno. La etapa de regeneración, que ocurre en condiciones reductoras, involucra la descomposición de los nitratos liberando los NO_x entrampados, que son luego reducidos a N_2 sobre un catalizador de Rh . Ambas etapas, adsorción y regeneración, son importantes para que un sistema NSR sea eficiente.

Takahashi y col. [14] encontraron que la cantidad de NO_x almacenados aumenta con el contenido de oxígeno de la fase gaseosa, desde 0 a 1% O_2 ; y luego de este valor permanece constante. Estos autores demostraron que los NO_x son almacenados bajo la forma de nitratos, sugiriendo que el NO es oxidado sobre metales preciosos y el NO_2 formado reacciona con compuestos vecinos capaces de adsorberlo, formando nitratos. Ellos también concluyeron que la reducción de NO_x a N_2 durante condiciones reductoras tiene lugar sobre sitios metálicos.

En los experimentos de adsorción llevados a cabo en este trabajo de tesis, la presencia de O_2 favorece la adsorción de NO_x debido a la formación de NO_2 , que es adsorbido sobre las superficies O^- - M conduciendo a la formación de especies nitrato.

Además, el NO_2 puede difundir a través de las partículas de catalizador, produciendo compuestos nitratos volumétricos. No obstante, en el trabajo de Fridell y col [15] con catalizadores Pt-Ba/ Al_2O_3 , no se detectó la formación de nitratos volumétricos en las condiciones de reacción utilizadas.

El mecanismo de almacenamiento de NO_x sobre catalizadores con contenidos variables de Pt y Ba, soportados en alúmina, fue estudiado por Mahzoul y col. [16]. Ellos sugirieron que existen dos clases de sitios: sitios Pt que operan lejos de los cristales de Ba comportándose como centros de oxidación, y sitios Pt cercanos a los cristales de Ba, responsables de la formación de nitratos. Estos autores también investigaron el efecto de las condiciones experimentales. En relación a este punto, observaron que no se detecta un efecto de la concentración de O_2 cuando esta es mayor al 3%. Además, la capacidad de almacenamiento aumenta cuando se inyecta NO_2 en lugar de la mezcla NO/O_2 . Kikuyama y col. [17], por su parte, reportaron que el rol del Pt en la adsorción de NO_x se puede resumir en tres funciones: (i) oxidación catalítica de NO a NO_2 ; (ii) oxidación de NO_2 a NO_3^- en la superficie, y (iii) transferencia de las especies adsorbidas entre el Pt y el óxido localizado en su proximidad. Sin embargo, de acuerdo a los estudios de Fanson y col. [18] con catalizadores de Pt-BaO/ Al_2O_3 , el principal rol del Pt es adsorber O_2 , el cual, una vez adsorbido, puede ponerse en contacto mediante un mecanismo de *spillover* con el NO adsorbido en sitios BaO. La oxidación de NO a NO_2 sobre Pt no fue una etapa necesaria en el proceso de almacenamiento de NO_x de acuerdo a estos autores, ya que el NO puede reaccionar directamente con la fase BaO. Por otro lado, Hodjati y col. [19] determinaron que el agregado de Pt no tiene una influencia significativa en la capacidad de adsorción de NO_x en óxidos tipo perovskitas (ABO_3).

Lietti y col. [20] demostraron que durante el almacenamiento de NO_x en catalizadores de Pt-Ba/ Al_2O_3 se forman primero nitritos, que luego son oxidados a nitratos. Una vez que el proceso de almacenamiento ha sido completado, cerca del 80 % de los NO_x almacenados se encuentran bajo la forma de nitratos. El H_2O tiene un efecto promotor a bajas temperaturas, pero inhibidor a temperaturas más altas sobre las reacciones involucradas en el proceso de adsorción. Por el contrario, el CO_2 tiene un efecto inhibidor a cualquier temperatura. La reducción de los NO_x almacenados en corriente de He + H_2 es muy rápida y está limitada por la concentración de hidrógeno a cualquier temperatura, siendo además altamente selectiva hacia N_2 . Olsson y col. [21] por su parte, también estudiaron este mecanismo, y propusieron un modelo cinético del tipo Langmuir Hinshelwood para el mismo. Sin embargo, este modelo cinético no fue capaz de predecir el incremento en la cantidad de NO_x desorbidos en presencia de Pt. Por lo tanto, el mecanismo fue modificado para incluir una etapa reversible de *spillover* superficial de NO_2 entre sitios de Pt y sitios de BaO. También se observó una gran diferencia en la temperatura de desorción de NO_x entre

BaO/Al₂O₃ y Pt/BaO/Al₂O₃ cuando se agregó NO a la corriente gaseosa de la etapa de desorción. De acuerdo al modelo planteado, el NO reacciona con el oxígeno sobre el Pt, formando NO₂, el cual se desorbe fácilmente de los sitios de Pt. Esto resulta en una disminución del cubrimiento de oxígeno en Pt, aumentando así el número de sitios libres de Pt, lo cual resulta en un aumento del *spillover* de NO_x desde los sitios de almacenamiento hacia el Pt. En relación a la etapa de descomposición, James y col. [22] demostraron que la presencia de Pt disminuye la estabilidad del Ba(NO₃)₂ e induce a que la descomposición catalítica tenga lugar sin la necesidad de una atmósfera reductora.

La influencia de la composición de metales nobles (Pt y Rh) en el desempeño de un catalizador Pt,Rh,Ba/Al₂O₃ fue investigada por Amberntsson y col. [23]. Ellos concluyeron que una combinación de Pt y Rh es esencial para obtener un buen desempeño de un catalizador de almacenamiento de NO_x, ya que la presencia de ambos metales aumenta la eficiencia global del catalizador, a pesar de que la cantidad de NO_x almacenados es menor. El Pt es importante fundamentalmente en la etapa de oxidación del NO durante el período de operación en exceso de oxígeno, mientras que el Rh lo es para la reducción del NO en los períodos reductores. Kim y col. [24] estudiaron el efecto de Co y Rh como promotores del catalizador Pt/BaO/Al₂O₃ para el almacenamiento y reducción de óxidos de nitrógeno (NSR). El agregado de Rh disminuye la capacidad de almacenamiento de NO_x, pero aumenta la eficiencia durante la etapa de reducción. El Co, por el contrario, mostró el efecto inverso.

En este capítulo se estudiarán catalizadores soportados en La₂O₃ en relación a su capacidad como trampas de NO_x. Se investigarán distintas formulaciones catalíticas conteniendo Pt, Rh y K, o sólo algunos de estos metales. El potasio se incorporó, de acuerdo al caso, como nitrato de potasio o como hidróxido, en impregnación simultánea con los metales nobles, o en por impregnaciones sucesivas.

2 Resultados y discusión

2.1 Interacción con los NO_x

Se realizaron estudios gravimétricos con el objetivo de estudiar la interacción entre la superficie de los catalizadores y los NO_x. En estos experimentos, se miden los cambios de peso que sufre la muestra como consecuencia de la adsorción y descomposición de NO+O₂, tal como se explicó en el Capítulo 2 (Sección 6). Los gráficos que muestran los resultados obtenidos en estas experiencias se dividen en dos secciones: la izquierda, correspondiente al tratamiento de la muestra en corriente de NO + O₂, y la derecha al correspondiente en flujo de He. El primer punto de cada curva (a 70 °C) representa los NO_x adsorbidos a esta

temperatura. Cabe destacar que no se representan en los gráficos los enfriamientos en corriente de NO_x o de helio. Se presentarán a continuación los resultados obtenidos con las distintas formulaciones catalíticas estudiadas.

2.1.1 Catalizadores preparados con KOH, por impregnación sucesiva

Se ha establecido previamente que el La₂O₃ tiene una gran capacidad para interactuar con los óxidos de nitrógeno, formando compuestos nitratos superficiales que eventualmente pueden migrar al interior del sólido formando especies volumétricas [13]. Por lo tanto, en los catalizadores que se estudian en este trabajo, el soporte óxido de lantano cumple un rol fundamental en el funcionamiento de los mismos como trampa de NO_x. Tanto el potasio como los metales nobles introducen sustanciales modificaciones en el desempeño del soporte La₂O₃ durante la adsorción-desorción de NO_x. Este aspecto se discutirá en detalle más adelante, en la Sección 2.1.5, una vez que se hayan analizado los distintos grupos de catalizadores preparados.

La Figura 1 muestra los resultados obtenidos con los catalizadores soportados en La₂O₃ preparados con KOH. En estos catalizadores el K fue incorporado en una etapa posterior a la impregnación de los metales nobles. Como puede observarse, durante el tratamiento térmico en corriente de NO_x, el catalizador K_{OH}/La₂O₃ presenta mayor capacidad de adsorción que el resto de los catalizadores, en todo el rango de temperatura.

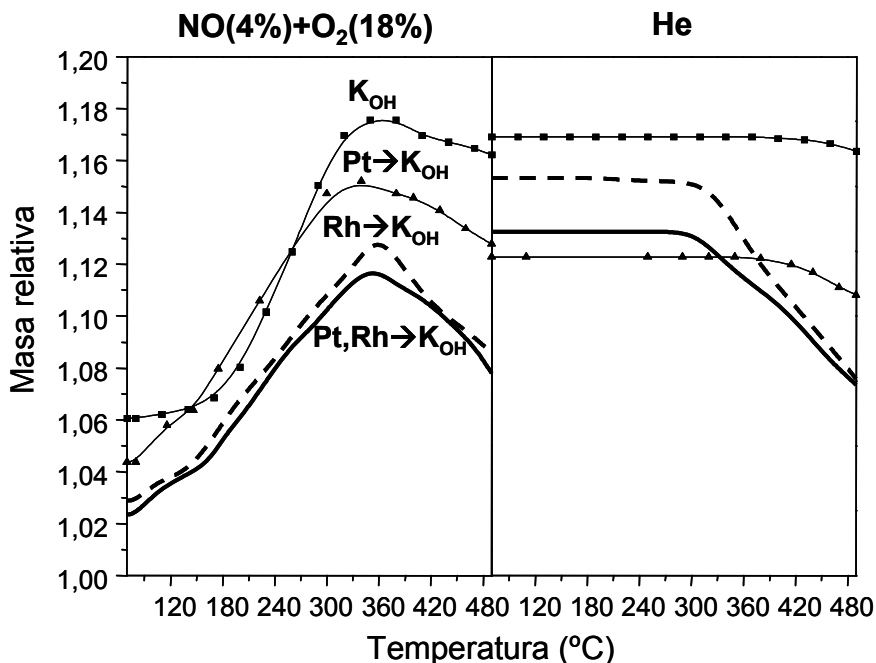


Figura 1- Adsorción de NO(4%)+O₂(18%) (izquierda) y descomposición en He (derecha) en microbalanza. Catalizadores preparados con KOH, impregnación sucesiva.

A lo largo de estos experimentos gravimétricos, se forman dos tipos de especies como consecuencia de la interacción entre los NO_x y los sólidos: especies adsorbidas superficiales, que pueden formarse a bajas temperaturas, y especies volumétricas que se forman como consecuencia de la difusión y reacción dentro de los sólidos cuando aumenta la temperatura. Así, las especies superficiales pueden formar especies volumétricas, y viceversa, dependiendo de la temperatura. La formación de NO_2 es necesaria para la formación tanto de especies superficiales como volumétricas. Dicha transformación de NO a NO_2 es catalizada por los metales nobles. Sin embargo, dadas las características del equipo utilizado para realizar estos experimentos gravimétricos, hay tiempo de residencia suficiente entre la corriente gaseosa y la muestra sólida para garantizar la formación de NO_2 . La relación NO_2/NO medida en experiencias previas en este equipo fue de 1300 [11]. Por lo tanto, la transformación a NO_2 no es una etapa limitante en estos experimentos, razón por la cual la capacidad de adsorción en el catalizador $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ es similar a la de los catalizadores que también contienen metales nobles.

Como puede verse en la Figura 1, para el catalizador $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ la masa relativa aumenta hasta aproximadamente los 330 °C, y luego permanece prácticamente constante. Esto indica que se formaron especies nitratos estables sobre la superficie del catalizador. Más aún, estas especies permanecen estables incluso luego del calentamiento en helio. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente en el grupo de trabajo con catalizadores $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ [13], así como también con lo reportado por otros autores para distintos catalizadores conteniendo potasio. Park y col. [3] demostraron que la impregnación simultánea de óxidos de bario y de potasio sobre alúmina aumenta la fuerza de interacción del primero con el NO_2 , aumentando así la estabilidad de los nitratos formados. En un trabajo de Lesage y col. [25] se comparó el desempeño de un catalizador típico NSR, el $\text{Pt-Rh}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$, con uno conteniendo potasio como compuesto de almacenamiento de NO_x . Sus resultados indicaron que la presencia de K aumenta la basicidad, lo cual se traduce en una mayor cantidad de NO_x adsorbidos, y en un retraso en la desorción de los mismos durante la etapa reductora. Además, en trabajos previos del grupo [13] se han hecho estimaciones teniendo en cuenta la cantidad de NO_x consumidos y el área superficial de los sólidos estudiados, y se concluyó que los NO_x reaccionan fácilmente con el óxido de lantano para formar compuestos nitratos volumétricos.

En el caso de los catalizadores que contienen metales nobles, por el contrario, las especies formadas durante el tratamiento en corriente de NO_x se descomponen parcialmente a altas temperaturas (por encima de 350 °C). Para las formulaciones cuyos resultados se presentan en la Figura 1, este efecto es más marcado en presencia de Rh. Esto permite que durante el enfriamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$, los nitratos puedan re-adsorberse

sobre la superficie de estos catalizadores, lo cual está representado por la discontinuidad de las curvas, que es muy pequeña para los catalizadores que no contienen rodio.

Como ya se explicó, una vez finalizado el calentamiento en corriente de $\text{NO} + \text{O}_2$, a $490\text{ }^\circ\text{C}$, los sólidos se enfrían en esta misma corriente gaseosa. A partir de este punto del tratamiento, por lo tanto, el descenso de temperatura provoca un continuo aumento de masa relativa, debido a la formación tanto de especies superficiales como volumétricas. Durante la etapa de calentamiento, los nitratos formados comienzan a descomponerse, a partir de un cierto valor de temperatura. Durante el enfriamiento, en cambio, no existe ninguna condición que impida que dichos nitratos permanezcan en el sólido. Por esta razón, la masa relativa puede alcanzar en la segunda etapa mayores valores que en la primera, tal como ocurre para los catalizadores $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt,Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$.

Estos resultados indican que los metales nobles Pt y Rh juegan un papel fundamental en la adsorción-descomposición de NO_x , modificando la fuerza de adsorción de al menos una fracción de los compuestos de NO adsorbidos en presencia de oxígeno. A pesar de que las temperaturas a las cuales comienza la descomposición para el $\text{Pt} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ son similares que para los catalizadores que contienen rodio, la fracción que se descompone es mucho menor. Como puede observarse, cuando los catalizadores de rodio se calientan en atmósfera de helio, una fracción importante de las especies nitrato se descomponen a partir de los $300\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura a la cual tiene lugar la descomposición está principalmente influenciada por factores termodinámicos. Por el contrario, es más probable que la cantidad de nitratos descompuestos tanto en atmósfera de $\text{NO} + \text{O}_2$ como de He esté controlada por la cinética del proceso. Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados obtenidos con estos catalizadores, la presencia de rodio estaría aumentando la velocidad del mismo.

De acuerdo a los resultados presentados hasta aquí, la presencia de metales nobles evita la formación de especies estables sobre la superficie de los catalizadores, facilitando la descomposición de los nitratos, tanto en atmósfera de NO_x como de inerte. Existen varios estudios que reportan que uno de los efectos del platino es el de mejorar el desempeño de los catalizadores en cuanto a la descomposición de las especies nitrato previamente formadas sobre la superficie de los mismos, facilitando así el proceso de regeneración de la trampa de NO_x [15,18,21,22]. No obstante, los resultados presentados en la Figura 1 demuestran que, para las formulaciones estudiadas aquí, el efecto del Rh es incluso mucho más marcado que el del Pt. Abdulhamid y col. [26] observaron, en experimentos de TPD de NO_2 con catalizadores $\text{M}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que cuando $\text{M} = \text{Rh}$, el pico de desorción ocurre a menores temperaturas, comparado con Pt o Pd, atribuyendo la diferencia de comportamiento a la distinta movilidad de las especies NO_x superficiales dependiendo del tipo de metal noble.

Se ha establecido anteriormente que el Rh puede adsorber NO_x a baja temperatura cuando está en la forma oxidada, formando Rh–NO⁺ [27]. Es probable que este compuesto se descomponga a altas temperaturas, y por lo tanto podría ser el complejo intermediario formado en presencia de NO, y responsable de la descomposición/desorción de los nitratos a altas temperaturas, tanto en atmósfera de NO_x como de helio. Esto explica por qué los catalizadores que contienen Rh presentan las menores ganancias de peso al final del calentamiento en NO+O₂, así como también las mayores readsorciones durante el enfriamiento en corriente de NO_x (ver Tabla 1).

Tabla 1- Adsorción de NO_x en las experiencias de microbalanza

| Catalizador | ΔNO_2^a | | |
|---|-----------------------|---------------------|-------------------------------|
| | $\text{NO}_2(490)^b$ | $\text{NO}_2(70)^c$ | $\text{NO}_2 \text{ reads}^d$ |
| K _{OH} /La ₂ O ₃ | 3,52 | 3,61 | 0,09 |
| Pt→K _{OH} /La ₂ O ₃ | 2,71 | 2,67 | - |
| Rh→K _{OH} /La ₂ O ₃ | 1,85 | 3,33 | 1,48 |
| Pt,Rh→K _{OH} /La ₂ O ₃ | 1,72 | 2,88 | 1,16 |

^a ΔNO_2 = mmol NO₂ adsorbido/g de catalizador

^b NO₂ adsorbido luego del tratamiento en corriente de NO_x hasta 490 °C

^c NO₂ adsorbido luego del enfriamiento en corriente de NO_x

^d NO₂ readsorbido= NO₂ (70) – NO₂ (490)

2.1.2 Catalizadores preparados con KOH, por coimpregnación

La Figura 2 ilustra los resultados correspondientes a los catalizadores preparados con KOH como precursor, coimpregnado con los metales nobles. Se prepararon catalizadores con un único metal noble (Pt o Rh) o con ambos, utilizando las mismas cargas metálicas que para aquellos preparados por impregnación sucesiva, con el objetivo de investigar el efecto de la secuencia de impregnación sobre la interacción entre los metales nobles y el potasio.

Los resultados obtenidos coinciden con lo encontrado para los catalizadores preparados por impregnación sucesiva en cuanto al efecto de los metales nobles en la desestabilización de las especies nitrato formadas durante la adsorción. Sin embargo, se observan algunas diferencias con los anteriores. En lo que se refiere a la etapa de adsorción (parte izquierda de la Figura 2), todos los catalizadores exhibieron capacidades de adsorción semejantes.

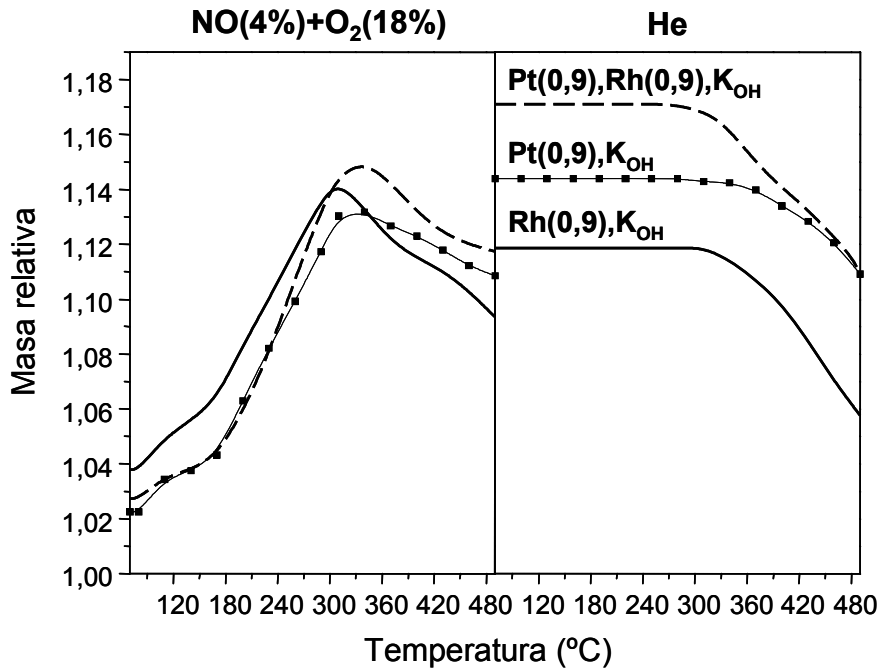


Figura 2- Adsorción de NO(4%)+O₂(18%) (izquierda) y descomposición en He (derecha) en microbalanza. Catalizadores preparados con KOH por coimpregnación.

En estudios previos [28] se ha reportado que la capacidad de adsorción de NO_x de catalizadores del tipo M/BaCO₃/Al₂O₃, siendo M= Pd, Pt o Rh, depende del tipo de metal noble. Con Pd y Rh se obtuvieron las mayores y menores capacidades, respectivamente. Ambertsson y col. [23] concluyeron que, mientras el Pt favorece la adsorción de NO_x, el agregado de Rh resulta negativo para este fin, disminuyendo la capacidad de adsorción. Similares resultados fueron obtenidos por Kim y col. [24] cuando compararon el efecto de los metales cobalto y rodio. Por otro lado, también se han llevado a cabo estudios que demostraron que la presencia de Rh en catalizadores Pt,Ba/*washcoat* aumentó la cantidad de NO almacenados [16].

Si se tienen en cuenta las máximas capacidades de adsorción obtenidas con los catalizadores preparados por impregnación sucesiva (Figura 1), podría decirse que el agregado de Rh, en este caso, disminuyó dicha capacidad. Con el catalizador de Pt se alcanzó el mayor valor de masa relativa. No obstante, este no fue el caso para los catalizadores preparados por coimpregnación (Figura 2), ya que no existen diferencias significativas en las capacidades de adsorción de los mismos. Cabe aclarar que la mayor parte de los trabajos que mencionan el efecto benéfico del Pt en la adsorción lo atribuyen a su capacidad de catalizar la oxidación de NO a NO₂, el cual es un paso previo necesario para el atrapamiento de NO_x. Como ya se ha explicado, en el equipo utilizado para estos estudios esta no es una etapa limitante, ya que el NO₂ ya se ha formado antes de alcanzar la superficie catalítica. Por lo tanto, puede decirse que el tipo de metal noble no influye

significativamente en la capacidad de adsorción de NO_x de los materiales estudiados en este trabajo. Probablemente la misma esté relacionada con las especies de lantano predominantes, ya que en estos catalizadores los nitratos son almacenados principalmente sobre el soporte. Este punto se discutirá en detalle más adelante.

De manera similar a lo encontrado para los catalizadores preparados por impregnación sucesiva, se observa que los nitratos comienzan a descomponerse, tanto en atmósfera de NO_x como de helio, por encima de los 300 °C aproximadamente. También en coincidencia con los resultados anteriores, el rodio parece tener una influencia más significativa que el platino, ya que la fracción de especies nitrato que se descompone es mayor en ambas corrientes cuando la formulación catalítica contiene rodio.

En la Tabla 2 se calculan las pérdidas de peso porcentuales durante la descomposición en atmósfera inerte para cada uno de los catalizadores estudiados hasta el momento. La tendencia en cuanto a la cantidad de NO₂ descompuesto para los catalizadores preparados por impregnación sucesiva sigue el orden: Rh,K > Pt,Rh,K > Pt,K, mientras que para los preparados por coimpregnación dicho orden es: Pt,Rh,K > Rh,K > Pt,K. Sin embargo, la diferencia entre los valores calculados para el catalizador de rodio y el bimetálico es muy pequeña. Por lo tanto puede decirse que, en general, se conserva la tendencia observada anteriormente en cuanto al mayor efecto del rodio en la descomposición de los nitratos adsorbidos. Por otro lado, en esta serie de catalizadores, si bien el de platino fue el que menor cantidad de NO_x descompuso, la diferencia con el resto fue menos notoria, de acuerdo a lo expuesto en la Tabla 2.

Tabla 2- Pérdidas de peso durante la etapa de desorción en helio para los catalizadores preparados con KOH por distintos métodos de impregnación.

| Catalizador | Método impregnación K | Δm (%) ^a |
|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Pt→K _{OH} | Sucesiva | 1,41 |
| Pt,K _{OH} | Coimpregnación | 3,47 |
| Rh→K _{OH} | Sucesiva | 7,73 |
| Rh,K _{OH} | Coimpregnación | 6,03 |
| Pt,Rh→K _{OH} | Sucesiva | 5,91 |
| Pt,Rh,K _{OH} | Coimpregnación | 6,17 |

$$^a \Delta m (\%) = (m_1 - m_2) / w_0 * 100$$

m₁: Masa medida al comienzo de la etapa de desorción (70°C)

m₂: Masa medida al final de la etapa de desorción (calentamiento en helio hasta 490 °C seguido de enfriamiento en la misma corriente).

w₀: Masa inicial (masa medida al final del pretratamiento en helio).

2.1.3 Catalizadores preparados con KNO_3

Utilizando KNO_3 como precursor de potasio, se prepararon catalizadores bimetalicos con distintos contenidos de Pt y Rh, por el método de coimpregnación. Las curvas de adsorción-desorción de NO_x obtenidas con estos catalizadores se presentan en la Figura 3 y Figura 4, junto con la correspondiente al catalizador sin metales nobles.

Todos los catalizadores bimetalicos exhiben un comportamiento similar, marcadamente distinto al del KNO_3/La_2O_3 . Durante la primera etapa (parte izquierda de las figuras), el catalizador sin metales nobles presenta menor capacidad de adsorción de NO_x en todo el rango de temperaturas estudiado, a diferencia de lo observado para la serie de catalizadores preparados con KOH como precursor de potasio. Sin embargo, en estos sólidos, tanto el potasio como el lantano pueden interactuar con los NO_x , formando las especies nitrato. Por el contrario, se ha demostrado anteriormente que en los catalizadores preparados a partir de KNO_3 , este compuesto no se descompone durante la etapa de calcinación [11]. Por esta razón, sólo el soporte óxido de lantano puede adsorber NO_x , disminuyendo el KNO_3 la capacidad global de adsorción. Por otro lado, como se observa en las experiencias gravimétricas, los nitratos pierden estabilidad en presencia de los metales nobles. Podría ocurrir por lo tanto, que parte del nitrato de potasio se descomponga durante la calcinación de los catalizadores que contienen Pt y Rh, lo cual produciría el aumento en la capacidad de adsorción de NO_x observado en las experiencias de balanza.

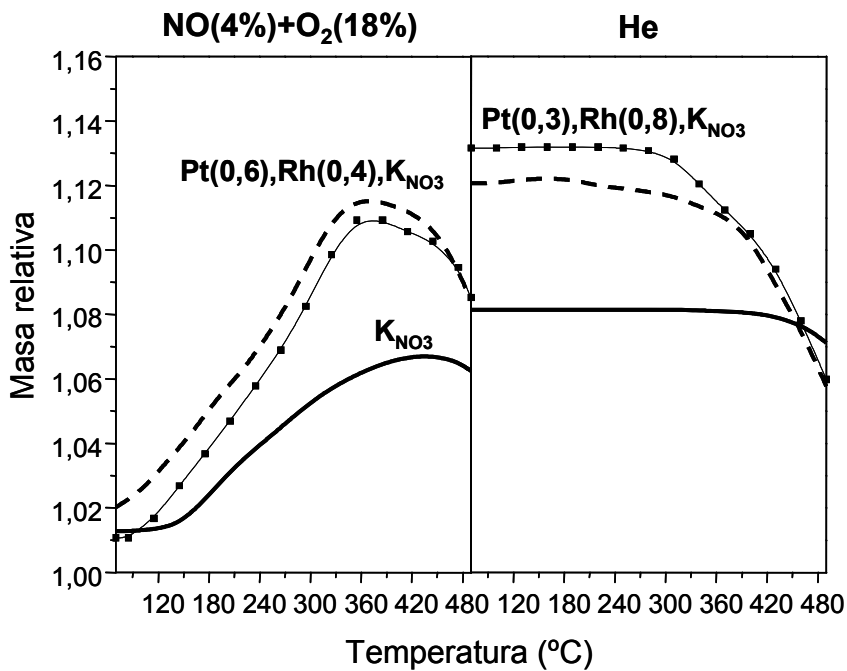


Figura 3- Adsorción de $NO(4\%)+O_2(18\%)$ (izquierda) y descomposición en He (derecha) en microbalanza. Catalizador sin metales nobles y bimetalicos, preparados con KNO_3 .

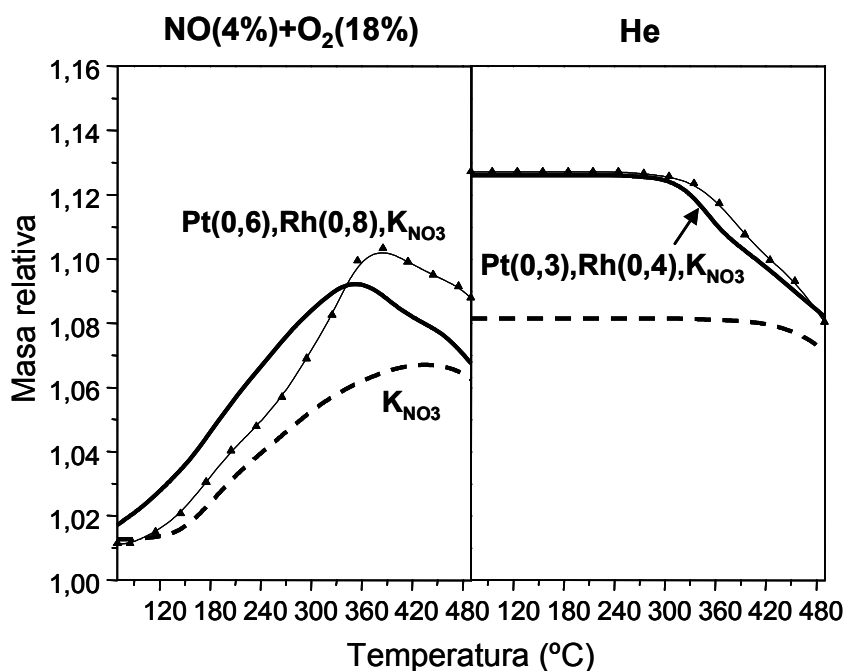


Figura 4- Adsorción de NO(4%)+O₂(18%) (izquierda) y descomposición en He (derecha) en microbalanza. Catalizador sin metales nobles y bimetálicos, preparados con KNO₃.

Como puede observarse, para los catalizadores bimetálicos la máxima adsorción se alcanza a temperaturas entre 340 y 380 °C, ya que por encima de estos valores las especies adsorbidas comienzan a descomponerse. Para el KNO₃/La₂O₃, en cambio, la adsorción continúa hasta los 440 °C, y recién por encima de este valor se comienza a producir una pequeña descomposición.

Con respecto a la estabilidad de las especies formadas, los resultados están de acuerdo con los correspondientes a los catalizadores preparados con KOH. En presencia de los metales nobles Pt y Rh, se produce la descomposición de una fracción de los nitratos previamente adsorbidos, tanto en atmósfera oxidante como inerte. La descomposición en corriente de NO+O₂ permite que los catalizadores bimetálicos puedan reabsorber NO_x durante la etapa de enfriamiento en la misma corriente. Si bien los cambios de masa durante dicho enfriamiento no se grafican, la readsorción está representada por la diferencia entre el último valor registrado en corriente de NO_x y el primer valor correspondiente a atmósfera inerte. En la Tabla 3 se calcularon dichos valores, expresados como NO₂. Para el catalizador que no contiene metales nobles, la descomposición es prácticamente nula, razón por la cual la capacidad de readsorción es pequeña, comparada con la que se obtiene con los catalizadores que contienen Pt y Rh.

Tabla 3- Adsorción de NO_x en catalizadores preparados con KNO₃

| Catalizador | ΔNO_2 | | |
|--|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| | NO ₂ (490) | NO ₂ (70) | NO ₂ reads |
| KNO ₃ /La ₂ O ₃ | 1,36 | 1,77 | 0,41 |
| Pt(0,3),Rh(0,8),KNO ₃ /La ₂ O ₃ | 1,85 | 2,86 | 1,01 |
| Pt(0,6),Rh(0,4),KNO ₃ /La ₂ O ₃ | 1,84 | 2,62 | 0,78 |
| Pt(0,6),Rh(0,8),KNO ₃ /La ₂ O ₃ | 1,90 | 2,76 | 0,86 |
| Pt(0,3),Rh(0,4),KNO ₃ /La ₂ O ₃ | 1,46 | 2,74 | 1,28 |

En la Tabla 4 se muestran los valores correspondientes a las pérdidas de peso medidas durante la etapa de desorción en atmósfera inerte (parte derecha de las figuras). Al igual que en corriente de NO_x, la cantidad de especies que se descomponen en helio es mucho mayor en presencia de metales nobles. Los catalizadores bimetalicos representados en la Figura 3 presentan un comportamiento muy similar entre sí, al igual que los representados en la Figura 4. Entre estos dos pares de catalizadores, los primeros presentan mayor capacidad de adsorción y mayor pérdida de peso durante la desorción. Por lo tanto, con estas muestras se obtuvieron los mejores resultados, tanto en relación a la cantidad de nitratos adsorbidos como a la facilidad de descomposición de los mismos. Sin embargo, si se observan las formulaciones de estos catalizadores no se puede decir que exista una correlación entre este comportamiento y el contenido de Pt y Rh de los mismos. Al igual que se planteó para los catalizadores preparados con KOH, las diferentes capacidades de adsorción pueden guardar relación con las especies de lantano presentes en los sólidos, lo cual se discutirá también más adelante.

Tabla 4- Pérdidas de peso durante la etapa de desorción en helio para los catalizadores preparados con KNO₃.

| Catalizador | Δm (%) |
|--|----------------|
| KNO ₃ /La ₂ O ₃ | 1,05 |
| Pt(0,3),Rh(0,8),KNO ₃ /La ₂ O ₃ | 7,18 |
| Pt(0,6),Rh(0,4),KNO ₃ /La ₂ O ₃ | 6,31 |
| Pt(0,6),Rh(0,8),KNO ₃ /La ₂ O ₃ | 4,68 |
| Pt(0,3),Rh(0,4),KNO ₃ /La ₂ O ₃ | 4,33 |
| Pt(0,3),KNO ₃ /La ₂ O ₃ | 3,12 |
| Rh(0,4),KNO ₃ /La ₂ O ₃ | 5,94 |

Además de los catalizadores bimetalicos, se prepararon otros conteniendo un único metal noble, y potasio, incorporado como KNO_3 . En la Figura 5 se muestran los resultados obtenidos con dichos catalizadores, junto con el correspondiente al catalizador bimetalico con igual contenido de Pt y Rh que aquellos.

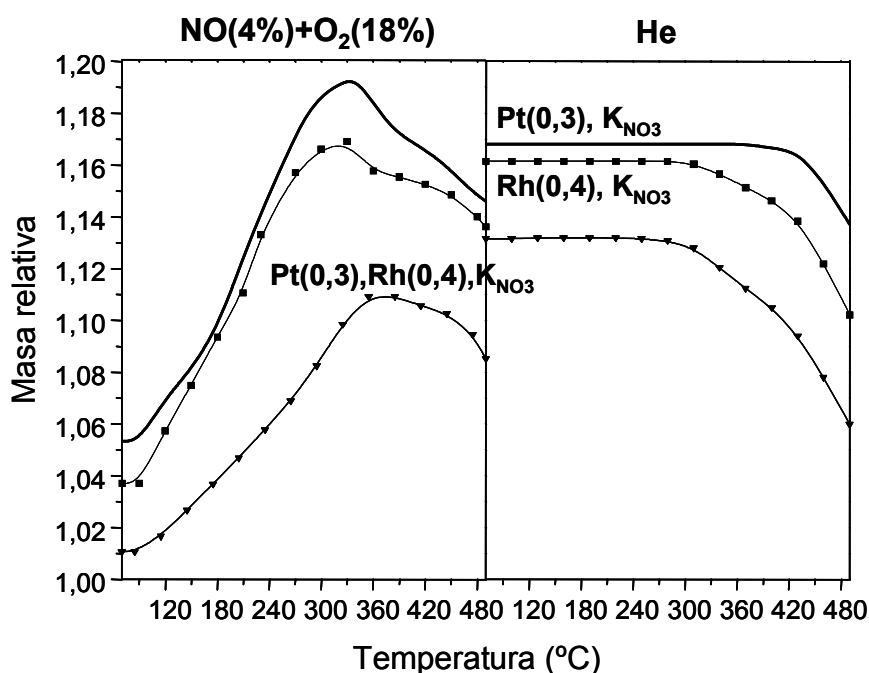


Figura 5- Adsorción de $\text{NO}(4\%)+\text{O}_2(18\%)$ (izquierda) y descomposición en He (derecha) en microbalanza. Catalizadores monometálicos y bimetalico, preparados con KNO_3 .

La capacidad de adsorción de los catalizadores monometálicos es muy similar entre sí, y bastante superior a la del catalizador bimetalico. Además, comparando los resultados obtenidos con los catalizadores mono y bimetalicos, puede verse que para los primeros, no sólo la máxima cantidad de NO_x adsorbidos es mayor, sino que las temperaturas a las cuales se alcanzan dichos máximos son las más bajas. Podría decirse que cuanto menor es la carga metálica total de los catalizadores, menor es la temperatura a la cual se alcanza la máxima capacidad de adsorción de NO_x , y a partir de la cual comienza la descomposición. Como ya se explicó anteriormente, esta propiedad no guarda relación con el tipo de metal noble, y los resultados obtenidos con estos catalizadores constituyen una evidencia más de ello. Los resultados de caracterización que se mostrarán más adelante permitirán correlacionar este aumento en la cantidad de NO_x adsorbidos con el tipo de compuestos de lantano presentes en el catalizador en el momento de realizarse las experiencias.

Al igual que lo observado para los catalizadores preparados con KOH, el catalizador monometálico de Rh presenta una mayor descomposición de las especies adsorbidas que el correspondiente de Pt. De acuerdo a los valores de la Tabla 4, la tendencia en lo que se refiere a la cantidad de NO₂ descompuesto sigue el orden: Rh,K_{NO3} > Pt(0,3),Rh(0,4),K_{NO3} > Pt,K_{NO3}. Se considera para la comparación el catalizador bimetalico cuyo contenido de Pt y Rh coincide con los de los monometálicos. Por lo cual se concluye que, coincidiendo con lo encontrado anteriormente, ambos metales nobles, Pt y Rh, contribuyen en la desestabilización de las especies nitrato, siendo el Rh el que tiene una mayor influencia.

2.1.4 Catalizadores sin potasio

Con el objetivo de investigar por separado el efecto de cada uno de los metales nobles, se prepararon catalizadores sin potasio. En la Figura 6 se representan las curvas de adsorción-desorción correspondientes a los catalizadores monometálicos y al bimetalico.

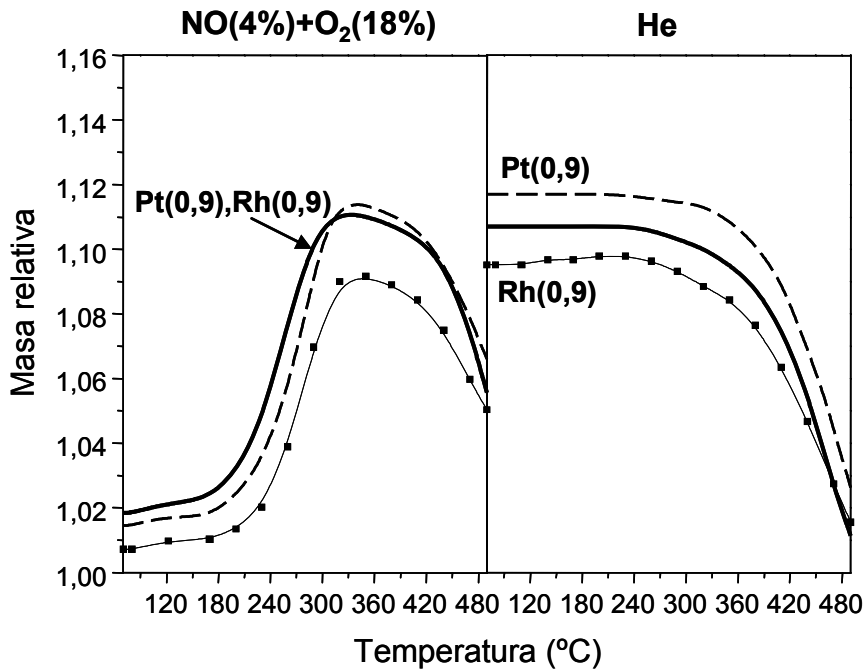


Figura 6- Adsorción de NO(4%)+O₂(18%) (izquierda) y descomposición en He (derecha) en microbalanza. Catalizadores de monometálicos y bimetalico, sin potasio.

El catalizador que únicamente contiene Rh mostró una capacidad de adsorción ligeramente menor a los otros dos en todo el rango de temperaturas estudiado. Sin embargo, el perfil de adsorción es prácticamente idéntico para las tres muestras. La cantidad de NO_x adsorbidos es muy pequeña a bajas temperaturas, menores a los 200 °C aproximadamente. A partir de este punto comienza a observarse, para todos los

catalizadores, un brusco aumento de la masa relativa; es decir, la velocidad de adsorción es muy alta en el rango de temperatura 200-330 °C. Finalmente, una vez alcanzado el punto de máxima capacidad de adsorción, los nitratos previamente adsorbidos comienzan a descomponerse en atmósfera de NO+O₂.

Como puede apreciarse en la parte derecha de la Figura 6, y observando los valores de pérdida de peso durante la desorción calculados en la Tabla 5, todos los catalizadores presentan una alta habilidad para descomponer las especies nitrato en atmósfera inerte. Más aún, de acuerdo a estos resultados, el catalizador de platino mostró una capacidad mayor que el de Rh para dicho fin. Si bien la diferencia no es muy grande, este resultado resulta interesante ya que es contrario a lo que se había observado para las demás formulaciones estudiadas hasta el momento, todas ellas conteniendo potasio. En este sentido, varios autores han reportado previamente un efecto benéfico del Pt en cuanto a la descomposición de los NO_x. Fridell y col. [15] estudiaron la adsorción de NO_x en catalizadores BaO/Al₂O₃, con y sin Pt. Encontraron que cuando la muestra contiene Pt, la temperatura de desorción de los NO_x entrampados es cerca de 100 °C menor que para BaO/Al₂O₃. Similares resultados fueron obtenidos por Olsson y col. [21] con el mismo tipo de catalizadores, quienes observaron un aumento en la velocidad de descomposición de los NO_x entrampados, junto con un descenso en la temperatura de desorción, en presencia de Pt. En base a estos resultados, los autores plantearon un mecanismo de *spillover* superficial de NO₂ entre los sitios de Pt y los de BaO. Fanson y col. [18] también reportaron que el Pt es capaz de participar en un mecanismo de spillover, aunque de acuerdo a ellos, el compuesto adsorbido y disociado sobre Pt es el O₂, o en caso de la etapa reductora, el H₂. El Pt parece jugar un rol mucho más importante en la descomposición que en la formación de especies nitrato superficiales. James y col. [22], por su parte, demostraron que la presencia de Pt disminuye la estabilidad térmica de Ba(NO₃)₂ e induce su descomposición catalítica, sin que sea necesario trabajar en una atmósfera reductora. La descomposición de los nitratos ocurre mediante una reacción catalítica homogénea en estado sólido.

Tabla 5- Pérdidas de peso durante la etapa de desorción en helio. Catalizadores sin potasio

| Catalizador | Δm (%) |
|--|--------|
| Pt(0,9)/La ₂ O ₃ | 9,07 |
| Rh(0,9)/La ₂ O ₃ | 7,97 |
| Pt(0,9),Rh(0,9)/La ₂ O ₃ | 9,57 |

Todas las formulaciones estudiadas anteriormente contenían potasio. Como ya se demostró en el Capítulo 3 (Sección 2.2.1), en estos catalizadores existe una fuerte interacción entre los metales nobles y el potasio, así como también con el soporte. Más aún, de acuerdo a los resultados de TPR dicha interacción es más marcada para los catalizadores de Pt. Por lo tanto, podría decirse que el platino tiene un efecto importante en la descomposición de las especies nitrato, pero éste se ve enmascarado en presencia de potasio. En la Figura 7 se grafican las descomposiciones en corriente de helio obtenidas con los catalizadores sin potasio, comparadas con las correspondientes a los catalizadores con igual contenido en metales nobles, pero a los cuales se les incorporó potasio como KOH, en una segunda etapa de calcinación. Para cada una de las formulaciones, las temperaturas a las cuales los nitratos comienzan a descomponerse son muy similares. Sin embargo, para los catalizadores de platino (Figura 7 A), la cantidad de NO_x desorbidos es mucho menor en presencia de potasio. Por el contrario, para los catalizadores de Rh y Pt,Rh (Figura 7 B y C, respectivamente), las pérdidas de peso durante la desorción no se ven afectadas en gran medida por la incorporación de potasio al catalizador.

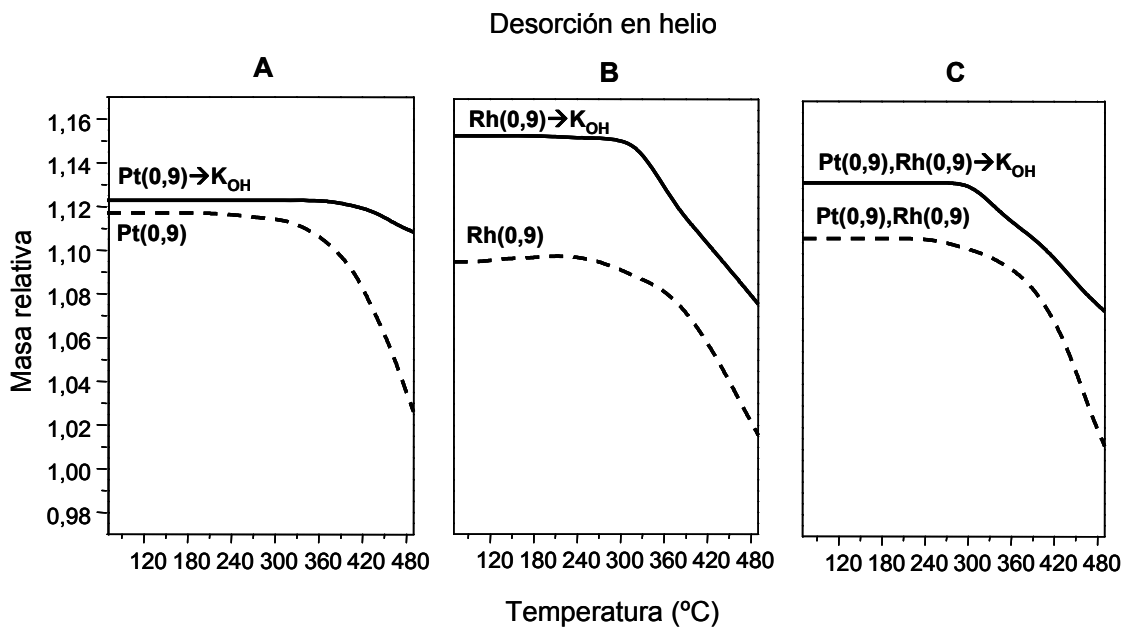


Figura 7- Descomposición de NO_x en corriente de helio. Catalizadores con y sin potasio. **A:** Catalizadores de Pt. **B:** Catalizadores de Rh. **C:** Catalizadores Pt,Rh.

2.1.5 Efecto de los componentes individuales

Resulta interesante analizar cómo se ve afectado el comportamiento individual del soporte óxido de lantano con el agregado de los distintos componentes activos a la formulación catalítica. En la Figura 8 se muestran los perfiles de adsorción-desorción del

soporte solo, calcinado a la misma temperatura que los catalizadores (500 °C), junto con los de catalizadores que únicamente contiene potasio, o metales nobles. Con respecto a este último, se eligió para la comparación el catalizador bimetalico de Pt,Rh, aunque cabe recordar que, de acuerdo a lo descrito en 2.1.4, cualquiera de los monometálicos exhibieron comportamientos muy similares a éste.

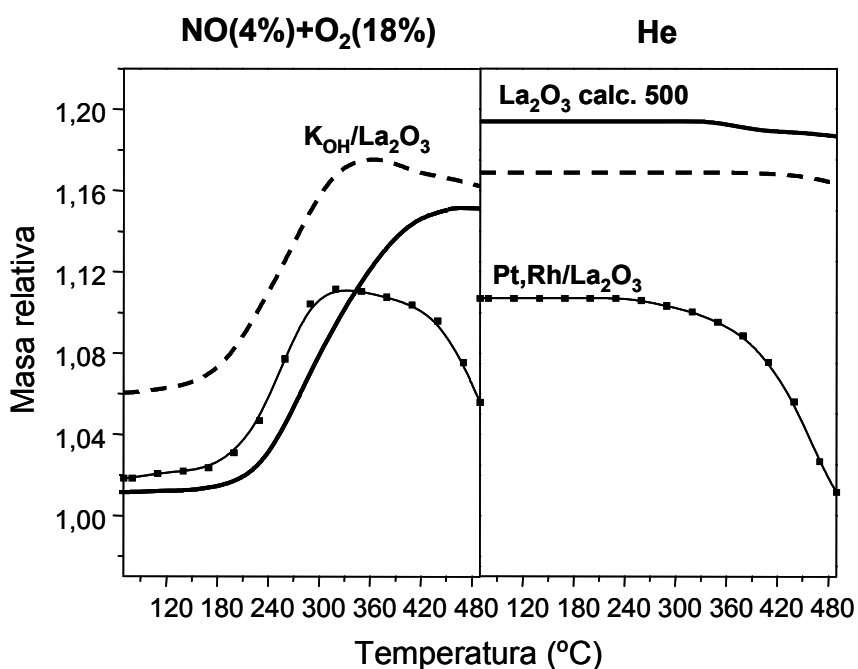


Figura 8- Adsorción de NO(4%)+O₂(18%) (izquierda) y descomposición en He (derecha) en microbalanza. La₂O₃ y catalizadores KOH/La₂O₃ y Pt,Rh/La₂O₃.

El La₂O₃ tiene baja capacidad de adsorción a temperaturas inferiores a los 200 °C, pero luego la misma comienza a aumentar rápidamente, y al finalizar el tratamiento térmico, a 490 °C, aún no se ha alcanzado la saturación. Por esta razón, durante la etapa de enfriamiento en corriente de NO+O₂ (no mostrada), el sólido continúa adsorbiendo NO_x, lo cual se ve reflejado en el valor de masa relativa superior medido al comienzo del tratamiento en helio. Las especies formadas son muy estables, y no se descomponen en corriente inerte hasta los 490 °C. Estos resultados se encuentran de acuerdo con lo reportado anteriormente en el grupo de trabajo [13].

Durante la etapa de adsorción, el catalizador Pt,Rh/La₂O₃ presenta un comportamiento similar al soporte a bajas temperaturas. Sin embargo, a partir de 300 °C, aproximadamente, comienza a ser más importante la descomposición de las especies, catalizada por la presencia de los metales nobles, y como consecuencia de ello, se produce una considerable disminución de la masa relativa a medida que aumenta la temperatura. Esta descomposición permite que durante la etapa de enfriamiento se produzca la

readsorción de NO_x , que nuevamente se descomponen por encima de los 300 °C durante el tratamiento térmico en helio.

De acuerdo a Takahashi y col. [14], cuanto mayor es la basicidad del compuesto de almacenamiento de NO_x , mayor la cantidad de NO_x almacenados, y mayor la estabilidad de los nitratos formados. Lesage y col. [25] encontraron que la presencia de K aumenta la basicidad, lo cual se traduce en una mayor cantidad de NO_x adsorbidos. Este efecto se observa al comparar el perfil de adsorción obtenido con el catalizador $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ con respecto al del soporte solo. Toops y col. [4] también observaron que el agregado de K al catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta su capacidad de adsorción de NO_x . Además, se ha demostrado que, de manera similar al óxido de bario, el óxido de potasio impregnado sobre alúmina actúa como material de almacenamiento de NO_2 , mediante su conversión a nitrato [3]. Por lo tanto, el aumento de la capacidad de adsorción del La_2O_3 en presencia de potasio no sólo se atribuye al aumento de la basicidad sino a que el potasio en sí mismo es capaz de actuar como componente de almacenamiento. A bajas temperaturas el rol predominante del K es el aumento de la basicidad. Por otro lado, Li y col. [5] reportaron que el agregado de potasio a catalizadores CoMgAlO facilita la formación de más tipos de especies adsorbidas conteniendo N, aumentando así la eficiencia en el atrapamiento de NO_x . Según estos autores, cuando aumenta el contenido de potasio, los nitratos monodentados se transforman en nitratos iónicos.

Como ya se mencionó, además de aumentar la capacidad de adsorción, el potasio tiene el efecto de incrementar la estabilidad de las especies adsorbidas. Así, cuando el catalizador no contiene metales nobles, no se produce la descomposición de dichas especies, ni en corriente de $\text{NO}+\text{O}_2$, ni en helio. Aún en presencia de Pt y Rh, el agregado de potasio disminuye, en cierta forma, la cantidad de NO_x que pueden descomponerse. Observando los valores de la Tabla 6, se comprueba que, a igual contenido de metales nobles, la pérdida de peso durante la etapa de desorción siempre resulta menor cuando se agrega potasio a la formulación.

Tabla 6- Pérdidas de peso durante la etapa de desorción en helio. Catalizadores con y sin potasio

| Catalizador | Δm (%) |
|--|----------------|
| Pt(0,9),Rh(0,9)/ La_2O_3 | 9,57 |
| Pt(0,9),Rh(0,9) \rightarrow K_{OH} | 5,91 |
| Pt(0,9),Rh(0,9), K_{OH} | 6,17 |

2.2 Caracterización de los catalizadores por FTIR

Los catalizadores estudiados en las experiencias gravimétricas fueron caracterizados por FTIR. Se presentarán los resultados correspondientes a dicha caracterización para cada uno de los grupos de catalizadores estudiados en la Sección 2.1.

2.2.1 Catalizadores preparados con KOH, por impregnación sucesiva

En la Figura 9 se muestran los espectros correspondientes a los catalizadores frescos, es decir, antes de ser usados en la microbalanza. Además, se tomaron muestras de cada uno de los catalizadores al final del tratamiento en NO+O₂ (luego del enfriamiento en esta corriente), y al final del tratamiento en helio. Estos espectros se muestran en la Figura 10.

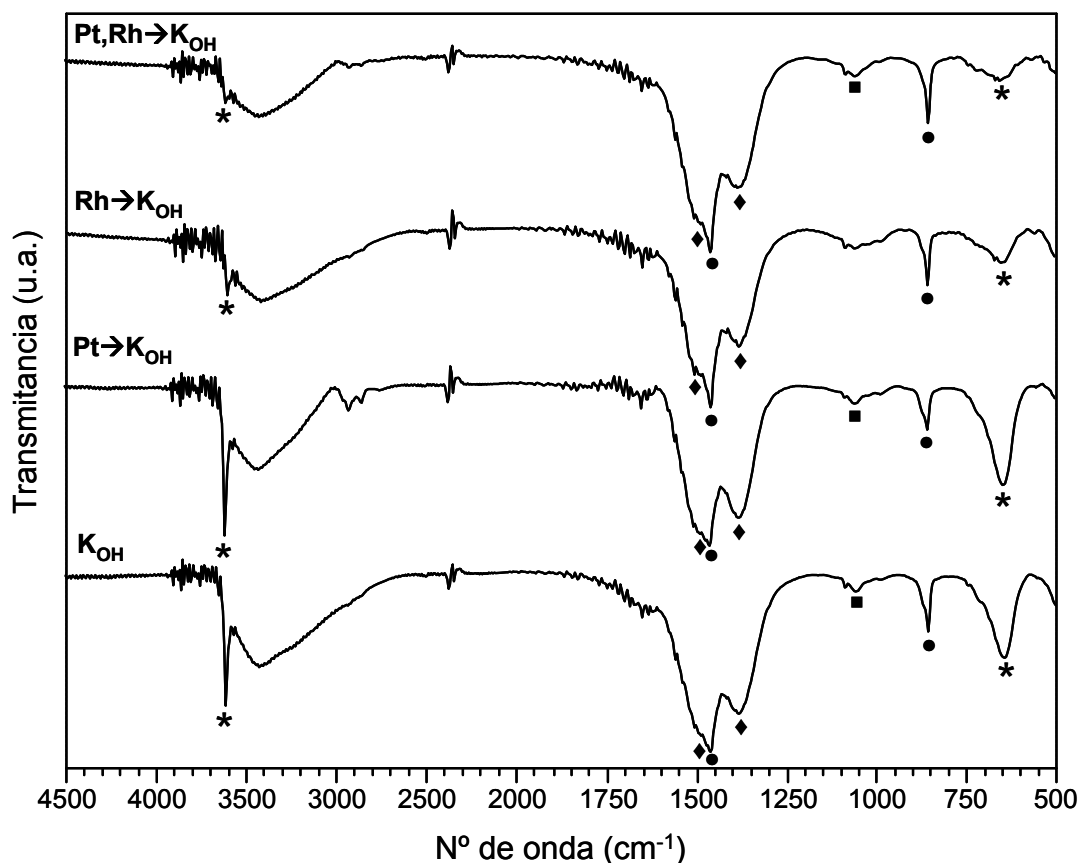


Figura 9- Espectros FTIR de los catalizadores preparados con KOH, por impregnación sucesiva. ■: K₂CO₃; *: La(OH)₃; ●: La₂O₂CO₃; ◆: La₂(CO₃)₃

Los espectros de los catalizadores frescos muestran principalmente señales correspondientes al soporte, aunque también se observan débiles señales que pueden asociarse al potasio. No se detectaron bandas características relacionadas con los metales nobles para ninguno de los catalizadores preparados. En cuanto al soporte óxido de lantano,

las fases predominantes son el $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y el $\text{La}(\text{OH})_3$, aunque también se observan señales correspondientes a $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$. Los oxicarbonatos de lantano pueden presentarse en tres formas polimórficas cristalinas distintas, identificadas como I, la y II. En estos catalizadores, la forma predominante es el $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ tipo II, con bandas características a 1508, 1465, 1087, 856 y 747 cm^{-1} [8]. Se observan una banda aguda a 3608 cm^{-1} , y una ancha a 644 cm^{-1} . Estas son características de las vibraciones de estiramiento y flexión, respectivamente, del grupo OH del $\text{La}(\text{OH})_3$ [29]. El precursor de potasio utilizado para preparar estos catalizadores fue el KOH. Sin embargo, no se detectaron señales de FTIR correspondientes a este compuesto. La señal a aproximadamente 1060 cm^{-1} puede asociarse al K_2CO_3 . Probablemente una parte del KOH inicialmente presente en los catalizadores haya formado esta fase durante la exposición al aire y posterior calcinación de los mismos. En el espectro del catalizador $\text{Pt} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ se observan algunas señales entre 2800 y 3000 cm^{-1} . De acuerdo a [30] estas pueden ser asignadas a la combinación y vibraciones sobretono de carbonatos.

Si se comparan los espectros obtenidos para los catalizadores frescos (Figura 9), puede observarse que en los dos primeros, correspondientes al $\text{Pt,Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}$ y $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ la especie predominante es el $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Las bandas asociadas al $\text{La}(\text{OH})_3$ son muy débiles en estas muestras. Por otro lado, los catalizadores $\text{Pt} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}$ y $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$, además de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ presentan cantidades importantes de $\text{La}(\text{OH})_3$. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los experimentos gravimétricos (Figura 1), el mayor contenido de $\text{La}(\text{OH})_3$ podría estar relacionado con una mayor capacidad de adsorción de NO_x por parte de los catalizadores.

El $\text{La}(\text{OH})_3$ se descompone a aproximadamente 380 °C, dando lugar a la formación de LaOOH [31]. Luego, el oxihidróxido se descompone para formar La_2O_3 en el rango de temperatura 400-550 °C. Sin embargo, esta transformación prácticamente no ocurre en presencia de potasio [31]. De acuerdo a esto, durante el pretratamiento de los catalizadores, previo a la adsorción de NO_x , el $\text{La}(\text{OH})_3$ inicialmente presente en los mismos se transforma a LaOOH . Por otro lado, las especies carbonato de lantano comienzan a descomponerse recién por encima de los 550 °C [31], por lo que durante el pretratamiento no se produce la descomposición de dichas especies. Por lo tanto, cuanto mayor sea el contenido inicial de $\text{La}(\text{OH})_3$ de los catalizadores, mayor cantidad de LaOOH tendrán al inicio del tratamiento en $\text{NO} + \text{O}_2$. Probablemente, la adsorción de NO_x ocurra con mayor facilidad sobre este compuesto que sobre el $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, provocando que los catalizadores que tienen un mayor contenido inicial de $\text{La}(\text{OH})_3$ presenten mayor capacidad de adsorción de NO_x . Se ha reportado que, para catalizadores $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$, cuanto mayor es el contenido de la fase $\text{La}(\text{OH})_3$, mayor es la interacción del mismo con CO_2 [31]. Dicha capacidad de interacción está relacionada con la basicidad de la superficie, de la misma manera que la

capacidad de interacción con los óxidos de nitrógeno. Por lo tanto, parece lógico pensar que, así como la presencia de $\text{La}(\text{OH})_3$ resulta beneficiosa para incrementar la capacidad del $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ de adsorber CO_2 , también lo es con respecto a la adsorción de NO_x . Resultados similares fueron obtenidos por Lietti y col. [20] con catalizadores que contenían bario como compuesto de almacenamiento de NO_x . Dichos autores determinaron, utilizando catalizadores $\text{Pt-Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que el almacenamiento de NO_x ocurre primero sobre BaO , luego en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y finalmente en BaCO_3 , en línea con el decreciente carácter básico de los distintos sitios de Ba de almacenamiento de NO_x . Asimismo, el almacenamiento en BaCO_3 resultó de menor importancia. Toops y col. [4], además, encontraron que la adsorción de NO_x ocurre con mayor velocidad en presencia de H_2O que en una atmósfera libre de la misma, atribuyendo este comportamiento al efecto promotor de los grupos oxidrilos superficiales.

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores también fueron caracterizados luego del tratamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$ y al final de los experimentos gravimétricos, es decir, luego del tratamiento en helio. En la Figura 10 se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores estudiados.

Previamente se ha reportado para catalizadores $\text{Pt-Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que durante el proceso de almacenamiento de NO_x se emite CO_2 debido a la descomposición de los carbonatos, ya que estos son inestables en presencia de NO/O_2 [16]. Mosqueda-Jiménez y col. [32] también demostraron, para este mismo tipo de catalizadores, que los carbonatos inicialmente presentes son reemplazados por especies nitrato de bario luego de un tratamiento de nitración de las muestras en corriente de 500 ppm NO y 10% O_2 . Las especies superficiales predominantes luego de dicho tratamiento, tanto en ausencia como en presencia de H_2O , resultaron ser especies nitrato coordinadas a diferentes sitios de bario. Estas especies presentaron diferencias de estabilidad, sugiriendo que los sitios de bario poseen distintas basicidades, y por lo tanto son capaces de estabilizar los nitratos a distintas temperaturas. Li y col. [5], por su parte, observaron que ocurre descomposición de los carbonatos superficiales inicialmente presentes en catalizadores CoMgAlO y su posterior transformación a nitratos o nitritos durante el proceso de almacenamiento de NO_x . Para nuestros catalizadores soportados en La_2O_3 , si bien se ha establecido que la adsorción ocurre más fácilmente en presencia de $\text{La}(\text{OH})_3$, los resultados de los experimentos gravimétricos, junto con los espectros de FTIR, demuestran que durante el proceso de adsorción de NO_x ocurre el reemplazo de parte de las especies carbonato de lantano por nitratos.

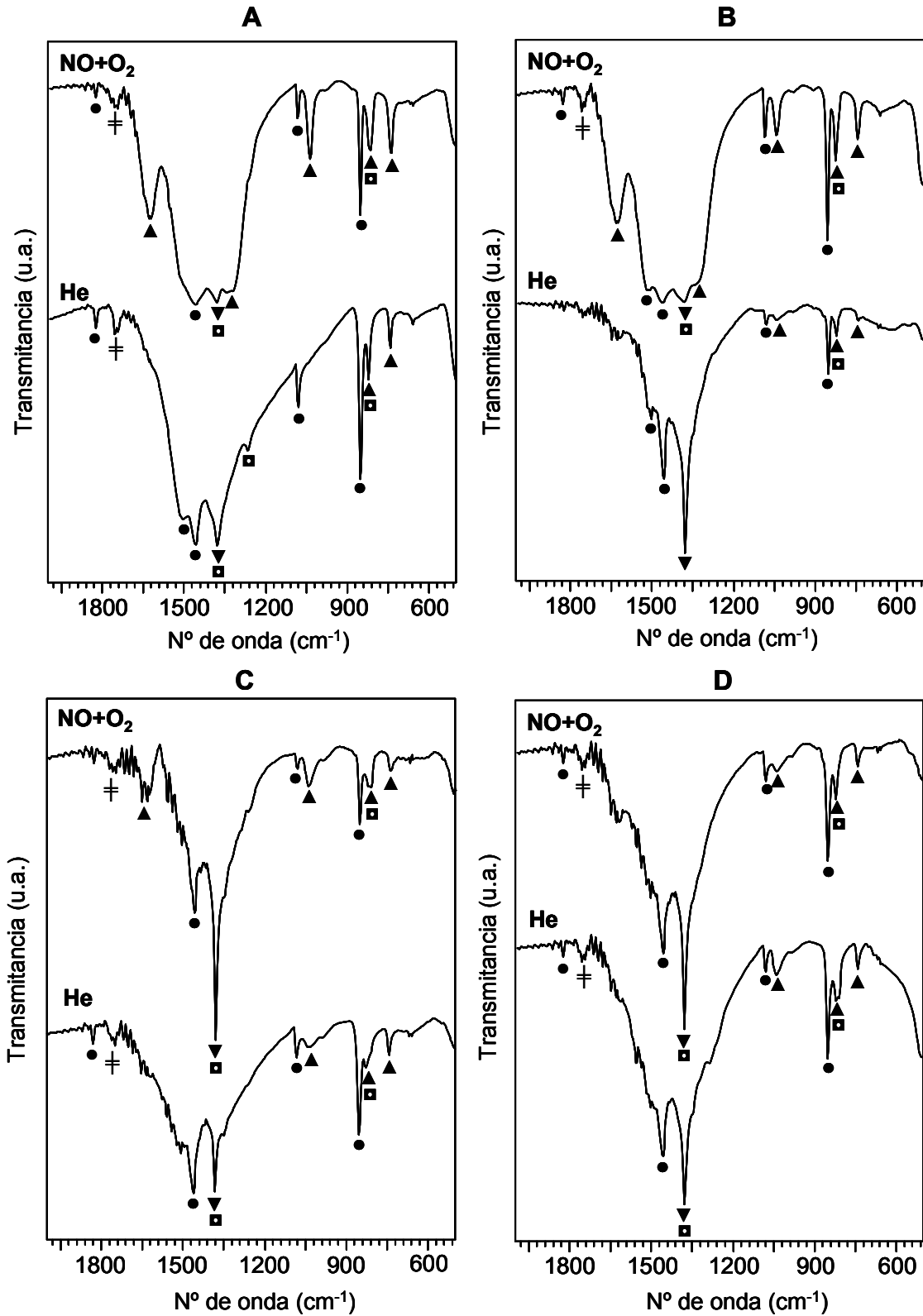


Figura 10- Espectros FTIR de los catalizadores al final del tratamiento en NO+O₂ y al final del tratamiento en helio. **A:** Pt(0,9),Rh(0,9)→K_{OH}/La₂O₃. **B:** Rh(0,9)→K_{OH}/La₂O₃. **C:** Pt(0,9)→K_{OH}/La₂O₃. **D:** K_{OH}/La₂O₃. * : La(OH)₃; • : La₂O₂CO₃; ▲ : La(NO₃)₃; ▼ : NO₃⁻ libres; ■ : KNO₃. † : NO₃⁻ sup.

En comparación con las especies identificadas en los espectros de las muestras frescas (Figura 9) se destaca la desaparición de las señales correspondientes al $\text{La}(\text{OH})_3$. Como ya se ha explicado, este compuesto se descompone durante el pretratamiento de los catalizadores hasta $490\text{ }^\circ\text{C}$ en helio. Sin embargo, tampoco se observan bandas correspondientes al LaOOH o La_2O_3 , lo cual indica que las especies formadas a partir del $\text{La}(\text{OH})_3$ se transformaron completamente a nitratos durante el tratamiento en NO_x . Por otro lado, en todos los espectros se observan las señales características del $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Por lo tanto, a diferencia del hidróxido, parte de las especies carbonato quedaron sin transformarse a nitratos en las condiciones empleadas. No obstante, aún aquellos catalizadores que inicialmente presentaban muy pequeñas cantidades relativas de $\text{La}(\text{OH})_3$ fueron capaces de adsorber NO_x , lo cual estaría indicando que los nitratos también se forman a partir de los carbonatos, aunque en menor medida.

En todos los espectros se observan bandas correspondientes a la formación del compuesto $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, que tiene señales características a 1640, 1470, 1347, 1300, 1050, 878, 820 y 745 cm^{-1} [33]. Además, se identifica a 1385 cm^{-1} la señal asociada a los NO_3^- libres, que también aparece como consecuencia del tratamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$. Por otro lado, no puede descartarse la formación de KNO_3 , ya que este compuesto presenta bandas de adsorción que se superponen con la de los nitratos libres, y con algunas de las señales características del $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. También se observa una señal a aproximadamente 1765 cm^{-1} , la cual podría corresponder a alguna especie del tipo nitrato superficial, ya que no aparecía en los espectros de los catalizadores frescos. Sin embargo, si bien los compuestos identificados son los mismos independientemente de la formulación de los catalizadores, sí se observan importantes diferencias en cuanto a las cantidades relativas de dichos compuestos.

Para los catalizadores $\text{Pt,Rh}\rightarrow\text{K}_{\text{OH}}$ y $\text{Rh}\rightarrow\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ (Figura 10 A y B, respectivamente), los espectros tomados al final del tratamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$ presentan picos anchos, indicativos de que existe una saturación de las señales, ocasionada por una alta concentración de las especies. Al final del tratamiento en helio, la intensidad relativa de las señales correspondientes a la formación de especies nitrato es mucho menor, en concordancia con los resultados obtenidos en las experiencias gravimétricas, en las cuales estos catalizadores fueron capaces de descomponer una fracción importante de las especies formadas durante la primera parte del tratamiento. Más aún, la variación más importante se observa para el catalizador $\text{Rh}\rightarrow\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$, que fue el que mostró mayor capacidad de descomposición.

Para los catalizadores $\text{Pt}\rightarrow\text{K}_{\text{OH}}$ y $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$, en cambio, si bien están presentes las señales correspondientes a la formación de especies nitrato al final del tratamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$, la intensidad relativa de las mismas es menor que la observada en los catalizadores

que contienen rodio, ya que para estos últimos, la readsorción durante el enfriamiento en corriente de NO_x fue mucho mayor (ver Tabla 1). Para el catalizador $\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$ (Figura 10 D), el espectro de la muestra al final del tratamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$ es prácticamente igual al del final del tratamiento en helio, ya que con este catalizador prácticamente no ocurrió descomposición de las especies nitrato durante el calentamiento en inerte. Por otro lado, para el $\text{Pt}\rightarrow\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$ (Figura 10 C), si bien se observa una disminución de la intensidad relativa de las señales correspondientes a los nitratos superficiales y volumétricos, la misma no es tan marcada como en el caso de los catalizadores que contienen rodio.

2.2.2 Catalizadores preparados con KOH, por coimpregnación

En la Figura 11 se presentan los espectros de FTIR de los catalizadores monometálicos y bimetálicos, que fueron preparados coimpregnando el KOH con los correspondientes metales nobles.

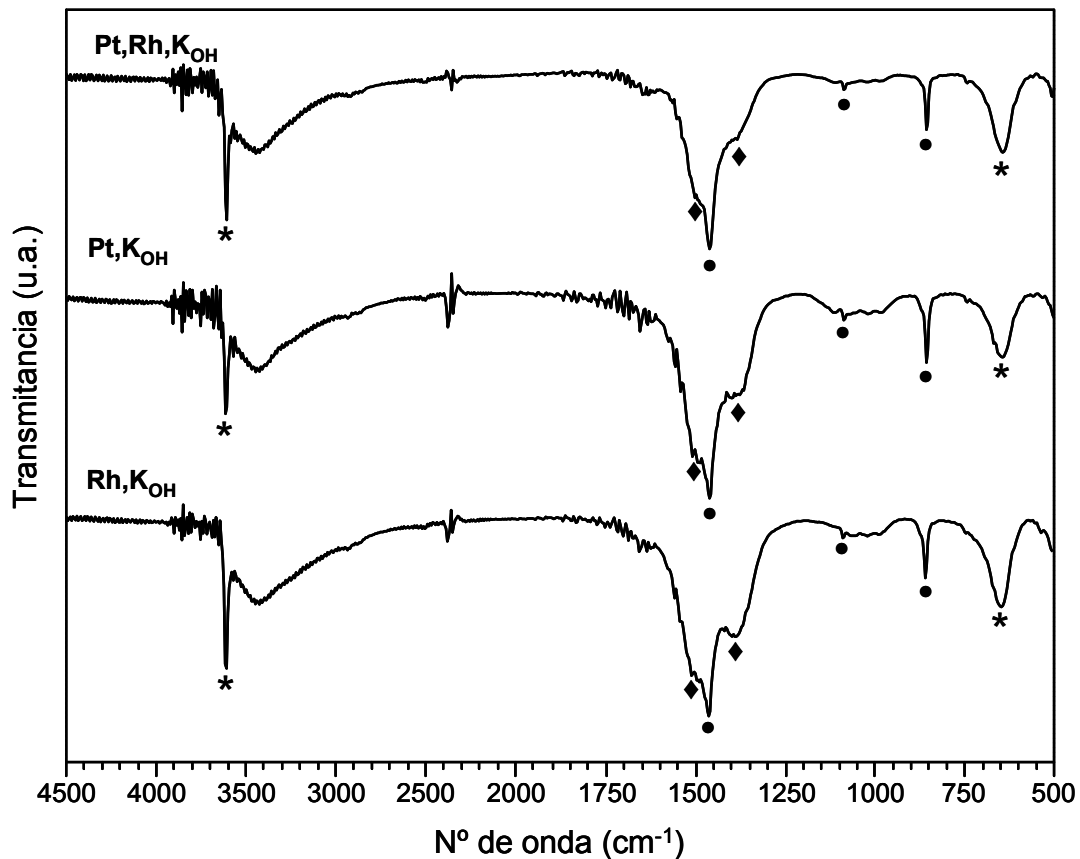


Figura 11- Espectros FTIR de los catalizadores preparados con KOH, por coimpregnación. *: $\text{La}(\text{OH})_3$; ●: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; ◆: $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$.

Las muestras presentan las mismas fases correspondientes al soporte que habían sido observadas en los catalizadores preparados por impregnación sucesiva (Figura 9). Así, se observan las bandas características del $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (tipo II) y $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$. A diferencia de lo encontrado para los catalizadores preparados por impregnación sucesiva, las cantidades relativas de cada una de estas especies son bastante similares para el caso de los catalizadores preparados por coimpregnación. En consecuencia, no puede establecerse una correlación directa entre el tipo de metal noble presente y la fase de lantano predominante en el catalizador. Probablemente esto esté más relacionado con las condiciones a las que fue expuesto el mismo, dada su elevada tendencia a la carbonatación e hidratación. En concordancia con lo propuesto anteriormente, la presencia de cantidades semejantes de $\text{La}(\text{OH})_3$ en todos los catalizadores preparados, coincide con la similar capacidad de adsorción de NO_x exhibida por los mismos en los experimentos gravimétricos (Figura 2).

Por otro lado, puede observarse que en estos catalizadores las señales asociadas al $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ son de menor intensidad que las que presentan los preparados por impregnación sucesiva. Además, no se observa en estas muestras bandas correspondientes al K_2CO_3 . De acuerdo a esto, podría decirse que la existencia de una segunda etapa de calcinación favorece la formación de una mayor cantidad de especies tipo carbonato.

Los catalizadores también fueron caracterizados luego de los experimentos de adsorción-desorción. En la Figura 12 se comparan los espectros correspondientes al catalizador $\text{Pt,Rh,K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ fresco con el obtenido al final del tratamiento en microbalanza. Por simplicidad, no se muestran los resultados correspondientes a los catalizadores monometálicos, ya que no presentaron diferencias significativas con respecto al bimetálico.

Como puede observarse, como consecuencia del tratamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$ se forman las mismas especies que fueron identificadas para el caso de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, NO_3^- libres y KNO_3 . Además, se produce la descomposición del $\text{La}(\text{OH})_3$, ya que las bandas características del mismo no están presentes en el espectro de la muestra usada. Cabe destacar que este espectro fue tomado al final de la etapa de desorción en helio. De acuerdo a los resultados de la Figura 2, parte de las especies previamente adsorbidas sobre el catalizador se descomponen durante dicho tratamiento en inerte. Sin embargo, como muestra la Figura 12, otra fracción importante de dichas especies permanece en la superficie del catalizador luego del calentamiento en helio hasta $490\text{ }^\circ\text{C}$.

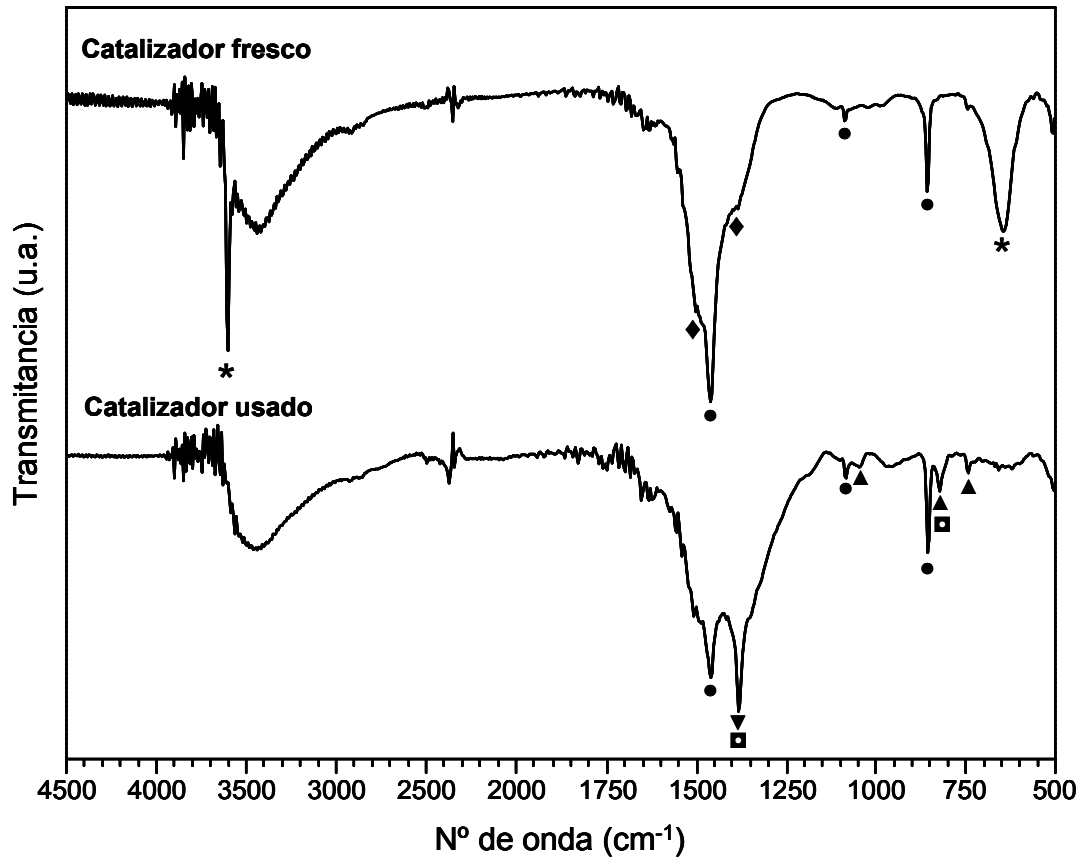


Figura 12- Espectros FTIR del catalizador Pt,Rh,KOH/La₂O₃ fresco y al final del tratamiento en microbalanza. *: La(OH)₃; ●: La₂O₂CO₃; ◆: La₂(CO₃)₃; ▲: La(NO₃)₃; ▼: NO₃⁻ libres; ■: KNO₃.

2.2.3 Catalizadores preparados con KNO₃

Los espectros de FTIR de los catalizadores bimetálicos preparados a partir de KNO₃ se grafican en la Figura 13. Se observan algunas diferencias entre los distintos catalizadores, que pueden estar relacionadas con las distintas capacidades de adsorción exhibidas por los mismos durante los experimentos gravimétricos.

Con respecto a las fases del soporte presentes, se identificaron señales correspondientes al La(OH)₃ y La₂O₂CO₃ tipo II, de manera similar a lo encontrado para los catalizadores preparados a partir de KOH. Para dichos catalizadores, se ha establecido previamente que puede existir una correlación entre la cantidad relativa de la fase La(OH)₃ presente y su capacidad de adsorción de NO_x. Los espectros representados en la Figura 13 muestran que la intensidad de las bandas correspondientes a La(OH)₃, a 644 y 3608 cm⁻¹, disminuye en el orden: Pt(0,3),Rh(0,8) = Pt(0,6),Rh(0,4) > Pt(0,6),Rh(0,8) > Pt(0,3),Rh(0,4). Para esta última formulación, incluso, no se observan las señales características del hidróxido de lantano. De manera análoga a lo observado anteriormente para otras formulaciones, de acuerdo a los valores calculados en la Tabla 3, las capacidades máximas

de adsorción de NO_x de estos catalizadores disminuyen conforme lo hace el contenido de $\text{La}(\text{OH})_3$.

Además de las señales correspondientes al soporte, se identifican a 1384 y 826 cm^{-1} , las bandas características del KNO_3 , utilizado como precursor de potasio en estas formulaciones. Esto confirma que dicho compuesto no se descompone durante la etapa de calcinación de los catalizadores. En el $\text{Pt}(0,6),\text{Rh}(0,4)$ y $\text{Pt}(0,6),\text{Rh}(0,8)$ se observa, además, una débil señal a aproximadamente 1765 cm^{-1} . Dicha señal había sido observada en los espectros de algunos de los catalizadores tratados en $\text{NO}+\text{O}_2$, por lo cual podría estar relacionada con la presencia de especies tipo nitratos superficiales. En estos catalizadores, dichas especies probablemente se formaron a partir del KNO_3 , durante la etapa de calcinación. El espectro de $\text{Pt}(0,3),\text{Rh}(0,4)$ presenta bandas débiles características del compuesto $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, a 1050 y 1640 cm^{-1} . Esto indica que parte del KNO_3 reaccionó con el soporte durante la preparación del catalizador, formando una pequeña cantidad de nitrato de lantano.

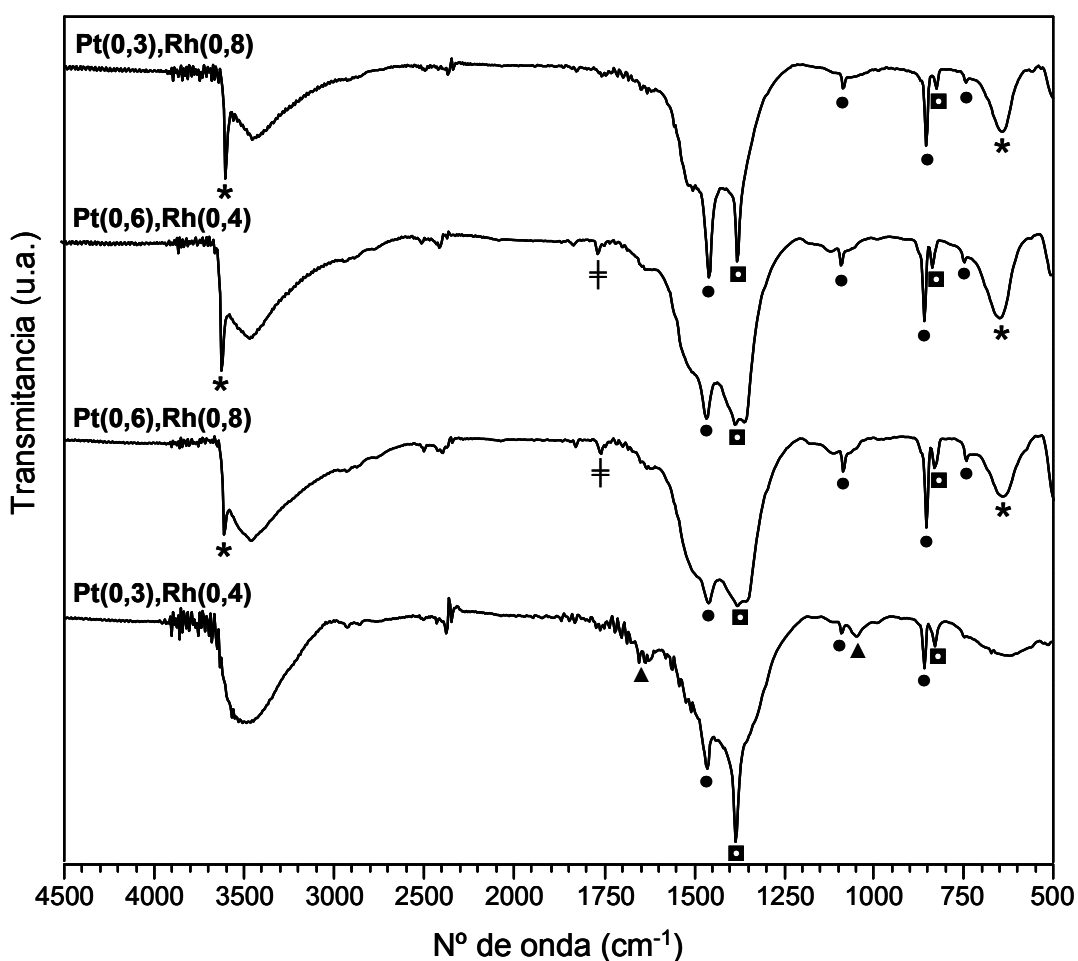


Figura 13- Espectros FTIR de los catalizadores bimetalicos, preparados con KNO_3 .

*: $\text{La}(\text{OH})_3$; ●: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; ▲: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; ■: KNO_3 . †: NO_3^- sup.

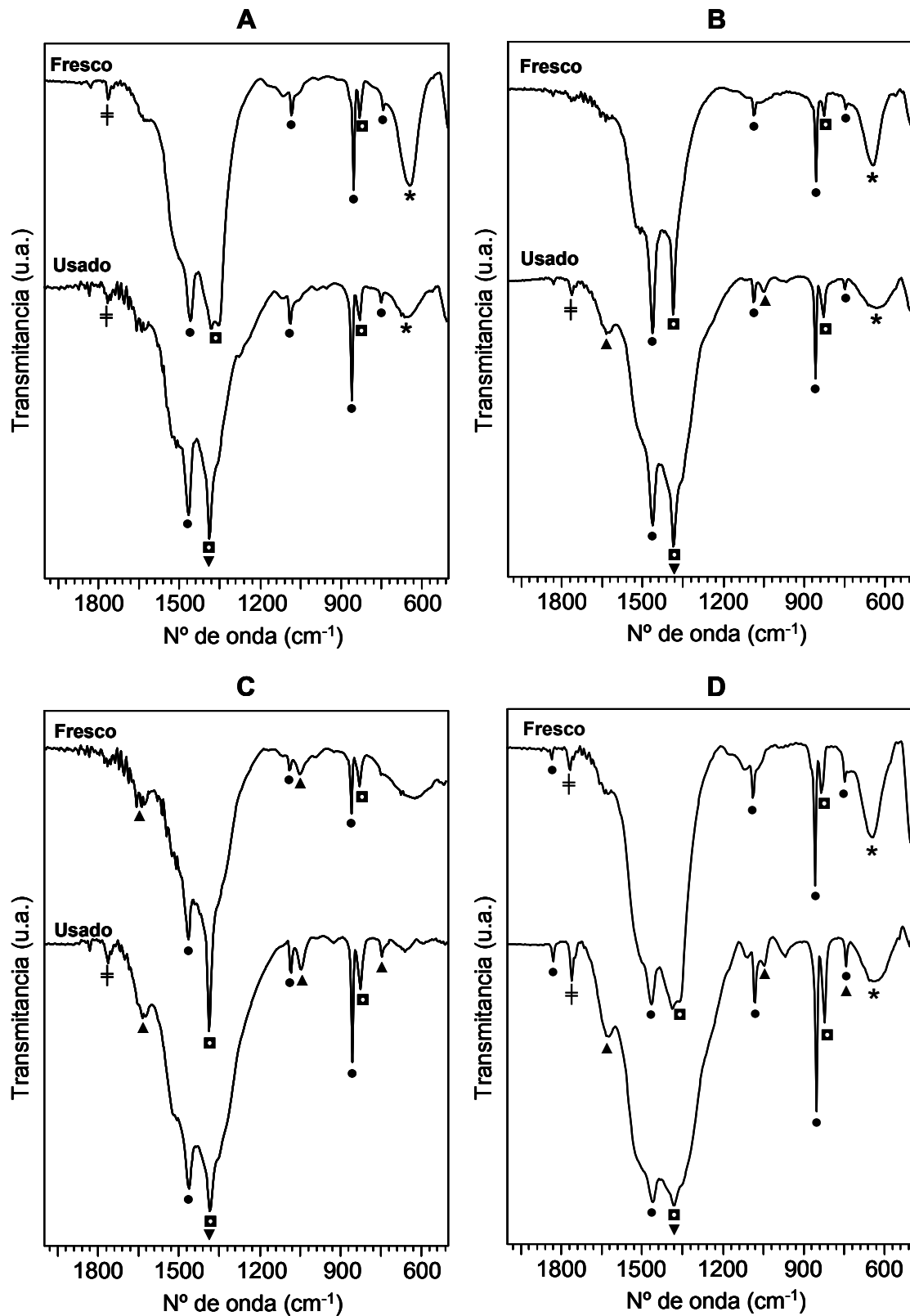
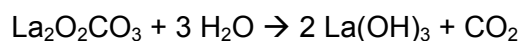


Figura 14- Espectros FTIR de catalizadores frescos y al final del tratamiento en microbalanza. **A:** Pt(0,6),Rh(0,4), $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$. **B:** Pt(0,3),Rh(0,8), $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$. **C:** Pt(0,3),Rh(0,4), $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$. **D:** Pt(0,6),Rh(0,8), $\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ *: La(OH)_3 ; ●: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; ▼: NO_3^- libres; ▲: $\text{La(NO}_3)_3$; ■: KNO_3 ; ⊕: NO_3^- sup.

La Figura 14 muestra los espectros de los catalizadores bimetálicos, luego de ser usados en los experimentos de adsorción-desorción de NO_x, comparados con los correspondientes a los catalizadores frescos.

Previamente se observó, para los catalizadores preparados a partir de KOH, que las señales correspondientes al La(OH)₃ desaparecían luego de usar las muestras en los experimentos gravimétricos, como consecuencia de la descomposición de dicho compuesto. Sin embargo, en los espectros correspondientes a los catalizadores usados se observan señales a 644 cm⁻¹, características del compuesto hidróxido de lantano, excepto para el Pt(0,3),Rh(0,4), en el que esta fase no está presente tampoco en el catalizador fresco. Si bien las intensidades relativas son menores a las de las señales que presentan los catalizadores frescos, este resultado podría resultar contrario a lo observado para el resto de las formulaciones. No obstante, este fenómeno puede explicarse en base al tiempo transcurrido entre la utilización de los catalizadores en las experiencias gravimétricas y su caracterización por FTIR. Mientras que el resto de las muestras fueron caracterizadas inmediatamente después de ser usadas en los experimentos de adsorción-desorción, para estos catalizadores dicha caracterización se realizó unos meses después. Anteriormente se ha propuesto que el La₂O₂CO₃ inicialmente presente en los catalizadores de lantano, con el tiempo evoluciona hacia La(OH)₃, debido a su interacción con el H₂O del ambiente, de acuerdo a la reacción [34]:



Por lo tanto, se concluye que dicha reacción es la responsable de la formación de la fase hidróxido de lantano durante el almacenamiento de las muestras usadas.

En estos catalizadores, el potasio se encuentra inicialmente como nitrato, por lo tanto no puede adsorber NO_x. En consecuencia, el aumento de la intensidad relativa de la señal a 1385 cm⁻¹ aproximadamente, se debe a la formación de especies nitratos libres. En los espectros de los catalizadores Pt(0,3),Rh(0,4) y Pt(0,6),Rh(0,8) (Figura 14 C y D, respectivamente), este aumento se evidencia por el crecimiento del ancho del pico observado a dicha longitud de onda, como consecuencia de una mayor saturación de la señal.

Los espectros de los catalizadores usados presentan señales a 1050 y 1640 cm⁻¹, asociadas al La(NO₃)₃, a excepción del correspondiente al Pt(0,6),Rh(0,4) (Figura 14 A). Sin embargo, esto no indica que no se haya formado este compuesto durante el tratamiento en NO+O₂ de este catalizador. Probablemente, debido a la gran capacidad de descomposición exhibida por el mismo (ver Tabla 4), la cantidad de La(NO₃)₃ que permanece en la superficie luego del tratamiento en helio es demasiado pequeña como para ser detectada mediante

esta técnica. Para el Pt(0,3),Rh(0,8), en cambio, aunque también mostró gran capacidad de descomposición, fue posible identificar señales débiles correspondientes al $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (Figura 14 B). En el catalizador Pt(0,3),Rh(0,4), por otro lado, ya se había detectado la existencia de una pequeña cantidad de nitrato de lantano en la muestra fresca. La presencia de señales de FTIR correspondientes a este compuesto en el espectro del catalizador usado indica que parte del $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ inicialmente presente, o del que eventualmente se haya formado durante la etapa de adsorción de NO_x , permanece en el catalizador luego del calentamiento en inerte hasta $490\text{ }^\circ\text{C}$. La señal a 1765 cm^{-1} , que se había asociado a la formación de especies nitratos superficiales, se puede observar en los espectros de todos los catalizadores usados, aún en aquellos en los que inicialmente no estaba presente. Esto confirma que este tipo de especies se forman durante el tratamiento de los catalizadores en corriente de $\text{NO}+\text{O}_2$, aunque también pueden formarse durante la preparación de los mismos, en el caso en que se utilicen precursores del tipo nitratos.

En la Figura 15 se presentan los espectros de FTIR de los catalizadores monometálicos, preparados con KNO_3 , junto con el del catalizador bimetalico que se corresponde con los contenidos de Pt y Rh de los mismos.

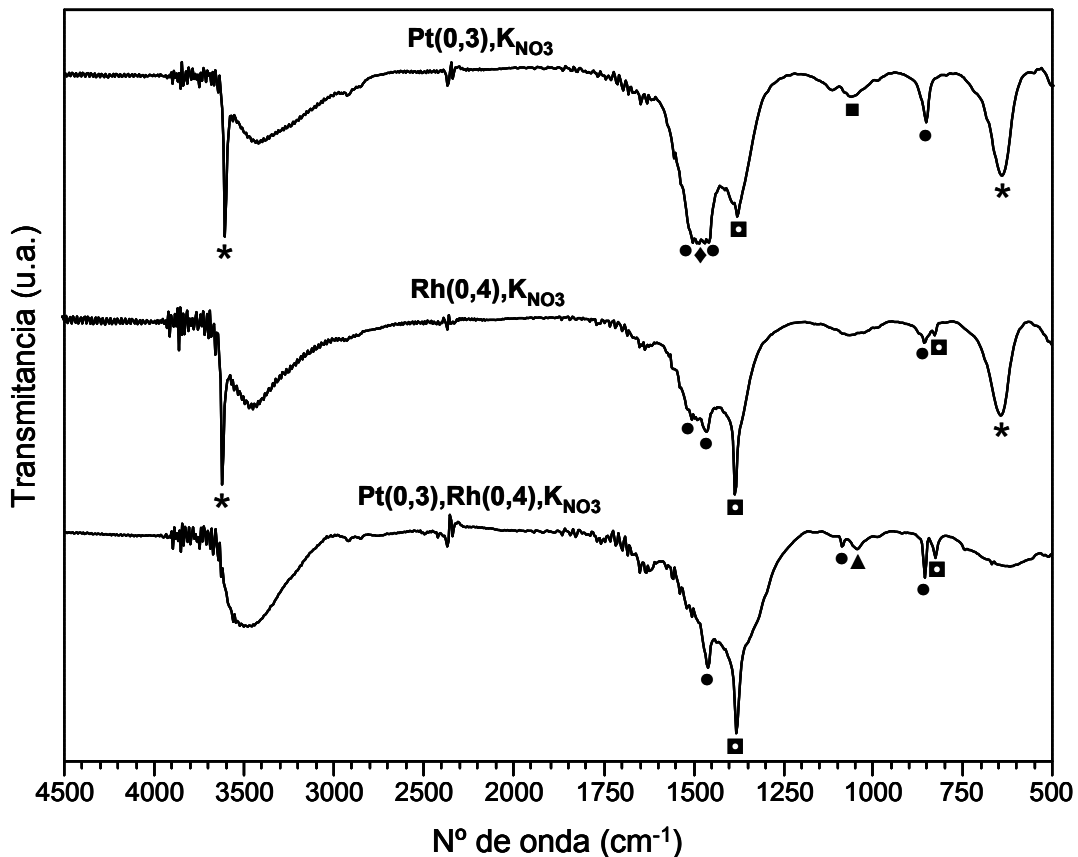


Figura 15- Espectros FTIR de los catalizadores monometálicos y bimetalico, preparados con KNO_3 . *: $\text{La}(\text{OH})_3$; •: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; ♦: $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$; ▲: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; ■: KNO_3 .

Como puede observarse, ambos catalizadores monometálicos presentan señales intensas correspondientes al compuesto $\text{La}(\text{OH})_3$, a diferencia del bimetálico, en el que dichas señales están ausentes. En los experimentos de adsorción de NO_x , los primeros exhibieron capacidades de adsorción similares entre sí, y sustancialmente mayores al segundo (ver Figura 5 y Tabla 3). Estos resultados, por lo tanto, se encuentran en línea con lo propuesto anteriormente para el resto de las formulaciones catalíticas estudiadas, en relación a la mayor capacidad de interacción con los NO_x de aquellos catalizadores con un contenido inicial más alto de la fase hidróxido de lantano.

La intensidad relativa de las señales características del KNO_3 con respecto a las del soporte es bastante menor en el catalizador de Pt, con respecto al de Rh. El espectro del primero, además, revela la presencia de una pequeña cantidad de K_2CO_3 . Por lo tanto, parte del potasio se encuentra bajo la forma de carbonato en este catalizador. El catalizador monometálico de Pt mostró, en los experimentos gravimétricos, una capacidad de adsorción de NO_x ligeramente mayor al de Rh. Esta pequeña diferencia podría deberse al aporte de la fracción del potasio que se encuentra bajo la forma carbonatada. En el catalizador de rodio, al encontrarse todo el potasio bajo la forma de nitrato, no se puede producir la adsorción sobre este componente.

Los espectros de los catalizadores monometálicos, luego de ser usados en los experimentos de adsorción-desorción, se muestran en la Figura 16. Los cambios observados en estos catalizadores luego de dicho tratamiento son similares a los que se habían encontrado para los bimetálicos.

Se observa el crecimiento de la intensidad relativa de la señal a 1385 cm^{-1} , que en este caso, corresponde a la formación de especies nitrato libres, aunque para el catalizador de platino no puede descartarse la transformación del K_2CO_3 a KNO_3 , ya que la señal correspondiente al primero desaparece. La aparición de señales a 1050 y 1640 cm^{-1} en los espectros de ambos catalizadores está asociada a la formación de la especie $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Si bien este compuesto presenta otras bandas de absorción características, estas son las únicas que no se superponen con las correspondientes a otras especies del lantano, principalmente con las de los oxicarbonatos. Además, al igual que en los catalizadores bimetálicos, también aparece como consecuencia del tratamiento en corriente de NO_x la señal a 1765 cm^{-1} , correspondiente a especies nitratos superficiales.

En los espectros de los catalizadores usados no aparece la señal del $\text{La}(\text{OH})_3$, que es muy intensa en los de los catalizadores frescos. Como ya se explicó anteriormente, este compuesto sufre distintas transformaciones durante el pretratamiento en inerte, y en la posterior etapa de adsorción en corriente de $\text{NO}+\text{O}_2$. Además, a diferencia de los catalizadores bimetálicos, estas muestras fueron caracterizadas inmediatamente después

de ser usadas en los experimentos gravimétricos. Por lo tanto, no hubo tiempo suficiente para que ocurra la transformación del $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ a $\text{La}(\text{OH})_3$.

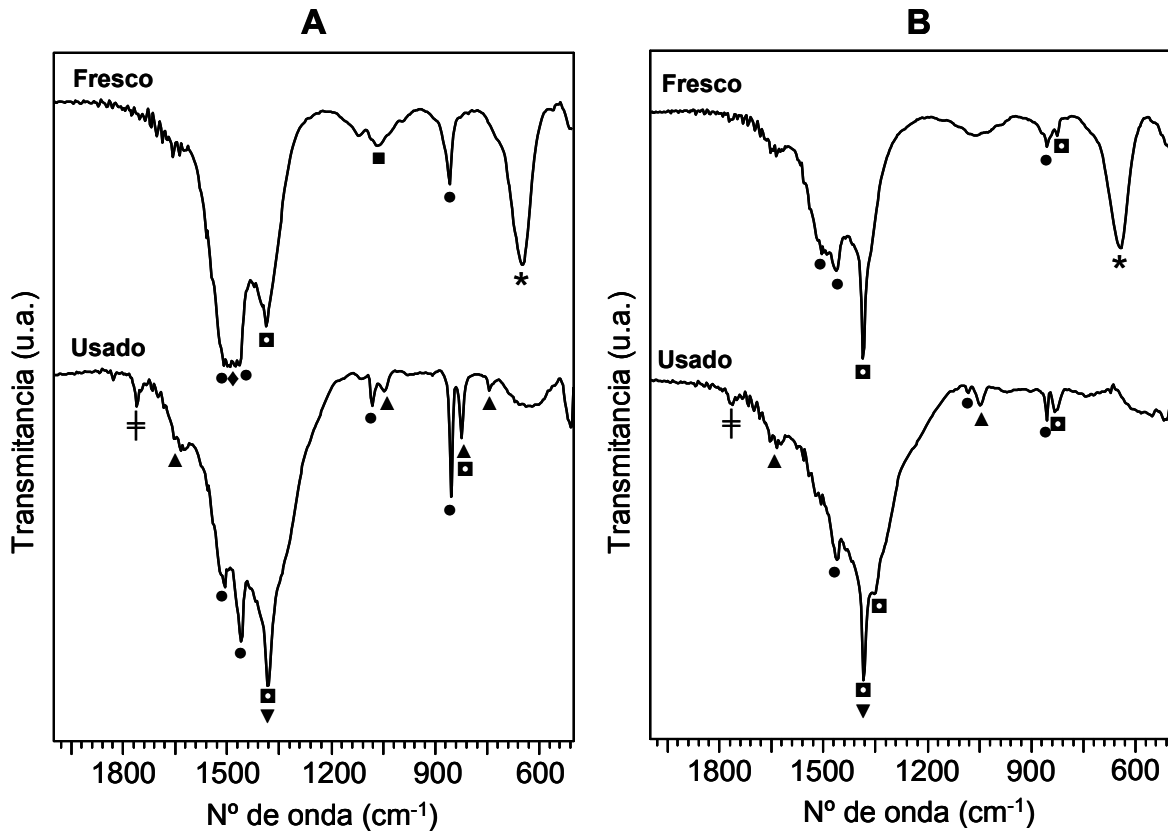


Figura 16- Espectros FTIR de catalizadores frescos y al final del tratamiento en microbalanza. **A:** $\text{Pt}(0,3),\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$. **B:** $\text{Rh}(0,4),\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$. *: $\text{La}(\text{OH})_3$; •: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; ◆: $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$; ▼: NO_3^- libres; ▲: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; ■: KNO_3 ; ≠: NO_3^- sup.

2.2.4 Catalizadores sin potasio

Los espectros de FTIR de los catalizadores monometálicos y del bimetálico que no contienen potasio se muestran en la Figura 17. A pesar de la ausencia de potasio en la formulación, tampoco pudieron identificarse en estos espectros señales características de los metales nobles. Irusta y col. [8] realizaron la caracterización por FTIR y DRX de catalizadores soportados en La_2O_3 , con contenidos variables de Pt y Rh. Ellos reportaron que no fue posible identificar, por ninguno de los métodos utilizados, señales correspondientes al Pt o al Rh, aún en catalizadores con altas cargas metálicas, de entre 2 y 4 %.

De acuerdo a lo expuesto, por lo tanto, las bandas que se observan en los espectros de la Figura 17 corresponden exclusivamente al soporte óxido de lantano. Para todos los catalizadores se distinguen las señales correspondientes al $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ tipo II. En el

catalizador bimetalico y en el de platino, además, se observan las bandas a 644 y 3608 cm^{-1} , características del $\text{La}(\text{OH})_3$. En el catalizador de rodio, sin embargo, estas señales están ausentes. De acuerdo a lo analizado y los resultados mostrados hasta aquí, esta ausencia de $\text{La}(\text{OH})_3$ es la causa de la menor capacidad de adsorción de NO_x exhibida por este catalizador, con respecto a los otros dos, de acuerdo a los resultados expuestos en la Figura 6.

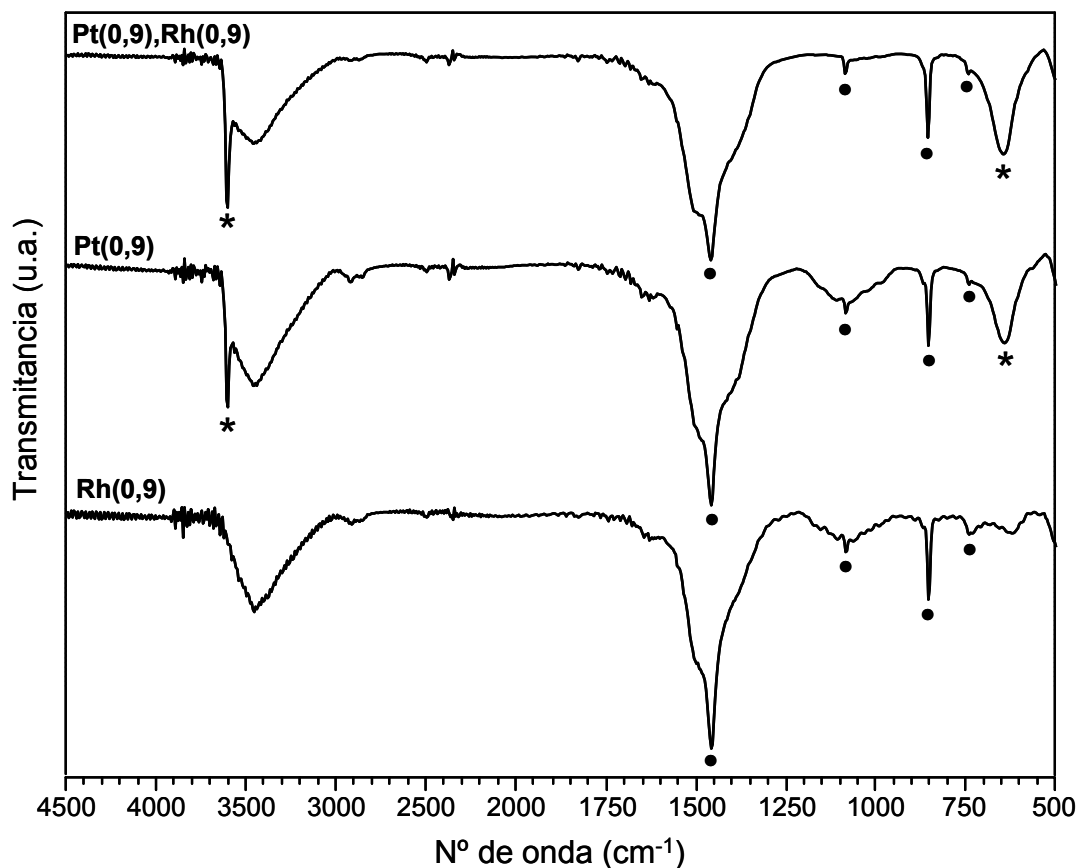


Figura 17- Espectros FTIR de los catalizadores monometallicos y bimetalico, sin potasio. *: $\text{La}(\text{OH})_3$; ●: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

En las experiencias de adsorción-desorción de NO_x llevadas a cabo con estos catalizadores se encontró que, en ausencia de potasio, que actúa estabilizando las especies nitrato adsorbidas, el efecto de los metales nobles sobre la descomposición de las mismas es más notorio.

En la Figura 18 se muestran los espectros del catalizador Pt,Rh/ La_2O_3 fresco, y luego de ser usado. De manera similar a lo encontrado con el resto de las formulaciones, se observa que desaparecen las señales correspondientes al hidróxido de lantano. En lo que respecta a la formación de especies nitradas, la única señal que pudo identificarse fue una muy débil, a 1385 cm^{-1} , correspondiente a NO_3^- libres. Con los catalizadores monometallicos

se obtuvieron espectros muy similares (no mostrados). Estos resultados están de acuerdo con los perfiles de adsorción-desorción obtenidos con estos catalizadores (Figura 6) y con los valores de descomposición calculados en la Tabla 5. Si bien se produce la adsorción de NO_x durante la primera parte del tratamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$, a mayor temperatura las especies se descomponen en esta corriente. De manera similar, las especies readsorbidas durante el enfriamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$, vuelven a descomponerse durante el tratamiento en helio. La ausencia casi completa de señales de FTIR correspondientes a compuestos nitrados en los espectros de las muestras usadas, confirma que la mayor parte de las especies adsorbidas se descompusieron en atmósfera inerte por debajo de los 490°C .

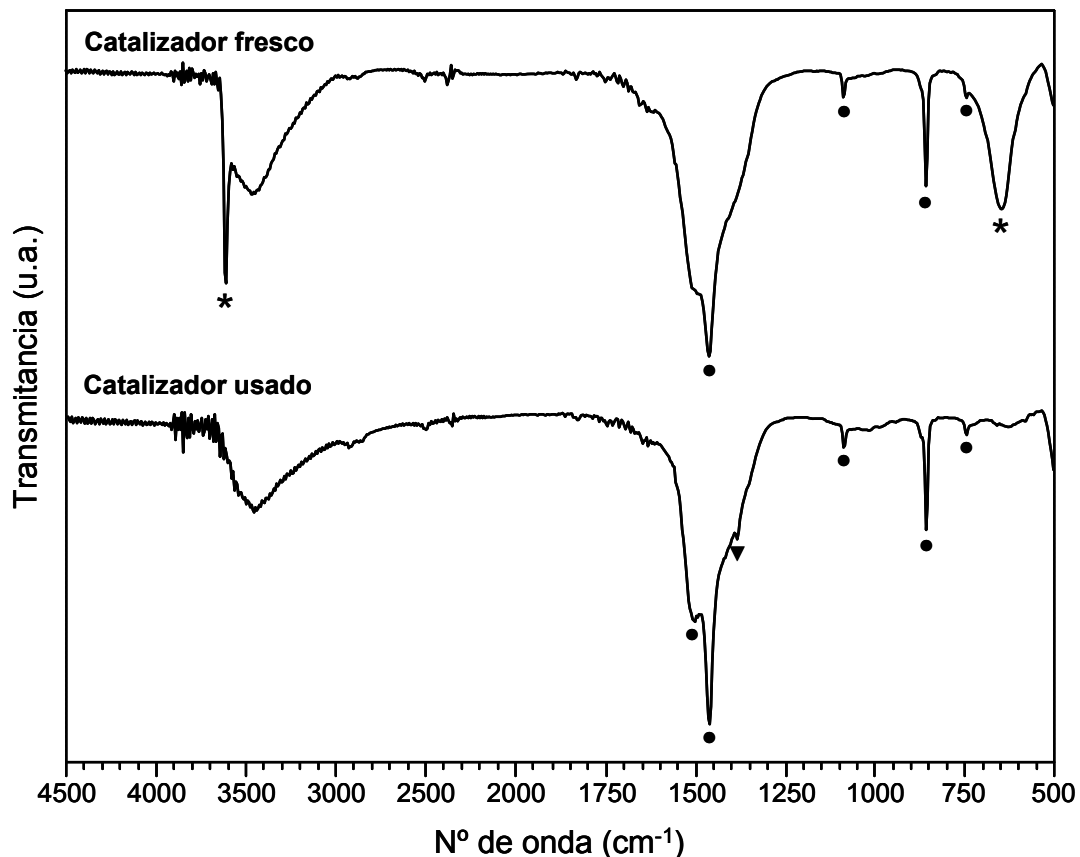


Figura 18- Espectros FTIR del catalizador Pt,Rh/La₂O₃ fresco y al final del tratamiento en microbalanza. *: La(OH)₃; ●: La₂O₂CO₃; ▼: NO₃⁻ libres.

Como ya se mencionó anteriormente, varios autores han propuesto que durante la adsorción de NO_x se forman primero nitritos, que luego se oxidan a nitratos [14,17,20]. Para ninguno de los catalizadores estudiados se detectó, mediante FTIR, la presencia de la especie intermediaria. Sin embargo, esto es consistente con el hecho de que dichos espectros fueron tomados al final de la etapa de adsorción.

2.3 Caracterización por DRX

Para completar la caracterización de los catalizadores también se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Esta técnica permitió confirmar y ampliar, en algunos casos, la información obtenida previamente por FTIR. Se presentarán, por lo tanto, algunos de los resultados obtenidos, que se consideren representativos de cada uno de los grupos de catalizadores estudiados.

2.3.1 Catalizadores preparados con KOH, por impregnación sucesiva

Al igual que se procedió para la caracterización por FTIR, se tomaron muestras de estos catalizadores antes de ser usados en la microbalanza, al final del tratamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$, y al final del tratamiento en helio.

En la Figura 19 se muestran los patrones de DRX de los catalizadores frescos. En todas las muestras se identificaron las fases $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (ASTM N° 37-804) y $\text{La}(\text{OH})_3$ (ASTM N° 36-1481), correspondientes al soporte.

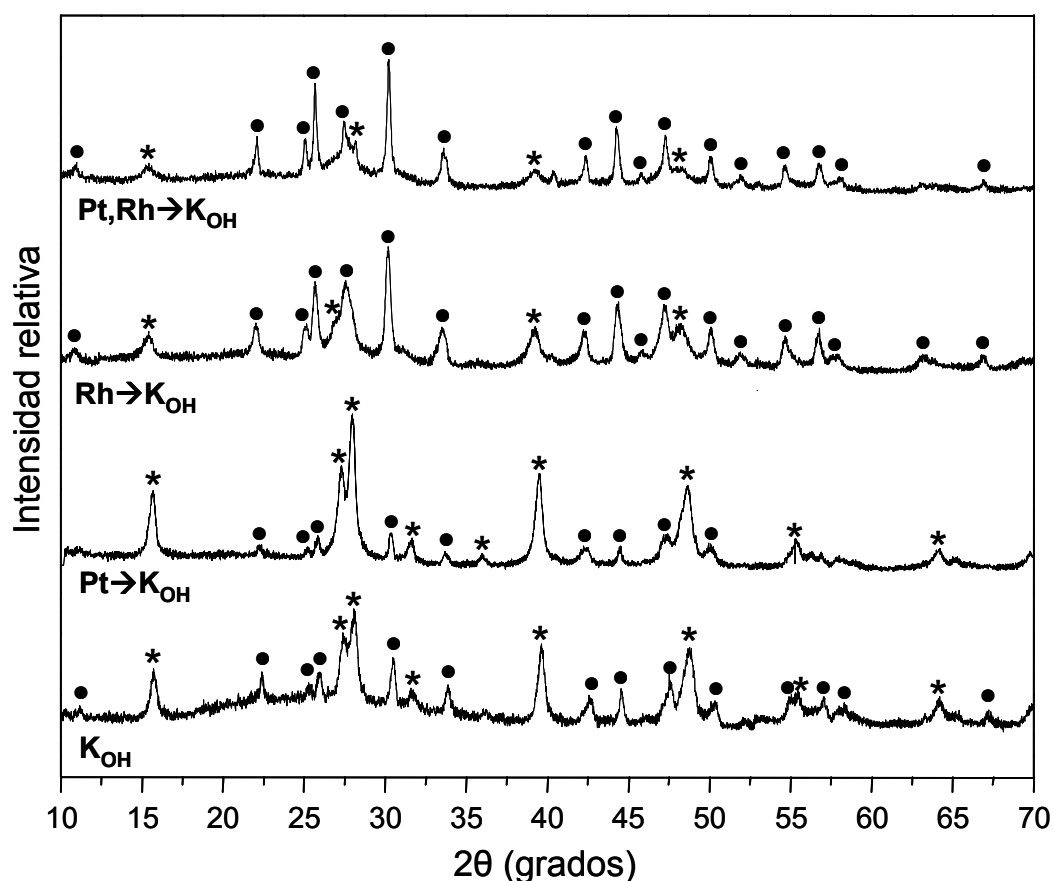


Figura 19- DRX catalizadores preparados con KOH, por impregnación sucesiva. *:

$\text{La}(\text{OH})_3$; ●: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

No se detectaron señales de DRX correspondientes al $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, que sí había presentado señales en infrarrojo, lo cual indica que este compuesto es únicamente superficial, o forma cristales muy pequeños, que no pueden ser detectados mediante esta técnica. Tampoco fue posible identificar señales asociadas a los metales nobles, o al potasio.

Con respecto a la cantidad relativa de las fases del soporte óxido de lantano, la caracterización por DRX confirma lo observado anteriormente por FTIR. De esta manera, puede observarse que en los difractogramas de los catalizadores K_{OH} y $\text{Pt} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$, la intensidad de las señales correspondientes al $\text{La}(\text{OH})_3$ es mucho mayor que en el $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}$ y $\text{Pt, Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$. Por el contrario, en estos dos últimos, la fase predominante es el $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

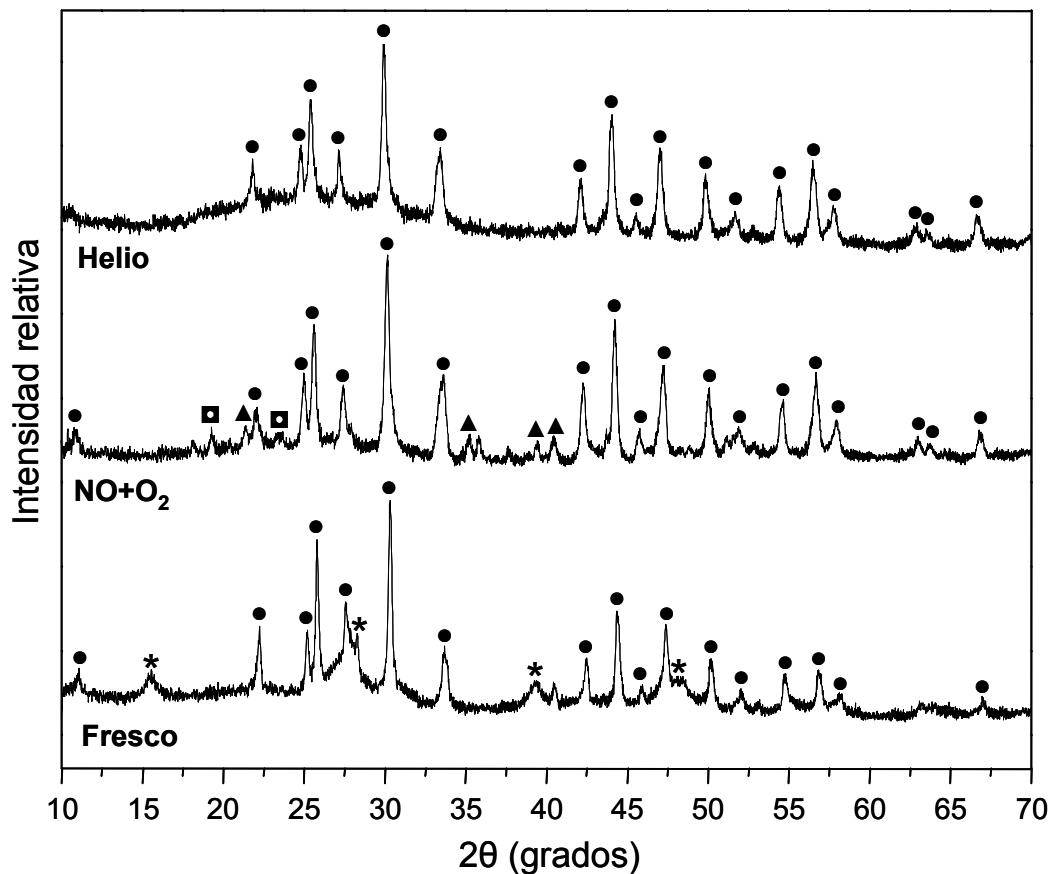


Figura 20- DRX $\text{Pt, Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ fresco, luego del tratamiento en $\text{NO} + \text{O}_2$, y luego del tratamiento en helio. *: $\text{La}(\text{OH})_3$; •: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; ▲: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; ■: KNO_3 .

La Figura 20 muestra los difractogramas correspondientes al catalizador $\text{Pt, Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ antes de ser usado en la microbalanza, al final del tratamiento en corriente de NO_x , y al final del tratamiento en helio. La principal diferencia observada entre el

catalizador fresco y el tratado en NO_x es la desaparición de las señales correspondientes a la fase $\text{La}(\text{OH})_3$ que, como ya se discutió anteriormente, se descompone a aproximadamente 380°C . Además, en el difractograma obtenido al final del tratamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$, se observan señales débiles que pueden atribuirse al compuesto $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (ASTM N° 24-1112), y otras correspondientes al KNO_3 (ASTM N° 5-377). Esto estaría indicando que la adsorción no sólo se produjo en la superficie, sino que las especies fueron capaces de difundir al interior del sólido, formando compuestos volumétricos. Además, confirma que no sólo el soporte óxido de lantano puede formar dichas especies, sino también el potasio, en el caso de no encontrarse previamente bajo una forma nitrada. El difractograma de la muestra tomada al final del tratamiento en helio revela únicamente la presencia de la fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, las señales correspondientes a nitratos desaparecen. Es decir que, como consecuencia de la descomposición de una fracción de los NO_x adsorbidos en el catalizador, la cantidad de especies nitratos que permanecen en el sólido luego del calentamiento en helio es mucho menor, y por lo tanto, no pueden ser detectados mediante esta técnica. Para el catalizador de $\text{Rh}\rightarrow\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ se obtuvieron resultados muy similares (no mostrados).

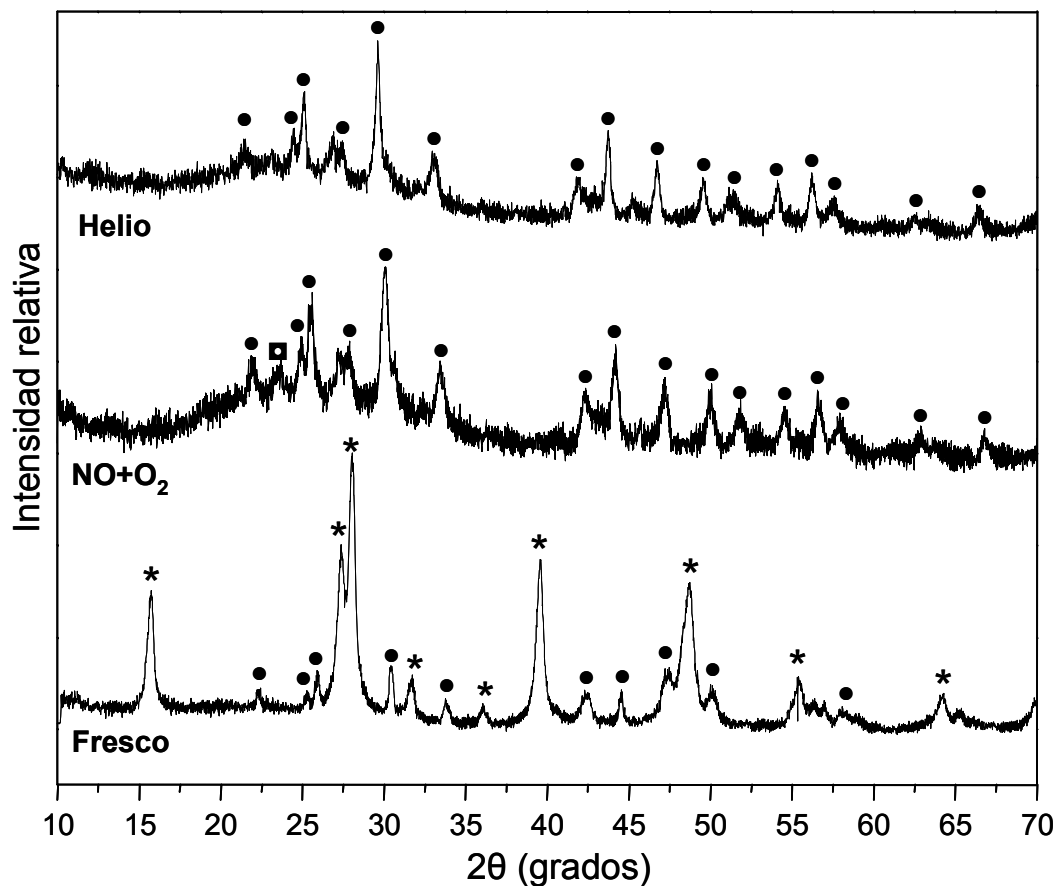


Figura 21- DRX $\text{Pt}\rightarrow\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ fresco, luego del tratamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$, y luego del tratamiento en helio. *: $\text{La}(\text{OH})_3$; ●: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; ■: KNO_3 .

En la Figura 21 se muestran los difractogramas obtenidos con el catalizador $\text{Pt} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ fresco, tratado en $\text{NO} + \text{O}_2$, y tratado en inerte. Al igual que para el $\text{Pt}, \text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}$, se observa la desaparición de la fase $\text{La}(\text{OH})_3$, que en este caso es la predominante, como consecuencia del tratamiento en microbalanza. El patrón de DRX de la muestra nitrada presenta casi exclusivamente señales correspondientes al compuesto oxicarbonato de lantano. Únicamente pudo identificarse una pequeña señal que podría estar asociada al KNO_3 . Por lo tanto, para este catalizador, o bien sólo se forman especies superficiales, o la cantidad de NO_x adsorbidos no es suficiente como para formar cristales cuyo tamaño pueda ser detectado mediante esta técnica. Se observa además, al igual que por FTIR, una gran similitud entre los difractogramas correspondientes a la muestra tratada en NO_x y la tratada en helio, debido a que durante esta última etapa este catalizador no logró descomponer una fracción importante de las especies nitrato. Similares resultados se obtuvieron con el catalizador $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ (no mostrados).

2.3.2 Catalizadores preparados con KNO_3

Los patrones de DRX de estos catalizadores frescos muestran la presencia de las fases del soporte $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y $\text{La}(\text{OH})_3$, y del compuesto KNO_3 , correspondiente al precursor de potasio utilizado en la preparación. Con todas las muestras se obtuvieron resultados similares, y que coinciden con lo observado mediante FTIR. Es por ello que, por simplicidad, sólo se presentarán, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos con uno de los catalizadores bimetalicos.

En la Figura 22 se muestran los difractogramas correspondientes al catalizador $\text{Pt}(0,3), \text{Rh}(0,8), \text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ fresco, y luego de la experiencia de adsorción-desorción de NO_x . En el catalizador fresco se observan las fases del soporte y del potasio mencionadas anteriormente. Luego del tratamiento en microbalanza, la fase $\text{La}(\text{OH})_3$ desaparece. La principal fase cristalina presente en la muestra usada es el $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, aunque también pudo identificarse una señal asociada al KNO_3 que, de acuerdo a esto, no se descompuso totalmente durante el tratamiento en microbalanza.

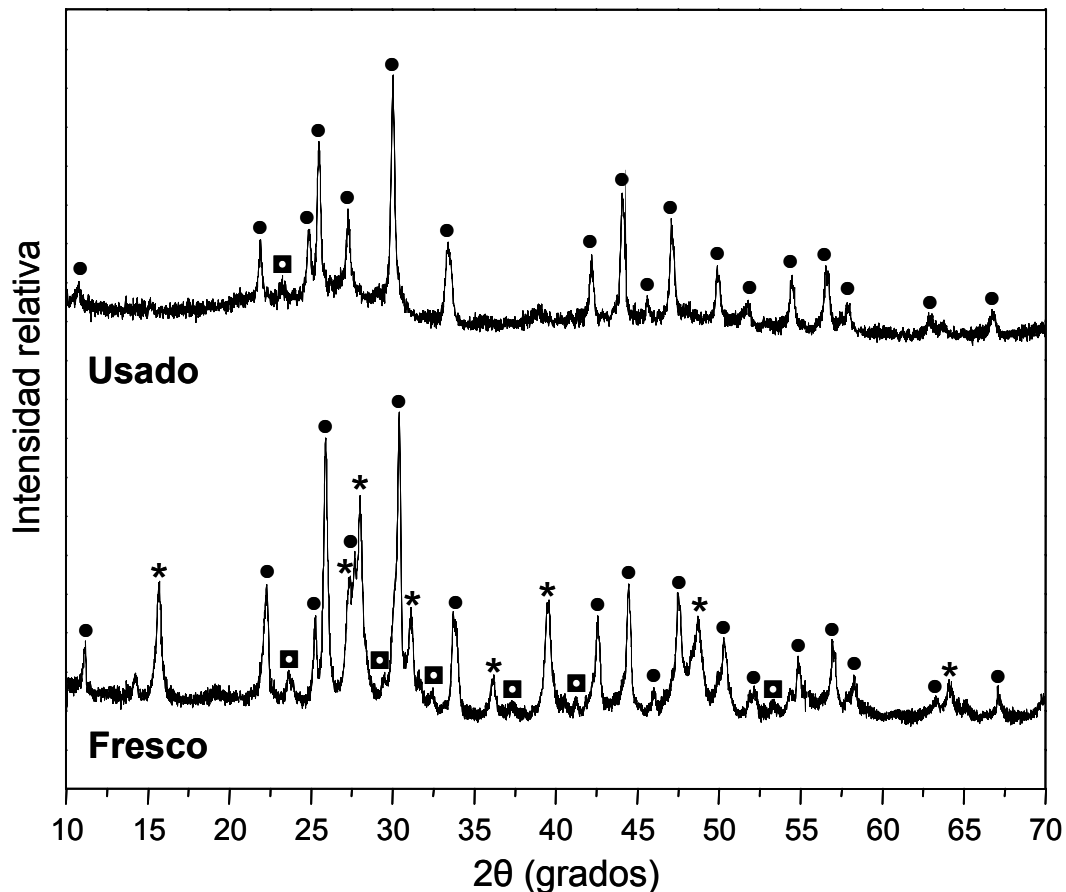


Figura 22- DRX Pt(0,3),Rh(0,8),KNO₃/La₂O₃ fresco, y al final del tratamiento en microbalanza. *: La(OH)₃; ●: La₂O₂CO₃; ■: KNO₃.

2.3.3 Catalizadores sin potasio

De manera similar a lo encontrado para el resto de las muestras, los difractogramas de estos catalizadores muestran la presencia de las fases cristalinas La(OH)₃ y La₂O₂CO₃, con un contenido mucho menor de la primera para el catalizador Rh(0,9)/La₂O₃ (no mostrado), en coincidencia con lo observado por FTIR.

En la Figura 23 se presentan los difractogramas correspondientes al catalizador bimetalico, antes y después del tratamiento en microbalanza. Estos resultados también confirman los obtenidos previamente en el infrarrojo, la fase hidróxido de lantano desaparece como consecuencia del tratamiento. Además, al igual que ocurrió con los catalizadores que contenían potasio, no fue posible identificar señales correspondientes a la adsorción de especies nitratos. Más aún, cabe recordar que, debido a la gran capacidad de descomposición exhibida por estos catalizadores, dichas especies tampoco presentaron señales de FTIR.

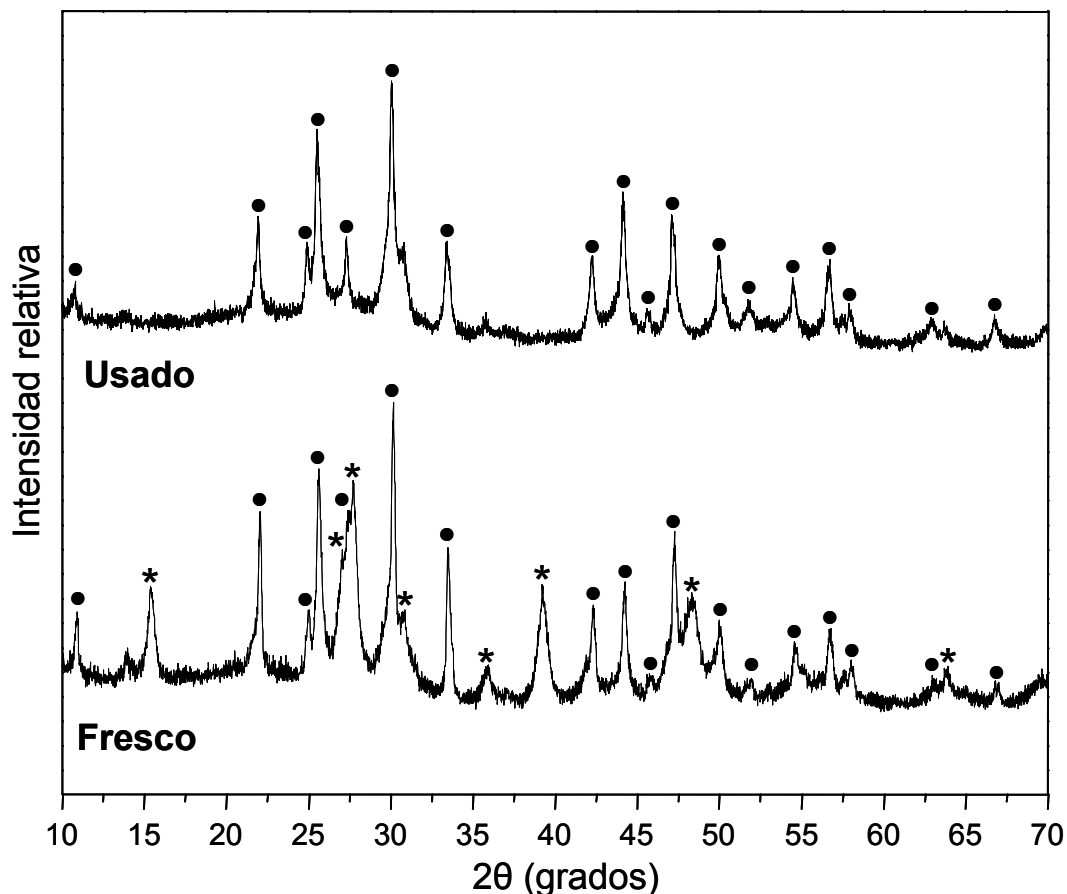


Figura 23- DRX Pt(0,9),Rh(0,9)/La₂O₃ fresco, y al final del tratamiento en microbalanza. *: La(OH)₃; ●: La₂O₂CO₃

3 Conclusiones

Para todas las formulaciones catalíticas soportadas en lantano estudiadas en este capítulo se observó que:

- Los metales nobles Pt y Rh juegan un papel fundamental en la adsorción-descomposición de NO_x, modificando la fuerza de adsorción de al menos una fracción de los compuestos de NO, al adsorberlos en presencia de oxígeno. La presencia de metales nobles evita la formación de especies estables sobre la superficie de los catalizadores, facilitando la descomposición de los nitratos, tanto en atmósfera de NO_x como inerte. La descomposición en corriente de NO+O₂ permite que los catalizadores puedan reabsorber NO_x durante la etapa de enfriamiento en la misma corriente.
- Cuando los metales nobles están combinados con potasio, el rodio tiene una influencia más significativa que el platino, ya que la fracción de especies nitrato que se descompone es mayor en ambas corrientes cuando la formulación catalítica contiene rodio.

- El efecto del rodio se produce, probablemente, a través de la formación de un intermediario de reacción inestable a altas temperaturas, del tipo Rh-NO⁺.
- El platino tiene un efecto importante en la descomposición de las especies nitrato, pero debido a la alta interacción que se produce entre el platino y el potasio en estos catalizadores, éste se ve enmascarado en presencia de potasio. En el caso del rodio, al ser menor la interacción con el potasio, su efecto no se ve tan afectado.
- El aumento de la capacidad de adsorción del La₂O₃ en presencia de potasio no sólo se atribuye al aumento de la basicidad sino a que el potasio en sí mismo es capaz de actuar como componente de almacenamiento de NO_x.
- Además de aumentar la capacidad de adsorción, el potasio tiene el efecto de incrementar la estabilidad de las especies adsorbidas. Así, cuando el catalizador no contiene metales nobles, no se produce la descomposición de dichas especies, ni en corriente de NO+O₂, ni en helio. Aún en presencia de Pt y Rh, el agregado de potasio disminuye, en cierta forma, la cantidad de NO_x que pueden descomponerse.
- Por FTIR, no se detectaron bandas de absorción relacionadas con los metales nobles para ninguno de los catalizadores preparados. En cuanto al soporte óxido de lantano, las fases predominantes son el La₂O₂CO₃ (tipo II) y el La(OH)₃, aunque en algunos casos también se observan señales correspondientes a La₂(CO₃)₃. No pudo establecerse una correlación directa entre el tipo de metal noble presente y la fase de lantano predominante en el catalizador.
- Las fases cristalinas identificadas por DRX en todos los catalizadores preparados fueron: La₂O₂CO₃ y La(OH)₃, correspondientes al soporte; y KNO₃, para aquellas muestras en las que se utilizó este precursor de potasio.
- Para cada serie de catalizadores preparados a partir de un mismo precursor de potasio, se encontró que cuanto mayor es el contenido inicial de la fase hidróxido de lantano mayor es su capacidad de adsorción de NO_x, independientemente del tipo de metal noble o de la carga metálica de los mismos.
- Luego del tratamiento en NO+O₂, las especies que se forman sobre los catalizadores son: La(NO₃)₃, NO₃⁻ libres, NO₃⁻ superficiales, y, en el caso de los catalizadores preparados con KOH, también se observó la formación de KNO₃. Para todos los catalizadores que contienen potasio y metales nobles, a pesar de la capacidad de descomposición exhibida por los mismos, parte de estas especies permanecen en su superficie aún después de la etapa de desorción en corriente de inerte. En los catalizadores que no contienen potasio, por el contrario, sólo una muy pequeña fracción de especies nitratos libres permaneció sin descomponer al final del tratamiento en helio.

- Independientemente de la cantidad de NO_x adsorbida y descompuesta por los distintos catalizadores, al final del tratamiento en helio el único compuesto que pudo detectarse por difracción de rayos X fue el oxicarbonato de lantano, no se observaron señales asociadas a compuestos nitrados. Probablemente, la cantidad de especies retenidas en los catalizadores es muy pequeña como para poder ser detectada mediante esta técnica.
- Las especies formadas a partir de la descomposición del $\text{La}(\text{OH})_3$ se transforman completamente a nitratos durante el tratamiento en NO_x . Los oxicarbonatos de lantano también se transforman a especies nitratos, pero en menor medida que el hidróxido.

Referencias

- [1] W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, J.E. Parks, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 46 (2004) 163
- [2] Qi. Wang, J. S. Chung, *Appl. Catal. A: General* 358 (2009) 59
- [3] S.M. Park, J.W. Park, H-P. Ha, H-S. Han, G. Seo, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 273 (2007) 64
- [4] T.J. Toops, D.B. Smith, W.S. Epling, J.E. Parks, W. P. Partridge, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 255
- [5] Q. Li, M. Meng, Z-Q Zou, X-G. Li, Y-Q. Zha, *J. Hazard. Mat.* 161 (2009) 366
- [6] Y. Su, M.D. Amiridis, *Catal. Today* 96 (2004) 31
- [7] M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 103
- [8] S. Irusta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, *Mat. Chem. and Physics* 86 (2004) 440
- [9] R.P. Taylor, G.L. Schrader, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (5) (1991) 1016
- [10] T.P. Whaley, in: *The Chemistry of Lithium, Sodium, potassium, Rubidium, Cesium and Francium*, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, vol. 13, Pergamon Press, Oxford, 1973
- [11] V.G. Milt, C.A. Querini, M.A. Ulla, E.E. Miró, *J. Catal.* 220 (2003) 424
- [12] S.-J. Huang, A.B. Walters, M.A. Vannice, *J. Catal.* 192 (2000) 29
- [13] V.G. Milt, M.L. Pisarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 397
- [14] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Szuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, *Catal. Today* 27 (1996) 63
- [15] E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson, M. Skoglundh, *Catal. Letters* 66 (2000) 71
- [16] H. Mahzoul, J.F. Brilhac, P. Gilot, *Appl. Catal. B: Environ.* 20 (1999) 47
- [17] S. Kikuyama, I. Matsukuma, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *Appl. Catal. A : General* 226 (2000) 23
- [18] P.T. Fanson, M.R. Horton, W.N. Delgass, J. Lauterbach, *Appl. Catal. B : Environ.* 46 (2003) 393
- [19] S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Appl. Catal. B : Environ.* 26 (2000) 5
- [20] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, *J. Catal.* 204 (2001) 175
- [21] L. Olsson, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson, *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 6895

- [22] D. James, E. Fourré, M. Ishii, M. Bowker, *Appl. Catal. B: Environ.* 45 (2003) 147
- [23] A. Amberntsson, E. Fridell, M. Skoglundh, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 429
- [24] J-G. Kim, H-M. Lee, M-J. Lee, J-H. Lee, J-G. Kim, J-Y. Jeon, S-J. Yoo, S-S. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2008) 841
- [25] T. Lesage, C. Terrier, P. Bazin, J. Saussey, S. Malo, C. Hedouin, G. Blanchard, M. Daturi, *Top. Catal.* 30/31 (2004) 34
- [26] H. Abdulhamid, E. Fridell, M. Skoglundh, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 319
- [27] F. Figueras, J.L. Flores, G. Delahay, A. Giroir-Fendler, A. Bourane, J.-M. Clacens, A. Desmartin-Chomel, C. Lehaut-Burnouf, *J. Catal.* 232 (2005) 27
- [28] H. Abdulhamid, J. Dawody, E. Fridell, M. Skoglundh, *J. Catal.* 244 (2006) 169
- [29] T. Le Van, M. Che, J. Tatibouet, M. Kermarec, *J. Catal.* 142 (1993) 18
- [30] B. Klingenberg, M. Vannice, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2755
- [31] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, *Thermoch. Acta* 404 (2003) 177
- [32] B.I. Mosqueda-Jiménez, A. Lahougue, P. Bazin, V. Harlé, G. Blanchard, A. Sassi, M. Daturi, *Catal. Today* 119 (2007) 73
- [33] G.A.H. Mekhemer, B.A.A. Balboul, *Colloids and Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 181 (2001) 19
- [34] M.A. Peralta, Tesis doctoral: "Eliminación de contaminantes de gases de escape de motores diesel: estabilidad de catalizadores", 2006

**CAPÍTULO V: ESTUDIO DEL
EFECTO DEL R_h EN EL PROCESO DE
ADSORCIÓN-DESCOMPOSICIÓN DE
 NO_x**

1 Introducción

Una trampa de NO_x efectiva debería ser capaz de adsorber NO_x bajo condiciones oxidantes y de liberarlos bajo la forma de N_2 durante cortos períodos de operación del motor en condiciones reductoras o, en el caso de los motores diesel, durante la inyección de un compuesto reductor. Por lo tanto, la capacidad de retención de los sólidos utilizados para este fin es muy importante, pero también lo es su habilidad para desorber y descomponer los NO_x atrapados.

El rodio ha sido ampliamente empleado en los catalizadores de tres vías (TWC) utilizados en vehículos nafteros, debido a su especificidad para promover la disociación de NO , favoreciendo así la eliminación de los NO_x en los escapes de este tipo de motores [1]. De manera similar, el rodio se incluye generalmente en la formulación catalítica de las trampas de NO_x para motores diesel para promover la reacción entre los NO_x liberados y una molécula reductora, de manera de obtener N_2 como producto principal de la reducción de los nitratos atrapados en una etapa previa. De esta manera, en la mayoría de los trabajos que se encuentran publicados se reporta que el principal rol del rodio en los catalizadores para almacenamiento y reducción de NO_x (NSR) está relacionado con su habilidad para transformar los NO_x a N_2 , dadas sus conocidas propiedades reductoras [2-4].

En el capítulo anterior se demostró que el agregado de los metales nobles Pt y Rh al catalizador $\text{K/La}_2\text{O}_3$ ejerce un efecto importante en el proceso de adsorción-desorción de NO_x , en el sentido de que facilitan la descomposición de los nitratos, tanto en atmósfera de $\text{NO}+\text{O}_2$ como inerte. Se encontró, además, que cuando los metales nobles están combinados con potasio, el rodio tiene una influencia más significativa que el platino, ya que la fracción de especies nitrato que se descompone es mayor en ambas corrientes cuando la formulación catalítica contiene rodio. Cabe destacar que estos resultados se obtuvieron en ausencia de agentes reductores durante la etapa de regeneración. Este es un aspecto importante, ya que implica que el rodio, además de su conocido efecto en la reacción de reducción, promueve la descomposición de los nitratos en atmósfera inerte, en catalizadores soportados en La_2O_3 .

En este capítulo se estudiarán, por lo tanto, catalizadores soportados en lantano conteniendo rodio en su formulación, con el objetivo de profundizar el entendimiento del rol de este metal noble en el proceso de adsorción y, fundamentalmente, descomposición de NO_x .

2 Resultados y discusión

2.1 Adsorción-desorción de NO_x con catalizadores de Rh

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos previamente con los distintos catalizadores soportados en lantano, se prepararon otras formulaciones catalíticas en base a rodio, para ser utilizadas en las experiencias gravimétricas de adsorción-desorción de NO_x.

La Figura 1 muestra los perfiles resultantes para tres catalizadores distintos, todos ellos conteniendo rodio. En el catalizador Rh→K_{OH}/La₂O₃, tanto el potasio como el soporte óxido de lantano pueden reaccionar con el NO₂ formando especies nitrato [5]. Por esta razón, el catalizador de Rh/La₂O₃ tiene una menor capacidad de adsorción. Además, la presencia de potasio aumenta la basicidad, incrementando así la capacidad de adsorción de NO_x. En el Capítulo 4 (Sección 2.1.5) se demostró que, además de aumentar la capacidad de interacción con los NO_x, el potasio también contribuye en la estabilización de las especies formadas. Es por ello que, si bien el efecto del rodio en la descomposición de las especies adsorbidas se observa para todos los catalizadores estudiados, si se comparan los valores de la Tabla 1 para el catalizador Rh/La₂O₃ y para el Rh→K_{OH}/La₂O₃, se puede observar que la pérdida de peso en helio es ligeramente mayor en el catalizador que no contiene potasio.

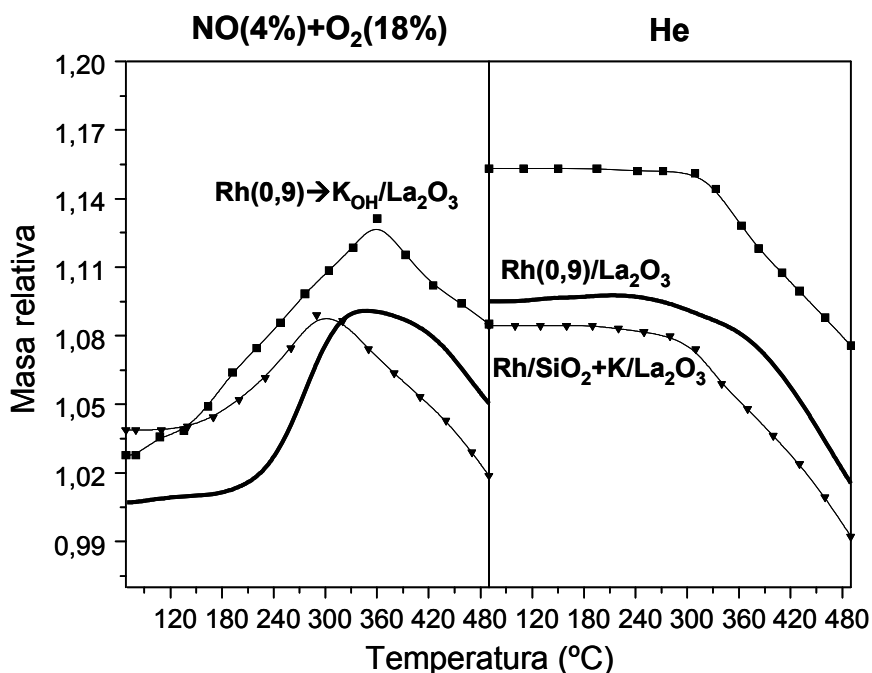


Figura 1- Adsorción de NO(4%)+O₂(18%) (izquierda) y descomposición en He (derecha) en microbalanza. Catalizadores de Rh impregnado sobre La₂O₃ y sobre SiO₂.

Notablemente, el efecto del rodio también se observó cuando éste fue impregnado sobre un soporte de SiO₂ y se preparó mezcla con K/La₂O₃, de modo de desfavorecer el

contacto Rh-K,La. Tal como se explicó en el Capítulo 2 (Sección 1.3), el catalizador Rh(0,9)/SiO₂ obtenido se mezcló en un mortero con el de K_{OH}/La₂O₃, en proporción 1:1 en peso, de manera de obtener una mezcla mecánica Rh/SiO₂+K/La₂O₃. Como puede observarse en la Figura 1 cuando se utilizó esta mezcla la descomposición comenzó a temperaturas incluso menores que con los catalizadores en los que el rodio estaba impregnado sobre el La₂O₃, en ambas corrientes gaseosas. Este es un resultado muy interesante, tanto en relación al diseño de la trampa catalítica como al entendimiento del rol del rodio en este mecanismo. Una posible explicación a este fenómeno puede encontrarse considerando la alta movilidad de los compuestos de potasio. Por un lado, el Rh favorece la adsorción de NO_x, tanto en el K como en el La₂O₃, a través de la formación del complejo Rh-NO⁺. A una temperatura lo suficientemente alta, los nitratos formados se descomponen, a través de la formación del mismo compuesto intermediario (Rh-NO⁺), siendo facilitado este proceso por la movilidad de los compuestos de potasio.

En la Figura 2 se ilustran las curvas de adsorción-desorción correspondientes a tres catalizadores (o mezclas de ellos) en los que el rodio fue impregnado sobre sílice.

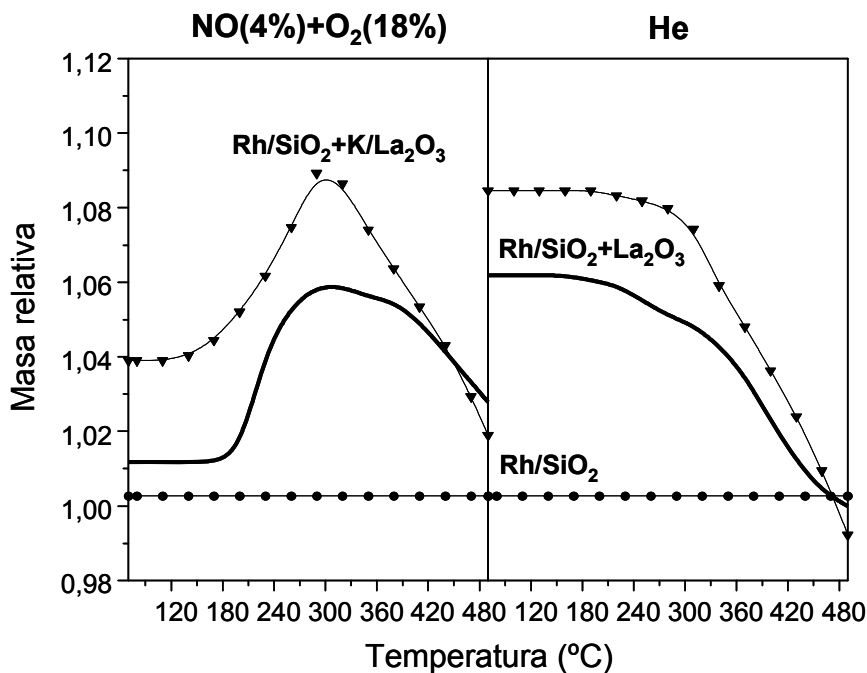


Figura 2- Adsorción de NO(4%)+O₂(18%) (izquierda) y descomposición en He (derecha) en microbalanza. Catalizadores de Rh impregnado sobre SiO₂.

El SiO₂, por sí mismo, es incapaz de actuar como material de almacenamiento de NO_x. Es por ello que con el catalizador de Rh/SiO₂ no se observan variaciones en la masa relativa durante el tratamiento en NO+O₂. Cuando dicho catalizador se mezcla mecánicamente con La₂O₃ (calcinado previamente a 500 °C), la masa relativa permanece

constante hasta los 200 °C aproximadamente, y a partir de este valor comienza a aumentar rápidamente hasta los 300 °C. Por encima de esta temperatura, las especies formadas se vuelven inestables y empiezan a descomponerse, lo cual se traduce en una disminución de la masa relativa.

Si se comparan los resultados obtenidos con esta mezcla, con los correspondientes a la de Rh/SiO₂+K/La₂O₃, pueden destacarse dos diferencias fundamentales. Por un lado, de manera similar a lo que se había encontrado para los catalizadores soportados en lantano, el agregado de potasio aumenta la capacidad de adsorción. No obstante, a diferencia de lo observado hasta el momento, la fracción de especies adsorbidas que se descompone, tanto en corriente de NO+O₂ como de helio, es mayor para la mezcla que contiene potasio. Esta diferencia puede apreciarse tanto en las curvas de la Figura 2 como en los valores de pérdida de peso calculados, que se muestran en la Tabla 1. Es decir que, cuando el rodio está directamente impregnado sobre el La₂O₃, la presencia de potasio estabiliza las especies nitrato formadas, y el efecto del rodio en la descomposición de las mismas se ve atenuado. Sin embargo, si el rodio no se impregna directamente sobre el material de almacenamiento de NO_x (óxido de lantano en este caso), el potasio tiene el efecto inverso. Esto es así ya que debido a la alta movilidad de los compuestos de potasio, éste contribuye a poner en contacto al rodio con los nitratos, que se encuentran adsorbidos principalmente sobre el La₂O₃, aumentando así la fracción de especies que pueden descomponerse a una dada temperatura.

Tabla 1- Pérdidas de peso durante la etapa de desorción en helio. Catalizadores de rodio

| Catalizador | Δm (%) ^a |
|---|-----------------------------|
| Rh(0,9)/La ₂ O ₃ | 7,97 |
| Rh(0,9),K _{OH} →/La ₂ O ₃ | 7,73 |
| Rh(0,9)/SiO ₂ +K _{OH} /La ₂ O ₃ | 9,23 |
| Rh(0,9)/SiO ₂ + La ₂ O ₃ | 6,19 |

$$^a \Delta m (\%) = (m_1 - m_2) / w_0 * 100$$

m₁: Masa medida al comienzo de la etapa de desorción (70°C)

m₂: Masa medida al final de la etapa de desorción (calentamiento en helio hasta 490 °C seguido de enfriamiento en la misma corriente).

w₀: Masa inicial (masa medida al final del pretratamiento en helio).

2.2 Caracterización de los catalizadores

2.2.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los resultados de Reducción a Temperatura Programada (TPR) que se presentarán a continuación fueron obtenidos utilizando un equipo Okhura TP-2002S, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD). Es importante mencionar que previo a las experiencias de reducción las muestras fueron pretratadas en corriente de N_2 hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$, excepto en el caso en que se aclara lo contrario.

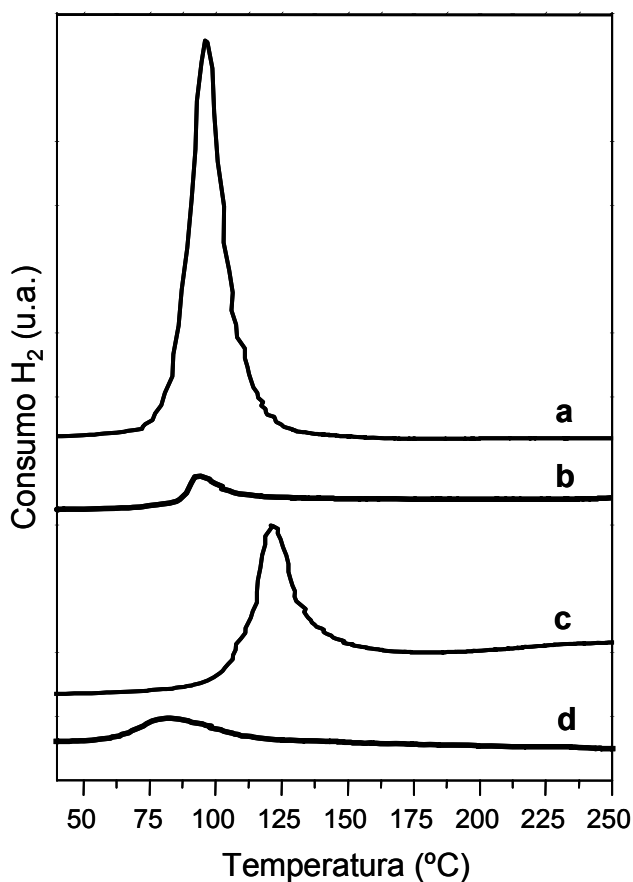


Figura 3- TPR de catalizadores y mezclas. **(a):** Rh/SiO₂ con pretratamiento en N₂. **(b):** Rh→K_{OH}/La₂O₃ con pretratamiento en N₂. **(c):** Rh/SiO₂+K/La₂O₃ sin pretratamiento. **(d):** Rh/SiO₂+K/La₂O₃ con pretratamiento en N₂.

La Figura 3 muestra los perfiles de TPR de algunos de los catalizadores de Rh preparados. Se puede ver que el Rh(0,9)/SiO₂ presenta un pico bien definido (curva a), con una reducción que se completa por debajo de los $150\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual se encuentra en línea con trabajos previos, que reportan que el rodio soportado sobre SiO₂ se reduce a temperaturas relativamente bajas, entre 100 y $150\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente [6,7]. Por otro lado, el Rh(0,9)→K_{OH}/La₂O₃ (curva b) tiene una baja reducibilidad, con un consumo de H₂ mucho

más bajo que el Rh/SiO₂. Esto se debe por un lado a la interacción entre el Rh y el soporte La₂O₃, cuyo efecto se puede observar claramente en la Figura 4, donde se comparan los perfiles de TPR del catalizador Rh(0,9)/SiO₂ con el del Rh(0,9)/La₂O₃. Ambos catalizadores fueron preparados por impregnación húmeda de la misma sal de Rh, sobre distintos óxidos. Como puede verse, la interacción del Rh con el soporte óxido de lantano es mucho mayor que con la sílice, y por lo tanto el pico de reducción para el primer caso es menos agudo, y ocurre a mayor temperatura, con un máximo a aproximadamente 250 °C, en concordancia con lo observado por Irusta y col. [8].

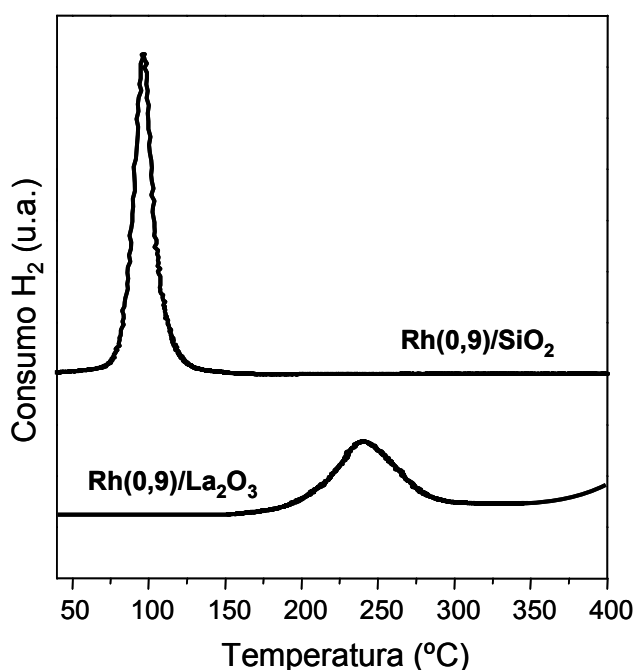


Figura 4- TPR de catalizadores de Rh. Efecto del soporte. Pretratamiento: N₂, 500 °C.

En el catalizador de Rh→K_{OH}/La₂O₃, además de la interacción del rodio con el soporte, también debe tenerse en cuenta el efecto de la presencia de potasio. Las modificaciones que introduce este componente en los perfiles de reducción de distintos catalizadores de Pt y Rh soportados en La₂O₃ ya fue analizada y discutida en el Capítulo 3 (Sección 2.2.1). Probablemente, el Rh está parcialmente cubierto por el K, conduciendo por lo tanto a una menor quimisorción de H₂ y a una reducción más lenta. Como consecuencia, aparece un segundo pico a alta temperatura (no mostrado) para el caso del catalizador que contiene K en interacción con el Rh.

La mezcla física entre Rh/SiO₂ y K/La₂O₃ que no fue pretratada en N₂ hasta 500 °C, presenta un perfil de TPR muy similar al del Rh/SiO₂, teniendo en cuenta el efecto de dilución de esta muestra por el K_{OH}/La₂O₃. Un resultado muy interesante se obtuvo cuando a

la mezcla mecánica se la pretrató a 500 °C en N₂. A esta temperatura, los compuestos de potasio tienen una alta movilidad, y debido a ello pueden difundir desde el La₂O₃ a la SiO₂, interactuando así con el Rh. La consecuencia de esto es que el perfil de TPR obtenido es en este caso muy similar al del catalizador Rh→K_{OH}/La₂O₃, en el que ambos componentes fueron impregnados sobre el mismo soporte.

Estos resultados confirman la hipótesis planteada anteriormente en cuanto a la movilidad de los compuestos de potasio y su efecto en la adsorción y posterior descomposición de NO_x en catalizadores que contienen Rh, incluso cuando se utilizan mezclas físicas en las cuales el Rh y el K están inicialmente depositados en diferentes soportes.

2.2.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Figura 5 muestra los espectros de XPS de los catalizadores de rodio soportados en sílice y lantano, y de la mezcla mecánica Rh/SiO₂+K/La₂O₃. Además, en la Tabla 2 se presentan las energías de enlace de los elementos identificados en estos espectros.

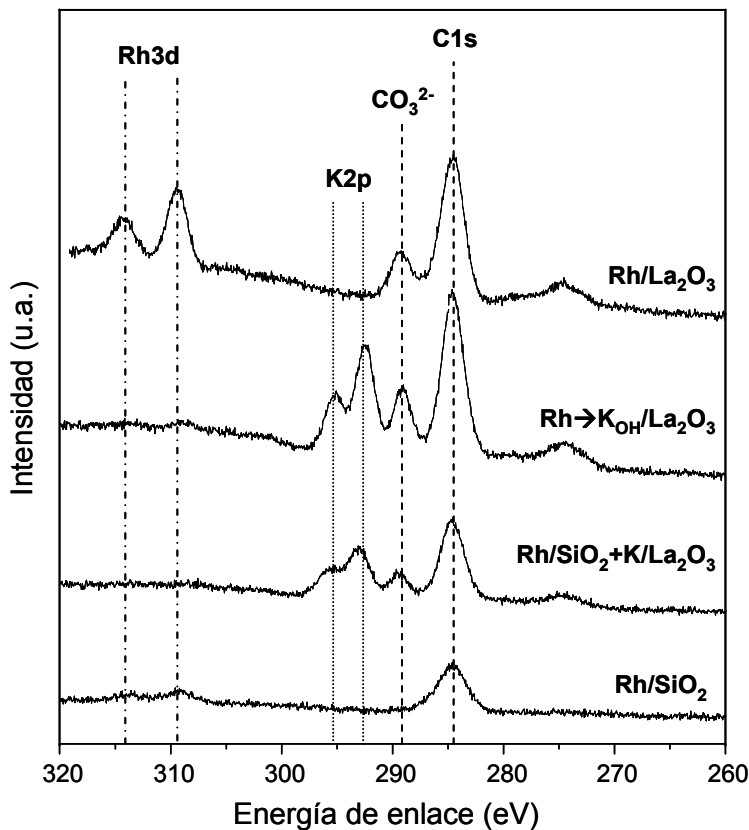


Figura 5- Espectros de XPS de los catalizadores de rodio.

El espectro del C 1s presenta dos picos bien definidos; el primero, a 284,6 eV corresponde al carbono de contaminación. El pico a 289,1 ± 0,2 eV puede ser atribuido al

carbono del carbonato [9]. Este pico está presente en todos los catalizadores excepto en el de Rh/SiO₂, ya que dichos carbonatos corresponden al soporte La₂O₃, de acuerdo a los resultados de FTIR y DRX mostrados en el Capítulo 4.

Las señales correspondientes al Rh(0,9)/La₂O₃ son de mucho mayor intensidad que las del Rh(0,9)/SiO₂. La superficie específica del La₂O₃ es mucho menor que la del SiO₂ (9 y 300 m²/g, respectivamente). Por lo tanto, teniendo en cuenta que en ambos catalizadores el contenido de rodio es de 0,9% en peso, sobre el soporte óxido de lantano se tendrá 1 mg Rh/m², mientras que sobre SiO₂, la carga será tan solo de 0,03 mg Rh/m². Es decir que el contenido de rodio por unidad de área es dos órdenes de magnitud mayor en el catalizador de lantano. La técnica de XPS es una técnica superficial, por lo que dicha diferencia se traduce en un aumento en la intensidad de la señal obtenida, siempre que los catalizadores tengan una dispersión similar. Además, si bien los catalizadores preparados tienen igual concentración en peso de rodio, teniendo en cuenta los pesos moleculares del La (139 g/mol) y el Si (28 g/mol), se calcularon las relaciones atómicas Rh/soporte, en el volumen:

$$\frac{Rh}{Si} = 5,2 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{Rh}{La} = 14,2 \cdot 10^{-3}$$

Como puede observarse, esta relación resulta mucho mayor en el caso del soporte La₂O₃. La combinación de estos dos efectos da como resultado que las señales correspondientes al rodio tengan una intensidad mucho más baja en el catalizador soportado sobre SiO₂. Además, en la mezcla mecánica Rh/SiO₂+K/La₂O₃ se debe considerar la dilución por parte del catalizador de lantano. Como puede observarse en la Figura 5, en el espectro de esta mezcla las señales del rodio directamente son indetectables.

En la Figura 6 se muestra el espectro obtenido con un catalizador Rh(10)/SiO₂ (curva a). Como puede verse, fue necesario incrementar en un factor mayor a 10 la carga metálica para obtener una intensidad de señal comparable a la del catalizador de lantano (curva b).

Un resultado muy interesante surge de la comparación de los espectros correspondientes al catalizador Rh/La₂O₃ con el del Rh→K_{OH}/La₂O₃ en la región del Rh 3d. En el catalizador que contiene potasio, estas señales resultan prácticamente imperceptibles, comparadas con las del catalizador sin potasio, aunque ambos contienen la misma carga en peso de rodio. En la Figura 6 se puede observar en más detalle este fenómeno, ya que el espectro del Rh→K_{OH}/La₂O₃ que se muestra surgió de la acumulación de 20 barridos, con el objetivo de mejorar la calidad de la señal en esta región. Estos resultados estarían indicando que el potasio agregado al catalizador de Rh/La₂O₃ cubre superficialmente al rodio. Probablemente este sea el motivo por el cual el catalizador que no contiene potasio mostró

una mayor habilidad para descomponer los NO_x, de acuerdo a los valores presentados en la Tabla 1. No obstante, teniendo en cuenta los resultados de XPS obtenidos con estos catalizadores, hubiera sido lógico esperar una diferencia de actividad mucho más grande entre los mismos. Es decir que, aún estando bloqueado por el potasio, el rodio fue capaz de ejercer un efecto importante en la descomposición de las especies nitratos adsorbidas.

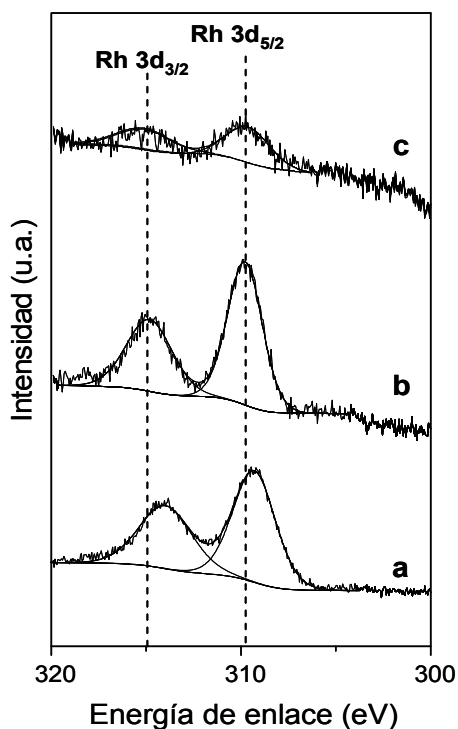


Figura 6- Espectros de XPS de la región Rh 3d. **(a):** Rh(10)/SiO₂. **(b):** Rh(0,9)/La₂O₃. **(c):** Rh(0,9)→K_{OH}/La₂O₃ (20 acum.)

En la Tabla 2 se presentan los valores de energías de enlace para el Rh 3d_{5/2} en los distintos catalizadores estudiados. Estos altos valores de energías indican la presencia de especies Rhⁿ⁺. De acuerdo a la literatura, la banda 3d_{5/2} se encuentra a 309,7 eV para Rh³⁺ [10] y a 307,0 eV para Rh metálico [11]. Además, se han reportado energías de enlace en el rango 308,4-309,3 eV para compuestos de Rh²⁺ [12], y entre 307,6 y 309,6 para Rh⁺ [13].

Tabla 2- Energías de enlace (eV) de los catalizadores de rodio

| Catalizador | CO ₃ ²⁻ | Rh 3d _{5/2} | K 2p _{3/2} |
|---|-------------------------------|----------------------|---------------------|
| Rh(0,9)/La ₂ O ₃ | 289,2 | 309,4 | - |
| Rh(0,9)→K _{OH} /La ₂ O ₃ | 289,1 | 309,1 | 292,5 |
| Rh/SiO ₂ + K/La ₂ O ₃ | 289,4 | - | 293,1 |
| Rh(0,9)/SiO ₂ | - | 309,3 | - |

En la Figura 7 se muestran los espectros obtenidos con el catalizador $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ y con la mezcla $\text{Rh}/\text{SiO}_2 + \text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ en la región del K 2p. Como puede observarse en esta figura, y teniendo en cuenta los valores de energía de enlace presentados en la Tabla 2, las señales correspondientes a la mezcla mecánica están ligeramente desplazadas hacia valores mayores de energía de enlace. Además, los picos son más anchos que los del catalizador soportado en lantano. Estas diferencias podrían indicar que en el $\text{Rh}/\text{SiO}_2 + \text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ existen contribuciones de algunas especies de potasio en diferente interacción con la superficie, que no están presentes o son de menor importancia en el $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$.

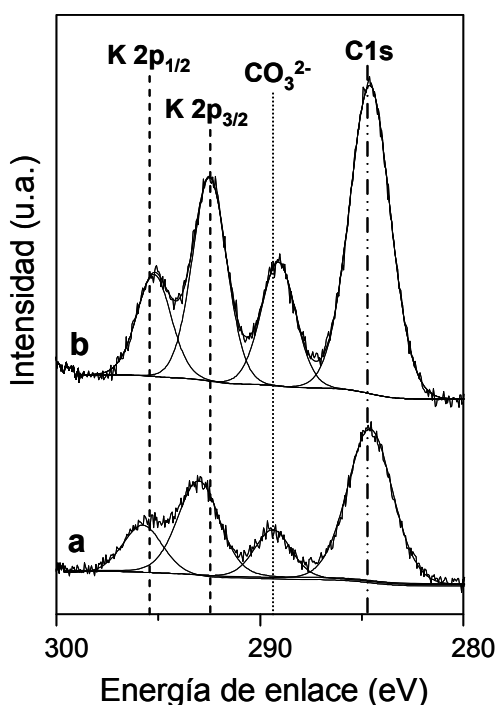


Figura 7- Espectros de XPS de la región K2p C1s. **(a):** $\text{Rh}/\text{SiO}_2 + \text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$. **(b):** $\text{Rh}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$.

2.3 Ciclos de adsorción-desorción de NO_x

La capacidad de regeneración de una trampa de NO_x es una característica importante para ser tomada en cuenta a la hora de evaluar su potencial desempeño en condiciones reales. Por lo tanto, se estudió la reversibilidad del proceso de adsorción-desorción sobre algunos de los catalizadores. Con este fin, dos ciclos consecutivos de adsorción y descomposición de NO_x fueron llevados a cabo en la microbalanza, utilizando las mismas condiciones experimentales a las descritas anteriormente para este tipo de experiencias gravimétricas, tal como fue descrito en el Capítulo 2 (Sección 6).

En la Figura 8 se muestran los resultados obtenidos con los catalizadores K_{OH}/La_2O_3 , $Rh \rightarrow K_{OH}/La_2O_3$ y la mezcla mecánica $Rh/SiO_2 + K/La_2O_3$. Con el objetivo de estudiar el efecto de una pequeña concentración de un gas reductor en la etapa de desorción, los mismos ciclos fueron llevados a cabo también usando $H_2(0,1\%)/He$ para la descomposición. Estos resultados se presentan en la Figura 9.

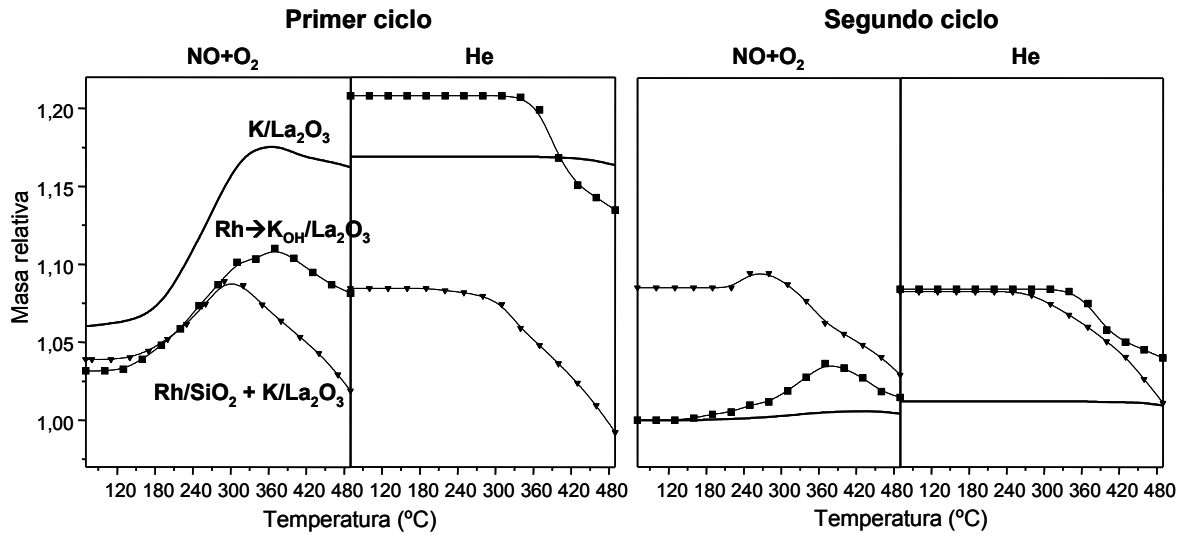


Figura 8- Ciclos de adsorción-desorción de NO_x en microbalanza. Desorción en corriente de He.

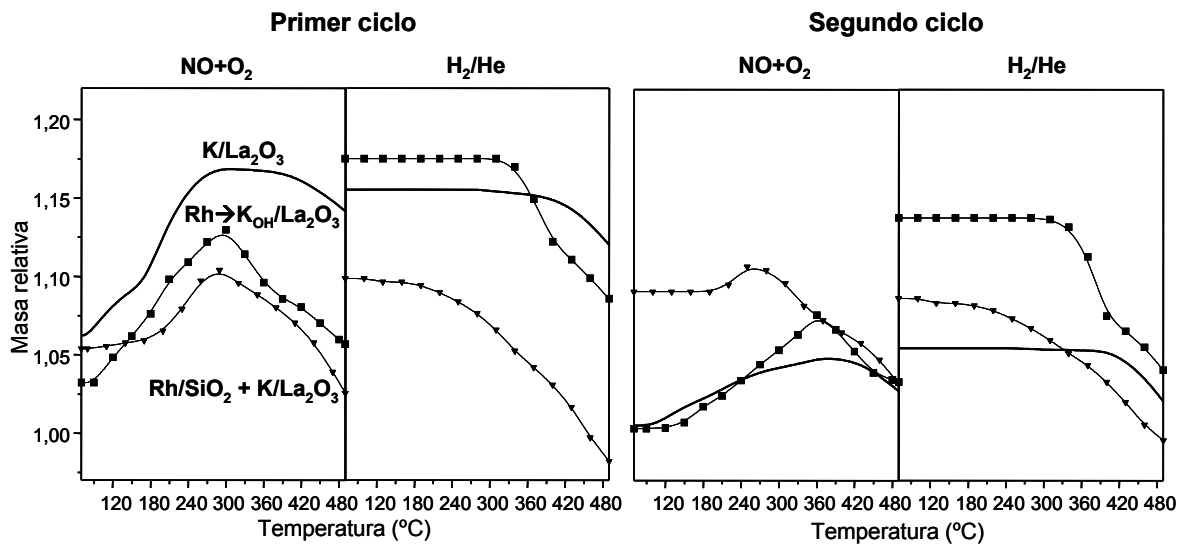


Figura 9- Ciclos de adsorción-desorción de NO_x en microbalanza. Desorción (reducción) en corriente de $0,1\%H_2/He$

La capacidad de adsorción del K_{OH}/La_2O_3 se satura durante el primer tratamiento en NO_x , y los nitratos formados sobre la superficie del catalizador son muy estables en

atmósfera inerte, ya que la descomposición es prácticamente insignificante. Por lo tanto, la adsorción de NO_x sobre este catalizador es un proceso irreversible, en el rango de temperaturas estudiado. Por otro lado, el catalizador $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$, que presenta descomposición de nitratos a partir de los 350 °C aproximadamente en corriente de helio, recupera parte de su capacidad inicial de adsorción, aunque la cantidad de NO_x adsorbidos en el segundo ciclo es sustancialmente menor. La mezcla física $\text{Rh}/\text{SiO}_2 + \text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ mostró el mejor comportamiento entre los tres catalizadores estudiados. Las especies formadas sobre la superficie de este catalizador comienzan a descomponerse a 300 °C aproximadamente, permitiendo que ocurra la readsorción de los NO_x durante el segundo ciclo. Como muestra la Figura 8, los perfiles de adsorción-desorción para este catalizador son muy similares entre los dos ciclos; más aún, la adsorción de NO_x a 70 °C es mayor en el segundo ciclo.

Como ya se mencionó, la presencia de potasio en los catalizadores les otorga mayor basicidad, lo cual conduce a la formación de especies nitratos más estables sobre sus superficies. En consecuencia, no se observa una recuperación importante de la capacidad de adsorción en el segundo ciclo con los catalizadores $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ y $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$. En este último, de acuerdo a los resultados de XPS mostrados en la Sección 2.2.2, el Rh se encuentra parcialmente bloqueado por el potasio. Probablemente este cubrimiento aumente durante los tratamientos térmicos del primer ciclo de adsorción-desorción, teniendo en cuenta que los compuestos de potasio presentan una alta movilidad con el aumento de la temperatura. De esta manera, el efecto del potasio en la disminución de la actividad del rodio para descomponer los NO_x se vuelve más importante al estar sometido a altas temperaturas durante la operación. Un efecto similar en relación a la disminución de actividad para la conversión de NO en $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$ promovido con Na fue propuesto por Feng-Yim Chang y col. [14], asignando este comportamiento al bloqueo de los sitios activos de Rh por el Na, en línea con estudios previos de Macleod y col. [15]. En el caso de la mezcla mecánica, el Rh no está bloqueado por el K, ya que ambos componentes se encuentran inicialmente en diferentes soportes. Aunque al aumentar la temperatura la alta movilidad de los compuestos de potasio puedan cubrir parcialmente a los sitios de Rh, como se demostró con los resultados de TPR, el efecto está más atenuado, y por ello la mezcla $\text{Rh}/\text{SiO}_2 + \text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ es capaz de readsorber NO_x durante el segundo ciclo en una extensión similar al primero.

La Tabla 3 compara las pérdidas de peso calculadas para los ciclos llevados a cabo tanto en atmósfera inerte como reductora ($\text{H}_2(0,1\%)/\text{He}$). En presencia de 0,1% H_2 durante la etapa de regeneración, la descomposición fue mayor para todos los sólidos estudiados, comparada con la obtenida en helio puro. Como se muestra en la Figura 9, en el caso del catalizador $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$, sólo una pequeña fracción de los nitratos adsorbidos es liberada, pero suficiente como para permitir que ocurra algo de adsorción en el segundo ciclo. Más

aún, de acuerdo a las pérdidas de peso calculadas, éste es el catalizador que presentó mayor diferencia en la etapa de desorción con el agregado de hidrógeno a la corriente gaseosa. El $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ tuvo un comportamiento similar, aunque la diferencia con respecto a cuando la regeneración se realizó en helio fue menor que para el catalizador que no contiene rodio. Finalmente, la mezcla mecánica $\text{Rh}/\text{SiO}_2 + \text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ mostró un comportamiento similar en corriente de hidrógeno diluido al que tuvo en inerte, aunque de acuerdo a los valores de la Tabla 3 la cantidad de nitratos decompuestos fue mayor en atmósfera reductora. Esto indica que la descomposición de los nitratos, o en general, los compuestos formados durante la adsorción de NO_x , ocurre principalmente debido al incremento de la temperatura, e involucra al rodio. La presencia de H_2 en la fase gaseosa es necesaria principalmente para reducir dichos NO_x liberados durante la descomposición a altas temperaturas, aunque se observó que además, favorece en distintas medidas, de acuerdo al catalizador utilizado, el proceso de descomposición.

Tabla 3- Pérdidas de peso durante la etapa de desorción en diferentes corrientes gaseosas, en los ciclos de adsorción-desorción en microbalanza

| Catalizador | Corriente | Ciclo | Δm (%) |
|--|-------------------------------|-------|----------------|
| $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ | He | 1 | 0,54 |
| | | 2 | 0,26 |
| | $\text{H}_2(0.1\%)/\text{He}$ | 1 | 3,50 |
| | | 2 | 3,40 |
| $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ | He | 1 | 7,33 |
| | | 2 | 4,42 |
| | $\text{H}_2(0.1\%)/\text{He}$ | 1 | 8,93 |
| | | 2 | 9,29 |
| $\text{Rh}/\text{SiO}_2 + \text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ | He | 1 | 9,23 |
| | | 2 | 7,15 |
| | $\text{H}_2(0.1\%)/\text{He}$ | 1 | 11,65 |
| | | 2 | 9,10 |

2.4 Caracterización por FTIR in situ de las especies adsorbidas

Con el objetivo de establecer la naturaleza de las especies que se forman sobre la superficie de los catalizadores durante los experimentos de adsorción-desorción de NO_x , se realizaron estudios de FTIR in situ. Se utilizó una celda de infrarrojo, en la cual los catalizadores fueron calentados en diferentes corrientes gaseosas, tratando de reproducir en

este equipo condiciones similares a las empleadas en las experiencias gravimétricas. El procedimiento se describió en detalle en el Capítulo 2 (Sección 8.2.1). Los catalizadores seleccionados para este estudio fueron $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ y $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$, por razones comparativas, ya que éstos mostraron importantes diferencias en su comportamiento para la adsorción-desorción de NO_x .

Los espectros obtenidos para el catalizador $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ se muestran en la Figura 10. Como se vio en el Capítulo 4, los catalizadores soportados en La_2O_3 presentan fuertes bandas de absorción, correspondientes principalmente a especies del tipo oxicarbonato ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) en el rango de número de onda entre 1200 y 1600 cm^{-1} . Por otro lado, las condiciones utilizadas en los experimentos de FTIR in situ impiden la dilución de las muestras con KBr. Por lo tanto, al estar las pastillas compuestas por catalizador puro, los espectros resultantes están saturados de las señales correspondientes al soporte, que coinciden con la mayoría de las relacionadas a la adsorción de especies NO_x . No obstante, fue posible identificar dos picos, el primero a 1778 cm^{-1} , atribuido a adsorción de NO sobre oxígeno superficial (O-(NO)) [16], y el otro a 1041 cm^{-1} , característico de la especie nitrato de lantano [17,18].

La Figura 10 A muestra los espectros IR tomados posteriormente al pretratamiento del catalizador en helio a 450 °C (curva a), y durante el calentamiento en corriente de $\text{NO} + \text{O}_2$ (curvas b-e). En el espectro de la muestra pretratada, se distingue un pico a aproximadamente 1060 cm^{-1} , correspondiente a la especie K_2CO_3 . La señal a 1083 cm^{-1} es característica del modo de vibración ν_1 del $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ hexagonal (tipo II), mientras que las bandas a 1750 y 1830 cm^{-1} pueden atribuirse a especies CO_3^{2-} libres, de acuerdo a Turcotte y col. [19]. Por comparación con el espectro del catalizador pretratado, se puede observar claramente que las señales a 1041 y 1778 cm^{-1} aparecen como consecuencia de la adsorción de especies NO_x . La intensidad relativa de la señal correspondiente a la adsorción de NO aumenta hasta los 400 °C, pero en el espectro obtenido a 450 °C ya ha disminuido. La señal atribuida a la formación de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, en cambio, aumenta continuamente en todo el rango de temperaturas estudiado, acompañado por la disminución de la señal del K_2CO_3 . Por lo tanto, la primera de las especies forma parte de la fracción que se descompone con mayor facilidad al aumentar la temperatura, aún en corriente de $\text{NO} + \text{O}_2$, tal como se observó en los experimentos gravimétricos. Cuando el flujo se cambia a helio (Figura 10 B) la intensidad de estas señales decrece con el aumento de temperatura, lo cual también está de acuerdo con la pérdida de peso medida en la microbalanza. De manera similar a lo observado en corriente de $\text{NO} + \text{O}_2$, la disminución de intensidad de la señal a 1778 cm^{-1} es más marcada y comienza a menor temperatura, con respecto a la de 1041 cm^{-1} . Esto indica

que las especies que son menos estables en corriente de NO_x también lo son en flujo de inerte.

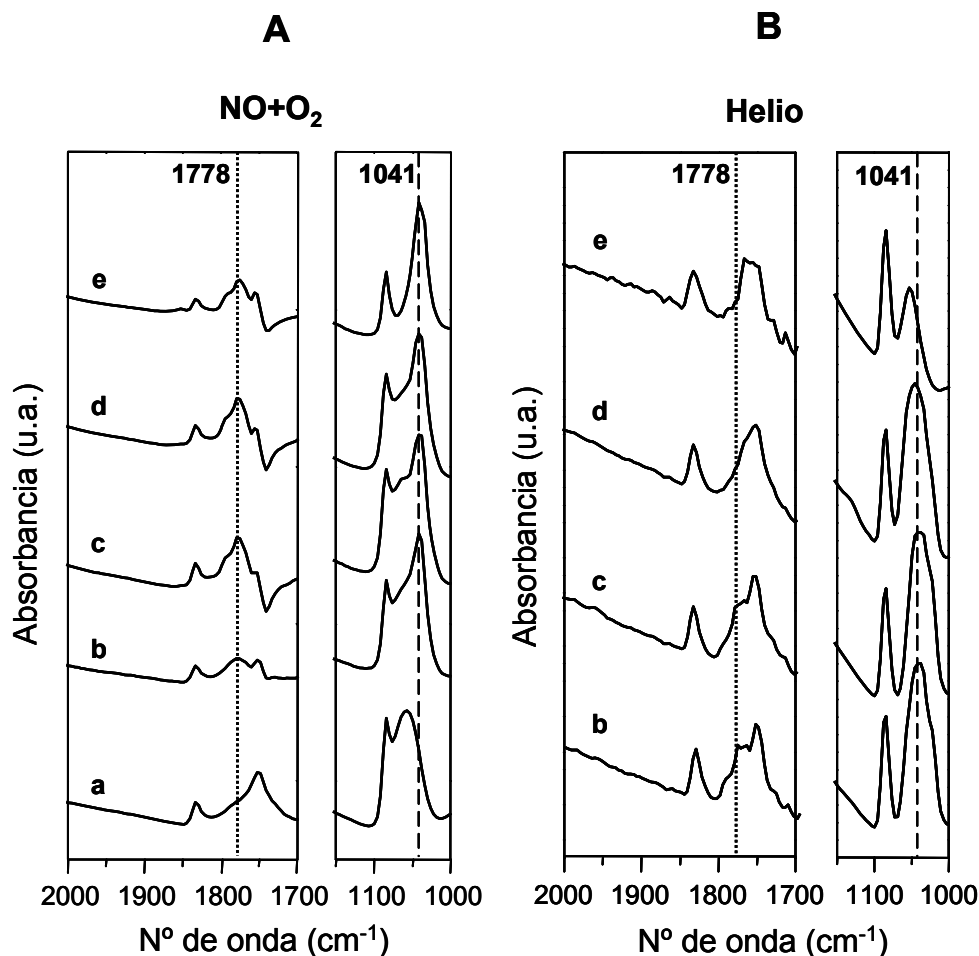


Figura 10- Espectros FTIR in situ. Catalizador $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ **A:** Flujo $\text{NO}(4\%)+\text{O}_2(18\%)$. **B:** Flujo He. **(a):** Catalizador pretratado en He, 30 min a 450 °C, **(b):** 200 °C, **(c):** 300 °C, **(d):** 400 °C, **(e):** 450 °C

En lo que respecta al catalizador $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$, (Figura 11) los espectros obtenidos durante el tratamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$ presentan las mismas señales características observadas para el catalizador que contiene rodio. Las diferencias más importantes se encuentran en los espectros tomados durante la desorción en helio (Figura 11 B). La intensidad relativa de la señal a 1041 cm^{-1} (adsorción de NO) sólo disminuye levemente con el aumento de temperatura, a diferencia de lo encontrado para el catalizador de rodio. Además, la señal correspondiente a nitrato de lantano (1778 cm^{-1}), permanece constante en todo el rango de temperaturas estudiado. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en los experimentos de microbalanza, donde prácticamente no se había observado descomposición alguna con el catalizador de $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ en corriente de inerte.

Para ambos catalizadores puede observarse que el aumento de intensidad de las señales correspondientes a adsorción de NO_x se ve acompañado por la disminución de las bandas asociadas a especies del tipo carbonatos. Esto indica que durante el tratamiento en corriente de $\text{NO}+\text{O}_2$, parte de los carbonatos presentes en los catalizadores son reemplazados por especies nitratos, en concordancia con lo observado previamente para catalizadores basados en bario [20,21] y en óxidos mixtos promovidos con potasio [22].

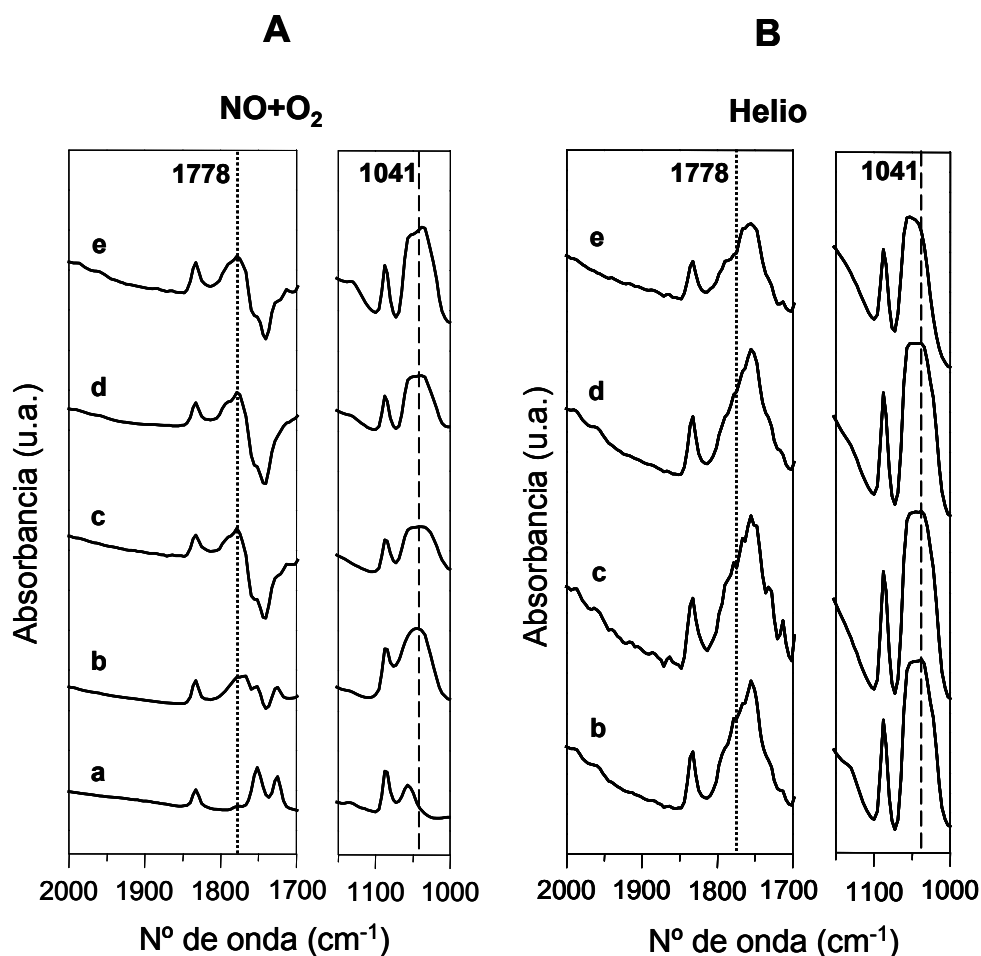


Figura 11- Espectros FTIR in situ. Catalizador $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ **A:** Flujo $\text{NO}(4\%)+\text{O}_2(18\%)$. **B:** Flujo He. **(a):** Catalizador pretratado en He, 30 min a 450 °C, **(b):** 200 °C, **(c):** 300 °C, **(d):** 400 °C, **(e):** 450 °C

Los escapes diesel contienen CO_2 , en cantidades que pueden oscilar entre el 10 y el 12%, aproximadamente [1], dependiendo del tipo de motor, condiciones de manejo, velocidad, etc. Es por ello que se llevaron a cabo experimentos de FTIR in situ usando una corriente gaseosa compuesta por NO (4%), O_2 (18%) y CO_2 (10%) durante la etapa de adsorción, con el objetivo de investigar cómo es afectado este proceso por la presencia de este gas.

La Figura 12 presenta los resultados correspondientes al catalizador $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$, mientras que en la Figura 13 se muestran los espectros obtenidos con el catalizador de $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$. Para ambos catalizadores, las bandas correspondientes a adsorción de NO_x , a 1041 y 1778 cm^{-1} , comienzan a aparecer ya en el espectro tomado a menor temperatura ($200 \text{ }^\circ\text{C}$), y aumentan su intensidad relativa conforme aumenta la temperatura del tratamiento en corriente de $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{CO}_2$. Comparando la intensidad de la señal a 1778 cm^{-1} entre ambos catalizadores estudiados, podría decirse que se forma una mayor cantidad de la especie nitrato de lantano sobre el catalizador que no contiene rodio.

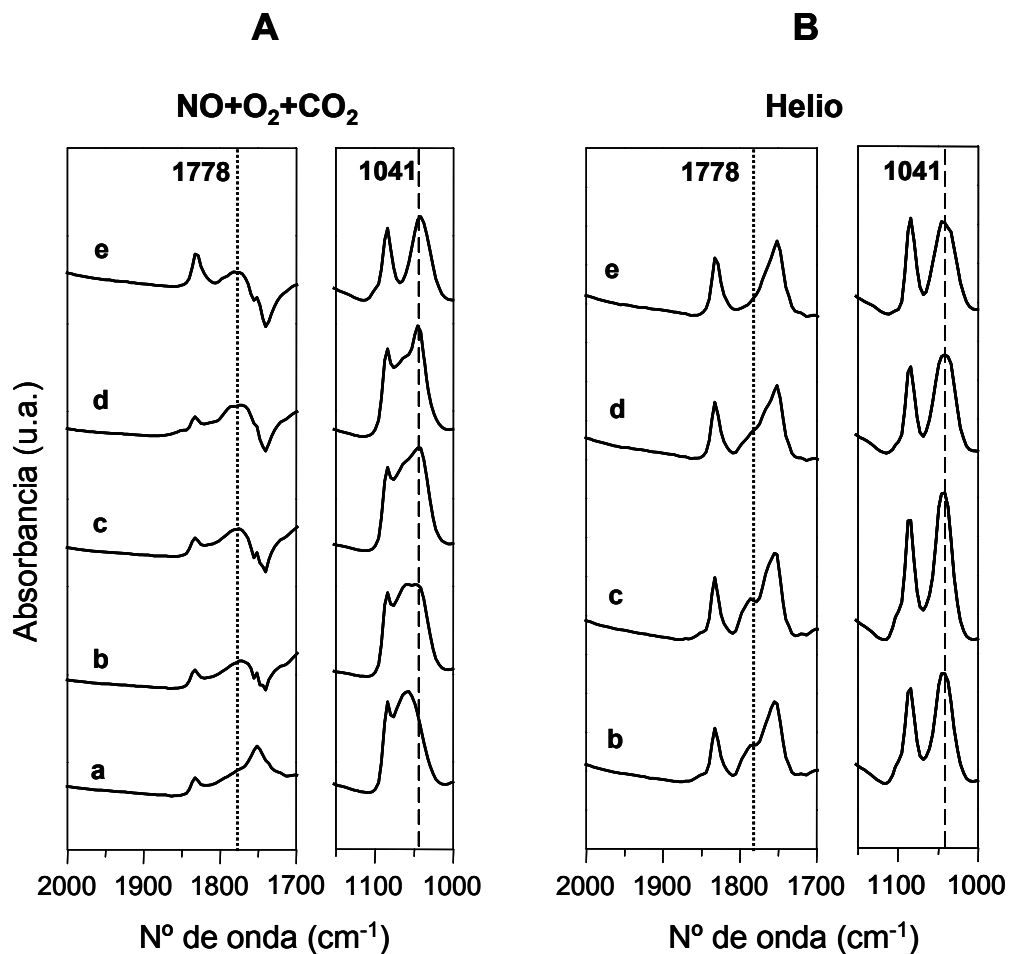
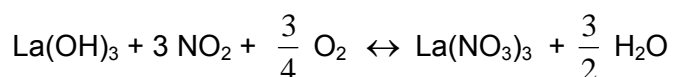


Figura 12- Espectros FTIR in situ. Catalizador $\text{Rh} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ **A:** Flujo $\text{NO}(4\%) + \text{O}_2(18\%) + \text{CO}_2(10\%)$. **B:** Flujo He. **(a):** Catalizador pretratado en He, 30 min a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, **(b):** $200 \text{ }^\circ\text{C}$, **(c):** $300 \text{ }^\circ\text{C}$, **(d):** $400 \text{ }^\circ\text{C}$, **(e):** $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Sería de esperar que la cantidad de nitratos adsorbidos en presencia de CO_2 fuera menor, ya que los catalizadores contienen gran cantidad de especies carbonatos, que son más difíciles de descomponer si la corriente contiene CO_2 , conduciendo al cubrimiento parcial del soporte y a una consecuente disminución de la capacidad de adsorción. Por otro

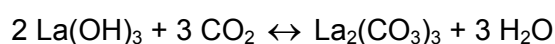
lado, el CO₂ podría formar también nuevos carbonatos, compitiendo así con los nitratos por los sitios de adsorción. Lietti y col [23] investigaron el efecto del CO₂ en el proceso de adsorción de NO_x sobre catalizadores Pt-Ba/γ-Al₂O₃. Estos autores encontraron que la cantidad de nitratos almacenados es menor en presencia de 0,3-3% de CO₂ en la alimentación, en línea con resultados previos obtenidos por otros autores con contenidos mayores de CO₂ (4-12%) [24]. Más aún, Lietti y col. [23] determinaron que el efecto inhibitorio del CO₂ es ejercido a partir de concentraciones tan bajas como 0,3%, y no se modifica significativamente con el aumento de concentración. Los resultados obtenidos por Toops y col. con catalizadores Pt-K/γ-Al₂O₃ coinciden con los anteriores. Si bien la ruta de adsorción de NO_x no parece verse modificada significativamente en presencia de CO₂, la cantidad de nitratos almacenados disminuyó.

Si se comparan los espectros obtenidos durante la adsorción para el catalizador de Rh→K_{OH}/La₂O₃ en corriente sin CO₂ y con 10% CO₂ (parte A de la Figura 10 y de la Figura 12, respectivamente), se puede concluir que la cantidad de nitrato de lantano formado sobre este catalizador fue menor en presencia de CO₂. Sin embargo, no se observa dicha disminución en el caso del catalizador que no contiene rodio. Esto probablemente se deba al hecho de que este sólido inicialmente tiene mayor cantidad de especies del tipo La(OH)₃, tal como se vio en los espectros de infrarrojo de las muestras frescas, que se muestran en el Capítulo 4 (Sección 2.2.1). Por lo tanto, hay mayor cantidad de sitios de adsorción que no involucran a los carbonatos. En el capítulo anterior se demostró que a mayor contenido inicial de hidróxido de lantano mayor es la capacidad de adsorción de los catalizadores. Los resultados obtenidos aquí estarían indicando que otra ventaja derivada de una mayor cantidad de La(OH)₃ es que el proceso de adsorción de NO_x se ve menos afectado en presencia de CO₂. Si se calcula la variación de energía libre para la reacción de formación de nitrato de lantano a partir de La(OH)₃:



$$\Delta g^\circ_{(350^\circ\text{C})} = -42,78 \text{ kcal/mol (K= 37,12)}$$

Mientras que si se considera la formación de carbonato de lantano:



$$\Delta g^\circ_{(350^\circ\text{C})} = 54,09 \text{ kcal/mol (K= 2,38)}$$

Por lo tanto, de acuerdo a estos valores, el proceso de formación de nitratos está más favorecido termodinámicamente que el de carbonatos, partiendo de hidróxido de lantano. Se tomó para el cálculo la temperatura de 350 °C, a la cual, para la mayor parte de los catalizadores estudiados, se observó la máxima capacidad de adsorción. Además, cabe aclarar que la reacción de formación de carbonatos se planteó para la especie $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, y no para el $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, por carecer de los datos necesarios para realizar los cálculos para esta especie.

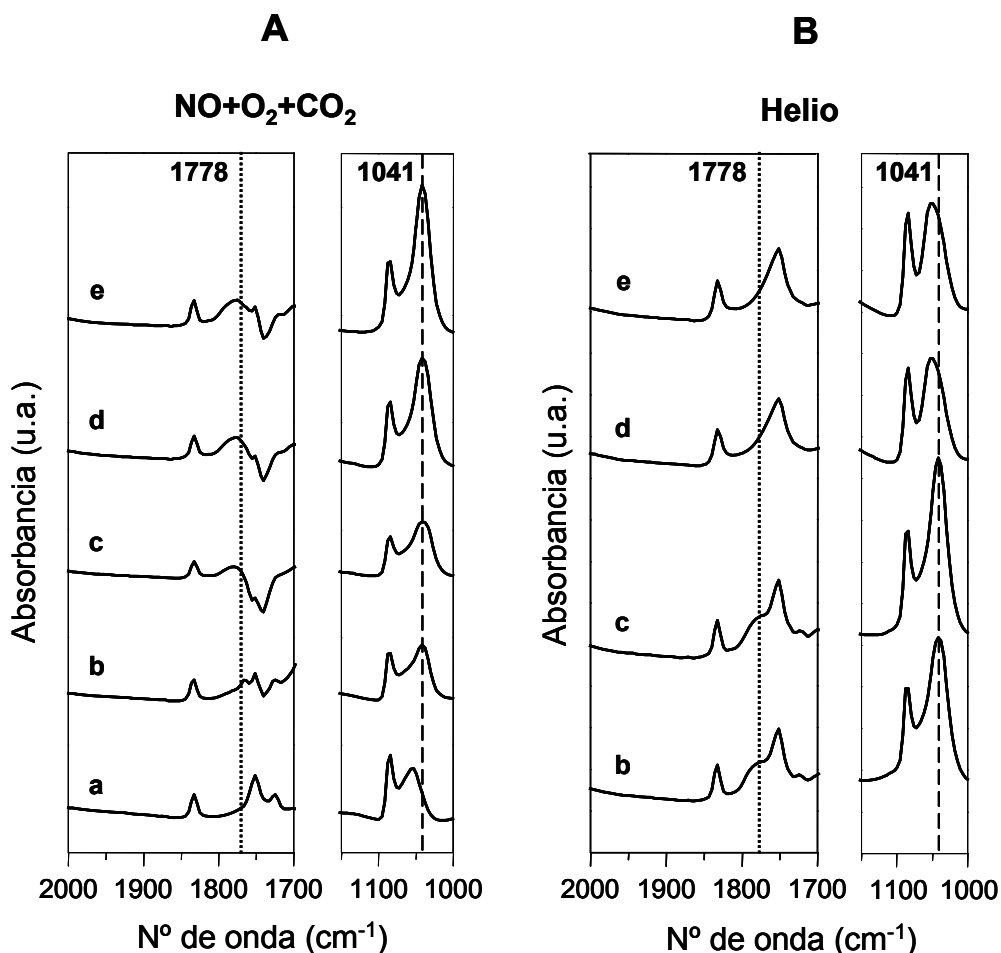


Figura 13- Espectros FTIR in situ. Catalizador $\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$ **A:** Flujo $\text{NO}(4\%)+\text{O}_2(18\%)+\text{CO}_2(10\%)$. **B:** Flujo He. **(a):** Catalizador pretratado en He, 30 min a 450 °C, **(b):** 200 °C, **(c):** 300 °C, **(d):** 400 °C, **(e):** 450 °C.

En lo que respecta a la descomposición de las especies adsorbidas (parte B de la Figura 12 y de la Figura 13), se obtuvieron resultados similares con ambos catalizadores. La señal correspondiente a adsorción de NO (1778 cm^{-1}) disminuye su intensidad con el aumento de temperatura, de manera similar a lo que ocurría cuando la adsorción se llevó a cabo en ausencia de CO_2 . La señal asignada a $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, por otro lado, permanece casi

constante, teniéndose sólo una pequeña disminución con el catalizador de Rh→K_{OH}/La₂O₃, a 450 °C. Dicha disminución es sustancialmente menor a la observada en la Figura 10. Probablemente, la presencia de CO₂ durante la etapa de adsorción dificulte la formación del compuesto intermediario Rh-NO⁺, y en consecuencia, la descomposición de los nitratos durante el calentamiento en inerte.

Además, de acuerdo al mecanismo de adsorción-desorción de NO_x propuesto en 2.1, el proceso de descomposición se ve favorecido en presencia de potasio, debido a la alta movilidad que presentan sus compuestos, la cual está relacionada con sus bajos puntos de fusión. Sin embargo, estas temperaturas son bajas cuando el potasio se encuentra bajo la forma de hidróxido (360 °C), o de nitrato (334 °C). El carbonato de potasio, por el contrario, presenta un punto de fusión bastante superior a los anteriores (891 °C). Anteriormente se mostró que una parte del potasio contenido en este catalizador se encuentra bajo la forma de carbonato. Es probable que en presencia de CO₂ se favorezca la formación de una mayor cantidad de esta especie, disminuyendo así la habilidad para mejorar la movilidad de los compuestos NO_x formados, lo cual se traduce en una menor capacidad de descomposición de los mismos.

3 Conclusiones

De acuerdo a los resultados presentados en este capítulo se concluye que:

- El efecto del rodio en la descomposición de los nitratos adsorbidos se evidencia aún estando este metal soportado en un material distinto a aquel donde se produce la adsorción de las especies.
- Los resultados de XPS indican que el agregado de potasio al catalizador de Rh/La₂O₃ produce un cubrimiento superficial del rodio. Sin embargo, aún estando bloqueado por el potasio, el rodio fue capaz de ejercer un efecto importante en la descomposición de las especies nitratos adsorbidas. Dicho efecto, no obstante, se ve ligeramente atenuado a causa de la presencia de potasio.
- Cuando el rodio no está impregnado sobre el material de almacenamiento de NO_x, el contacto entre ambas fases es favorecido por la presencia de potasio. La alta movilidad de los compuestos de este elemento, que fue confirmada mediante la técnica de reducción a temperatura programada, permite una mayor interacción del rodio con los NO_x. Por lo tanto, en este tipo de arreglo, el potasio ejerce el efecto inverso al observado anteriormente, aumentando la fracción de especies adsorbidas que se descompone, tanto en corriente de NO+O₂ como de helio.
- La mezcla física Rh/SiO₂+K/La₂O₃ mostró la mejor recuperación de la capacidad de adsorción de NO_x en ciclos sucesivos de adsorción-desorción. Por el contrario, en los

catalizadores en los cuales el potasio está impregnado sobre el mismo soporte que el rodio, el cubrimiento ejercido por el primero aumenta durante los tratamientos térmicos del primer ciclo de adsorción-desorción. De esta manera, el efecto del potasio en la disminución de la actividad del rodio para descomponer los NO_x se vuelve más importante al estar sometido a altas temperaturas durante la operación. En la mezcla mecánica, el K también puede ir paulatinamente cubriendo al Rh durante los ciclos, debido a su movilidad. Sin embargo, al estar inicialmente impregnados sobre soportes distintos, el efecto es de menor importancia.

- La presencia de H_2 en la corriente de la etapa de regeneración es necesaria principalmente para reducir los NO_x liberados durante dicha etapa a altas temperaturas, aunque se observó que, además, favorece en distintas medidas, de acuerdo al catalizador utilizado, el proceso de descomposición.

Mediante la técnica de FTIR in situ se observó que:

- Las especies que son menos estables en corriente de NO_x también lo son en flujo de inerte.
- Durante el tratamiento en corriente de $\text{NO}+\text{O}_2$, parte de los carbonatos presentes en los catalizadores son reemplazados por especies nitratos.
- Cuando los catalizadores tienen un mayor contenido inicial de $\text{La}(\text{OH})_3$ el proceso de adsorción de NO_x se ve menos afectado en presencia de CO_2 .

Referencias

- [1] J.Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419
- [2] J.P. Breen, R. Burch, C. Fontaine-Gautrelet, C. Hardacre, C. Rioche, *Appl. Catal. B: Environ.* 81 (2008) 150
- [3] J-G. Kim, H-M. Lee, M-J. Lee, J-H. Lee, J-G. Kim, J-Y. Jeon, S-K. Jeong, S-J. Yoo, S-S. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2008) 841
- [4] A. Amberntsson, E. Fridell, M. Skoglundh, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 429
- [5] V.G. Milt, M.L. Pisarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 408
- [6] Y. Wang, Z. Song, D. Ma, H. Luo, D. Liang, X. Bao, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 149 (1999) 51
- [7] J. Múnera, S. Irusta, L. Cornaglia, E. Lombardo, *Appl. Catal. A: General* 245 (2003) 383
- [8] S. Irusta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, *J. Catal.* 210 (2002) 7
- [9] G. Gallaher, J. Goodwin, C. Huang, M. Houalla, *J. Catal.* 140 (1993) 453
- [10] T. Lopez, A. Lopez-Gaona, R. Gomez, *Langmuir* 6 (1990) 1343
- [11] M. Kawai, M. Uda, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1654
- [12] H. Gysling, J. Monnier, G. Apai, *J. Catal.* 103 (1987) 407
- [13] V.I. Nefedov, E.F. Shubochikina, I.S. Kolomnikov, I.B. Baranovskii, V.P. Golubnichaya, L.K. Chubochkin, M.A. Porai-Koshits, M.E. Vol'pin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 18 (1973) 444
- [14] Feng-Yim Chang, Ming-Yen Wey, Jyh-Cherng Chen, *J. Haz. Mat.* 156 (2008) 348
- [15] N. Macleod, J. Isaac, R. M. Lambert, *J. Catal.* 193 (2000) 115
- [16] K. Hadjiivanov, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 42 (2000) 71
- [17] Y. Chi, S.C. Chuang, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4674
- [18] G. Mekhemer, B. Balboul, *Colloids and Surfaces A* 181 (2001) 19
- [19] R.H. Turcotte, J.O. Sawyer, L. Eyring, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 238
- [20] B.I. Mosqueda-Jiménez, A. Lahougue, P. Bazin, V. Harlé, G. Blanchard, A. Sassi, M. Daturi, *Catal. Today* 119 (2007) 73
- [21] H. Mahzoul, J.F. Brilhac, P. Gilot, *Appl. Catal. B: Environ.* 20 (1999) 47
- [22] Q. Li, M. Meng, Z-Q Zou, X-G. Li, Y-Q. Zha, *J. Hazard. Mat.* 161 (2009) 366
- [23] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, *J. Catal.* 204 (2001) 175
- [24] E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johanson, G. Smedler, *J. Catal.* 183 (1999) 196
- [25] T.J. Toops, D.B. Smith, W.S. Epling, J.E. Parks, W. P. Partridge, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 255

**CAPÍTULO VI: REDUCCIÓN DE
NITRATOS ADSORBIDOS:
REGENERACIÓN DE LAS TRAMPAS DE
NO_x Y COMBUSTIÓN DE HOLLÍN**

1 Introducción

Los catalizadores para almacenamiento-reducción de NO_x (NSR) funcionan en condiciones cíclicas, en las cuales se alterna un período de adsorción de NO_x en atmósfera netamente oxidante (operación normal del motor diesel), con una corta etapa de reducción, durante la cual los compuestos almacenados son liberados y reducidos a N_2 . Este sistema fue propuesto inicialmente por el grupo Toyota, quienes desarrollaron el primer catalizador de este tipo [1]. Posteriormente, este mismo grupo desarrolló un sistema similar para la remoción conjunta de NO_x y de hollín, que se conoce a partir de sus siglas en inglés: DPNR (diesel particulate NO_x reduction) [2]. El mecanismo de eliminación de NO_x en este sistema corresponde al propuesto anteriormente para los catalizadores NSR. La combustión del hollín ocurre durante el período oxidante, favorecido por el proceso de almacenamiento de NO_x y el exceso de oxígeno en la corriente; aunque se ha propuesto que la eliminación del hollín ocurre también durante la etapa reductora [3].

En capítulos anteriores se han estudiado distintos catalizadores soportados en La_2O_3 en relación a su desempeño como trampas de NO_x , enfocándose en la etapa de adsorción y en la estabilidad térmica de los NO_x almacenados. Para completar este estudio, se han seleccionado algunos de los catalizadores con el fin de analizar su funcionamiento durante la etapa de reducción. Por otro lado, se investigará también en este capítulo la posibilidad de utilización de estos catalizadores para la eliminación simultánea de hollín y óxidos de nitrógeno, de acuerdo al mecanismo propuesto en el sistema DPNR. Para ello, se estudiará el proceso de combustión de hollín en presencia de especies NO_x previamente adsorbidas sobre los catalizadores.

En lo que se refiere al funcionamiento de los catalizadores NSR (*NO_x storage-reduction*), la mayor parte de los estudios que se encuentran en bibliografía se enfocan en el proceso de almacenamiento de NO_x , mientras que la etapa de reducción ha recibido una atención considerablemente menor. Uno de los parámetros de interés es la influencia del tipo de agente reductor utilizado. En este sentido, la mayor parte de los autores coinciden en señalar las ventajas de la utilización de H_2 frente a otros compuestos. Malpartida y col. [4] encontraron que la temperatura necesaria para comenzar la regeneración depende de la molécula usada, y sigue el orden $\text{H}_2 < \text{C}_3\text{H}_6 < \text{C}_3\text{H}_8$. Jozsa y col. [5], por su parte, realizaron experimentos de reducción a temperatura programada con H_2 , CO y C_3H_6 . Estos autores encontraron que el H_2 es el agente más efectivo para la reducción de los NO_x almacenados, en coincidencia con Poulston y Rajaram [6], quienes reportaron que la estabilidad de los nitratos es influenciada por el tipo de agente reductor y que el orden en la eficiencia de reducción es $\text{H}_2 > \text{CO} > \text{C}_3\text{H}_6$. Además, de acuerdo a los resultados obtenidos por Liu y Anderson [7] con estos mismos compuestos, el H_2 es el que brinda la mayor selectividad a

N₂. James y col. [8] realizaron reacciones de NSR con catalizadores Pt-Ba/Al₂O₃ usando H₂ y CO como reductores. Encontraron que el CO facilita la descomposición de Ba(NO₃)₂, pero no la reducción de los NO_x, mientras que el H₂ permite que ambas tengan lugar, con una excelente conversión a N₂. De manera similar, Lesage y col. [9] reportaron que el H₂ es un agente reductor significativamente mejor que el CO. Por lo tanto, los experimentos de reducción de NO_x adsorbidos llevados a cabo en este trabajo fueron realizados en corriente de H₂.

El mecanismo por el cual los NO_x son reducidos es un tema de debate. Liu y Anderson [7] y Fanson y col. [10] propusieron que el agente reductor es activado sobre el sitio metálico y migra hacia el soporte, donde interactúa con los NO_x almacenados, resultando en la reducción de estos compuestos. Nova y col. [11] sugirieron que además de dicha migración, también debe considerarse el *spillover* de las especies nitratos móviles hacia los sitios de metal noble. Zhou y col. [12] plantearon que los iones nitratos son extremadamente móviles y pueden migrar hacia los sitios de metal noble para ser reducidos. De acuerdo a esto, la principal función de los metales nobles durante el período reductor del ciclo de operación de los catalizadores NSR está relacionada con su habilidad para reducir a los NO_x. Esta reacción ha sido extensamente estudiada en condiciones estequiométricas o cercanas a las mismas, típicamente encontradas en los motores nafteros, sobre metales preciosos presentes en catalizadores de tres vías. Durante tales condiciones, tanto el Pt como el Rh poseen alta actividad para la reducción de NO, aunque con diferente selectividad de productos, siendo el Rh el que más favorece la producción de N₂ [13].

Con respecto a las formulaciones desarrolladas para operar en las condiciones de un motor diesel, existen numerosos estudios realizados con catalizadores tradicionales para almacenamiento-reducción de NO_x, los cuales contienen típicamente Pt y Ba soportados en alúmina, que destacan el efecto benéfico del platino en la descomposición y reducción de los NO_x atrapados [4,8,10,14-17]. Por otro lado, Kim y col. [18] encontraron que el agregado de Rh como promotor al catalizador Pt-Ba/Al₂O₃ mejora la eficiencia del mismo durante el período de reducción de NO_x. Otros trabajos donde se compara el efecto de Pt y Rh en catalizadores típicos para NSR coinciden en que el rodio es más activo que el platino durante la etapa de regeneración [19,20]. Abdulhamid y col. [21,22] realizaron una serie de estudios acerca de la influencia del tipo de metal noble en el desempeño de catalizadores para almacenamiento-reducción de NO_x M/BaCO₃/Al₂O₃, con M= Pt, Pd o Rh. El catalizador de Pd mostró alta capacidad de almacenamiento de NO_x, junto con una elevada eficiencia en la reducción. El Rh/BaCO₃/Al₂O₃, por otro lado, exhibió una alta actividad en la reducción, pero una habilidad para el almacenamiento de NO_x relativamente baja.

En el Capítulo 3 se demostró que la interacción entre los NO_x y los catalizadores soportados en lantano puede tener distintos efectos en la reacción de oxidación de hollín.

Por un lado, se encontró que la presencia de bajas concentraciones de NO en la corriente de reacción disminuye la actividad de los catalizadores para la combustión. Esto se atribuyó a la formación de pequeñas cantidades de especies nitratos superficiales, que debido a su baja concentración pueden interactuar fuertemente con el soporte, disminuyendo la posibilidad de interacción del catalizador con el intermediario de reacción CO_2 . Cuando el catalizador contiene metales nobles la disminución de actividad fue menor, debido a que en presencia de Pt y Rh dichas especies nitrato son menos estables. Por otro lado, se mostró que dichos compuestos adsorbidos ejercen el efecto inverso, es decir, permiten quemar el hollín a temperaturas menores, si la reacción de combustión es posterior a la adsorción, ya que la superficie está más saturada de nitratos, y por lo tanto, su interacción con el soporte es menor, convirtiéndose de esta manera en sitios activos para la combustión.

Recientemente, Suzuki y Matsumoto [23] reportaron que el agregado de especies capaces de atrapar NO_x a catalizadores para combustión de hollín aumenta la actividad de los mismos para la combustión. Según estos autores, esto se debe al contacto directo entre las partículas de hollín y el material nitrado. Coincidentemente, Ito y col. [24] concluyeron, de acuerdo a los resultados obtenidos con catalizadores de $\text{Cs-MnO}_x\text{-CeO}_2$, que la combustión del hollín es promovida por las especies NO_x adsorbidas. Castoldi y col. [25] también atribuyeron propiedades específicas oxidantes del hollín a las especies nitratos almacenadas sobre catalizadores $\text{Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$. En este sentido, Matarrese y col. [26] propusieron que luego de la exposición de catalizadores $\text{Pt-K/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$ a NO/O_2 , se forman sobre los mismos especies nitratos superficiales móviles y reactivas, que promueven la combustión de hollín. Sin embargo, otros autores sugieren que el aumento de actividad es ocasionado principalmente por la desorción de NO_2 a partir de los sitios de almacenamiento de NO_x , a medida que aumenta la temperatura [27-30]. De esta manera, el NO_2 es subsecuentemente utilizado para la oxidación del $\text{C}_{(s)}$ o bien para su activación para la combustión con O_2 .

Durante la etapa de regeneración de las trampas de NO_x también se ha observado un efecto promotor para la combustión de hollín [23]. Dos características de este período reductor pueden ser consideradas responsables del incremento de actividad [30]: (a) el aumento de temperatura localizado que se produce cuando se queman los hidrocarburos o el agente reductor inyectado y (b) el aumento transiente localizado de la concentración de NO_2 en la fase gas. En el trabajo de Suzuki y Matsumoto [23], la influencia del primero de estos fenómenos no fue tomada en cuenta, atribuyendo el aumento de actividad a la oxidación del material particulado por parte de especies activadas liberadas bajo atmósfera reductora. Sullivan y col. [30] realizaron un estudio de manera de determinar cuál de los dos potenciales mecanismos era el de mayor importancia en la promoción de la combustión de hollín. Estos autores concluyeron, en coincidencia con [23], que la característica más

influyente es la liberación de especies activadas como consecuencia de la descomposición de los NO_x adsorbidos.

La posibilidad de eliminación simultánea de hollín y NO_x de acuerdo al concepto DPNR ha sido explorada recién en los últimos años. Por esta razón, y debido además a la alta complejidad que presenta el sistema, aún quedan muchas cuestiones sin resolver. En base a los resultados obtenidos anteriormente, en este capítulo se estudiará la reacción de combustión de hollín con muestras previamente tratadas en $\text{NO}+\text{O}_2$. El objetivo principal es el de realizar un análisis preliminar acerca de la factibilidad de eliminar con estos catalizadores ambos contaminantes presentes en los motores diesel, hollín y óxidos de nitrógeno.

2 Resultados y discusión

2.1 Descomposición/reducción de NO_x

2.1.1 Descomposición en atmósfera inerte de nitratos adsorbidos

En las experiencias de adsorción-desorción de NO_x realizadas en microbalanza, se siguen los cambios en la masa relativa de los catalizadores, originados por los tratamientos térmicos de los mismos en las distintas corrientes gaseosas. Este método permitió encontrar sustanciales diferencias de comportamiento entre los catalizadores soportados en óxido de lantano estudiados en este trabajo. En base a estos resultados, se enfocó el estudio en el papel del rodio, especialmente en lo que se refiere a la descomposición de los nitratos adsorbidos. Sin embargo, este método no permite identificar cuales son las especies gaseosas que se liberan durante dicha etapa de descomposición. Es por ello que, para complementar la información obtenida en las experiencias gravimétricas se seleccionaron algunas muestras para estudiar la naturaleza de los compuestos que se desorben en atmósfera inerte, luego de un tratamiento previo de adsorción en $\text{NO}+\text{O}_2$.

Los catalizadores fueron tratados en una corriente de $\text{NO}(4\%)+\text{O}_2(18\%)$, de manera tal de favorecer la formación de especies nitrato sobre los mismos, tal como se explicó en el Capítulo 2 (Sección 2). Luego, estos catalizadores nitrados se colocaron en un reactor de acero inoxidable a través del cual se hizo circular una corriente de helio, mientras eran calentados desde temperatura ambiente hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$, a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La corriente de salida del reactor fue analizada mediante espectroscopía de masas.

Los resultados obtenidos con el catalizador $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ se muestran en la Figura 1. Como puede observarse, a aproximadamente $450\text{ }^\circ\text{C}$ comienza la descomposición de los nitratos, y como consecuencia de ello se liberan NO y O_2 . De acuerdo a los resultados

presentados en el Capítulo 4, puede considerarse que la mayor parte de los NO_x quedan adsorbidos sobre el soporte, formando principalmente la especie nitrato de lantano. Por lo tanto se tendrá que:



La descomposición de los nitratos también puede generar N₂O, de acuerdo a:



Sin embargo, de acuerdo a la Figura 1, esta reacción no ocurre con este catalizador, ya que la señal a m/z=44, correspondiente al N₂O y al CO₂, permanece constante. Debido a esto, se concluye que la intensidad observada corresponde exclusivamente al CO₂, proveniente del aire, que no puede ser completamente eliminado durante la medición. Esta contribución también ocasiona que se tenga una línea de base tanto en las señales de O₂ como de N₂, que no corresponden a especies generadas por el catalizador. Como puede observarse, la intensidad de la señal correspondiente al N₂ permanece prácticamente constante, lo cual indica que no se origina esta especie durante la descomposición en corriente de helio. La temperatura a la cual se observó la descomposición es relativamente alta, lo cual está de acuerdo con lo observado en las experiencias de balanza para este catalizador (Figura 14), que mostraron que prácticamente no existe pérdida de peso hasta 490 °C.

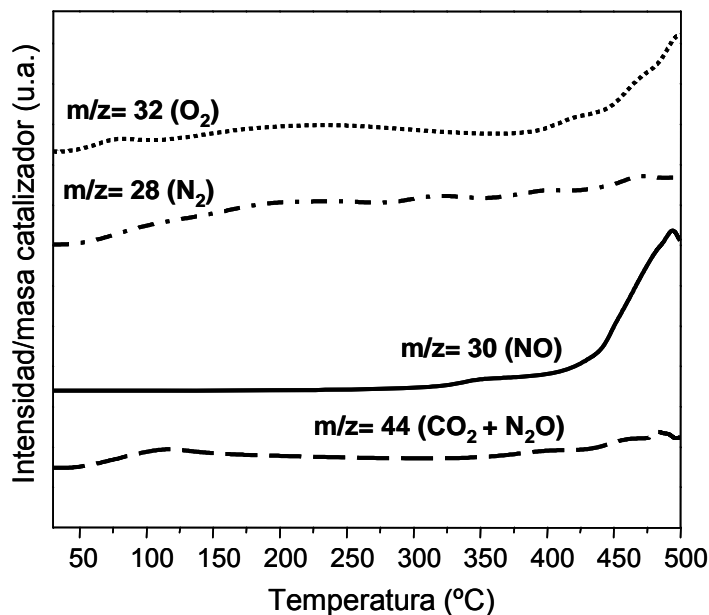


Figura 1- Descomposición en corriente de helio. Catalizador: K_{OH}/La₂O₃ nitrado

Además del $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$, se seleccionaron para este estudio los catalizadores $\text{Rh}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ y la mezcla mecánica $\text{Rh}/\text{SiO}_2 + \text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$, teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos con ambos en cuanto a descomposición de especies nitrato adsorbidas. Los resultados correspondientes a estos catalizadores se presentan en la Figura 2 y en la Figura 3, respectivamente.

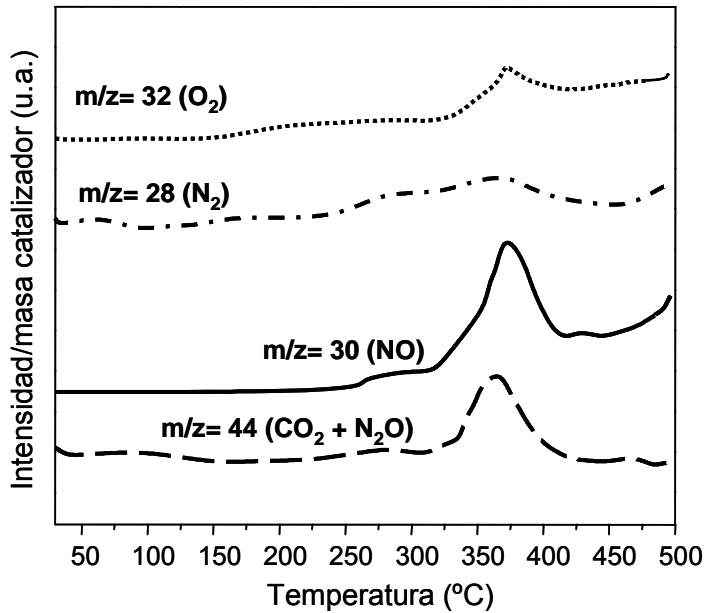


Figura 2- Descomposición en corriente de helio. Catalizador: $\text{Rh}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ nitrado

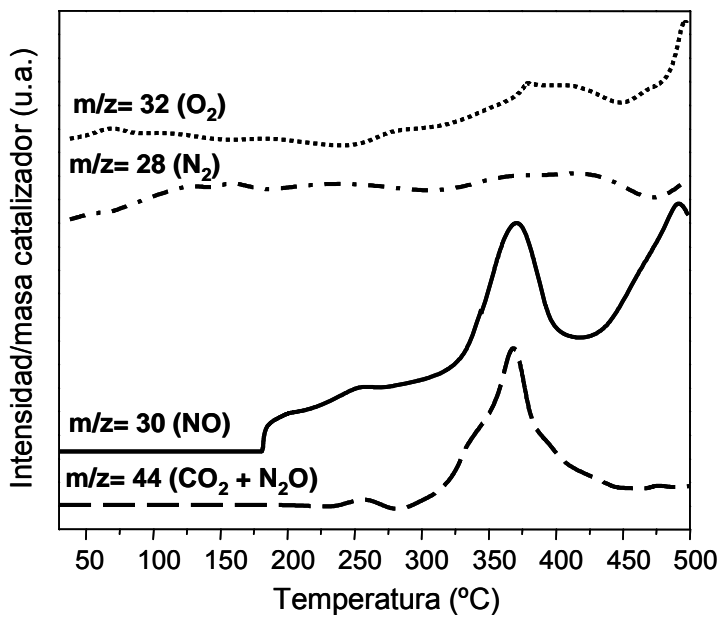


Figura 3- Descomposición en corriente de helio. Catalizador: $\text{Rh}/\text{SiO}_2 + \text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ nitrado

A diferencia de lo encontrado para el K/La_2O_3 , con estas dos muestras, se liberaron tanto NO como $N_2O + CO_2$ durante la descomposición. Probablemente, la presencia de Rh favorezca la formación del N_2O , en el que el N se encuentra en una forma más reducida, aunque parte de la señal observada a $m/z=44$ también podría corresponder a CO_2 , originado por la descomposición de especies tipo carbonato. Sin embargo, con ninguno de estos dos catalizadores se llegó a obtener la reducción total hasta N_2 en atmósfera inerte, aunque en la Figura 2 puede observarse un leve incremento de la concentración de N_2 . Coincidiendo con lo observado en las experiencias gravimétricas que se muestran más adelante en la Figura 14, las temperaturas a las cuales se produjo la descomposición, tanto para el $Rh \rightarrow K_{OH}/La_2O_3$ como para la mezcla mecánica, son bastante más bajas que para el K_{OH}/La_2O_3 , comenzando para los dos primeros a partir de los $300\text{ }^\circ\text{C}$, aproximadamente.

James y col. [8] siguieron mediante espectroscopia de masas los productos de la descomposición en atmósfera inerte de $Ba(NO_3)_2/Al_2O_3$ y $Pt/Ba(NO_3)_2/Al_2O_3$. Ellos observaron que en ausencia de Pt , la descomposición ocurre recién por encima de los $500\text{ }^\circ\text{C}$. Con el agregado de platino no sólo disminuyó notablemente la temperatura a la cual se produce la descomposición sino que también aumentó la extensión de la misma. Para ambas muestras, el producto principal de la descomposición fue NO , aunque también se detectaron pequeñas cantidades de N_2O y N_2 . Milt y col. también identificaron al NO como principal producto de la descomposición, en atmósfera de helio, de los nitratos previamente adsorbidos sobre catalizadores $Co, K/La_2O_3$ [31] y $Co, Ba, K/CeO_2$ [32].

Como se muestra en las Ecuaciones (1) y (2), la descomposición de nitratos a NO o N_2O libera O_2 . En todas las experiencias de descomposición en helio, se observó que el aumento de intensidad de las señales correspondientes a compuestos nitrogenados coincide con el aumento de la señal del oxígeno. Sin embargo, su aumento relativo no es tan pronunciado. Esto se debe, probablemente, a que parte del oxígeno liberado queda adsorbido en la superficie de los catalizadores de La_2O_3 . Huang y col. [33] expusieron La_2O_3 a 1 atm de O_2 a $700\text{ }^\circ\text{C}$, enfriando luego hasta temperatura ambiente en un reactor cerrado. Estos autores determinaron que durante dicho tratamiento, el O_2 se adsorbe de forma disociativa sobre el La_2O_3 y que además, ocurre el intercambio entre el oxígeno gaseoso y el de la red oxídica.

2.1.2 Descomposición/reducción de nitratos en $0,1\%H_2/He$ y en H_2 puro (usando cromatografía como método de detección).

Como se dijo antes, el concepto de trampa de NO_x se basa en la adsorción durante la operación normal del motor en condiciones de exceso de oxígeno, y luego, cuando la capacidad adsorbedora se satura, los NO_x almacenados deben ser liberados y reducidos a

N₂, mediante la inyección de un agente reductor. En las experiencias gravimétricas presentadas en el Capítulo 4 se mostró que los catalizadores que contienen Rh permiten que la descomposición de los nitratos adsorbidos ocurra a menores temperaturas. Además, en 2.1.1 se determinó cuáles son las especies liberadas durante dicha descomposición, encontrándose que en atmósfera inerte no se consigue, aún cuando los catalizadores contienen rodio, la reducción de los NO_x desorbidos hasta nitrógeno. Por lo tanto, para estudiar el sistema en condiciones más reales, se realizaron experiencias de desorción en atmósfera reductora. Para cada uno de los catalizadores estudiados, se llevaron a cabo experiencias en hidrógeno diluido (0,1% H₂/He) y en H₂ puro, alternativamente. El resto de las condiciones se mantuvieron constantes. La detección de las especies se realizó mediante TCD luego de separación en columna, según lo explicado en el Capítulo 2 (Sección 7.2). El método de detección permitió seguir únicamente las concentraciones de N₂ y O₂. Los catalizadores utilizados fueron previamente nitrados, tal como se explicó anteriormente.

Se seleccionaron para este estudio los catalizadores K_{OH}/La₂O₃ (Figura 4), Rh(0,9)→K_{OH}/La₂O₃ (Figura 5), Pt(0,9),Rh(0,9)→K_{OH}/La₂O₃ (Figura 6) y Rh(0,9)/La₂O₃ (Figura 7). Para todas las muestras se observa que cuando la descomposición se lleva a cabo en H₂ diluido (parte A de las figuras), tampoco se consigue la reducción de las especies hasta nitrógeno, de manera similar a lo que ocurría en atmósfera inerte. Además, en todos los casos hubo liberación de oxígeno, lo cual también concuerda con las experiencias en helio, y es indicativo de que ocurre descomposición, pero no reducción.

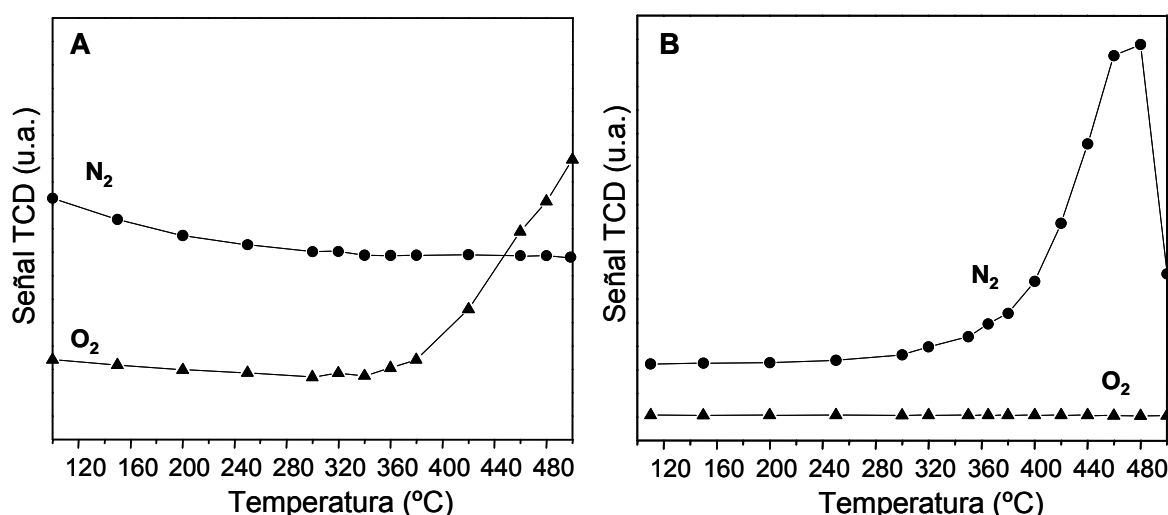


Figura 4- Descomposición/reducción con catalizador K_{OH}/La₂O₃ nitrado. **A:** 0,1% H₂/He. **B:** H₂ puro

Para los catalizadores que contienen metales nobles, la señal de oxígeno comienza a aumentar a partir de 300 °C, de manera similar a lo que ocurría en corriente de helio. Para el catalizador de $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$, dicho aumento se produce por encima de los 350 °C, mientras que en helio lo hacía recién a partir de los 450 °C. Por lo tanto, puede decirse que la presencia de una pequeña concentración de H_2 en la corriente, permite reducir la temperatura a la cual ocurre la descomposición para el catalizador que no contiene metales nobles, mientras que prácticamente no afecta dicha temperatura para aquellos catalizadores que contienen Pt o Rh. Sin embargo, la descomposición sigue ocurriendo a menor temperatura para estos últimos.

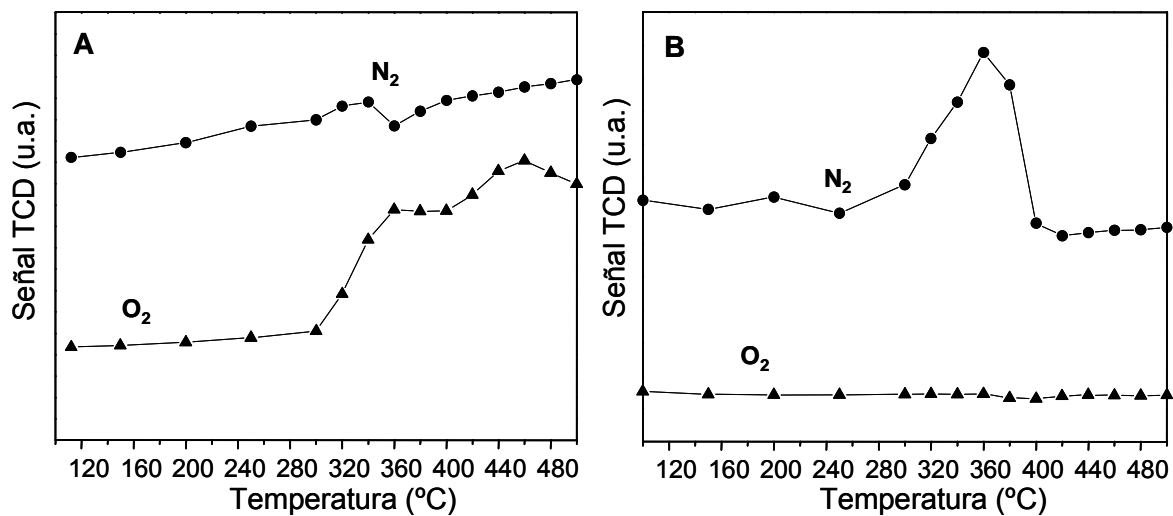


Figura 5- Descomposición/reducción con catalizador $\text{Rh}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ nitrado. **A:** 0,1% H_2/He . **B:** H_2 puro

Estos resultados se encuentran de acuerdo con los presentados en el Capítulo 5 (Sección 2.3) acerca de los ciclos de adsorción-desorción de NO_x . En estas experiencias se había observado que el catalizador cuyo comportamiento resultó más afectado al agregar 0,1% H_2 a la corriente de la etapa de desorción fue el $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$. Es decir que la presencia de una pequeña concentración de un agente reductor logró disminuir la temperatura de descomposición de las especies adsorbidas, pero no fue suficiente como para lograr la reducción de las mismas.

Cuando la descomposición se realizó en H_2 puro, en cambio, los nitratos liberados se redujeron a nitrógeno (parte B de las figuras). Además, a diferencia de lo que ocurría en corriente de hidrógeno diluido, puede observarse que la señal de oxígeno permanece constante, ya que se combina con el exceso de hidrógeno para formar agua. Las temperaturas a las cuales se produjeron los picos de N_2 varían para cada catalizador. La temperatura de reducción más alta se obtuvo con el $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ (Figura 4 B), en coincidencia

con la mayor temperatura de descomposición observada para este catalizador tanto en corriente de 0,1% H₂ como de helio. Para el Rh(0,9)→K_{OH}/La₂O₃ (Figura 5 B) y el Rh(0,9)/La₂O₃ (Figura 7 B), la máxima velocidad de reducción se tiene a aproximadamente 350 °C. Con el catalizador Pt(0,9),Rh(0,9)→K_{OH}/La₂O₃ (Figura 6 B) se obtuvo un pico de N₂ a una temperatura llamativamente baja, cerca de 200 °C. Más adelante se profundizará acerca de las posibles explicaciones a este inusual comportamiento. Pero en general puede concluirse que es necesaria una alta concentración del compuesto reductor (en este caso H₂) en la corriente para obtener N₂ como producto de la descomposición de los nitratos adsorbidos, y que, al igual que en corriente de helio, la desorción de los nitratos se ve favorecida por la presencia de Rh en la formulación catalítica.

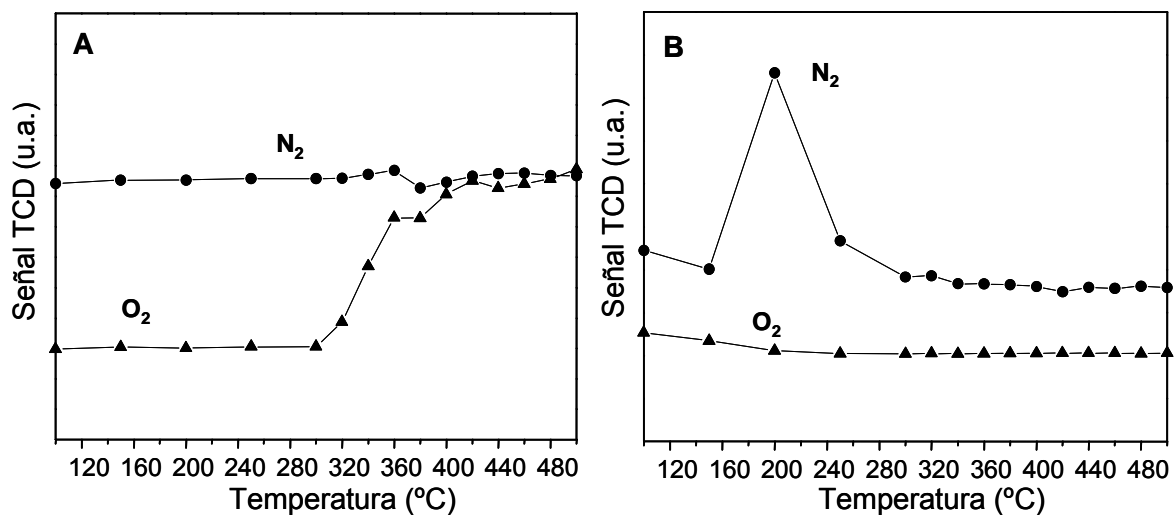


Figura 6- Descomposición/reducción con catalizador Pt(0,9),Rh(0,9)→K_{OH}/La₂O₃ nitrado. **A:** 0,1%H₂/He. **B:** H₂ puro

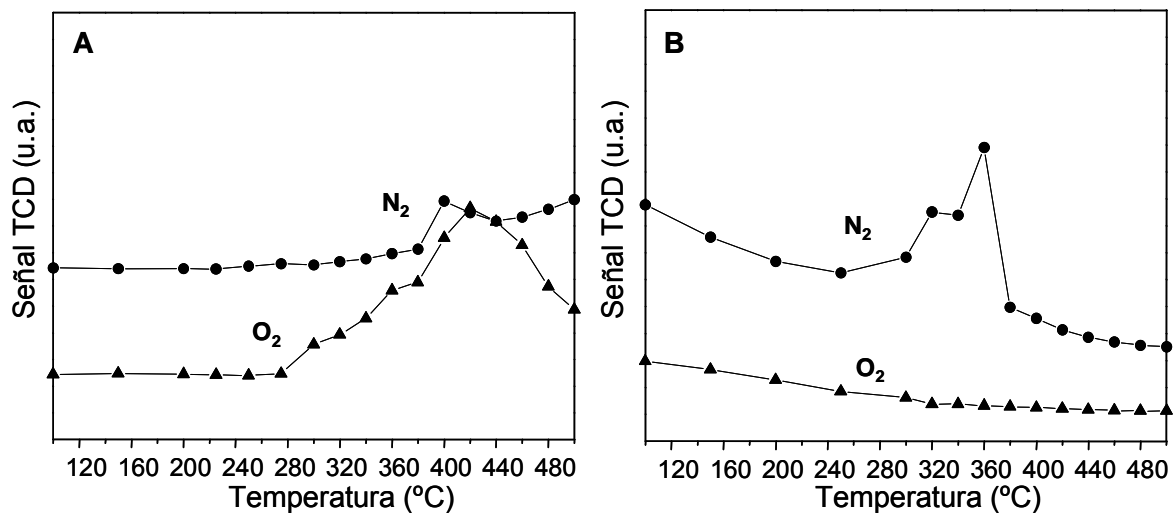


Figura 7- Descomposición/reducción con catalizador Rh(0,9)/La₂O₃ nitrado. **A:** 0,1%H₂/He. **B:** H₂ puro

2.1.3 Reducción de nitratos adsorbidos en corriente de H_2 puro (usando espectroscopía de masas como método de detección).

Como se vio en 2.1.2, cuando la descomposición de los nitratos tiene lugar en corriente de H_2 , se consigue obtener N_2 como producto de la misma. Más aún, se observaron distintos comportamientos, en cuanto a las temperaturas a las cuales ocurre dicha reducción, que dependen de la formulación de los catalizadores empleados. Sin embargo, el método de detección de especies utilizado no permitió obtener un panorama completo, ya que no se pudieron identificar otros compuestos de N como NO o N_2O , que también podrían ser productos, indeseables en este caso, de la reacción de descomposición-reducción. Es por ello que se continuó el estudio con algunas de estas formulaciones catalíticas, utilizando la espectroscopia de masas, tal como se explicó en 2.1.1, para la identificación de las especies evolucionadas durante la reacción.

En la Figura 8 se presentan los resultados correspondientes al catalizador de K_{OH}/La_2O_3 . En este caso, únicamente se grafica la curva correspondiente a la evolución de N_2 , la cual coincide con la que se había obtenido en la experiencia realizada por cromatografía. No se detectaron para este catalizador señales correspondientes a otros compuestos nitrogenados. Es decir que, con el catalizador que no contiene metales nobles, si bien la reducción ocurre a una temperatura relativamente elevada, se tiene una completa selectividad a N_2 . Teraoka y col. [34] reportaron que durante la eliminación simultánea de hollín y NO_x utilizando catalizadores basados en óxidos tipo perovskitas (ABO_3), la sustitución con K en los sitios A promovió la selectividad a N_2 . En un trabajo posterior utilizando la espinela $CuFe_2O_4$ como catalizador, encontraron resultados similares [35]. Más aún, también demostraron que la impregnación de platino disminuyó la selectividad a N_2 .

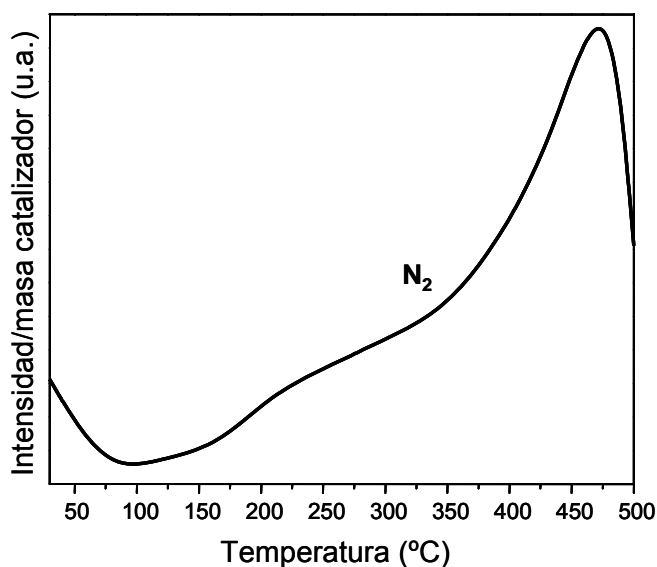


Figura 8- Reducción en corriente de H_2 . Catalizador: K_{OH}/La_2O_3 nitrado

La Figura 9 muestra los productos obtenidos con el catalizador de $\text{Rh}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$. La reducción ocurre a temperatura más baja que con el catalizador de $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$, tal como se había observado anteriormente. Sin embargo, parte de los nitratos que se descomponen no llegan a reducirse hasta N_2 , ya que también se detectaron picos de NO y N_2O , cuyos máximos se producen a $250\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. Para el catalizador de $\text{Pt}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ (Figura 10), al igual que con el de rodio, también se obtuvieron NO y N_2O como productos de la descomposición de los nitratos. No obstante, el principal producto es el N_2 .

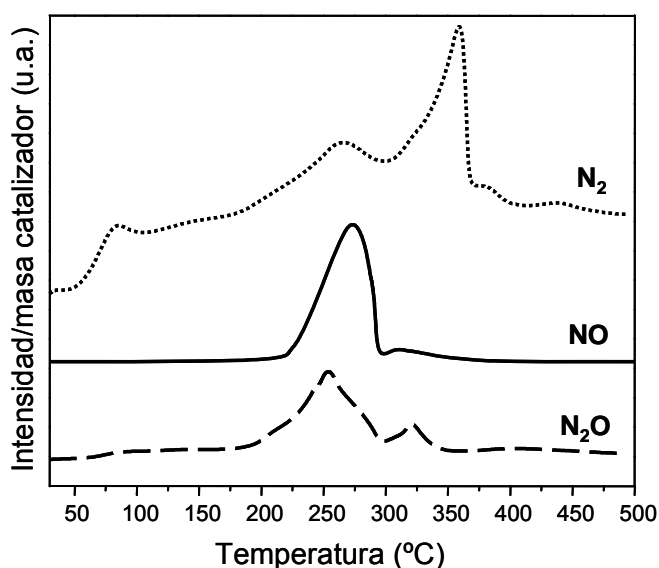


Figura 9- Reducción en corriente de H_2 . Catalizador: $\text{Rh}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ nitrado

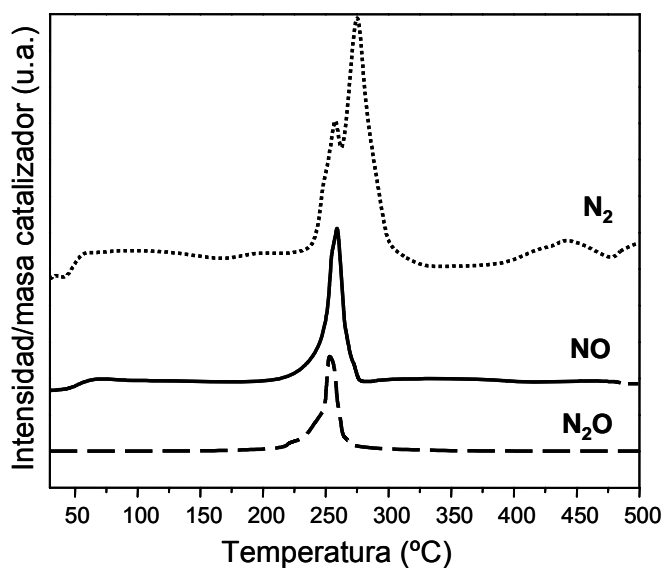


Figura 10- Reducción en corriente de H_2 . Catalizador: $\text{Pt}(0,9) \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ nitrado

Tanto para el catalizador de Pt como para el de Rh se observa la liberación de NO y N₂O a 250 °C aproximadamente, mientras que los picos principales de N₂ ocurren a mayor temperatura. Estos resultados indican que a bajas temperaturas la velocidad de descomposición es mayor a la de reducción, y no todas las especies liberadas pueden ser reducidas. A mayor temperatura, la velocidad de reducción es lo suficientemente grande como para transformar casi completamente los NO_x a N₂. Con el catalizador que no contiene metales nobles, la descomposición se produce a alta temperatura, a la cual la velocidad de reducción es alta, permitiendo que todas las especies liberadas sean reducidas a N₂. De acuerdo a Ji y col. [36] es importante establecer un balance entre la descomposición de nitratos y la reducción de los NO_x de manera de optimizar la eficiencia de regeneración. En su trabajo, ellos detectaron liberación de NO_x a bajas temperaturas durante la regeneración en corriente de H₂, lo cual atribuyeron a un desbalance entre la velocidad de descomposición de nitratos y la de reducción. Malpartida y col. [4] realizaron ciclos de adsorción-reducción (en H₂) a 200 °C con catalizadores Pt-Ba/Al₂O₃ y Pt-K/Al₂O₃, y también obtuvieron N₂O y NO como productos secundarios de la reducción. Por otro lado, Lietti y col. [15], quienes llevaron a cabo la reducción de los NO_x adsorbidos sobre catalizadores Pt-Ba/Al₂O₃ a 350 °C, obtuvieron alta selectividad a N₂; no se observó la formación de N₂O y sólo una pequeña cantidad de NO fue detectada entre los productos de la reacción.

Con el catalizador Pt→K_{OH}/La₂O₃, la reducción se completa a una temperatura inferior a los 300 °C, siendo este valor incluso más bajo que cuando se usó el catalizador de Rh→K_{OH}/La₂O₃, en cuyo caso la temperatura necesaria fue superior a los 350 °C. Cabe recordar que en los experimentos de adsorción-desorción de NO_x presentados en el Capítulo 4 (Sección 2.1.1) el catalizador de Pt había exhibido una capacidad bastante menor al de Rh para la descomposición de los nitratos adsorbidos en atmósfera inerte. Abdulhamid y col. [21] realizaron experimentos de TPD de NO_x adsorbidos en catalizadores Pt/BaO/Al₂O₃ y Rh/BaO/Al₂O₃, encontrando que con el catalizador de Rh la desorción se produce a menor temperatura. Sin embargo, el de Pt mostró una mayor eficiencia para la reducción. Chambers y col. [37] estudiaron la reacción de reducción de NO sobre catalizadores metálicos de Pt, Pd y Rh soportados sobre SiO₂. De acuerdo a sus resultados, el orden de actividad es Rh > Pd > Pt para la reacción NO + CO, pero Pt > Pd > Rh para la reducción con H₂, lo cual coincide con lo reportado para catalizadores soportados en α-Al₂O₃ [38].

Con el catalizador bimetálico de Pt(0,9),Rh(0,9)→K_{OH}/La₂O₃ se obtuvieron singulares resultados (Figura 11). Tal como se había observado en 2.1.2, el pico de N₂ se da antes de los 200 °C, y además, es particularmente agudo. A la misma temperatura también se liberaron pequeñas cantidades de NO y N₂O. El valor de temperatura resulta llamativo, sobre todo teniendo en cuenta que con el resto de los catalizadores estudiados, las mismas

fueron sustancialmente mayores. Una posible explicación a este comportamiento podría ser que se produzca en el lecho catalítico un aumento localizado de temperatura, que haga que ésta se dispare por encima del valor programado para ese instante de tiempo, catalizando así la descomposición y reducción de los nitratos adsorbidos en el catalizador. Este disparo de temperatura podría estar generado por la reducción de los metales nobles, que se encuentran en una concentración total que es igual al doble de la correspondiente a los catalizadores monometálicos, y frente a una atmósfera gaseosa de H₂ puro. De hecho, en el Capítulo 3 (Sección 2.2.1) se observó en el TPR de este catalizador, que la reducción de los metales en corriente de 5% H₂ comienza a 200 °C aproximadamente.

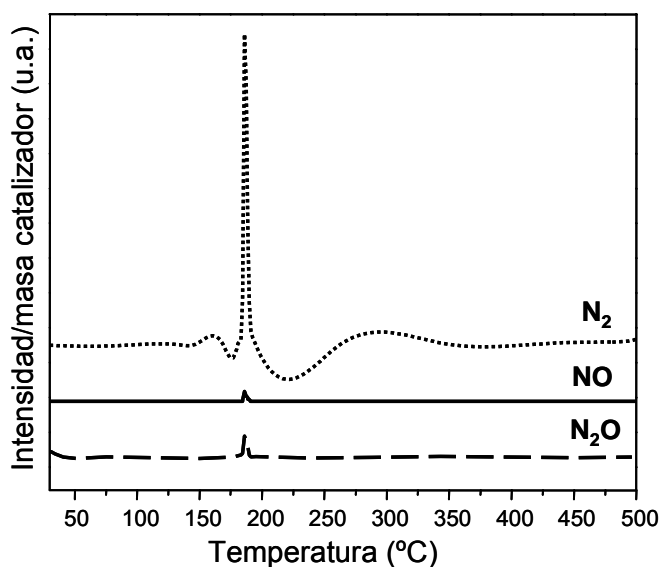


Figura 11- Reducción en corriente de H₂. Catalizador: Pt(0,9),Rh(0,9)→K_{OH}/La₂O₃ nitrado

2.1.4 Reducción a temperatura programada de catalizadores preparados con KNO₃

Resulta interesante establecer una analogía entre el comportamiento de los catalizadores que fueron preparados con KNO₃ en experiencias de reducción a temperatura programada (TPR) y el de los catalizadores preparados con KOH como precursor, y nitrados posteriormente, en las experiencias de reducción de nitratos mostradas anteriormente.

En la Figura 12 se muestran los perfiles de TPR obtenidos para el catalizador KNO₃/La₂O₃ y para los catalizadores mono y bimetalicos, preparados con KNO₃ como precursor de potasio. Dichos TPR se hicieron con el objetivo de caracterizar a los catalizadores preparados, enfocándose especialmente en estudiar las temperaturas a las cuales se producen la reducción de los metales nobles, de manera de determinar el nivel de interacción de los mismos entre sí, con el K y con el soporte óxido de lantano. Sin embargo,

debe destacarse que los valores de consumo de H₂ medidos en estos TPR, o al menos una fracción importante de los mismos, corresponde a la reducción de los nitratos, que fueron incorporados en los catalizadores durante su preparación. Una evidencia de ello son los TPR que se muestran en la Figura 13. Claramente puede observarse que cuando el catalizador no contiene KNO₃, el consumo de H₂ es sustancialmente menor. La diferencia entre el área bajo las curvas de TPR de los catalizadores Pt(0,3),Rh(0,4),KNO₃/La₂O₃ y Pt(0,3),Rh(0,4)/La₂O₃ corresponde al H₂ consumido por reducción de los nitratos presentes en el primero.

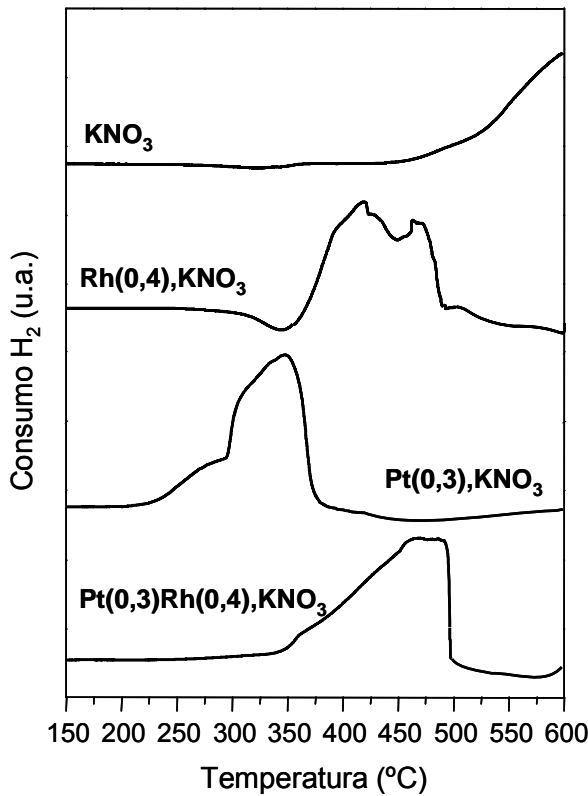


Figura 12- TPR catalizadores soportados en La₂O₃, preparados con KNO₃

Por lo tanto, puede decirse que para la serie de catalizadores preparados a partir de KNO₃, las curvas de TPR son una medida de la actividad de los mismos para la reducción de nitratos. Comparando las temperaturas a las cuales se produce dicha reducción para las distintas formulaciones mostradas en la Figura 12, se puede establecer una analogía con las experiencias de reducción de nitratos adsorbidos en corriente de H₂, cuyos resultados se analizaron en 2.1.3. De esta manera, se observó que las temperaturas de reducción de nitratos siguen el orden: K > Rh, K > Pt, K, ya sea que dichos nitratos hayan sido incorporados durante la preparación del catalizador (catalizadores preparados con KNO₃), o en un tratamiento posterior (catalizadores preparados con KOH y nitrados posteriormente).

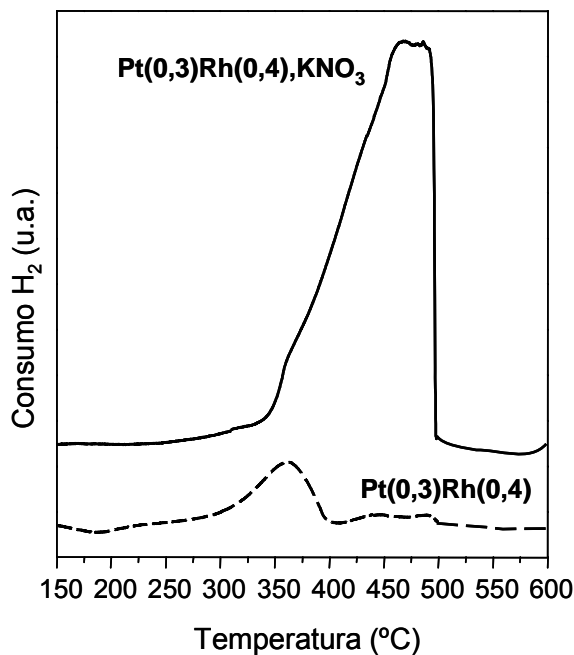


Figura 13- TPR catalizadores con y sin KNO₃, soportados en La₂O₃

Comparando para una misma formulación, cuando los nitratos son incorporados en la preparación del catalizador, resultan de más difícil reducción (mayor temperatura) que cuando los mismos se incorporan en un tratamiento posterior. En este último caso las especies se adsorben principalmente en la superficie del catalizador, quedando de esta manera más accesibles para su posterior descomposición y reducción. Para el único caso que se observaron diferencias es para los catalizadores bimetálicos, es decir, que contienen, además de potasio, Pt y Rh. Dentro de la serie de catalizadores preparados con KNO₃, el bimetálico fue el que mayor temperatura de reducción presentó. Todo lo contrario sucedió con el Pt,Rh→K_{OH}/La₂O₃ nitrado, que redujo los nitratos a menor temperatura que el resto de los catalizadores preparados con KOH. Sin embargo, cabe recordar que el fenómeno observado con este catalizador es inusual, y probablemente este comportamiento no deba considerarse como representativo. Este es un punto específico que merece un trabajo de investigación adicional.

2.2 Eliminación simultánea de hollín y NO_x

2.2.1 Reacción entre hollín y nitratos adsorbidos en atmósfera inerte.

La actividad para eliminación simultánea de hollín y óxidos de nitrógeno se determinó evaluando el desempeño de los catalizadores previamente nitrados en experiencias de combustión de hollín en atmósfera inerte. De esta manera, en ausencia de un gas oxidante en la corriente de alimentación, la combustión del material carbonoso se produce por

reacción con los nitratos adsorbidos en el catalizador. Los catalizadores evaluados en estas condiciones fueron seleccionados teniendo en cuenta, principalmente, el desempeño que habían presentado en las experiencias de adsorción-desorción de NO_x . A modo de ejemplo, se presentan en la Figura 14 los resultados obtenidos en dichos experimentos con algunas de las muestras estudiadas. La parte derecha de la figura corresponde a la descomposición en corriente de helio, donde se observa claramente la diferencia de comportamiento entre los catalizadores que contienen rodio en su formulación y el de $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$.

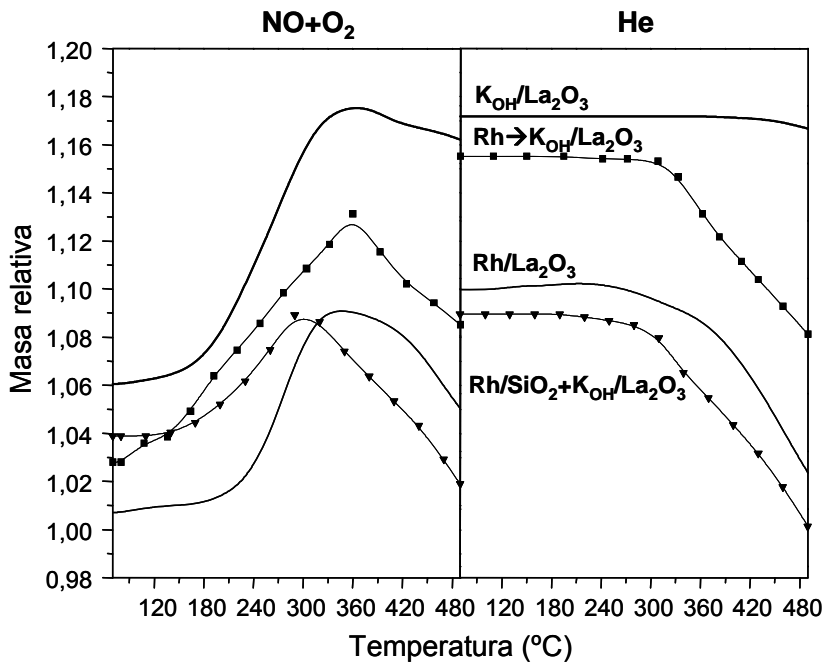


Figura 14- Adsorción-desorción de NO_x con algunos de los catalizadores estudiados

En base a estos resultados, podría esperarse una diferencia de actividad para combustión de hollín de los distintos catalizadores nitrados. Es decir, si el material particulado se quema reaccionando con los NO_x desorbidos desde la superficie del catalizador, sería lógico pensar que aquellos sólidos que son capaces de descomponer los nitratos a menor temperatura, presenten una mayor actividad para la combustión de hollín en estas condiciones.

Sin embargo, observando los perfiles de combustión de la Figura 15, puede verse que las temperaturas a las cuales ocurren las máximas velocidades de reacción son similares para todos los catalizadores y de acuerdo a esto, no guardan relación con la habilidad de los mismos para descomponer las especies nitratos atrapadas. La combustión del hollín, por lo tanto, se produce en la fase sólida por reacción con los NO_x adsorbidos, sin que sea necesaria una etapa previa de descomposición de los mismos. La

participación directa de los nitratos superficiales como oxidantes del hollín ha sido propuesta por varios autores [23-26].

Como se ha mencionado anteriormente, en estas formulaciones, el potasio es el material activo para la combustión, principalmente debido a que promueve el contacto entre el catalizador y la partícula de hollín, dada su alta movilidad. En la Figura 15, el área bajo la curva es proporcional a la cantidad de CO_2 generado durante la reacción de combustión, para cada una de las muestras. Como puede observarse, con el catalizador $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$, si bien la temperatura a la cual se produce la máxima velocidad de reacción es similar que para los catalizadores que contienen potasio, el área bajo la curva es menor, lo cual indica que, en ausencia de potasio, la cantidad de carbón que puede ser quemado en este rango de temperatura es menor.

Es importante destacar que, aunque un 50% en peso de la mezcla mecánica $\text{Rh}/\text{SiO}_2+\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ está constituida por un material inerte para la combustión de hollín como lo es la sílice, esta muestra exhibió un comportamiento similar en la reacción al de los catalizadores soportados en lantano, permitiendo que la combustión del material carbonoso ocurra a una temperatura incluso ligeramente menor que con aquellos.

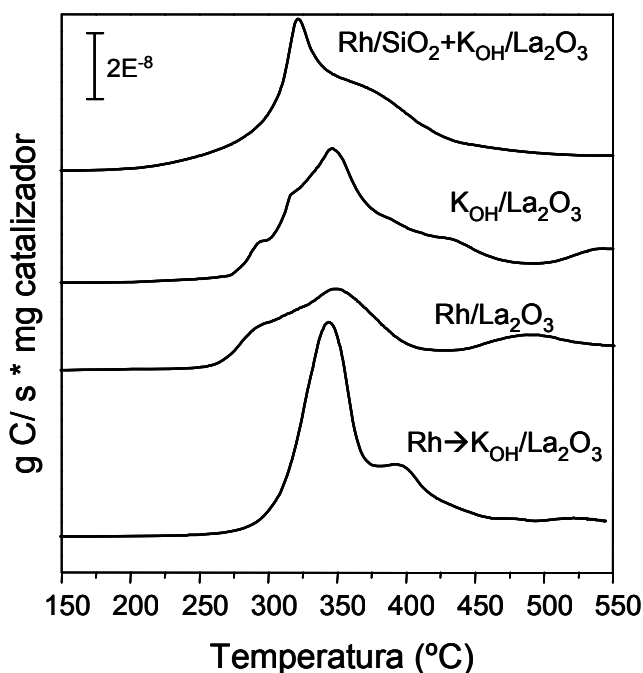


Figura 15- Actividad de los catalizadores nitrados para combustión de hollín en atmósfera inerte

2.2.2 Reacción hollín- NO_x adsorbidos en atmósfera oxidante

Las experiencias de combustión de hollín fueron realizadas también en corriente de $\text{O}_2(5\%)/\text{N}_2$, utilizando mezclas hollín-catalizador preparadas con los catalizadores nitrados y con los frescos, con el fin de investigar el efecto de los NO_x adsorbidos sobre la combustión en atmósfera oxidante. Los resultados obtenidos con cada uno de los catalizadores estudiados se presentan en las Figura 16 a 21 (parte A).

Cuando la combustión utilizando los catalizadores nitrados es llevada a cabo en atmósfera oxidante la situación es más compleja que en corriente de N_2 , ya que en presencia de O_2 el hollín puede ser oxidado tanto por el reactivo gaseoso como por los nitratos adsorbidos en el catalizador. Es por ello que en la parte B de estas figuras se comparan los perfiles de combustión obtenidos con los catalizadores tratados en $\text{NO}+\text{O}_2$ en atmósfera de O_2/N_2 e inerte, con el objetivo de determinar cual es el aporte de cada uno de los agentes oxidantes a dicho perfil.

Krishna y Makkee [27] determinaron que el hollín es oxidado a temperaturas significativamente menores sobre catalizadores $\text{Pt-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt-Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratados en NO_x , comparados con los catalizadores frescos. El aumento de actividad para la combustión fue atribuido a la descomposición de los nitratos, que conduce a la evolución de NO_2 ; la diferente estabilidad térmica de los nitratos formados sobre Ba, K o alúmina afecta, por lo tanto, la actividad para la combustión. Otros autores también adoptaron este mecanismo para explicar el aumento de actividad para la combustión de hollín en presencia de NO_x adsorbidos [28-30]. En 2.2.1 se demostró que cuando la reacción entre el hollín y los NO_x adsorbidos sobre los catalizadores de lantano estudiados en este trabajo se lleva a cabo en atmósfera inerte, la actividad de los mismos no depende de su capacidad para descomponer los nitratos, a diferencia de lo propuesto en [27]. Probablemente este fenómeno también ocurra en presencia de O_2 en la corriente gaseosa. No obstante, para todas las muestras evaluadas, la actividad se vio incrementada por la presencia de nitratos previamente adsorbidos sobre los catalizadores. Por lo tanto, puede decirse que los NO_x son capaces de reaccionar con el hollín aún sin que ocurra su descomposición, de manera similar a lo observado en atmósfera inerte.

Para todas las formulaciones estudiadas, se observan perfiles de combustión muy diferentes cuando los catalizadores están tratados en $\text{NO}+\text{O}_2$, con respecto a la combustión con catalizadores frescos. En el único caso en que esto no ocurre es para el catalizador que no contiene metales nobles (Figura 16). Sin embargo, la máxima velocidad de reacción se alcanza a una menor temperatura con el catalizador nitrado, con respecto al fresco. Probablemente, este catalizador es lo suficientemente activo como para que no sea posible distinguir, en el perfil obtenido con el catalizador nitrado, cuál es la fracción correspondiente a la reacción del hollín con los nitratos adsorbidos y cuál la ocasionada por la combustión

con el O_2 gaseoso. Más aún, observando la parte B de esta figura, puede notarse que se obtuvieron resultados muy similares cuando la combustión con el catalizador nitrado fue llevada a cabo en atmósfera inerte. Es decir que también el catalizador tratado en $NO+O_2$ tiene, en corriente de inerte, una alta actividad, que prácticamente no se ve modificada por realizar la combustión en presencia de oxígeno.

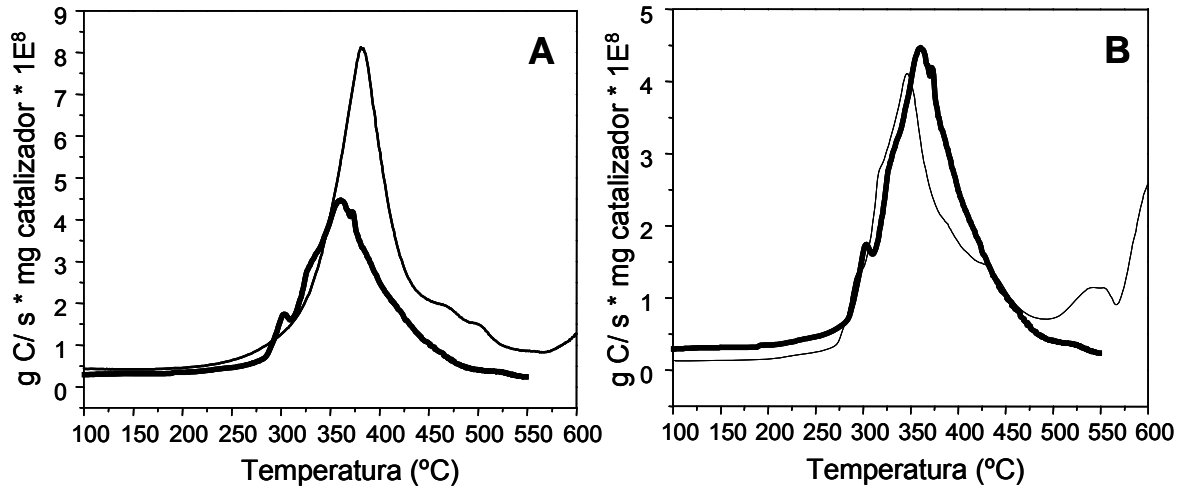


Figura 16- Actividad del catalizador K_{OH}/La_2O_3 para combustión de hollín utilizando diferentes atmósferas. **A:** Combustión en $O_2(5\%)/N_2$. Línea gruesa: Catalizador nitrado. Línea fina: Catalizador fresco. **B:** Catalizador nitrado. Línea gruesa: Combustión en $O_2(5\%)/N_2$. Línea fina: Combustión en N_2 .

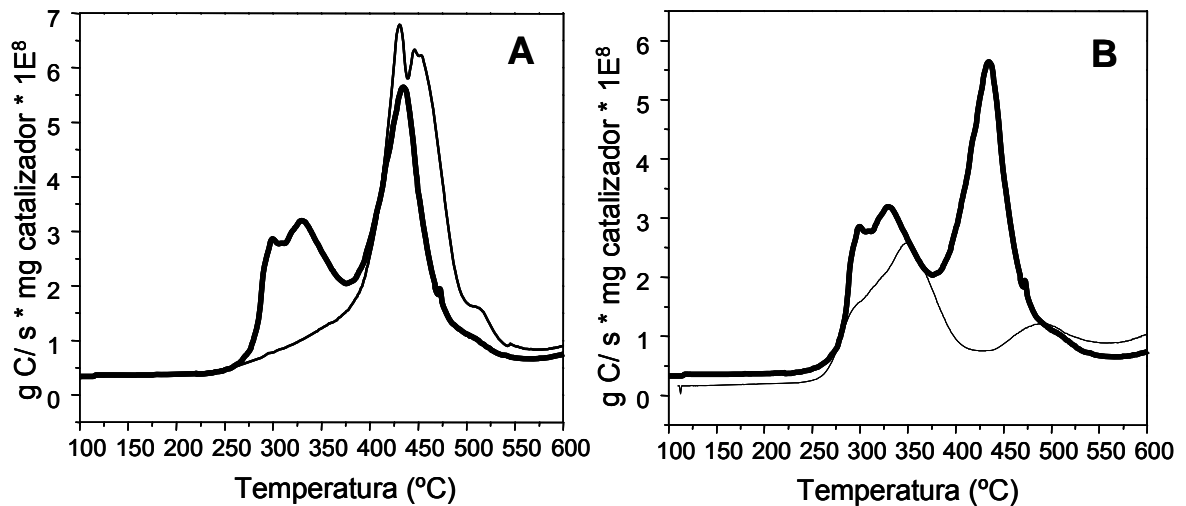


Figura 17- Actividad del catalizador Rh/La_2O_3 para combustión de hollín utilizando diferentes atmósferas. **A:** Combustión en $O_2(5\%)/N_2$. Línea gruesa: Catalizador nitrado. Línea fina: Catalizador fresco. **B:** Catalizador nitrado. Línea gruesa: Combustión en $O_2(5\%)/N_2$. Línea fina: Combustión en N_2 .

Con el catalizador Rh/La₂O₃ (Figura 17 A) nitrado se obtuvo un perfil de combustión que presenta dos zonas bien diferenciadas. De acuerdo a la curva correspondiente al catalizador fresco, el segundo pico puede asignarse a la fracción de hollín que se quema con el O₂ de la corriente gaseosa. Por otro lado, si se comparan los perfiles de combustión obtenidos con el catalizador nitrado en atmósfera inerte u oxidante (Figura 17 B), puede afirmarse que el pico que ocurre a menor temperatura se origina por la reacción entre el hollín y los nitratos adsorbidos en el catalizador.

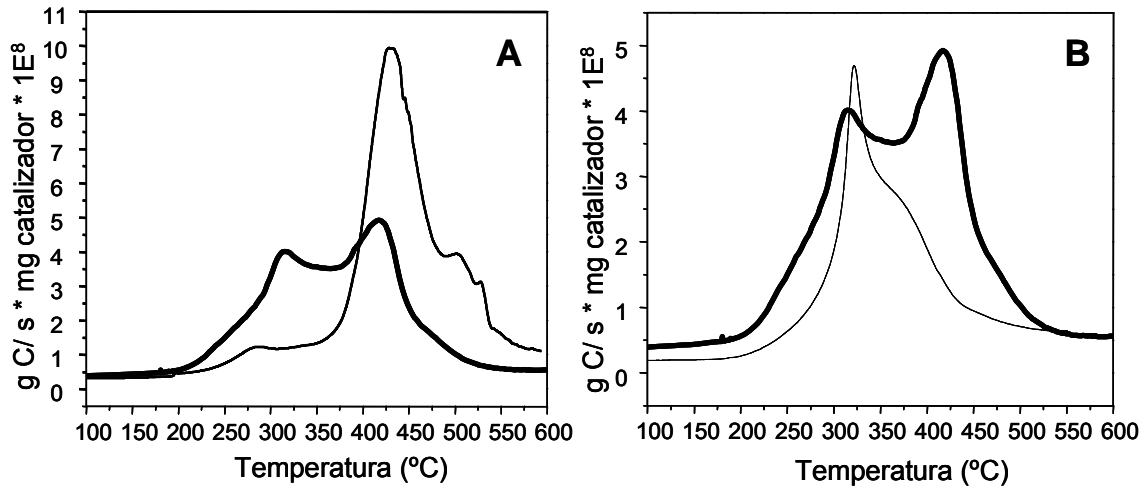


Figura 18- Actividad del catalizador Rh/SiO₂+K_{OH}/La₂O₃ para combustión de hollín utilizando diferentes atmósferas. **A:** Combustión en O₂(5%)/N₂. Línea gruesa: Catalizador nitrado. Línea fina: Catalizador fresco. **B:** Catalizador nitrado. Línea gruesa: Combustión en O₂(5%)/N₂. Línea fina: Combustión en N₂.

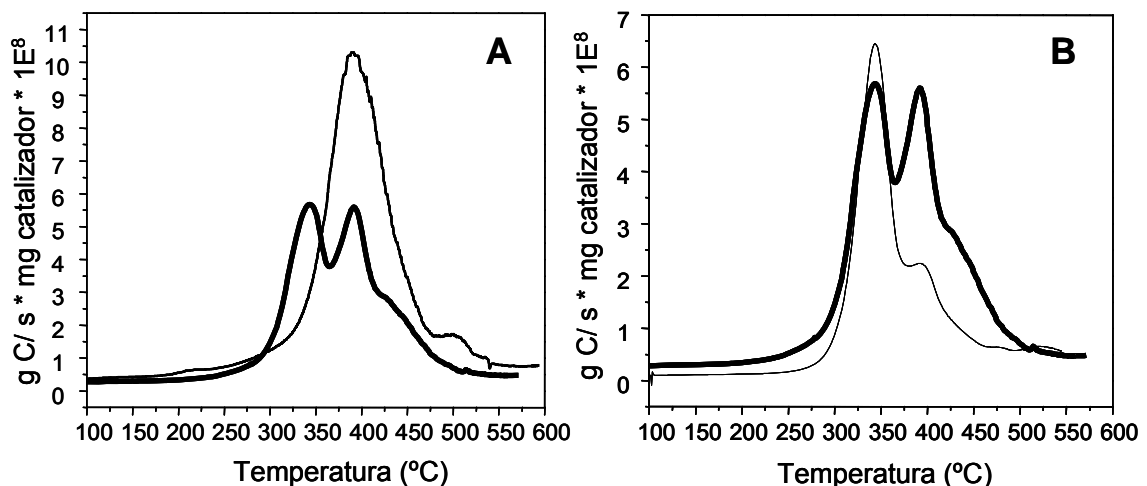


Figura 19- Actividad del catalizador Rh→K_{OH}/La₂O₃ para combustión de hollín. **A:** Combustión en O₂(5%)/N₂. Línea gruesa: Catalizador nitrado. Línea fina: Catalizador fresco. **B:** Catalizador nitrado. Línea gruesa: Combustión en O₂(5%)/N₂. Línea fina: Combustión en N₂.

Un análisis similar al realizado para el catalizador Rh/La₂O₃ puede aplicarse a la mezcla mecánica Rh/SiO₂+K/La₂O₃ (Figura 18), y a los catalizadores Rh→K_{OH}/La₂O₃ (Figura 19) y Rh,KNO₃/La₂O₃ (Figura 20). Es decir, el perfil de combustión obtenido con estos catalizadores presenta dos máximos, el de menor temperatura corresponde a la reacción entre el hollín y los NO_x adsorbidos, mientras que el que ocurre a mayor temperatura corresponde a la combustión de la fracción restante de hollín con el oxígeno gaseoso.

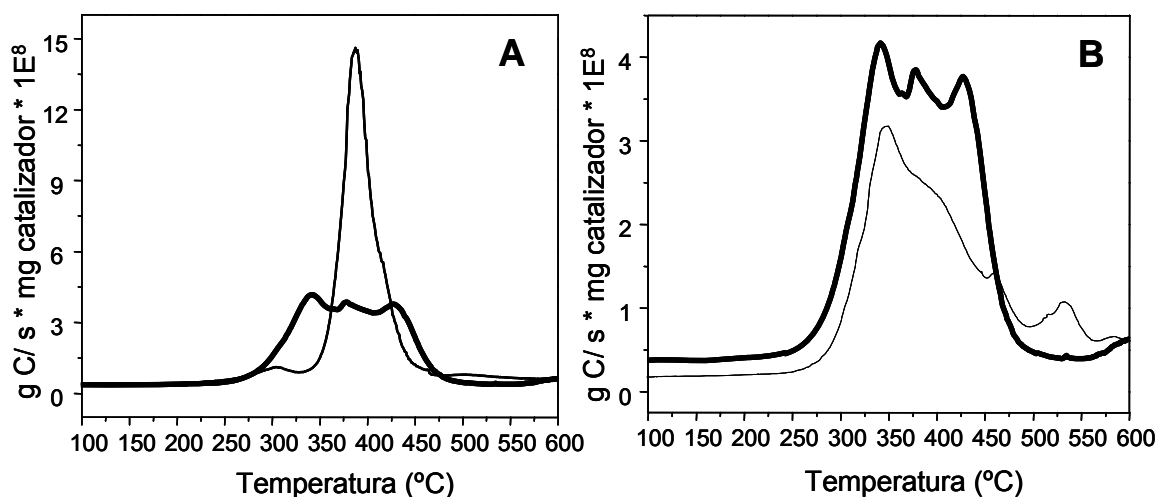


Figura 20- Actividad del catalizador Rh,KNO₃/La₂O₃ para combustión de hollín. **A:** Combustión en O₂(5%)/N₂. Línea gruesa: Catalizador nitrado. Línea fina: Catalizador fresco. **B:** Catalizador nitrado. Línea gruesa: Combustión en O₂(5%)/N₂. Línea fina: Combustión en N₂.

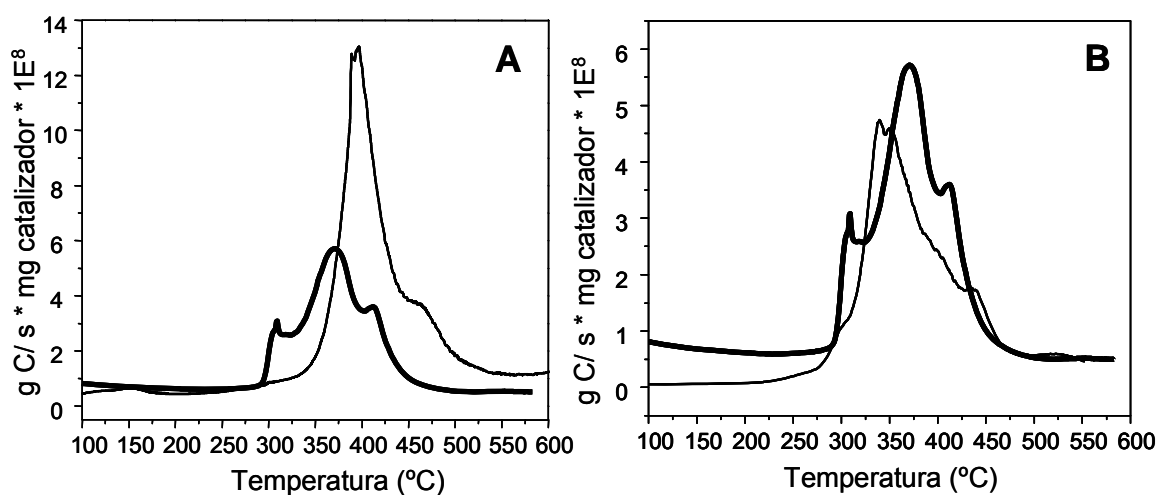


Figura 21- Actividad del catalizador Pt→K_{OH}/La₂O₃ para combustión de hollín. **A:** Combustión en O₂(5%)/N₂. Línea gruesa: Catalizador nitrado. Línea fina: Catalizador fresco. **B:** Catalizador nitrado. Línea gruesa: Combustión en O₂(5%)/N₂. Línea fina: Combustión en N₂.

El perfil de combustión obtenido con el catalizador $\text{Pt} \rightarrow \text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ nitrado, también presenta, comparado con el del catalizador fresco, un pico adicional a menor temperatura, que corresponde al quemado de hollín con los nitratos adsorbidos (Figura 21 A). Además, resulta interesante notar, que la fracción de la curva asignada a la combustión con O_2 , se corre hacia temperaturas menores cuando el catalizador está tratado en $\text{NO} + \text{O}_2$. Al igual que con los catalizadores de rodio, los resultados obtenidos con el catalizador nitrado en atmósfera inerte (Figura 21 B) permiten confirmar que la fracción de hollín quemada a menor temperatura en O_2 corresponde a la reacción entre el hollín y los NO_x .

2.2.3 Descomposición de carbonatos en catalizadores frescos y nitrados

En el Capítulo 4 (Sección 2.2) se mostraron resultados de caracterización por FTIR, que permitieron determinar que una de las fases predominantes en los catalizadores soportados en lantano preparados en este trabajo es el $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. En algunas muestras, además, se detectó la presencia de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$. Por otro lado, se demostró que parte de estas especies son reemplazadas por $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ cuando los catalizadores son tratados en corriente de $\text{NO} + \text{O}_2$. Teniendo en cuenta esto, se realizaron tratamientos térmicos al catalizador $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ solo, es decir, sin mezclar con hollín, en atmósfera inerte y oxidante, utilizando idénticas condiciones a las empleadas durante las experiencias de combustión de hollín. Dichas experiencia se hicieron con el catalizador fresco y previamente tratado en $\text{NO} + \text{O}_2$, de manera de determinar las posibles descomposiciones que pueden ocurrir en ambos casos, y en cada una de las corrientes gaseosas empleadas, y que podrían ocasionar señales de producción de CO_2 no asociadas a la combustión de hollín.

❖ Descomposición en atmósfera inerte

En la Figura 22 se presentan los perfiles de TPD del catalizador $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ fresco y nitrado. Como ya se mencionó, estas experiencias fueron realizadas en ausencia de hollín, de manera que la señal obtenida corresponde a la descomposición, en corriente de inerte, de las especies carbonatos presentes en la muestra. Los resultados obtenidos con el catalizador fresco coinciden con los de Milt y col. [39], quienes reportaron que dichos carbonatos se descomponen típicamente por encima de los $550\text{ }^\circ\text{C}$ para catalizadores $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$. Sin embargo, los resultados obtenidos con el catalizador nitrado indican que estas especies se descomponen a una temperatura mucho menor en presencia de NO_x adsorbidos. El rango de temperatura en el que ocurre la descomposición coincide con el correspondiente a la combustión, cuando estos catalizadores están mezclados con hollín. Por lo tanto, cuando se utilizan catalizadores previamente nitrados, una fracción del perfil de

combustión obtenido en atmósfera inerte corresponde a la descomposición de carbonatos, y no a la combustión de hollín.

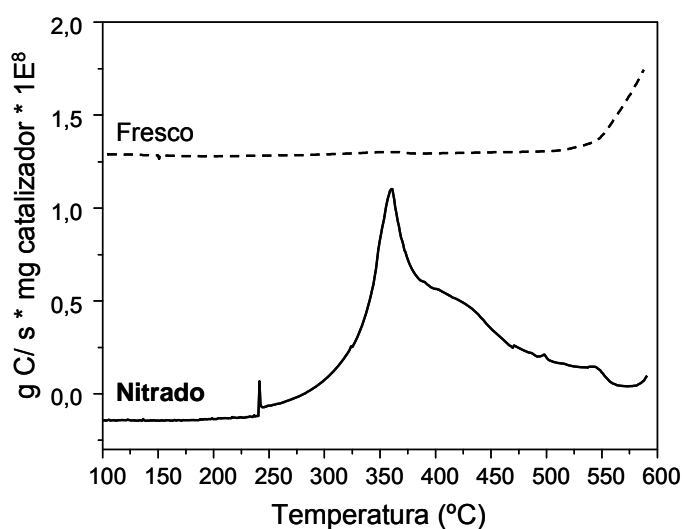


Figura 22- Perfiles de TPD del catalizador $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ fresco y tratado en $\text{NO}+\text{O}_2$

❖ *Descomposición en atmósfera oxidante*

En las curvas presentadas en las Figura 16 a 21 (parte A), los picos de CO_2 obtenidos durante la combustión en corriente de O_2/N_2 con los catalizadores frescos son mayores que para los nitrados. Como se mencionó anteriormente, una parte de los carbonatos presentes en los catalizadores de lantano son reemplazados por nitratos durante el tratamiento de los mismos en corriente de $\text{NO}+\text{O}_2$. De acuerdo a esto, la descomposición de una mayor cantidad de especies carbonatos podría ser la causa de la mayor producción de CO_2 durante la combustión de los catalizadores frescos, con respecto a los nitrados. Para confirmar esta hipótesis, se realizaron experiencias de TPO con el catalizador $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ (sin mezclar con hollín) fresco, y previamente tratado en $\text{NO}+\text{O}_2$. Los resultados se muestran en la Figura 23.

Como puede observarse, la presencia de una gran cantidad de especies tipo carbonatos en el catalizador fresco, ocasiona un marcado aumento de la señal, por encima de los 550 °C. Para el caso del catalizador nitrado, por el contrario, sólo se originan picos muy pequeños en este rango de temperatura. Sin embargo, esta diferencia no puede atribuirse a la diferencia de áreas observada en los perfiles de combustión de hollín con este catalizador, ya que dicha reacción ocurre a una temperatura mucho más baja. Más aún, los picos de CO_2 correspondientes a descomposición de especies presentes en el catalizador, que ocurren en el mismo rango de temperatura que la combustión del hollín (entre 250 y 500 °C, de acuerdo a la Figura 16) son mayores para el catalizador nitrado que para el fresco.

Por lo tanto, el mayor contenido de especies carbonatos en los catalizadores frescos no es la causa de las mayores áreas bajo las curvas de combustión, con respecto a cuando se utilizan catalizadores previamente tratados en $\text{NO}+\text{O}_2$.

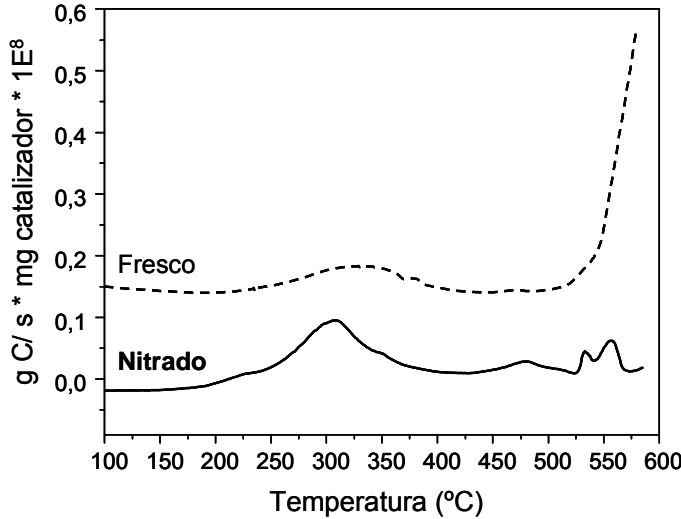


Figura 23- Perfiles de TPD en atmósfera oxidante del catalizador $\text{K}_{\text{OH}}/\text{La}_2\text{O}_3$ fresco y tratado en $\text{NO}+\text{O}_2$

2.2.4 Interacción con CO_2 de catalizadores frescos y nitrados

Otro fenómeno que debe ser tenido en cuenta cuando se examina la cantidad de CO_2 generado durante la combustión de hollín es la capacidad de interacción del catalizador con este producto gaseoso. Como se explicó en el Capítulo 3 (Sección 2.1.3), esta propiedad puede ser analizada por medio de la técnica de pulsos de CO_2 de alta frecuencia.

En la Figura 24 se muestran los pulsos obtenidos con un catalizador de lantano fresco, y luego de ser tratado en $\text{NO}+\text{O}_2$. Como puede observarse, a 500 °C, la interacción con el CO_2 es muy fuerte y de carácter irreversible para ambas muestras, siendo mayor para el catalizador nitrado. De acuerdo a esto, sería posible que parte del CO_2 generado durante la combustión de hollín quede adsorbido en el sólido, y teniendo en cuenta el nivel de interacción, este fenómeno sería de mayor importancia en el catalizador nitrado, con respecto al fresco. Sin embargo, con estos catalizadores la reacción de combustión se produce a temperaturas más bajas, y a 500 °C prácticamente ya se ha quemado todo el hollín.

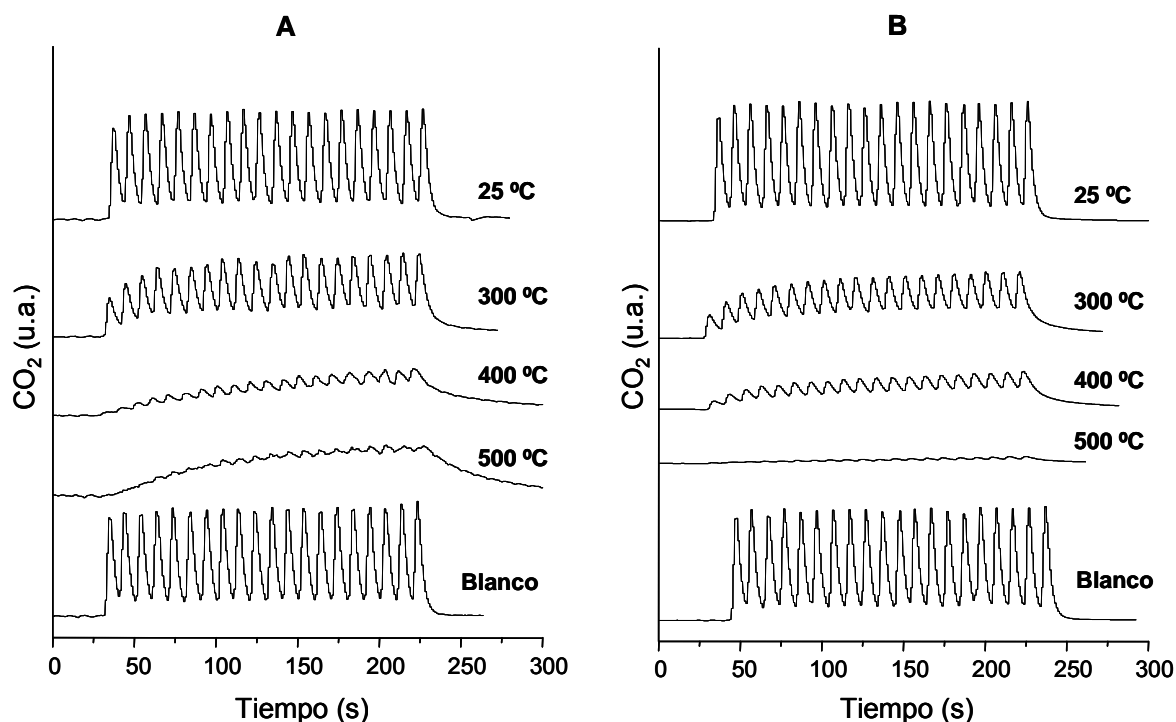


Figura 24- Pulsos de CO₂ de alta frecuencia con catalizador Pt,Rh→K_{OH}/La₂O₃. **A:** Catalizador fresco. **B:** Catalizador nitrado

Considerando el rango de temperatura en el que ocurre la combustión, resulta de mayor interés comparar los resultados obtenidos a menores temperaturas. A 400 °C, se observó aproximadamente el mismo nivel de interacción para el catalizador fresco y nitrado, mientras que a 300 °C, la capacidad de interacción resultó levemente mayor para el caso del catalizador nitrado. De acuerdo a este resultado, es posible que los catalizadores nitrados adsorban una fracción del CO₂ generado durante la reacción de combustión. Si este fenómeno también ocurre con los catalizadores frescos, la magnitud de la adsorción será menor. Por lo tanto, esto podría ser una de las causas de la diferencia de áreas en los perfiles de combustión de catalizadores frescos y nitrados, observada en 2.2.2.

2.2.5 Reducción carbotérmica

Algunos catalizadores fueron seleccionados para realizar combustiones de hollín en atmósfera inerte con las muestras frescas. En la Figura 25 se comparan los resultados obtenidos con los correspondientes a los catalizadores nitrados. Como puede observarse, la combustión en atmósfera inerte no ocurre de manera apreciable en ausencia de NO_x previamente adsorbidos. La combustión del hollín en catalizadores no nitrados y en ausencia de oxígeno ocurre en sólidos con marcadas propiedades redox, de modo que el oxígeno de la red del óxido puede quemar al hollín. Se ha determinado, por ejemplo, que

este es el rol de óxidos tales como el Co_3O_4 y el CeO_2 en la combustión de hollín [40]. Así, el CeO_2 calcinado a 450°C puede eliminar, mediante combustión en atmósfera inerte hasta 650°C , un 8,4 % del carbono inicialmente presente en una mezcla hollín- CeO_2 . Con CeO_2 calcinado a 800°C la fracción de hollín que se quema en ese rango de temperatura y en ausencia de oxígeno en la corriente es aún mayor, del 28 % aproximadamente [41].

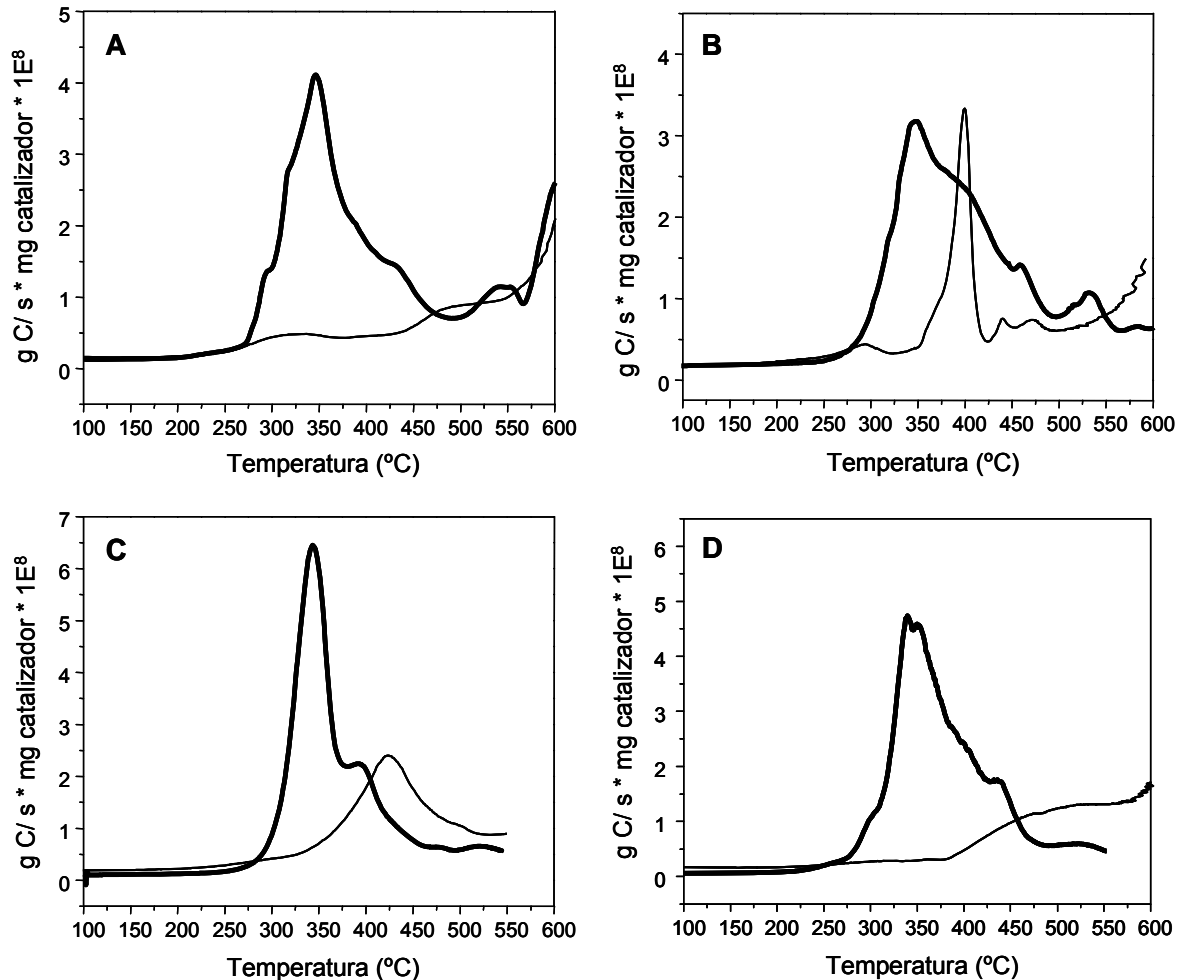


Figura 25- Actividad para combustión de hollín en corriente de N_2 . Línea gruesa: Catalizadores nitrados. Línea fina: Catalizadores frescos. **A:** $\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$. **B:** $\text{Rh}(0,9),\text{KNO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$. **C:** $\text{Rh}(0,9)\rightarrow\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$. **D:** $\text{Pt}(0,9)\rightarrow\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$

El pico observado para el catalizador $\text{Rh}(0,9)\rightarrow\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$ fresco, probablemente se deba a descomposición de alguna especie tipo carbonato presente en la muestra. Dichos carbonatos se descomponen por encima de los 550°C en atmósfera inerte, para catalizadores $\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$, de acuerdo a los resultados presentados en 2.2.3. Por otro lado, en el Capítulo 4 se demostró que el agregado de Rh al catalizador $\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ permite que la descomposición de los nitratos ocurra a menor temperatura. Es posible por lo tanto, que el rodio ejerza un efecto similar sobre los carbonatos. El perfil de combustión obtenido con el

catalizador nitrado presenta un pico principal, con un hombro a mayor temperatura. Por comparación con el perfil del catalizador fresco, puede concluirse que este hombro corresponde a la descomposición de carbonatos, que, como se demostró en 2.2.3, en presencia de NO_x adsorbidos, ocurre a menor temperatura. De manera similar, durante la reducción carbotérmica del catalizador Pt(0,9)→K_{OH}/La₂O₃ fresco (Figura 25 D) se observa un aumento en la intensidad de la señal a partir de los 400 °C, que también podría estar relacionado con el CO₂ generado a partir de la descomposición de especies tipo carbonatos.

El catalizador Rh(0,9),KNO₃/La₂O₃, contiene nitratos provenientes del precursor de potasio utilizado para su preparación. La presencia de estas especies permite que una fracción del hollín se queme en atmósfera inerte y a una temperatura relativamente baja, de 400 °C aproximadamente, utilizando el catalizador fresco (Figura 25 B).

2.2.6 FTIR de mezclas hollín-catalizador usadas en reducción carbotérmica

Las mezclas hollín-catalizador fueron caracterizadas **luego** de las experiencias de combustión en atmósfera inerte. En la Figura 26 A se grafican los resultados obtenidos con el catalizador Rh→K_{OH}/La₂O₃. Para poder hacer una mejor comparación, se muestra el espectro correspondiente a la mezcla hollín-catalizador nitrado, y el de la mezcla hollín-catalizador fresco (sin pretratar). En ambos se observan las señales de la fase predominante en el soporte, La₂O₂CO₃, con bandas características a 1465, 1087 y 856 cm⁻¹ [42]. En el espectro de la mezcla preparada con el catalizador nitrado, se observa la señal correspondiente a especies NO₃⁻ libres (1385 cm⁻¹), lo cual indica que no todos los nitratos adsorbidos en la superficie del catalizador se consumen durante la oxidación del hollín.

También se observa una pequeña señal a 1120 cm⁻¹, la cual fue asignada a especies NO₂⁻ monodentadas [43], que se generan por la reducción de los nitratos presentes en la muestra con el carbono del hollín. Anteriormente se ha propuesto como etapa del mecanismo de combustión de hollín en presencia de nitratos la reducción de los mismos a nitritos, que son subsecuentemente oxidados a nitratos por el oxígeno de la fase gaseosa [44,45]:



Para el caso de las muestras analizadas aquí, la combustión se produjo en atmósfera inerte, por lo que la reacción (4) no puede ocurrir, quedando así nitritos adsorbidos en el

catalizador, ya que además, como se explicó anteriormente, la reacción ocurre en la superficie, y no en la fase gaseosa.

En la Figura 26 B se muestra el espectro de la mezcla preparada con el catalizador Rh/La₂O₃ nitrado, luego de la combustión en flujo de N₂. Al igual que para el Rh→K_{OH}/La₂O₃, se observan las señales del La₂O₂CO₃. Los picos a 1496 y 1363 cm⁻¹ fueron asignados a especies nitrato monodentadas [43]. Estos picos son de elevada intensidad, ya que, como se muestra en la Figura 15, sólo una pequeña fracción del hollín es eliminada en la combustión, y por lo tanto gran parte de los nitratos quedan adsorbidos en la superficie del catalizador, sin reaccionar. También está presente en el espectro de este catalizador la señal correspondiente a NO₂⁻.

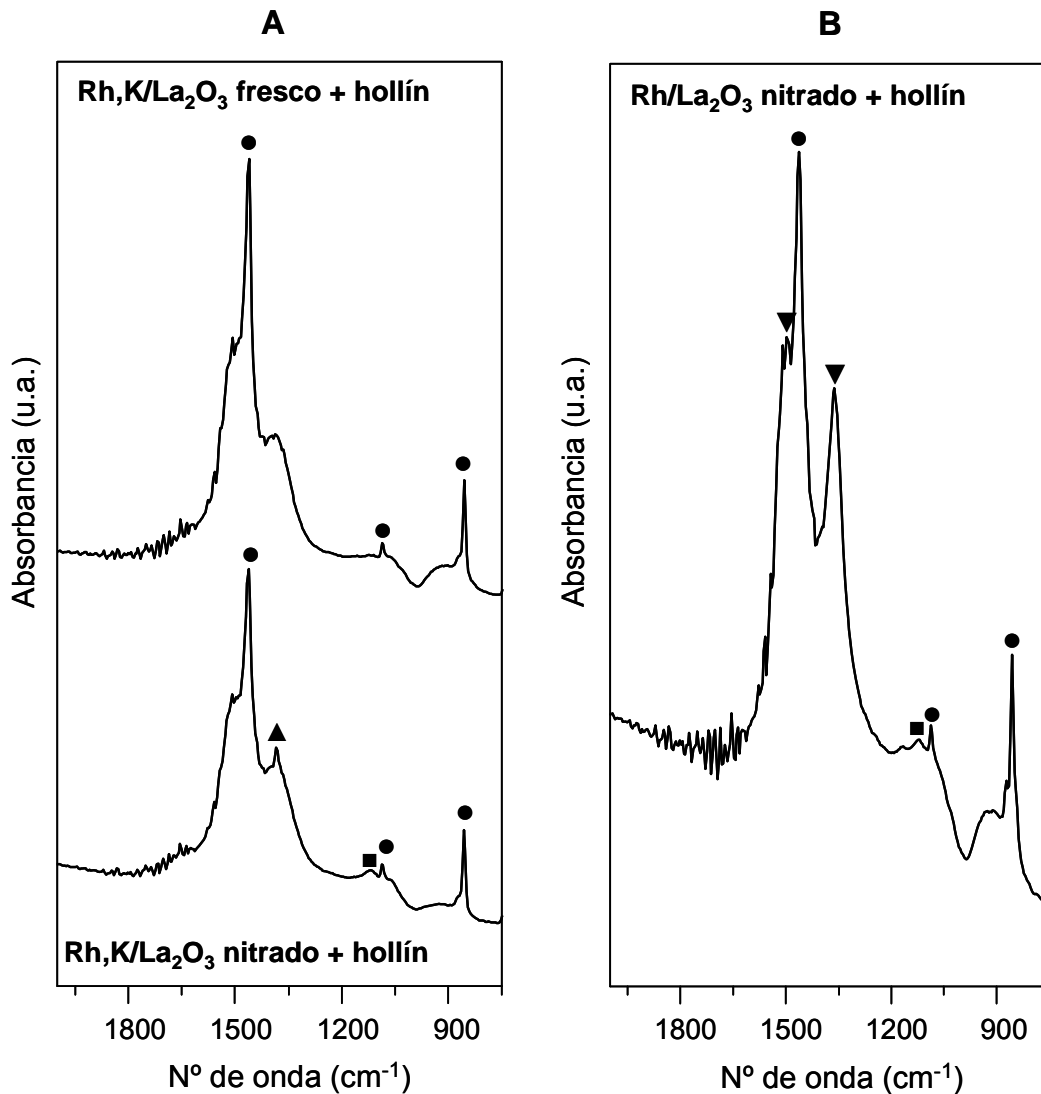


Figura 26- Espectros de infrarrojo de las mezclas hollín-catalizador luego de la combustión en atmósfera inerte. ●: La₂O₂CO₃. ▲: NO₃⁻ (sup.). ▼: NO₃⁻ monodentado. ■: NO₂⁻ monodentado. **A:** Catalizador Rh(0,9)→K_{OH}/La₂O₃. **B:** Catalizador Rh(0,9)/La₂O₃

3 Conclusiones

3.1 Descomposición-reducción de NO_x

- Los NO_x adsorbidos sobre el catalizador K/La₂O₃ se descomponen a NO y O₂ durante el tratamiento térmico en atmósfera inerte. En las muestras que contienen rodio, la descomposición se produce a menor temperatura.
- La presencia de un 0,1% H₂ durante la etapa de desorción logró disminuir la temperatura de descomposición de las especies NO_x adsorbidas, pero no fue suficiente como para lograr la reducción de las mismas.
- Con el K_{OH}/La₂O₃, si bien la reducción ocurre a mayor temperatura que cuando los catalizadores contienen Pt o Rh, se *tiene una completa selectividad a N₂*. Para los catalizadores que contienen metales nobles, se detectó la liberación de NO y N₂O a temperaturas menores a la que se observa el pico principal de N₂. , Esto indica que a estas bajas temperaturas se produce un desbalance entre las velocidades de descomposición de los NO_x y la de reducción, que conduce a que una parte de las especies liberadas no puedan ser reducidas. A mayor temperatura, la velocidad de reducción es lo suficientemente alta como para transformar casi completamente los NO_x a N₂.
- El catalizador Pt→K_{OH}/La₂O₃ mostró una mayor actividad que el de Rh para la reducción de los NO_x, a pesar de que el último había resultado más eficiente en la descomposición de los nitratos en atmósfera inerte.

3.2 Reacción hollín-NO_x adsorbidos

- La reacción entre el hollín y los NO_x adsorbidos sobre los catalizadores de lantano se produce en la fase sólida, sin que sea necesaria una etapa previa de descomposición de estos últimos. Por lo tanto, la actividad para combustión de hollín de los catalizadores nitrados no está relacionada con su capacidad para descomponer las especies adsorbidas.
- La combustión de hollín con catalizadores previamente tratados en NO_x en corriente de O₂ da lugar a perfiles de TPO complejos, que presentan una contribución debida a la reacción con los nitratos adsorbidos y otra generada por la combustión con el O₂ gaseoso. Esta última siempre ocurre a mayor temperatura que la anterior.
- Para todas las muestras evaluadas, la actividad se vio incrementada por la presencia de nitratos previamente adsorbidos sobre los catalizadores.

- La presencia de NO_x adsorbidos no sólo promueve la combustión del hollín sino que también permite que los carbonatos presentes en los catalizadores se descompongan a menores temperaturas.

Referencias

- [1] K. Kato, H. Nohira, K. Nakanishi, S. Igushi, T. Kihara, H. Muraki, *Europ. Patent.* 0573672 A1
- [2] Toyota Patent, *European Patent Application* N° 01107629.6, 2001
- [3] K. Nakatani, S. Hirota, S. Takeshima, K. Itoh, T. Tanaka, *SAE Paper SP-1674*, 2002-01-0957, 2002
- [4] I. Malpartida, M.O. Guerrero-Pérez, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, *Catal. Today* 126 (2007) 162
- [5] P. Jozsa, E. Jobson, M. Larsson, *Top. Catal.* 30/31 (2004) 177
- [6] S. Poulston, R.R. Rajaram, *Catal. Today* 81 (2003) 603
- [7] Z. Liu, J.A. Anderson, *J. Catal.* 224 (2004) 18
- [8] D. James, E. Fourré, M. Ishii, M. Bowker, *Appl. Catal. B: Environ.* 45 (2003) 147
- [9] T. Lesage, C. Verrier, P. Bazin, J. Saussey, M. Daturi, *Pyhs. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4435
- [10] P.T. Fanson, M.R. Horton, W.N. Delgass, J. Lauterbach, *Appl. Catal. B : Environ.* 46 (2003) 393
- [11] I. Nova, L. Lietti, L. Castoldi, E. Tronconi, P. Forzatti, *J. Catal.* 239 (2006) 244
- [12] G. Zhou, T. Luo, R.J. Gorte, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 88
- [13] V.I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today* 46 (1998) 233
- [14] E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson, M. Skoglundh, *Catal. Letters* 66 (2000) 71
- [15] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, *J. Catal.* 204 (2001) 175
- [16] Y. Sakamoto, T. Motohiro, S. Matsunaga, K. Okumura, T. Kayama, K. Yamazaki, T. Tanaka, Y. Kizaki, N. Takahashi, H. Shinjoh, *Catal. Today* 121 (2007) 217
- [17] V. Medhekar, V. Balakotaiah, M.P. Harold, *Catal. Today* 121 (2007) 226
- [18] J-G. Kim, H-M. Lee, M-J. Lee, J-H. Lee, J-G. Kim, J-Y. Jeon, S-J. Yoo, S-S. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2008) 841
- [19] A. Amberntsson, E. Fridell, M. Skoglundh, *Appl. Catal. B : Environ.* 46 (2003) 429
- [20] J.P. Breen, R. Burch, C. Fontaine-Gautrelet, C. Hardacre, C. Rioche, *Appl. Catal. B: Environ.* 81 (2008) 150
- [21] H. Abdulhamid, E. Fridell, M. Skoglundh, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 319
- [22] H. Abdulhamid, J. Dawody, E. Fridell, M. Skoglundh, *J. Catal.* 244 (2006) 169
- [23] J. Suzuki, S. Matsumoto, *Top. Catal.* 28 (2004) 171
- [24] K. Ito, K. Kishikawa, A. Watajima, K. Ikeue, M. Machida, *Catal. Comm.* 8 (2007) 2176
- [25] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 25
- [26] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, *Catal. Today* 136 (2008) 11

- [27] K. Krishna, M. Makkee, *Catal. Today* 114 (2006) 48
- [28] K. Tikhomirov, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 72
- [29] A.L. Kustov, M. Makkee, *Appl. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 263
- [30] J.A. Sullivan, O. Keane, A. Cassidy, *Appl. Catal. B: Environ.* 75 (2007) 102
- [31] V.G. Milt, M.L. Pisarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 397
- [32] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, *J. Catal.* 220 (2003) 424
- [33] S.-J. Huang, A.B. Walters, M.A. Vannice, *J. Catal.* 192 (2000) 29
- [34] Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa, W.F. Shangguan, *Appl. Catal. B: Environ.* 5 (1995) L181
- [35] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 149
- [36] Y. Ji, J.-S. Choi, T.J. Toops, M. Crocker, M. Naseri, *Catal. Today* 136 (2008) 146
- [37] D.C. Chambers, D.E. Angove, N.W. Cant, *J. Catal.* 204 (2001) 11
- [38] H. Shinjoh, H. Muraki, Y. Fujitani, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 30 (1987) 187
- [39] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, *Thermoch. Acta* 404 (2003) 177
- [40] M.L. Pisarello, V.G. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró, *Latin American Appl. Res.* 33 (2003) 345
- [41] M.S. Gross, Tesis doctoral “Emisiones de motores diesel: Mecanismo y cinética de oxidación catalítica de hollín”, 2009
- [42] S. Irusta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, *Mat. Chem. and Physics* 86 (2004) 440
- [43] K.I. Hadjiivanov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42 (2000) 71
- [44] A. Carrascull, I.D. Lick, E.N. Ponzi, M.I. Ponzi, *Catal Comm.* 4 (2003) 124
- [45] N.F. Galdeano, A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, I.D. Lick, E.N. Ponzi, *Thermoch. Acta* 421 (2004) 117

CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES Y PROYECCIONES FUTURAS

1 Conclusiones

En este trabajo de tesis se estudiaron distintos catalizadores con el objetivo de contribuir al desarrollo de sistemas que combinen filtros con trampas catalíticas para la eliminación simultánea de los dos principales contaminantes presentes en los escapes de motores diesel: hollín y óxidos de nitrógeno. Las evaluaciones catalíticas, conjuntamente con la caracterización fisicoquímica de los sólidos condujeron a las siguientes conclusiones:

1.1 Actividad para combustión de hollín en corriente de O_2/N_2

El agregado de Pt y Rh produce una disminución de la actividad del catalizador K/La_2O_3 , ya sea que se utilice KNO_3 o KOH como precursor de potasio. Este efecto se atribuyó a que el agregado de otros componentes a la formulación, Pt y Rh en este caso, produce un desbalance en la relación K/La respecto del valor que optimiza la actividad catalítica, provocando así una disminución en la misma. La incorporación de los metales nobles a los catalizadores K_{OH}/La_2O_3 y K_{NO_3}/La_2O_3 no modifica sustancialmente la basicidad de la superficie, ni por lo tanto, su capacidad de interacción con el CO_2 . En consecuencia, la disminución de actividad observada no está relacionada con este fenómeno.

De manera similar a lo encontrado para los catalizadores soportados en La_2O_3 , el agregado de metales nobles al catalizador de K/CeO_2 disminuye su actividad para la combustión de hollín. Más aún, el efecto parece ser más notorio en estos catalizadores. La presencia de Pt y Rh afecta negativamente el rol del soporte, del potasio, o de ambos, en la combustión catalítica, afectando negativamente la actividad. Este efecto podría estar relacionado con la disminución de la capacidad de interacción con CO_2 del K_{OH}/CeO_2 , al incorporarse Pt o Rh a la formulación.

1.2 Actividad para combustión de hollín en corriente de NO/O_2

Cuando el porcentaje de NO utilizado en la mezcla de reacción es alto (4%), el NO se oxida a NO_2 parcialmente sin necesidad de un catalizador, ya que además la mezcla contiene un 18% de O_2 , siendo este nivel de NO_2 formado suficiente para catalizar la oxidación del hollín. En este caso, la presencia de metales nobles no modifica la actividad del catalizador K/La_2O_3 para la combustión.

Todos los catalizadores exhibieron un aumento de actividad en corriente de 4% NO, con respecto a cuando la combustión se realizó en ausencia de NO. En presencia de bajas concentraciones de NO (0,1%), en cambio, la actividad de los catalizadores soportados en La_2O_3 se vio disminuida, con respecto a cuando se trabajó sin NO. Cuando la combustión se lleva a cabo con 4% NO en la fase gaseosa, la superficie está más saturada en especies nitradas, que, dada esta situación, sólo pueden interactuar débilmente con el soporte y se

convierten en sitios activos para la combustión de hollín. Por otro lado, cuando el NO se encuentra diluido en la fase gaseosa (0,1%NO) la concentración de nitratos superficiales es baja, y su interacción con el soporte mayor, por lo que estas especies son estables, y se pierden sitios para la combustión. En este sentido, la disminución de actividad observada cuando el catalizador contiene metales nobles fue menor, debido a que en presencia de Pt y Rh dichas especies nitrato son menos estables. Los catalizadores de cerio pueden interactuar en mucha menor medida con los NO_x, y por esta razón no se observó disminución de actividad para estas muestras, a diferencia de los soportados en lantano.

Por otro lado, en experiencias a temperatura constante y colocando un pre-lecho catalítico para favorecer la transformación de NO a NO₂, la presencia de 0,1%NO en la alimentación resultó beneficiosa, en el sentido en que se logró eliminar una mayor fracción del hollín inicialmente presente en la muestra, con respecto a cuando la combustión se realizó en ausencia de NO.

Durante la combustión en presencia de NO quedan especies NO_x adsorbidas en la superficie de los catalizadores, que posteriormente permiten quemar el hollín a menores temperaturas. Cuanto mayor es la capacidad de adsorción de NO_x de los catalizadores, mayor será la concentración superficial de estas especies, y por lo tanto, más débil su interacción con el soporte. De esta manera, la fracción de hollín remanente luego de la combustión isotérmica en corriente de NO/O₂, se quema, en corriente de O₂/N₂, a temperatura considerablemente menor que el hollín presente en la muestra fresca, es decir, que no fue sometida a un tratamiento previo de combustión en presencia de NO.

En general, los catalizadores soportados sobre óxido de cerio exhibieron una actividad levemente superior a aquellos soportados en La₂O₃, para la combustión de hollín en corriente de 0,1%NO + 18%O₂. El óxido de lantano tiene una capacidad de interactuar con los NO_x mucho mayor a la del óxido de cerio, y por lo tanto mayor probabilidad de que los óxidos de nitrógeno se adsorban en su superficie en lugar de reaccionar con el hollín. Por este motivo, los catalizadores de cerio lograron quemar una mayor fracción de hollín.

1.3 Interacción entre los catalizadores soportados en La₂O₃ y los NO_x

Los metales nobles Pt y Rh juegan un papel fundamental en la adsorción-descomposición de NO_x, modificando la fuerza de adsorción de los compuestos de NO adsorbidos en presencia de oxígeno. La presencia de metales nobles evita la formación de especies estables sobre la superficie de los catalizadores, facilitando la descomposición de los nitratos, tanto en atmósfera de NO_x como inerte.

Cuando los metales nobles están combinados con potasio, el rodio tiene una influencia más significativa que el platino, ya que la fracción de especies nitrato que se

descompone es mayor cuando la formulación catalítica contiene rodio. El platino tiene un efecto importante en la descomposición de los NO_x , pero debido a la alta interacción que se produce entre el platino y el potasio en estos catalizadores, este efecto se ve enmascarado en presencia de este último. La interacción del rodio con el potasio es menor, y por lo tanto su efecto no se ve tan influenciado.

Además de aumentar la capacidad de adsorción, el potasio tiene el efecto de incrementar la estabilidad de las especies adsorbidas. Así, cuando el catalizador no contiene metales nobles, no se produce la descomposición de dichas especies, ni en corriente de $\text{NO}+\text{O}_2$, ni en helio. Aún en presencia de Pt y Rh, el agregado de potasio disminuye la cantidad de NO_x que pueden descomponerse.

Para cada serie de catalizadores preparados a partir de un mismo precursor de potasio, se encontró que cuanto mayor es el contenido inicial de la fase hidróxido de lantano mayor es su capacidad de adsorción de NO_x , independientemente del tipo de metal noble o de la carga metálica de los mismos. Las especies formadas a partir de la descomposición del $\text{La}(\text{OH})_3$ se transforman completamente a nitratos durante el tratamiento en NO_x . Los oxicarbonatos de lantano también se transforman a especies nitratos, pero en menor medida que el hidróxido.

Luego del tratamiento en $\text{NO}+\text{O}_2$, las especies que se forman sobre los catalizadores son: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, NO_3^- libres, NO_3^- superficiales, y, en el caso de los catalizadores preparados con KOH, también se observó la formación de KNO_3 . Para todos los catalizadores que contienen potasio y metales nobles, a pesar de la capacidad de descomposición exhibida por los mismos, parte de estas especies permanecen en su superficie aún después de la etapa de desorción en corriente de inerte. En los catalizadores que no contienen potasio, por el contrario, sólo una muy pequeña fracción de especies nitratos libres permaneció sin descomponer al final del tratamiento en helio.

Mediante la técnica de FTIR in situ se observó que:

- Las especies que son menos estables en corriente de NO_x también lo son en flujo de inerte.
- Durante el tratamiento en corriente de $\text{NO}+\text{O}_2$, parte de los carbonatos presentes en los catalizadores son reemplazados por especies nitratos.
- Cuando los catalizadores tienen un mayor contenido inicial de $\text{La}(\text{OH})_3$ el proceso de adsorción de NO_x se ve menos afectado por la presencia de CO_2 en la corriente gaseosa.

1.4 Efecto del Rh en la adsorción-descomposición de NO_x

El agregado de potasio al catalizador de Rh/ La_2O_3 produce un cubrimiento superficial del rodio. Sin embargo, aún estando bloqueado por el potasio, el metal noble fue capaz de

ejercer un efecto importante en la descomposición de las especies nitratos adsorbidas. Dicho efecto, no obstante, se ve ligeramente atenuado a causa de la presencia de potasio.

El efecto del rodio de promover la descomposición de los nitratos adsorbidos se evidencia aún estando este metal soportado en un material distinto a aquel donde se produce la adsorción de las especies. Cuando el rodio no está impregnado sobre el material de almacenamiento de NO_x , el contacto entre ambas fases es favorecido por la presencia de potasio. La alta movilidad de los compuestos de este elemento, que fue confirmada mediante la técnica de reducción a temperatura programada, permite una mayor interacción del rodio con los NO_x . Por lo tanto, en este tipo de arreglo, el potasio ejerce el efecto inverso al observado anteriormente, aumentando la fracción de especies adsorbidas que se descompone, tanto en corriente de $\text{NO}+\text{O}_2$ como de helio.

La mezcla física $\text{Rh}/\text{SiO}_2+\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$ mostró la mejor recuperación de la capacidad de adsorción de NO_x en ciclos sucesivos de adsorción-desorción. Por el contrario, en los catalizadores en los cuales el potasio está impregnado sobre el mismo soporte que el rodio, el cubrimiento ejercido por el primero aumenta durante los tratamientos térmicos del primer ciclo de adsorción-desorción. De esta manera, el efecto del potasio en la disminución de la actividad del rodio para descomponer los NO_x se vuelve más importante al estar sometido a altas temperaturas durante la operación.

1.5 Descomposición-reducción de los NO_x adsorbidos sobre catalizadores soportados en La_2O_3

Durante el tratamiento térmico en atmósfera inerte los NO_x adsorbidos sobre los catalizadores soportados en La_2O_3 se descomponen principalmente a NO y O_2 . La presencia de un 0,1% H_2 durante la etapa de desorción logró disminuir la temperatura de descomposición de las especies NO_x adsorbidas, pero no fue suficiente como para lograr la reducción de las mismas.

En corriente de hidrógeno puro se consiguió la reducción de las especies NO_x adsorbidas a N_2 , con distintas selectividades, de acuerdo al catalizador utilizado. Con el $\text{KOH}/\text{La}_2\text{O}_3$, si bien la reducción ocurre a mayor temperatura que cuando los catalizadores contienen Pt o Rh , se tiene una completa selectividad a N_2 . Para los catalizadores que contienen metales nobles, se detectó la liberación de NO y N_2O a temperaturas menores a la que se observa el pico principal de N_2 . Probablemente, a estas bajas temperaturas se produzca un desbalance entre las velocidades de descomposición de los NO_x y la de reducción, que conduce a que una parte de las especies liberadas no puedan ser reducidas. A mayor temperatura, la velocidad de reducción es lo suficientemente alta como para transformar casi completamente los NO_x a N_2 .

El catalizador Pt→K_{OH}/La₂O₃ mostró una mayor actividad que el de Rh para la reducción de los NO_x, a pesar de que el último había resultado más eficiente en la descomposición de los nitratos en atmósfera inerte.

1.6 Reacción entre el hollín y los NO_x adsorbidos

La reacción entre el hollín y los NO_x adsorbidos sobre los catalizadores de lantano se produce en la fase sólida, sin que sea necesaria una etapa previa de descomposición de los mismos. Por lo tanto, la actividad para combustión de hollín de los catalizadores nitrados no está relacionada con su capacidad para descomponer las especies adsorbidas.

La combustión de hollín en corriente de O₂ con catalizadores previamente tratados en NO_x da lugar a perfiles de TPO complejos, que presentan una contribución debida a la reacción con los nitratos adsorbidos y otra generada por la combustión con el O₂ gaseoso. Esta última siempre ocurre a mayor temperatura que la anterior. Por lo tanto, la presencia de nitratos previamente adsorbidos sobre los catalizadores promueve la combustión del hollín, ya que permite que la misma comience a menores temperaturas. De manera similar, los NO_x adsorbidos pueden reaccionar con los carbonatos presentes en los catalizadores, facilitando la descomposición de los mismos.

2 Aplicabilidad de los resultados

Los resultados obtenidos en esta tesis, han permitido obtener información básica que permite explicar el comportamiento de este complejo sistema reaccionante. De esta manera, el entendimiento del mecanismo de funcionamiento y de las particularidades propias del sistema, permiten proponer un sistema catalítico para el tratamiento de los gases de escape de motores diesel, que parecería adecuado en función de los resultados previamente discutidos.

Teniendo en cuenta que:

- El Pt-Rh convierte eficazmente el NO en NO₂, y esto favorece la posterior combustión del hollín.
- El La₂O₃ es adecuado como soporte tanto para la adsorción de NO_x como para la combustión de hollín.
- El K aumenta la cantidad de NO_x adsorbidos.
- El Rh mejora la cinética de adsorción-desorción de NO_x.
- A 350°C se presenta una buena selectividad a N₂ en presencia de agente reductor y metales nobles.
- La velocidad de reacción entre el hollín y los nitratos adsorbidos es máxima a 350°C.

deberán ser exploradas y eventualmente contribuir a la solución de un complejo problema ambiental.

3 Proyecciones futuras

Los catalizadores soportados en óxido de lantano, y conteniendo Pt, Rh y K, en diferentes proporciones, y combinaciones, han sido ampliamente estudiados en experiencias gravimétricas de adsorción-descomposición de NO_x durante este trabajo de tesis. Además, se han utilizado en experiencias de reducción a temperatura programada en corriente de H_2 , luego de la adsorción de NO_x . Por otro lado, se realizaron estudios preliminares acerca de la posibilidad de eliminación simultánea de hollín y NO_x utilizando estos catalizadores. En base a los resultados obtenidos hasta el momento, resulta interesante completar este estudio, enfocándose principalmente en:

- Determinar el mecanismo de la reacción de adsorción-reducción de NO_x y profundizar el entendimiento acerca de la influencia que tienen sobre el mismo cada uno de los componentes del catalizador.
- Estudiar los ciclos de adsorción-reducción de NO_x en tiempos reales, utilizando distintos hidrocarburos como agentes reductores.
- Estudiar la reacción de adsorción-reducción de NO_x en presencia de hollín, de manera de determinar la actividad de los catalizadores para la eliminación simultánea de ambos contaminantes.
- Soportar los catalizadores en soportes estructurados, del tipo de filtros monolíticos, para investigar la posible aplicación de estos sistemas en condiciones reales de funcionamiento de un motor diesel.
- Estudiar a nivel banco de pruebas, las combinaciones mencionadas como ejemplos de aplicación en el punto anterior.