

Catálisis, Automóvil y Medio Ambiente

RESUMEN

Se presenta una revisión de la tecnología catalítica para el control de las emisiones de escape de los automóviles. Se analizan las características fundamentales de un catalizador de tres vías: su composición y estructura clásicas, su operación en el convertidor catalítico, su comportamiento cinético y cómo pueden ser evaluadas para hacer una selección inicial de catalizadores según su actividad, selectividad y durabilidad. Como ejemplos que ilustran los aspectos anteriores, se presentan algunas formulaciones preparadas en los laboratorios de los autores, relacionándose su comportamiento catalítico con las características físico-químicas de las muestras. Finalmente, se indican las tendencias de futuro para los catalizadores de tres vías, así como otras alternativas futuras en la catálisis del automóvil.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, el automóvil ha adquirido una importancia creciente para los habitantes de los países industrializados, lo que ha incrementado la preocupación ciudadana por el efecto de sus emisiones en el medio ambiente. En la actualidad, los automóviles son impulsados por motores que usan hidrocarburos como combustible. Estos motores generan gases de escape como residuo



Juan R. González Velasco



Miguel A. Gutiérrez Ortiz



Mª Pilar González Marcos



J. Ángel botas Echevarría

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea, P.O. Box 644, E-48080 Bilbao

de la combustión, siendo la principal fuente de contaminación en los cascos urbanos. Al quemarse los combustibles fósiles se producen gases de escape cuyos componentes tienen repercusiones negativas para el medio ambiente y la salud de las personas. Por esta razón, desde hace años se pretende que la industria del automóvil mantenga las emisiones de gases de escape de los automóviles al nivel más bajo posible.

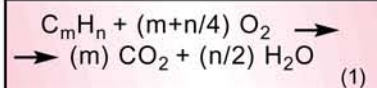
Puesto que las modificaciones en los motores no han logrado reducir suficientemente las emisiones de contaminantes como para alcanzar los niveles máximos impuestos por la legislación, a mediados de la década de los 70 se comenzaron a desarrollar materiales con adecuadas propiedades catalíticas para reducir estas emisiones. Los catalizadores utilizados en la actualidad para este fin están basados en una extensa combinación de metales del grupo del platino (normalmente Pt y/o Pd junto con Rh), óxidos promoto-

res (de cerio y/o circonio) y alúmina.

El coste de los metales nobles representa alrededor del 75% del coste total de los catalizadores de automóviles, absorbiendo actualmente este mercado el 32% de la demanda mundial de platino, el 53% de la de paladio y el 86% de la de rodio [1]. Dada la tendencia creciente de esta demanda, sobre todo en Europa, el desarrollo de nuevos catalizadores y la mejora y comprensión del comportamiento de los ya existentes es actualmente un importante campo de investigación.

CARACTERÍSTICAS DE LAS EMISIONES

Los gases de escape de los automóviles son el resultado de la combustión del combustible con aire en el motor. Los principales productos de esta reacción son dióxido de carbono y agua:

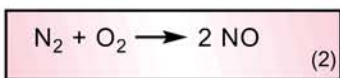


Sin embargo, la combustión incompleta provoca la emisión de hidrocarburos inquemados (HC), así como la emisión de productos intermedios de oxidaciones parciales, p.e., aldehídos, alcoholes y monóxido de carbono. Además, las reacciones de craqueo térmico que se producen en la llama, especialmente con combustiones incompletas, producen hidrógeno que se emite a la atmósfera junto con los hidrocarburos formados

durante el craqueo.

Los combustibles fósiles contienen cantidades variables de azufre y nitrógeno; durante la combustión se producirán óxidos de azufre -principalmente SO₂- y óxidos de nitrógeno (NO_x) -principalmente NO-.

Por otro lado, la temperatura de la llama durante la combustión puede alcanzar temperaturas superiores a 1.400°C. A estas temperaturas, la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno del aire está favorecida termodinámicamente, formándose óxido nítrico (NO), de acuerdo con la reacción:



siendo esta reacción la principal causa de las emisiones de óxidos de nitrógeno.

La temperatura de los gases de escape de un motor de combustión depende del tiempo transcurrido desde el arranque, del tamaño y funcionamiento del motor, y de las pérdidas de calor en el tubo de escape. Así, puede variar entre 300 y 400°C al ralentí, llegando a alcanzar 1.000°C en los momentos de operación a máxima potencia.

La composición de estos gases de escape varía en función de la relación entre el aire y el combustible (A/C) alimentados al motor, además de otros parámetros de operación que van a considerarse constantes [2-4]. En la **Figura 1** se muestra el comportamiento general de las emisiones de CO, NO_x y HC y de la

Año	CO	HC + NO _x	HC	NO _x
1992	2,72	0,97	-	-
1996	2,20	0,50	-	-
2000	2,30	-	0,20	0,15
2005	1,00	-	0,10	0,08

Tabla 1.- Límites de emisión en la Unión Europea (vehículos de gasolina), g/km.

potencia desarrollada por el motor en función de la relación A/C empleada.

El valor de la relación A/C correspondiente a la mezcla estequiométrica es de 14,63 en peso, para un combustible con una relación atómica H/C de 1,89 (por ejemplo, el iso-octano). Operando en estas condiciones se obtiene el balance correcto entre las especies oxidantes y reductoras presentes en los gases de escape, de forma que si reaccionasen entre ellas completamente, sobre un catalizador, se obtendría una corriente de escape compuesta únicamente por N₂, CO₂ y H₂O. En este caso se logra la mayor economía de combustible por unidad de potencia desarrollada, con el inconveniente de coincidir con la máxima emisión de NO_x. Con el empleo de mezclas de alimentación pobres en combustible (condiciones oxidantes, A/C>14,63) se obtienen bajas emisiones de CO, NO_x y HC junto al exceso de oxígeno. En estas condiciones de operación se favorece la oxidación catalítica del CO y HC presentes en los gases de escape, pero aparece el problema de la insuficiencia de agentes reductores capaces de reaccionar con los

NO_x. En condiciones normales de circulación, los motores funcionan con relaciones A/C ligeramente pobres, pues de este modo se logra un mínimo consumo de combustible.

Finalmente, con mezclas de alimentación con exceso de combustible (condiciones reductoras, A/C<14,63) se produce una combustión deficiente emitiéndose grandes cantidades de CO y HC. En estas condiciones se favorece la eliminación catalítica de los NO_x presentes en la corriente de escape y se logra la mayor potencia desarrollada por el motor, penalizándose el consumo de combustible. Estas condiciones de operación existen en las etapas de arranque y aceleración del motor.

Para reducir el impacto ambiental de las emisiones de los automóviles en la Unión Europea, los límites máximos establecidos (g/km) para las emisiones gaseosas, en un ensayo estándar, han descendido progresivamente hacia valores más bajos, según se observa en la **Tabla 1**.

TECNOLOGÍA PARA EL CONTROL DE EMISIONES

Desde la introducción de las primeras legislaciones restrictivas sobre la emisión de CO, NO_x y HC, se han desarrollado numerosos sistemas para disminuir las emisiones con mayor o menor éxito. Ya se ha mencionado que la composición de los gases de escape depende de la relación A/C empleada; sin embargo, la cantidad de gases emitidos depende directamente de la cantidad de combustible consumido por el vehículo. Debido a esto, los fabricantes de

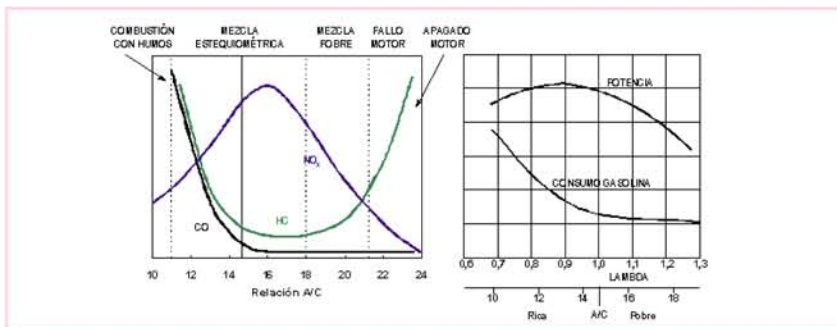


Figura 1.- Emisiones gaseosas y potencia en función de la relación aire/combustible (A/C).

vehículos han hecho un gran esfuerzo dirigido a reducir el consumo de combustible, lo cual se logra mediante

- formas más aerodinámicas de los vehículos (reducción de la resistencia al aire),
- disminuciones de peso,
- sistemas electrónicos de gestión del motor (optimización de la mezcla aire/combustible, y control de ésta en función de la potencia),

- cambios con más velocidades, lo cual permite un menor número de revoluciones para una misma velocidad con el consecuente ahorro de combustible y reducción del nivel de contaminación acústica.

Paralelamente al intento de reducción del consumo de combustible se planteó la modificación de los motores como una posible vía para reducir el nivel de contaminantes en los gases de escape [5,6]. Dentro de este grupo de modificaciones cabe destacar la recirculación de los gases de escape y el empleo del motor de mezcla pobre.

La recirculación de parte de los gases de escape hace que parte del CO_2 y el H_2O presentes en éstos se disocian en la cámara de combustión absorbiendo calor y disminuyendo la temperatura de la combustión [7]. De esta forma, si se logra mantener la cámara de combustión por debajo de 1.650°C se elimina en gran parte la producción de NO_x . Sin embargo, la reducción de la temperatura produce una pérdida de la eficacia térmica del motor, y por tanto, una pérdida de potencia y un aumento del consumo.

Se ha observado que la simple reducción del consumo de combustible y las modificaciones del motor no son suficientes para que las emisiones de escape se encuentren dentro de los límites, cada vez más estrictos, que la legislación impone. Por este motivo, los gases deben depurarse antes de que abandonen el vehículo. Es decir, existe la necesidad de incorporar conver-

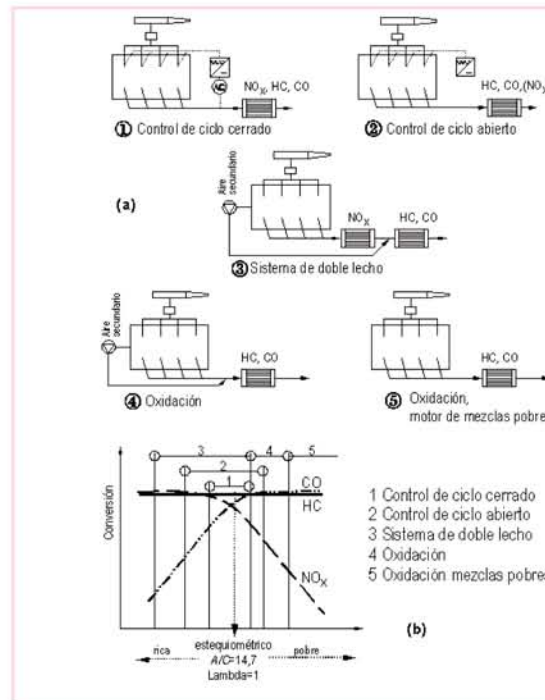


Figura 2.- (a) Conceptos básicos para el tratamiento de gases emitidos por un motor de combustión interna. (b) Intervalo de valores de A/C en los cuales trabajan los diferentes catalizadores.

tidores catalíticos a los sistemas de escape. El catalizador es un sólido que se aloja en el interior de un pequeño depósito, similar en forma y tamaño al silenciador, que se coloca entre el colector y éste.

Se han venido utilizado cinco diseños catalíticos básicos en el control de las emisiones, que en la **Figura 2a** se presentan desde el actual catalizador de tres-vías (**esquema 1**) hasta el primitivo catalizador de oxidación (**esquema 5**). En la **Figura 2b** se indica el intervalo de funcionamiento de cada diseño, así como la conversión obtenida para cada uno de los contaminantes.

Para satisfacer las primeras regulaciones de CO y HC, se comenzó a utilizar el catalizador de oxidación (**Figura 2a, esquema 5**), mientras que se intentaba lograr las especificaciones de NO_x previniendo su formación mediante la recirculación de los gases o mediante el empleo de motores de mezcla pobre [8-10]. Estos motores funcionan con relaciones de A/C de hasta 26, y bajo estas condiciones, tal como se observa en la **Figura 1**, las emisiones de NO_x disminuyen drásticamente, por lo que la función del catalizador

se limita a eliminar el CO e HC. Debido al efecto de la dilución los gases emitidos están más fríos que en los motores con los sistemas de control de ciclo cerrado que se describen a continuación, por lo que se necesita un catalizador muy activo a bajas temperaturas en las reacciones de oxidación.

Dada la dificultad de funcionamiento adecuado de los motores de mezcla pobre, el catalizador de oxidación también fue utilizado cuando se trabajaba con motores convencionales. En este caso, se colocaba en el tubo de escape un pequeño compresor volumétrico acoplado al motor, que suministraba aire a los gases provenientes del mismo (**Figura 2a, esquema 4**). El catalizador de oxidación, con Pt y/o Pd como fase activa, estaba diseñado para promover las reacciones entre el oxígeno y el CO e HC, que se eliminan en un elevado porcentaje. Sin embargo, los óxidos de nitrógeno formados no se eliminan con estas formulaciones.

Con el paso del tiempo, se comprobó que las modificaciones de los motores no eran suficientes para alcanzar los límites de emisión de NO_x , por lo que comenzó a considerarse su eliminación

conjunta con CO e HC. La necesidad de realizar la oxidación de CO e HC y la reducción de NO_x en la misma corriente planteó la elección entre dos esquemas básicos: el sistema de doble lecho catalítico y el catalizador de tres vías (TWC).

El sistema de doble lecho catalítico (**Figura 2a, esquema 3**) consta de dos catalizadores diferenciados. El primero es un catalizador multifuncional o al menos capaz de promover las reacciones de eliminación de los NO_x, estando el motor ajustado para garantizar una emisión de gases netamente reductora. El segundo catalizador es un catalizador de oxidación. Se alimenta aire suplementario a la entrada del segundo catalizador para suministrar la cantidad suficiente de oxígeno para la eliminación del CO e HC. Este sistema permite un amplio intervalo de A/C de funcionamiento (**Figura 2b**), manteniéndose una elevada conversión de los tres contaminantes [8,9,11-13]. Sin embargo, presenta una serie de importantes problemas como son el aumento del consumo de combustible y de la sobrepresión, además de que puede llegar a producirse la reducción de NO_x a NH₃ en el primer lecho y la posterior reoxidación a NO en el segundo. Por otro lado, este sistema es ineficaz durante la fase de calentamiento del motor, cuando se produce un exceso de emisiones de CO e HC, pues el segundo lecho tarda más en alcanzar la temperatura de operación.

El catalizador de tres vías (TWC) es el único que consigue la eliminación simultánea de CO, NO_x e HC (**Figura 2a, esquema 1**) [3,4,7,8,9,14]. Una composición típica de un TWC podría ser 0,15% en peso de Pt y Rh en una relación 5:1, con elevadas concentraciones de CeO₂ (10-20%) sobre γ-Al₂O₃ estabilizada con 1-2% de La₂O₃ y/o BaO. En este caso, el motor funciona con la relación estequiométrica entre el aire y el combustible alimenta-

dos (A/C=14,63), de forma que se producirán unos gases de escape con el balance correcto de especies oxidantes (O₂ y NO_x) y reductoras (CO, HC y H₂). El control de ciclo cerrado se logra mediante la medida del oxígeno en los gases de combustión con un sensor, denominado *sonda lambda*.

El sistema de control utiliza la sonda lambda para regular la cantidad de combustible al motor, manteniéndola alrededor de la razón A/C estequiométrica. Como muestra la **Figura 2b** el óptimo alcanzado para la eliminación simultánea de CO, HC y NO_x se alcanza para estas condiciones. También, la extensión de las reacciones secundarias es mínima para estas condiciones. La retroalimentación del control provoca pequeñas variaciones cíclicas de la composición del gas. Estas variaciones ocurren en menos de un segundo, con una frecuencia media de 1 a 3 Hz, y con una amplitud del 2-5% del valor de A/C. Esta operación en condiciones no estacionarias tiene un importante efecto sobre el comportamiento del catalizador, que se describirá posteriormente.

La sofisticación del sistema de control afecta al comportamiento y estabilidad del catalizador de control de emisiones. Debido a que el control de ciclo cerrado con un catalizador de tres vías maximiza las reacciones principales y minimiza las reacciones

secundarias es el sistema más ampliamente utilizado en la actualidad para el control de las emisiones.

Un segundo concepto es el sistema de ciclo abierto con catalizador de tres vías (**Figura 2a, esquema 2**). Éste es una simplificación del primero, y nuevamente se utiliza un catalizador multifuncional, que permite la promoción de todas las reacciones de eliminación de contaminantes, CO, HC y NO_x. Sin embargo, la composición de los gases emitidos no es controlada, y por ello varía en un amplio intervalo A/C. Este amplio intervalo provoca una conversión simultánea más baja de los tres contaminantes (**Figura 2b**). Se ha utilizado este diseño cuando los límites de emisión marcados por la legislación pueden ser alcanzados con conversiones del ~50%, o el motor no ha sido diseñado para funcionar con un convertidor catalítico con control cerrado.

DISEÑO DE LOS CATALIZADORES DE TRES VÍAS

Debido a la complejidad de la mezcla de gases provenientes de la combustión en el motor, las reacciones que ocurren en el convertidor, sobre el catalizador de tres-vías, son numerosas, tal como puede verse del esquema mostrado en la **Tabla 2**.

En las primeras etapas del desarrollo del control de las emisio-

Reacciones de oxidación $\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Reducción de NO $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 0,5 \text{N}_2 + \text{CO}_2$ $\text{NO} + \text{HC} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow 0,5 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Reformado de hidrocarburos $\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Reacción de conversión $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Reacciones menos probables (...) $\text{NO} + 2,5 \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $3 \text{NO} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow 2,5 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$ $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ $\text{NO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	

Tabla 2.- Esquema de reacciones en un catalizador de tres vías.

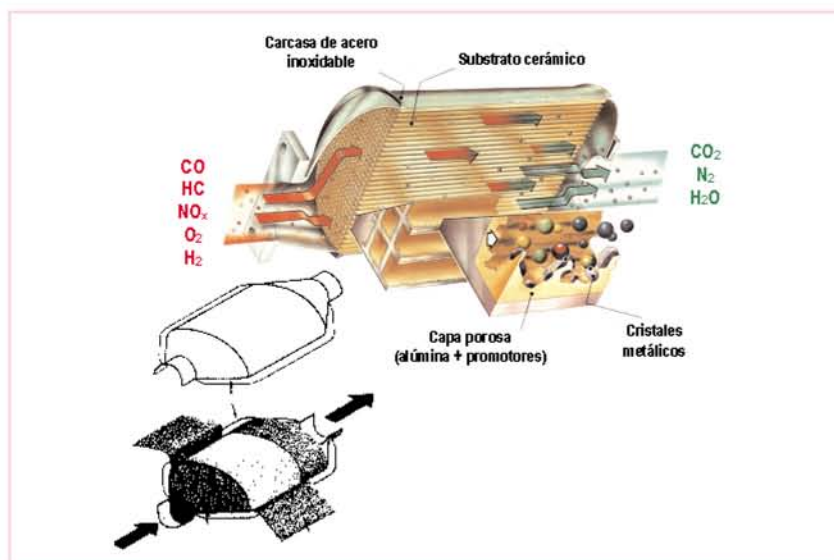


Figura 3.-Estructura del convertidor catalítico.

nes, se propusieron varios catalizadores y diferentes diseños de reactores catalíticos. Uno de los primeros catalizadores consistía en pastillas ("pellets") de diferentes formas, análogas a muchos catalizadores utilizados en la industria química y petroquímica. Sin embargo, paralelamente, se desarrollaron diseños completamente distintos, incluyendo estructuras monolíticas en varias formas, fabricadas en cerámica o metal. Las fuerzas impulsoras para estos desarrollos fueron, además de la principal tarea de alcanzar los límites legales exigidos, las condiciones de contorno. Por ejemplo, la mínima pérdida de potencia, el mínimo peso, el mínimo espacio (o al menos, que el espacio requerido no interfiera negativamente en el diseño de la plataforma del vehículo), complejidad limitada (para minimizar el coste adicional del vehículo) y una tecnología de producción que permita fabricar varios millones de unidades por año.

Aunque en la actualidad pueden encontrarse tres diseños específicos: el lecho catalítico de partículas, el reactor monolítico cerámico y el reactor monolítico metálico, el más ampliamente utilizado es el convertidor monolítico cerámico, que detallamos a continuación.

Convertidores monolíticos cerá-

micos. En la **Figura 3** se muestra un convertidor de este tipo. Consiste básicamente en tres partes:

- (1) un monolito o sustrato cerámico que soporta el catalizador,
- (2) una tela o manta, que rodea el monolito, hecha de fibra cerámica o de tela metálica. Esta tela asegura que el monolito se ajuste perfectamente dentro del convertidor a cualquier temperatura de operación. Además protege al monolito cerámico frente a los impactos mecánicos y sirve de aislante térmico,
- (3) una carcasa fabricada en acero de calidad para evitar la corrosión. El convertidor es una pieza que se inserta en la conducción de los gases de escape, después del colector a la salida del motor y antes del silenciador convencional. La carcasa sujeta el monolito cerámico

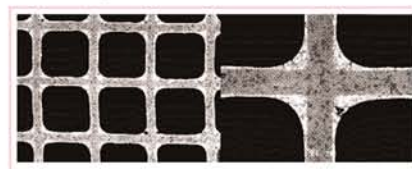


Figura 4.- Detalle de un monolito cerámico con recubrimiento de alúmina.

y se asegura de que el flujo de gas atraviesa el monolito.

El monolito cerámico tiene una forma cilíndrica con multitud de canales paralelos que lo atravie-

san, generalmente 5.000 o más. El volumen de catalizador se define como el volumen de la forma geométrica de estos cuerpos cilíndricos. Aunque se utilizan una gran variedad de formas, las más comunes son la circular y la oval. El material cerámico más comúnmente utilizado es la cordierita porosa ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$). Tiene una composición química de aproximadamente 14% MgO , 36% Al_2O_3 y 50% SiO_2 , con cantidades muy pequeñas de sustancias tales como Na_2O , Fe_2O_3 y CaO . La porosidad de las paredes del monolito es del 20-40%, principalmente formada por macroporos con un diámetro de unos pocos micrómetros.

Los canales del monolito son espacios vacíos entre las paredes. Durante el desarrollo de los monolitos de cerámica se han considerado varias formas de canales: circulares, hexagonales, cuadrados y triangulares. Comercialmente, se utiliza principalmente la forma cuadrada, con densidad de celdas uniforme en todo el monolito de 62 canales por cm^2 , que corresponde a un canal de 1 mm de anchura y un espesor de pared de 0,15 mm y una densidad aparente de 420 kg m^{-3} .

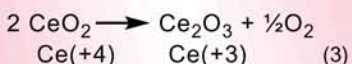
El procedimiento de fabricación de los monolitos cerámicos consiste en la extrusión de una pasta, que contiene los óxidos precursores de la cordierita junto con aditivos, seguida de un secado y calcinación, donde tiene lugar la reacción en estado sólido para formarse la cordierita.

Recubrimiento (washcoat). Las estructuras monolíticas cerámicas y metálicas tienen una superficie geométrica en el intervalo de 2 a 4 $\text{m}^2 \text{ l}^{-1}$ de volumen de monolito, demasiado baja para lograr un adecuado comportamiento catalítico en la eliminación de los contaminantes. Por ello, estas estructuras son recubiertas con una fina capa de una mezcla de óxidos inorgánicos (**Figura 4**), alguno de los

cuales tiene una superficie interna muy alta.

Este recubrimiento aumenta la superficie catalítica de la estructura hasta 10.000 - 40.000 m² l⁻¹ de soporte monolítico. Esta elevada superficie interna es necesaria para dispersar adecuadamente los metales preciosos y que actúe como adsorbente de los venenos del catalizador presentes en el gas. Los componentes del recubrimiento son el soporte de la función catalítica de los metales preciosos e influyen la actividad catalítica. Además, garantizan la resistencia de los metales preciosos frente a la desactivación que ocurre a elevadas temperaturas. El recubrimiento tiene un espesor de 10-30 μm sobre las paredes del soporte cerámico y de 100-150 μm en las esquinas del soporte.

El recubrimiento está formado por partículas denominadas secundarias, con diámetros de 2 a 30 μm. Los huecos entre las partículas, con un diámetro de unas pocas micras, son los responsables de la macro-porosidad del recubrimiento. Las partículas secundarias son las responsables de la meso- y micro-



porosidad, y consisten en mezclas microscópicas de varios óxidos inorgánicos. Estos óxidos inorgánicos constituyen las partículas primarias del recubrimiento, y tienen un tamaño de 10-20 μm. Los metales nobles se encuentran depositados sobre estas partículas.

La composición química del recubrimiento no suele ser fácil de descubrir, por pertenecer al *know-how* de los fabricantes de catalizadores. En general, contienen alúmina, ceria y zirconia como principales constituyentes. Los constituyentes minoritarios son óxidos, tales como CaO, MgO y óxidos de tierras raras (además de la ceria) como el lantano, que estabilizan la superficie específica o el área

interna de los principales óxidos que constituyen el recubrimiento. A veces también contienen óxidos de elementos de transición como son el níquel y el hierro, que evitan la formación de ácido sulfhídrico, que se puede formar en determinadas condiciones de operación. Hasta muy recientemente, se utilizaba exclusivamente la alúmina, en sus formas γ, δ o θ-Al₂O₃, con superficie específica de 50-250 m² g⁻¹, para proporcionar la superficie interna necesaria. Su morfología y composición química, especialmente la cantidad y naturaleza de las impurezas, se diseñan para que sea estable a elevadas temperaturas, entre 700 a 1.000°C. También, la distribución de poros se controla para obtener un buen compromiso entre superficie específica y resistencia a la difusión.

Actualmente, algunos recubrimientos recurren a ceria y zirconia para obtener la superficie deseada. Estos óxidos se pueden modificar para que tengan una superficie específica moderada, del orden de 20-100 m² g⁻¹, proporcionando además una elevada estabilidad a las temperaturas típicas de operación. No obstante, la principal tarea del óxido de cerio en la formulación del catalizador es su capacidad de almacenamiento de oxígeno, debido a la facilidad con que se reduce u oxida dependiendo de las condiciones de operación, produciéndose formalmente la siguiente reacción:

La capacidad de almacenamiento de oxígeno amplía el intervalo de la composición de los gases, bajo la condición cíclica en la cual trabaja el catalizador de tres vías con control de ciclo cerrado, en las que se eliminan de forma óptima los tres contaminantes simultáneamente: CO, HC y NO_x. Ciertamente, si consideramos un catalizador que está operando con un gas de composición ligeramente pobre (oxidante), el cerio se encontrará en su valencia más alta (+4), y tiene oxígeno

almacenado. Si la composición del gas pasa a ser ligeramente rica (reductora), el oxígeno almacenado es liberado, permitiendo durante unos pocos segundos mantener la conversión de la oxidación del CO e HC en una atmósfera con deficiencia de oxígeno. El cerio ahora se encuentra en su valencia más baja (+3), que volverá a almacenar oxígeno tan pronto como la atmósfera regrese a la composición ligeramente pobre (oxidante). De hecho, la conversión de los NO_x es mejorada en estas atmósferas ligeramente oxidantes durante los periodos de transición.

Metales nobles. La fase metálica es el principal componente activo del catalizador. A pesar de los numerosos esfuerzos que se realizan para la utilización de metales base (no nobles), como Cu, Cr, Fe, Co y Ni, no se ha alcanzado con estos metales un avance real comparable a las actividades actualmente obtenidas con los metales nobles. Una de las razones es que los metales nobles tienen una actividad intrínseca (actividad por gramo de metal, para la conversión simultánea de CO, HC y NO_x) mucho más elevada que los catalizadores de metales base. Además es mucho más fácil obtener y mantener los metales nobles con alta dispersión. Los metales nobles son más resistentes al azufre y a temperaturas por debajo de 500°C que los catalizadores de metales base. Platino, paladio y rodio son los metales nobles utilizados en la actualidad. En el pasado, se probaron el Ru y el Ir, pero debido a su toxicidad y/o volatilidad no han encontrado aplicación práctica. Hasta 1995, los principales catalizadores de automóviles de tres vías contenían Pt y Rh, en una proporción de 5-20 de Pt a 1 de Rh, con una carga total típica de 0,9 a 2,2 g por litro de catalizador. Tanto la cantidad de metales nobles como la relación Pt/Rh depende de la aplicación específica del catalizador y está gobernada por factores tales

como la composición de los gases emitidos por el motor, el objetivo a alcanzar en las emisiones, las condiciones de operación del catalizador y las propiedades del combustible utilizado. El Pd era un elemento común en los catalizadores de oxidación, donde se utilizaba junto con el Pt en proporción de 5 de Pt por cada 2 de Pd, con una carga total de metales nobles de 1,5 g por litro de catalizador. Algunos catalizadores de tres vías utilizaron Pd junto con el Pt y el Rh, el Pd sustituyendo en parte al Pt. Actualmente, los catalizadores de tres vías tienen los tres metales nobles o la mayor parte del platino sustituido por paladio. Estos catalizadores tienen la más alta carga de metales nobles, generalmente en el rango de 2-2,55 g por litro de catalizador, y relaciones Pt : Pd : Rh de aproximadamente 0-1 : 8-16 : 1.

En resumen, los catalizadores han evolucionado a la utilización preferente del paladio, con cargas de 1,8-10,6 g l⁻¹ de catalizador, particularmente si se utilizan como catalizadores de *light-off*, que son pequeños catalizadores colocados cerca de la salida de los gases del motor, y son utilizados en combinación con un catalizador principal. Éste contiene normalmente rodio junto con platino y está localizado hacia el final del tubo

de escape de los gases, aunque algunos catalizadores de sólo paladio se están utilizando como catalizadores principales en coordinación con un sistema de control específico.

EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE TRES-VÍAS

Cuando se investiga en la búsqueda de mejores formulaciones para catalizadores TWC, es necesario estudiar su comportamiento. Éste debe ser tal que la actividad, la selectividad y la durabilidad del catalizador cumplan con la legislación sobre emisiones. El comportamiento catalítico podría determinarse, en principio, directamente, colocándolo en un convertidor catalítico real en un automóvil. Sin embargo, esto presenta varios inconvenientes: en primer lugar un problema de comparación entre catalizadores, ya que es muy difícil controlar y reproducir exactamente el proceso a que se ha sometido a un catalizador en una situación real (las temperaturas, el entorno de gases, los tiempos, etc.); en segundo lugar un problema de coste, ya que cada medida requeriría de un TWC de tamaño real; y finalmente un problema de tiempo, ya que el catalizador debería estudiarse también tras ser sometido al número de kilómetros requerido para estable-

cer su durabilidad. De este modo, además, sería difícil elegir entre una serie de buenos catalizadores cuál sería el mejor, pues no podrían explorarse las limitaciones en el comportamiento de los catalizadores.

Por todas estas razones, se necesita una etapa previa en la que el catalizador se estudia bajo condiciones controladas en dispositivos experimentales tales como el que se esquematiza en la **Figura 5**, en el que la sección de alimentación permite simular el carácter oscilante en las características redox que tienen las emisiones de automóviles reales, derivadas de la sonda lambda.

Evaluación de la actividad

La actividad del catalizador se refiere a la conversión que produce de los componentes contaminantes de la emisión (CO, HC y NO). Hay varios aspectos que resulta interesante estudiar en la actividad de los TWC: los primeros momentos tras el arranque del automóvil en frío, cuando el catalizador está todavía frío y se produce la mayor parte de las emisiones de CO e HC; el funcionamiento en condiciones normales de conducción; y el intervalo de oscilación en el carácter redox de las emisiones (A/C) en el que el catalizador puede operar con elevadas conversiones de todos los contaminantes

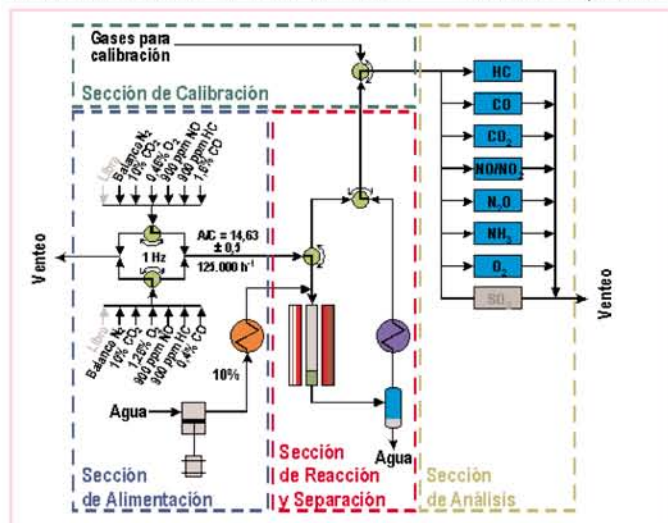


Figura 5.- Esquema del equipo experimental de laboratorio para ensayo de catalizadores.

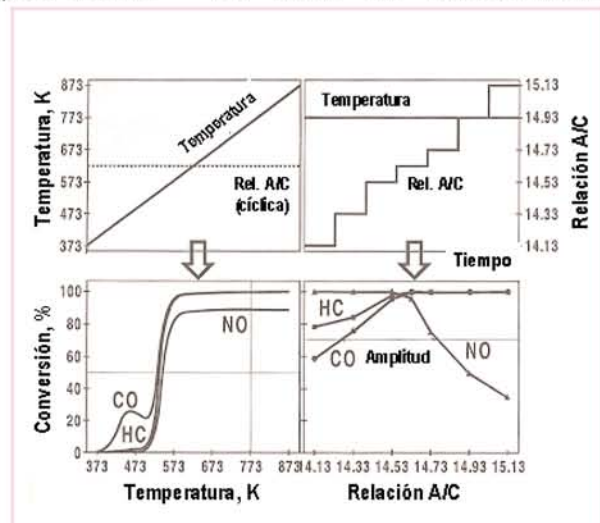


Figura 6.- Experimento estándar y representación de resultados.

(ventana estequiométrica).

La **Figura 6** muestra gráficamente cómo se lleva a cabo un experimento estándar típico y cómo se representan e interpretan los resultados obtenidos.

Se determina, en primer lugar, la conversión para los tres contaminantes con la temperatura a medida que ésta se incrementa desde 373 hasta 873 K, obteniendo una típica curva de ignición para cada contaminante como resultado de este ensayo (**Figura 6, izquierda**). El comportamiento del catalizador durante su arranque en frío se evalúa determinando la *temperatura de ignición* para cada contaminante, es decir, la temperatura a la cual se obtiene el 50% de conversión para ese contaminante, T_{50} , que da una idea de la temperatura que necesita alcanzar el catalizador para comenzar a funcionar. El mejor catalizador será aquél que presente las menores temperaturas de ignición.

El comportamiento del catalizador durante la operación normal se evalúa determinando la conversión alcanzada para cada contaminante a 773 K, que se ha establecido como estándar de temperatura de operación en el convertidor. Estos valores de conversión se denotan como X_{773} . El mejor catalizador será aquél que presente la conversión a 773 K más elevada para los tres contaminantes.

La amplitud de la ventana estequiométrica se determina usando alimentaciones estacionarias complejas con diferente carácter redox al catalizador, variando el intervalo de relaciones A/C entre 14,13 y 15,13 (**Figura 6, derecha**). Se evalúa la conversión para los tres contaminantes a valores fijos de la relación A/C a la temperatura de operación normal de 773 K.

Evaluación de la selectividad

La selectividad se relaciona con la diversidad de reacciones que los múltiples componentes presentes en la corriente de emi-

sión de un automóvil pueden sufrir (ver la **Tabla 2**). La idea no es sólo que los tres contaminantes principales se conviertan al máximo, sino que los productos resultantes de esa conversión sean CO_2 , H_2O y N_2 . En particular, es importante que no se forme NH_3 ni NO_2 . El mejor catalizador desde este punto de vista es aquél que tenga la mayor selectividad hacia N_2 y la menor hacia NH_3 y/o NO_2 . La selectividad se evalúa, para TWC, midiendo la concentración de todos los componentes que contienen nitrógeno en la corriente de salida del catalizador durante los experimentos realizados para determinar tanto las curvas de ignición como la ventana estequiométrica.

Evaluación de la durabilidad

Durante su uso en un vehículo los TWC pierden actividad. Un TWC se debe diseñar para operar en el convertidor catalítico del automóvil en buenas condiciones durante, al menos, 200.000 km, de acuerdo con la última legislación. Con el fin de estudiar el comportamiento del catalizador, es decir, su actividad y selectividad, tras un elevado tiempo de operación, el catalizador debe someterse a un proceso de envejecimiento simulado.

Aunque la pérdida de actividad de un TWC durante su uso es debida a diferentes efectos, el principal es la propia temperatura de operación. Además, se tiende a acercar el convertidor catalítico hacia el motor, con el fin de que el catalizador se caliente más rápido y comience a operar antes durante el arranque en frío. Esto lleva a que la temperatura de operación que tiene que soportar el catalizador en condiciones de funcionamiento normal sea también más elevada.

Así, el envejecimiento simulado consiste en un envejecimiento térmico, sometiendo el catalizador a temperatura elevada durante un cierto número de

horas, en nuestro caso 1.173 K durante 5 horas, en ambientes gaseosos de diferente carácter redox, ya que se ha observado que esta variable es muy importante en la evolución de la actividad de los TWC [15].

RESULTADOS EN EL COMPORTAMIENTO DE LOS TWC

Se han estudiado diversos aspectos en el funcionamiento de los TWC. Se mostrarán aquí algunos de los resultados y de las conclusiones más interesantes que se pueden extraer de la investigación experimental realizada en nuestro grupo de investigación. Todos los experimentos se realizaron con una velocidad espacial de 125.000 h^{-1} , y las composiciones de las corrientes de alimentación son las siguientes:

1. Experimentos de ignición en *operación estacionaria*.

Se han realizado varios experimentos en operación estacionaria, es decir, manteniendo la composición de los gases fija durante todo el experimento mientras que la temperatura se incrementa. Cuando los experimentos se realizaban en condiciones *estequiométricas*, la composición de los gases era, como regla general: 10,0% de CO_2 ; 1,0% de CO ; 900 ppm de C_3H_6 ; 900 ppm de NO , 0,86% de O_2 ; 10,0% de H_2O ; y el resto hasta cerrar el balance de N_2 . Esta composición corresponde a una relación A/C de 14,63. En las alimentaciones sencillas, alguno de los componentes anteriores se eliminó de la alimentación, reemplazándole con nitrógeno. En estas situaciones, la relación A/C puede ser oxidante o reductora, dependiendo de cuáles sean los componentes ausentes.

2. Experimentos de ignición en *operación cíclica*.

La operación cíclica se caracteriza por una alternancia constante entre dos alimentaciones: una oxidante y una reductora, ambas alejadas el mismo valor

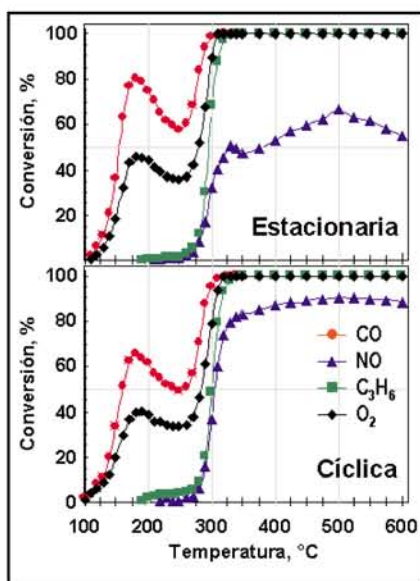


Figura 7.-Comparación entre las operaciones estacionaria (arriba) y cíclica (abajo) en condiciones estequiométricas. Catalizador de Pt/CeO₂/Al₂O₃.

de la relación A/C estequiométrica, y alternadas con una frecuencia de 1 Hz:

a) Corriente oxidante: 10,0% de CO₂; 0,4% de CO; 900 ppm de C₃H₆; 900 ppm de NO; 1,26% de O₂; 10,0% de H₂O y el resto hasta completar el balance de N₂. Esta composición corresponde a una relación A/C de 15,17.

b) Corriente reductora: 10,0% de CO₂; 1,6% de CO; 900 ppm de C₃H₆; 900 ppm de NO; 0,46% de O₂; 10,0% de H₂O y el resto hasta cerrar el balance de N₂. Esta composición corresponde a una relación A/C de 14,13.

Efecto de la alimentación

Los experimentos estacionarios con alimentaciones sencillas han demostrado que no sólo el O₂, sino también el agua, promueven la oxidación de CO y C₃H₆. Comparando el comportamiento en presencia y en ausencia de agua, se ha determinado que el NO [16,17] reacciona tanto con CO como con productos derivados de la reacción de reformado de C₃H₆, compitiendo con el O₂, particularmente a temperatura elevada.

Se ha estudiado también el efecto de diferentes hidrocarburos en la alimentación [18]. La

comparación de resultados muestra que las olefinas producen mayores conversiones de NO, y que cuanto más larga es la cadena del HC mayor es el descenso de conversión que se observa a temperatura intermedia en las curvas correspondientes a CO y O₂. Este efecto se ha atribuido a diferentes mecanismos de reacción sobre diferentes centros activos [19].

La **Figura 7** muestra los resultados obtenidos para el mismo catalizador en operación cíclica y estacionaria, ambas estequiométricas. La operación cíclica muestra las ventajas de usar el óxido de cerio como componente del catalizador, dada su capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC). Como puede observarse, el efecto es particularmente importante para la curva de conversión de NO, que se ve significativamente mejorada en operación cíclica comparada con la estacionaria. El NO es precisamente el componente que presenta más dificultades para su eliminación de las corrientes de emisión de los automóviles y, por ello, este efecto es particularmente importante en TWC.

La consecuencia de todos los resultados anteriores es que es muy importante usar alimentaciones lo más parecidas posible a las que se va a encontrar el TWC en su aplicación real en el convertidor catalítico del automóvil, ya que la presencia

de los otros compuestos en una alimentación compleja y la oscilación en la relación A/C afectan de forma muy importante a la operación del catalizador [17].

Efecto de las condiciones de preparación y la composición del catalizador

Como se ha señalado ya, los TWC son materiales muy complejos. La complicación es aún mayor si se considera que el comportamiento del catalizador depende no sólo de su composición química, sino también del modo en que se preparó el catalizador.

El comportamiento de cada metal presente en un TWC es característico. La **Figura 8** muestra, para alimentaciones, soporte y promotor idénticos, el comportamiento de catalizadores con diferentes metales presentes como fase activa [20]. Cuando se encuentra presente más de un metal en el catalizador, los catalizadores de la **Figura 8** se prepararon por coadsorción. Los resultados han mostrado que el catalizador más activo para eliminar de forma simultánea CO, HC y NO de la corriente de alimentación es un catalizador bi-metálico de Pt-Rh. En catalizadores multi-metálicos, se han observado los efectos del método de preparación, que conduce a diferente interacción entre metales [20]. Los catalizadores preparados por mezcla física de mono-metálicos

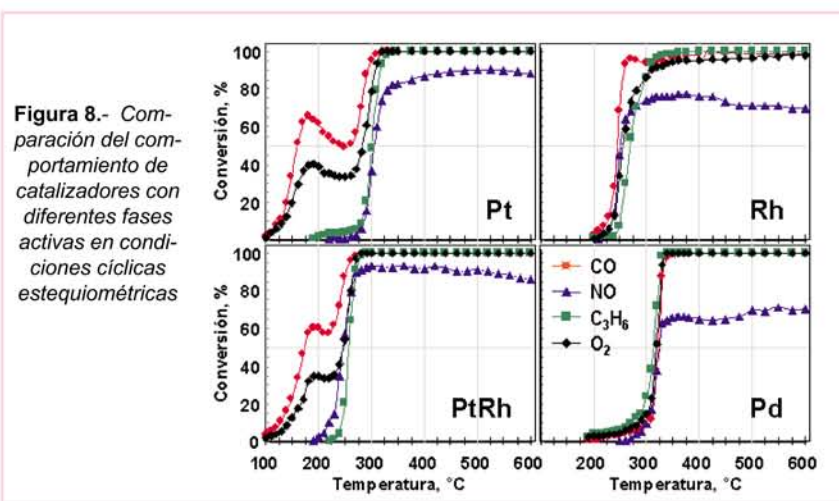


Figura 8.- Comparación del comportamiento de catalizadores con diferentes fases activas en condiciones cíclicas estequiométricas

presentan siempre la actividad del catalizador mono-metálico más activo en cada intervalo de temperaturas. Esto no pasa necesariamente, sin embargo, cuando los catalizadores se preparan por co-adsorción. Se ha observado, sin embargo, que el comportamiento de los catalizadores preparados por mezcla física y co-adsorción es similar cuando no se emplea paladio en las formulaciones.

Efecto del envejecimiento

La durabilidad de los catalizadores se ha estudiado sometiendo a las muestras de catalizador a envejecimiento acelerado, en ambientes oxidante, reductor y cíclico. Se han realizado, además, estudios de caracterización con diferentes técnicas, tales como la microscopía electrónica de alta resolución (HREM) y la difracción de rayos X (XRD), que han mostrado que las partículas de paladio se sinterizan probablemente durante el envejecimiento en condiciones reductoras [21], aunque la pérdida de actividad observada en estas muestras, comparada con las frescas, no es muy elevada.

NUEVAS FORMULACIONES DE TWC

La evolución de la legislación va produciendo nuevas demandas y requisitos exigibles a los futuros TWC con relación a: una actividad más elevada, más selectividad a los productos deseados y, por encima de todo, mayor durabilidad. Esto ha dirigido la investigación en materia de TWC hacia el desarrollo de nuevas formulaciones que sean capaces de cumplir con todas estas nuevas demandas. Una de las vías más prometedoras para estas nuevas formulaciones es la que sustituye al óxido de cerio de los TWC clásicos por un óxido mixto cerio/zirconio. Estudios realizados por una serie de laboratorios de toda Europa [22] parecen indicar que las mejores

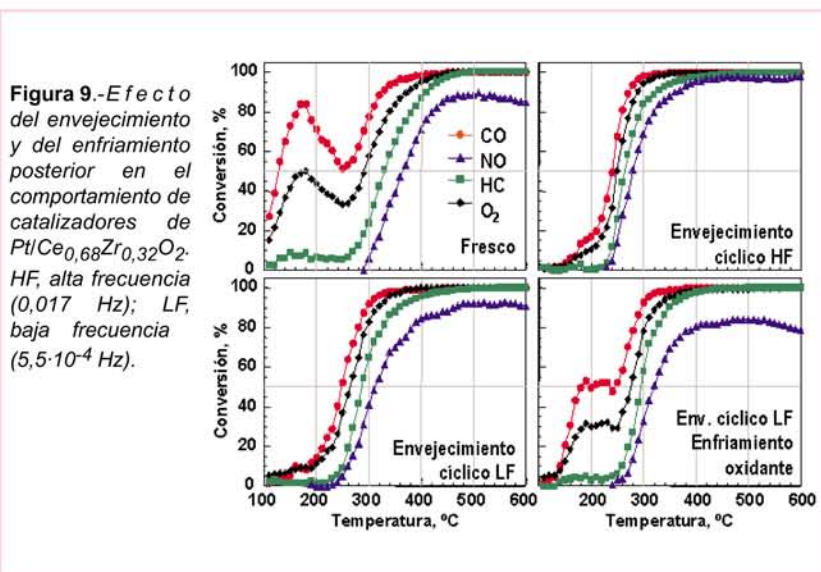
formulaciones son aquellas en las que se emplea un óxido mixto rico en cerio, con una composición aproximada de: Pt, Rh y/o Pd/Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂/Al₂O₃

La sustitución del óxido de cerio por óxidos mixtos se deriva de la ventaja que presentan estos últimos desde el punto de vista de los TWC: mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno, mejor resistencia al envejecimiento, y buena selectividad hacia los productos deseados. La mejora de actividad se puede alcanzar, si los catalizadores son más resistentes a la desactivación, simplemente acercando el convertidor catalítico a la salida de gases de combustión del motor.

Entre los diferentes estudios que se han realizado con estas nuevas formulaciones, los más interesantes son los que se enfocan hacia la durabilidad. Se han envejecido tanto el soporte antes de añadir la fase activa, obteniendo soportes de baja (LS) y alta (HS) superficie específica, como el catalizador final. Los catalizadores preparados con el soporte de baja superficie específica muestran mejor actividad, a pesar de que su superficie específica es muy inferior. Este resultado se ha relacionado con el aumento de capacidad de almacenamiento de oxígeno, que pasa de ser una

propiedad superficial a extenderse hacia las capas profundas del soporte, de las muestras de baja superficie comparadas con las de alta superficie [23].

El envejecimiento de los catalizadores se ha realizado en condiciones redox cíclicas, con el fin de simular el del catalizador en el convertidor real. La **Figura 9** muestra alguno de los resultados obtenidos con catalizadores HS, donde el envejecimiento se ha realizado empleando diferentes frecuencias de oscilación entre las alimentaciones oxidante y reductora durante el envejecimiento (HF, alta frecuencia; LF, baja frecuencia), y el envejecimiento se realizó en corriente cíclica u oxidante. Los resultados muestran que ambos parámetros afectan al comportamiento de los catalizadores envejecidos: frecuencias de oscilación mayores durante el envejecimiento aumentan la actividad del catalizador a alta temperatura, mientras que el envejecimiento en atmósfera oxidante mantiene parte de la actividad a baja temperatura. Este comportamiento se relaciona con las modificaciones que se producen en el catalizador durante el envejecimiento [19]. Los resultados parecen indicar que la actividad a baja temperatura está básicamente relacionada con la superficie metálica del catalizador, mien-



mientras que el comportamiento a alta temperatura está más relacionado con el comportamiento redox del catalizador. En cualquier caso, los resultados obtenidos deberían aún extenderse a muestras soportadas sobre alúmina.

OTRAS TENDENCIAS FUTURAS EN CATÁLISIS DEL AUTOMÓVIL

La investigación en Catálisis Ambiental está sufriendo una transición desde los procesos de eliminación de contaminantes hacia la prevención de la contaminación, siguiendo los principios de la Química Verde, que se ocupa del diseño, desarrollo e implementación de nuevas rutas catalíticas para la producción de productos químicos que respeten al máximo los principios establecidos por la EPA (Agencia para la Protección Ambiental, EE.UU.) [24].

Durante esta fase de transición, las tecnologías para la eliminación de la contaminación, como es el caso de los catalizadores de tres-vías de nueva generación, continuarán utilizándose comercialmente, cada vez con mayores grados de eficacia. Las emisiones de los motores de combustión interna seguirán siendo un punto clave de estas tecnologías, mejorando la economía del combustible y disminuyendo las emisiones de otros gases (por ejemplo, CO_2). Los motores de combustión interna con mezcla pobre prometen mejoras significativas en la economía del combustible, pero el problema de la eliminación de los NO_x continúa sin estar resuelto.

Se prevé, por tanto, un cambio importante para la siguiente generación de motores con alta eficiencia en el aprovechamiento del combustible (que funcione con elevadas relaciones A/C). La investigación en catálisis en este campo se dirige hacia el desarrollo de un catalizador que sea capaz de reducir los NO_x (con hidrocarburos derivados del

mismo combustible) en presencia de un gran exceso de oxígeno, puesto que las eficiencias actuales no han permitido aún la comercialización de este tipo de motores. Además de las ventajas de economía de combustible, este sistema proporcionaría una disminución importante en las emisiones de CO_2 . Hasta el momento no se han logrado catalizadores activos, selectivos y estables para utilizar en este tipo de proceso, y el éxito tampoco parece vislumbrarse con facilidad a corto plazo.

En la última Conferencia Internacional sobre Catálisis Medioambiental (Tokio, Diciembre 2001), se plantearon algunas alternativas interesantes. El Prof. Tanaka, de Toyota Motor Corporation, por ejemplo, presentó un nuevo sistema DPNR (Diesel Particulate- NO_x Reduction) para la eliminación simultánea de partículas y NO_x en motores diesel, mediante un sencillo y compacto convertidor catalítico. Tratando un óxido metálico poroso con un metal precioso catalítico, el catalizador utiliza los hidrocarburos para destruir los NO_x dentro de los poros, mientras que la cerámica porosa atrapa las partículas. Durante la operación con mezcla pobre, el motor almacena nitratos sobre el filtro; cambiando momentáneamente a una corriente rica, se produce la reducción de los nitratos. Las partículas atrapadas se oxidan continuamente sobre los metales preciosos con O_2 y NO_x o, en atmósferas ricas, con los nitratos. Esto permite una reducción del 90% de partículas y NO_x . El principal problema de este sistema es que requiere de bajas concentraciones de azufre en el combustible, aunque incluso con 8 ppm de azufre los autores logran una recuperación completa del catalizador tras 16.000 km de operación, con un ciclo corto de regeneración.

Axel König, de Volkswagen, en su conferencia plenaria sobre el control de las emisiones de

automóviles y células de combustible, enfatizó la necesidad futura de motores más eficientes, en particular motores de inyección directa de diesel y gasolina. Con estos motores de mezcla pobre, los tradicionales catalizadores de tres vías no pueden utilizarse, y se necesita otro método para la eliminación de NO_x . Para motores de gasolina, VW ha desarrollado un sistema catalítico en dos etapas: un pre-catalizador que utiliza Pt y Pd para reducir las emisiones durante el arranque en frío (CO e HC , mientras oxida NO a NO_2); seguido del catalizador principal, compuesto de Pt/Rh con una sal de Ba para almacenar NO_x . El catalizador funcionará predominantemente bajo condiciones pobres y cambiará a condiciones ricas (para reducir el NO_x) en periodos de tiempo muy cortos (~1 segundo cada minuto). El conjunto de ambos catalizadores trabaja como un catalizador TWC y puede soportar bajos niveles de azufre, que se elimina por regeneración. Se utiliza un estricto control de la relación A/C para asegurar la formación de SO_2 en lugar de H_2S . Para las emisiones en motores diesel, se utiliza la inyección del combustible para crear pequeños pulsos ricos en hidrocarburo para eliminar NO_x . Sin embargo, con los motores diesel las regiones de control son muy diferentes. Para las partículas, deberá usarse una trampa en dos etapas, y la oxidación de NO a NO_2 se utiliza en la segunda etapa para quemar las partículas.

Un punto importante tratado por varios de los investigadores participantes fue la necesidad de lograr combustibles libres de azufre. Muchas de las soluciones planteadas para el tratamiento de los gases de escape requieren de muy bajos contenidos de azufre en el combustible, por lo que no parece existir otra alternativa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento por el apoyo

financiero a la Unión Europea (CEZIRENCAT Project, Contact FMRX-CT-96-0060), al Plan Nacional de I+D+I (Proyecto

PPQ2002-03770) y a la Universidad del País Vasco/E.H.U. (Proyecto 9/UPV 13517/2001).

REFERENCIAS

- [1] *Platinum* 1999, Johnson Matthey, Londres (Reino Unido), 1999.
- [2] Searles, R.A., "Car exhaust pollution control. Lean burn engines and the continuing requirement for platinum-coating autocatalysts", *Platinum Met. Rev.*, 32 (1988) 123-129.
- [3] Taylor, K.C., *Automobile Catalytic Converters*, Springer-Verlag, Berlín (Alemania), 1984.
- [4] Searles, R.A., "Car exhaust pollution: The role of the precious metal catalysts in its control", *Endeavour*, 13 (1989) 2-7.
- [5] Walsh, M.P., "Experience in the United States with automobile emission control", *Platinum Met. Rev.*, 30 (1986) 106-115.
- [6] Mellde, R.W., Maasing, I.M. y Johansson, T.B., "Advanced automobile engines for fuel economy, low emissions, and multifuel capability", *Annu. Rev. Energy*, 14 (1989) 425-444.
- [7] Church, M.L., Cooper, B.J. y Willson, P.J., "Catalysts in automobiles: A history", *Automotive Engineering*, 97 (1989) 69-75.
- [8] Cooper, B.J., Evans, W.D.J. y Harrison, B., "Aspects of automotive catalysts preparation, performance and durability", en *Catalysis and Automotive Pollution Control*, (eds. A. Crucq y A. Frennet), 117-141, Elsevier, Amsterdam (Holanda), 1987.
- [9] Schlatter, J.C. y Taylor, K.C., "Platinum and palladium addition to supported rhodium catalysts for automotive emissions control", *J. Catal.*, 49 (1977) 42-50.
- [10] Prigent, M., "Oxidation or three-way open-loop catalysts for retrofitting in-use gasoline vehicles", *Anales del Grupo Especializado de Catálisis*, p. 126, Bilbao (España), 1991.
- [11] Taylor, K.C., "Automobile catalytic converters", en *Catalysis and Automotive Pollution Control*, (eds. A. Crucq y A. Frennet), 97-116, Elsevier, Amsterdam (Holanda), 1987.
- [12] Barnes, C.J. y Klimisch, R.L., "Initial performance of supported NO_x reduction catalysts in a dual-catalyst system", SAE Paper 740.251, 1974.
- [13] Cooper, B.J., "Durability of platinum-containing automotive exhaust control catalysts", *Platinum Met. Rev.*, 27 (1983) 146-155.
- [14] Hegedus, L.L., Summers, J.C., Schlatter, J.C. y Baron, K., "Poison-resistant catalysts for the simultaneous control of hydrocarbon, carbon monoxide and nitrogen oxide emissions", *J. Catal.*, 56 (1979) 321-335.
- [15] González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, M.A., Marc, J-L., Botas, J.A., González-Marcos, M.P. y Blanchard, G., *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 272.
- [16] Botas, J.A., Ph.D. Thesis (1999).
- [17] Botas, J.A., Gutiérrez-Ortiz, M.A., González-Marcos, M.P., González-Marcos, J.A. y González-Velasco, J.R., *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 243.
- [18] González-Velasco, J.R., Botas, J.A., González-Marcos, J.A. y Gutiérrez-Ortiz, M.A., *Appl. Catal. B: Environ.* 12 (1997) 61.
- [19] González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, M.A., Marc, J-L., González-Marcos, M.P. y Blanchard G., *Appl. Catal. B: Environ.*, enviado.
- [20] González-Velasco, J.R., Botas, J.A., Ferret, R., González-Marcos, M.P., Marc, J-L. y Gutiérrez-Ortiz M.A., *Catal. Today* 59 (2000) 395.
- [21] González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, M.A., Botas, J.A., Bernal, S., Gatica, J.M. y Pérez-Omil, J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 126 (1999) 187.
- [22] Colón, G., Pijolat, M., Valdivieso, F., Vidal, H., Kašpar, J., Finocchio, E., Daturi, M., Binet, C., Lavallay, J.C., Baker, R.T. y Bernal, S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 3717.
- [23] González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, M.A., Marc, J-L., Botas, J.A., González-Marcos, M.P. y Blanchard, G., *Top. Catal.* 16 (2001) 101.
- [24] Anastas, P.T., Kirchoff, M.M. y Williamson, T.C., *Appl. Catal. A: General* 221 (2001) 3-13.