

Unai De La Torre Larrañaga



Sistemas SCR y NSR-SCR para DeNO<sub>x</sub> en corrientes de escape diésel: Formulaciones, cinética y modelización

SCR and NSR-SCR systems for DeNO<sub>x</sub> in diesel exhaust streams: Formulations, kinetics and modeling



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología

Ingeniaritza Kimikoa Saila  
Departamento de Ingeniería Química



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea





DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
INGENIARITZA KIMIKOA SAILA

**Sistemas SCR y NSR-SCR para DeNO<sub>x</sub> en  
corrientes de escape diésel: Formulaciones,  
cinética y modelización**

**SCR and NSR-SCR systems for DeNO<sub>x</sub> in  
diesel exhaust streams: Formulations,  
kinetics and modeling**

MEMORIA

para optar al Grado de  
Doctor Internacional en Ingeniería Química  
presentada por

**Unai De La Torre Larrañaga**

Leioa, junio de 2015

*Nere guraso, anai eta  
bizitzan hontan zoriontsuen  
egiten nauenari:*

*Naiari*



*Deseo dedicar estas primeras líneas a agradecer de manera especial la dedicación mostrada por mis directores desde el comienzo de esta aventura, Dr. Beñat Pereda Ayo y Dr. Juan Ramón González Velasco. Agradezco enormemente las enseñanzas que me han transmitido durante todos estos años, especialmente durante los primeros meses de la tesis, que me introdujeron en el mundo de la investigación, así como la paciencia y el tesón que han demostrado ambos por formarme como investigador durante el resto de este periodo. También por darme la oportunidad de impartir docencia y por confiar en mí durante todo este tiempo.*

*A los Doctores José Ignacio Gutiérrez Ortiz, Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz, María Pilar González Marcos, Asier Aranzabal Maiztegi, Rubén López Fonseca, Jose Luis Ayastuy Arizti, Jon Iñaki Álvarez Uriarte, Unai Iriarte Velasco, José María Castresana Pelayo, Beatriz de Rivas Martín, Zouhair Boukha y especialmente a José Antonio González Marcos por la ayuda prestada en los aspectos más matemáticos de la tesis.*

*Thanks to Professors Fabien Dhainaut and Pascal Granger for introducing me in the world of Comsol during my stay at École Centrale de Lille. Also to my colleagues Marco and Javier, it was a great experience.*

*A los Doctores María José Illán Gómez y Agustín Bueno López de la Universidad de Alicante que me introdujeron en algunas técnicas de caracterización, y a todos los investigadores y técnicos del Servicio General de Análisis (SGIKER) de la UPV/EHU por su colaboración en la caracterización de tan variadas muestras.*

*A mis compañeros de laboratorio: Unai, Itxaso, Karina, Carmen, Emilio, Edwin, Angélica, Vanesa, Miren, Jonatan, Igor, Maitane, Myriam, Adriana, Jonan, Oli, Xandra y Marina, y en especial a aquellos con los que he compartido momentos inolvidables: Ainara, Andoni y Cristina, así como a mis patitos Otxan y Patricia. ¡Al gran Manu!*

*Al Departamento de Educación del Gobierno Vasco por la Beca predoctoral concedida (BFI-2010-330) y la financiación de la estancia en el École Centrale de Lille (EP\_2014\_1\_251).*

*A vosotros familia: lortu dugu!*



# ÍNDICES

---



## **ÍNDICE DE CONTENIDOS**

<b>1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA, DESARROLLO HISTÓRICO Y PLANTEAMIENTO DE OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
1.1. EVOLUCIÓN DE LA LEGISLACIÓN EUROPEA DE CONTAMINANTES PROCEDENTES DE FUENTES MÓVILES .....	5
1.2. TECNOLOGÍAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO <sub>x</sub> .....	9
1.3. CATALIZADORES SCR.....	11
1.4. SISTEMAS COMBINADOS NSR-SCR: PRODUCCIÓN Y UTILIZACIÓN DE AMONIACO .....	16
1.4.1. El proceso NSR .....	17
1.4.2. Rutas de formación de NH <sub>3</sub> .....	18
1.4.3. Acoplamiento de sistemas NSR con catalizadores NH <sub>3</sub> -SCR.....	21
1.4.3.1. Concepto y desarrollo.....	21
1.4.3.2. Acoplamiento de catalizadores de Pt con zeolitas .....	24
1.4.3.3. Acoplamiento de Pt(Rh,Pd)-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con Cu/zeolita ....	24
1.4.3.4. Otros sistemas acoplados.....	27
1.5. EL PAPEL DE LOS CENTROS ACTIVOS DE Cu SOBRE EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE SISTEMAS CU/ZEOLITA.....	29
1.6. ENVEJECIMIENTO TÉRMICO .....	30
1.7. MECANISMOS Y CINÉTICA DE LAS REACCIONES NH <sub>3</sub> -SCR .....	31
1.7.1. Catalizadores V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	31
1.7.1.1. Oxidación de NH <sub>3</sub> .....	32
1.7.1.2. Reacción SCR estándar .....	34
1.7.1.3. Reacciones en el sistema NH <sub>3</sub> -NO/NO <sub>2</sub> .....	35
1.7.2. Catalizadores Cu/zeolita .....	36
1.7.2.1. Modelo cinético para el almacenamiento y desorción de NH <sub>3</sub> .....	37
1.7.2.2. Modelo cinético para la oxidación de NH <sub>3</sub> .....	38

1.7.2.3. Modelos cinéticos para el almacenamiento de NO <sub>x</sub> y la oxidación de NO .....	38
1.7.2.4. Modelos cinéticos para el sistema de reacciones SCR .....	40
1.8. MODELIZACIÓN MATEMÁTICA DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE .....	42
1.8.1. Modelización del reactor monolítico .....	43
1.9. OBJECTIVES AND SCOPE OF THE THESIS .....	45
<b>2. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS.....</b>	<b>51</b>
2.1. MATERIALES Y REACTIVOS .....	53
2.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES .....	55
2.2.1. Preparación de catalizadores Cu,Fe/zeolita granulados.....	55
2.2.1.1. Incorporación del metal por impregnación húmeda .....	55
2.2.1.2. Incorporación del metal por intercambio iónico en disolución.....	55
2.2.2. Preparación de catalizadores monolíticos.....	57
2.3. BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS .....	59
2.3.1. Espectroscopía de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	59
2.3.2. Adsorción física de gases .....	61
2.3.3. Microscopía electrónica.....	65
2.3.3.1. Microscopía electrónica de barrido.....	65
2.3.3.2. Microscopía electrónica de transmisión .....	66
2.3.4. Difracción de Rayos X.....	67
2.3.5. Dispersión de rayo láser .....	69
2.3.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X .....	70
2.3.7. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible .....	72
2.3.8. Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> -TPR).....	73
2.3.9. Desorción de NH <sub>3</sub> a temperatura programada (NH <sub>3</sub> -TPD) .....	74

2.4. SISTEMAS DE REACCIÓN .....	75
2.4.1. Sistema de alimentación.....	76
2.4.2. Reactores .....	80
2.4.2.1. Equipo de reacción para catalizadores granulados.....	80
2.4.2.2. Equipo de reacción para catalizadores monolíticos.....	81
2.4.3. Sistema de análisis en serie FTIR-QMS .....	82
2.4.3.1. Analizador FTIR.....	83
2.4.3.2. Analizador QMS.....	84
<b>3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES</b>	
<b>    Cu,Fe/ZEOLITA .....</b>	<b>87</b>
3.1. CATALIZADORES GRANULADOS SCR.....	90
3.1.1. Preparación de catalizadores granulados.....	90
3.1.2. Caracterización de los catalizadores granulados.....	95
3.1.2.1. Estructura cristalina (DRX).....	95
3.1.2.2. Propiedades texturales (Isoterma BET).....	98
3.1.2.3. Acidez superficial (NH <sub>3</sub> -TPD).....	101
3.1.2.4. Tamaño de partícula (TEM) .....	105
3.1.2.5. Especies de cobre (XPS y UV-Vis) .....	109
3.1.2.6. Reducibilidad (H <sub>2</sub> -TPR).....	116
3.1.3. Caracterización de los catalizadores envejecidos.....	121
3.2. CATALIZADORES MONOLÍTICOS SCR .....	127
3.2.1. Preparación de catalizadores monolíticos.....	127
3.2.2. Caracterización de catalizadores monolíticos .....	132
3.2.2.1. Estructura cristalina (DRX).....	132
3.2.2.2. Características del recubrimiento (SEM-EDX) .....	133
3.2.2.3. Especies de Cu (XPS).....	136
3.2.2.4. Reducibilidad (H <sub>2</sub> -TPR).....	140
3.2. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES .....	142

<b>4. REACCIONES SCR Y NSR-SCR SOBRE CATALIZADORES GRANULADOS Cu,Fe/ZEOLITA .....</b>	<b>145</b>
4.1. ACTIVIDAD NH <sub>3</sub> -SCR DE CATALIZADORES GRANULADOS .....	149
4.1.1. Actividad de catalizadores Cu/zeolita .....	150
4.1.2. Actividad de catalizadores Fe/zeolita .....	156
4.1.3. Actividad de catalizadores Cu/chabazita .....	159
4.1.4. Actividad de catalizadores Cu/zeolita en presencia de H <sub>2</sub> O en la alimentación .....	162
4.1.5. Envejecimiento de los catalizadores.....	164
4.1.5.1. Cu/chabazita .....	164
4.1.5.2. Cu/BETA,ZSM-5 vs. Cu/chabazita .....	164
4.2. SISTEMAS COMBINADOS NSR-SCR.....	167
4.2.1. Características del catalizador Pt-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	167
4.2.2. Definición de parámetros para la comparación de los sistemas NSR Y NSR-SCR .....	169
4.2.3. Evolución de reactivos y productos durante la operación NSR-SCR .....	171
4.2.4. Actividad del sistema NSR-SCR para la eliminación de NO <sub>x</sub> .....	174
4.3. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES .....	179
<b>5. MODELADO MATEMÁTICO DEL SISTEMA DE REACCIONES NH<sub>3</sub>-SCR Y ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS.....</b>	<b>183</b>
5.1. LAS REACCIONES DEL SISTEMA DeNO <sub>x</sub> NH <sub>3</sub> -SCR .....	185
5.2. REACCIONES DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NH <sub>3</sub> .....	187
5.2.1. Descripción general del modelo de adsorción-desorción de NH <sub>3</sub> .....	187
5.2.2. Experimentos de adsorción-desorción de NH <sub>3</sub> .....	189
5.2.3. Modelos planteados y estimación de los parámetros.....	191
5.3. MODELO CINÉTICO DEL SISTEMA DeNO <sub>x</sub> NH <sub>3</sub> -SCR .....	193
5.3.1. Las ecuaciones cinéticas .....	194

5.3.2. El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias .....	197
5.4. PLANIFICACIÓN Y REALIZACIÓN DE EXPERIMENTOS .....	198
5.5. ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS .....	206
5.5.1. Influencia de los controles difusionales en los experimentos realizados para la obtención y el análisis de datos cinéticos .....	219
5.6. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES .....	221
<b>6. SCR AND NSR-SCR REACTIONS WITH Cu/ZEOLITE MONOLITHIC CATALYSTS .....</b>	<b>223</b>
6.1. INFLUENCE OF THE PREPARATION PROCEDURE OF Cu/ZEOLITE MONOLITHIC CATALYSTS ON THE NH <sub>3</sub> -SCR ACTIVITY .....	225
6.2. EVALUATION OF NH <sub>3</sub> -SCR ACTIVITY OF Cu BASED MONOLITHS WITH DIFFERENT ZEOLITE SUPPORTS: BETA, ZSM-5 AND CHA....	231
6.3. EVALUATION OF DeNO <sub>x</sub> ACTIVITY WITH SINGLE NSR OR COMBINED NSR-SCR MONOLITHIC CONFIGURATIONS.....	233
6.4. DeNO <sub>x</sub> PERFORMANCE OF NSR AND NSR-SCR CONFIGURATIONS IN THE TEMPERATURE-REDUCTANT CONCENTRATION DOMAIN ANALYZED BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGIES .....	237
6.5. INTRODUCTION TO MODELIZATION AND SIMULATION OF SCR FOR REAL SYSTEMS .....	243
6.5.1. Model geometry.....	244
6.5.2. Governing equations initial and boundary conditions.....	247
6.6. MODEL RESOLUTION AND RESULTS.....	251
6.6.1. Resolution conditions.....	251
6.6.2. Velocity profile .....	251
6.6.3. Concentration profile .....	253
6.6.4. Parametric study of NO/NH <sub>3</sub> ratio .....	257
6.7. GLOBAL VISION AND CONCLUSIONS.....	260

<b>7. SUMMARY AND CONCLUSIONS.....</b>	<b>263</b>
7.1. SUMMARY .....	265
7.2. CONCLUSIONS .....	267
<b>8. NOMENCLATURA .....</b>	<b>273</b>
<b>9. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>283</b>
<b>ANEXO I. PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS.....</b>	<b>313</b>

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1.1.</b> Evolución de la demanda de los distintos modos de transporte y su relación con el producto interior bruto en EU28.....	4
<b>Figura 1.2.</b> Esquema de un sistema comercial de reducción catalítica selectiva de $\text{NO}_x$ , incluyendo catalizador de oxidación (DOC), filtro de partículas (DPF) y catalizador SCR .....	10
<b>Figura 1.3.</b> Sensibilidad a la alimentación de $\text{NO}_2$ sobre el comportamiento $\text{DeNO}_x$ de catalizadores SCR a 200 °C.....	12
<b>Figura 1.4.</b> Esquema de las reacciones que ocurren en un sistema combinado conformado por un catalizador NSR (Pt-BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) seguido de un catalizador SCR (Cu/zeolita), denominado sistema combinado, híbrido o acoplado NSR-SCR.....	17
<b>Figura 1.5.</b> Superficie de respuesta (arriba) y curvas isocuantas (abajo) de la producción de $\text{NH}_3$ en un sistema NSR, para diferentes temperaturas (100-400 °C) y distintas concentraciones de $\text{H}_2$ como agente reductor durante el periodo de regeneración del catalizador Pt-BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	21
<b>Figura 1.6.</b> Selectividad hacia $\text{NH}_3$ y $\text{N}_2\text{O}$ a la salida del catalizador NSR PtRh-Ba, y después de la doble configuración NSR-SCR PtRh/Ba + Cu/ZSM-5, a 250, 300 y 400 °C. Condiciones cíclicas: 100 s pobre (500 ppm NO + 0.13 % $\text{CO}/\text{H}_2$ + 167 ppm $\text{C}_3\text{H}_6$ + 1 % $\text{CO}_2$ + 10 % $\text{O}_2$ en He) y 10 s rica (100 ppm NO + 8.53 % $\text{CO}/\text{H}_2$ + 1 % $\text{CO}_2$ en He) .....	26
<b>Figura 1.7.</b> Actividad $\text{DeNO}_x$ de catalizadores SCR basados en Cu/zeolita y Fe/zeolita con la temperatura de operación .....	28
<b>Figura 1.8.</b> Etapas de transporte de movimiento, calor y materia, y etapas de reacción en un canal de monolito (se representa una semisección del canal) .....	44
<b>Figura 2.1.</b> Porcentaje de cobre incorporado a la zeolita tras 24 horas de intercambio iónico para distintos valores iniciales de pH de la disolución de Cu.....	57
<b>Figura 2.2.</b> Procedimientos de realización del recubrimiento sobre la estructura monolítica: i) incorporación de la zeolita y posterior intercambio con Cu, $\text{MCu(R-IE)}$ y ii) incorporación directa de la zeolita previamente intercambiada con Cu, $\text{MCu(IE-R)}$ .....	58
<b>Figura 2.3.</b> Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción, según la IUPAC.....	62
<b>Figura 2.4.</b> Forma de los posibles ciclos de histéresis, según la IUPAC .....	62

<b>Figura 2.5.</b>	Sistema de alimentación utilizado para el control de la composición de las corrientes que simulan mezclas de escape pseudo-reales provenientes de motores de mezcla pobre, para su alimentación a los reactores de la bancada de reacción experimental.....	77
<b>Figura 2.6.</b>	Interfaz gráfica del sistema de control (SCADA) de la bancada de reacción, gestionado a través de un controlador PLC Siemens .....	79
<b>Figura 2.7.</b>	Vistas de planta y frontal de los hornos de reacción, con el reactor acogido en su interior. Distancias expresadas en milímetros .....	82
<b>Figura 3.1.</b>	Isoterma de adsorción de Cu sobre H-BETA y H-ZSM-5 [IEA=Intercambio iónico a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ; IEN=Intercambio iónico a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; *Control de pH] .....	92
<b>Figura 3.2.</b>	Isoterma de adsorción de catalizadores Fe/H-BETA y Fe/H-ZSM-5, preparados por intercambio iónico, a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .....	94
<b>Figura 3.3.</b>	Difractograma de rayos X para las muestras CuB y CuZ [IEA=Intercambio iónico a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ; IMA=Impregnación a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ; *Control de pH] .....	96
<b>Figura 3.4.</b>	Difractograma de rayos X para las muestras FeB y FeZ [IEN=Intercambio iónico a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; IMN=Impregnación a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] ...	97
<b>Figura 3.5.</b>	Difractograma de rayos X para las muestras basadas en CHA, con distintas concentraciones de Cu.....	97
<b>Figura 3.6.</b>	Isotermas de adsorción y desorción de $\text{N}_2$ a $-196^\circ\text{C}$ sobre los catalizadores CuB(IEA)2,9, CuZ(IEA)1,4 y CuCHA-3,9 [IEA=Intercambio iónico a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ].....	99
<b>Figura 3.7.</b>	Evolución de la superficie específica en función del contenido de Cu para los catalizadores CuB y CuZ [IEA=Intercambio iónico a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ , IMA=Impregnación a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ; *Control de pH] .....	100
<b>Figura 3.8.</b>	Evolución del caudal de salida de $\text{NH}_3$ durante el TPD- $\text{NH}_3$ sobre las zeolitas H-BETA y H-ZSM5.....	102
<b>Figura 3.9.</b>	Evolución del caudal de salida de $\text{NH}_3$ durante el TPD- $\text{NH}_3$ de las muestras CuB(IEA)2,9, CuZ(IEA)1,4 y CuCHA-3,9 para la determinación de la acidez superficial [IEA=Intercambio iónico a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ .....	103
<b>Figura 3.10.</b>	Evolución de la acidez superficial total en función del contenido de Cu para los catalizadores CuB y CuZ [IEA=Intercambio iónico a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ , IMA=Impregnación a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ; *Control de pH] .....	104

<b>Figura 3.11.</b> Micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores CuZ(IEA)1,4, CuZ(IEA)4,9, CuB(IEA)2,1 y CuB(IEA)5,8 [IEA=Intercambio iónico a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	106
<b>Figura 3.12.</b> Distribución de tamaño de partícula determinado a partir de imágenes TEM para los catalizadores CuB y CuZ [IEA=Intercambio iónico a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , IMA=Impregnación a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	107
<b>Figura 3.13.</b> Micrografías TEM para los catalizadores FeZ(IEN)2,0 y FeZ(IMN)2,0 [IEN=Intercambio iónico a partir de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O; IMN=Impregnación a partir de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	108
<b>Figura 3.14.</b> Espectro fotoelectrónico de rayos X (XPS) de los catalizadores preparados (transición 2p <sup>3/2</sup> del cobre) [IEA=Intercambio iónico a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , IMA=Impregnación a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	111
<b>Figura 3.15.</b> Espectro fotoelectrónico de rayos X (transición 2p <sup>3/2</sup> del cobre) para los catalizadores CuZ y CuB [IEA=Intercambio iónico a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , IMA=Impregnación a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	112
<b>Figura 3.16.</b> Espectros UV-Vis del CuO, zeolitas ZSM-5 y BETA y mezclas físicas de CuO con zeolitas ZSM-5 o BETA] .....	114
<b>Figura 3.17.</b> Espectros UV-Vis de los catalizadores CuB y CuZ [IEA=Intercambio iónico a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , IMA=Impregnación a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; *Control de pH] .....	115
<b>Figura 3.18.</b> Perfiles de reducción a temperatura programada con hidrógeno (H <sub>2</sub> -TPR) de catalizadores CuB y CuZ [IEA=Intercambio iónico a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , IMA=Impregnación a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	117
<b>Figura 3.19.</b> Perfiles de H <sub>2</sub> -TPR de las los catalizadores FeB y FeZ [IEN=Intercambio iónico a partir de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; IMN=Impregnación a partir de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	120
<b>Figura 3.20.</b> Espectros XRD de los catalizadores CuCHA-3,9, CuB(IEA*)1,9 y CuZ(IEA*)1,7 antes y después del severo tratamiento hidrotérmico (16 h a 750 °C en una corriente con 5% H <sub>2</sub> O en 500 ml min <sup>-1</sup> de Ar) [IEA*=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	122
<b>Figura 3.21.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> obtenidas para los catalizadores CuCHA-3,9, CuZ(IEA*)1,7 y CuB(IEA*)1,9 antes y después de un tratamiento hidrotérmico severo (16 h a 750 °C en una corriente con 5% H <sub>2</sub> O en 500 ml min <sup>-1</sup> de Ar) [IEA*=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	124

<b>Figura 3.22.</b> Desorción a temperatura programada de los catalizadores CuCHA-3,9, CuB(IEA*)1,9 y CuZ(IEA*)1,7 antes y después del tratamiento hidrotérmico (paso: $2 \mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ ) (16 h a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ en una corriente con 5% $\text{H}_2\text{O}$ en $500 \text{ ml min}^{-1}$ de Ar) [IEA*=Intercambio iónico con control de pH a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ]	125
<b>Figura 3.23.</b> Reducción a temperatura programada de los catalizadores CuCHA-3,9, CuZ(IEA*)1,7 y CuB(IEA*)1,9 antes y después del tratamiento hidrotérmico (16 h a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ en una corriente con 5% $\text{H}_2\text{O}$ en $500 \text{ ml min}^{-1}$ de Ar) [IEA*=Intercambio iónico con control de pH a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ]	126
<b>Figura 3.24.</b> Distribución de tamaño de partícula y distribución acumulada de las zeolitas BETA y ZSM-5 antes y después del proceso de molienda [16 h en molino de bolas]	130
<b>Figura 3.25.</b> Masa de zeolita adherida al monolito en función del número de inmersiones realizadas para la zeolita ZSM-5 y la zeolita BETA]	131
<b>Figura 3.26.</b> Difractogramas de Rayos X de las zeolitas H-ZSM-5 y H-BETA y de los diferentes catalizadores monolíticos preparados [IEA*-R=Intercambio iónico con control de pH a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ seguido de recubrimiento sobre el monolito; Recubrimiento del monolito con zeolita protónica e intercambio iónico con control de pH a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ]	133
<b>Figura 3.27.</b> Micrografías SEM de un corte transversal al eje del monolito MCuB(IEA*-R)2,1. a) Intersección de los canales de cordierita. b) Canal del monolito alejado de las esquinas [IEA*-R=Intercambio iónico con control de pH a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ seguido de recubrimiento sobre el monolito]	134
<b>Figura 3.28.</b> a) Micrografía SEM de la superficie del monolito MCuZ(IEA*-R)2,1 b) Espectro EDX [IEA*-R=Intercambio iónico con control de pH a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ seguido de recubrimiento sobre el monolito]	136
<b>Figura 3.29.</b> Espectro fotoelectrónico de rayos X (XPS) de los catalizadores MCuB y MCuZ [(IEA*-R) = Intercambio iónico con control de pH a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ seguido de recubrimiento sobre el monolito; (R-IEA*)= Recubrimiento del monolito con zeolita protónica e intercambio iónico con control de pH a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ]	138
<b>Figura 3.30.</b> Perfiles de $\text{H}_2$ -TPR para muestras de los catalizadores MCuB y MCuZ [(IEA*-R)=Intercambio iónico con control de pH a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ seguido de recubrimiento sobre el monolito; (R-IEA*)= Recubrimiento del monolito con zeolita protónica e intercambio iónico con control de pH a partir de $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ]	141

<b>Figura 4.1.</b> Conversión de a) NO, b) NH <sub>3</sub> y selectividad a c) N <sub>2</sub> , d) N <sub>2</sub> O y e) NO <sub>2</sub> durante las reacciones SCR para catalizadores CuB (izquierda) y CuZ (derecha) [IEA=Intercambio iónico a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; IMA= Impregnación a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]. Alimentación: 750 ppm NO, 750 ppm NH <sub>3</sub> , 6% O <sub>2</sub> , balance Ar; GHSV=90000 h <sup>-1</sup> .....	151
<b>Figura 4.2.</b> Conversión de a) NO, b) NH <sub>3</sub> y selectividad a c) N <sub>2</sub> , d) N <sub>2</sub> O y e) NO <sub>2</sub> durante las reacciones SCR para catalizadores FeB (izquierda) y FeZ (derecha) [IEA*=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; IEN=Intercambio iónico a partir de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O; IMN=Impregnación a partir de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O]. Alimentación: 750 ppm NO, 750 ppm NH <sub>3</sub> , 6% O <sub>2</sub> , balance Ar; GHSV=90000 h <sup>-1</sup> .....	157
<b>Figura 4.3.</b> Actividad catalítica para la reacción SCR de catalizadores Cu/chabazita. Alimentación: 500 ppm NO, 500 ppm NH <sub>3</sub> , 7% O <sub>2</sub> , 5% H <sub>2</sub> O, balance Ar; GHSV=225000 h <sup>-1</sup> .....	159
<b>Figura 4.4.</b> Conversión de a) NO, b) NH <sub>3</sub> y selectividad a c) N <sub>2</sub> , d) N <sub>2</sub> O y e) NO <sub>2</sub> durante las reacciones SCR para catalizadores CuB(IEA*)1,9, CuZ(IEA*)1,7 y CuCHA-3,9. [IEA*=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]. Alimentación: 750 ppm NO, 750 ppm NH <sub>3</sub> , 6% O <sub>2</sub> , balance Ar; GHSV = 90000 h <sup>-1</sup> .....	161
<b>Figura 4.5.</b> a) Conversión de NO, b) NH <sub>3</sub> y selectividad a c) N <sub>2</sub> , d) N <sub>2</sub> O y e) NO <sub>2</sub> durante las reacciones SCR para los catalizadores CuCHA-3,9, CuB(IEA*)1,9 y CuZ(IEA*)1,7 en presencia y ausencia de H <sub>2</sub> O (5%) [IEA*=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]. Alimentación: 750 ppm NO, 750 ppm NH <sub>3</sub> , 5% H <sub>2</sub> O, 6% O <sub>2</sub> , balance Ar; GHSV=90000 h <sup>-1</sup> .....	162
<b>Figura 4.6.</b> Actividad catalítica para la reacción SCR de catalizadores Cu/chabazita a) antes y b) después del tratamiento hidrotérmico (13 h a 750 °C en una corriente con 5% H <sub>2</sub> O en 500 ml min <sup>-1</sup> de Ar). Alimentación: 500 ppm NO, 500 ppm NH <sub>3</sub> , 7% O <sub>2</sub> , 5% H <sub>2</sub> O, balance Ar; GHSV=225000 h <sup>-1</sup> .....	165
<b>Figura 4.7.</b> Conversión de a) NO, b) NH <sub>3</sub> y selectividad a c) N <sub>2</sub> , d) N <sub>2</sub> O y e) NO <sub>2</sub> durante las reacciones SCR para los catalizadores de CuCHA-3,9, CuB(IEA*)1,9 y CuZ(IEA*)1,7 antes y después del tratamiento hidrotérmico (16 h a 750 °C en una corriente con 5% H <sub>2</sub> O en 500 ml min <sup>-1</sup> de Ar) [IEA*=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]. Alimentación: 750 ppm NO, 750 ppm NH <sub>3</sub> , 6% O <sub>2</sub> , balance Ar; GHSV=90000 h <sup>-1</sup> .....	166
<b>Figura 4.8.</b> a) Sección transversal del monolito Pt-BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> recubierto tras varias inmersiones en la suspensión de alúmina; b) Ampliación de la imagen lejos de la intersección de canales incluyendo microanálisis de las zonas más claras .....	168

<b>Figura 4.9.</b> Perfiles de concentración de NO <sub>x</sub> (arriba), NH <sub>3</sub> (medio), y perfiles de la señal MS de N <sub>2</sub> (abajo) para las configuraciones simple NSR y NSR-SCR a 200 °C usando Cu/zeolitas como catalizadores SCR [IEA=Intercambio iónico a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]. Alimentación: 750 ppm NO, 6% O <sub>2</sub> (periodo pobre) y 750 ppm NO, 3% H <sub>2</sub> (periodo rico), balance Ar .....	172
<b>Figura 4.10.</b> Conversión de NO <sub>x</sub> y producción de NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> para los procesos NSR y NSR-SCR a 200 °C con los catalizadores SCR CuZ-IEA-1,4 y CuB-IEA-1,4 [IEA=Intercambio iónico a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]. Alimentación: 750 ppm NO, 6% O <sub>2</sub> (periodo pobre) y 750 ppm NO, 3% H <sub>2</sub> (periodo rico), balance Ar .....	175
<b>Figura 4.11.</b> a) Conversión de NO y producción de b) N <sub>2</sub> , c) NH <sub>3</sub> , d) N <sub>2</sub> O y e) NO <sub>2</sub> para la configuración simple NSR y doble NSR-SCR con catalizadores de Cu/zeolita (izq.) y Fe/zeolita (derecha) en la etapa SCR [IEA*=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; IEN=Intercambio iónico a partir de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]. Alimentación: 750 ppm NO, 6% O <sub>2</sub> (periodo pobre) y 750 ppm NO, 3% H <sub>2</sub> (periodo rico), balance Ar .....	176
<b>Figura 5.1.</b> Experimento de adsorción-desorción de NH <sub>3</sub> (Inicial: C <sub>NH3</sub> = 9200 ppm; T = 125 °C) y ajuste de los mismos a los tres modelos propuestos .....	190
<b>Figura 5.2.</b> Evolución de las concentraciones de NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> O frente a W/Q para distintas temperaturas y relaciones de NO <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> alimentado: a) 300 ppm NO <sub>2</sub> + 300 ppm NH <sub>3</sub> ; b) 300 ppm NO <sub>2</sub> + 400 ppm NH <sub>3</sub> .....	209
<b>Figura 5.3.</b> Concentración de NO calculada por el modelo frente al valor experimental en las series de experimentos correspondientes a las reacciones SCR estándar, oxidación de NO y SCR rápida (Tablas 5.6, 5.8 y 5.9).....	212
<b>Figura 5.4.</b> Concentración de NO experimental frente al tiempo de contacto en los ensayos SCR realizados con relaciones de alimentación de NO/NH <sub>3</sub> = 300/300, 300/800 y 800/300 ppm; T = 250 °C. (Los números entre paréntesis se corresponden con experimentos de la Tabla 5.6) .....	213
<b>Figura 5.5.</b> Concentración de NH <sub>3</sub> calculada por el modelo frente al valor experimental en las series de experimentos correspondientes a las reacciones NO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> , SCR estándar, oxidación de NH <sub>3</sub> y SCR rápida (Tablas 5.4-5.7 y 5.9).....	214
<b>Figura 5.6.</b> Concentración de NO <sub>2</sub> calculada por el modelo frente al valor experimental en las series de experimentos correspondientes a las reacciones NO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> , SCR estándar, oxidación de NO y SCR rápida (Tablas 5.4-5.6, 5.8 y 5.9).....	215

**Figura 5.7.** Concentración de N<sub>2</sub>O calculada por el modelo frente al valor experimental en las series de experimentos correspondientes a las reacciones NO<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>, SCR estándar, oxidación de NO y SCR rápida (Tablas 5.4-5.6, 5.8 y 5.9).....216

**Figure 6.1.** Conversion of a) NO, b) NH<sub>3</sub> and selectivity towards c) N<sub>2</sub>, d) N<sub>2</sub>O and e) NO<sub>2</sub> during SCR reactions for CuB (right) and CuZ (left) monolithic catalysts .....229

**Figure 6.2.** a) Conversion of NO and b) NH<sub>3</sub> and product selectivity towards c) nitrogen, d) N<sub>2</sub>O and e) NO<sub>2</sub> during SCR reaction for the prepared monoliths.....232

**Figure 6.3.** Conversion of NO and N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub> yields during NSR and NSR-SCR reaction for monolith form NSR and SCR catalysts.....235

**Figure 6.4.** Response surface for NO<sub>x</sub> conversion at the converter exit in the temperature and H<sub>2</sub> concentration domain for single-NSR configuration .....239

**Figure 6.5.** Response surface for NH<sub>3</sub> production at the converter exit in the temperature and H<sub>2</sub> concentration domain for single-NSR configuration .....239

**Figure 6.6.** Response surface for NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) removal efficiency achieving N<sub>2</sub> at the exit of the converter when varying temperature and H<sub>2</sub> concentration for single-NSR configuration .....240

**Figure 6.7.** Response surface for NO<sub>x</sub> conversion in the temperature and H<sub>2</sub> concentration domain for combined NSR-SCR configuration .....241

**Figure 6.8.** Response surface for NH<sub>3</sub> production in the temperature and H<sub>2</sub> concentration domain for combined NSR-SCR configuration .....241

**Figure 6.9.** Response surface for NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) removal efficiency achieving N<sub>2</sub> at the exit of the converter when varying temperature and H<sub>2</sub> concentration for combined NSR-SCR configuration.....242

**Figure 6.10.** Monolithic support representation in Comsol Multiphysics.....245

**Figure 6.11.** a) Geometry of an individual channel of the catalyst used in the experiments; b) Geometry of the individual channel used in the simulation. Internal radius = 0.484 mm, washcoat thickness = 0.08 mm, channel section = 0.564 mm, channel length = 20 mm. (Figures not at real scale).....246

**Figure 6.12.** a) Geometry of the individual channel used in the simulation in axisymmetric 2D dimension. Internal radius = 0.484 mm, washcoat thickness = 0.08 mm, channel section = 0.564 mm, channel length = 20 mm. (Note different scales in both axis).....246

**Figure 6.13.** a) Mesh used for monolith channel reactions and b) magnification of the mesh at the inlet.....252

**Figure 6.14.** a) Velocity profile in monolith channel at 300 °C. b) Magnification at the inlet of the channel.....252

**Figure 6.15.** Concentration evolution along the channel for a) NO, b) NH<sub>3</sub>, c) N<sub>2</sub>O and d) NO<sub>2</sub> at 210 °C. Feeding: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub> and Ar in balance GHSV = 30.000 h<sup>-1</sup> .....254

**Figure 6.16.** a) NO conversion, b) NH<sub>3</sub> conversion, N<sub>2</sub>O concentration and d) NO<sub>2</sub> concentration for MCuCHA-2,0 monolith and a single channel simulation created in Comsol Multiphysics. Feeding: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub> in Ar as balance. GHSV = 30.000 h<sup>-1</sup> .....255

**Figure 6.17.** a) NO concentration in 3D simulation along the channel at 210 °C. Feeding: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub> in Ar as balance; GHSV = 30,000 h<sup>-1</sup> .....256

**Figure 6.18.** Product and reactant concentration evolution simulation along the channel at 210 (black line) and 340 °C (red line). Feeding: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub> in Ar as balance. GHSV = 30,000 h<sup>-1</sup> .....257

**Figure 6.19.** Catalytic performance simulation for different NH<sub>3</sub>/NO feeding ratios. Feeding: 750 ppm NO, 375-1500 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub> in Ar as balance. GHSV = 30,000 h<sup>-1</sup> .....259

## **ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 1.1.</b>	Evolución de los estándares de emisiones para vehículos de pasajeros en la UE, límites máximos en $\text{g km}^{-1}$ .....	6
<b>Tabla 3.1.</b>	Denominación de los distintos catalizadores granulados preparados en función del soporte, metal, precursor, método de preparación y contenido metálico .....	91
<b>Tabla 3.2.</b>	Superficie BET de los catalizadores Fe-zeolita y su forma protónica.....	101
<b>Tabla 3.3.</b>	Acidez total de los catalizadores Fe-zeolita y su forma protónica.....	105
<b>Tabla 3.4.</b>	Resultados de la caracterización superficial por XPS y contribución de las diferentes especies de cobre a la transición $\text{Cu}2p^{3/2}$ .....	110
<b>Tabla 3.5.</b>	Resumen de las propiedades catalíticas de catalizadores frescos y sometidos al proceso de envejecimiento .....	126
<b>Tabla 3.6.</b>	Resumen de los catalizadores SCR monolíticos preparados.....	128
<b>Tabla 3.7.</b>	Contenidos superficiales de cobre y porcentajes de contribución de cada especie de cobre de los catalizadores monolíticos de H-BETA y H-ZSM-5 .....	139
<b>Tabla 4.1.</b>	Composición y metodología de preparación de catalizadores Cu/zeolita comparados en ensayos SCR .....	150
<b>Tabla 4.2.</b>	Máxima conversión de $\text{NO}_x$ y su correspondiente temperatura, conversión de $\text{NH}_3$ y selectividad a $\text{N}_2$ y $\text{N}_2\text{O}$ para los catalizadores preparados .....	155
<b>Tabla 4.3.</b>	Composición y metodología de preparación de los catalizadores Fe/zeolita comparados en ensayos SCR .....	156
<b>Tabla 5.1.</b>	Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste matemático de los resultados experimentales a los distintos modelos de adsorción-desorción de $\text{NH}_3$ . $\Omega_{\text{NH}_3}^j = 2.829 \text{ mol}_{\text{NH}_3} (\text{m}^3 \text{ cat.})^{-1}$ .....	192
<b>Tabla 5.2.</b>	Modelo cinético y parámetros de la descomposición de $\text{N}_2\text{O}$ sobre $\text{BaFeAl}_{11}\text{O}_{19}$ a partir de datos obtenidos en reactor TAP .....	196
<b>Tabla 5.3.</b>	Características principales del reactor y del lecho catalítico en los experimentos planificados para el análisis de datos .....	199
<b>Tabla 5.4.</b>	Experimentos con $\text{NO}_2 + \text{NH}_3$ en Ar, realizados a con una relación 1/1 en la alimentación (300 ppm $\text{NO}_2 + 300$ ppm $\text{NH}_3$ ), para distintos tiempos de contacto (W/Q) y temperaturas .....	200

<b>Tabla 5.5.</b>	Experimentos con NO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> en Ar, realizados a con una relación 3/4 en la alimentación (300 ppm NO <sub>2</sub> + 400 ppm NH <sub>3</sub> ).....	201
<b>Tabla 5.6.</b>	Experimentos de la reacción SCR estándar realizados con relaciones de alimentación NO/NH <sub>3</sub> de 300/800 ppm, 800/800 ppm y 800/300 ppm. C <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 6%; W = 0,5 g .....	202
<b>Figura 5.7.</b>	Experimentos de la reacción oxidación de NH <sub>3</sub> realizados a diferentes temperaturas. C <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 6%; C <sub>NO</sub> <sup>0</sup> = C <sub>NO<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 0 ppm .....	203
<b>Tabla 5.8.</b>	Experimentos de la reacción oxidación de NO realizados a diferentes temperaturas. C <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = 6%; C <sub>NO<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> = C <sub>NH<sub>3</sub></sub> <sup>0</sup> = 0; W = 0,5 g; Q = 1,56 l min <sup>-1</sup> .....	204
<b>Tabla 5.9.</b>	Experimentos de la reacción SCR rápida realizados, mezclas (NO + NO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> ) en ausencia de O <sub>2</sub> .....	207
<b>Tabla 5.10.</b>	Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste matemático de los resultados experimentales para las reacciones V, VI y VII .....	210
<b>Tabla 5.11.</b>	Parámetros cinéticos del modelo globalizado basado en las siete etapas planteadas para la reducción catalítica selectiva de NO <sub>x</sub> (reacciones I-VII, Ecs. 5.1-5.5, 5.15 y 5.23) .....	218
<b>Tabla 5.12.</b>	Análisis de varianza para el ajuste del modelo globalizado propuesto .....	218
<b>Tabla 5.13.</b>	Valores estimados del módulo de Thiele y el factor de eficacia para cada una de las etapas del modelo globalizado, en las condiciones de reacción más desfavorables en cada caso.....	220
<b>Table 6.1.</b>	Temperature for maximum NO conversion and the corresponding NH <sub>3</sub> conversion and product selectivity towards N <sub>2</sub> and N <sub>2</sub> O.....	228
<b>Table 6.2.</b>	Physical parameters for Comsol Multiphysics modelization .....	244
<b>Table 6.3.</b>	Effective diffusivities (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) for different species involved in the system at 300 °C. Estimated values for ε, 0.4, and for τ, 2.....	249
<b>Table 6.4.</b>	Kinetics parameters of the reactions network used for mathematical modelling of SCR reactor .....	250

# Capítulo 1

---

**DEFINICIÓN DEL PROBLEMA,  
DESARROLLO HISTÓRICO Y  
PLANTEAMIENTO DE OBJETIVOS**

# Chapter 1

## PROBLEM DEFINITION, HISTORICAL OVERVIEW AND TARGETS STATEMENT

---

### **ABSTRACT**

*Nowadays, there is an increased interest in lean-burn technologies, i.e. diesel and lean-burn gasoline engines, mainly due to their high fuel efficiency compared to conventional gasoline engines. Effectively reducing  $NO_x$  in oxygen-rich environments is a challenging endeavor, and new catalytic systems are being developed. In order to introduce the reader to the subject of this thesis, a review of most promising technologies, namely  $NH_3$ -SCR, NSR and combined SCR-NSR systems is presented in this chapter. The basic concepts of those technologies, the catalysts formulations, the  $NO/NO_2$   $NH_3$ -SCR reactions network, as well as kinetic mechanisms already reported in the scientific and technical literature are reviewed. Thus, motivation of the thesis is explained and then the scope of the research and the layout of the thesis are described.*

## **1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA, DESARROLLO HISTÓRICO Y PLANTEAMIENTO DE OBJETIVOS**

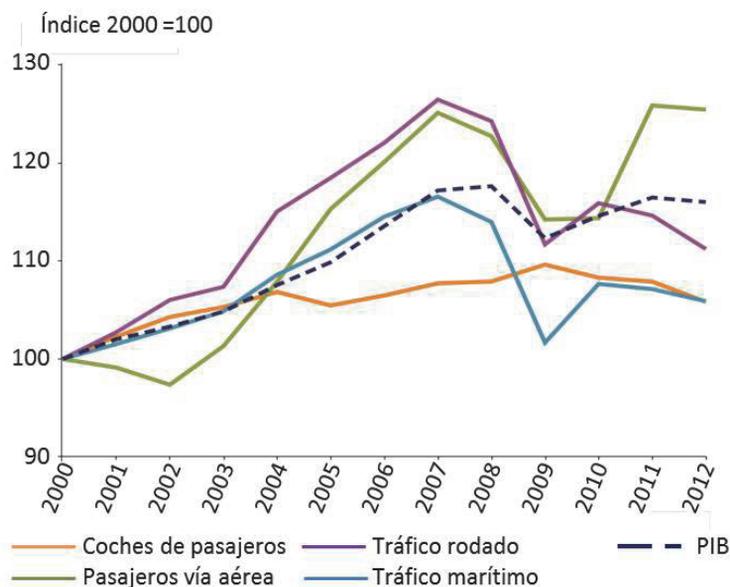
En el actual estilo de vida, la movilidad de las personas es prácticamente considerada un derecho propio. Asimismo, el transporte de mercancías garantiza el acceso rápido a las mismas de los ciudadanos. Ambas premisas han potenciado un incremento notable del transporte y del número de vehículos necesarios, lo que continuará aún con ritmo elevado en países con desarrollo emergente y gran número de habitantes, tales como China e India.

Debido al gran número de vehículos en el mundo y su tendencia creciente, las emisiones globales de contaminantes al aire provenientes de la combustión producida en los motores que impulsan estos vehículos, se incrementarán exponencialmente en los años venideros hasta niveles insostenibles si no se establecen políticas para su limitación.

La demanda europea de transporte se ha incrementado con el Producto Interior Bruto (PIB), lo que refleja la interdependencia existente entre el transporte y el desarrollo económico. Aunque el uso de algunos modos de transporte ha disminuido ligeramente desde 2007, el transporte en avión ha alcanzado su máximo histórico en el año 2011 (Figura 1.1, refs. [1-4]).

Los sistemas de transporte pueden también imponer numerosos costes para la sociedad, particularmente en términos de contaminación de aire y ruido, emisiones de gases de efecto invernadero y fragmentación de terrenos. Los impactos nocivos del transporte para la salud y el medio ambiente pueden reducirse de tres maneras: evitar transporte innecesario; adaptar el transporte necesario a formas menos agresivas para el medio ambiente; y mejorar el comportamiento ambiental de todos los modos de transporte, incluyendo el uso eficiente de las estructuras.

Las medidas europeas para reducir las emisiones en el transporte se han enfocado sobre la última de las tres aproximaciones anteriores: mejora de la eficiencia. Estas medidas han incluido estándares en la calidad de los



**Figura 1.1.** Evolución de la demanda de los distintos modos de transporte y su relación con el producto interior bruto en EU28. (Fuente: refs. [1, 2, 4]).

combustibles; límites de emisión para los contaminantes del aire (CO, HC, NO<sub>x</sub>, MP) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>); y la inclusión del sector transporte dentro de los límites de emisión nacionales para los contaminantes del aire (EU, 2001) y bajo la decisión conjunta europea (*EU Effort Sharing Decision*, 2009) para gases de efecto invernadero.

Con el incremento del volumen de tráfico, la promoción de los vehículos diésel está contribuyendo a problemas en la calidad del aire. Esto es debido a que los automóviles diésel generalmente emiten más materia particulada y óxidos de nitrógeno que los automóviles de gasolina, pero menos CO<sub>2</sub>, aunque datos recientes indican que la diferencia de CO<sub>2</sub> está disminuyendo [3, 4].

Los contaminantes principales que se generan en los gases de escape de automóviles son óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), óxidos de carbono (CO<sub>x</sub>), hidrocarburos (HC) y materia particulada (MP). Este último término se refiere a

partículas finas que salen del motor, constituidas fundamentalmente por materia carbonosa. Estas partículas finas pueden llegar hasta los pulmones de las personas, causando enfermedades respiratorias y cardiovasculares [5, 6].

Los hidrocarburos, compuestos orgánicos volátiles, son los principales responsables de la niebla de ozono a nivel del suelo cuando, junto con los óxidos de nitrógeno, interaccionan con la luz solar. El ozono irrita los ojos, daña los pulmones, causa ataques de asma y agrava otros problemas respiratorios. Además, los HC también pueden causar cáncer [7].

Los óxidos de nitrógeno, al igual que los hidrocarburos, son precursores de la formación de ozono [8]. El NO<sub>2</sub> contribuye sustancialmente a la formación de la lluvia acida [9, 10]. El monóxido de carbono (CO) reduce el flujo de oxígeno en la sangre y es particularmente peligroso para personas con enfermedades del corazón [11]. El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es un gas de efecto invernadero que forma una especie de manta que atrapa el calor de la tierra y contribuye al calentamiento global [12].

### **1.1. EVOLUCIÓN DE LA LEGISLACIÓN EUROPEA DE CONTAMINANTES PROCEDENTES DE FUENTES MÓVILES**

Los primeros estándares europeos de emisiones de gases de escape de automóviles de pasajeros se introdujeron en 1970 [13]. Transcurrieron 22 años antes del siguiente gran cambio cuando en julio de 1992 fue dictada la norma EURO1, para ajustar los primeros convertidores catalíticos de los coches de gasolina para el control de las emisiones de CO. La introducción de los convertidores catalíticos, necesarios para alcanzar los estándares Euro 1, requirió sustituir el plomo, aditivo de la gasolina que envenena los catalizadores, por otros compuestos oxigenados que aumenten el octanaje del combustible. A su vez, esta sustitución supuso la eliminación de una fuente importante de la contaminación ambiental por emisión de este componente.

**Tabla 1.1.** Evolución de los estándares de emisiones para vehículos de pasajeros en la UE, límites máximos en g km<sup>-1</sup> [14].

Etapa	Fecha	CO	HC	HC+NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	MP
<i>Motores Diésel</i>						
Euro 1	07-1992	2,72	-	0,97	-	0,14
Euro 2	01-1996	1,00	-	0,70	-	0,08
Euro 3	01-2000	0,64	-	0,56	0,50	0,05
Euro 4	01-2005	0,50	-	0,30	0,25	0,025
Euro 5	09-2009	0,50	-	0,23	0,18	0,005
Euro 6	09-2014	0,50	-	0,17	0,08	0,005
<i>Motores de gasolina</i>						
Euro 1	07-1992	2,72	-	0,97	-	-
Euro 2	01-1996	2,20	-	0,50	-	-
Euro 3	01-2000	2,30	0,20	-	0,15	-
Euro 4	01-2005	1,00	0,10	-	0,08	-
Euro 5	09-2009	1,00	0,10	-	0,06	0,005
Euro 6	09-2014	1,00	0,10	-	0,06	0,005

La Tabla 1.1 muestra los ajustes más importantes que se han ido introduciendo a la directiva original. La norma Euro 2 (enero 1996) redujo más los límites de las emisiones de monóxido de carbono y también redujo el límite combinado para hidrocarburos inquemados y óxidos de nitrógeno, tanto para motores de gasolina como diésel.

La norma Euro 3 (enero 2000) modificó el procedimiento de homologación y medida de las emisiones para eliminar el periodo de arranque del motor, suprimiendo los 40 s de calentamiento previos al análisis de las emisiones, lo que potenció la reducción de las emisiones (principalmente de HC) tras el arranque en frío. Esta norma redujo aún más los límites de CO y materia particulada (MP), añadió un límite para emisiones de NO<sub>x</sub> de motores diésel e introdujo límites separados para hidrocarburos y NO<sub>x</sub> en motores de gasolina.

La norma Euro 4 (enero 2005) y más tarde la norma Euro 5 (septiembre 2009) se concentraron en la limpieza de las emisiones de motores diésel, especialmente reduciendo MP y NO<sub>x</sub>. Algunos automóviles diésel se ajustaron a la norma Euro 4 incorporando filtros para partículas. La norma Euro 5 disminuyó los límites para emisiones de partículas de motores diésel y todos los automóviles diésel necesitaron filtros de partículas para ajustarse a sus requerimientos. La norma Euro 5 también redujo los límites de NO<sub>x</sub> (28% de reducción respecto de la Euro 4) y por primera vez impuso un límite para los motores de gasolina, aunque solamente aplicables a motores de inyección directa.

La norma Euro 6 (septiembre 2014), impuso una nueva reducción significativa en las emisiones de NO<sub>x</sub> de los motores diésel (67% de reducción comparado a Euro 5) y estableció estándares similares para motores de gasolina y motores diésel.

La reducción de las emisiones de NO<sub>x</sub> de los motores diésel a tan bajos niveles es un reto importante para los fabricantes de vehículos, máxime teniendo en cuenta que en las condiciones de combustión la reducción de NO<sub>x</sub> puede incrementar la emisión de partículas.

La recirculación de gases de escape (EGR, *Exhaust Gas Recirculation*), reemplazando parte del aire inyectado (79% de nitrógeno) con gas de escape recirculado, reduce la cantidad de N<sub>2</sub> disponible para ser oxidado a NO<sub>x</sub> durante la combustión, pero no es suficiente para la mayoría de las aplicaciones.

Para ajustarse a los estándares Euro 6 para motores diésel, los gases de escape deben ser tratados con alguno de los siguientes dispositivos, además del filtro de partículas (DPF, *Diesel Particulate Filter*):

- Un adsorbedor de NO<sub>x</sub> (LNT, *Lean NO<sub>x</sub> Trap*), que almacene los NO<sub>x</sub> y los reduzca a N<sub>2</sub> sobre un catalizador.
- Reducción catalítica selectiva (SCR, *Selective Catalytic Reduction*) de los gases de escape mediante inyección de un aditivo (DEF, *Diesel Exhaust Fluid/AdBlue*) que contiene urea, para convertir NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

- El uso de cerio, un fluido inyectado en el tanque de combustible cada vez que el vehículo reposta para promover la regeneración del DPF, al ocurrir ésta a más baja temperatura.
- Cualquier combinación de las anteriores.

Por otro lado, los estándares Euro se han complementado con especificaciones más rigurosas de la composición en S de los combustibles. Así, el contenido de S en el diesel no podía sobrepasar 350 ppm a partir del año 2000, y sólo 50 ppm en 2005 (para la gasolina, 150 ppm en 2000 y 50 ppm en 2005). A partir de 2009, se han implementado los denominados combustibles diesel y gasolina libres de S ( $\leq 10$  ppm).

En las normativas Euro más recientes también se especifica la durabilidad, es decir, la vida del catalizador con respecto al propósito de las regulaciones de emisión. En particular, la norma Euro 3 exigió el aseguramiento de los niveles de emisión para 80.000 km o 5 años (lo que ocurra primero). Las posteriores normas amplían el intervalo a 100.000 km o 5 años.

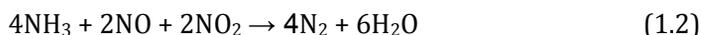
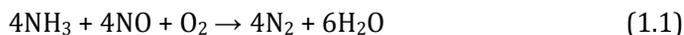
A partir del año 2000, con la entrada en vigor de la norma Euro 3, los vehículos se deben equipar con un sistema de diagnóstico a bordo (OBD, *On Board Diagnostic*), que notifique al conductor un posible malfuncionamiento o deterioro del sistema de control de emisión que pudiese causar un aumento de las emisiones por encima de los límites fijados para cada contaminante.

Por otra parte, actualmente no existe una normativa obligatoria con respecto a los niveles de emisión de CO<sub>2</sub>. No obstante, la UE ha adquirido compromisos en el protocolo de Kyoto que han forzado acuerdos con la industria automovilística, en particular con asociaciones de empresas constructoras. Estos acuerdos, firmados durante 1998 y 1999, definen la reducción cronológica de la emisión promedio de la flota de vehículos de cada asociación. Se acepta la posibilidad de emplear instrumentos como incentivos fiscales e iniciativas para la conducción eficiente. En el caso de que no se alcancen los valores estipulados por estos acuerdos voluntarios, la Comisión Europea está considerando el establecimiento de límites de emisión de CO<sub>2</sub> obligatorios.

## 1.2. TECNOLOGÍAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO<sub>x</sub>

Los catalizadores de tres vías (TWC, *Three Way Catalyst*) son los sistemas más efectivos para la reducción de los óxidos de nitrógeno de gases de escape de vehículos, pero requieren ausencia de oxígeno en el medio. Se han venido produciendo durante más de 30 años y están eliminando más del 99% de NO<sub>x</sub> en los motores modernos. La clave de esta tecnología es el control de la mezcla de gases: es crítico tener una mezcla prácticamente estequiométrica, en la que la mezcla de aire y combustible es casi ideal, con muy poco exceso de oxígeno. Si el oxígeno es más abundante en los gases de escape, el CO y los HCs reaccionarán con él más que con los NO<sub>x</sub>. Los motores diésel funcionan por combustión de mezcla pobre con mucho exceso de O<sub>2</sub>. Hoy en día, no se dispone de catalizadores prácticos y efectivos para la reducción selectiva de NO<sub>x</sub> con CO o HCs en un ambiente oxidante, aunque se han venido comercializando durante décadas catalizadores selectivos utilizando amoníaco como reductor en el sector de efluentes de procesos en estado estacionario.

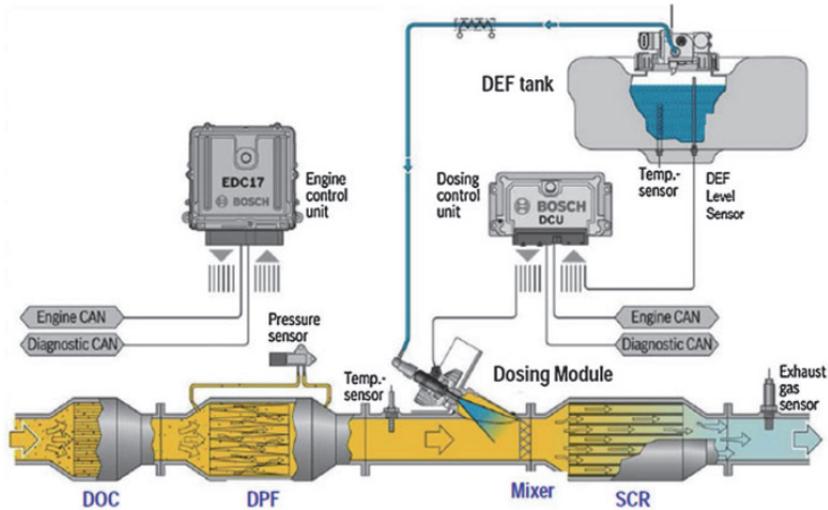
Las reacciones catalíticas fundamentales en el proceso SCR se muestran a continuación:



La reacción (1.1) se denomina generalmente “reacción SCR estándar”. Como en los gases de escape siempre hay presencia de NO<sub>2</sub>, (NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> hasta 10%) la reacción (1.2) también es relevante y es, de hecho, la más rápida y favorecida de las reacciones de reducción de NO<sub>x</sub>. Para promover esta reacción, denominada “reacción SCR rápida”, se utiliza comúnmente un catalizador de oxidación (DOC, *Diesel Oxidation Catalyst*) para formar más NO<sub>2</sub> mediante la siguiente reacción:

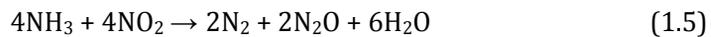


Si se produce demasiado NO<sub>2</sub> en el DOC, NO/NO<sub>2</sub><1, se promociona la reacción (1.3). Sin embargo, esta reacción no es deseada, debido a que el exceso



**Figura 1.2.** Esquema de un sistema comercial de reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$ , incluyendo catalizador de oxidación (DOC), filtro de partículas (DPF) y catalizador SCR [15].

de  $\text{NO}_2$  puede producir  $\text{N}_2\text{O}$ , uno de los principales gases que genera el efecto invernadero:



Si los reactivos no están bien mezclados, si se inyecta exceso de amoníaco para alcanzar alta eficiencia de eliminación de  $\text{NO}_x$  o si el amoníaco almacenado en el catalizador SCR se libera demasiado rápido, pueden detectarse concentraciones importantes de  $\text{NH}_3$  a la salida del sistema. Para evitar este hecho, se utiliza un catalizador de oxidación de amoníaco (ASC, *Ammonia Slip Catalyst*), que promueve la reacción:



La tecnología SCR está entrando en su tercera o cuarta generación desde su introducción comercial en Europa en el año 2003. Los sistemas actuales eliminaban hasta el 75% del  $\text{NO}_x$  en el ciclo europeo estándar de conducción (NEDC, *New European Driving Cycle*), para ajustarse a las regulaciones Euro IV.

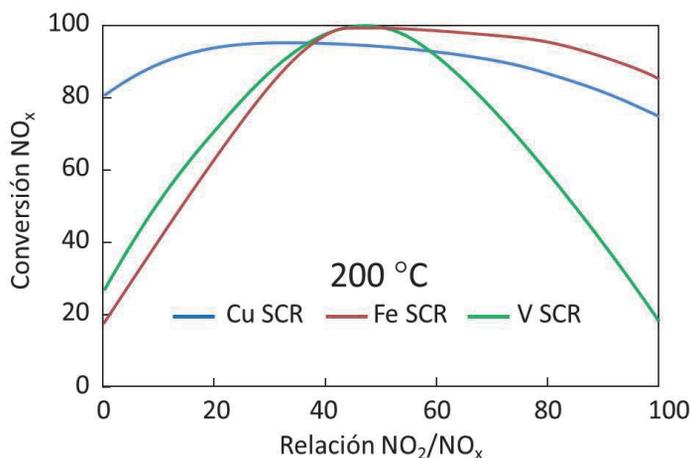
Para cumplir las regulaciones Euro VI (2013) la eficiencia media de eliminación de  $\text{NO}_x$  debe aproximarse al 95%. El objetivo para los próximos años es aumentar la eficiencia hasta el 98%, para lo que se han de mejorar todos los aspectos del sistema. Probablemente, en el futuro el sistema SCR se compondrá de un dosificador de  $\text{NH}_3$  y un sistema de catalizadores compuesto por un DOC, un catalizador SCR y un ASC.

El esquema del típico sistema de control de emisiones diésel con un DPF incorporado se muestra en la Figura 1.2, dosificándose la urea a partir del tanque DEF/AdBlue [15]. Además del sistema catalítico SCR (DOC, SCR, ASC, mezclador) y del DPF, los otros componentes principales del sistema son el tanque de almacenamiento (tanque DEF) y sistema de dosificación de urea, y el sistema de control para el funcionamiento adecuado de todo el sistema. Detalles más específicos de los diferentes componentes del sistema pueden encontrarse en la ref. [15].

### **1.3. CATALIZADORES SCR**

El corazón del sistema SCR es el catalizador SCR. Hoy día se comercializan tres familias generales de catalizadores SCR: vanadio-wolframio, Cu/zeolita y Fe/zeolita. Walker [16] ha resumido recientemente las principales características de cada uno de estos catalizadores. Los catalizadores Cu/zeolita tienen el mejor comportamiento a baja temperatura y en estado estacionario muestran muy poca sensibilidad a la concentración de  $\text{NO}_2$ . Sin embargo, son susceptibles a envenenamiento por azufre y requieren etapas de limpieza ocasionales a alta temperatura ( $>500\text{ }^\circ\text{C}$ ) para eliminar térmicamente los contaminantes. Estos catalizadores han sido significativamente mejorados en los últimos años, proponiéndolos como los catalizadores preferidos para sistemas de alta eficiencia.

Los catalizadores Fe/zeolita tienen el mejor comportamiento a temperaturas elevadas, pero es necesario el control del  $\text{NO}_2$  en el gas de entrada para mejorar su comportamiento a baja temperatura. Por ello, es necesaria una mayor carga de metal precioso en el catalizador DOC. Estos catalizadores no sufren



**Figura 1.3.** Sensibilidad a la alimentación de NO<sub>2</sub> sobre el comportamiento DeNO<sub>x</sub> de catalizadores SCR a 200 °C [adaptada de ref. 17].

envenenamiento por azufre aunque se observa un envenenamiento moderado por hidrocarburo, minimizando la etapa de limpieza a alta temperatura.

Los catalizadores de vanadio son los más baratos, pero tienen escasa durabilidad a alta temperatura (se deterioran a 550-600 °C) y, por tanto, no pueden utilizarse en sistema que tengan DPF que necesite regeneración activa (T>650 °C). Al igual que Fe/zeolita, el comportamiento a baja temperatura depende de la disponibilidad de NO<sub>2</sub>.

En la Figura 1.3, que muestra la sensibilidad de los tres tipos de catalizadores a la relación NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> en el gas de entrada, a 200 °C, se observa que Cu/zeolita presenta un comportamiento superior DeNO<sub>x</sub> a baja temperatura con poca cantidad de NO<sub>2</sub> en el gas. Sin embargo, en un sistema estándar con DOC para el control de los hidrocarburos que también oxidará el NO a NO<sub>2</sub>, los catalizadores de vanadio se comportan similarmente a Cu/zeolita en el rango de temperatura de 225-275 °C, pero el comportamiento de catalizadores Fe/zeolita es inferior. A temperaturas superiores, los catalizadores Cu/zeolita se comportan de forma muy similar a los catalizadores Fe/zeolita.

Las formulaciones de los catalizadores SCR y su diseño se están mejorando, para un mejor comportamiento tanto a baja como a alta temperatura mediante la mejora de la dispersión del catión en la zeolita y el uso de estructuras zeolíticas más resistentes. Los efectos de envenenamiento por hidrocarburos y azufre se van comprendiendo mejor, lo que facilita su control, por ejemplo a través de una mejor modelización del deterioro y del control de tamaño de poro en la síntesis de zeolitas para evitar la entrada de los hidrocarburos a la estructura del catalizador.

Los catalizadores de vanadio se utilizan en Europa, los mercados emergentes, y en algunas aplicaciones para la agricultura en EEUU, pero no en Japón por los requerimientos de durabilidad relacionados con la exposición a altas temperaturas cuando se regenera el DPF. Recientemente, se han presentado catalizadores basados en vanadato, con escasa volatilidad hasta temperaturas mayores de 750 °C, frente a los 550-600 °C de los catalizadores actualmente comercializados, proporcionándoles durabilidad a alta temperatura similar a la de las zeolitas [17]. El comportamiento DeNO<sub>x</sub> a 250 y 300 °C, es 5-10 puntos mejor después del envejecimiento a alta temperatura (700 °C) que el de los mejores catalizadores comercializados, pero con los catalizadores menos severamente envenenados se obtiene una menor eficiencia que con el catalizador base. Walker [18] ha presentado recientemente que nuevas formulaciones Cu/zeolita resisten envejecimiento hasta 900 °C y forman menos N<sub>2</sub>O. Narula et al. [19] muestran que es posible modificar sistemáticamente la estructura de la zeolita para alterar la densidad electrónica en los centros metálicos y facilitar la adsorción de amoníaco en la vecindad de los centros metálicos. Estos mismos autores en otra contribución [20] mostraron que mezclas físicas de Cu/zeolita y Fe/zeolita pueden mejorar el comportamiento a baja temperatura con respecto a solamente Cu/zeolita y cuando se añade lantano a la formulación binaria, el comportamiento todavía mejora aún más.

En la actualidad, los catalizadores SCR se conforman depositados sobre estructuras monolíticas de 300-400 cpsi (48-64 celdas cm<sup>-2</sup>). Heibel [21] presentó que cuando el régimen está controlado por la transferencia de materia (230-350 °C), sustratos con 600 cpsi reaccionan un 35% más rápido que los

catalizadores sobre 400 cpsi. Sustratos con mayor densidad de celda están siendo evaluados en programas avanzados para la mejora del comportamiento DeNO<sub>x</sub>.

Los sistemas catalíticos SCR sufren envejecimiento, lo que debe ser bien analizado y comprendido para el buen comportamiento sobre el periodo de vida útil de los catalizadores. Bartley et al. [22] describen datos de medidas de la capacidad de almacenamiento de NH<sub>3</sub> como una función del tiempo de envejecimiento y temperatura de un catalizador SCR. Estos investigadores modelizaron el envejecimiento utilizando isotermas de adsorción de Langmuir. Estos datos pueden utilizarse en algoritmos de control basados en el modelo para calcular la capacidad de almacenamiento de NH<sub>3</sub> de un catalizador SCR en operación real, conocido el histórico de tiempo y temperatura.

La Agencia de Protección Ambiental de EEUU (EPA, *Environmental Protection Agency*) ha reducido los límites para las emisiones de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) para disminuir la emisión de gases de efecto invernadero de escapes de vehículos. Kamasamudram et al. [23] muestran que el N<sub>2</sub>O es muy estable y se forma por tres mecanismos en un catalizador SCR:

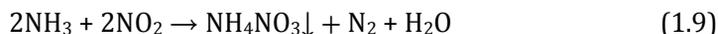
- Descomposición de nitrato amónico a baja temperatura (T<250 °C) mediante la reacción:



- Oxidación de amoníaco a alta temperatura con Cu/zeolita por la reacción:



- Reacción de NO<sub>2</sub> en exceso (>50% NO<sub>x</sub>) para formar nitrato amónico por la reacción:



El nitrato amónico formado se descompone inmediatamente mediante la reacción (1.7) a temperaturas superiores a 200 °C.

Kamasamudram et al. [23] mostraron que incrementando el contenido de Cu en el catalizador Cu/zeolita se disminuye la formación de N<sub>2</sub>O por los dos

primeros mecanismos y un mejor diseño y control del DOC puede prevenir el tercer mecanismo. Estos investigadores también mostraron que es posible reducir  $\text{N}_2\text{O}$  a  $\text{N}_2$  pero estas reacciones ocurren a mucha más alta temperatura que aquellas a las que se ha formado.

Recientemente, los investigadores de BASF han descrito que zeolitas de estructura chabazita con pequeño tamaño de poro y con cobre incorporado muestran una mejor estabilidad hidrotérmica que las zeolitas de mayor tamaño de poro (como Cu/BETA y Cu/ZSM-5). Esta circunstancia ha hecho revivir el interés industrial en tamices moleculares que contengan metales para la eliminación de  $\text{NO}_x$  [24-26]. En este sentido, Fickel y Lobo [27] han demostrado que la mayor estabilidad hidrotérmica y la mejor actividad catalítica del Cu/CHA en la reacción SCR de  $\text{NO}_x$  es debido a la localización de los átomos de cobre, coordinados en unidades de dobles anillos de 6 miembros (D6-MR) presentes en las grandes cavidades de la estructura chabazita. Así, existen dos análogos de la estructura Cu/CHA: SSZ-13 y SAPO-34.

Estos catalizadores se obtienen mediante procedimientos de intercambio iónico post-síntesis. De hecho, se requieren muchos pasos, como la síntesis hidrotérmica del catalizador, calcinación, intercambio iónico del metal y calcinación para obtener el producto final.

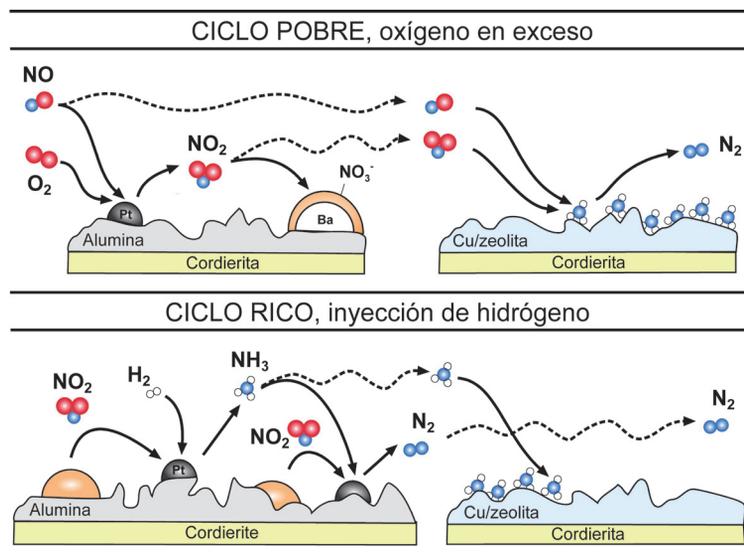
Una continuación del estudio de Fickel, realizado por Korhonen [26] descartaba la existencia de dímeros de cobre en un catalizador SSZ-13 y concluía que las especies activas para la reacción SCR eran iones de  $\text{Cu}^{2+}$  aislados cerca de anillos de 6 miembros. Kwak [28] sugiere múltiples posiciones para los iones aislados en vez de únicamente los cercanos al anillo de 6 miembros, basándose en la existencia de dos tipos de cobre, detectados por  $\text{H}_2$ -TPR y FTIR, en un catalizador con bajo contenido de cobre. Gao [29] ha utilizado la técnica EPR para probar dos posiciones principales de intercambio para el Cu. Wang [30] ha observado que la velocidad de reacción SCR estándar por átomo de Cu mejora significativamente en la SAPO-34 cuando contiene iones aislados de  $\text{Cu}^{2+}$  frente a la muestra que contiene clústeres de CuO en la extrared del catalizador.

Mientras varios estudios han visto el Cu en estado de oxidación +2 bajo condiciones de reacción, el estudio realizado por Bates [31] usando espectroscopía de rayos X (XAS) en operando ha demostrado la presencia de iones de Cu<sup>+</sup> bajo condiciones estándar SCR, lo cual indica un ciclo redox entre Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>2+</sup> durante la reacción SCR.

#### **1.4. SISTEMAS COMBINADOS NSR-SCR: PRODUCCIÓN Y UTILIZACIÓN DE AMONIACO**

Además del proceso NH<sub>3</sub>/urea-SCR, la reducción de óxidos de nitrógeno de gases de escape de motores de mezcla pobre puede llevarse a cabo mediante la tecnología de almacenamiento y reducción de óxidos de nitrógeno (NSR, *NO<sub>x</sub> Storage and Reduction*, también denominada LNT, *Lean NO<sub>x</sub> Trap*). En Europa la tecnología NH<sub>3</sub>-SCR podría ser rápidamente implementada en los automóviles pesados, como ya se ha hecho en el caso de los camiones, mientras que el sistema NSR se visualiza como más prometedor para vehículos ligeros de pasajeros. Sin embargo, puede producirse amoniaco durante la etapa de regeneración del catalizador NSR, bien por reacción directa (NO<sub>x</sub> + H<sub>2</sub>) o bien por la ruta de isocianato.

La emisión de NH<sub>3</sub> está prohibida pero este producto podría utilizarse como un eficiente reductor de NO<sub>x</sub> en los gases de escape. Por ello, la adición de un catalizador NH<sub>3</sub>-SCR a un catalizador NSR permite incrementar la reducción global de NO<sub>x</sub> selectivamente a nitrógeno. El amoniaco se produce durante el breve periodo de regeneración del catalizador NSR, y debe ser primeramente almacenado sobre el lecho catalítico SCR. Durante el siguiente periodo pobre, este NH<sub>3</sub> almacenado puede reaccionar con NO<sub>x</sub> no convertido en el catalizador NSR, vía la reacción NH<sub>3</sub>-SCR. Es decir, la adición de un material NH<sub>3</sub>-SCR al catalizador NSR es una posible vía para incrementar la eliminación global de NO<sub>x</sub> y maximizar la selectividad a N<sub>2</sub> además de prevenir la emisión indeseada de NH<sub>3</sub>. Una visión esquemática del proceso se presenta en la Figura 1.4 [32]:



**Figura 1.4.** Esquema de las reacciones que ocurren en un sistema combinado conformado por un catalizador NSR (Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) seguido de un catalizador SCR (Cu/zeolita), denominado sistema combinado, híbrido o acoplado NSR-SCR.

### 1.4.1. El proceso NSR

El proceso NSR ha sido extensamente estudiado desde el comienzo de los años 90 [33-38]. Los catalizadores modelo NSR contienen un metal noble (Pt) que permite la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> y una fase básica (óxido/carbonato de bario) para atrapar el NO<sub>2</sub> como intermedios nitrito/nitrato. El metal precioso y la fase de almacenamiento van normalmente soportados sobre una alúmina modificada [39]. Otros componentes frecuentes son rodio, dada su capacidad de reducción de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> en ambiente estequiométrico/rico, y óxidos basados en cerio debido a su comportamiento redox, la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> y la resistencia al azufre [40, 41]. Entre otras posibles fases básicas para el almacenamiento, el potasio es el más frecuentemente propuesto [42, 43].

El catalizador NSR opera en régimen cíclico entre periodos pobre/rico. Durante el periodo pobre, de aproximadamente 1 minuto, la fase gas está constituida por el gas de escape del motor de mezcla pobre. Durante la misma, el NO se oxida a NO<sub>2</sub> sobre los metales preciosos y queda atrapado como nitrito/nitrato sobre los componentes básicos del catalizador. Una vez saturado, se regenera durante incursiones breves en atmosfera reductora durante unos pocos segundos para reducir el NO<sub>x</sub> almacenado a N<sub>2</sub>. Estos periodos de mezcla rica se generan mediante la inyección de pulsos de combustible, inmediatamente transformado en HC, CO e H<sub>2</sub> sobre un precatalizador (normalmente DOC implementado antes del sistema NSR). Estos pulsos de mezcla rica inducen reacciones exotérmicas que favorecen la desorción de nitrato y su reducción a nitrógeno. Estas etapas corresponden al modo ideal de operación de un sistema NSR.

La naturaleza de los reductores en la mezcla rica influye directamente sobre la conversión de NO<sub>x</sub> y la selectividad de la reacción NSR. Sobre los catalizadores modelo NSR, Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se conoce que el hidrógeno es un agente reductor más eficiente que el CO o el propeno [44-46]. Esta mayor eficiencia del hidrógeno fue evidenciada por Szailer et al. [44] a muy baja temperatura (150 °C), y en el rango de temperatura 150-350 °C por Nova et al. [45]. No obstante, durante la regeneración también pueden emitirse subproductos indeseables, tales como N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub>.

#### **1.4.2. Rutas de formación de NH<sub>3</sub>**

Está admitido que el NH<sub>3</sub> se produce sólo durante los periodos ricos de funcionamiento del proceso NSR, incluso en presencia de los reductores habituales, tales como H<sub>2</sub>, CO o propeno, durante el periodo pobre [47]. Sin embargo, se ha publicado que utilizando etanol como agente reductor se puede observar una significativa emisión de NH<sub>3</sub> durante la reducción de NO<sub>x</sub> durante el periodo pobre del proceso NSR [48].

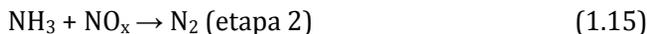
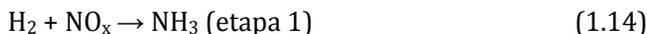
Durante el periodo de regeneración de la trampa NO<sub>x</sub>, la formación de NH<sub>3</sub> ocurre a través de dos rutas fundamentales. La primera es la reacción directa del NO<sub>x</sub> almacenado con H<sub>2</sub> [46, 49]:



La primera ruta (reacción 1.10) ocurre sobre el material Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuando se utiliza H<sub>2</sub> como reductor [50]. Artioli et al. [51] observaron que, dependiendo de la composición del gas de alimentación, se produce emisión de NH<sub>3</sub> paralelamente al consumo de CO<sub>2</sub>, de acuerdo con la reacción (1.11). La temperatura del catalizador es un parámetro importante que influye tanto sobre el equilibrio de adsorción-desorción de NO<sub>x</sub> como en la velocidad de reducción. Idealmente, la velocidad de reducción de NO<sub>x</sub> debe ser más alta que la velocidad de desorción de NO<sub>x</sub> para limitar que parte de NO<sub>x</sub> atraviese el catalizador en los periodos ricos. Durante estos periodos de reducción, una parte de los agentes reductores también reaccionan con O<sub>2</sub> de la fase gas o almacenado en el catalizador y, como consecuencia, generalmente se detecta un fenómeno exotérmico durante los periodos ricos que conduce a emisiones adicionales de NO<sub>x</sub> no reducido. De hecho, se ha mostrado que cuando la regeneración del catalizador se lleva a cabo en presencia de NO en la alimentación, se puede formar NH<sub>3</sub> en la zona del reactor donde el catalizador ya ha sido regenerado [52], de acuerdo a las siguientes reacciones:



No obstante, distintos autores [52-54] han mostrado que el NH<sub>3</sub> se observa después de la formación de N<sub>2</sub>, una vez que el H<sub>2</sub> comienza a emitirse mediante una ruta secuencial, a través de la formación de NH<sub>3</sub> como intermedio, que puede describirse de una forma simple mediante las siguientes reacciones:



Este mecanismo de dos etapas queda muy evidenciado en las refs. [55, 56] sobre un catalizador modelo Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En consecuencia, cuando la cantidad de hidrógeno introducida es demasiado baja para reducir todo los NO<sub>x</sub> almacenados, se observa una regeneración incompleta del catalizador que resulta en una

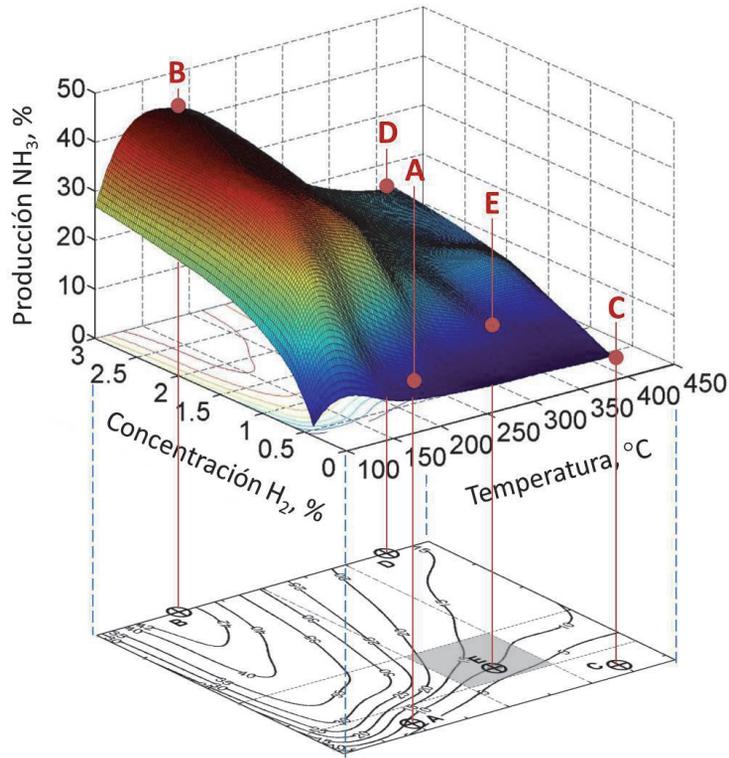
disminución de la capacidad de almacenamiento de los siguientes periodos pobres. Además, la reacción de los  $\text{NO}_x$  almacenados con  $\text{H}_2$  produce cantidades despreciables de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ , siendo  $\text{N}_2$  el único producto detectado a la salida del reactor. Esto indica que no se observa amoníaco hasta que el  $\text{H}_2$  no se ha consumido totalmente, especialmente a temperaturas superiores a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Por el contrario, la selectividad en la reducción de los óxidos de nitrógeno está notablemente afectada por la emisión de  $\text{NH}_3$ , ya que el  $\text{H}_2$  no se convierte totalmente durante los pulsos. Pereda-Ayo et al. [57] han mostrado que las condiciones operacionales de un sistema NSR pueden ajustarse para favorecer la formación de  $\text{NH}_3$  o  $\text{N}_2$ . La producción de  $\text{NH}_3$  relativa a los moles de  $\text{NO}$  en la alimentación puede observarse en la Figura 1.5 cuando el proceso NSR se lleva a cabo a diferentes temperaturas y concentraciones de  $\text{H}_2$  en la corriente inyectada durante el periodo rico. Puede observarse que niveles de  $\text{H}_2$  por debajo de 0,8% (puntos A y C) no son recomendables para el funcionamiento LNT debido a que la cantidad aportada de agente reductor está en defecto. Consecuentemente, el catalizador no puede regenerarse adecuadamente y la eficiencia de eliminación de  $\text{NO}_x$  es baja (48% y 31%, respectivamente). Sin embargo, pueden observarse algunas diferencias con respecto a la temperatura. A  $180\text{ }^\circ\text{C}$  (punto A), la producción de  $\text{NH}_3$  es de 7,9% mientras que a  $380\text{ }^\circ\text{C}$  (punto C) la producción de  $\text{NH}_3$  desciende hasta 1,2%. El resultado obvio es que la producción de  $\text{NH}_3$  es más alta en la región operativa definida por el punto A respecto a la del punto C. De hecho, si el sistema LNT está previsto sólo para almacenamiento y reducción de  $\text{NO}_x$ , debería operar a temperaturas intermedias-altas ( $250\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$ ) y cerca de las concentraciones de  $\text{H}_2$  estequiométricas (alrededor del 1% de  $\text{H}_2$ ) (punto E). Estos valores pueden variar con la formulación del catalizador y la duración de los ciclos pobre y rico.

### **1.4.3. Acoplamiento de sistemas NSR con catalizadores $\text{NH}_3$ -SCR**

#### **1.4.3.1. Concepto y desarrollo**

El concepto de añadir materiales adsorbentes de  $\text{NH}_3$  a un catalizador de reducción de  $\text{NO}_x$  proviene de una patente de Toyota de 1998 para su aplicación



**Figura 1.5.** Superficie de respuesta (arriba) y curvas isocuantas (abajo) de la producción de  $\text{NH}_3$  en un sistema NSR, para diferentes temperaturas (100-400  $^\circ\text{C}$ ) y distintas concentraciones de  $\text{H}_2$  (0,5-3%) como agente reductor durante el periodo de regeneración del catalizador Pt-BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (adaptación de ref. [57]).

en motores de gasolina [58]. En la configuración reivindicada, se añade un catalizador Cu/ZSM-5 a un catalizador de tres (TWC) con el motor trabajando en condiciones cíclicas. En condiciones ricas, los  $\text{NO}_x$  pueden reducirse a  $\text{N}_2$  y  $\text{NH}_3$ , pudiéndose este último ser almacenado sobre materiales zeolíticos. Cuando la mezcla de combustión pasa a condiciones pobres, los  $\text{NO}_x$  ya no se reducen en el catalizador TWC; el  $\text{NH}_3$  es parcialmente oxidado a  $\text{N}_2$ , o bien desorbido, pudiendo reaccionar con  $\text{NO}$  no reducido en el monolito TWC. Este sistema inicial se mejoró

introduciendo un pequeño motor auxiliar trabajando en condiciones ricas para así producir el  $\text{NH}_3$  necesario para la reducción de los  $\text{NO}_x$  que salen del motor principal [59]. En una patente posterior, Toyota añadió una nueva reivindicación al concepto, consistente en que un grupo de cilindros trabaja en condiciones ricas, mientras que otros trabajan en condiciones pobres [60]. Se interconectan catalizadores de tres vías y catalizadores que adsorben y oxidan  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3\text{-AO}$ ) para recibir alternativamente los gases provenientes de ambos grupos de cilindros. La patente reivindica un amplio espectro de catalizadores  $\text{NH}_3\text{-AO}$ : zeolitas, sílice-alúmina, titania, dopados con Cu, Fe, Cr... Este último sistema fue finalmente mejorado reemplazando el TWC por un material capaz de atrapar  $\text{NO}_x$  (llamado catalizador  *$\text{NO}_x\text{-Ocluding and Reducing}$* ,  $\text{NO}_x\text{-OR}$  en la patente) [61]. En esta patente la configuración propuesta es muy cercana al sistema acoplado NSR-SCR para eliminación de  $\text{NO}_x$ , reivindicado en posteriores patentes de Toyota [62, 63].

En 2002 Daimler-Chrysler reivindicó bajo el nombre de “convertidor catalítico inteligente (*smart catalytic converter*)”, una configuración compuesta por un catalizador generador de  $\text{NH}_3$  acoplado con un catalizador NSR o un catalizador de tres vías [64]. En los periodos de operación con mezcla pobre los  $\text{NO}_x$  se almacenan intermitentemente en el catalizador de adsorción de óxidos de nitrógeno; en los periodos de operación con mezcla rica se genera  $\text{NH}_3$  a partir de los  $\text{NO}_x$  del gas de escape en el catalizador NSR. El  $\text{NH}_3$  generado causa después la reducción de los  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$  en el catalizador de adsorción. La patente no detalla el mecanismo por el que se genera el  $\text{NH}_3$ , simplemente supone que se puede formar  $\text{NH}_3$  por reacción de  $\text{NO}_x$  con agentes reductores en exceso (especialmente  $\text{H}_2$ ) durante los periodos de operación con mezcla rica. Los materiales que catalizan la reacción  $\text{NO} + \text{NH}_3$  tampoco están completamente descritos, sólo se sugiere que la reacción SCR puede ocurrir sobre el catalizador NSR. Comercialmente, este sistema se implantó en el Mercedes E320 Bluetec en el año 2007.

El acoplamiento de un catalizador NSR y un catalizador  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  localizado después del primero o en una doble capa sobre un monolito, fue patentado por Ford en el año 2004 [65]. En esta patente, el  $\text{NH}_3$  generado en periodo rico del catalizador NSR se almacena sobre el catalizador SCR y se utiliza para reducir  $\text{NO}_x$

durante el periodo pobre. Dependiendo de la temperatura, una fracción significativa de los óxidos de nitrógeno puede no ser atrapada y pasar a través del catalizador NSR; y el  $\text{NH}_3$  almacenado en el catalizador SCR ayuda a convertir estos  $\text{NO}_x$  no almacenados en el catalizador NSR. La patente de Ford reivindica un catalizador NSR compuesto de metales nobles depositados sobre materiales capaces de atrapar  $\text{NO}_x$  (metales alcalinos o alcalinotérreos) mientras que el catalizador SCR podría estar compuesto de zeolita, sílice-alúmina o titania con Cu, Fe o Ce como promotores. Este sistema se desarrolló con mayor detalle en un patente de 2008 [66]. Chigapov et al. de Ford-Alemania han publicado más recientemente una patente con composiciones específicas del catalizador NSR (basados sobre óxidos de tierras raras y alcalinotérreos) y del catalizador SCR (Cu-Ce/zeolita) para un mejor aprovechamiento del acoplamiento NSR-SCR [67]. Un acoplamiento similar también fue reivindicado por Engelhardt [68]. BASF patentó un sistema más general en el que el catalizador SCR podría acoplarse con catalizadores NSR y de oxidación y asociarse con un filtro de partículas [69], reivindicando un catalizador SCR compuesto de  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ , soportado sobre alúmina. Otras patentes de BASF y Johnson-Matthey publicadas en 2010 y 2011 cubren algunas otras formulaciones de sistemas acoplados NSR-SCR [70-72]. Asimismo, Twigg et al. [73] sugieren el desarrollo de un catalizador diésel multicomponente conocido como “catalizador de 4 vías (FWC)”, en el que los componentes SCR y/o los componentes para almacenar  $\text{NO}_x$  se incorporan sobre un único monolito reduciendo el coste, peso y espacio del sistema. Finalmente, en los últimos 10 años la compañía Eaton Corporation ha realizado grandes esfuerzos para proponer tecnologías viables con diferentes configuraciones [74-79]. Estos sistemas pueden incluir dos catalizadores NSR en paralelo con optimización i) de los cambios térmicos durante la operación y la desulfuración y ii) del uso de rodio en el catalizador NSR.

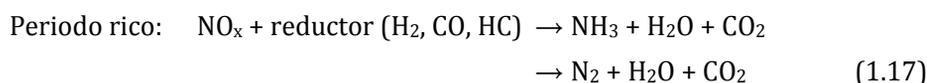
#### 1.4.3.2. Acoplamiento de catalizadores de Pt con zeolitas

Nakatsuji et al. [80] investigaron la adición de zeolitas sin promotor, mostrando que mordenitas con una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 10 ó 20 son capaces de almacenar cantidades significativas de  $\text{NH}_3$  durante el proceso de

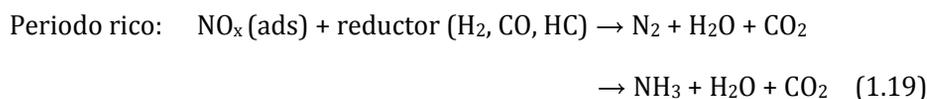
almacenamiento y reducción de  $\text{NO}_x$  y mejorar la conversión de  $\text{NO}_x$ . Estos autores revelaron que  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (sin Ba) era capaz de producir  $\text{NH}_3$  durante el periodo rico (mezcla  $\text{NO} + \text{H}_2$ ), y que MOR-10 o MOR-20 pueden almacenar  $\text{NH}_3$  en condiciones similares. La conversión es bastante más elevada cuando el  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se reemplaza por  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$ , que posee una mayor capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . Desafortunadamente, entre 200-300 °C se producen cantidades relativamente grandes de  $\text{N}_2\text{O}$ , lo que limita la conversión a  $\text{N}_2$ .

#### 1.4.3.3. Acoplamiento de $\text{Pt}(\text{Rh},\text{Pd})\text{-BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con $\text{Cu}/\text{zeolita}$

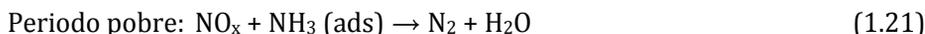
Shinjoh et al. [81] estudiaron el sistema acoplado NSR-SCR con  $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$  como catalizador SCR en un reactor de tres lechos sucesivos: un catalizador 2,4%  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (simulando el catalizador DOC), el catalizador NSR (1,6%  $\text{Pt}$ -0,16%  $\text{Rh}$ - $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y el catalizador SCR (5%  $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ ). El comportamiento de este sistema se investigó en condiciones cíclicas pobre-rico (3 minutos cada periodo), mostrándose un efecto beneficioso de alrededor del 15% al añadir  $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$  al sistema  $\text{Pd} + \text{NSR}$ , entre 230 y 310 °C. El catalizador de  $\text{Pd}$  permite la oxidación de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  en el periodo pobre y también incrementa la formación de  $\text{NH}_3$  durante el periodo rico:



Una tercera función del catalizador de  $\text{Pd}$  es catalizar la oxidación parcial del propileno ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) en condiciones reductoras, transformándose parcialmente en  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ . El catalizador NSR almacena  $\text{NO}_x$  durante el periodo pobre y forma  $\text{NO}$  o  $\text{NH}_3$  durante el periodo rico:

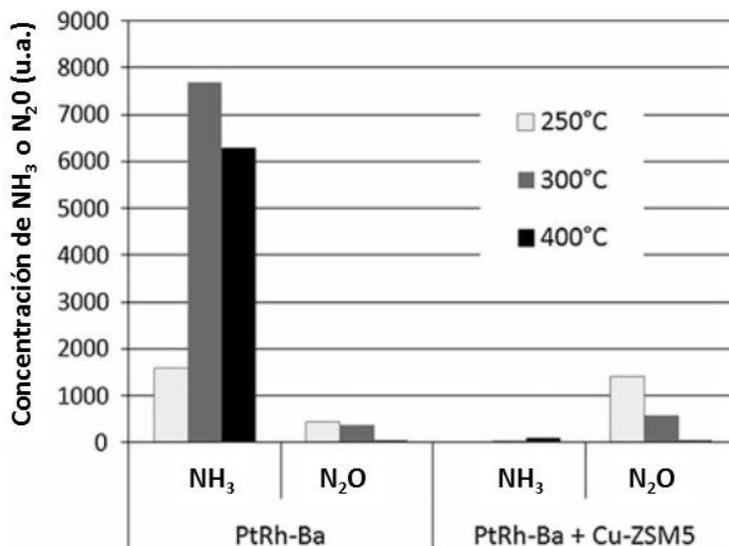


Finalmente, el catalizador SCR almacena el  $\text{NH}_3$  durante el periodo rico y permite la reacción de  $\text{NH}_3$  adsorbido con  $\text{NO}$  no convertido en el periodo pobre:



El efecto de la adición de 5% Cu/ZSM-5 sobre el comportamiento de Pt-Rh-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también ha sido investigado por Corbos et al. [82, 83] en condiciones cíclicas (100 s pobre/10 s rico) entre 200 y 400 °C en tres configuraciones diferentes: catalizador NSR únicamente, mezcla física NSR + Cu/ZSM-5 y acoplamiento NSR seguido de Cu/ZSM-5. Estos autores concluyeron que era necesaria una proximidad del catalizador NSR con el catalizador  $\text{NH}_3$ -SCR para lograr el mejor comportamiento mediante la utilización del  $\text{NH}_3$  producido durante la fase rica. El efecto más beneficioso de Cu/ZSM-5 se observa en presencia de  $\text{H}_2$  en la mezcla reductora, independientemente de la configuración del catalizador (mezcla física o 2 lechos). Sin embargo, la mayoría de los experimentos llevados a cabo por estos autores se realizan en ausencia de agua en el gas sintético de escape. Otro punto crítico es la selectividad del proceso: la cantidad de  $\text{NH}_3$  residual es un criterio de eficiencia del sistema NSR-SCR (no debe aceptarse que  $\text{NH}_3$  sin reaccionar atraviese el reactor), mientras que la ausencia de formación de  $\text{N}_2\text{O}$  es un criterio para determinar la selectividad de reducción ( $\text{N}_2\text{O}$  es un gas con fuerte efecto invernadero). La Figura 1.6 muestra las concentraciones de  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  después del catalizador NSR y después de la doble configuración NSR-SCR, obtenidas por Corbos et al. [82, 83].

Un sistema similar (Pt-Rh NSR + Cu/zeolita) también ha sido investigado recientemente por McCabe et al. [84-86] de Ford Motor Company. Distintos experimentos probaron que Cu/zeolita es un buen catalizador para la reducción de  $\text{NO}_x$ , tanto por  $\text{NH}_3$  como por alquenos. Estos autores lograron alta resistencia a la desactivación por hidrocarburos y azufre con una nueva generación de Cu/zeolita (Cu/CHA) que mostró mejores comportamientos que el catalizador de la primera generación compuesto por Fe/BEA. El sistema NSR-SCR es más eficiente que el catalizador NSR hasta temperaturas de 425 °C; por encima de esta temperatura el catalizador SCR no tiene efecto y es ventajoso incrementar la carga



**Figura 1.6.** Selectividad hacia NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O a la salida del catalizador NSR PtRh-Ba, y después de la doble configuración NSR-SCR PtRh/Ba + Cu/ZSM-5, a 250, 300 y 400 °C. Condiciones cíclicas: 100 s pobre (500 ppm NO + 0.13% CO/H<sub>2</sub> + 167 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 1% CO<sub>2</sub> + 10% O<sub>2</sub> in He) y 10 s rica (100 ppm NO + 8.53% CO/H<sub>2</sub> + 1% CO<sub>2</sub> en He [32].

de catalizador NSR. Sin embargo, temperaturas tan altas no suelen encontrarse en la operación normal de un motor diésel.

La eficiencia de Cu/BETA y Cu/ZSM-5 como catalizador SCR acoplado con Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido publicada recientemente por De la Torre et al. [87] con resultados de esta tesis doctoral, por lo que los mismos no se presentan en esta introducción (ver Capítulo 4). No obstante, puede decirse que ambas zeolitas proporcionan co-catalizadores muy activos para promover la reducción de NO<sub>x</sub> con relación a sistemas simples con catalizador NSR únicamente.

#### 1.4.3.4. Otros sistemas acoplados

Sistemas acoplados de NSR con catalizadores SCR Fe/zeolita han sido estudiados por diferentes autores, en partículas el grupo del Prof. Forzatti en el

Politécnico de Milán [88-90], el grupo Daimler AG [91-94] y otros [57, 95, 96]. Los catalizadores Fe/zeolita generalmente son menos activos en SCR que los catalizadores Cu/zeolita a bajas temperaturas (Figura 1.7), aunque más selectivos hacia  $N_2$ . Sin embargo, dependiendo de la naturaleza de la zeolita, se pueden obtener distintos resultados: p.e. Cu/ZSM-5 puede llegar a ser algo más selectivo que Fe/ZSM-5 cuando se utilizan catalizadores de doble capa NSR-SCR/monolito [97]. Un estudio comparativo de catalizadores SCR de Cu y Fe soportado sobre zeolitas BETA y ZSM-5 ha sido realizado como parte de esta tesis doctoral, y serán presentados en el Capítulo 4.

Sullivan y Keane [98] han propuesto un sistema en el que los componentes de los catalizadores NSR y SCR incluyen los mismos materiales, en concreto Ba/ZSM-5, Fe/ZSM-5 y Ba-Fe/ZSM-5, requiriendo  $O_2$  para desorber los  $NO_x$  previamente adsorbidos sobre el catalizador, mientras que el  $NH_3$  es capaz de reaccionar con estos  $NO_x$  almacenados desde la fase gas. Es interesante la conclusión obtenida por estos autores de que se produce  $N_2O$  de la reacción  $NH_3(g) + NO(ads)$  sobre

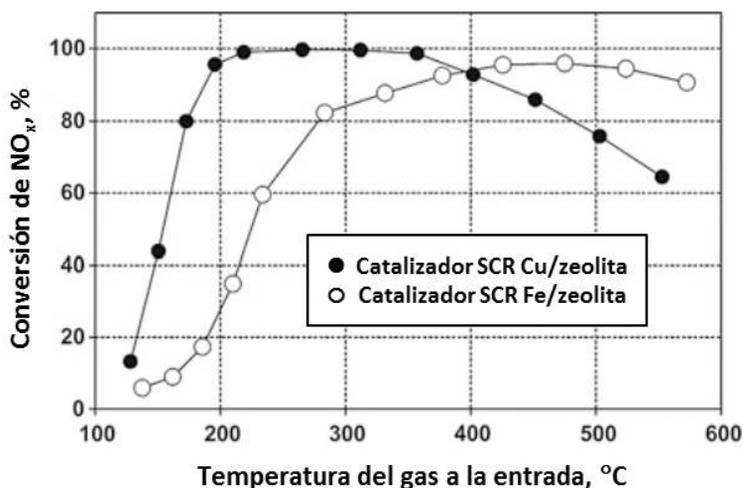


Figura 1.7. Actividad De $NO_x$  de catalizadores SCR basados en Cu/zeolita y Fe/zeolita con la temperatura de operación (adaptada de ref. [86]).

Ba/ZSM-5 y Fe/ZSM-5, pero en bastante menos extensión en el catalizador compuesto Fe-Ba/ZSM-5.

Corbos et al. [83] han investigado el acoplamiento de Pt-Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes catalizadores SCR, tales como Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZSM-5, Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como ya se ha comentado, el catalizador SCR Cu/ZSM-5 proporcionó los mejores resultados. También se obtuvieron excelentes comportamientos con Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mientras que la adición de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al catalizador NSR no tuvo influencia significativa. Estos autores mostraron que el efecto negativo del agua sobre el comportamiento global del sistema Pt-Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cu/ZSM-5 era debido a una inhibición por distintas reacciones que ocurren sobre el catalizador Cu/ZSM-5.

Can et al. [99] también estudiaron la combinación de un catalizador modelo NSR (1% Pt-10% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con catalizadores SCR basados sobre óxidos, p.e. WO<sub>3</sub> sobre óxidos mixtos Ce-Zr. Estos autores estudiaron el efecto de la composición de los óxidos mixtos Ce-Zr con una carga constante WO<sub>3</sub> (10% W, añadido por impregnación). En el sistema combinado NSR + SCR, la eficiencia de eliminación de NO<sub>x</sub> puede mejorarse hasta en 24 puntos a 300 °C para el catalizador con composición Ce/Zr = 20/80.

Finalmente, es interesante citar el trabajo de Kim et al. [100], acerca de un sistema acoplado de HC-SCR y NH<sub>3</sub>-SCR. Aunque con ciertas diferencias, este sistema se ajusta al mismo principio: el primer lecho (compuesto de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es activo para la reducción de NO<sub>x</sub> y alcoholes, pero también produce NH<sub>3</sub> y HCN, que pueden ser usados en el segundo lecho (Cu-Co/Y o Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para reducir los NO<sub>x</sub> no convertidos con NH<sub>3</sub>.

## **1.5. EL PAPEL DE LOS CENTROS ACTIVOS DE Cu SOBRE EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE SISTEMAS Cu/ZEOLITA**

La mayoría de los autores coincide en que la naturaleza de los centros activos de cobre está fuertemente influenciada por la temperatura de reacción y por las propiedades de la zeolita utilizada. Por ejemplo, en la zeolita FAU, las especies diméricas [Cu-O-Cu]<sup>2+</sup> son las que catalizan la reacción NH<sub>3</sub>-SCR a temperaturas

por debajo de 300 °C [101]. Para la descomposición de NO, Moretti et al. [102, 103] también propusieron que los centros activos principales sobre ZSM-5 (con relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 66 y 80) son las especies diméricas de cobre fuertemente ancladas sobre las especies de AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> más próximas a la estructura. Por el contrario, otros autores [104, 105] sugieren que Cu<sup>2+</sup> es la especie activa a temperaturas más altas (T>350 °C) sobre Na/Y.

A temperaturas por debajo de 250 °C, Sjövall et al. [106] observaron un efecto beneficioso del O<sub>2</sub> sobre la actividad, al contrario de lo que ocurre a temperaturas más altas. El NH<sub>3</sub> no convertido y finalmente emitido también se ve afectado por la temperatura, p.e. a 175 °C se requieren cantidades iguales de NO<sub>x</sub> y NH<sub>3</sub>. De hecho, sobre Cu/ZSM-5 la conversión de NO<sub>x</sub> se produce por la reacción entre NO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> (ads). A temperaturas más altas, también ocurre la oxidación de NH<sub>3</sub>. Sin embargo, si se expone el catalizador a cantidades equimoleculares de NO y NO<sub>2</sub>, la conversión de NO<sub>x</sub> se incrementa y se observa la formación de cierta cantidad de N<sub>2</sub>O.

Desafortunadamente, el catalizador Cu/ZSM-5 sufre desactivación por agua y térmica, lo que conduce a la segregación de iones de Cu de la extrared y/o a la sinterización de especies tipo CuO. Para mejorar la durabilidad de la actividad a baja temperatura, Seo et al. [107] estudiaron la influencia sobre el comportamiento DeNO<sub>x</sub> de añadir ZrO<sub>2</sub> al catalizador SCR Cu/ZSM-5, concluyendo que un 2% de ZrO<sub>2</sub> incrementa la fuerza de los centros ácidos del catalizador, mejorando en un 10-20% la conversión de NO<sub>x</sub> en el intervalo de temperatura 200-300 °C, así como la durabilidad del catalizador Cu/ZSM-5.

## **1.6. ENVEJECIMIENTO TÉRMICO**

Claramente, para aplicaciones SCR es extremadamente importante comprender el envejecimiento térmico de los catalizadores a lo largo de toda la vida del vehículo y desarrollar formulaciones SCR que puedan resistir condiciones de temperatura elevada. Se ha publicado que las eficiencias de reducción de NO<sub>x</sub> de catalizadores SCR Cu/zeolita y Fe/zeolita se degradan gradualmente después

de largos periodos sometidos a altas temperaturas, especialmente en presencia de vapor de agua [108, 109]. En general, la desactivación por envejecimiento hidrotérmico de los catalizadores SCR basados en zeolita puede ocurrir a través de tres mecanismos principales: desaluminización, sinterización y colapso térmico. La pérdida de capacidad de almacenamiento de  $\text{NH}_3$  debida a la desaluminización de la zeolita suele identificarse como la mayor causa de degradación del catalizador [110, 111]. Cavataio et al. [110] investigaron la durabilidad térmica como una función del kilometraje; a una temperatura de envejecimiento hidrotérmico de  $670\text{ }^\circ\text{C}$ , no observaron cambio apreciable en el comportamiento de la reducción de  $\text{NO}_x$  en catalizador Cu/zeolita y Fe/zeolita.

Más recientemente, se ha sintetizado una nueva zeolita SSZ-13, con estructura chabazita (CHA), con un diámetro de poro relativamente pequeño ( $3,8\text{ \AA}$ ) formado por un anillo de 8 elementos. Kwak et al. [25, 112] han desarrollado catalizadores de  $\text{Cu}^{2+}$  intercambiado sobre la zeolita SSZ-13, demostrando una mejora importante de la estabilidad térmica de este catalizador, así como con  $\text{Cu}^{2+}$  intercambiado sobre SAPO-34, zeolita esta última también con estructura CHA. Estos autores demuestran que Cu/SSZ-13 logra conversiones de  $\text{NO}_x$  próximas al 100% en un amplio rango de temperaturas ( $160\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ ). Además, su actividad supera el 80% incluso después del tratamiento hidrotérmico a alta temperatura y envenenamiento por HC. Adicionalmente, Cu/SSZ-13 es un catalizador más selectivo hacia la formación de  $\text{N}_2$ , produciendo sólo pequeñas cantidades de subproductos indeseables, tales como  $\text{N}_2\text{O}$ . Este excelente comportamiento de SSZ-13 ha sido atribuido a la localización de los iones de cobre justo en el exterior de los anillos de 6 elementos de la red de la zeolita.

En resumen, el cobre intercambiado sobre zeolitas con estructuras CHA, tales como SSZ-13 y SAPO-34, proporcionan actividad  $\text{DeNO}_x$  muy superior y selectividad hacia la formación de  $\text{N}_2$ , así como una elevada resistencia hidrotérmica en comparación con los catalizadores SCR más convencionales Cu/BETA y Cu/ZSM-5, lo que los posicionan como catalizadores muy prometedores para la aplicación SCR en la eliminación de  $\text{NO}_x$  en gases de escape de motores de mezcla pobre. En esta tesis doctoral también se van a abordar

estudios de durabilidad de catalizadores Cu/CHA, comparativamente con catalizadores Cu/ZSM-5 y Cu/BETA (Capítulos 3 y 4).

## **1.7. MECANISMOS Y CINÉTICA DE LAS REACCIONES NH<sub>3</sub>-SCR**

El sistema de reacciones NH<sub>3</sub>-SCR involucran un número importante de reacciones específicas, alguna de las cuales ya han sido descritas en las secciones anteriores. El diseño de nuevas formulaciones catalíticas así como su comportamiento en la aplicación real pueden mejorarse mediante el conocimiento de las características de los sistemas, tales como la composición y estructura de los catalizadores [113], la influencia de los procesos de transporte de propiedad y características del reactor y su comportamiento [114], así como los mecanismos y cinética de las reacciones principales involucradas. En esta sección se presenta una detallada revisión bibliográfica de los mecanismos SCR y modelos cinéticos correspondientes realizados en los últimos años por diferentes autores, sobre los principales tipos de catalizador.

### **1.7.1. Catalizadores V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>**

La tecnología SCR para el control de NO<sub>x</sub> en las emisiones de los motores diésel se introdujo en el mercado en el año 2005 por Daimler para aplicaciones en vehículos pesados, bajo la marca BlueTec®, basada en el uso de catalizadores monolíticos con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. La aplicación de esta nueva tecnología para fuentes móviles pudo optimizarse mediante la determinación de modelos cinéticos del proceso SCR a partir de experimentos realizados en estado no estacionario. Asimismo, herramientas de simulación capaces de describir el comportamiento de los convertidores catalíticos en función de distintos parámetros de operación han permitido el desarrollo y diseño de nuevas tecnologías. Estos modelos han estado basados, generalmente, en investigaciones complejas sobre la reactividad, química, mecanismos catalíticos y cinética de las reacciones NH<sub>3</sub>-NO/NO<sub>2</sub> en el sistema SCR. Nova y Tronconi [115] han realizado recientemente una revisión sobre los mecanismos de las reacciones y determinado los parámetros cinéticos en sistemas basados en la formulación

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, recopilando los trabajos realizados con anterioridad en sus laboratorios (Politécnico de Milán) y contrastando los resultados obtenidos [116-125].

#### 1.7.1.1. Oxidación de NH<sub>3</sub>

La investigación experimental realizada por los investigadores del Politécnico de Milán comenzó con el estudio del sistema reactivo más sencillo, incluyendo exclusivamente NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> como reactivos. En este caso, básicamente se espera que ocurran dos procesos principales, en concreto, la adsorción-desorción de NH<sub>3</sub> y, a más alta temperatura, su oxidación por O<sub>2</sub> de la fase gaseosa. La capacidad de adsorción de NH<sub>3</sub> es una característica importante de los catalizadores SCR; de hecho, todos los autores que habían estudiado previamente el proceso SCR en aplicaciones estacionarias, concluyeron que en las reacciones SCR el NH<sub>3</sub> reacciona desde un estado fuertemente adsorbido [126-131]. Además, la afinidad de este reactivo por la superficie del catalizador disminuye el efecto denominado “deslizamiento de NH<sub>3</sub> (*ammonia slip*)”, que es la emisión indeseable a la salida del reactor de NH<sub>3</sub> no reaccionado. Esto hace que un adecuado comportamiento del proceso adsorción-desorción de NH<sub>3</sub> sea estrictamente necesario para una correcta descripción del proceso SCR. Para obtener información cuantitativa acerca del proceso de adsorción-desorción de NH<sub>3</sub> en función de la temperatura sobre el catalizador SCR basado en vanadio, Nova et al. [132-134] realizaron una serie de experimentos específicos en régimen transitorio (1000 ppm NH<sub>3</sub>, 2% O<sub>2</sub>, 1% H<sub>2</sub>O, balance de He, T = 50-200 °C). Estos trabajos, al igual que los de otros autores [131-138] concluyen de forma general que el NH<sub>3</sub> puede adsorberse de dos formas diferentes: i) NH<sub>3</sub> adsorbido molecularmente, mediante una interacción tipo Lewis con cationes no saturados, y ii) NH<sub>3</sub> adsorbido como iones amonio sobre grupos hidroxilos superficiales considerados como centros ácidos Brønsted. Sin embargo, los distintos autores tienen diferente opinión sobre cuál de los dos tipos de centro es responsable de la adsorción de cada una de las especies.

Existe en la literatura científica un número importante de referencias con distintas expresiones de velocidad posibles para el proceso de adsorción-

desorción de  $\text{NH}_3$  [132-134, 139-141]. Lietti et al. [139] propusieron que la adsorción de  $\text{NH}_3$  ocurre vía un proceso no activado ( $E_a = 0$ ), lo que sugiere la espontaneidad de adsorción de una molécula básica, tal como el  $\text{NH}_3$  sobre los centros ácidos superficiales del catalizador. En este trabajo se propusieron diferentes expresiones de velocidad para la desorción del  $\text{NH}_3$ , incluyendo un modelo sencillo basado en la isoterma de Langmuir y otras expresiones más complicadas que consideran la heterogeneidad de la superficie del catalizador, basados en las isotermas de Temkin y de Freundlich, resultando finalmente como las de mejor ajuste

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{NH}_3} \theta_{\text{libre}} \quad (1.22)$$

$$r_{\text{des}} = k_{\text{des}}^0 \exp\left[-\frac{E_{\text{des}}^0}{RT}(1 - \alpha\theta_{\text{NH}_3})\right] \theta_{\text{NH}_3} \quad (1.23)$$

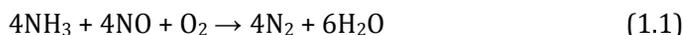
que corresponden a la adsorción de  $\text{NH}_3$  no activada (Ec. 1.22) y cinética de adsorción-desorción tipo Temkin (Ec. 1.23), en las que  $\theta_{\text{libre}} = 1 - \theta_{\text{NH}_3}$ . Nova et al. [132-134] propusieron para la velocidad de oxidación del  $\text{NH}_3$  una ecuación empírica del tipo

$$r_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \theta_{\text{NH}_3} (p_{\text{O}_2} / 0,02)^\beta \quad (1.24)$$

que incorpora el efecto del  $\text{O}_2$  observado experimentalmente. Los parámetros cinéticos se ajustaron por regresión no lineal multirrespuesta, mientras que los parámetros para la cinética de adsorción-desorción de  $\text{NH}_3$  se mantuvieron en los valores estimados en los ajustes anteriormente mencionados. Este modelo cinético era capaz de ajustar datos experimentales de la evolución de las curvas de ignición de la oxidación del  $\text{NH}_3$ .

#### 1.7.1.2. Reacción SCR estándar

Una vez concluido el estudio de la adsorción, desorción y oxidación del  $\text{NH}_3$ , Nova et al. [132-134] investigaron el sistema de reacción  $\text{NH}_3\text{-NO}/\text{O}_2$ , correspondiente a la reacción SCR estándar:



Para establecer un modelo cinético capaz de describir la reactividad del sistema  $\text{NH}_3\text{-NO/O}_2$ , estos autores realizaron experimentos de reducción a temperatura programada en estado transitorio en un amplio intervalo de temperatura (50-550 °C). A temperaturas próximas a 150 °C, el consumo de NO y  $\text{NH}_3$  y la producción de  $\text{N}_2$  seguían la estequiometría de la reacción (1.1). Cuando la temperatura del catalizador alcanzaba 350 °C, los autores observaron conversión total de NO con selectividad 100% a  $\text{N}_2$ . Sin embargo, no observaron formación de  $\text{NO}_2$  ni de  $\text{N}_2\text{O}$ , aunque sí un efecto promotor moderado del oxígeno sobre la actividad SCR en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

Para el análisis cinético del conjunto de datos recogidos en estado transitorio sobre catalizador SCR en polvo, Nova et al. [132-134] aplicaron un modelo de flujo pistón dinámico, unidimensional e isoterma, considerando conjuntamente con la reacción SCR estándar los procesos de adsorción, desorción y oxidación del  $\text{NH}_3$  (Ecs. 1.22, 1.23 y 1.24). La ecuación cinética resultante para la reacción SCR estándar fue

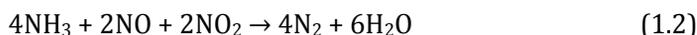
$$r_{\text{NO,est.}} = \frac{k_{\text{NO}} C_{\text{NO}} \theta_{\text{NH}_3}}{\left(1 + K_{\text{NH}_3} \frac{\theta_{\text{NH}_3}}{1 - \theta_{\text{NH}_3}}\right) \left(1 + k_{\text{O}_2} \frac{C_{\text{NO}} \theta_{\text{NH}_3}}{p_{\text{O}_2}^{1/4}}\right)} \quad (1.25)$$

correspondiente a un mecanismo redox sobre dos tipos diferentes de centros activos en la superficie del catalizador  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ : un centro redox para la adsorción/reacción de NO y un centro ácido para la adsorción de  $\text{NH}_3$ . Kapteijn et al. [142] y Valdés-Solís et al. [143, 144] también llegaron a deducir expresiones de velocidad similares para catalizadores  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  y catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5$  soportados sobre carbón, respectivamente.

### 1.7.1.3. Reacciones en el sistema $\text{NH}_3\text{-NO/NO}_2$

Nova et al. [123] realizaron una investigación sistemática de este sistema de reacción para todo el intervalo de relaciones  $\text{NO/NO}_x$  (de 0 a 1) y en un intervalo representativo de temperaturas (160-425 °C). Con una alimentación de 1000 ppm

de NH<sub>3</sub>, 750 ppm de NO, 250 ppm NO<sub>2</sub>, 2% O<sub>2</sub> y 1% H<sub>2</sub>O con balance de He, en experimentos en estado estacionario, observaron una producción de 500 ppm de N<sub>2</sub>, que asociaron al consumo total de NO<sub>2</sub> y un consumo de 250 ppm de NO y 500 ppm de NH<sub>3</sub>, lo que reproducía exactamente la estequiometría de la reacción catalítica selectiva rápida (“fast SCR”):



que además, es responsable de una mejora de la actividad a temperaturas bajas. La reacción SCR rápida prevalece en todo el intervalo de temperatura analizado por estos autores, entre 175 y 425 °C, conduciendo a conversiones de NO y NO<sub>2</sub> similares, mientras que las tendencias del NH<sub>3</sub> y del N<sub>2</sub> resultan como imágenes especulares, de acuerdo a la reacción (1.2).

El análisis cinético de la abundante serie de datos experimentales recogidos por Nova et al. [123] en estado transitorio con distintas relaciones NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> en la alimentación, extendiendo la cinética redox sobre dos centros presentada anteriormente para el subsistema NH<sub>3</sub>-NO/O<sub>2</sub>, condujo a un modelo cinético global para el sistema SCR NH<sub>3</sub>-NO/NO<sub>2</sub>

$$r_{\text{DeNO}_x} = \frac{k_{\text{NO}} C_{\text{NO}} \theta_{\text{NH}_3}}{\left(1 + K_{\text{NH}_3} \frac{\theta_{\text{NH}_3}}{1 - \theta_{\text{NH}_3} - \theta_{\text{HNO}_3}}\right) \left(1 + \frac{k_{\text{NO}} C_{\text{NO}} \theta_{\text{NH}_3}}{k_{\text{ox1}} p_{\text{ox}}^{1/4} + k_{\text{ox2}} \theta_{\text{HNO}_3}}\right)} \quad (1.26)$$

que expresa la velocidad total de reducción de NO asociada tanto a la reacción SCR estándar (reacción 1.1) como a la reacción SCR rápida (1.2), es decir,  $r_{\text{DeNO}_x} = r_{\text{est.}} + r_{\text{ráp.}}$ . Es interesante observar el comportamiento asintótico de la Ec. (1.26) en diferentes condiciones de operación. En ausencia de NO<sub>2</sub>,  $\theta_{\text{HNO}_3} \rightarrow 0$  y la Ec. (1.26) se reduce a la ecuación de velocidad correspondiente al mecanismo redox con 2 centros propuesta para la reacción estándar SCR, Ec. (1.25).

Estos mismos autores fueron capaces de desacoplar las contribuciones de ambas reacciones, estándar y rápida, en la velocidad SCR global de NO, resultando

para la reacción SCR rápida (reacción 1.2), activa en ausencia de O<sub>2</sub>, la siguiente expresión de velocidad

$$r_{\text{NO, rp.}} = \frac{k_{\text{NO}} C_{\text{NO}} \theta_{\text{NH}_3}}{\left(1 + K_{\text{NH}_3} \frac{\theta_{\text{NH}_3}}{1 - \theta_{\text{NH}_3} - \theta_{\text{HNO}_3}}\right) \left(\frac{k_{\text{NO}} C_{\text{NO}} \theta_{\text{NH}_3}}{k_{\text{ox2}} \theta_{\text{HNO}_3}}\right)} \quad (1.27)$$

### 1.7.2. Catalizadores Cu/zeolita

Tal como ya se ha descrito en la secci3n 1.3, un importante grupo de catalizadores para la reducci3n de NO<sub>x</sub>, mediante NH<sub>3</sub>-SCR está representado por cobre intercambiado sobre zeolitas [101, 106, 145-151], habiéndose considerado distintos tipos de zeolitas, p.e. Cu/ZSM-5 [87, 152-158], Cu/FAU [159], Cu/BETA [87, 156-158, 160, 161] y Cu/Y [162] y más recientemente, cobre intercambiado con estructuras tipo chabazita, tales como Cu/SAPO-34 [30, 163, 164] y Cu/SSZ-13 [165] debido a su elevada estabilidad térmica y resistencia al envenenamiento por hidrocarburos [163-165].

Las zeolitas intercambiadas con cobre almacenan grandes cantidades de NH<sub>3</sub>, lo que permite que el NH<sub>3</sub> almacenado en la superficie a temperaturas medias pueda ser utilizado a bajas temperaturas, en las que no es posible dosificar urea debido a la formaci3n de subproductos. Por tanto, es crucial describir los procesos de almacenamiento y desorci3n de NH<sub>3</sub> en el modelo cinético para que éste sea capaz de predecir variaciones en estados transitorios.

#### 1.7.2.1. Modelo cinético para el almacenamiento y desorci3n de NH<sub>3</sub>

La forma más común de describir la adsorci3n y desorci3n de NH<sub>3</sub> en catalizadores SCR es utilizar isoterma tipo Temkin [118, 152, 155, 166, 167], al igual que ya se ha descrito en el caso de los catalizadores V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, cuyos modelos cinéticos se han realizado en el apartado 1.7.1. Esto implica que la energía de activaci3n de la desorci3n de NH<sub>3</sub> es dependiente del porcentaje de recubrimiento de la superficie por NH<sub>3</sub>, tal como describe la Ec. (1.23). El modelo cinético global propuesto por Olsson et al. [152, 155] menciona que S1 es la

cantidad total de centros en el catalizador que pueden adsorber NH<sub>3</sub>, tanto los centros ácidos Brønsted de la zeolita como los diferentes centros activos de cobre, de acuerdo a la siguiente reacción:



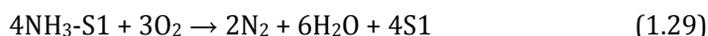
Adicionalmente, sobre los centros denominados S1, pueden adsorberse otras moléculas, tales como NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Sin embargo, estudios de resonancia electrónica paramagnética (EPR) [168, 169] y cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [162] publicados sugieren que el cobre es capaz de coordinarse con hasta cuatro moléculas de NH<sub>3</sub>, de acuerdo también con el mecanismo SCR publicado por Komatsu et al. [170]. Estas observaciones conllevaron a Sjövall et al. [155] a introducir los centros activos S1b, de tamaño triple a los del modelo sencillo definido por la reacción (1.28) que denominaron S1a, resultando en conjuntos S1a + S1b de tamaño 4 veces mayor que los centros de cobre. Estos autores consideraron que el H<sub>2</sub>O también se adsorbía en grandes cantidades sobre los centros S1b.

En los modelos cinéticos propuestos por Sjövall et al. [155] consideraron además otros centros ácidos denominados S2 y centros fisisorbidos denominados S3. Los grados de recubrimiento de la superficie calculados sugieren que el NH<sub>3</sub> es la especie más fuertemente adsorbida, bien sobre los centros ácidos Brønsted (S2) o sobre S1b (centro de Cu donde se adsorben NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O). La fuerza del enlace de NH<sub>3</sub> sobre el centro de cobre (S1a) responsable de estas reacciones es crítica para no bloquear la adsorción del O<sub>2</sub> y de las especies NO<sub>x</sub>, es decir, mantener la actividad de las diferentes reacciones SCR. Estos resultados demuestran claramente las complejas interacciones que ocurren entre NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y zeolita.

#### 1.7.2.2. Modelo cinético para la oxidación de NH<sub>3</sub>

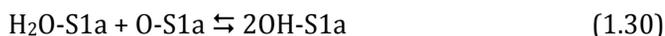
A elevadas temperaturas, el NH<sub>3</sub> se oxida por el O<sub>2</sub>, lo que disminuye la selectividad de la reacción SCR estándar (1.1). Por ello, generalmente, la oxidación del NH<sub>3</sub> suele analizarse de forma separada permitiendo disminuir la correlación entre los parámetros. En su modelo cinético global Olsson et al. [152] también

incluyeron la siguiente reacción, en la que el NH<sub>3</sub> almacenado sobre la superficie del catalizador, se oxida para producir N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O:



Ya que no observaron subproductos como NO o NO<sub>2</sub> durante la oxidación de NH<sub>3</sub>, estos autores no incluyeron en el modelo reacciones para su producción. A bajas temperaturas, no observaron oxidación del NH<sub>3</sub> y la desorción del NH<sub>3</sub> sólo fue visible cuando se incrementaba la temperatura. Sin embargo, a 300 °C observaron oxidación significativa de NH<sub>3</sub>, que se incrementaba a temperaturas más elevadas.

En un modelo cinético más detallado, Sjövall et al. [154] añadieron dos nuevas etapas de reacción, en las que el NH<sub>3</sub> se oxida sobre la superficie bien sólo con O<sub>2</sub> o, en una segunda etapa, en combinación con grupos hidroxilo. Los hidroxilos se producen de acuerdo a la siguiente reacción:



No obstante, en el modelo global descrito en la ref. [152] no se incluye el efecto del H<sub>2</sub>O al estar realizados todos los experimentos con elevadas concentraciones de H<sub>2</sub>O y considerar que su concentración es prácticamente invariable durante la reacción.

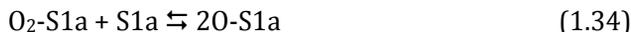
#### 1.7.2.3. Modelos cinéticos para el almacenamiento de NO<sub>x</sub> y la oxidación de NO

Sobre catalizadores Cu/zeolita se ha observado almacenamiento de NO<sub>x</sub> [153, 171]. Colombo et al. [171] examinaron el almacenamiento de NO<sub>2</sub> sobre catalizadores Cu/CHA preoxidados y prerreducidos. Cuando el catalizador se exponía a una corriente de NO<sub>2</sub>, observaron almacenamiento significativo y producción simultánea de NO debido a la formación de nitratos. Similares observaciones han sido publicadas por Olsson et al. [153] acerca de la adsorción de NO<sub>2</sub> sobre zeolita H-ZSM-5 pura, deduciendo un modelo cinético detallado, en el que esta adsorción queda descrita mediante la reacción



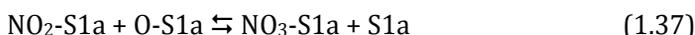
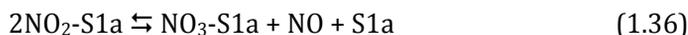
donde S2 es el centro ácido en la zeolita. Los parámetros deducidos para la reacción (1.31) fueron utilizados con posterioridad en el modelado del

almacenamiento de NO<sub>2</sub> sobre Cu/ZSM-5 (reacción 1.32), junto con otras etapas de reacción para describir la oxidación de NO.



donde S1a es el centro ácido de cobre. Para simplificar el modelo cinético detallado, Olsson et al. [153] utilizaron un mecanismo Eley-Rideal para la oxidación de NO. Sólo observaron pequeñas cantidades de NO adsorbidas en el catalizador, por lo que el almacenamiento de NO no era crítico para su modelo.

Metkar et al. [151] desarrollaron un modelo cinético global a partir de las reacciones 1.32-1.35, junto con las dos siguientes reacciones:



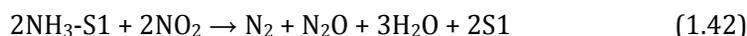
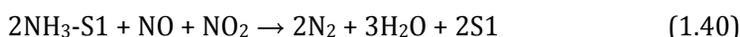
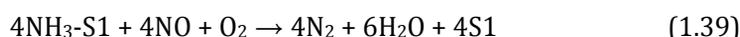
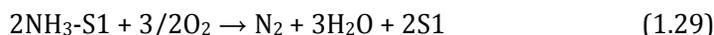
que también habían sido utilizadas por Olsson et al. [153] para describir la producción de NO cuando el catalizador era expuesto a una corriente de NO<sub>2</sub> mediante la reacción de oxidación de nitritos por NO<sub>2</sub> para producir simultáneamente nitratos y NO (reacción 1.36).

Metkar et al. [151] propusieron la siguiente ecuación como la que mejor ajustaba a sus datos experimentales, tanto para el catalizador Fe/ZSM-5 como Cu/CHA, resultado de considerar la reacción (1.35), de tipo Eley-Rideal, como la etapa determinante de la velocidad de reacción:

$$r_{\text{NO,ox}} = \frac{k_{f3} \sqrt{k_1 k_2} \left( X_{\text{NO},s} \sqrt{X_{\text{O}_2,s}} - \frac{X_{\text{NO}_2,s}}{K_{\text{eq}}} \right)}{1 + K_1 X_{\text{O}_2,s} + \sqrt{K_1 K_2 X_{\text{O}_2,s}} + K_4 X_{\text{NO}_2,s} + \sqrt{\frac{K_5 K_4^3 X_{\text{NO}_2,s}^3 \sqrt{K_1 K_2 X_{\text{O}_2,s}}}{X_{\text{NO},s}}}} \quad (1.38)$$

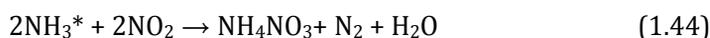
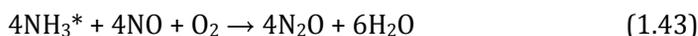
#### 1.7.2.4. Modelos cinéticos para el sistema de reacciones SCR

Olsson et al. [152] desarrollaron un modelo cinético global para la reacción NH<sub>3</sub>-SCR sobre un catalizador Cu/ZSM-5, considerando las siguientes etapas:



La primera etapa de adsorción-desorción de NH<sub>3</sub> (reacción 1.28) fue ajustada mediante experimentos de desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub> tal como se ha descrito en apartado 1.7.2.1. Los parámetros de las etapas segunda y tercera, oxidación de NH<sub>3</sub> (reacción 1.29) y oxidación de NO (reacción 1.4), respectivamente, se determinaron de series separadas de experimentos. Las reacciones (1.39), (1.40) y (1.41) se corresponden con la reacción SCR estándar, la SCR rápida con cantidades estequiométricas de NO y NO<sub>2</sub>, y la reacción de reducción de NH<sub>3</sub> con NO<sub>2</sub> solamente. La etapa final, reacción (1.42) es la producción de N<sub>2</sub>O a partir de NH<sub>3</sub> adsorbido y NO<sub>2</sub>. El modelo cinético desarrollado fue validado con experimentos adicionales no incluidos durante el desarrollo del propio modelo.

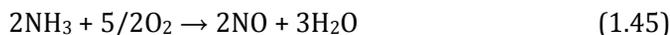
Nova et al. [172] presentaron un modelo cinético global para el sistema NH<sub>3</sub>-SCR, sobre un catalizador Cu/zeolita, utilizando las mismas siete reacciones anteriormente mencionadas, pero incluyendo las dos siguientes nuevas reacciones:



correspondientes a la formación de N<sub>2</sub>O por reacción entre NH<sub>3</sub> en la superficie (NH<sub>3</sub><sup>\*</sup>) y NO, y a la formación de nitrato amónico por reacción del NH<sub>3</sub><sup>\*</sup> con NO<sub>2</sub> desde la fase gas. Este modelo describe muy bien los datos experimentales obtenidos por Nova et al. [172] y ha sido posteriormente utilizado para simular experimentos con relación NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> variable.

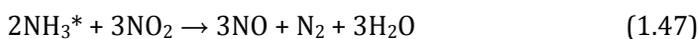
La conversión de NO<sub>x</sub> alcanza su máximo para una relación NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> del 66% y disminuye para valores superiores al ser la reacción lenta SCR con NO<sub>2</sub> la más dominante. La producción de N<sub>2</sub>O muestra un máximo a temperatura más baja, sugiriendo estos autores que es debido a que el nitrato amónico es un producto intermedio para la producción de N<sub>2</sub>O que se descompone a temperaturas más altas.

Pant y Schmiege [149] utilizaron el modelo desarrollado por Olsson et al. [152] con una variación; en lugar de utilizar la oxidación de NH<sub>3</sub> a N<sub>2</sub> (reacción 1.29), consideraron la oxidación hacia NO:



debido a su observación de formación de NO sobre el catalizador a elevadas temperaturas. Estos autores investigaron la influencia de la velocidad espacial y composición del gas, utilizando gases diésel reales e inyección de urea.

Watling et al. [173] utilizaron un modelo cinético para simular el nuevo ciclo de conducción europea (NEDC, *New European Drive Cycle*) sobre un filtro de partículas recubierto con Cu/zeolita. Las reacciones que utilizaron para describir el sistema SCR han sido las mismas siete utilizadas por Olsson et al. [152], junto con:



Este modelo ha sido utilizado para describir la acumulación de NO<sub>x</sub> durante la prueba NEDC, obteniéndose muy buenos ajustes entre los resultados experimentales y los predichos por el modelo.

Además, también se han desarrollado modelos cinéticos más detallados [153-155], construidos a partir de los submodelos previamente descritos en este capítulo. La complejidad matemática de estos modelos dificulta su introducción en los algoritmos para la simulación de los sistemas utilizados en la aplicación práctica, incrementando además de forma innecesaria los tiempos de resolución.

## **1.8. MODELIZACIÓN MATEMÁTICA DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE GASES DE ESCAPE**

Los sistemas de tratamiento planteados para los automóviles modernos tienen configuraciones y sistemas de gestión complejos. Estos sistemas no sólo consisten de los dispositivos de tratamiento, tales como catalizadores y filtros de partículas, debiéndose además considerar para su correcto funcionamiento los sistemas de dosificación de combustible o DEF (urea o similar), mezcladores y sensores de temperatura, presión o concentración de los gases. Todos estos dispositivos deben ser descritos matemáticamente para poder simular el sistema de tratamiento completo. Con el objeto de no requerir tiempos computacionales demasiado elevados, estos modelos no deben ser demasiado complejos, aunque lo suficiente para que puedan predecir adecuadamente el comportamiento del sistema en un amplio intervalo de temperaturas de operación.

Todos los modelos de simulación desarrollados deberían poderse integrar y conectarse unos con otros en entornos virtuales que proporcionaran una herramienta robusta y lo suficientemente flexible para que pueda ser fácilmente adaptada o acoplada con otras herramientas de simulación. Por ejemplo, en Daimler, [174] existe una herramienta de simulación para tratamiento de gases de escape, denominada *ExACT (Exhaust Aftertreatment Components Toolbox)*, que utiliza MATLAB/Simulink, sobre la que se pueden integrar distintas funciones programadas en lenguaje Fortran.

En lo que respecta a los contenidos de esta tesis doctoral, una vez desarrollados esquemas cinéticos de los sistemas de reacción involucrados en los sistemas de tratamiento, debe centrarse la atención en la

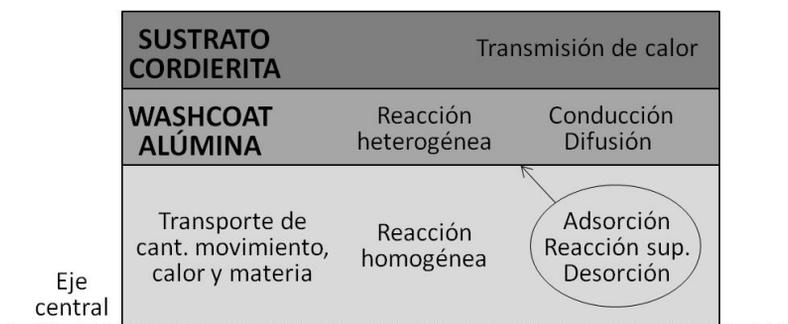
modelización/simulación de la operación en el convertidor catalítico. Para la descripción completa del sistema, además de los modelos cinéticos de las reacciones involucradas, deberán considerarse otros parámetros de transporte de cantidad de movimiento y energía.

### **1.8.1. Modelización del reactor monolítico**

En la aplicación real de eliminación de  $\text{NO}_x$  de gases de escape de automóviles, debido a los elevados caudales de gases a tratar y escaso volumen de los convertidores catalíticos (dada la escasa disponibilidad de espacio), los catalizadores deben ir depositados sobre estructuras monolíticas, generalmente de cordierita con una densidad de 300-400 cpsi (48-64 celdas  $\text{cm}^{-2}$ ).

El comportamiento de un reactor monolítico es una función compleja de los parámetros de diseño (geometría, dimensión de los canales y espesor de la pared), de las condiciones de operación (temperatura, flujos de reactivo) y de las propiedades tanto del catalizador (carga de especies activas, naturaleza y espesor del recubrimiento) como del medio de reacción.

La complejidad de los modelos matemáticos para reactores monolíticos depende de la descripción de los flujos de reactivos a través de los canales, de los modelos cinéticos de las reacciones químicas, de la transferencia de calor y materia en las fases fluida y sólida, etc, tal como se representa en la Figura 1.8 para uno de los canales del monolito. Cuando el catalizador puede ser representado por un único canal de monolito y se asume la distribución del flujo de gas uniforme sobre el área frontal del catalizador, el modelo, denominado 1D (unidimensional) puede solucionarse con una matemática relativamente sencilla [175-178]. El canal del monolito se puede describir matemáticamente como un reactor de flujo pistón, básicamente con dos fases: la fase gas, con flujo axial laminar, relevante en prácticamente cualquier condición; y la capa de recubrimiento en la pared del monolito (fase sólida), sobre la que tienen lugar las reacciones catalíticas heterogéneas [179, 180]. Aunque a elevadas temperaturas



**Figura 1.8.** Etapas de transporte de movimiento, calor y materia, y etapas de reacción en un canal de monolito (se representa una semisección del canal).

(>600 °C) pueden ocurrir reacciones homogéneas en fase gas, estas suelen tener menor importancia que las rápidas reacciones catalíticas heterogéneas.

A lo largo del canal, tiene lugar transporte convectivo de calor y materia en la fase gas, mientras que perpendicularmente a la dirección axial debe considerarse transferencia de calor y materia entre la fase gas y la fase sólida del recubrimiento. Este último transporte puede describirse por una aproximación del gradiente lineal con coeficientes de transferencia derivados de distintas correlaciones de los números adimensionales Nusselt y Sherwood [175]. La velocidad de flujo másico de gas puede considerarse constante a lo largo del canal, ya que los cambios en el número de moles totales causados por la reacción y la acumulación son prácticamente despreciables. Dentro del recubrimiento (fase sólida) debe considerarse la difusión interna en la dirección radial, la reacciones superficiales catalíticas y posibles términos de acumulación de materia, además de la acumulación de calor y la transferencia por conducción tanto en la dirección axial como radial. Para considerar los fenómenos de transporte radiales en el modelo debe extenderse a una estructura 1+1D.

Las reacciones químicas, tal como se ha ido mencionando en los distintos apartados de la sección 1.7, suelen estar descritas mediante reacciones globales y formulaciones de la ecuación de velocidad del tipo Eley-Rideal o Langmuir-

Hinshelwood. Estos “modelos globales” requieren menos esfuerzo computacional comparado con mecanismos que consideran un número elevado de etapas elementales, que en la sección 1.7 se han denominado “modelos detallados”.

Recientemente, algunos investigadores con fuerte conocimiento matemático, han comenzado a realizar modelización/simulación de los reactores monolíticos catalizados con modelos 3D y a escala completa [181]. Sin embargo, estos modelos matemáticos complejos requieren una capacidad de procesado numérico considerada elevada, incluso hoy en día. Además, las cinéticas de reacción utilizadas en estos modelos no suelen ser adecuadas, para el uso rutinario en la aplicación práctica, dado el elevado número de parámetros ajustables. Esto hace que la verificación del modelo sea muy difícil e incremente el número de experimentos necesarios.

Los grupos ingenieriles [91, 182, 183] con mayor conocimiento de los procesos físico-químicos involucrados en estos sistemas, tienden a aprovechar software y rutinas comerciales para la resolución de los modelos planteados. Los modelos 1D y 2D [182-184] suelen resolverse generalmente utilizando el método de los elementos finitos, implementado en software avanzado, tal como COMSOL Multiphysics, que permite la resolución en estado estacionario y transitorio. Otros autores [153, 185] no declaran el software utilizado para la resolución de los modelos matemáticos que plantean. Algunas subrutinas suelen resolverse a través de software más sencillo, p.e. Polymath o Matlab, que generalmente pueden integrarse con facilidad dentro de COMSOL Multiphysics.

## **1.9. OBJECTIVES AND SCOPE OF THE THESIS**

NSR and SCR technologies for NO<sub>x</sub> removal in diesel or lean burn engines gas exhausts, where fuel combustion takes place with high air/fuel ratios ( $A/C > 20$ ) are relatively young (although abundant information is available for stationary industrial processes). Although important progress has been made in the molecular, kinetic description and understanding of these systems, both

technologies could still be much improved, not being yet definitely established the most suitable technology to dominate the car market in the future.

Among the research topics studied in TQSA (Chemical Technologies for Environmental Sustainability) research group, a major challenge is the better understanding and technological advances for NSR, SCR or combined NSR-SCR systems for efficient NO<sub>x</sub> removal from diesel and lean burn gasoline engines exhaust streams, including development of improved or new formulations for active, selective and resistant catalyst; kinetic modeling of the complex reaction network and kinetic parameters estimation; mathematical modeling of the monolithic reactor and simulation of catalytic performance under real operating conditions as well as experimental verification of the proposed theoretical models. This TQSA's vision has been the frame in which the motivation of this PhD thesis was conceived,

Concisely, the main objective of this doctoral thesis was established as *“Development, modeling and optimization of efficient, selective and durable catalysts for single or combined NSR-SCR aftertreatment systems for NO<sub>x</sub> removal from lean burn engines exhaust streams”*, comprising aspects of catalyst synthesis, reaction mechanisms, kinetic modeling and estimation of kinetic parameters and modeling and simulation of the catalytic converter. The thesis has been financially supported by the Spanish National Plan for Scientific and Technical Research and Innovation, projects CTQ2009-12517 and CTQ2012-32899.

The general objective has been spread out in specific targets, based on learnt knowledge along development of projects and international benchmarking activities for promoting the culture of continuous improvement in TQSA group; the following should be mentioned:

- Synthesis of Fe,Cu/zeolite catalysts with different structures, such as MFI, BEA and CHA, under different preparation methodologies, and subsequent physicochemical characterization of resulting formulations.
- Analysis of catalytic behavior of prepared samples in granulated form and washcoated over monolithic structures, namely DeNO<sub>x</sub> activity, product distribution and resistance to high temperature treatment in the presence

of water vapor (hydrothermal aging), looking for relationships between physicochemical properties, structure and catalytic performance.

- Proposal of kinetic model for the  $\text{NH}_3$ -SCR reaction network and validation against experimental data obtained in laboratory reactor bench with the most active formulation; adsorption and kinetic parameters estimation.
- Application of the proposed kinetic model to modeling the monolithic reactor with the help of mathematical modeling commercial software as Comsol Multiphysics. De $\text{NO}_x$  behavior and product concentration along every monolith channel should be simulated and results verified against experiments with monolithic catalysts performed in the reactor bench.
- Incorporation of learnt knowledge in previous steps on  $\text{NH}_3$ -SCR to designing combined NSR-SCR systems, where the NSR catalyst (developed in previous thesis at TQSA) is used as ammonia generator, which then acts as the reductant in the SCR catalyst placed downstream the NSR catalyst. Optimal operation conditions have to be set for the cycles (lean period/rich period) needed to operate combined NSR-SCR systems. This can be made by the response surfaces methodology (RSM).

The extent of previous targets compliance is described in the different chapters in which has been structured this doctoral thesis report. Chapter 1 provides a detailed literature review on existing technologies for  $\text{NO}_x$  removal from diesel or lean burn gasoline engines exhaust streams, running with high air/fuel ratios. Main conclusions reported by other authors for NSR, SCR and combined or hybrid NSR-SCR systems are discussed. This analysis allows establishing the hypothesis which supports the objectives of the thesis, as described in previous paragraphs.

Chapter 2 describes materials and methods used for the preparation and characterization of catalysts. Furthermore, the experimental reaction setups for performing kinetic experiments with prepared catalysts both granulated or monolithic, are described. Reactants and products on-line analysis equipment, which quantifies performance of the catalyst as De $\text{NO}_x$  activity, product

distribution ( $N_2$  selectivity and  $NH_3/N_2O/NO_2$  production), and resistance to hydrothermal aging, is also described in this chapter.

Chapter 3 presents the studies on  $NH_3$ -SCR Me/zeolite catalysts preparation and characterization, both in granulated and monolithic form. Different formulations have been prepared with Fe and Cu over H-BETA, H-ZSM-5 and SSZ-13 zeolites, which differ in molecular structure and pore dimension. The chapter is focused on building relationships between physicochemical properties of the prepared samples and how they were prepared, the zeolite type, the metal loading and how different species are disposed.

In Chapter 4 the  $NH_3$ -SCR activity of different granulated Me/zeolite catalysts is studied and compared, being related to the individual characteristics of each formulation as specified in Chapter 3. Conclusions thus obtained serve as a guide for choosing the optimal material to be washcoated on monolithic structures whose  $DeNO_x$  performance will be analyzed then in Chapter 6. Firstly in Chapter 4 the performance of combined SCR-NSR systems, comprised of a monolithic Pt-BaO/ $Al_2O_3$  model catalyst followed by the granulated Cu/zeolite catalyst with best  $NH_3$ -SCR performance is also presented,

Chapter 5 aims to discrimination between different kinetic models for the  $NH_3$ -SCR reaction network based on previous studies reported by other authors and also our own experimental observations, eventually establishing a global model that fits significantly our experimental data with the Cu/CHA catalyst. For the model with greater statistical significance, the adsorption and kinetic parameters are determined, and the resulting adsorption enthalpies and kinetic constants are compared with values in the literature.

In Chapter 6 experimental data are presented for single SCR monolith catalyst as well as coupled NSR-SCR double monolith catalysts.  $DeNO_x$  performance of monolithic systems are re-analyzed and compared with trends in Chapter 4 for granulated catalysts. In addition, the behavior of combined Pt-BaO/ $Al_2O_3$  NSR + Cu/CHA SCR configuration is analyzed with temperature and  $H_2$  concentration during rich period, using response surface methodology (RSM). As an introduction to real catalytic converter design, a simple modeling of a channel

monolith is presented with the aid of Comsol Multiphysics software. Simulated results with kinetic parameters estimated in Chapter 5 are experimentally verified.

The overall summary of the thesis as well as a compilation of the most significant, general conclusions are presented in Chapter 7. In view of results discussion and conclusions, possible future work is suggested for further research on NO<sub>x</sub> removal lean burn engines aftertreatment technologies.

Finally, Chapters 8 and 9 compile the nomenclature used and literature cited along this written document, respectively.



## **Capítulo 2**

---

### **MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS**

# Chapter 2

## MATERIAL, METHODS AND EQUIPMENTS

---

### **ABSTRACT**

*General information about the chemicals, preparation methods and analytical techniques used is given in this chapter.  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  and  $\text{NH}_4\text{-BETA}$  solids are used as starting materials for SCR catalyst synthesis. Detailed description of copper and iron incorporation by wetness impregnation or ion exchange is presented, using nitrates or acetates as precursor. The preparation procedure of Cu,Fe/zeolite monolithic catalysts is also included in this chapter. The following characterization techniques have been used in order to characterize the physico-chemical properties of the prepared catalysts, nitrogen adsorption-desorption, SEM-TEM, XRD, XPS, UV-Vis,  $\text{H}_2\text{-TPR}$  and  $\text{NH}_3\text{-TPD}$ . A brief description of the techniques and the experimental procedure is reported. In addition, the reaction system and protocols used for testing powder and monolith SCR catalysts are described. The gas feeding system design for automobile gas exhaust simulation, the operation control using a PLC, dimensions of the reactors and the analysis procedure using online FT-IR and QMS is also reported.*

## **2. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS**

En el presente capítulo se describen los materiales, métodos y equipos que se han utilizado durante el desarrollo de la tesis doctoral. Se detallan tanto los reactivos utilizados para la síntesis y preparación de los catalizadores granulados y monolíticos Fe,Cu/zeolita, así como las especificaciones de los gases empleados para la evaluación DeNO<sub>x</sub> de los catalizadores preparados. Además, se resumen las bases teóricas, la metodología y la descripción de los equipos utilizados en la caracterización de los catalizadores preparados. Por último, se describen los equipos de reacción en los que se ha examinado el comportamiento de los catalizadores en la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub> en sistemas unicalálticos SCR y en sistemas combinados NSR-SCR, incluyendo el sofisticado sistema de mezcla de gases para la preparación de las atmósferas de reacción, el sistema de control de las diferentes variables de operación y el sistema de análisis en línea que permite determinar con precisión la distribución de productos a la salida de los reactores.

### **2.1. MATERIALES Y REACTIVOS**

Se han utilizado zeolitas NH<sub>4</sub>-BETA y NH<sub>4</sub>-ZSM-5 de la casa Zeolyst International con nombre comercial CP814E y CBV5524G, respectivamente, como soporte de las fases activas (Fe y Cu) tanto en el catalizador granulado como en el monolítico. Las zeolitas fueron suministradas en forma de polvo y, según las especificaciones del fabricante poseen una superficie BET de 680 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para la zeolita BETA y 425 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para la zeolita ZSM-5. Las zeolitas frescas se sometieron a un tratamiento previo de estabilización mediante calcinación en aire a 550 °C durante 4 horas en un horno de mufla con objeto de transformarlas en sus formas protónicas, dado que los grupos puente hidroxilo Al-OH-Si situados en las paredes de las cavidades zeolíticas constituyen los sitios ácidos más fuertes.

Para determinar la capacidad de intercambio de cada zeolita se partió del conocimiento de las relaciones molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 y 25 para las zeolitas ZSM-5

y BETA, respectivamente, lo que supone una relación (g SiO<sub>2</sub>/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 29,46 y 14,73. Por lo tanto, en 100 g de zeolita existen 3,28 y 6,35 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en ZSM-5 y BETA, respectivamente. Como cada mol de Cu sustituye a 2 moles de Al, la máxima capacidad de intercambio será de 2 y 4% para las zeolitas ZSM-5 y BETA.

Como sal precursora de Cu se ha empleado el acetato de cobre (II), Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, de la casa Panreac que presenta una pureza del 98%. Por otro lado, se ha seleccionado el nitrato férrico, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, suministrado también por Panreac, como sal precursora del Fe, también con una pureza del 98%.

El Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia-CSIC, ha suministrado muestras de tamices moleculares SSZ-13, con estructura tipo chabacita (CHA), sintetizadas en el grupo del profesor Avelino Corma, tanto en forma pura como intercambiadas con cobre, por incorporación de este último durante el propio proceso de síntesis. Estas muestras, suministradas en forma de polvo, fueron empastilladas y molidas en nuestros laboratorios para su utilización como catalizadores granulados, o incorporadas como recubrimiento en el caso de preparaciones de catalizadores en forma monolítica.

El sustrato monolítico de cordierita ha sido suministrado por Corning Celcor con una densidad de 62 celdas cm<sup>-2</sup> (400 celdas in<sup>-2</sup>). La forma geométrica de los canales es cuadrada con una anchura de pared de 0,18 mm, lo que hace que la estructura monolítica presente un área frontal abierta del 74%. El sustrato monolítico se calcinó a una temperatura de 700 °C durante 4 horas como etapa previa de limpieza antes de comenzar la síntesis del catalizador.

La sílice coloidal (Ludox-HS 40), utilizada como aglomerante para la obtención de monolitos estables, ha sido suministrada por Sigma-Aldrich.

Los gases empleados en las distintas técnicas de caracterización de los catalizadores fueron H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y He de calidad 5.0 y botellas calibradas 5% O<sub>2</sub>/He, 5% H<sub>2</sub>/Ar y 10% NH<sub>3</sub>/He, todos ellos suministrados por la empresa Praxair.

Los gases empleados en los experimentos de actividad han sido N<sub>2</sub> o Ar del 99,8% de pureza, O<sub>2</sub> del 99,99% y NO del 99,9%, proporcionados por Air Liquide, y NH<sub>3</sub> del 99,999% e H<sub>2</sub> del 99,999%, proporcionados por Praxair.

## **2.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES**

### **2.2.1. Preparación de catalizadores Cu,Fe/zeolita granulados**

#### **2.2.1.1. Incorporación del metal por impregnación húmeda**

Es uno de los métodos más simples y el más ampliamente empleado en la industria para la incorporación de metales a catalizadores. El proceso consiste en poner lentamente en contacto el sólido con una disolución de una concentración metálica determinada e ir evaporando el disolvente progresivamente. Se basa en la presencia de fuerzas de succión capilar que promueven el flujo de la disolución hacia el interior de los poros de la zeolita seca. Comúnmente se emplean volúmenes de disolución iguales al volumen de poros, recibiendo el nombre de impregnación a humedad incipiente. En cambio, en este trabajo se ha optado por el empleo de mayores volúmenes de disolución de metal, con el fin de asegurar el mojado completo de todas las partículas de zeolita y la homogeneidad en la distribución de la fase metálica.

La incorporación del metal se ha llevado a cabo en un rotavapor modelo R-114 de la casa Büchi, equipado con un baño termostatzado B-480 de la misma casa comercial, y un sistema de vacío. Se ha disuelto la cantidad correspondiente de precursor (1,5% en peso) en 100 cm<sup>3</sup> de agua y se ha añadido lentamente a la zeolita (6 gramos), agitando hasta que el disolvente se haya evaporado por completo. La temperatura y la presión del sistema zeolita-disolución del precursor se estabilizaron en 45 °C y 3 mm Hg, respectivamente. La muestra resultante se ha secado durante 2 horas a 110 °C y se ha calcinado durante 4 horas a 550 °C.

#### **2.2.1.2. Incorporación del metal por intercambio iónico en disolución**

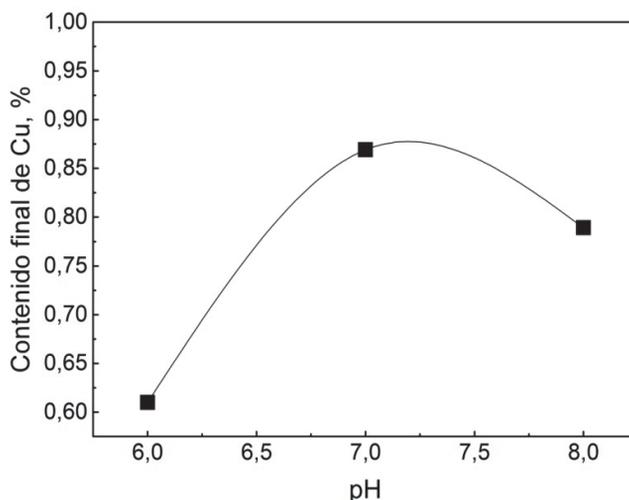
Este método consiste en poner en contacto el soporte con una disolución del metal, con la diferencia respecto a la impregnación de que la eliminación del exceso de disolvente se realiza por filtración. El proceso se basa en el intercambio iónico que sucede entre los centros cambiadores de la superficie del soporte sólido y los iones metálicos que se encuentran en la disolución.

La fuerza de intercambio iónico depende de la polarización y la carga iónica del catión/anión ( $C^{4+} > C^{3+} > C^{2+} > C^+ \approx H^+$ ;  $SO_4^{2-} > I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ ) [186]. Una de las principales ventajas que posee este método de preparación es la alta estabilidad del componente metálico contra la sinterización en los tratamientos posteriores, debido a la fuerte interacción entre el metal y el soporte.

Para llevar a cabo la preparación de las Cu,Fe/zeolitas mediante intercambio iónico en disolución, se ha disuelto la cantidad correspondiente de precursor necesaria en 1,5 l de agua, y a continuación se ha ajustado el pH a 7 para favorecer el intercambio [158]. Tras esto, se ha añadido la zeolita ( $8 \text{ g l}^{-1}$ ) y se ha agitado durante 24 horas a  $60^\circ\text{C}$  para posteriormente eliminar el disolvente por filtración. Por último, tras sucesivas limpiezas con agua miliQ, se ha secado a  $110^\circ\text{C}$  durante una noche y se ha calcinado a  $550^\circ\text{C}$  durante 4 horas. A esta muestra se le puede hacer una adecuación del tamaño de partícula para los experimentos SCR con el catalizador particulado o puede utilizarse para la preparación de los catalizadores monolíticos, dado su mejor funcionamiento en la eliminación de  $\text{NO}_x$  en el proceso SCR.

#### *Determinación del pH óptimo durante el proceso de adsorción*

La adición de  $\text{NH}_3$  incrementa el pH del medio y da lugar a un aumento de la cantidad de cobre incorporada a la zeolita, como puede observarse en la Figura 2.1. Al objeto de determinar el pH inicial que maximice el proceso de intercambio de Cu, se prepararon tres disoluciones con un contenido inicial de Cu de 80 ppm, a las que se añadieron diferentes volúmenes de  $\text{NH}_3$  hasta ajustar el pH a valores de 6, 7 y 8. La Figura 2.1 muestra el porcentaje de Cu incorporado a la zeolita para diferentes valores de pH iniciales. Todos los puntos se corresponden con valores de equilibrio, en el que el proceso de intercambio se deja evolucionar durante 24 horas. Como se puede observar, la incorporación de cobre es máxima para un valor de pH 7. Por lo tanto, se determina que el ajuste de este parámetro al inicio del proceso de intercambio favorece la incorporación de Cu mediante el método de intercambio iónico.

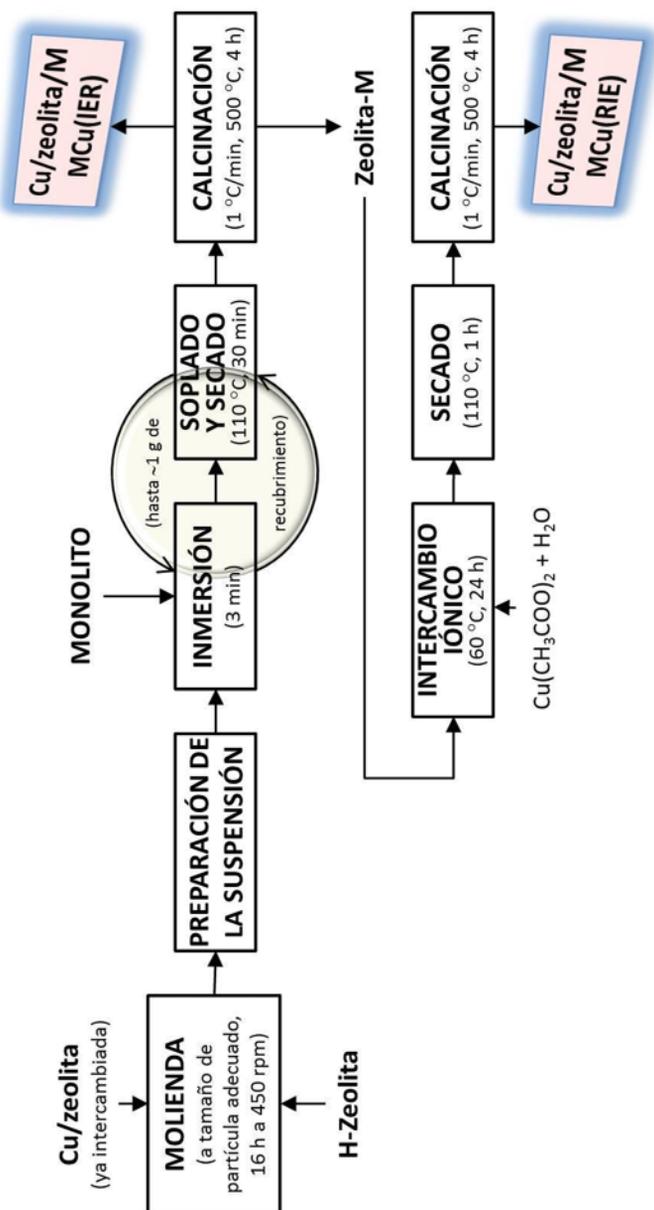


**Figura 2.1.** Porcentaje de cobre incorporado a la zeolita tras 24 horas de intercambio iónico para distintos valores iniciales de pH de la disolución de Cu.

### 2.2.2. Preparación de catalizadores monolíticos

La preparación de los catalizadores monolíticos se ha llevado a cabo mediante dos procedimientos (Figura 2.2). Por un lado, se han preparado monolitos Cu/zeolita SCR recubriendo en primer lugar con H-zeolita el monolito de cordierita y, a continuación, llevando a cabo el intercambio iónico optimizado del Cu. Este intercambio iónico sobre el monolito recubierto únicamente de zeolita se realiza mediante inmersión en una disolución acuosa en agitación controlada con la cantidad requerida de acetato de cobre. Este intercambio se prolonga durante 24 y el pH se ajusta a 7 mediante adición de  $\text{NH}_3$ . Al día siguiente, los monolitos se sacan de la disolución y el exceso de líquido se sopla. Por último, estos catalizadores se secan a temperatura ambiente en posición horizontal para evitar redistribuciones del Cu y se calcinan a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Por otro lado, se ha recubierto el monolito de cordierita con la zeolita ya intercambiada de la forma explicada en el apartado 2.2.1.2.

El “washcoating” del monolito de cordierita se ha realizado, indistintamente del procedimiento, mediante inmersiones de 3 minutos en una suspensión de



**Figura 2.2.** Procedimientos de realización del recubrimiento sobre la estructura monolítica: i) incorporación de la zeolita y posterior intercambio con Cu, MCu(R-IE) y ii) incorporación directa de la zeolita previamente intercambiada con Cu, MCu(IE-R).

zeolita o Cu/zeolita. Después, se sopla de forma controlada el exceso de líquido retenido en los canales mediante aire comprimido y se secan durante 30 minutos a 110 °C. Este proceso se repite hasta adherir ~ 1g de zeolita o Cu/zeolita. Para adherir el polvo ZSM-5 o Cu/ZSM-5, el contenido en sólidos de la suspensión se ajusta al 40% añadiendo la cantidad de agua requerida, mientras que el contenido es del 15% en caso de usar zeolita BETA o Cu/BETA en polvo. A continuación, se reduce el tamaño de partícula de las suspensiones en un molino de bolas cerámicas durante 16 horas, hasta obtener una suspensión homogénea y el tamaño de partícula se vea reducido por debajo de los 3  $\mu\text{m}$ , que es el tamaño de poro de la cordierita. Tras la molienda, se añade un 10% de contenido en peso de una suspensión coloidal de  $\text{SiO}_2$  (Ludox-HS 40, suministrado por Sigma-Aldrich) con el fin de mejorar la estabilidad mecánica y la adherencia del recubrimiento. Finalmente, los monolitos se calcinan a 550 °C durante 4h para estabilizar el catalizador estructurado.

Por último, se ha realizado un estudio de adhesión consistente en sumergir el monolito durante una hora en acetona en un baño de ultrasonidos. Tras este periodo la muestra se pesa para determinar la pérdida de catalizador.

## **2.3. BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS**

### **2.3.1. Espectroscopía de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)**

La determinación del contenido de las fases metálicas (Cu y Fe) resulta de vital importancia para poder realizar la comparación del comportamiento catalítico con referencia a cargas y distribuciones metálicas uniformes sobre la superficie catalítica.

Los análisis de las cargas metálicas se han realizado en un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma (Q-ICP-MS, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy*) marca Thermo, modelo XSeries II, equipado con una interfase Xt, antorcha apantallada y nebulizador concéntrico de cuarzo, técnica altamente

sensible (hasta del orden de partes por trillón) y capaz de determinar cargas de elementos con potencial de ionización menor que el potencial de ionización del argón a concentraciones muy bajas.

La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta un sistema nebulizador donde se transforma en aerosol gracias a la acción del gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización, donde se genera un plasma al aplicar un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia al flujo de gas Ar. En el seno del plasma se puede llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 °C, en las que los átomos presentes son ionizados [187]. Estos iones pasan al interior del sistema de separación de masas, generalmente un filtro cuadrupolar, a través de una interfase de vacío creciente. En el filtro cuadrupolar, los iones son separados según su relación carga/masa, que finalmente se cuantifican en el detector correspondiente [188].

#### *Procedimiento experimental*

Se ha requerido la disolución de las muestras catalíticas para su alimentación al sistema nebulizador. Para ello, la muestra se reduce a partículas muy finas mediante molienda en un mortero de ágata. A continuación, la digestión de estos finos se realiza mediante ataque ácido en recipientes cerrados de Teflón PFA de la casa Savillex, proceso que consistió en los siguientes pasos:

- Toma y registro de aproximadamente 50 mg de muestra.
- Contacto con una mezcla 1:2 de HNO<sub>3</sub>:HF a 90 °C durante 24 h.
- Adición de HClO<sub>4</sub> y evaporación de la muestra.
- Adición de HCl 6N a 90 °C durante 12 h y posterior evaporación.
- Adición de HNO<sub>3</sub> 14N a 90 °C durante varias horas, garantizándose la disolución total de la muestra.
- Toma de una alícuota de 0,25 ml y disolución en un volumen total de 10 ml de HNO<sub>3</sub> 0,32N para su análisis.

La calibración del equipo se realiza a partir de soluciones monoelementales de 1000 ppm y la deriva instrumental se controla empleando soluciones de In y Bi como estándar interno. Se ha contabilizado el error correspondiente a cada uno

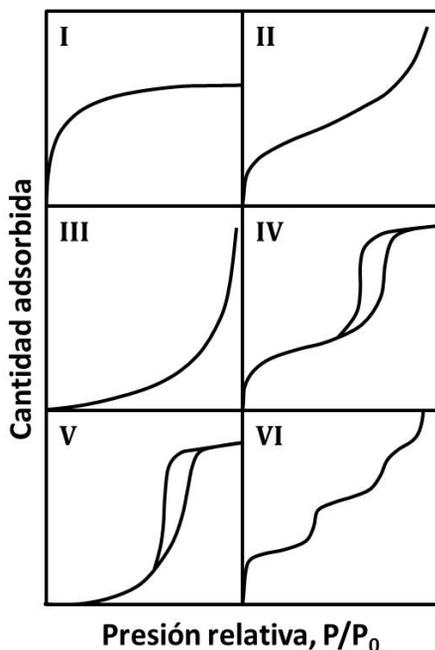
de los pasos llevados a cabo según la ecuación de propagación de errores [189], calculándose la precisión media de los resultados para cada elemento.

Los análisis se han realizado en los Servicios Generales de Investigación SGIKER de la UPV/EHU.

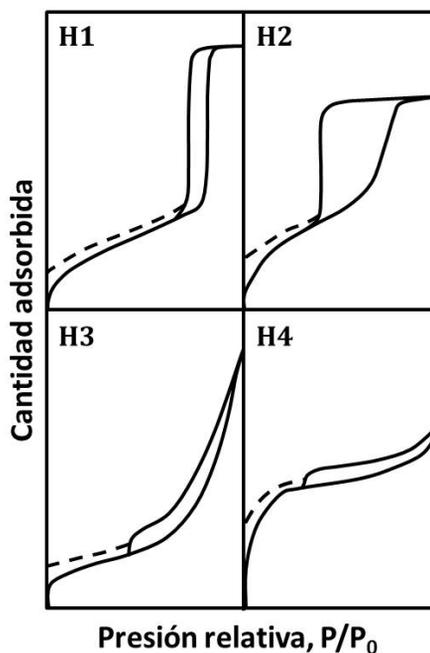
### **2.3.2. Adsorción física de gases**

El método más extendido para el estudio de las propiedades texturales de los catalizadores es la adsorción física o fisisorción de gases. Esta técnica proporciona información relativa al área superficial y a la estructura de los poros [188].

Los sólidos presentan fuerzas a escala molecular sin compensar en los átomos o iones que componen la superficie exterior, lo que genera fuerzas de atracción con respecto a moléculas gaseosas (adsorbato). Esta atracción resulta en la formación de enlaces de Van der Waals entre la superficie del sólido y las moléculas de adsorbato [190]. El fenómeno en conjunto recibe el nombre de fisisorción y se caracteriza por la baja interacción energética, la escasa especificidad y la reversibilidad [191, 192]. La inespecificidad del proceso de adsorción física provoca que las moléculas de adsorbato tiendan a constituir una monocapa sobre la superficie del sólido. Por ello, para un sólido dado, la cantidad de moléculas de adsorbato requerida para constituir una monocapa dependerá exclusivamente del tamaño de la propia molécula de adsorbato. El gas adsorbato más empleado es el  $N_2$ , operándose en experimentos isotermos a su temperatura normal de ebullición (-196 °C). En estas condiciones, el valor medio del área de la sección transversal de la molécula de  $N_2$  es 0,162 nm<sup>2</sup>. La representación de la cantidad de volumen de gas adsorbido una vez alcanzado el equilibrio, en función de la presión relativa del gas a adsorber recibe el nombre de isoterma. Su análisis matemático permite obtener el volumen necesario para lograr un recubrimiento del sólido en forma de monocapa y, en consecuencia, el cálculo de la superficie accesible del sólido. En función de las características de dicho sólido, Brunauer, Emmett y Teller [191] propusieron cinco modelos diferentes de isoterma, a los que posteriormente, Sing [193] añadió un último modelo. Sin embargo, en la caracterización de catalizadores, cuatro son los tipos de isotermas comúnmente encontrados [194], las cuales se representan en la Figura 2.3 (ordenadas por



**Figura 2.3.** Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción, según la IUPAC [ 196].



**Figura 2.4.** Forma de los posibles ciclos de histeresis, según la IUPAC [196].

tamaño de poro decreciente): tipo II, característica de sólidos macroporosos (tamaño de poro  $> 50$  nm) o no porosos; tipo IV, correspondiente a sólidos mesoporosos con tamaño de poro comprendido entre 2 y 50 nm; tipo I, característica de sólidos microporosos, con tamaño de poro inferior a 2 nm; tipo VI correspondiente con sólidos ultramicroporosos con tamaño de poro regular. Las zeolitas BETA y ZSM-5 utilizadas como soporte catalítico para la reacción  $\text{NH}_3$ -SCR son sólidos microporosos y presentan isothermas tipo I.

El ajuste a la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET, es el método más extendido para el cálculo del área superficial. En su forma linealizada y simplificada la isoterma BET se expresa mediante

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} - \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (2.1)$$

donde  $V_{ads}$  ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) es el volumen de gas adsorbido por unidad de masa de sólido en equilibrio para una presión  $P$  (kPa) dada,  $V_m$  ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) es el volumen de adsorbato requerido para formar una monocapa,  $P_0$  (kPa) es la presión de saturación del adsorbato en las condiciones de análisis y  $C$  es un parámetro asociado con las entalpías de adsorción y desorción del adsorbato [196]. El ajuste de los datos de la isoterma a la Ecuación (2.1), entre presiones relativas desde 0,05 a 0,2 permite el cálculo de los parámetros  $V_m$  y  $C$  a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Una vez determinado el parámetro  $V_m$ , el cálculo de la superficie específica ( $S_{BET}$ ,  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) del sólido problema se realiza a través de la expresión

$$S_{BET} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{mol}} A_m \quad (2.2)$$

siendo  $N_A$  el número de Avogrado,  $V_{mol}$  el volumen molar del adsorbato ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ),  $A_m$  el área de la sección transversal del adsorbato ( $\text{nm}^2$ ) y  $m$  la masa del sólido problema empleada en la determinación de la isoterma (g).

Los procesos de condensación capilar que tienen lugar en el interior de los poros dificultan la retirada del gas adsorbido en los poros de menor tamaño, y en consecuencia, es posible que las ramas de adsorción y desorción de la isoterma no sean coincidentes, conduciendo al fenómeno denominado histéresis. La forma y presión relativa en las que aparezca la histéresis permite determinar las distribuciones de tamaño de poro. Según la IUPAC (Figura 2.4), existen cuatro tipos de histéresis dependiendo de si los poros son cilíndricos uniformes (H1), presentan cuello de botella (H2) o son en forma de rejilla uniforme (H4) o no uniforme (H3) [197, 198].

Uno de los métodos comúnmente empleados en la determinación del volumen de poro,  $V_p$  ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), y de la distribución de tamaño de poro en muestras mesoporosas, es el propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (método BJH) [199], Ec. (2.3), basado en la ecuación de Kelvin para la condensación capilar que se aplica al análisis de la rama de desorción de la isoterma

$$r_p = 10^3 \frac{2\psi V_{ads} \cos \nu}{RT \ln(P/P_0)} + e \quad (2.3)$$

siendo  $r_p$  el radio de poro (nm),  $\psi$  la tensión superficial del adsorbato ( $\text{N m}^{-1}$ ),  $\nu$  el ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido,  $T$  la temperatura (K),  $R$  la constante de los gases perfectos ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) y  $e$  el espesor de la capa adsorbida (nm).

Se ha aplicado el método BET para la evaluación de la superficie específica de las zeolitas ZSM-5 y BETA utilizadas en esta tesis. El volumen de poro de la alúmina se ha estimado a partir del volumen de gas adsorbido a presiones relativas inferiores a 0,99 y el tamaño medio de poro y la distribución de tamaño de poro se han determinado por el método BJH. La distribución de tamaño de poro de la zeolita se ha determinado aplicando el modelo Horvath-Kawazoe.

#### *Procedimiento experimental*

Se han realizado experimentos isotermos de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a la temperatura normal de ebullición del  $\text{N}_2$  ( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en un equipo de la casa *Micromeritics* modelo *ASAP 2020*, con el objeto de determinar las propiedades texturales (superficie específica, volumen de poro específico y distribución de tamaño de poro) de los distintos catalizadores preparados.

Para optimizar el análisis se seleccionaron masas de muestra de aproximadamente  $35 \text{ m}^2$  de área superficial. Previo al análisis, las muestras se desgasifican a vacío ( $< 1 \text{ Pa}$ ) y a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas, eliminándose la humedad, el aire y los posibles condensados susceptibles de interferir en la medida.

La toma de medidas que constituyen la isoterma es automática. La rama de adsorción se obtiene al añadir sucesivos volúmenes conocidos de  $\text{N}_2$  y registrar los valores de presión de equilibrio, desde la presión más baja ( $< 1 \text{ Pa}$ ) hasta la de saturación del  $\text{N}_2$  ( $\sim 101,3 \text{ kPa}$ ). De toda esta rama se seleccionan 8 puntos en el intervalo de presiones relativas de  $\text{N}_2$  entre 0,06 y 0,2 para el cálculo de  $S_{\text{BET}}$ . Seguidamente se obtiene la rama de desorción, eliminando sucesivos volúmenes conocidos de  $\text{N}_2$  y registrando los valores de presión de equilibrio hasta

alcanzarse el cierre de la histéresis. Se considera toda la rama de desorción, intervalo de presiones parciales 0,14-0,99, para el cálculo de la distribución de tamaño de poro según el método BJH. Para determinar la distribución de tamaño de poro de la zeolita por el método Horvarth-Kawazoe se seleccionaron los puntos de la isoterma desde su inicio hasta presiones relativas de 0,01.

### **2.3.3. Microscopía electrónica**

La microscopía electrónica comprende un conjunto de técnicas que proporcionan información relativa a las propiedades texturales y estructurales y a la constitución química de los catalizadores, resultando una importante herramienta de caracterización de los mismos [200, 201]. La principal ventaja reside en la posibilidad de enfocar el haz de electrones en áreas muy reducidas de la muestra y es una técnica ampliamente utilizada en el análisis del tamaño de partículas metálicas en catalizadores soportados [202].

#### **2.3.3.1. Microscopía electrónica de barrido**

La microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), utiliza un haz de electrones de alta energía que barre la superficie de una muestra permitiendo la obtención de imágenes en dos dimensiones que proporcionan información sobre la morfología de la superficie de una muestra o la composición de la misma. Como fuente de electrones de alta energía se suelen utilizar filamentos de W o de LaF6, que producen la emisión de electrones por efecto termoiónico. Estos electrones son acelerados y dirigidos hacia la muestra por una serie de lentes electromagnéticas que tienen como finalidad la obtención de un haz de electrones lo más estrecho posible que sea capaz de hacer un barrido de la superficie de la muestra.

Cuando los electrones interaccionan con la muestra se producen distintos fenómenos que dan lugar a diferentes tipos de señales que pueden ser detectadas y analizadas en un microscopio electrónico de barrido. De entre estos tipos de señales, las más utilizadas en el microscopio son los electrones secundarios (sensibles a la morfología superficial de la muestra) y los electrones retrodispersados (sensibles a la composición de la muestra). Estos microscopios

pueden incluir también un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) que permite analizar los rayos X emitidos por la muestra cuando se produce una transición electrónica entre dos niveles de un átomo después de interactuar con el haz de electrones, señal que es característica de cada elemento de la muestra.

Las muestras se analizaron con un microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM6400* que utiliza un filamento de W y un voltaje de aceleración de 20 kV, permitiendo obtener imágenes en el rango 20-10.000 aumentos. El microscopio tiene un detector de electrones retrodispersados sensibles a la morfología superficial de la muestra y un detector EDX (*Oxford*) que permite la identificación y el análisis elemental semicuantitativo de un área determinada de la muestra. En este caso, tanto la preparación de las muestras como la adquisición de las imágenes SEM se llevó a cabo en los Servicios Generales de Investigación SGIKER de la UPV/EHU.

#### 2.3.3.2. Microscopía electrónica de transmisión

La Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) se basa en la irradiación de la muestra con un haz de electrones emitidos por un filamento y acelerados por una diferencia de potencial, que se enfocan a través de unas lentes condensadoras para formar un haz paralelo que incide sobre la muestra. Cuando los electrones atraviesan la muestra, éstos se dispersan y tras ser enfocados y amplificados (lente de objetivo más lente amplificadora), finalmente forman la imagen deseada.

El microscopio electrónico puede combinarse con técnicas adicionales. Se pueden realizar microanálisis mediante la técnica de Rayos X de Energía Dispersiva (EDX, *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*), que permite determinar la composición química de la muestra a través de los rayos X emitidos por los elementos que la componen. Adicionalmente, se pueden obtener diagramas de difracción de electrones, tanto de monocristales como de sistemas policristalinos, lo que permite identificar las distintas fases cristalinas presentes en la muestra, de forma similar a la Difracción de Rayos X.

Las imágenes TEM de las muestras preparadas se han obtenido en un microscopio de transmisión JEOL modelo JEM-2010, con un detector de rayos X marca OXFORD modelo INCA Energy TEM 100 para microanálisis (EDS). La cámara de adquisición de imágenes, de la marca GATAN modelo ORIUS SC600, está montada en eje con el microscopio en la parte inferior y está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes GATAN DigitalMicrograph 1.80.70 para GMS 1.8.0. El sistema está dotado además de un detector de microanálisis EDX (EDAX). Es necesaria una preparación previa de la muestra, que consiste en suspender en etanol una pequeña cantidad del catalizador en polvo y disgregarlo durante una hora con la ayuda de un baño de ultrasonidos. Posteriormente se depositan unas gotas de esta suspensión en el portamuestras, que consiste en una rejilla circular de oro (en el caso de Cu/zeolita) o cobre (en el caso Fe/zeolita) recubierta por una capa enrejada de carbón amorfo.

La preparación de las muestras y los análisis se han llevado cabo en la sección de microscopia electrónica de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

#### **2.3.4. Difracción de rayos X**

Los rayos X sufren una serie de interacciones al atravesar la materia. Mientras parte de la energía es transmitida a través del medio, otra parte se transforma en calor, otra es re-irradiada y la restante es dispersada. La radiación dispersada de forma coherente, sin variar su longitud de onda, es la empleada por la técnica de difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*). Esta técnica permite estudiar la estructura interna de sólidos cristalinos.

La aplicación de la técnica XRD para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas está bien establecido [202]. En la materia cristalina, los átomos están dispuestos de una manera ordenada y periódica en el espacio, formando planos cristalinos. Los planos cristalinos de una misma familia están separados entre sí en un valor constante,  $d$ , denominado espaciado, que resulta del mismo orden de magnitud que la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X (0,1-10 Å). Por ello,

los rayos X pueden difractarse por las redes cristalinas de acuerdo con la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.4)$$

El método de análisis más extendido es el de muestras en polvo. Al estar la muestra en forma de partículas muy finas orientadas al azar, todas las orientaciones posibles quedan representadas en su superficie, y por tanto expuestas al haz de rayos X. Según gira la muestra, el ángulo de incidencia  $\theta$  varía mientras el detector, a la vez, gira un ángulo doble ( $2\theta$ ), recogiendo un fondo continuo de radiación con una serie de máximos que corresponden a los rayos X difractados. Se obtiene un espectro llamado difractograma, cuyas posiciones  $2\theta$  e intensidades son características de cada fase cristalina. La comparación del difractograma experimental con los propios de cada fase cristalina, que están recogidos en una base de datos llamada PDF (*Powder Diffraction File*) establecida por el ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), permite la identificación de las fases presentes en la muestra.

Esta técnica ha sido comúnmente aplicada para el cálculo de tamaños de cristales de metales dispersos en soportes catalíticos [203, 204], obteniéndose buenas concordancias con las medidas de dispersión determinadas mediante quimisorción, lo que indica que los cristallitos y las partículas son la misma entidad [203]. La técnica está limitada para partículas de tamaño superior a 3-4 nm, dado que las inferiores a este tamaño son prácticamente transparentes a la radiación X [205].

#### *Procedimiento experimental*

Las muestras catalíticas se han sometido a un proceso exhaustivo de molienda, asegurándose la obtención de polvo fino. Se coloca un vidrio plano sobre la cavidad del portamuestras, sobre el que se deposita una pequeña cantidad de muestra en polvo y unas gotas de acetona, de modo que al secarse ésta, el polvo queda adherido a la superficie del vidrio y aleatoriamente orientado.

Las medidas se han realizado en un difractómetro modelo *PW1710* de la casa *Philips*, con geometría Bragg-Bretano, operando con la radiación  $K\alpha$  (1,541874 Å)

del cobre. Las condiciones de medida han sido: barrido angular comprendido en el intervalo 5-80° para  $2\theta$ , tamaño de paso de 0,02° en  $2\theta$  y tiempo de paso de 1 s. El equipo está controlado por el *software X'pert Data Collector*. Para el tratamiento informático de los difractogramas obtenidos y la identificación de las fases presentes se ha empleado el software específico *PANalytical X'pert HighScore*, en combinación con la base de datos PDF2 del ICDD. Las intensidades de los picos obtenidos se han corregido para un valor de rendija fija.

Los análisis y el procesamiento informático de los datos se han realizado en los Servicios Generales de Investigación SGIKER de la UPV/EHU.

### 2.3.5. Dispersión de rayo láser

El ángulo con el que las partículas dispersan un haz láser está directamente relacionado con el tamaño de partícula, observándose que a medida que disminuye el tamaño de partícula, el ángulo de dispersión aumenta logarítmicamente. Como se mostrará en el Capítulo 4, el tamaño de las partículas de zeolita es un factor crítico a la hora de obtener recubrimientos firmemente adheridos al sustrato monolítico. Por lo tanto, resulta importante conocer la distribución de tamaños de partícula resultante de los diferentes procesos de molienda a la que se somete la zeolita que será depositada sobre la cordierita.

La técnica de dispersión de haz láser (*laser scattering*) está compuesta por tres elementos diferenciados. En primer lugar, se necesita un láser que proporcione un foco de luz con una determinada intensidad y longitud de onda. Por otro lado, un sistema de medida que asegure que el material objeto de estudio atraviesa el haz del láser en condiciones de homogeneidad y estado de dispersión reproducibles. Y, por último, un detector para medir el haz dispersado en un amplio intervalo de ángulos. El equipo utilizado ha sido *MaterSizer X* versión 1.1 de la casa *Malvern*.

La distribución de diámetros de partícula se calcula por comparación del modelo de dispersión de la muestra con un modelo óptico apropiado, utilizando un proceso de inversión matemática.

### *Procedimiento experimental*

Se añaden pequeñas cantidades de la suspensión de zeolita en una celda de pequeño volumen hasta obtener la concentración de partículas requerida para realizar el análisis correctamente. En todo momento a dicha celda se le aplica agitación mecánica y ultrasonidos para la dispersión de los posibles aglomerados formados. La medición se realiza con una lente cuyo intervalo va de 0,1 a 80  $\mu\text{m}$  y se aplica un protocolo de 10 mediciones por muestra para minimizar los errores por formación de aglomerados.

### **2.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X**

La excitación de una superficie con fotones de rayos X provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones. La medida de la energía de ligadura de los electrones de los niveles internos de los átomos (localizados en una región superficial de unas pocas capas atómicas), así como las intensidades de los picos de fotoemisión, permiten determinar el estado de oxidación y la concentración de los átomos superficiales. Además el uso de la técnica con resolución angular y el análisis en profundidad mediante el decaído progresivo de la muestra por bombardeo iónico resultan de enorme utilidad en diversas áreas.

La interacción de fotones de rayos X con los átomos de una superficie produce la emisión de fotoelectrones provenientes de capas internas del átomo. Las vacantes creadas en estas capas se llenan con electrones de niveles energéticos más altos dando lugar a procesos de emisión Auger [203].

La energía cinética ( $E_k$ ) del fotoelectrón emitido desde un nivel interno está relacionada con la energía de ligadura ( $E_B$ ) correspondiente al nivel atómico desde el cual fue emitido y con la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ):

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (2.5)$$

donde  $\phi$  es la función de trabajo del espectrofotómetro. Ya que la energía de ligadura es, en cierto modo, una medida de la intensidad de la interacción entre el electrón y la carga nuclear, se puede afirmar que:

- La energía de ligadura sigue la energía de los niveles electrónicos:  $E_B(1s) > E_B(2s) > E_B(2p) > E_B(3s)$ ...
- La energía de ligadura de un orbital aumenta con el número atómico  $Z$ :  $E_B(\text{Na } 1s) < E_B(\text{Mg } 1s) < E_B(\text{Al } 1s)$ ...

La medida de la energía cinética del fotoelectrón permite determinar su energía de ligadura,  $E_B$ , la cual es característica de cada elemento. Esto permite la identificación de elementos por el procedimiento de la "huella digital".

Esta técnica permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos con  $Z > 2$ . El análisis cualitativo se puede realizar con una sensibilidad del orden de 0,5% y una profundidad de análisis de unos pocos nanómetros. La primera etapa es el registro de un espectro general de la muestra entre 0-1000 eV de energía de ligadura, lo cual permite la identificación de los elementos presentes en la muestra excitada. El estudio de cada elemento precisa el registro de su correspondiente espectro en un rango estrecho de energías. Las posiciones y anchuras de línea de los picos de un espectro de fotoemisión pueden determinarse razonablemente bien, de forma visible, cuando las líneas están bien separadas. Cuando esto no ocurre, el análisis de los espectros XPS puede resultar complejo y obliga a utilizar procedimientos de deconvolución de curvas para poder extraer toda la información contenida en ellos [203].

#### *Procedimiento experimental*

Los espectros XPS mostrados en este trabajo fueron realizados durante una estancia del autor de esta tesis en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante para las muestras en polvo. Algunas muestras también fueron analizadas en los Servicios Generales de Investigación SGIKER de la UPV/EHU, especialmente en el caso de las muestras monolíticas.

Todos los espectros se obtuvieron utilizando la radiación Al-K $\alpha$  (1486,6 eV), monocromatizada por un monocromador de cristal doble, produciendo un punto de rayos X enfocada con un diámetro de 400 $\mu\text{m}$ , en 3 mA  $\times$  12 kV. El analizador alfa hemisférico fue operado en el modo de energía constante con la exploración en un paso de 200 eV para medir toda la banda de energía y 50 eV en un barrido

estrecho para medir selectivamente los elementos particulares. Por lo tanto, el XPS se utilizó para proporcionar el estado de unión química, así como la composición elemental de la superficie de las muestras.

Las muestras monolíticas fueron analizadas en un espectrómetro K-ALPHA, Thermo Scientific, y usando una fuente de radiación monocromática Al K $\alpha$  (1486,6 eV). La señal del carbono adventicio C1s (284,8 eV) fue utilizada como patrón interno para la determinación de la posición de las señales con una desviación de  $\pm 0,1$  eV. Las regiones registradas fueron: C1s, O1s, Al2p, Fe2p, Si2p, y Cu2p<sup>3</sup> dependiendo del caso. Todas las deconvoluciones de las curvas experimentales fueron realizadas con distribuciones 70% Gaussiana-30% Lorentziana minimizando el valor de error cuadrático ( $X^2$ ).

### **2.3.7. Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible**

Los iones y complejos de los metales de transición poseen la propiedad de absorber determinadas longitudes de onda del espectro electromagnético. En la región visible, ultravioleta e infrarrojo cercanos, las bandas de absorción de los espectros de iones y complejos de metales de transición son, con frecuencia, anchas y están enormemente influenciadas por los factores químicos del entorno. Los espectros de absorción de este tipo de radiación permiten obtener información sobre la estructura y el enlace de los compuestos.

La absorción de los metales de transición está originada por la excitación de un electrón de un orbital *d* del átomo metálico, que pasa del estado fundamental a un estado excitado. El espectro de absorción que presenta un compuesto depende del estado de oxidación del metal, del número y la clase de átomos o iones que se enlazan directamente a él y de la geometría de coordinación.

Para obtener los espectros de absorción de los catalizadores preparados en esta tesis doctoral se ha utilizado la espectroscopia DR UV-Vis, que permite medir espectros de absorción de muestras policristalinas. Un haz de radiación que incide sobre una superficie rugosa se ve reflejado difusamente. La radiación reflejada difusamente se detecta a través de una célula fotosensible, y por comparación con la intensidad de un patrón de referencia se obtiene el porcentaje de reflectancia.

### *Procedimiento experimental*

Las medidas de espectroscopia DR UV-Vis se han realizado en los Servicios Generales de Investigación SGIKER de la UPV/EHU, en un espectrofotómetro Cary 5000 de la marca Varian. Los espectros se han registrado a temperatura ambiente en un intervalo de número de onda comprendido entre 200 y 2500 nm.

#### **2.3.8. Reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR)**

La actividad de muchos catalizadores, y en especial la de los óxidos, está asociada a sus propiedades redox. En el caso de las reacciones de oxidación, la reducibilidad del óxido metálico está directamente relacionada con su capacidad de oxidación, ya que en las condiciones de reacción, el óxido metálico se somete a reducción y reoxidación simultáneamente. El análisis de la reducibilidad de los catalizadores da información acerca del número y naturaleza de las especies reducibles presentes en una muestra, tanto cualitativa como cuantitativamente. Para el caso de los catalizadores soportados, también da información sobre la interacción de la especie reducible con el soporte [203, 204].

En un análisis TPR la muestra se reduce mediante un gas reductor, generalmente diluido, haciéndolo circular a través de un reactor tubular, en el que la muestra permanece en un lecho fijo. Se procede a un calentamiento de la muestra a velocidad constante, comenzando desde una temperatura inferior a la de reducción. El consumo de gas reductor se evalúa mediante la integración de las áreas de las curvas señal/tiempo obtenidas durante el análisis. En función de la reducibilidad de los componentes presentes en la muestra, se obtienen una serie de picos a unas determinadas temperaturas.

### *Procedimiento experimental*

Los análisis TPR se llevaron a cabo en un equipo *Micromeritics AutoChem II*, provisto de un detector de conductividad térmica. La muestra (0,3 g) se coloca en un reactor de cuarzo en forma de U, y se somete al siguiente protocolo de análisis:

- Limpieza del catalizador bajo una corriente de Ar de 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> y una rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 550 °C.

- Mantener 30 minutos a 550 °C y bajar la temperatura a 30 °C.
- Introducir la trampa de humedad y reducción del catalizador bajo un caudal de la mezcla 5% H<sub>2</sub>/Ar de 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> y una rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 900 °C.
- Enfriar la muestra hasta 30 °C bajo una corriente de Ar de 20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

### 2.3.9. Desorción de NH<sub>3</sub> a temperatura programada

La acidez superficial es una de las propiedades catalíticas más importante de los sólidos ácidos, ya que es la responsable de un elevado número de reacciones químicas de interés industrial, tales como la deshidrogenación de alcoholes, hidrogenación y polimerización de olefinas, craqueo de hidrocarburos, etc. La caracterización de la acidez se realiza básicamente determinando la naturaleza de los centros ácidos (Bronsted/Lewis), su densidad y su fuerza, para lo cual existen diferentes métodos y técnicas. En esta tesis se ha determinado la densidad y fuerza ácida de los centros ácidos mediante desorción a temperatura programada (TPD, *Temperature Programmed Desorption*) de amoníaco.

Un experimento estándar de TPD consiste en someter a una muestra colocada en un reactor, sobre la que previamente se ha adsorbido un gas activo, a una rampa de temperatura mientras se barre la muestra con un gas inerte [203, 204]. Con un flujo de gas portador adecuado, la respuesta del detector colocado a la salida del reactor será proporcional a la velocidad de desorción del adsorbato, siempre que la difusión o readsorción de los gases no sea limitante. De esta forma, se obtiene un perfil de cantidad desorbida en función de la temperatura, cuya forma está relacionada con el proceso de desorción, y proporciona información acerca de la interacción entre el compuesto activo y la muestra estudiada.

El adsorbato empleado dependerá de la propiedad de la muestra que se quiera estudiar. Así, para la evaluación de la acidez se pueden emplear varios adsorbatos que se adsorben exclusivamente sobre los centros ácidos de la muestra, como el amoníaco, la piridina, la n-butilamina o el benzonitrilo. De todos ellos, el amoníaco es uno de los compuestos más empleados debido a que es una molécula de carácter básico, de pequeño tamaño y que presenta una gran

estabilidad térmica. Debido a su basicidad relativamente fuerte, el amoníaco se adsorbe sobre todos los centros ácidos, pero la temperatura a la que se desorbe depende de la fuerza ácida de estos centros. El TPD de  $\text{NH}_3$  es una de las técnicas más empleadas en la medida de la acidez global de las zeolitas.

#### *Procedimiento experimental*

Los experimentos de TPD de  $\text{NH}_3$  se han llevado a cabo en un equipo *Micromeritics AutoChem II* provisto de un detector de conductividad térmica (TCD, *thermal conductivity detector*). La muestra (0,08 g) se coloca en un reactor de cuarzo en forma de U, y es sometida al siguiente protocolo de análisis:

- Limpieza del catalizador bajo una corriente de  $\text{N}_2$  de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y una rampa de temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Mantener 30 minutos a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  y bajar la temperatura a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- La etapa de adsorción se realiza introduciendo pequeños pulsos de amoníaco en helio ( $5\text{-}6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  medidos en condiciones normales) a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta saturación de la muestra.
- Con el fin de eliminar las moléculas de  $\text{NH}_3$  fisisorbidas, se expone la muestra a una corriente de helio de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  durante 2 horas a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Finalmente, la desorción del amoníaco quimisorbido en la muestra se realiza elevando la temperatura desde  $100$  a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  en una corriente de helio de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . La muestra se mantiene a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos para desorber completamente el amoníaco residual.
- Durante estas dos últimas etapas, el detector TCD cuantifica la cantidad de amoníaco desorbida en cada instante del experimento, lo cual permite obtener un registro de amoníaco desorbido en función del tiempo y la temperatura.

## **2.4. SISTEMAS DE REACCIÓN**

El estudio de la estabilidad y durabilidad de los catalizadores evaluados requiere la elección de un equipo adecuado que permita llevar a cabo las

reacciones y seguir su evolución. El reactor debe permitir un buen control de las condiciones de operación y el trabajo de forma repetitiva. Por su parte, el sistema de análisis debe permitir el seguimiento del curso de la reacción de manera fiable, repetitiva y lo más inmediata posible.

Es por ello que se ha trabajado con un reactor a escala de laboratorio que permite trabajar en las condiciones de presión y temperatura necesarias para el desarrollo de las reacciones, y que consigue que la alimentación llegue al lecho catalítico o monolito de forma estable y homogénea. Por otro lado, las características mecánicas y operativas del reactor evitan los gradientes de temperatura y permiten despreciar los controles de transferencia de materia.

De este modo, los experimentos de reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  (SCR), almacenamiento y reducción de  $\text{NO}_x$  (NSR) y los experimentos combinando ambos sistemas (NSR-SCR) se han realizado en el sistema de reacción disponible en los laboratorios del grupo TQSA en una bancada de reacción con control automatizado de las variable de proceso y diseñada para el tratamiento de corrientes de hasta  $6 \text{ l min}^{-1}$ .

La bancada de reacción ha sido construida bajo diseño propio en el grupo TQSA. El resultado es un equipo experimental que reduce al mínimo el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario y permite la rápida obtención de datos experimentales. En el equipamiento utilizado para la valoración experimental del comportamiento de los catalizadores monolíticos en mezclas complejas de reacción, se distinguen tres secciones: el sistema de alimentación, el sistema de reacción y el sistema de análisis.

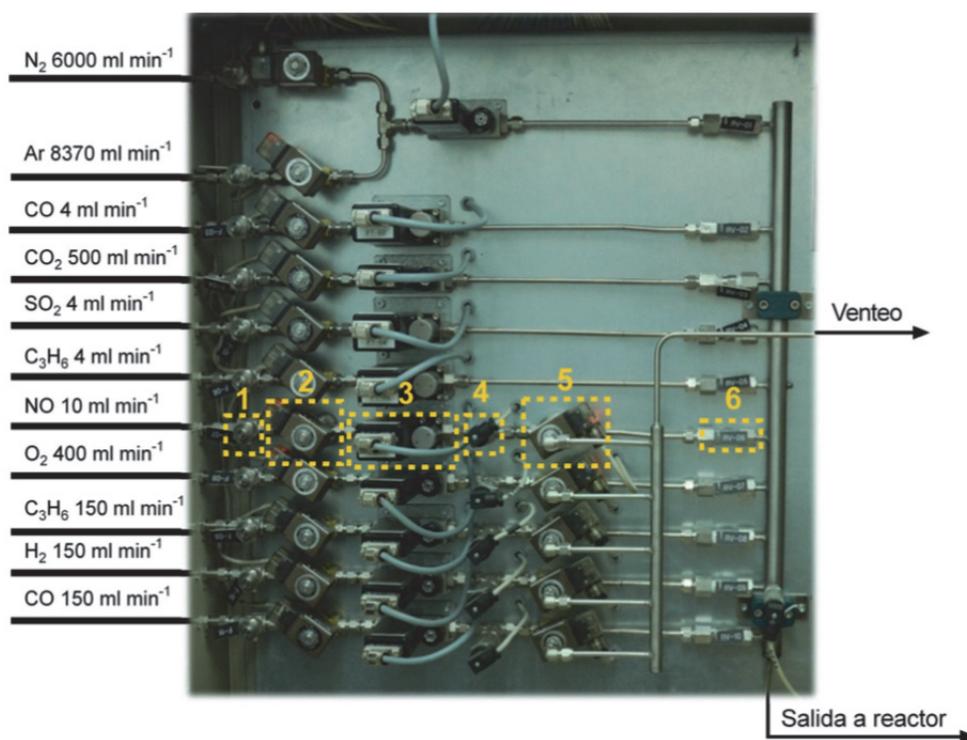
#### **2.4.1. Sistema de alimentación**

El sistema de alimentación está diseñado con el objetivo principal de simular los gases de escape de los automóviles tanto en condiciones continuas, típicas del proceso SCR, como en condiciones cíclicas de operación, típicas de los procesos NSR y NSR-SCR.

El sistema de alimentación consta de 11 líneas por las que pueden alimentarse los siguientes gases:  $\text{N}_2$ , Ar, CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , NO,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$ . La

alimentación correspondiente al CO y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> se encuentra dividida en dos líneas; una para caudales elevados hasta 150 ml min<sup>-1</sup> y otra para caudales más bajos de hasta 4 ml min<sup>-1</sup>.

La Figura 2.5 muestra una imagen del sistema de alimentación con las 11 líneas de gases. Las seis primeras corresponden a gases que serán alimentados de forma continua al reactor, es decir, tanto en los experimentos SCR como durante el conjunto de los dos periodos de almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub>. Las 5 líneas siguientes corresponden a gases que podrán ser alimentados de forma



**Figura 2.5.** Sistema de alimentación utilizado para el control de la composición de las corrientes que simulan mezclas de escape pseudo-reales provenientes de motores de mezcla pobre, para su alimentación a los reactores de la bancada de reacción experimental.

alternativa entre periodos. Nótese que las líneas de alimentación de oxígeno e hidrógeno se corresponden con estas últimas, para así poder simular condiciones oxidantes y reductoras durante los ciclos pobres y rico, respectivamente. Cada una de estas líneas de alimentación está compuesta por seis elementos que se han numerado en la Figura 2.5. A la entrada de cada línea, se ha colocado un filtro (1) para evitar la entrada de partículas al sistema de reacción y análisis. A continuación una electroválvula de dos vías *Parker Lucifer* (2) permite la entrada del gas al sistema, y el caudal se regula mediante controladores de flujo másico *Brooks, MFC 5850 TR* (3).

Un transductor de presión *Nuova Fima Bravo* (4), con una presión máxima de medida de 1,5 bar, mide la presión de la línea antes de una electroválvula de tres vías, también de la marca *Parker Lucifer* (5), que dirige el flujo de gas al colector que conduce los gases al reactor o bien al colector de venteo. Por último, antes del colector de reacción, se ha colocado una válvula anti-retorno (6).

La acción de las electroválvulas de dos y tres vías, así como la del controlador de flujo másico se realiza a través de un PLC Siemens que permite el registro y control de más de 500 variables. El control de supervisión y adquisición de datos (SCADA) permite a través de un ordenador supervisar y controlar las distintas variables de proceso a distancia, proporcionando comunicación con los dispositivos del sistema (controladores autónomos) y controlando el proceso de forma automática mediante un software especializado, específicamente programado para la aplicación. Una de las pantallas de la interfaz se muestra en la Figura 2.6, indicando el estado de las válvulas, caudales y presión de las líneas. En la parte inferior izquierda también se controla y registra la temperatura en distintos puntos del horno de reacción y en el propio catalizador. El modo de operación varía en función de si se trabaja con la disposición NSR o NSR-SCR.

En caso de querer alimentar agua a la reacción, es necesario redireccionar la corriente hacia un evaporador-mezclador controlador CEM (Bronkhorst) capaz de controlar la temperatura de evaporación y de homogeneizar la corriente gaseosa. Asimismo, todas líneas de alimentación requieren ser calorifugadas para evitar condensaciones de agua no deseadas.



Figura 2.6. Interfaz gráfica del sistema de control (SCADA) de la bancada de reacción, gestionado a través de un controlador PLC Siemens.

El modo de operación en un experimento típico NSR y NSR-SCR que alimenta Ar, O<sub>2</sub> y NO durante el periodo pobre y Ar, H<sub>2</sub> y NO durante el periodo rico es el siguiente. En primer lugar, se actúa sobre las válvulas de dos vías para permitir el paso de los gases que se requieren y se introduce el punto de consigna para el caudal requerido de cada uno de ellos. Durante el periodo de almacenamiento, llegará al colector de reacción el gas inerte, oxígeno y NO, mientras que el caudal de hidrógeno será venteadado a través de la electroválvula de tres vías (5). Por el contrario, durante el periodo de reducción, la electroválvula situada en la línea del hidrógeno permitirá su paso al colector de reacción mientras que la electroválvula

situada en la línea del oxígeno permutará para dirigir el gas a venteo. La línea del gas inerte se introduce al colector de reacción por la parte superior para que arrastre los gases introducidos con menor caudal y permita realizar una mezcla homogénea. Este doble sistema alimentación-venteo permite el equilibrio de presión entre las dos líneas, evitando saltos bruscos de presión y caudal en la alimentación al reactor.

Por otro lado, durante un experimentos SCR, dado que el funcionamiento se realiza en estado estacionario, la alimentación de NO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> y Ar se realiza de forma continua, sin necesidad de modificación alguna entre distintos periodos de operación.

#### **2.4.2. Reactores**

El equipo de reacción consta de dos hornos, con tres controladores de temperatura, un reactor tubular de acero inoxidable y una pieza en “T” pasante, para cada horno. Dado que se han realizado distintos tipos de experimentos, los experimentos de reacción requerirán el uso de 1 ó 2 hornos, en función de si se trata de experimentos únicos SCR o NSR o si se trata de experimentos NSR-SCR. Además, en función de la estructura catalítica a utilizar (granulado o monolítico), se utilizarán diferentes tipos de reactores, según se detalla en los siguientes apartados. En general, ambos dispositivos consisten en un reactor tubular con circulación de gases en sentido descendente, constituido por cinco elementos: un horno, un tubo exterior, un tubo interior y dos chavetas de sujeción y centrado. La temperatura en diferentes zonas del reactor se controla a través del sistema SCADA.

##### **2.4.2.1. Equipo de reacción para catalizadores granulados**

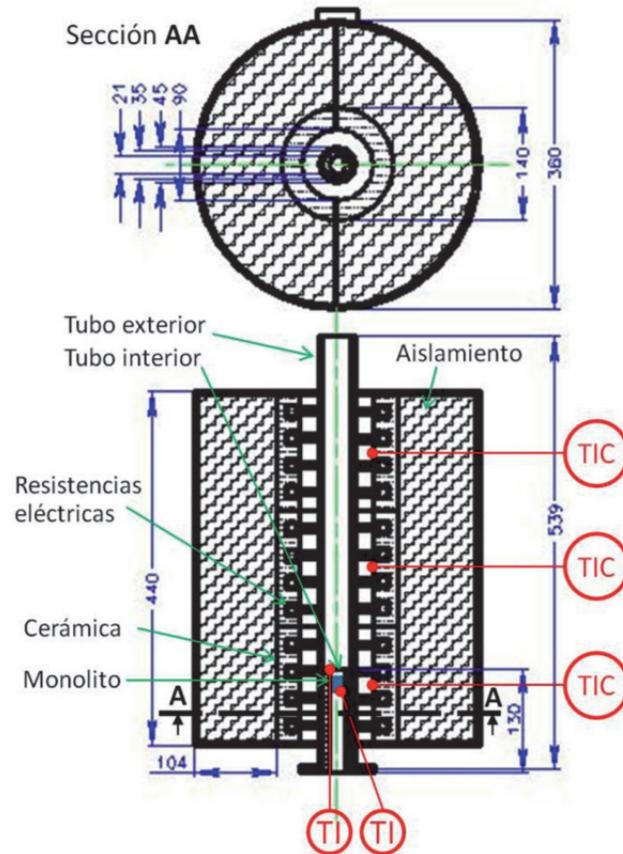
El sistema de reacción para ensayar los catalizadores granulados preparados, consiste en un reactor tubular, asociable a comportamiento de flujo de pistón, por dónde el flujo de gases circula de manera descendente y está compuesto por los siguientes elementos principales:

- Un horno de geometría cilíndrica, cuyas dimensiones son  $D_{\text{ext}} = 360$  mm,  $D_{\text{int}} = 140$  mm,  $L = 440$  mm y presenta 3 resistencias rodeadas de material aislante para el establecimiento de la temperatura de reacción deseada mediante el sistema de control SCADA. Además presenta un recubrimiento metálico para su protección. La temperatura de las tres zonas se controla a través del software de control, Figura 2.6.
- Tubo externo, en el cual se introduce posteriormente el tubo de reacción con las siguientes dimensiones:  $D_{\text{ext}} = 35$  mm,  $D_{\text{int}} = 21$  mm,  $L = 230$  mm.
- Tubo de reacción con el catalizador granulado en su interior, de dimensiones  $D_{\text{ext}} = 21$  mm,  $D_{\text{int}} = 13$  mm y  $L=230$  mm. Este tubo de reacción se fija por la parte inferior del sistema de reacción quedando la cámara de reacción herméticamente cerrada mediante el empleo de una serie de juntas y bridas.
- También se dispone de un termopar que proporciona en todo momento la temperatura en lecho catalítico.

#### 2.4.2.2. Equipo de reacción para catalizadores monolíticos

El sistema de reacción empleado para el análisis del comportamiento de los catalizadores monolíticos preparados consiste en un reactor tubular, a través del cual los gases circulan de forma descendente (Figura 2.7). Los elementos que lo componen son los siguientes:

- Un horno cilíndrico de dimensiones  $D_{\text{ext}} = 360$  mm,  $D_{\text{int}} = 140$  mm y  $L = 440$  mm. El horno consta de tres resistencias, encargadas de establecer la temperatura de reacción deseada mediante el sistema de control SCADA, rodeadas de material aislante y con un recubrimiento metálico para su protección.
- Un tubo externo de dimensiones  $D_{\text{ext}} = 45$  mm,  $D_{\text{int}} = 35$  mm y  $L = 130$  mm, en el que se sitúa el tubo de reacción.
- Un tubo de reacción de dimensiones  $D_{\text{ext}} = 35$  mm,  $D_{\text{int}} = 21$  mm y  $L = 130$  mm, en cuyo interior se sitúa el monolito. El tubo de reacción se fija por la parte inferior del sistema de reacción gracias al empleo de una serie de juntas y bridas, quedando la cámara de reacción herméticamente cerrada.



**Figura 2.7.** Vistas de planta y frontal de los hornos de reacción, con el reactor acogido en su interior. Distancias expresadas en milímetros.

- Tres termopares, que permiten conocer en todo momento la temperatura de las tres zonas del horno: la zona superior, la zona intermedia y la zona inferior. Los termopares son de tipo K y en este caso la temperatura de las tres zonas también se controla a través del software de control, Figura 2.6.
- Un termopar, que mide continuamente la temperatura a la que se encuentra el monolito tanto a la entrada como a la salida, de forma que es posible conocer en todo momento la temperatura real de reacción.

### 2.4.3. Sistema de análisis en serie FTIR-QMS

Todos los elementos del sistema de análisis en serie FTIR-QMS se han montado en un armario, modelo *Tempered* de la casa *RETEX*. El sistema de análisis consta de un sistema de toma de muestra del analizador FTIR, el propio analizador FTIR, y un espectrómetro de masas situado a continuación del FTIR. Además, el FTIR disponía de una célula de  $ZrO_2$  para el análisis de oxígeno, sirviendo esta señal para la equiparación de los tiempos entre los analizadores FTIR y QMS.

#### 2.4.3.1. Analizador FTIR

La medida de los gases se ha realizado mediante un analizador FTIR *MultiGas Analyzer 2030* de la casa *MKS*, capaz de determinar la concentración de más de 30 gases simultáneamente (excepto especies homonucleares como el  $O_2$ ,  $N_2$  o  $H_2$ ) desde 10 ppb hasta 100%, incluso con un contenido en vapor agua de hasta 30% en la corriente de gas a analizar.

Esta técnica se basa en que una molécula comienza a vibrar de uno o varios determinados modos cuando es expuesta a radiación correspondiente a la región del IR, absorbiendo esta radiación para ciertas longitudes de onda características. La representación de la intensidad de la radiación IR detectada en función del número de onda ( $cm^{-1}$ ) se denomina espectro IR. Su análisis permite la caracterización química de la muestra, dado que cada compuesto presenta un espectro IR característico [206].

El espectrómetro *MultiGas Analyzer 2030* emplea un intervalo de número de onda ( $\lambda$ ) entre  $400-5000\text{ cm}^{-1}$ , es decir, trabaja en la región del infrarrojo medio y posee una resolución espectral superior a  $0,5\text{ cm}^{-1}$ . Como la mayoría de los instrumentos de infrarrojo de transformada de Fourier disponibles comercialmente se basa en el interferómetro de Michelson y utiliza la transformada de Fourier para el tratamiento de los datos [207]. El volumen de la celda de análisis es de 200 ml y consta de unas ventanas de KBr y superficies ópticas (espejos) de aluminio niquelado con baño de oro donde la radiación infrarroja se refleja repetidamente hasta recorrer una longitud de 5,11 m. Para

que el gas no condense en las paredes de la celdilla a temperatura ambiente, ésta es termoestabilizada realizando así la medida del espectro infrarrojo a 190 °C.

Idealmente, la fuente de radiación infrarroja debe ser continua en un amplio intervalo de longitudes de onda y su intensidad no debe variar apreciablemente en ese intervalo. En este caso, se ha utilizado una fuente Global que consiste en una varilla cilíndrica de carburo de silicio con electrodos de aluminio en los extremos, que se calienta eléctricamente y la temperatura de trabajo es de 1200 °C, ya que a partir de esta temperatura comienza a haber problemas de oxidación y pérdida de material. Por otro lado, el sistema de análisis utiliza un detector fotoconductor refrigerado de telurio de mercurio y cadmio (*LN<sub>2</sub>-cooled MCT*).

El procedimiento más habitual para determinar la transmitancia o la absorbancia con un espectrómetro FTIR consiste, en primer lugar, en establecer un *background*. Para ello se introduce en el equipo una corriente de nitrógeno para eliminar el agua y el CO<sub>2</sub> presente en el interior, ya que estos compuestos interfieren el espectro. Posteriormente, es necesario enfriar el detector MTC añadiendo nitrógeno líquido y así disminuir el nivel de ruido. Finalmente, se realiza la medida de la muestra. Se calcula la relación entre los datos espectrales de la muestra y el *background* o la referencia y se obtiene la transmitancia o absorbancia a distintas frecuencias.

#### 2.4.3.2. Analizador QMS

La técnica de espectrometría de masas (*QMS, Quadrupole Mass Spectrometry*) consiste en la separación de núcleos atómicos de elementos químicos en función de su relación masa/carga (*m/e*). La espectrometría de masas se utilizará para la detección cualitativa de los gases O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, ya que éstos no pueden ser detectados por FTIR. Típicamente, un espectrómetro de masas cuenta con los siguientes componentes: sistema de toma de muestra, fuente de iones, analizador de masas y detector. El objetivo del sistema de toma de muestra es introducir un pequeño flujo de gas a analizar, alrededor de 30 ml min<sup>-1</sup>, a la cámara de ionización. Los electrones utilizados para ionizar la muestra son emitidos por un filamento caliente de tungsteno y son acelerados por un potencial aplicado entre

el filamento y el ánodo. Las trayectorias de los electrones y las moléculas son perpendiculares y se cruzan en el centro de la fuente, donde colisionan y tiene lugar la ionización. El producto primario son iones de una única carga positiva que se forman cuando los electrones de elevada energía se acercan suficientemente a las moléculas como para causarles la pérdida de electrones por repulsiones electrostáticas.

Para que el proceso descrito pueda realizarse con éxito, debe hacerse en un ambiente de alto vacío. De esta forma, se garantiza que un ión formado en la fuente de ionización no sufra colisiones hasta recorrer la trayectoria que le separa del detector. El vacío requerido por este equipo se obtiene con la ayuda de bombas turbomoleculares. Finalmente, los iones son separados en función de su relación carga/masa y registrados en el detector.

El analizador de masas QMS empleado en esta tesis permite utilizar tiempos de barrido relativamente pequeños (2 s), con lo que se pueden tomar medidas prácticamente en tiempo real. El espectrómetro de masas se coloca a continuación del analizador FTIR.



## **Capítulo 3**

---

### **PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Cu,Fe/ZEOLITA**

# Chapter 3

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Cu,Fe/ZEOLITE CATALYSTS

---

### **ABSTRACT**

*The influence of the preparation procedure of Cu,Fe/zeolite on the physico-chemical properties of the final solids has been analyzed in this chapter for granulated and monolithic catalysts. Cu and Fe adsorption isotherms by aqueous ion exchange over H-BETA and H-ZSM-5 were determined showing a beneficial effect of pH control in the case of Cu for improving ion exchange efficiency. Almost a linear decrease is observed in the surface area of the catalysts prepared by ion exchange with increasing Cu content. New acidic sites were generated due to Cu incorporation, which enhanced intermediate strength acidity in detriment of high strength acidity. Three different copper species coexist in the prepared catalysts, i.e. agglomerated CuO, Cu<sup>2+</sup> ions in tetrahedral coordination and Cu<sup>2+</sup> ions in octahedral coordination. Cu<sup>2+</sup> ions predominate in low Cu content catalysts whereas CuO agglomerates were more abundant in high Cu loading catalysts. Besides, due to the higher exchangeable capacity of BETA zeolite in comparison with ZSM-5, the incorporation of Cu as Cu<sup>2+</sup> ions is more probable for BETA rather than ZSM5, which favors the formation of agglomerated CuO. Accelerated aging of Cu based BETA, ZSM-5 and CHA catalysts showed superior resistance of Cu/CHA for maintaining almost unaltered the physico-chemical properties.*

*Concerning monolithic catalysts, it was observed that the preparation procedure consisting on ion exchanging powder zeolite with Cu followed by washcoating resulted in higher copper loading catalysts with Cu phase more homogeneously distributed.*

### **3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Cu,Fe/ZEOLITA**

La preparación de catalizadores zeolíticos granulados para la eliminación de  $\text{NO}_x$  en condiciones de mezcla pobre mediante  $\text{NH}_3$  ha sido revisada por Brandenberger et al. [113]. Entre los métodos de preparación más comunes para la preparación existe la deposición por impregnación, el intercambio iónico en medio acuoso y el intercambio iónico en estado sólido. En lo que concierne al comportamiento de catalizadores SCR analizados en esta tesis doctoral, el tipo de zeolita, las especies de cobre formadas, así como el contenido final de cobre o hierro, son de gran importancia para la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$ . [157, 208-211].

La forma de incorporación de la fase metálica (Cu o Fe) al soporte zeolítico es una etapa crítica de la preparación, ya que la naturaleza y localización de las especies activas determina en gran medida la actividad del catalizador para la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  [212-215]. El método convencional de preparación de catalizadores SCR granulados, conlleva la incorporación de la fase metálica mediante intercambio iónico [216-219]. Recientemente, se han explorado otras vías de preparación más sofisticadas, como por ejemplo la síntesis directa de catalizadores Cu/SAPO-34 o Cu/SSZ-13 incorporando el metal en el proceso de síntesis [220-222] o la incorporación del metal por intercambio iónico en estado sólido [223, 224].

Por otro lado, la preparación de catalizadores monolíticos por recubrimiento de sustratos monolíticos comerciales metálicos o cerámicos ha sido revisada por Nijhuis et al. [225] y Ávila et al. [226, 227]. La utilización de soportes estructurados requiere comúnmente su recubrimiento con algún tipo de óxido para favorecer la interacción con las fases activas. Este procedimiento es comúnmente denominado “washcoating”, y uno de los métodos más comunes para llevarlo a cabo consiste en la inmersión del sustrato monolítico en una suspensión que contenga el material que quiere ser depositado [228-234].

Existen, por otra parte, otros métodos más sofisticados para recubrir soportes estructurados como son el método sol-gel [235, 236], slip casting [237] o spray drying [238].

Para conocer cómo afecta el método de preparación a las propiedades de los catalizadores, y en qué forma está presente el Cu,Fe incorporado a cada uno de ellos, se ha llevado a cabo su caracterización mediante las técnicas descritas en la Sección 2.3.

En este capítulo se presenta un estudio sobre la preparación y caracterización de catalizadores granulados y monolíticos SCR, preparados por los métodos previamente mencionados, utilizando zeolitas con estructura MFI, BEA y CHA, con un amplio intervalo de contenidos metálicos. El principal objetivo es validar los métodos ya establecidos en anteriores trabajos, generalmente de forma parcial, y establecer los parámetros relevantes que diferencien aspectos del comportamiento de los catalizadores modelo SCR. Se caracterizan catalizadores obtenidos por diferentes metodologías para determinar propiedades clave, tales como las especies y contenido de Cu y Fe, acidez, reducibilidad o superficie específica, y relacionarlas con la actividad DeNO<sub>x</sub>, selectividad hacia los productos requeridos y durabilidad de las formulaciones sintetizadas.

### **3.1. CATALIZADORES GRANULADOS SCR**

#### **3.1.1. Preparación de catalizadores granulados**

La Tabla 3.1 muestra una relación de los catalizadores preparados incluyendo la información sobre su composición y metodología de preparación, así como la nomenclatura utilizada para su identificación. Se han preparado un total de 38 catalizadores granulados, en concreto 18 catalizadores Cu/BETA, 15 catalizadores Cu/ZSM-5, 3 catalizadores Fe/BETA y catalizadores 3 Fe/ZSM-5, mediante los métodos de intercambio iónico en medio acuoso e impregnación.

La nomenclatura utilizada para identificar los catalizadores sigue el siguiente patrón: primero se representa el metal intercambiado, cobre (Cu) o hierro (Fe),

**Tabla 3.1.** Denominación de los distintos catalizadores granulados preparados en función del soporte, metal, precursor, método de preparación y contenido metálico.

Soporte	Metal	Precursor	Mét. Prep.	Me, %peso	N° muestras	Denominación
BETA	Cu	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	IE	0,4-0,7	2	CuB(IEN)%peso
		Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	IE	0,4-5,8	11	CuB(IEA)%peso
		Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	IEA*	0,9-8,4	4	CuB(IEA*)%peso
		Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	IM	1,3	1	CuB(IMA)%peso
	Fe	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	IE	2,0-3,2	2	FeB(IEN)%peso
		Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	IM	2,0	1	FeB(IMN)%peso
ZSM-5	Cu	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	IE	0,6-0,8	2	CuZ(IEN)%peso
		Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	IE	0,6-4,9	8	CuZ(IEA)%peso
		Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	IEA*	0,9-9,8	4	CuZ(IEA*)%peso
		Cu(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	IM	1,3	1	CuZ(IMA)%peso
	Fe	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	IE	2,0-3,2	2	FeZ(IEN)%peso
		Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	IM	2,0	1	FeZ(IMN)%peso
CHA	Cu	-	Síntesis	1,3-5,0	4	CuCHA-%peso

seguido del tipo de zeolita, ZSM-5 (Z) o BETA (B). A continuación se detalla entre paréntesis la metodología de preparación, intercambio iónico en medio acuoso (IE), intercambio iónico en medio acuoso con control de pH (IE\*) o impregnación (IM), así como el precursor utilizado, nitrato (N) o acetato (A). Finalmente, se indica el contenido metálico real expresado en % en peso. Por ejemplo, la muestra CuZ(IEA\*)0,5 identifica un catalizador que tiene cobre como fase metálica depositado sobre una zeolita ZSM-5 mediante intercambio iónico con control de pH utilizando el acetato de cobre como precursor, resultando en un contenido metálico del 0,5% en peso.

Teniendo en cuenta el reciente interés que han suscitado las zeolitas con tamaño de poro pequeño para la aplicación NH<sub>3</sub>-SCR [24, 25, 223, 239], también se presentan cuatro catalizadores de cobre soportados sobre una zeolita SSZ-13 (3,8 Å) con distinto contenido de Cu. Estos catalizadores han sido sintetizados por el Instituto de Tecnología Química (ITQ) de la Universidad de Valencia-CSIC y se



iii) El máximo nivel de intercambio de la zeolita ZSM-5.

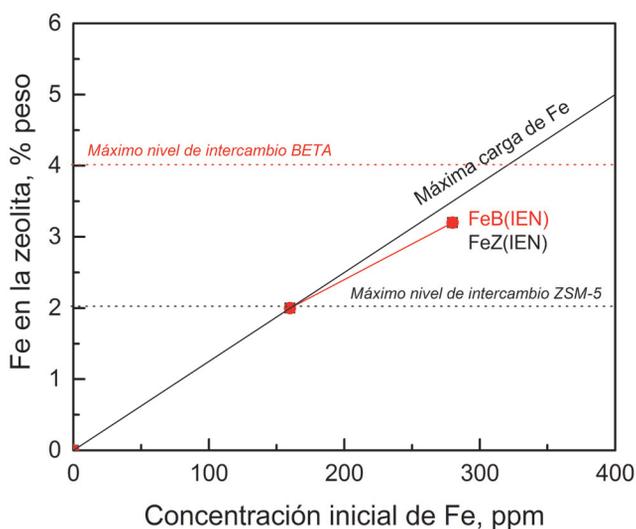
Para el cálculo del nivel máximo intercambiable se ha considerado que el defecto de carga generado por la incorporación de aluminio en la red tetraédrica de SiO<sub>2</sub> genera un sitio de intercambio. Por lo tanto, conociendo la relación Si/Al de las zeolitas ZSM-5 y BETA, 25 y 12,5 respectivamente, y considerando que un ión Cu<sup>2+</sup> ocupa dos sitios de intercambio, se deduce que el nivel máximo de cobre que puede ser incorporado por intercambio iónico para las zeolitas BETA y ZSM-5 es de 4 y 2%, respectivamente.

La isoterma de adsorción relaciona el contenido de cobre incorporado a la zeolita, medido por ICP-MS, con la concentración inicial de cobre en la disolución y, como era de esperar, el contenido de Cu incorporado aumenta a medida que lo hace la concentración inicial de Cu. Además, se observa que el contenido de Cu incorporado a la zeolita es mucho mayor cuando se utiliza acetato de cobre en comparación con nitrato de cobre, hecho que se atribuye a la polarización y a la carga iónica del catión a intercambiar. Independientemente del precursor utilizado, todos los puntos de la isoterma se encuentran por debajo de la línea auxiliar que marca la máxima carga de cobre. A medida que aumenta la concentración inicial de cobre, el desplazamiento entre la línea auxiliar de máxima carga y la isoterma aumenta, evidenciando una disminución de la eficacia de intercambio. Este hecho es comprensible debido a la capacidad limitada de intercambio de las zeolitas, cuyos centros de intercambio se van saturando progresivamente.

Centrando la atención en las isotermas CuB(IEA) y CuZ(IEA), se observa un mayor contenido de Cu en el caso de la zeolita BETA. Este hecho puede relacionarse con la composición y estructura porosa de las zeolitas. Por un lado, la zeolita BETA tiene una relación Si/Al menor que la zeolita ZSM-5, 12,5 vs 25, lo que le proporciona un mayor número de sitios de intercambio. Por otro lado, el tamaño de poro de la estructura BETA es mayor que el de ZSM-5, 6,68 Å vs. 6,36 Å, lo que minimiza los impedimentos difusionales durante el proceso de intercambio [240]. En el caso de la zeolita BETA, el contenido final de Cu aumenta con la concentración de cobre de la disolución hasta consumir totalmente los centros de

intercambio en contenidos de Cu superiores al 4%. Por el contrario, varios de los catalizadores Cu/ZSM-5 superan el 100% de intercambio iónico (2,0%), lo cual se puede deber tanto a la formación de dímeros en disolución ( $\text{Cu}^{2+}\text{OH}^-$ )<sub>2</sub>, lo que supondría el anclaje de dos iones  $\text{Cu}^{2+}$  por sitio intercambiable [241], y/o a la formación de especies de cobre en la extrared, ya que durante el intercambio los cambios de pH pueden promover la precipitación de hidróxido de cobre [242].

Por otra parte, la isoterma de adsorción de los catalizadores preparados por intercambio iónico a partir de acetato de cobre con control de pH (IEA\*) indica que el proceso de intercambio es mucho más eficiente, ya que a igualdad de concentración inicial de Cu en la disolución, el contenido de cobre incorporado al catalizador es mucho mayor. Es importante remarcar que mediante esta metodología de preparación, es posible obtener en el catalizador contenidos de cobre superiores al nivel máximo de intercambio, debido a que una vez saturados los centros de intercambio, el control de pH permite depositar el Cu en forma de partículas y aglomerados de óxido de cobre. De hecho, durante la preparación, se ha observado que cuando se supera el nivel máximo de intercambio el color del



**Figura 3.2.** Isoterma de adsorción de catalizadores Fe/H-BETA y Fe/H-ZSM-5, preparados por intercambio iónico, a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

catalizador cambia de azul a marrón, lo que se relaciona con la formación de agregados de cobre.

La Figura 3.2 muestra la isoterma de adsorción de hierro sobre ZSM-5 y BETA. Como se puede observar, la eficacia de intercambio es muy elevada, ya que prácticamente la totalidad del hierro en la disolución se incorpora a la zeolita (los puntos experimentales prácticamente no se distancian de la línea de máxima carga). Se puede concluir, por tanto, que los catalizadores con Fe intercambiado no requieren de control del pH durante el proceso de intercambio cuando se utiliza  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  como precursor.

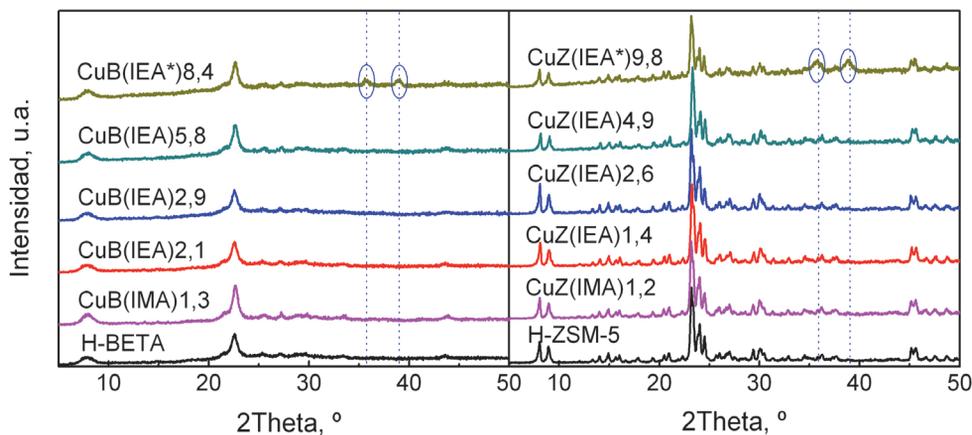
### **3.1.2. Caracterización de los catalizadores granulados**

#### **3.1.2.1. Estructura cristalina (XRD)**

La difracción de rayos X (XRD) ha permitido la identificación de las fases cristalinas presentes en el catalizador. Se han realizado experimentos XRD antes y después de la incorporación de la fase metálica.

Las zeolitas BETA y ZSM-5 muestran picos de difracción característicos de las estructuras BEA y MFI, respectivamente. Los picos de difracción de la zeolita ZSM-5 son muy intensos y estrechos, especialmente los presentes a valores de  $2\theta = 7,9, 8,9, 23,1$  y  $23,9^\circ$ , lo que denota una fase altamente cristalina. Para la zeolita BETA, en cambio, el difractograma únicamente muestra picos menos intensos y con mayor anchura a  $2\theta = 7,8$  y  $22,4$ , lo cual es indicativo de cierto grado de desorden estructural.

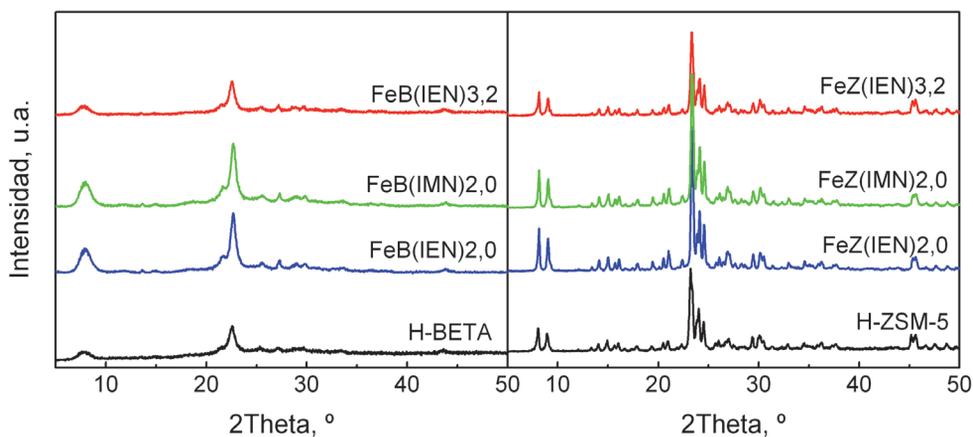
La Figura 3.3 muestra los difractogramas obtenidos para las muestras CuB y CuZ. Para todos los casos se observan los picos de difracción característicos de las estructuras MFI y BEA [243], lo que indica que se ha mantenido la naturaleza cristalina de las zeolitas y que no se han producido cambios estructurales tras la incorporación de la especie metálica. Únicamente se han detectado picos de difracción adicionales situados a  $35,1$  y  $38,7^\circ$  para catalizadores con alto contenido de cobre ( $\text{CuB}(\text{IEA}^*)_{8,4}$  y  $\text{CuZ}(\text{IEA}^*)_{9,8}$ ), identificativos de la presencia de CuO. La ausencia de estas señales para los catalizadores con menor contenido de cobre indica que la cantidad de CuO depositada es pequeña y que el cobre se



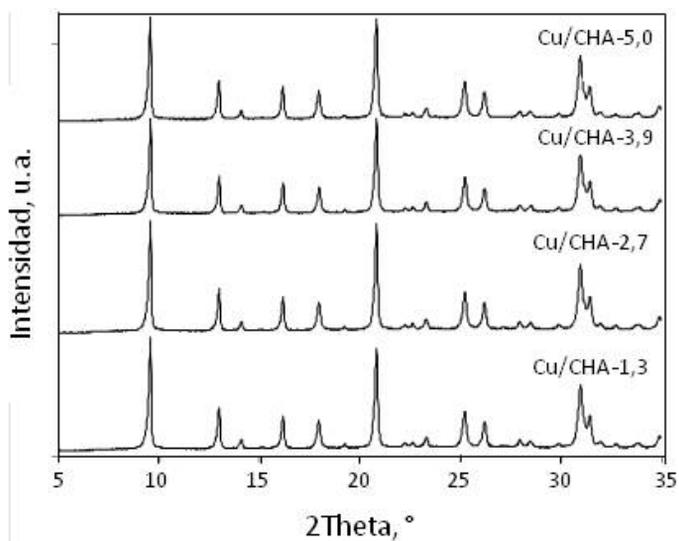
**Figura 3.3.** Difractograma de rayos X para las muestras CuB y CuZ [IEA=Intercambio iónico a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ; IMA=Impregnación a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ; \*Control de pH].

encuentra altamente disperso en la matriz zeolítica. Por otro lado, no se han observado diferencias significativas entre los catalizadores preparados por impregnación (IMA) e intercambio iónico (IEA) con similares contenidos de cobre.

La Figura 3.4 muestra los difractogramas obtenidos para las muestras FeB y FeZ, en los que también se han detectado los picos característicos de las estructuras MFI y BEA. Mientras que la incorporación de un 2% de Fe no afecta a la estructura cristalina de los catalizadores FeB y FeZ, la incorporación de un mayor contenido (3,2%) afecta a la cristalinidad de ambas zeolitas, dada la disminución de los picos localizados a valores de  $2\theta = 7,8$  y  $22,4^\circ$  y  $2\theta = 7,9$  y  $8,9^\circ$  para los catalizadores FeZ(IEN)3,2 y FeB(IEN)3,2, respectivamente. Además, no se ha observado ningún pico indicativo del metal, lo que puede deberse a varios factores, tales como que la carga de metal en la zeolita es baja o que la dispersión del mismo es elevada [244, 245]. Tras el proceso de calcinación es esperable que el metal se encuentre en su mayor estado de oxidación ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), con máximos de difracción a ángulos  $2\theta$  de  $33$  y  $36^\circ$  [246]. Por lo tanto, es posible que las señales debidas a la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se encuentren solapadas con las de la propia



**Figura 3.4.** Difractograma de rayos X para las muestras FeB y FeZ [IEN=Intercambio iónico a partir de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; IMN=Impregnación a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ].



**Figura 3.5.** Difractograma de rayos X para las muestras basadas en CHA, con distintos contenidos de Cu.

zeolita, ya que ambas zeolitas ZSM-5 (32,87° y 36,15°) y BETA (32,94° y 35,62°) muestran picos de difracción a similares ángulos 2Theta [246].

Por último, la Figura 3.5 muestra los difractogramas de 4 catalizadores Cu/SSZ-13 con contenidos de 1,3, 2,7, 3,9 y 5,0% de Cu, las cuales muestran picos intensos y estrechos característicos de la estructura CHA, altamente cristalina. No se han observado cambios en los difractogramas correspondientes a catalizadores CuCHA con diferente contenido metálico.

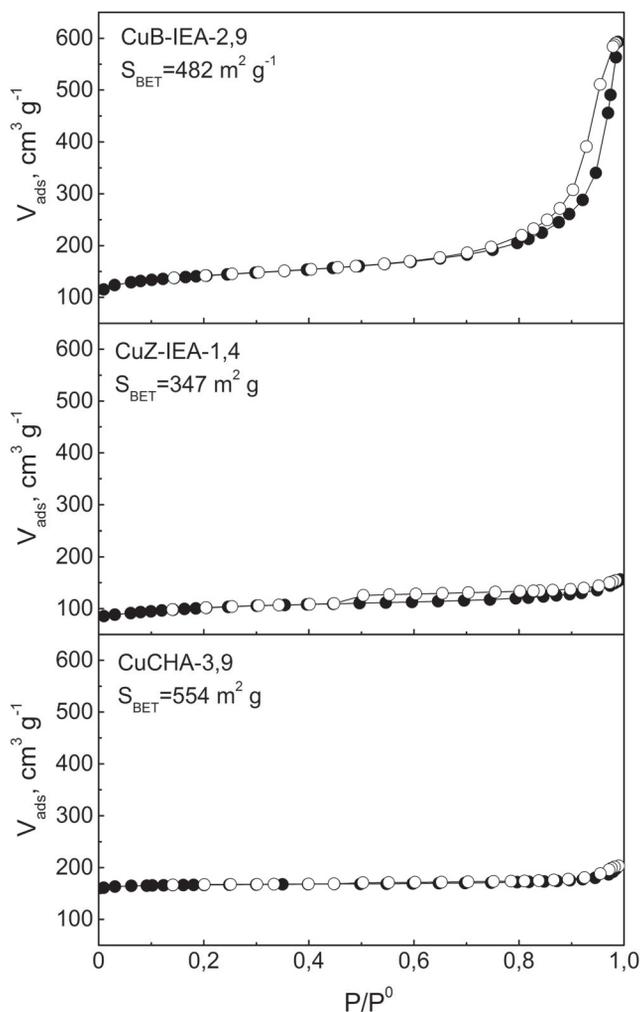
### 3.1.2.2. Propiedades texturales (Isotherma BET)

El estudio de las propiedades texturales se ha realizado mediante ensayos de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Esta técnica proporciona información relativa al área superficial y a la estructura porosa del catalizador [186].

La Figura 3.6 muestra como ejemplos las isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C para las muestras CuB(IEA)2,9, CuZ(IEA)1,4 y CuCHA-3,9. Todas se corresponden con isotermas tipo I según la clasificación de la IUPAC, asignados a sólidos microporosos, que se caracterizan por un rápido aumento del volumen adsorbido a muy bajas presiones relativas, relacionado con el llenado de los microporos. Si el material es completamente microporoso, no se observa incremento del volumen adsorbido a medida que aumenta la presión relativa, como es el caso de las zeolitas ZSM-5 y CHA. Por el contrario, el incremento de volumen adsorbido para la zeolita BETA es indicativo de cierto grado de mesoporosidad.

La histéresis observada entre las ramas de adsorción y desorción también aporta información relativa a la distribución de poros. Las histéresis de las zeolitas ZSM-5 y CHA son indicativas de materiales con poros uniformes, mientras que la histéresis de la zeolita BETA se atribuye a poros con mayor irregularidad en su tamaño.

El área específica de las zeolitas H-BETA y H-ZSM-5 es de 531 y 396 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Estos valores disminuyen hasta 482 y 347 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, para los catalizadores CuB(IEA)2,9 y CuZ(IEA)1,4 debido a que parte de la cantidad de cobre incorporada bloquea el acceso a los poros de la zeolita,

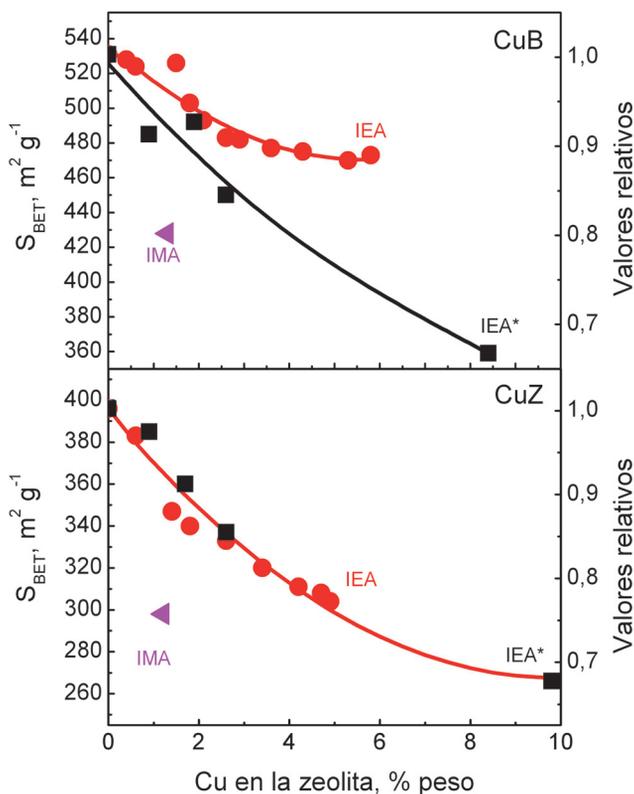


**Figura 3.6.** Isothermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  sobre los catalizadores CuB(IEA)2,9, CuZ(IEA)1,4 y CuCHA-3,9 [IEA=Intercambio iónico a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ].

disminuyendo el área específica del catalizador. No se dispone de la zeolita chabazita de partida, por lo que no se puede cuantificar el efecto de la adición del cobre sobre la superficie específica. Sin embargo, cabe destacar que el catalizador

CuCHA-3,9 mostró la mayor área específica de todos los catalizadores, 554 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, superior incluso al de las zeolitas protónicas de partida, H-ZSM-5 y H-BETA.

La Figura 3.7 muestra la evolución del área específica en función del contenido de cobre para los catalizadores preparados por intercambio iónico a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (IEA), intercambio iónico con control de pH (IEA\*) e impregnación (IMA) para las zeolitas BETA y ZSM-5. Como tendencia general, se observa que independientemente del método de preparación, la incorporación de Cu disminuye el área específica de los catalizadores. Para la zeolita BETA, esta



**Figura 3.7.** Evolución de la superficie específica en función del contenido de Cu para los catalizadores CuB y CuZ [IEA=Intercambio iónico a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, IMA=Impregnación a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; \*Control de pH].

**Tabla 3.2.** Superficie BET de los catalizadores Fe-zeolita y su forma protónica.

Catalizador	$S_{BET}, m^2 g^{-1}$	Disminución, %	Catalizador	$S_{BET}, m^2 g^{-1}$	Disminución, %
H-BETA	531	-	H-ZSM-5	396	-
FeB(IEA)2,0	481	9,42	FeZ(IEA)2,0	388	2,02
FeB(IEA)3,2	475	10,54	FeZ(IEA)3,2	372	6,06
FeB(IMN)2,0	421	20,72	FeZ(IMN)2,0	390	1,52

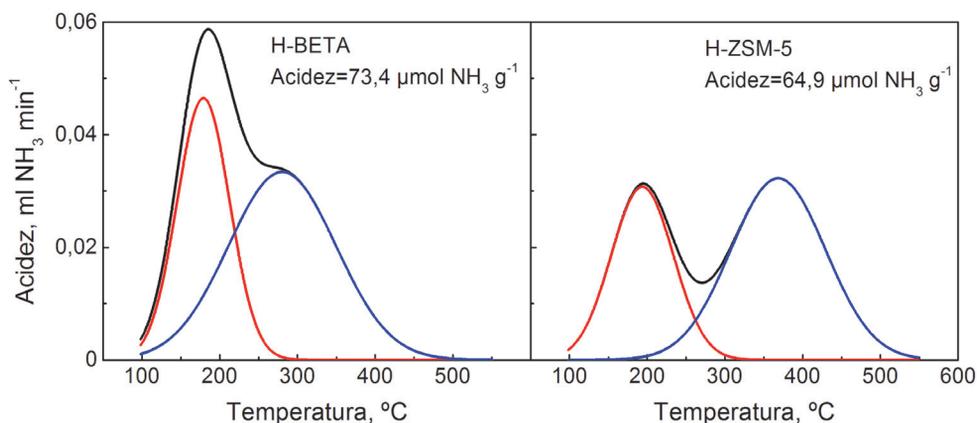
disminución es menos acusada para los catalizadores preparados por intercambio iónico, lo que se atribuye a una incorporación preferencial del Cu en forma de iones. La incorporación de Cu por intercambio iónico con control de pH puede favorecer la precipitación de  $Cu(OH)_2$  en la boca de los poros, pudiendo impedir el acceso a los mismos. La disminución del área específica es mucho más acusada para el catalizador preparado por impregnación (20,72%) ya que la evaporación rápida del disolvente favorece la formación de agregados de cobre en la superficie del catalizador.

Para la zeolita ZSM-5 no se han observado diferencias significativas en el área específica de los catalizadores preparados por IEA y IEA\*, lo que puede estar relacionado con la menor disponibilidad de sitios de intercambio de esta zeolita.

Por último, en la Tabla 3.2 se presentan los valores de superficie específica para los catalizadores FeB y FeZ. En la misma línea que los catalizadores Cu/zeolita, el valor de área BET disminuye progresivamente a medida que aumenta la carga metálica debido al bloqueo de los poros por las partículas de hierro depositadas en la superficie de la zeolita.

### 3.1.2.3. Acidez superficial ( $NH_3$ -TPD)

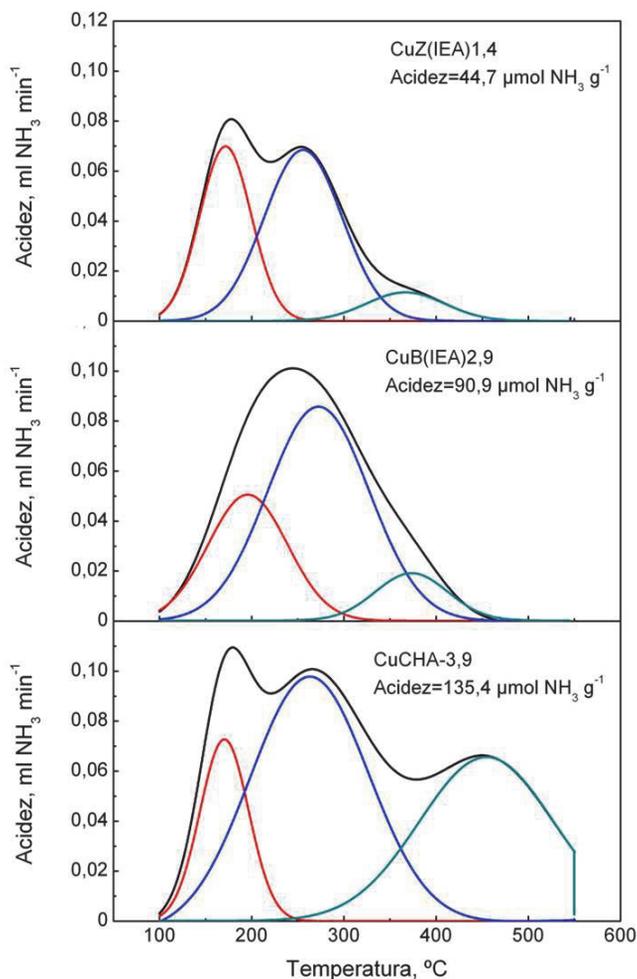
Otra característica importante de las zeolitas es su acidez superficial. La Figura 3.8 muestra la evolución del caudal de  $NH_3$  detectado a la salida del reactor durante el experimento de desorción a temperatura programada ( $NH_3$ -TPD) para las zeolitas frescas H-BETA y H-ZSM-5, y la Figura 3.9 los gráficos correspondientes a los catalizadores CuB(IEA)2,9, CuZ(IEA)1,4 y CuCHA-3,9.



**Figura 3.8.** Evolución del caudal de salida de  $\text{NH}_3$  durante el TPD- $\text{NH}_3$  sobre las zeolitas H-BETA y H-ZSM5.

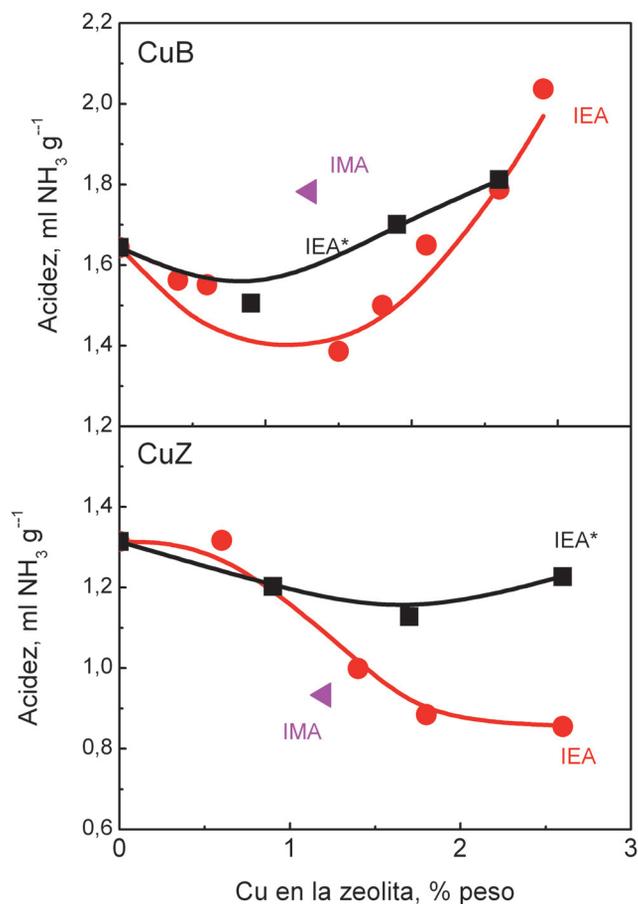
A diferencia de la zeolita H-BETA fresca, que muestra un máximo de desorción de  $\text{NH}_3$  (Figura 3.8) seguido de un hombro, el catalizador CuB(IEA)2,9 (Figura 3.9) muestra un único pico que puede ser deconvolucionado en tres contribuciones situadas a 200, 280 y 375 °C. Para la zeolita ZSM-5 se obtiene un resultado similar, es decir, mientras que la zeolita H-ZSM-5 muestra dos máximos de desorción de  $\text{NH}_3$  (Figura 3.8), el perfil del catalizador CuZ(IEA)1,4 se puede deconvolucionar en tres contribuciones situadas a 170, 260 y 375 °C (Figura 3.9). Por lo tanto, se deduce que la incorporación de cobre favorece la aparición de una acidez intermedia, situada alrededor de 270 °C.

Estudios previos apuntan a un mínimo de dos tipos de centros en la superficie de la zeolita donde el amoníaco puede adsorberse, denominados centros ácidos Brønsted, en los que el amoníaco se adsorbe fuertemente, y centros ácidos Lewis, donde el amoníaco se adsorbe de forma débil, especialmente en presencia de agua. Asimismo, tal como se ha comentado, no es descartable asignar un tercer pico al  $\text{NH}_3$  fisisorbido en el catalizador con una fuerza intermedia [247], que suele relacionarse con la sustitución de protones ácidos Brønsted por iones de Cu, lo que implica un decrecimiento de la fuerza de los centros ácidos Brønsted [248, 249].



**Figura 3.9.** Evolución del caudal de salida de NH<sub>3</sub> durante el TPD-NH<sub>3</sub> de las muestras CuB(IEA)2,9, CuZ(IEA)1,4 y CuCHA-3,9 para la determinación de la acidez superficial [IEA=Intercambio iónico a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

En la Figura 3.10 se muestra la evolución de la acidez total (área bajo las curvas de la Figura 3.9) frente al contenido de cobre en el catalizador. Se observa que la acidez total muestra un mínimo para contenidos de cobre alrededor del



**Figura 3.10.** Evolución de la acidez superficial total en función del contenido de Cu para los catalizadores CuB y CuZ [IEA=Intercambio iónico a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ , IMA=Impregnación a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ; \*Control de pH].

1,5% para los catalizadores CuB y los CuZ(IEA\*). Para contenidos bajos de metal, el Cu se incorpora preferentemente como iones  $\text{Cu}^{2+}$  que ocupan los centros de intercambio y así disminuyen la capacidad de adsorción de  $\text{NH}_3$ , indicativo de una disminución de la acidez total de la muestra [250]. Por otro lado, el incremento de acidez total para mayores contenidos de cobre se atribuye a la formación de agregados de Cu que confieren al catalizador una mayor acidez superficial [251].

**Tabla 3.3.** Acidez total de los catalizadores Fe-zeolita y su forma protónica.

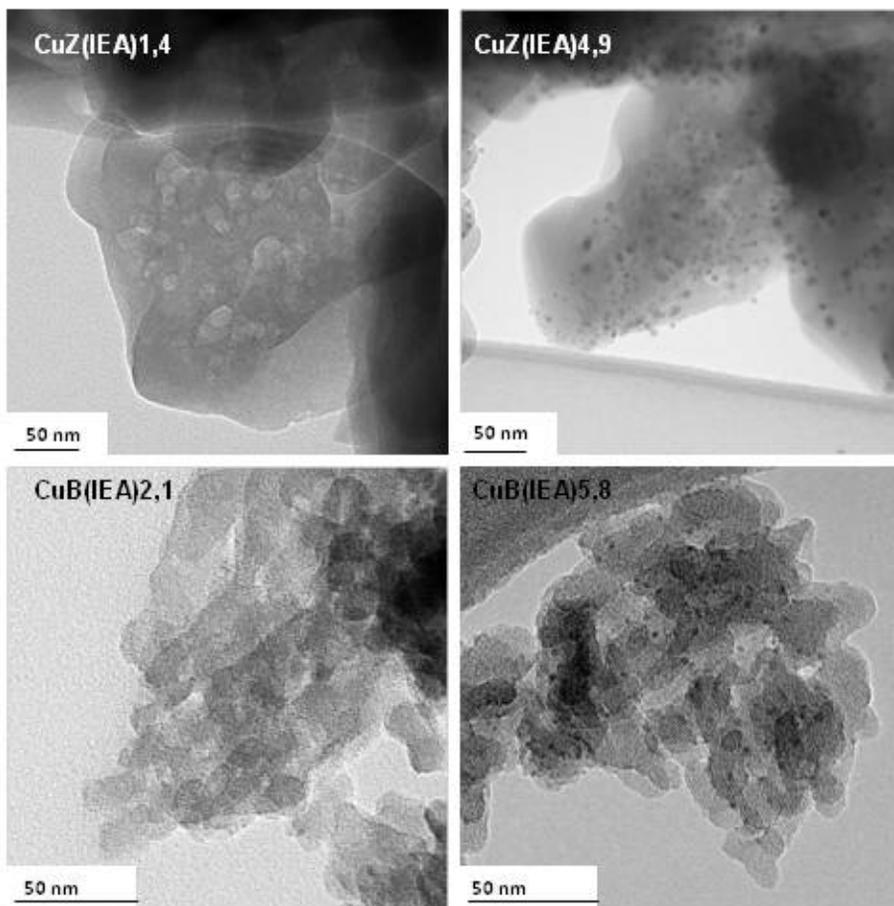
Catalizador	Acidez, $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$	Catalizador	Acidez, $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$
H-BETA	73,4	H-ZSM-5	64,9
FeB(IEA)2,0	34,2	FeZ(IEA)2,0	32,9
FeB(IEA)3,2	25,8	FeZ(IEA)3,2	26,9
FeB(IMN)2,0	33,5	FeZ(IMN)2,0	30,9

Los valores de acidez obtenidos para cada uno de los catalizadores preparados con Fe como fase activa se muestran en la Tabla 3.3. Al igual que en el caso de los catalizadores de Cu, el intercambio de Fe disminuye la acidez observada para las zeolitas protónicas, observándose el mínimo para cargas de  $\sim 3\%$  Fe. El descenso observado es mayor en los catalizadores soportados sobre zeolita BETA, debido a la mayor capacidad de intercambio de la misma.

#### 3.1.2.4. Tamaño de partícula (TEM)

El tamaño de las partículas de cobre presentes en la superficie del catalizador se ha determinado por microscopía electrónica de transmisión (TEM), evaluándose además la dispersión de la fase metálica. Aunque la microscopía TEM no permite la realización de análisis cuantitativos para determinar todas las especies de Cu y Fe presentes en la zeolita, sin embargo, ayuda a confirmar la presencia y el tamaño de nanopartículas de CuO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los catalizadores preparados. En las imágenes que se presentan a continuación (Figura 3.11), los campos más oscuros son representativos de elementos con un mayor número atómico, CuO en las muestras analizadas, mientras que el campo claro corresponde a la zeolita.

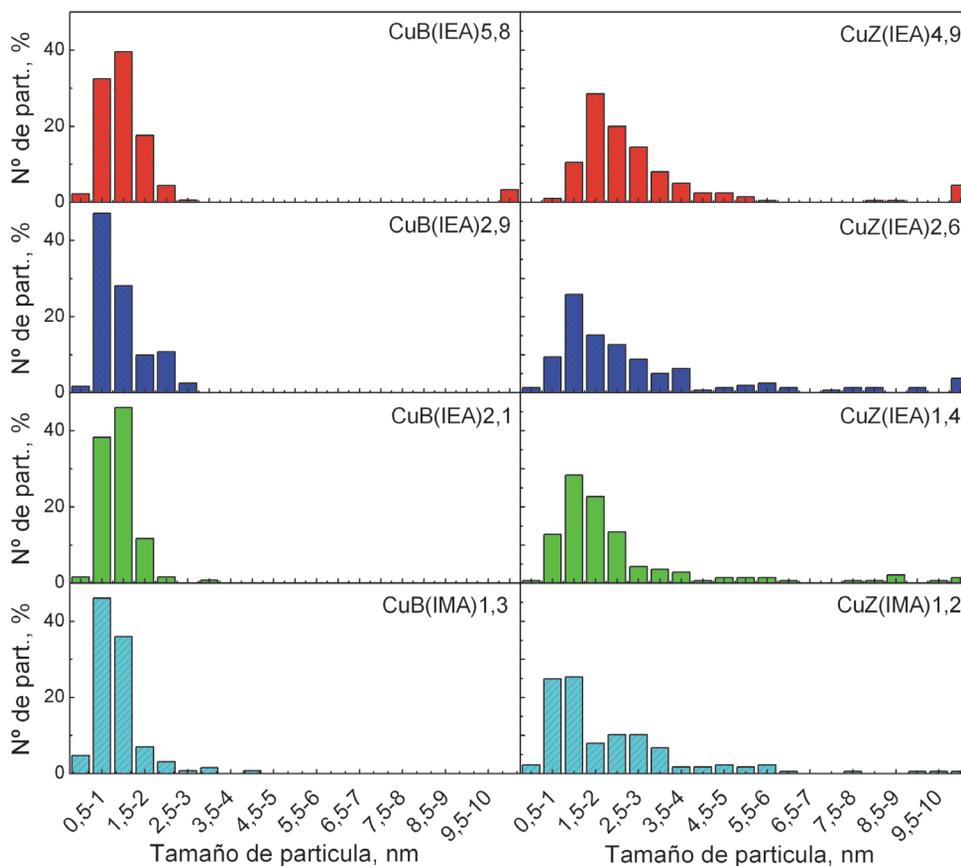
La Figura 3.11 muestra las imágenes TEM de los catalizadores CuZ(IEA)1,4, CuZ(IEA)4,9, CuB(IEA)2,9 y CuB(IEA)5,8 en los que se observa la cantidad y el tamaño de las partículas incorporada sobre ella. Así, se puede apreciar una mayor cantidad de partículas de cobre para los catalizadores con mayor contenido. Además, se puede observar que los catalizadores preparados con la zeolita BETA



**Figura 3.11.** Micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores CuZ(IEA)1,4, CuZ(IEA)4,9, CuB(IEA)2,1 y CuB(IEA)5,8 [IEA=Intercambio iónico a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ].

sólo poseen partículas pequeñas (<4 nm) mientras que los preparados sobre ZSM-5, además de partículas pequeñas, también presentan partículas de Cu de tamaño muy superior, dependiendo de la cantidad de Cu.

La Figura 3.12 muestra la distribución de tamaños de partículas de cobre para catalizadores CuB y CuZ con diferente contenido de cobre y preparados por intercambio iónico o por impregnación. Como tendencia general, los catalizadores



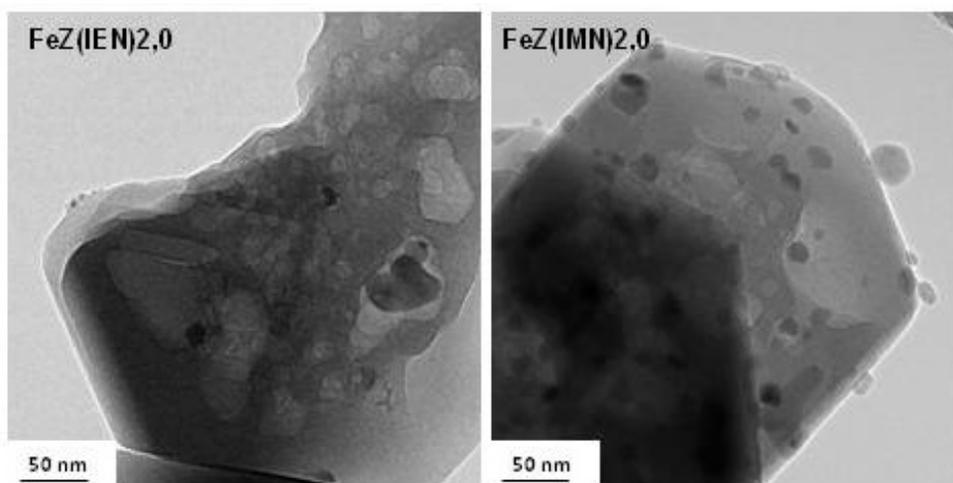
**Figura 3.12.** Distribución de tamaño de partícula determinado a partir de imágenes TEM para los catalizadores CuB y CuZ [IEA=Intercambio iónico a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ , IMA=Impregnación a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ].

soportados sobre BETA (parte izquierda) presentan una distribución más estrecha, con un tamaño de partícula centrado sobre 1 nm y siendo la mayoría de las partículas menores de 4 nm. Solamente el catalizador CuB(IEA)5,8 muestra algunas partículas mayores de 10 nm. Por el contrario, los catalizadores soportados sobre ZSM-5 (parte derecha) presentan distribuciones más anchas que los catalizadores BETA y una cantidad considerable de partículas grandes, especialmente para catalizadores con alto contenido de cobre, donde algunas de estas partículas alcanzan tamaños de 300 nm. Además, no se detectan grandes

diferencias en las distribuciones de tamaño de partícula para catalizadores preparados por los métodos de intercambio iónico e impregnación.

Las diferencias observadas en la distribución de tamaño de partícula para los catalizadores CuB y CuZ son consistentes con la relación Si/Al y la capacidad de intercambio de cada zeolita. Debido a la mayor capacidad de intercambio de la zeolita BETA (4%), la incorporación de cobre se realiza preferentemente en forma de iones no detectables por TEM, y por tanto no se observan partículas grandes. Por el contrario, la zeolita ZSM-5 posee una capacidad más baja de intercambio (2%), y una vez ocupados los centros de intercambio, el cobre se incorpora a la zeolita en forma de agregados, fácilmente visibles por TEM.

Cabe destacar que la formación de agregados de cobre en la zeolita ZSM-5 también ocurre cuando no se ha superado la capacidad total de intercambio, lo que sugiere que no sólo la capacidad de intercambio de las zeolitas juega un papel importante en la naturaleza de las especies de cobre formadas, sino que además la estructura de la zeolita parece estar involucrada. Teniendo en cuenta que el



**Figura 3.13.** Micrografías TEM para los catalizadores FeZ(IEN)2,0 y FeZ(IMN)2,0 [IEN=Intercambio iónico a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; IMN=Impregnación a partir de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ].

diámetro de poro de la zeolita ZSM-5 (6,36 Å) es ligeramente menor que el de la BETA (6,68 Å), se sugiere que el acceso de los iones a la estructura interna se encuentra más impedido para la ZSM-5 y eso promueve la formación de agregados en la superficie externa.

Por otro lado, la Figura 3.13 (parte izquierda) muestra una imagen TEM del catalizador FeZ(IEN)2,0 en la que se pueden observar nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bien distribuidas, y con un tamaño medio de unos 10 nm. En cambio, cuando el método de incorporación de Fe ha sido la impregnación FeZ(IMN)2,0 (parte derecha), se obtienen partículas de mayor tamaño mediante la formación de agregados.

#### 3.1.2.5. Especies de cobre (XPS y UV-Vis)

Con el fin de estudiar la composición superficial y los estados de oxidación del cobre en los catalizadores, se ha llevado a cabo una caracterización mediante las técnicas de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

En la Tabla 3.4, se recopilan las relaciones (Si/Al)<sub>Sup</sub> y (Cu<sub>Sup</sub>/Cu<sub>Tot</sub>) para catalizadores CuB y CuZ con diferente contenido metálico y preparados por intercambio iónico o impregnación. El valor (Cu<sub>Sup</sub>/Cu<sub>Tot</sub>) se ha calculado a partir de los datos de Cu<sub>Sup</sub> determinado por XPS frente al contenido de Cu<sub>Tot</sub> determinado por ICP-MS.

La relación (Si/Al)<sub>Sup</sub> decrece cuando se incrementa el contenido de Cu para los catalizadores soportados sobre BETA y ZSM-5. Esto se puede atribuir al descenso del pH en las disoluciones al incrementar la concentración del precursor de Cu<sup>2+</sup>, lo cual favorece la desaluminización de las zeolitas [216]. Este desprendimiento de aluminio podría resultar en una cierta acumulación de especies de aluminio en la superficie del catalizador. Asimismo, el intercambio iónico sobre las zeolitas produce una liberación de protones al medio que repercute igualmente en un descenso del pH.

La relación entre el contenido de cobre en la superficie y el contenido total de cobre (Cu<sub>Sup</sub>/Cu<sub>Tot</sub>) aporta información sobre la localización del metal. Se han

**Tabla 3.4.** Resultados de la caracterización superficial por XPS y contribución de las diferentes especies de cobre a la transición  $\text{Cu}2p^{3/2}$ .

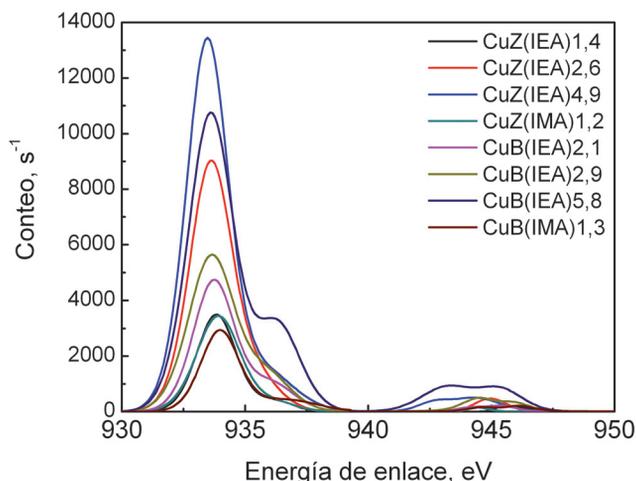
Catalizador	$\text{Cu}_{\text{Sup}}/\text{Cu}_{\text{Tot}}$	Si/Al	Pico* 933,2 eV (%)	Pico* 934,0 eV (%)	Pico* 936,0 eV (%)
CuZ-IMA-1,2	0,37	11	9	83	8
CuZ-IEA-1,4	0,42	8	13	78	8
CuZ-IEA-2,6	0,42	7	31	59	10
CuZ-IEA-4,9	0,42	6	53	38	9
CuB-IMA-1,3	0,78	14	9	79	12
CuB-IEA-2,1	0,38	14	16	74	10
CuB-IEA-2,9	0,58	8	27	57	16
CuB-IEA-5,8	0,64	5	34	45	21

\* Aproximadamente 933,2 eV corresponde a  $\text{CuO}$ , 934,0 eV corresponde a cationes aislados de  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinación tetraédrica y 936,0 eV corresponde a cationes aislados de  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinación octaédrica (ver texto para mayor detalle).

obtenido relaciones constantes de 0,42 para los catalizadores preparados por intercambio iónico sobre la zeolita BETA, independientemente de la carga metálica. En general, el hecho de obtener relaciones ( $\text{Cu}_{\text{Sup}}/\text{Cu}_{\text{Tot}}$ ) inferiores a la unidad indica que el cobre está principalmente acumulado en la porosidad de la zeolita [252].

Cabe destacar que se han obtenido valores similares de ( $\text{Cu}_{\text{Sup}}/\text{Cu}_{\text{Tot}}$ ) para catalizadores CuB preparados por impregnación con respecto a los preparados por intercambio iónico. Este resultado revela que, incluso en el catalizador CuB preparado por impregnación, la mayoría del cobre se ha depositado en la porosidad interna de la zeolita, lo que indica que durante la impregnación parte del cobre se ha podido intercambiar.

Para los catalizadores preparados por intercambio iónico sobre ZSM-5, la relación ( $\text{Cu}_{\text{Sup}}/\text{Cu}_{\text{Tot}}$ ) aumenta con el contenido de cobre y, a excepción del catalizador CuZ(IEA)1,4, todos los demás presentan valores superiores de ( $\text{Cu}_{\text{Sup}}/\text{Cu}_{\text{Tot}}$ ) en comparación con los catalizadores CuB. Es decir, comparativamente, la localización del cobre es más externa para los catalizadores CuZ, especialmente para el catalizador preparado por impregnación que obtiene

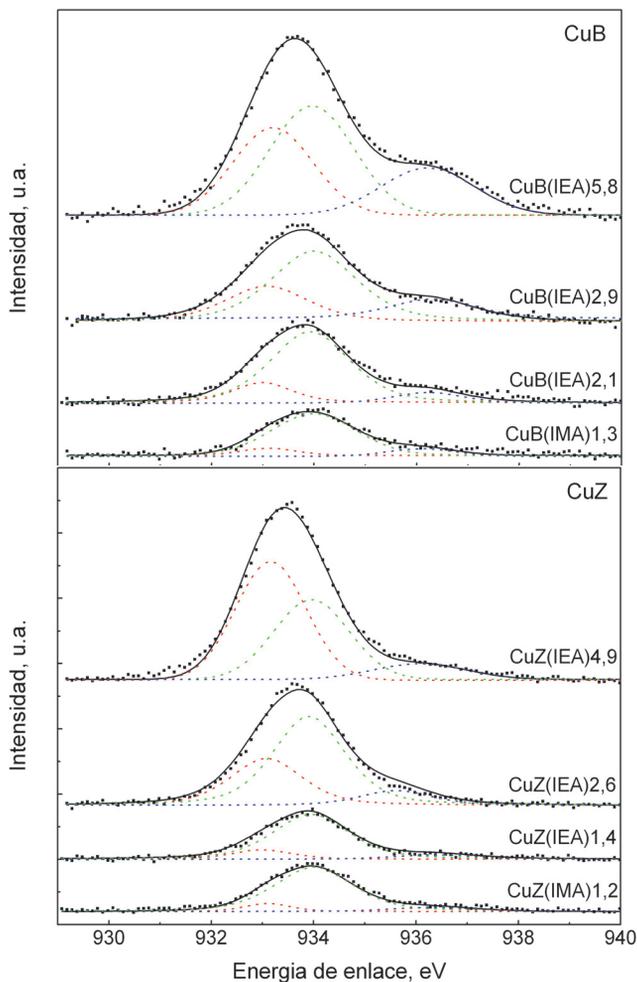


**Figura 3.14.** Espectro fotoelectrónico de rayos X (XPS) de los catalizadores preparados (transición  $2p^{3/2}$  del cobre) [IEA=Intercambio iónico a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ , IMA=Impregnación a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ].

un valor de 0,78. Así, se ha podido establecer la existencia de una relación directa entre la localización del cobre y el tamaño de partícula, corroborado por TEM. A medida que la localización del cobre es más externa, el tamaño de partícula determinado por microscopía aumenta, lo que denota una menor dispersión.

La Figura 3.14 muestra el espectro fotoelectrónico de rayos X (XPS) correspondiente a la transición  $2p^{3/2}$  del cobre para los catalizadores definidos en la Tabla 3.4, en la que se observa para todos los casos una contribución principal alrededor de 933 eV y un pico satélite situado a energías de enlace 10 eV mayores. Se conoce que la transición  $\text{Cu}(2p^{3/2})$  aparece a energías menores que 933 eV para el cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ) y  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}^+$ ), por lo que se descarta la presencia de estos estados de oxidación a favor de  $\text{Cu}^{2+}$  [253]. Además, la existencia del pico satélite es consistente con la presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Dada la dificultad para apreciar diferencias entre las muestras, la región  $\text{Cu } 2p^{3/2}$  se ha aumentado y deconvolucionado con el fin de hacer más sencilla la discusión (Figura 3.15). Las transiciones  $\text{Cu}(2p^{3/2})$  incluidas en la Figura 3.15 se pueden deconvolucionar en tres contribuciones principales, localizadas cerca de



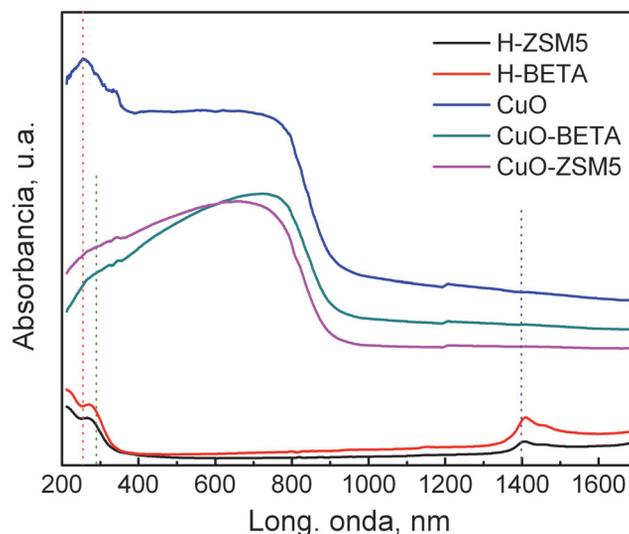
**Figura 3.15.** Espectro fotoelectrónico de rayos X (transición  $2p^{3/2}$  del cobre) para los catalizadores CuZ y CuB [IEA=Intercambio iónico a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ , IMA=Impregnación a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ].

933,2 eV, 934,0 eV y 936,0 eV y atribuibles a diferentes especies de  $\text{Cu}^{2+}$  [254]. La contribución localizada a 933,2 eV se puede asignar a partículas aglomeradas de  $\text{CuO}$  presentes en la superficie [255], mientras que las siguientes contribuciones, localizadas a 934,0 y 936,0 eV se corresponden con especies aisladas de  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes coordinaciones, tal como fue evidenciado por Hajjar et al. [256]

mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y resonancia nuclear magnética MQMAS. La contribución a 934,0 eV se corresponde con especies aisladas de  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinación tetraédrica, mientras que la contribución a 936,0 eV se corresponde con especies aisladas de  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinación octaédrica [255], lo cual está relacionado con la existencia de dos tipos de sitios de intercambio en la estructura de las zeolitas. Dado que el  $\text{Cu}^{2+}$  aislado en coordinación octaédrica está más fuertemente ligado a la estructura de la zeolita, la contribución correspondiente aparece a una energía de enlace más elevada, seguido del  $\text{Cu}^{2+}$  aislado en coordinación tetraédrica y finalmente las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  aglomeradas, que aparecen a menores energías de enlace.

En la Tabla 3.4 se muestra la contribución de cada especie de Cu respecto de la intensidad total de la banda  $\text{Cu}(2p^{3/2})$ , para los catalizadores CuB y CuZ. Como tendencia general, el incremento del contenido de cobre se traduce en un aumento progresivo de la contribución localizada a 933,2 eV (línea roja discontinua), atribuida a la presencia de aglomerados de Cu [255] (13% para CuZ(IEA)1,4, 31% para CuZ(IEA)2,6 y 53% para CuZ(IEA)4,9). Por el contrario, la contribución localizada a 934,0 eV (línea verde discontinua), atribuida a iones de cobre en coordinación tetraédrica [256], disminuye con el aumento en el contenido de cobre (78% para CuZ(IEA)1,4, 59% para CuZ(IEA)2,6 y 38% para CuZ(IEA)4,9) mientras que la localizada a 936,0 eV (línea azul discontinua), atribuida a iones de Cu en coordinación octaédrica [256], se mantiene prácticamente constante. Se puede sugerir, por tanto, que el cobre ocupa preferentemente los sitios de intercambio (primero los octaédricos) y, una vez saturados, el cobre se acumula en la superficie de la zeolita en forma de  $\text{CuO}$ .

Además, la contribución asignada a los aglomerados (933,2 eV) es más abundante en los catalizadores CuZ que en los CuB si comparamos catalizadores con contenidos similares de cobre. Por ejemplo, la señal atribuida al  $\text{CuO}$  representa el 53% en el catalizador CuZ(IEA)4,9, mientras que esta misma contribución representa solamente el 34% para el catalizador CuB(IEA)5,8, incluso con un contenido de Cu mayor para este último. Finalmente, esta técnica no muestra diferencias significativas entre muestras preparadas por intercambio iónico e impregnación, lo cual revela que la proporción de cada especie de cobre



**Figura 3.16.** Espectros UV-Vis del CuO, zeolitas ZSM-5 y BETA y mezclas físicas de CuO con zeolitas ZSM-5 o BETA.

en la superficie está únicamente influenciada por la cantidad de cobre y el tipo de zeolita.

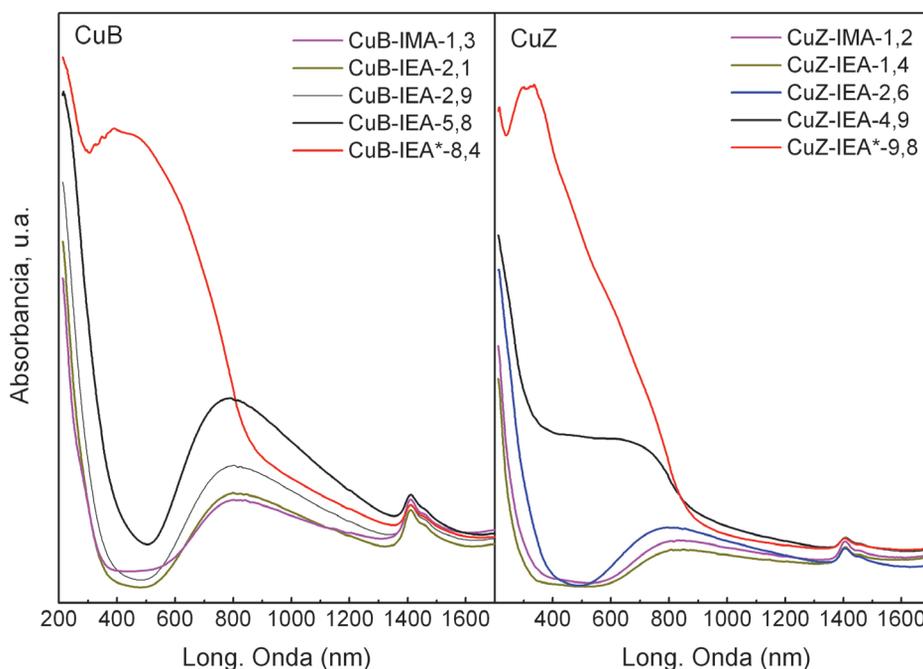
La naturaleza de las especies de cobre presentes en los catalizadores Cu/zeolita también puede identificarse mediante espectroscopia UV-Vis. En la Figura 3.16 se muestran los espectros Ultravioleta-Visible de una muestra de CuO (obtenida a partir de la calcinación directa de acetato de cobre) para poder determinar la presencia de este compuesto en los catalizadores preparados, además de muestras de zeolita BETA y ZSM-5 y mezclas físicas de ambas zeolitas con CuO.

En el espectro correspondiente al CuO se pueden observar 2 bandas de absorción. La primera banda, señalada en la figura mediante una línea roja, se observa a una longitud de onda cercana a 250 nm y se asocia a transferencia de carga  $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$  [257]. Por otra parte, el CuO muestra una absorbancia constante en el rango de longitud de onda entre 400 y 800 nm [258]. En cuanto a los espectros de las zeolitas, éstos muestran bandas a longitudes de onda cercanas a 280 nm, identificadas en la Figura 3.16 mediante una línea verde, y a 1400 nm,

identificadas mediante una línea azul. Los espectros de las mezclas físicas CuO-zeolita presentan bandas de absorción a 280 nm y entre 400 y 800 nm, debidos a la presencia de CuO, aunque con menor influencia, al corresponder a CuO diluido en las muestras.

En la Figura 3.17 se presentan los espectros obtenidos para los catalizadores CuZ y CuB. Si se comparan los espectros de los catalizadores CuB y CuZ con los de sus respectivas zeolitas (Figura 3.16) se pueden observar las siguientes diferencias:

- i) La absorbancia a longitudes de onda menores a 300 nm es mucho mayor para los catalizadores CuB y CuZ debido a la presencia de óxidos de cobre;



**Figura 3.17.** Espectros UV-Vis de los catalizadores CuB y CuZ [IEA=Intercambio iónico a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ , IMA=Impregnación a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ; \*Control de pH].

ii) Se observa una región comprendida entre 600 y 1200 nm donde la absorbancia es considerablemente mayor para las muestras CuB y CuZ, atribuida en la literatura científica a la presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$  con coordinación octaédrica [259]. Todos los catalizadores han mostrado un aumento de absorbancia en las regiones anteriormente citadas a medida que aumenta el contenido de cobre.

Además, la banda observada a 1400 nm se debe a  $\text{Cu}^{2+}$  con distribución tetraédrica [260, 261] y aparentemente sólo sufre pequeñas variaciones de altura debido a la incorporación de cobre en los sitios intercambiables de la zeolita, indicativo de la rápida saturación de este tipo de centros en el intercambio de cobre. Por otro lado, la presencia de la especie CuO se hace más evidente para catalizadores con alto contenido de cobre y especialmente para CuZ(IEA\*)<sub>9,8</sub> y CuB(IEA\*)<sub>8,4</sub>, confirmando los resultados obtenidos por TEM y XPS. Por último, cabe comentar que la banda asociada a la especie  $\text{Cu}^{2+}$  con coordinación tanto octaédrica como tetraédrica es más intensa en el caso de la zeolita BETA que en la ZSM-5.

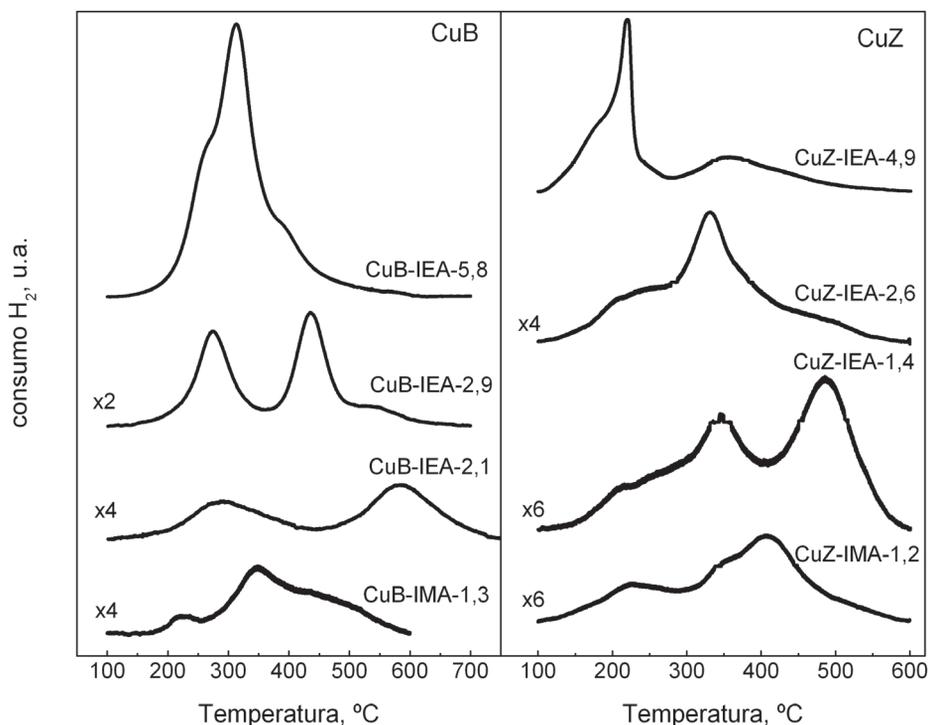
#### 3.1.2.6. Reducibilidad ( $\text{H}_2$ -TPR)

Se ha obtenido información adicional sobre la naturaleza de las distintas especies de cobre en los catalizadores mediante experimentos de reducción a temperatura programada con  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2$ -TPR). El análisis de la reducibilidad de los catalizadores aporta información acerca del número y naturaleza de las especies reducibles, así como de la interacción entre la especie reducible y el soporte [200,201].

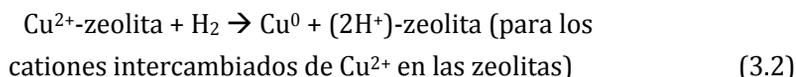
La Figura 3.18 muestra los perfiles de consumo de  $\text{H}_2$  para los catalizadores CuB y CuZ. Ensayos preliminares nos permiten comprobar que las zeolitas protónicas no contienen iones reducibles y por lo tanto, todo el  $\text{H}_2$  consumido por estos catalizadores puede atribuirse a la reducción de especies de Cu. Tal como se esperaba, cuanto mayor es el contenido total de Cu, mayor es el consumo de  $\text{H}_2$ .

La reducción de óxidos de cobre e iones aislados ocurre a través de las siguientes reacciones:





**Figura 3.18.** Perfiles de reducción a temperatura programada con hidrógeno ( $H_2$ -TPR) de catalizadores CuB y CuZ [IEA=Intercambio iónico a partir de  $Cu(COOCH_3)_2$ , IMA=Impregnación a partir de  $Cu(COOCH_3)_2$ ].



en las que un mol de Cu consume un mol de hidrógeno. Por lo tanto, la relación de hidrógeno consumido frente al contenido de Cu ( $H_2/Cu$ ) debería ser igual a 1 en el caso de que todo el cobre se encontrará en el estado de oxidación  $Cu^{2+}$  y se produjese su reducción completa a cobre metálico ( $Cu^0$ ). Relaciones ( $H_2/Cu$ ) menores que 1 pueden ser identificativas de no haber obtenido la reducción completa o, alternativamente, pueden deberse a la presencia de  $Cu^+$  en el catalizador, para cuya reducción únicamente se requieren 0,5 moles de  $H_2$  por mol

de Cu. Las relaciones ( $H_2/Cu$ ) calculadas para todos los catalizadores CuB y CuZ preparados se encuentran entre 0,9 y 1, lo que confirma que únicamente existen especies de  $Cu^{2+}$  en el catalizador, lo cual es consistente con los resultados de XPS ya mostrados (Sección 3.1.2.5).

Los máximos y hombros mostrados en la Figura 3.18 indican la presencia de distintas especies de cobre con diferente reducibilidad. Como ejemplo, el catalizador CuZ(IEA)1,4 presenta un consumo de hidrógeno a 250 °C, el cual se atribuye a la reducción de especies aglomeradas de CuO, que son más fácilmente reducibles que los iones intercambiados de  $Cu^{2+}$ , ya que presentan una menor interacción con el soporte [262]. Se observa un hombro a temperaturas más bajas, el cual se relaciona con la reducción de la superficie de las partículas de CuO, y esta contribución aumenta a medida que lo hace el contenido total de Cu.

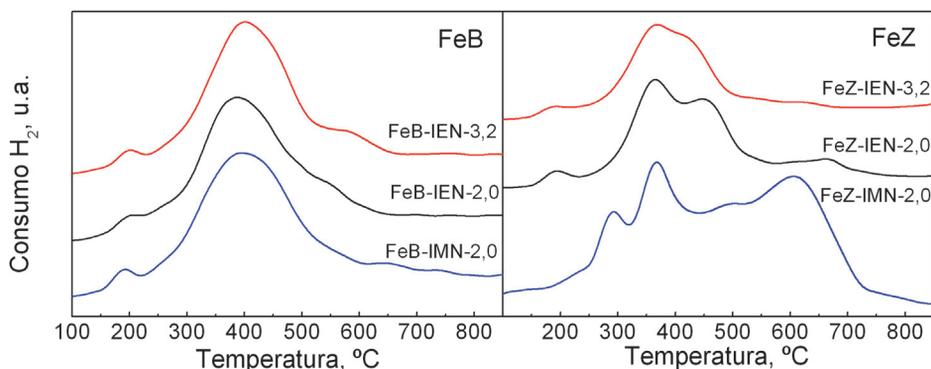
Los picos de consumo de  $H_2$  que aparecen en el catalizador CuZ(IEA)1,4 a temperaturas mayores a 250 °C se pueden asignar a cationes intercambiados de  $Cu^{2+}$  en la zeolita. El pico con máximo a temperatura cercana a 350 °C se corresponde con la especie de cobre intercambiable más fácilmente reducible [157]. De acuerdo con el resultado XPS, este pico estaría relacionado con la reducción de especies de  $Cu^{2+}$  tetracoordinados, ligados a la zeolita de forma más débil que los iones octacoordinados. Finalmente, el pico con el máximo cerca de 480 °C se corresponde con la reducción de los cationes de  $Cu^{2+}$  con coordinación octaédrica, los cuales están más fuertemente ligados a la zeolita. La reducción de iones  $Cu^{2+}$  tetraédricos y octaédricos en los catalizadores CuB ocurre a temperatura superior, 450 y 600 °C, respectivamente.

Asimismo, de acuerdo con la literatura científica [208], hay un efecto significativo del contenido de cobre en la reducibilidad de las diferentes especies de cobre. La Figura 3.18 confirma que un incremento del contenido de cobre traslada los picos de reducción a menor temperatura lo que es consistente con la formación de mayores cantidades de especies de cobre diméricas a medida que aumenta la carga de cobre en el catalizador [263]. Estas especies diméricas contienen átomos interconectados con oxígeno que pueden reaccionar con el  $H_2$  a temperaturas menores que la necesaria para los centros de Cu aislados.

Además de la asignación de los picos de reducción de  $H_2$  a las diferentes especies de cobre en el catalizador, se ha realizado un análisis semi-cuantitativo sobre perfiles de consumo de  $H_2$ . Los picos a alta temperatura (asignados a cationes intercambiados de  $Cu^{2+}$  con coordinación octaédrica) son los más intensos para los catalizadores con bajo contenido de cobre en el catalizador. Esto indica que los centros octaédricos son los primeros en ser intercambiados. La intensidad de los picos asignados a cationes intercambiados de  $Cu^{2+}$  en posiciones tetraédricas aumenta apreciablemente con el contenido de cobre, volviéndose más intenso que la tercera contribución ( $Cu^{2+}$  en coordinación octaédrica). Esto confirma que los centros tetracoordinados están ocupados por cationes de  $Cu^{2+}$  tras saturar los centros octaédricos y que la cantidad de centros tetraédricos disponibles en las zeolitas es superior a la de centros octaédricos. Finalmente, el pico de reducción de  $H_2$  más intenso para el catalizador CuZ(IEA)4,9 se asigna a la reducción de  $CuO$ , confirmando que la formación de especies aglomeradas de óxido de cobre está favorecida una vez los centros de intercambio han sido saturados. Por el contrario, la posición e intensidad de los picos de reducción de  $H_2$  para el catalizador CuB(IEA)5,8 sugiere que  $Cu^{2+}$  intercambiado en posiciones tetraédricas es la especie de cobre más abundante en el catalizador soportado sobre BETA con un mayor contenido de cobre.

Finalmente, es importante mencionar que los perfiles de  $H_2$ -TPR obtenidos con catalizadores Cu/zeolita tras reacción no muestran cambios apreciables respecto de los catalizadores frescos, lo que confirma que el cobre se mantiene mayoritariamente oxidado incluso después de los experimentos SCR. Esto no es sorprendente, teniendo en cuenta las características altamente oxidantes de la mezcla simulada de gases de escape de un motor diésel.

En cuanto a los diagramas TPR- $H_2$  de los catalizadores FeB y FeZ también se han podido observar diferentes consumos de  $H_2$  asignables a diferentes especies de hierro (Figura 3.19). Durante la incorporación de hierro, los iones de Fe pueden incorporarse en diferentes posiciones de la estructura zeolítica y, en consecuencia, se esperan diferentes interacciones entre el hierro y el soporte zeolítico. De acuerdo con la literatura científica, los TPR- $H_2$  de las muestras de Fe/zeolita presentan 3 picos distintos [267]:



**Figura 3.19.** Perfiles de H<sub>2</sub>-TPR de los catalizadores FeB y FeZ [IEN=Intercambio iónico a partir de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; IMN=Impregnación a partir de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

- i) A baja temperatura, 2 picos superpuestos de consumo de H<sub>2</sub> se atribuyen a la reducción de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> [264-266];
- ii) La existencia de diferentes sitios de intercambio es la razón por la que la reducción de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> ocurre en dos picos parcialmente superpuestos [267, 268];
- iii) El consumo adicional de H<sub>2</sub> observado a alta temperatura se asigna a la reducción de aglomerados de óxido de hierro [269-271].

De acuerdo con la secuencia de reducción mencionada, los catalizadores FeB presentan dos picos de reducción superpuestos a 400 y 550 °C, ambos atribuidos a la reducción de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>. No se observan más picos a mayores temperaturas, lo que evidencia la ausencia de aglomerados de FeO y también que los iones aislados de Fe<sup>3+</sup> son las especies de hierro más abundantes. Se puede deducir, por tanto, que las partículas de Fe detectadas en las imágenes TEM (Figura 3.13) están asociadas a la presencia de partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y no de FeO. Conviene destacar que incluso los catalizadores FeB preparados por impregnación húmeda no presentaron un consumo significativo de H<sub>2</sub> a alta temperatura.

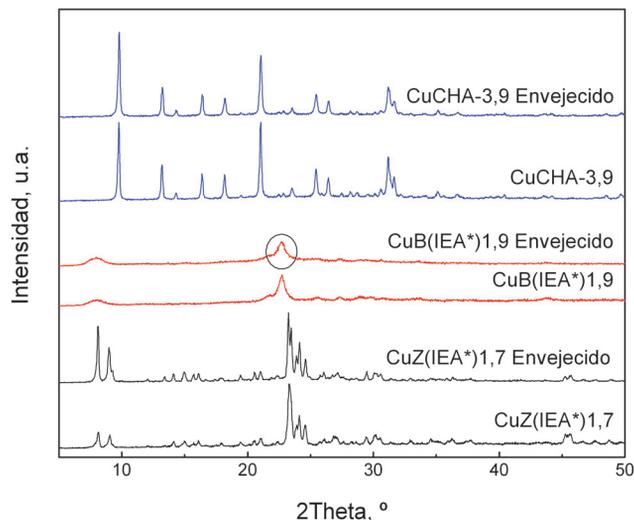
Los catalizadores FeZ presentan perfiles H<sub>2</sub>-TPR significativamente diferentes. Los catalizadores FeZ preparados por intercambio iónico presentan

dos picos de consumo de H<sub>2</sub> superpuestos a 360 y 420 °C, los cuales se atribuyen a la reducción de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> [272, 273], siguiendo la misma tendencia observada para los FeB. Sin embargo, a mayores temperaturas, se puede observar un pico de consumo adicional de H<sub>2</sub> a 650 °C, el cual es mucho más evidente para la muestra preparada por impregnación húmeda. Este pico se asigna a la reducción de aglomerados de FeO (Fe<sup>2+</sup>) que están localizados en posiciones de extrared de la zeolita, a Fe<sup>0</sup>. Consecuentemente, el consumo de H<sub>2</sub> a alta temperatura debe estar relacionado con la abundante cantidad de aglomerados de Fe, mayor aún en las muestras de FeZ preparadas por impregnación en comparación con las muestras preparadas por intercambio iónico. Esto se muestra de acuerdo con los resultados obtenidos por Divakar et al. [274], que demostraban que el hierro intercambiado se deposita de una forma más dispersa en comparación con el hierro impregnado, en el que estos autores apreciaban partículas aglomeradas de considerable tamaño.

### **3.1.3. Caracterización de los catalizadores envejecidos**

Una de las características imprescindibles de los catalizadores SCR para su aplicación en la depuración de gases de escape de motores diésel es su durabilidad, fundamentalmente en lo que a resistencia hidrotérmica se refiere. Se realizó una caracterización de los catalizadores CuCHA-3,9, CuB(IEA\*)1,9 y CuZ(IEA\*)1,7 una vez establecido un protocolo rápido de envejecimiento, consistente en alimentar una corriente de H<sub>2</sub>O al 5% en Ar durante 16h a 750 °C, con el fin de identificar los cambios físico-químicos que dicho tratamiento provoca.

En primer lugar, se han obtenido los difractogramas de los catalizadores frescos y envejecidos con el fin de detectar posibles cambios estructurales (Figura 3.20). La comparación entre los catalizadores frescos y envejecidos muestra claramente que no se produce ningún colapso de las estructuras zeolíticas como resultado del envejecimiento hidrotérmico, conservándose los picos característicos de las estructuras MFI, BEA y CHA.



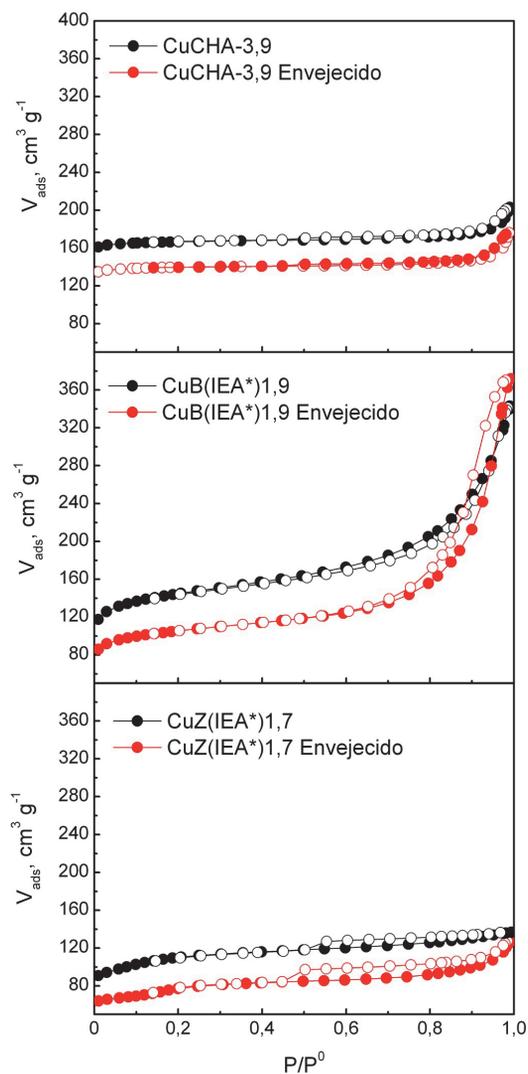
**Figura 3.20.** Espectros XRD de los catalizadores CuCHA-3,9, CuB(IEA\*)1,9 y CuZ(IEA\*)1,7 antes y después del severo tratamiento hidrotérmico (16 h a 750 °C en una corriente con 5% H<sub>2</sub>O en 500 ml min<sup>-1</sup> de Ar) [IEA\*=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Cabe destacar que la zeolita BETA es la única que pierde cierta cristalinidad tras el tratamiento hidrotérmico, que se detecta por un descenso del 27% en la intensidad del pico de difracción situado a  $2\theta = 23^\circ$ . Aún no habiéndose detectado cambios significativos en la estructura cristalina de los catalizadores CuB, CuZ y CuCHA, se conoce que dichas zeolitas pueden desaluminizarse bajo condiciones hidrotérmicas severas. Durante este proceso, es posible que iones de Al<sup>3+</sup> se desprendan de posiciones tetraédricas de la estructura zeolítica para producir especies AlO<sub>x</sub> en la extrared [112]. La desaluminización es más probable en las zeolitas BETA y ZSM-5, ya que el menor tamaño de poro de la zeolita CHA (3,8×3,8Å) no permite que las moléculas mayores, tales como Al(OH)<sub>3</sub> con tamaño de 5,03 Å, difundan hacia el exterior. Además, se ha observado que una vez realizado el tratamiento hidrotérmico, los iones de Al de la molécula Al(OH)<sub>3</sub> son capaces de integrarse de nuevo en posiciones tetraédricas de la estructura CHA [275].

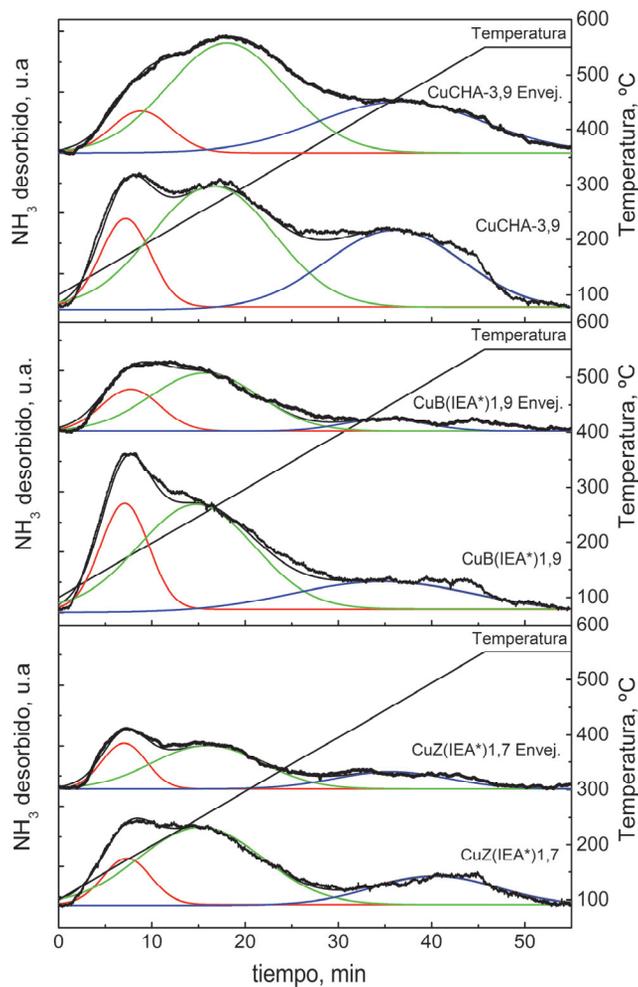
Por último, al igual que en las muestras frescas, no se observan picos relativos a CuO o Cu<sub>2</sub>O en ninguno de los casos, lo que sugiere que el Cu sigue altamente disperso en forma de complejos de Cu<sup>2+</sup> o en forma de CuO lo suficientemente pequeño para que no pueda ser detectado mediante esta técnica de caracterización [276].

La Figura 3.21 muestra las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores CuB(IEA\*)1,9, CuZ(IEA\*)1,7 y CuCuCHA-3,9 antes y después del proceso de envejecimiento, mientras que en la Tabla 3.5 se cuantifica el área específica de los mismos junto con el volumen de poro y microporo. Se puede observar que el proceso de envejecimiento provoca una reducción de la superficie específica y el volumen de poro total y de microporo, en mayor grado para los catalizadores CuB y CuZ que reducen su área específica en un 28%. La reducción del área específica del catalizador CuCHA resulta bastante menor (17%), lo que indica una mayor estabilidad de su estructura porosa frente al tratamiento hidrotérmico.

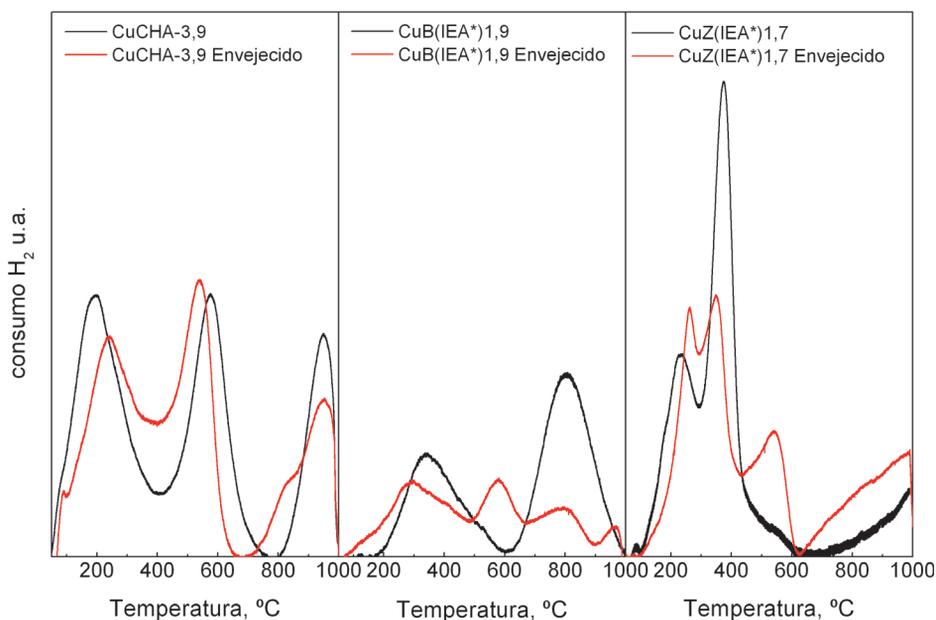
La influencia del proceso de envejecimiento sobre la acidez de los catalizadores se ha determinado mediante los experimentos de desorción a temperatura programada (NH<sub>3</sub>-TPD), cuyos resultados se muestran en la Figura 3.22. Tras el envejecimiento en presencia de vapor a 750 °C todos los picos de desorción de NH<sub>3</sub> se han visto reducidos, indicando que se han perdido tanto centros ácidos Brønsted como centros Lewis. Previo al tratamiento hidrotérmico, la cantidad total de NH<sub>3</sub> desorbido fue de 135,4, 99,8 y 68,7 μmol NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> para los catalizadores CuCHA-3,9, CuB(IEA\*)1,9 y CuZ(IEA\*)1,7, respectivamente. Como se puede observar en la Figura 3.22 y se ha cuantificado en la Tabla 3.5, el catalizador con la menor pérdida de acidez (10%) es CuCHA-3,9, donde la disminución producida es de 14,7 μmol NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup>, mientras que los catalizadores CuB(IEA\*)1,9 y CuZ(IEA\*)1,7 sufren una reducción severa en su acidez de 53 y 27%, respectivamente. Es interesante comprobar que la acidez moderada, es decir, aquella que se da a una temperatura cercana a los 300 °C permanece inalterada en el catalizador CuCHA-3,9, posiblemente debido a la ausencia de desaluminización en este tipo de catalizador.



**Figura 3.21.** Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  obtenidas para los catalizadores CuCHA-3,9, CuZ(IEA\*)1,7 y CuB(IEA\*)1,9 antes y después de un tratamiento hidrotérmico severo (16 h a  $750^\circ\text{C}$  en una corriente con 5%  $\text{H}_2\text{O}$  en  $500 \text{ ml min}^{-1}$  de Ar) [IEA\*=Intercambio iónico con control de pH a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ].



**Figura 3.22.** Desorción a temperatura programada de los catalizadores CuCHA-3,9, CuB(IEA\*)1,9 y CuZ(IEA\*)1,7 antes y después del tratamiento hidrotérmico (paso:  $2 \mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ ) (16 h a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  en una corriente con 5%  $\text{H}_2\text{O}$  en  $500 \text{ ml min}^{-1}$  de Ar) [IEA\*=Intercambio iónico con control de pH a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ].



**Figura 3.23.** Reducción a temperatura programada de los catalizadores CuCHA-3,9, CuZ(IEA\*)1,7 y CuB(IEA\*)1,9 antes y después del tratamiento hidrotérmico (16 h a 750 °C en una corriente con 5% H<sub>2</sub>O en 500 ml min<sup>-1</sup> de Ar) [IEA\*=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**Tabla 3.5.** Resumen de las propiedades catalíticas de catalizadores frescos y sometidos al proceso de envejecimiento.

Catalizador	CuB(IEA*)1,9		CuZ(IEA*)1,7		CuCHA-3,9	
	Fresco	Envej.	Fresco	Envej.	Fresco	Envej.
Área superficial, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	501	362	381	274	579	481
Acidez, μmol NH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup>	99,8	46,2	68,7	49,9	135,4	120,7
Reducibilidad, μmol H <sub>2</sub> g <sup>-1</sup>	268,3	290,8	791,5	703,9	1061,4	992,3
Vol. total poro, mm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	203,3	165,4	209,7	179,3	287,0	248,0
Vol. microporo, mm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	147,8	97,9	106,3	47,9	245,2	206,8

Por último, se ha estudiado la reducibilidad de los catalizadores antes y después del tratamiento de envejecimiento hidrotérmico mediante experimentos de reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>). En la Figura 3.23 se muestran los perfiles de consumo de hidrógeno, mientras que en la Tabla 3.5 se muestra el consumo total de H<sub>2</sub> calculado por integración del área bajo la curva.

De la Tabla 3.5, se puede concluir que el proceso de envejecimiento no produce grandes diferencias en la capacidad de reducción entre los catalizadores frescos y envejecidos, debido al mínimo cambio sobre el área de reducción (cuantificadas hasta la temperatura de 650 °C). Obviamente, el proceso de envejecimiento aunque no elimina el cobre reducible del catalizador, es capaz de cambiar la forma de disposición del Cu sobre la estructura de la zeolita. En la Figura 3.23 se observa que, de los catalizadores estudiados, el catalizador Cu/chabazita permanece casi inalterado, mientras que en los catalizadores CuZ(IEA\*)<sub>1,7</sub> y CuB(IEA\*)<sub>1,9</sub> aparece un nuevo pico a mayor temperatura, posiblemente debido a la migración de Cu tetracoordinado a Cu con coordinación octaédrica en presencia de vapor de agua a altas temperaturas [277].

## **3.2. CATALIZADORES MONOLÍTICOS SCR**

### **3.2.1. Preparación de catalizadores monolíticos**

La eliminación de NO<sub>x</sub> mediante SCR para la depuración de los gases de escape de motores diésel requiere inequívocamente soportes estructurados, como son los monolitos de cordierita, por el elevado caudal de gases a tratar. Sin embargo, la mayoría de los estudios relativos al grado de intercambio del metal y la naturaleza de las especies activas que se encuentran en la literatura científica han sido realizados sobre zeolitas sintetizadas o comerciales en forma pulverulenta o granulada. La presente sección se destina a la preparación de catalizadores estructurados sobre soportes monolíticos de cordierita recubiertos de una fina capa de CuB, CuZ o CuCHA.

Con el objetivo de identificar la metodología de preparación óptima de catalizadores monolíticos SCR que maximicen la eliminación de NO<sub>x</sub>

selectivamente a N<sub>2</sub>, se estudia la influencia del tipo de zeolita (ZSM-5 o BETA), el contenido de cobre y la forma y el orden de incorporación de los materiales al soporte monolítico. Se han planteado las dos siguientes alternativas:

- i) intercambio iónico de Cu sobre la zeolita y posterior recubrimiento en el monolito; y
- ii) recubrir primero el soporte cerámico con la zeolita y posterior intercambio iónico del Cu sobre el monolito recubierto.

La Tabla 3.6 muestra una relación de los catalizadores monolíticos preparados incluyendo la nomenclatura genérica utilizada para su identificación, de acuerdo con sus características de preparación y en función del contenido metálico en peso. De acuerdo con la Tabla 3.6, se han preparado un total de 10 catalizadores sobre monolito, en concreto 4 Cu/BETA/M, 4 Cu/ZSM-5/M y 1 Cu/chabazita/M, utilizándose para su identificación una nomenclatura paralela a la de los catalizadores granulados. Tras una M indicativa de que se trata de un catalizador monolítico y de Cu indicativo de la fase activa, la letra (Z o B o CHA) indica el tipo de zeolita (ZSM-5 o BETA o chabazita), seguido de la secuencia de preparación y el tercer término se refieren al orden seguido en el método de

**Tabla 3.6.** Resumen de los catalizadores SCR monolíticos preparados.

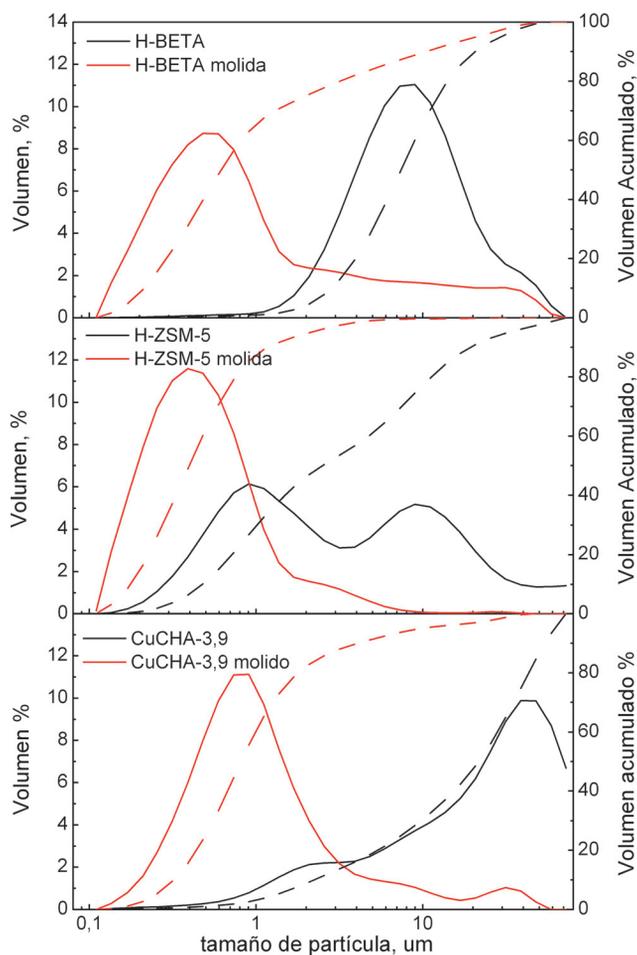
<b>Soporte</b>	<b>Orden de preparación</b>	<b>Contenido Cu<sub>supr</sub> % peso</b>	<b>Nombre</b>
BETA	Intercambio + Recubrimiento	0,7	MCuB(IEA*-R)0,7
	Intercambio + Recubrimiento	2,1	MCuB(IEA*-R)2,1
	Recubrimiento + Intercambio	0,5	MCuB(R-IEA*)0,5
	Recubrimiento + Intercambio	1,3	MCuB(R-IEA*)1,3
ZSM-5	Intercambio + Recubrimiento	0,8	MCuZ(IEA*R)0,8
	Intercambio + Recubrimiento	2,1	MCuZ(IEA*-R)2,1
	Intercambio + Recubrimiento	2,5	MCuZ(IEA*-R)2,5
	Recubrimiento + Intercambio	0,3	MCuZ(R-IEA*)0,3
CHABAZITA	1° Síntesis	2,0	MCuCHA(R)2,0

preparación (IEA\*-R) –Intercambio iónico seguido de recubrimiento– o (R- IEA\*) –Recubrimiento, seguido de intercambio– y al contenido en cobre superficial determinado por XPS. El monolito de CuCHA/M ha sido preparado recubriendo el monolito de cordierita con un polvo CuCHA suministrado por el ITQ. Análogamente al resto de catalizadores, éste será nombrado como MCuCHA(R)2,0.

Para la preparación de los catalizadores monolíticos se han cortado varios monolitos de 20 mm de longitud y diámetro, de una muestra comercial de cordierita ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$ ) de mayores dimensiones, suministrada por Corning, con una densidad de 400 celdas  $\text{in}^{-2}$ , canales cuadrados de  $1 \text{ mm}^2$  y un grosor de las paredes de  $150 \mu\text{m}$ , para ser utilizados como sustratos. Tras calcinar los monolitos en aire a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  para eliminar posibles impurezas, se ha realizado la deposición de la fase activa en las paredes del monolito, en el procedimiento que se detalla a continuación, de acuerdo con los trabajos anteriores del grupo TQSA [158].

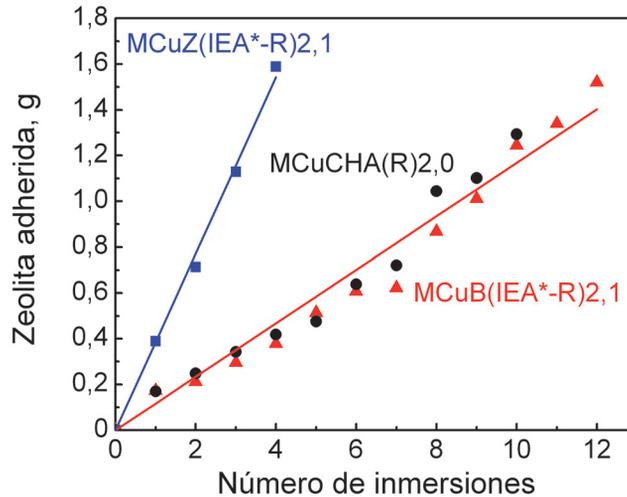
Un aspecto clave del proceso de recubrimiento de los monolitos es el tamaño de partícula de la suspensión del material que se quiere depositar [225]. Al tener los macroporos de la cordierita un tamaño de  $3\text{-}5 \mu\text{m}$ , las partículas del material con el que se va a realizar el recubrimiento deben ser de menor tamaño, con el fin de que puedan anclarse adecuadamente al interior de los macroporos, facilitándose la adhesión adecuada del recubrimiento a la cordierita.

Para determinar la distribución de tamaño de partícula de las suspensiones, se ha empleado la técnica de dispersión de rayo láser. En la Figura 3.24 se muestra la distribución de tamaño de partícula de las zeolitas BETA y ZSM-5. El tamaño de partícula de la zeolita BETA presenta una distribución unimodal, cuyo valor medio está situado en  $8 \mu\text{m}$ . Por otro lado, la zeolita ZSM-5 muestra una distribución bimodal centrada en  $1$  y  $10 \mu\text{m}$ . Las curvas de distribución acumulada revelan que el 90% de las partículas de zeolita BETA y el 50% de las partículas de zeolita ZSM-5 tienen un tamaño superior  $3 \mu\text{m}$ , por lo que para realizar adecuadamente el proceso de recubrimiento de los monolitos debe reducirse previamente el tamaño de partícula de ambas zeolitas mediante molienda hasta obtener el mayor porcentaje de partículas con tamaño inferior a  $3 \mu\text{m}$ .



**Figura 3.24.** Distribución de tamaño de partícula y distribución acumulada de las zeolitas BETA y ZSM-5 antes y después del proceso de molienda [16 h en molino de bolas].

Como se puede observar en la Figura 3.24, tras 16 h de molienda húmeda, el tamaño medio de partícula queda reducido hasta 0,8, 0,4 y 0,2  $\mu\text{m}$  en el caso de las zeolitas CHA, BETA y ZSM-5, respectivamente. Además, la distribución acumulada muestra que únicamente el 20% de las partículas de zeolita CHA y BETA tienen un tamaño superior a 3  $\mu\text{m}$ , mientras que en el caso de la zeolita ZSM-5 este valor se



**Figura 3.25.** Masa de zeolita adherida al monolito en función del número de inmersiones realizadas para las zeolitas ZSM-5, BETA y CHA.

reduce incluso hasta el 4%. Este elevado porcentaje de partícula pequeña de la suspensión para el recubrimiento favorece la adhesión de la fase zeolítica sobre las paredes de la cordierita, tal como se comprobará posteriormente.

La Figura 3.25 grafica el transcurso del proceso de recubrimiento a lo largo de sucesivas inmersiones del monolito para las zeolitas H-BETA, CHA y H-ZSM-5, mostrando la masa de zeolita adherida en función del número de inmersiones realizadas. Como puede observarse, para el recubrimiento de la zeolita H-ZSM-5 el monolito requiere un número bastante menor de inmersiones que las necesarias para el recubrimiento de las zeolitas BETA y CHA, con referencia a la misma carga de zeolita. Este hecho es debido además a que la suspensión preparada con zeolita ZSM-5 ha sido del 40% en peso, mientras que las de BETA y CHA han sido del 15 y 20%, con el fin de no sobrepasar índices de viscosidad que bloqueen los canales de los monolito, incluso a partir de la segunda inmersión. Así, mientras que para recubrir el soporte monolítico de cordierita con una carga de 1,5 g de zeolita ZSM-5 (o Cu/ZSM-5) sólo han sido necesarias 4 inmersiones, para recubrirlo con esta

misma carga de zeolita BETA (o Cu/BETA) o catalizador CuCHA han sido necesarias del orden de 12 inmersiones.

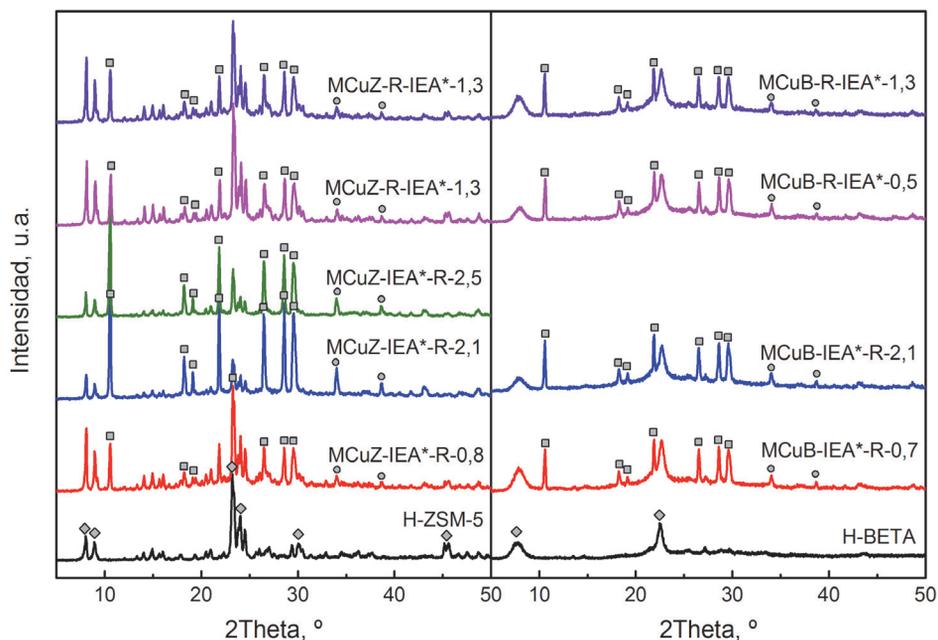
El estudio de adhesión de la zeolita al sustrato de cordierita se realizó mediante determinación de la pérdida de peso de recubrimiento en baño de agua en ultrasonidos durante 1h. En el caso de los monolitos recubiertos con H-ZSM-5, se observó una pérdida significativa de peso (7%) mientras que la pérdida de peso en los monolitos recubiertos con zeolita H-BETA y catalizador Cu/CHA fue insignificante (0,05%). Tal como ya se ha comentado, esta diferencia de comportamiento en la adherencia se atribuye a la diferente concentración de las suspensiones utilizadas: mientras que la zeolita H-ZSM-5 se adhiere desde una suspensión con el 40%, las suspensiones con zeolita H-BETA y catalizador Cu/CHA contienen un 15% y un 20% de sólidos, respectivamente. Dado que la viscosidad de las suspensiones aumenta con el contenido en sólidos [278], provocando un mayor grosor de las capas adheridas, la película formada con zeolita H-ZSM-5 proporciona mayor grosor en cada inmersión, aunque con peor anclaje al sustrato, lo que conlleva una mayor pérdida de peso en el test de adhesión del material ZSM-5 frente a la prácticamente despreciable pérdida de la zeolita BETA y el catalizador Cu/CHA.

### **3.2.2. Caracterización de catalizadores monolíticos**

#### **3.2.2.1. Estructura cristalina (XRD)**

Para realizar el análisis XRD, se molió una pequeña parte del monolito recubierto hasta obtener una muestra homogénea en polvo, con el objeto de obtener información sobre la posible pérdida de cristalinidad en las zeolitas definitivas debido al largo tiempo de molienda y/o a la incorporación de cobre.

Para cada tipo de zeolita, todos los catalizadores de la Figura 3.26 muestran un espectro similar a la zeolita fresca, además de encontrarse los picos correspondientes a la cordierita. Ni el orden de las operaciones de preparación, IEA\*-R o R-IEA\*, ni el porcentaje de cobre incorporado ha producido cambios significativos en los espectrogramas. En el caso de realizar la molienda en seco, se habría demostrado un rápido colapso de las estructuras zeolíticas [279, 280]. Esto



**Figura 3.26.** Difractogramas de Rayos X de las zeolitas H-ZSM-5 y H-BETA y de los diferentes catalizadores monolíticos preparados [IEA\*-R=Intercambio iónico con control de pH a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$  seguido de recubrimiento sobre el monolito; Recubrimiento del monolito con zeolita protónica e intercambio iónico con control de pH a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ].

sugiere que la adición de agua durante el proceso de molienda junto con una baja velocidad de molienda ayuda a mantener la cristalinidad de la zeolita.

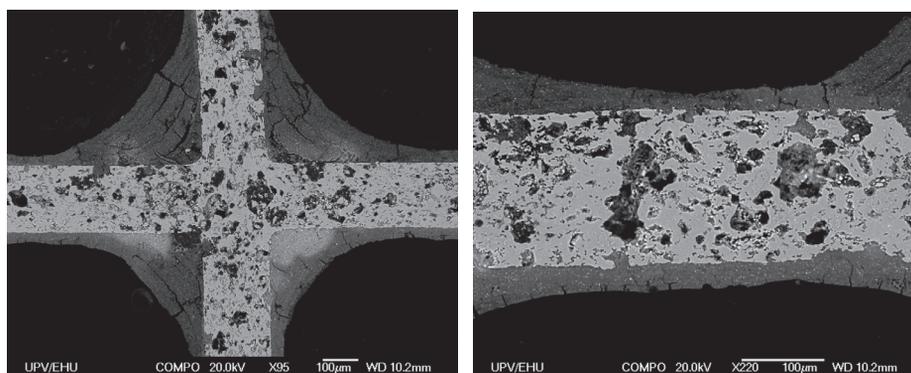
Los difractogramas correspondientes a las muestras basadas en zeolita BETA muestran los picos principales de difracción situados a  $7,8^\circ$  y  $22,4^\circ$ , identificados mediante círculos (○), característicos de la zeolita BETA (Figura 3.26). En los difractogramas correspondientes a las muestras MCuB se observan además los picos de difracción, correspondientes a la cordierita situados a  $10,6^\circ$ ,  $18,2^\circ$ ,  $19,1^\circ$ ,  $21,9^\circ$ ,  $26,6^\circ$ ,  $28,6^\circ$  y  $29,6^\circ$ , marcados mediante cuadrados (□). También se detectan los picos de difracción correspondientes al CuO situados a  $35,5^\circ$  y  $38,7^\circ$ , identificados en la Figura 3.26 mediante rombos (◇).

Por otro lado, los difractogramas correspondientes a las muestras con zeolita ZSM-5 muestran 8 picos principales de difracción situados a  $7,9^\circ$ ,  $8,9^\circ$ ,  $23,1^\circ$ ,  $24,0^\circ$ ,  $24,6^\circ$ ,  $29,9^\circ$ ,  $30,3^\circ$  y  $45,6^\circ$ , identificados en la Figura 3.26 mediante círculos (o), característicos de una estructura cristalina tipo MFI. En los difractogramas correspondientes a las muestras MCuZ se observan además los picos de difracción correspondientes a la cordierita, marcados mediante cuadrados ( $\square$ ) y a la presencia de CuO, marcados mediante rombos ( $\diamond$ ). Debido a que para realizar este análisis es necesario moler parte de un monolito y ante la baja disponibilidad este estudio no fue realizado para el catalizador CuCHA-3,9.

### 3.2.2.2. Características del recubrimiento (SEM-EDX)

La caracterización del recubrimiento de los catalizadores monolíticos a escala microscópica para observar la homogeneidad de la capa Cu/zeolita se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

Tras el procedimiento de “recubrimiento”, todo el sustrato monolítico queda revestido con zeolita. Para descubrir los diferentes materiales en una sección transversal del monolito, se procedió al lijado de uno de los extremos o corte



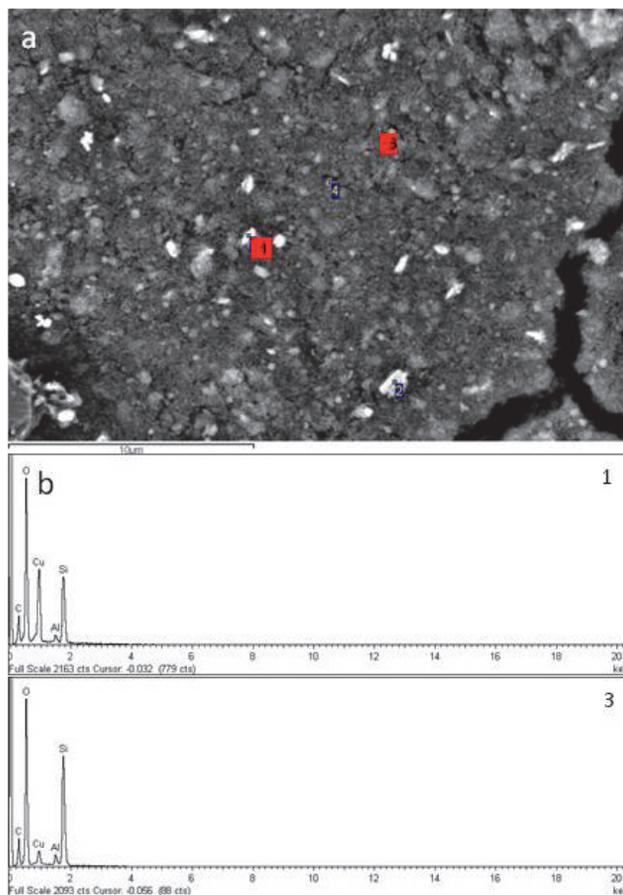
**Figura 3.27.** Micrografías SEM de un corte transversal al eje del monolito MCuB(IEA\*-R)2,1. a) Intersección de los canales de cordierita. b) Canal del monolito alejado de las esquinas [IEA\*-R=Intercambio iónico con control de pH a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$  seguido de recubrimiento sobre el monolito].

transversal de la pieza, observándose en la Figura 3.27 una micrografía de la superficie descubierta. La cruz central corresponde al sustrato monolítico de cordierita mientras que el recubrimiento de menor contraste corresponde a la capa de CuB. Como se puede observar en la fotografía de la izquierda, la capa de zeolita es más abultada y redondeada en las esquinas llegando a un espesor próximo a 200  $\mu\text{m}$ , mientras que sobre la pared plana, suficientemente alejada de las esquinas, la capa de zeolita presenta un espesor medio de 10  $\mu\text{m}$ , tal como puede observarse en la fotografía de la derecha. La acumulación de zeolita en las esquinas se debe al comportamiento fluidodinámico de la suspensión, que fluye más lentamente en las esquinas al estar más afectada por fuerzas viscosas que en las regiones de las paredes planas del canal [208, 209].

Sobre el recubrimiento de CuB mostrado en la Figura 3.27 puede observarse la formación de grietas desordenadas, consecuencia de la diferencia en la expansión térmica de la zeolita y la cordierita durante la etapa de calcinación [244]. La magnificación de la zona agrietada permite visualizar que la capa de zeolita está formada por una acumulación de partículas de tamaño en torno a 1  $\mu\text{m}$ . El valor medio es coincidente con la distribución de partículas obtenida mediante molienda húmeda (1h), presentada en la Figura 3.12.

Por otro lado, la Figura 3.28a muestra la micrografía SEM de la superficie del monolito  $\text{MCuZ(IEA}^*\text{-R)}_{2,1}$  en el que se pueden apreciar campos con menores contrastes homogéneamente distribuidos sobre la superficie del recubrimiento. Estos campos claros de un tamaño variable (cerca de 1 nm, similar a los mostrados en la Figura 3.11) se corresponden con la fase cristalina de CuO. La micrografía SEM refleja que el método de incorporación de cobre mediante intercambio iónico da lugar a una deposición de parte del cobre incorporado en la superficie catalizador.

La comparación de la superficie del recubrimiento se ha determinado en diferentes posiciones puntuales mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX). En la Figura 3.28 se muestran los espectros EDX correspondientes a dos posiciones de la pared indicados en la Figura 3.28a (1 y 3). La posición 1 corresponde a un campo claro,



**Figura 3.28.** a) Micrografía SEM de la superficie del monolito MCuZ(IEA\*-R)2,1. b) Espectro EDX [IEA\*-R=Intercambio iónico con control de pH a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$  seguido de recubrimiento sobre el monolito].

CuO en las muestras analizadas, mientras que el punto 3 corresponde a la zeolita al tratarse de un campo oscuro.

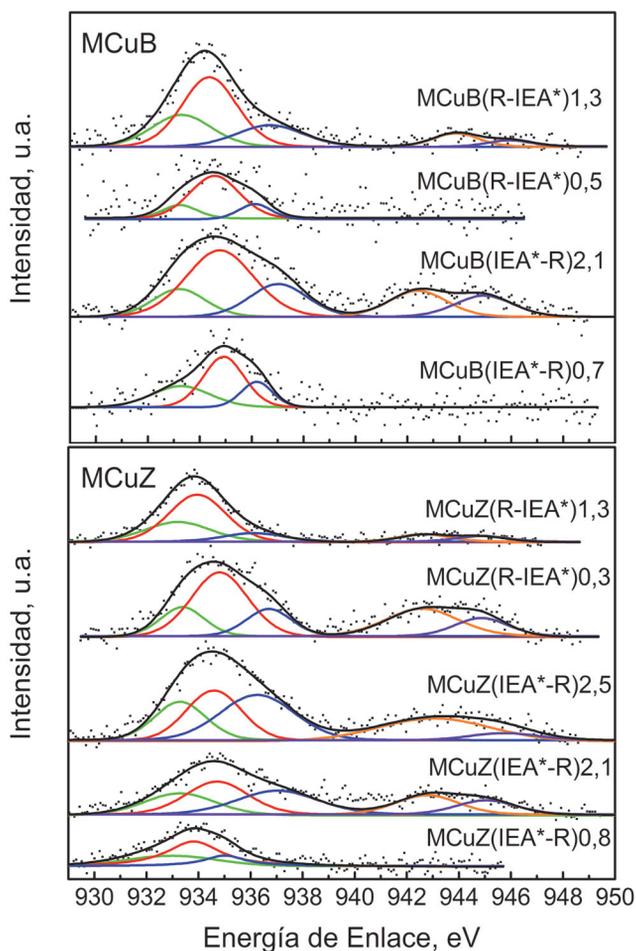
En ambos casos se aprecia la presencia de silicio, aluminio, oxígeno y magnesio, componentes mayoritarios de la cordierita y la zeolita, así como carbono. La principal diferencia entre ambos puntos se refleja en las intensidades de los picos correspondientes a cobre y silicio. Así, en el caso del campo más oscuro (punto 1), se refleja la detección mayoritaria de cobre y en menor medida

Si procedente de la estructura de la cordierita. Sin embargo, el campo con un mayor contraste (punto 3) muestra una fracción mayoritaria de Si y, aunque muestra la existencia de cobre, ésta se presenta en medida muy baja.

### 3.2.2.3. Especies de Cu (XPS)

En la Figura 3.29 se muestra el espectro fotoeléctrico de rayos X correspondiente a la transición de cobre  $2p^{3/2}$  de los catalizadores MCuZ y MCuB. Como se ha explicado en el caso de los catalizadores granulados, la transición  $Cu(2p^{3/2})$  aparece a valores de energía menores de 933 eV para Cu metálico (CuO) y  $Cu_2O$  ( $Cu^+$ ) y se desplaza a valores superiores para las especies de  $Cu^{2+}$ . De acuerdo a este hecho, todos los perfiles de la figura se pueden asociar a la presencia de diferentes especies de  $Cu^{2+}$ . Los picos satélite observados a energías superiores a 943 eV también indican la presencia de  $Cu^{2+}$  y la ausencia de este pico en algunos catalizadores se puede achacar al bajo contenido de Cu presente en el catalizador, de modo que no se llega al límite de detección para observar este pico satélite.

La transición  $Cu(2p^{3/2})$  se ha deconvolucionado en las tres contribuciones localizadas a 933,2 eV, 934,0 eV y 936,0 eV, asociadas a las especies CuO,  $Cu^{2+}$  tetraédrico y  $Cu^{2+}$  octaédrico previamente descritas. La contribución de cada pico individual al total depende, al igual que en los catalizadores granulados, tanto del tipo de zeolita como del contenido en cobre. En la Tabla 3.7 se muestran los contenidos superficiales de cobre y la contribución de cada especie de cobre para los catalizador MCuZ y MCuB. Se puede observar que al aumentar el contenido de cobre aumenta la contribución asociada a óxidos de cobre; 30% del total para MCuZ(IEA\*-R)0,8, 40% para MCuZ(IEA\*-R)2,1 y 45% para MCuZ(IEA\*-R)2,5, en el caso de los catalizadores MCuZ. Mientras tanto, la contribución asociada al  $Cu^{2+}$  tetraédrico disminuye con el aumento del contenido total de cobre; 66% para MCuZ(IEA\*-R)0,8, 36% para MCuZ(IEA\*-R)2,1 y 25% para MCuZ(IEA\*-R)2,5. Por último, la contribución asociada a  $Cu^{2+}$  octaédrico se mantiene prácticamente constante para los catalizadores MCuB (~20% y ~16% para los catalizadores MCuB(IEA\*-R) y MCuB(R-IEA\*), respectivamente). Esto sugiere que el cobre primero ocupa los lugares de intercambio (principalmente octaédricos) y, cuando



**Figura 3.29.** Espectro fotoeléctrico de rayos X (XPS) de los catalizadores MCuB y MCuZ [(IEA\*-R)=Intercambio iónico con control de pH a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$  seguido de recubrimiento sobre el monolito; (R-IEA\*)=Recubrimiento del monolito con zeolita protónica e intercambio iónico con control de pH a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ].

éstos se saturan, las partículas de  $\text{CuO}$  se aglomeran en la superficie, además de proceder al intercambio de los lugares con coordinación tetraédricos.

Además, estos aglomerados son más abundantes en el caso de la zeolita ZSM-5 que en la BETA, si se comparan catalizadores recubiertos con un contenido de cobre similar. Por ejemplo, la contribución atribuida a las partículas de CuO para el catalizador MCuZ(IEA\*-R)2,1 es del 45%, mientras que la del catalizador MCuB(IEA\*-R)2,1 es del 36%. Esto se puede relacionar con que, siguiendo el razonamiento descrito en los apartados 3.1.2.4 y 3.1.2.5, la zeolita ZSM-5 tiene una menor capacidad de intercambio iónico que la BETA, lo cual favorece la formación de aglomerados de CuO.

Respecto a los contenidos superficiales de cobre, se puede apreciar en la Tabla 3.7 que los catalizadores preparados por intercambio iónico sobre monolitos recubiertos poseen en todos los casos contenidos superficiales inferiores a aquellos en los que el recubrimiento se realiza con la zeolita ya intercambiada. Téngase en cuenta que los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  tienen que vencer la resistencia añadida que supone la difusión a través del recubrimiento de zeolita hasta alcanzar los sitios activos donde intercambiarse. Por el contrario, si el intercambio se realiza con zeolita en polvo se reduce significativamente la resistencia difusional con el consiguiente aumento de carga de cobre en el catalizador final.

**Tabla 3.7.** Contenidos superficiales de cobre y porcentajes de contribución de cada especie de cobre de los catalizadores monolíticos de H-BETA y H-ZSM-5.

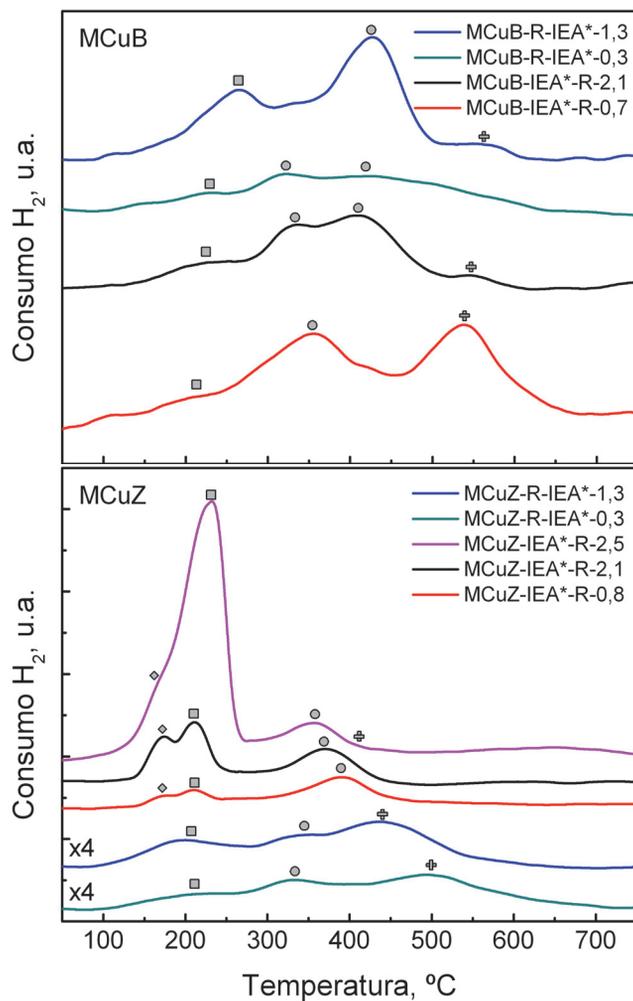
Catalizador	Contenido $\text{Cu}_{\text{sup}}$			
	peso %	CuO, %	CuO (Td), %	Cu (Oh), %
MCuB(IEA*-R)0,7	0,7	27	54	19
MCuB(IEA*-R)2,1	2,1	36	44	20
MCuB(R-IEA*)0,5	0,5	15	69	16
MCuB(R-IEA*)1,3	1,3	30	44	15
MCuZ(IEA*-R)0,8	0,8	30	66	4
MCuZ(IEA*-R)2,1	2,1	40	36	24
MCuZ(IEA*-R)2,5	2,5	45	25	30
MCuZ(R-IEA*)0,3	0,3	20	60	20

Análogamente, los catalizadores (R-IEA\*) muestran en todos los casos contenidos menores de CuO que los (IEA\*-R). Esto se explica por la resistencia difusional del cobre para intercambiarse en el recubrimiento, que hace que los centros de intercambio no lleguen a saturarse y, en consecuencia, el CuO no llega a depositarse en el catalizador. Para comprobar este hecho, se realizó el análisis XPS de los canales interiores de los diferentes monolitos. Este estudio reveló que los catalizadores recubiertos con catalizador intercambiado no sufren variaciones en su contenido final de cobre, mientras que aquellos catalizadores que son intercambiados una vez hayan sido recubiertos con zeolita nunca superaron el 0,3% de contenido de cobre en los canales interiores. Este hecho resulta determinante para la elección final del orden en la preparación de los catalizadores monolíticos, definiéndose el orden (IEA\*-R) como el adecuado entre los estudiados.

#### 3.2.2.4. Reducibilidad (H<sub>2</sub>-TPR)

En los experimentos de reducción con H<sub>2</sub> a temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR), y al igual que en los catalizadores granulados, todo el H<sub>2</sub> consumido en los experimentos se puede atribuir a las distintas especies de cobre presentes, dado que ni la zeolita, ni la cordierita contienen especies reducibles. En la Figura 3.30 se muestran los perfiles de consumo de hidrógeno en función de la temperatura de los catalizadores preparados con las zeolitas BETA y ZSM-5.

En el caso de los catalizadores MCuZ, el máximo observado en torno a 250 °C corresponde a la reducción de los aglomerados de CuO, señalados en la Figura 3.30 mediante cuadrados (□), que se reducen con mayor facilidad que los iones de Cu<sup>2+</sup> intercambiados, al igual que ocurría con los catalizadores granulados. A temperatura ligeramente menor se observa un pico en la mayoría de los perfiles correspondientes a la reducción de la superficie de los agregados de CuO, indicados por medio de rombos (◇), tras la cual se completa la reducción de estas especies aglomeradas. Siguiendo la misma tendencia de los catalizadores granulados, esta contribución aumenta al crecer el contenido de cobre de los catalizadores, debido a que una vez se saturan los centros de intercambio de la



**Figura 3.30.** Perfiles de H<sub>2</sub>-TPR para muestras de los catalizadores MCuB y MCuZ [(IEA\*-R)=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> seguido de recubrimiento sobre el monolito; (R-IEA\*)=Recubrimiento del monolito con zeolita protónica e intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

zeolita el cobre se aglomera en la superficie, lo que también concuerda con los resultados obtenidos en el estudio mediante XPS.

El gráfico superior de la Figura 3.30 recoge los perfiles de consumo de hidrógeno en función de la temperatura de los catalizadores MCuB, pudiéndose realizar un análisis paralelo al expuesto para los catalizadores MCuZ. El pico en torno a 250 °C, señalado mediante cuadrados ( $\square$ ), corresponde a la presencia de aglomerados de CuO en la superficie. Los picos debidos a la presencia de cationes de Cu<sup>2+</sup> intercambiados aparecen a temperaturas superiores, debido a que su reducción es más difícil sobre la zeolita BETA. El máximo localizado entre 350°C y 450 °C se atribuye a especies de Cu<sup>2+</sup> intercambiadas con coordinación tetraédrica (o) y el pico situado alrededor de 550 °C corresponde a cationes de Cu<sup>2+</sup> con coordinación octaédrica (+).

Cabe destacar que las técnicas utilizadas para la caracterización de los monolitos arrojan resultados similares a los determinados con los catalizadores en polvo, de modo que se ha estimado que no era necesario realizarse para el monolito MCuCHA-2,0.

### 3.3. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES

En este capítulo se ha estudiado la influencia del método de preparación de catalizadores Cu,Fe/zeolita sobre las propiedades físico-químicas de muestras granuladas y monolíticas. Se han preparado catalizadores granulados utilizando las zeolitas ZSM-5 y BETA a las que se ha incorporado la fase metálica (Cu o Fe) mediante impregnación húmeda (IM), intercambio iónico en fase acuosa (IE) o intercambio iónico en fase acuosa con control de pH (IE\*). Además, se dispone de un catalizador de cobre soportado sobre una zeolita de poro pequeño con estructura chabazita (CuCHA), representativa de la nueva generación de catalizadores NH<sub>3</sub>-SCR con prestaciones mejoradas.

Se ha determinado la isoterma de adsorción de Cu y Fe sobre zeolitas H-ZSM-5 y H-BETA, observándose que la incorporación de cobre por intercambio iónico es más eficiente en la zeolita BETA que en la ZSM-5. Este hecho se ha relacionado

con la menor relación Si/Al de la zeolita BETA, que le proporciona un mayor número de sitios de intercambio, y también con el mayor diámetro de poro, lo que facilita la difusión del Cu a través de su estructura porosa para alcanzar la totalidad de sitios de intercambio. Por otro lado, un control del pH durante el proceso de intercambio aumenta notablemente la cantidad de Cu incorporada sobre ambas zeolitas, llegándose incluso a superar con creces la máxima capacidad de intercambio. Se ha sugerido que una vez ocupados todos los sitios de intercambio, el Cu puede ser incorporado a los soportes zeolíticos por deposición en la extrared. La incorporación de Fe mediante intercambio iónico ha resultado ser muy efectiva para ambas zeolitas, sin la necesidad de realizar un control de pH durante el proceso.

La incorporación de Cu o Fe no produjo cambios en la estructura cristalina de las zeolitas, manteniendo intactos los picos de difracción correspondientes a las estructuras MFI, BEA y CHA. Únicamente se detectó la presencia de Cu en muestras sobreintercambiadas con alto contenido de cobre. Se ha observado una disminución progresiva de la superficie específica de los catalizadores a medida que aumenta el contenido metálico incorporado por intercambio iónico. El descenso del área específica ha sido mucho más acusado para los catalizadores preparados por impregnación debido a la formación de agregados de cobre en la superficie que taponan el acceso a los poros. La incorporación de Cu favorece la formación de una acidez intermedia a costa de reducir la acidez fuerte Brønsted.

Se han detectado las siguientes especies de cobre en los catalizadores CuZ y CuB: i) partículas aglomeradas de cobre, ii) iones aislados de cobre  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinación tetraédrica, y iii) iones aislados de cobre  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinación octaédrica, asignadas a las contribuciones localizadas a 933,2, 934,0 y 936,0 eV de la transición  $2p^{3/2}$  del cobre, respectivamente. Como tendencia general, el incremento del contenido de Cu se traduce en una mayor abundancia de aglomerados en detrimento de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinación tetraédrica, manteniéndose prácticamente constante la cantidad de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinación octaédrica. Se deduce, por tanto, que el cobre ocupa preferentemente los sitios de intercambio y, una vez saturados, se acumula en la superficie de la zeolita en forma de CuO. Este hecho ha podido ser corroborado

por microscopía electrónica de transmisión, en donde se ha observado un incremento muy significativo de partículas de CuO para contenidos metálicos elevados, especialmente para la zeolita ZSM-5 debido a su menor capacidad de intercambio. Mediante experimentos de reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> se han podido asignar los picos de reducción observados a las especies de Cu determinadas por las anteriores técnicas. Así, la reducción de los aglomerados de CuO aparece a temperaturas bajas debido a la reducida interacción que presentan con el soporte, mientras que los iones de cobre aislados se reducen a temperaturas mayores, primero los coordinados tetraédricamente y a continuación los coordinados octaédricamente.

Los catalizadores CuB, CuZ y CuCHA se han sometido a protocolos rápidos de envejecimiento en una corriente de 5% H<sub>2</sub>O durante 16 h a 750 °C. El catalizador CuCHA ha mostrado una menor pérdida de cristalinidad, área específica, acidez y reducibilidad con respecto a los catalizadores CuB y CuZ, lo que se ha asignado al menor diámetro de poro de su estructura (3,8 Å).

Se han utilizado dos metodologías de preparación de catalizadores monolíticos: i) Intercambio iónico de Cu sobre zeolitas en polvo y posterior recubrimiento del monolito (IEA\*-R), y ii) Recubrimiento del monolito con zeolita y posterior intercambio iónico con Cu (R-IEA\*). Se ha observado que la metodología de preparación (IEA\*-R) resulta en monolitos con mayor contenido de cobre debido a la mayor eficiencia de intercambio de Cu sobre zeolitas en polvo. Además, el cobre se encuentra más homogéneamente distribuido mediante esta metodología de preparación.

## **Capítulo 4**

---

### **REACCIONES SCR Y NSR-SCR SOBRE CATALIZADORES GRANULADOS Cu,Fe/ZEOLITA**

# Chapter 4

## SCR AND NSR-SCR REACTION OVER GRANULATED Cu,Fe/ZEOLITE CATALYSTS

---

### **ABSTRACT**

*The NH<sub>3</sub>-SCR activity of granulated Cu,Fe/zeolite catalysts has been determined in this chapter correlating DeNO<sub>x</sub> activity with the type of zeolite (ZSM-5, BETA or CHA), copper content and preparation methodology (ion exchange or impregnation). The preparation of Cu,Fe/zeolite catalysts by impregnation was disregarded due to limited NH<sub>3</sub>-SCR activity. Among catalysts prepared by ion exchange, CuO agglomerates, which are more abundant in high copper loading ZSM-5 catalyst, promote low temperature NH<sub>3</sub>-SCR activity whereas isolated Cu<sup>2+</sup> ions, which are more abundant in low copper content BETA catalysts, are responsible for high temperature activity. Optimal copper loading of 2% has been determined for Cu/BETA and Cu/ZSM-5 catalysts to improve DeNO<sub>x</sub> performance; Cu/ZSM-5 is more suitable for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR activity requirements whereas Cu/BETA is preferred for high temperature activity. The NH<sub>3</sub>-SCR activity was hardly influenced by the type of metal (Cu or Fe) in BETA based catalysts while for ZSM-5 Cu enhanced low temperature activity and Fe high temperature. Among Cu based catalysts, CuCHA showed the best DeNO<sub>x</sub> performance and the presence of water in the feedstream even increased high temperature activity. Furthermore, CuCHA catalyst presented higher resistance to hydrothermal aging.*

*Combined NSR-SCR systems with CuCHA improved notably the DeNO<sub>x</sub> performance due to the adsorption of NH<sub>3</sub> generated during NSR regeneration, which reduces additional NO<sub>x</sub> by activation of NH<sub>3</sub>-SCR in the downstream SCR catalyst. Almost complete removal of NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> (higher than 90%) was obtained running NSR-SCR in the temperature range of 200-300 °C.*

#### **4. REACCIONES SCR Y NSR-SCR SOBRE CATALIZADORES GRANULADOS Cu,Fe/ZEOLITA**

Los catalizadores Me/zeolita han sido analizados en procesos de oxidación y reducción, tales como la descomposición de  $N_2O$ , la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno con  $NH_3$  o hidrocarburos y la oxidación catalítica selectiva (SCO) de  $NH_3$  [244,281], habiéndose descrito altas actividades con distintas formulaciones. La gran mayoría de los estudios catalíticos que hacen referencia a procesos DeNO<sub>x</sub> se centran en  $NH_3$ -SCR para eliminación de los NO<sub>x</sub>, empleando catalizadores de óxidos metálicos, principalmente  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $MnO_x$  y  $CrO_x$  [244, 281, 282]. Los metales no nobles como el cobre, hierro y cerio soportados sobre zeolitas ZSM-5 y BETA están entre los catalizadores más activos para el proceso  $NH_3$ -SCR [82, 160, 283, 284], además de otros más novedosos, tales como Cu/chabazita [26, 285].

Tal como se ha descrito en la sección 1.3 de la introducción, las primeras pruebas de estos catalizadores fueron realizadas con zeolitas ZSM-5 intercambiadas con iones de  $Cu^{2+}$ , mostrando una buena actividad SCR [286]. Más recientemente, zeolitas BETA intercambiadas con  $Cu^{2+}$  han mostrado buenos resultados para el proceso SCR con amoníaco, además de presentar una mejor estabilidad hidrotérmica comparada con similares catalizadores ZSM-5 [113]. Burch et al. [287] identificaron la presencia de especies de  $Cu^+$  bajo condiciones de reacción y propusieron que el  $Cu^+$  es la especie activa principal en la reacción. Sin embargo, esta generalmente aceptado que ambos iones de cobre  $Cu^+$  y  $Cu^{2+}$  juegan un papel importante en la reacción  $NH_3$ -SCR. En la última década, se han realizado muchos estudios para obtener información acerca de la naturaleza de las especies activas de cobre para este proceso [102, 288-291]. Sin embargo, todavía existe una discusión abierta sobre los aspectos mecanísticos y químicos involucrados en la reacción SCR, sobre todo aquellos relacionados con el papel que juegan las especies metálicas intercambiadas o depositadas en la zeolita.

En la primera parte de este capítulo se presenta un estudio sobre la actividad de los catalizadores granulados SCR cuya preparación ya ha sido descrita en el Capítulo 3, utilizando zeolitas de distinta naturaleza y con diferente estructura, y distintos contenidos de Fe y Cu. Los catalizadores preparados se someten al proceso SCR en un reactor de flujo de acero inoxidable (apartado 2.4.3) con alimentación equimolecular  $\text{NO} + \text{NH}_3$ , evaluándose su comportamiento  $\text{DeNO}_x$  y la distribución de productos a la salida, en experimentos realizados en estado estacionario. Asimismo, se evalúa la estabilidad de los catalizadores en presencia de vapor de agua y a temperatura elevada, es decir, su resistencia hidrotérmica. La evidencia de correlaciones establecidas entre el comportamiento catalítico y las propiedades físico-químicas determinadas en el Capítulo 3, permiten establecer pautas de mejora y optimización de futuras metodologías de síntesis.

Los catalizadores Fe,Cu/zeolita con mejor comportamiento  $\text{DeNO}_x$ -SCR se colocan corriente abajo de un catalizador monolítico modelo Pt-BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (desarrollado en TQSA con anterioridad [38]) para evaluar el comportamiento  $\text{DeNO}_x$  mejorado de sistemas combinados NSR-SCR, cuyas bases científicas ya están bien descritas en la literatura [82-90]. El comportamiento de estos sistemas combinados NSR-SCR se evalúa en las condiciones cíclicas de operación exigidas por el sistema NSR: periodo de funcionamiento en atmósfera altamente oxidante propia del funcionamiento del motor, seguido de periodo en atmósfera reductora generada mediante inyección de  $\text{H}_2$  como agente reductor.

En este sentido, el objetivo de este capítulo se centra en la optimización del funcionamiento del proceso mixto NSR-SCR con el fin de completar la eliminación de los  $\text{NO}_x$  no almacenados en el proceso NSR, mediante su reducción con  $\text{NH}_3$  producido en la etapa de regeneración, con el catalizador SCR colocado a continuación del NSR, buscando un convertidor  $\text{DeNO}_x$  que permita transformar los  $\text{NO}_x$  de las corrientes de escape de motores diésel y de mezcla pobre selectivamente a  $\text{N}_2$ , eliminando deslizamientos (“slip”) de  $\text{NO}_x$  y  $\text{NH}_3$  a través del convertidor, es decir, con “emisión 0” de productos contaminantes — $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ — al ambiente.

#### 4.1. ACTIVIDAD NH<sub>3</sub>-SCR DE CATALIZADORES GRANULADOS

La actividad de catalizadores Cu,Fe/zeolita, cuya preparación se ha descrito en el Capítulo 3, para la reacción NH<sub>3</sub>-SCR se ha evaluado en bancada de reacción (sección 2.4). Los experimentos se han llevado a cabo alimentando al reactor, de forma continua, una corriente compuesta por 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub> y Ar como gas de balance. En el reactor se ha cargado 1 g de catalizador con un diámetro de partícula comprendido entre 0,3 y 0,5 mm, y se ha alimentado un caudal total de 3.000 ml min<sup>-1</sup>, lo que se corresponde con una velocidad espacial de 90.000 h<sup>-1</sup>. La composición de la corriente de salida se ha analizado en línea (sistema FTIR + QMS, apartado 2.4.3) en el intervalo de temperatura 140-500 °C analizados cada 40 °C.

La actividad de los catalizadores se ha evaluado en base a la conversión de NO y NH<sub>3</sub>, que se definen como:

$$X_{\text{NO}} = \frac{F_{\text{NO}}^{\text{ent}} - F_{\text{NO}}^{\text{sal}}}{F_{\text{NO}}^{\text{ent}}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{F_{\text{NH}_3}^{\text{ent}} - F_{\text{NH}_3}^{\text{sal}}}{F_{\text{NH}_3}^{\text{ent}}} \times 100 \quad (4.2)$$

donde  $F_{\text{NO}}^{\text{ent}}$  es el caudal molar de NO (mol s<sup>-1</sup>) a la entrada del reactor y  $F_{\text{NO}}^{\text{sal}}$  es el caudal molar de NO (mol s<sup>-1</sup>) a la salida del reactor. Además, también se han tenido en cuenta los parámetros de selectividad, definidos como:

$$S_{\text{N}_2} = \frac{2F_{\text{N}_2}^{\text{sal}}}{F_{\text{NH}_3}^{\text{ent}} X_{\text{NH}_3} + F_{\text{NO}}^{\text{ent}} X_{\text{NO}}} \times 100 \quad (4.3)$$

$$S_{\text{NO}_2} = \frac{F_{\text{NO}_2}^{\text{sal}}}{F_{\text{NH}_3}^{\text{ent}} X_{\text{NH}_3} + F_{\text{NO}}^{\text{ent}} X_{\text{NO}}} \times 100 \quad (4.4)$$

$$S_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{2F_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{sal}}}{F_{\text{NH}_3}^{\text{ent}} X_{\text{NH}_3} + F_{\text{NO}}^{\text{ent}} X_{\text{NO}}} \times 100 \quad (4.5)$$

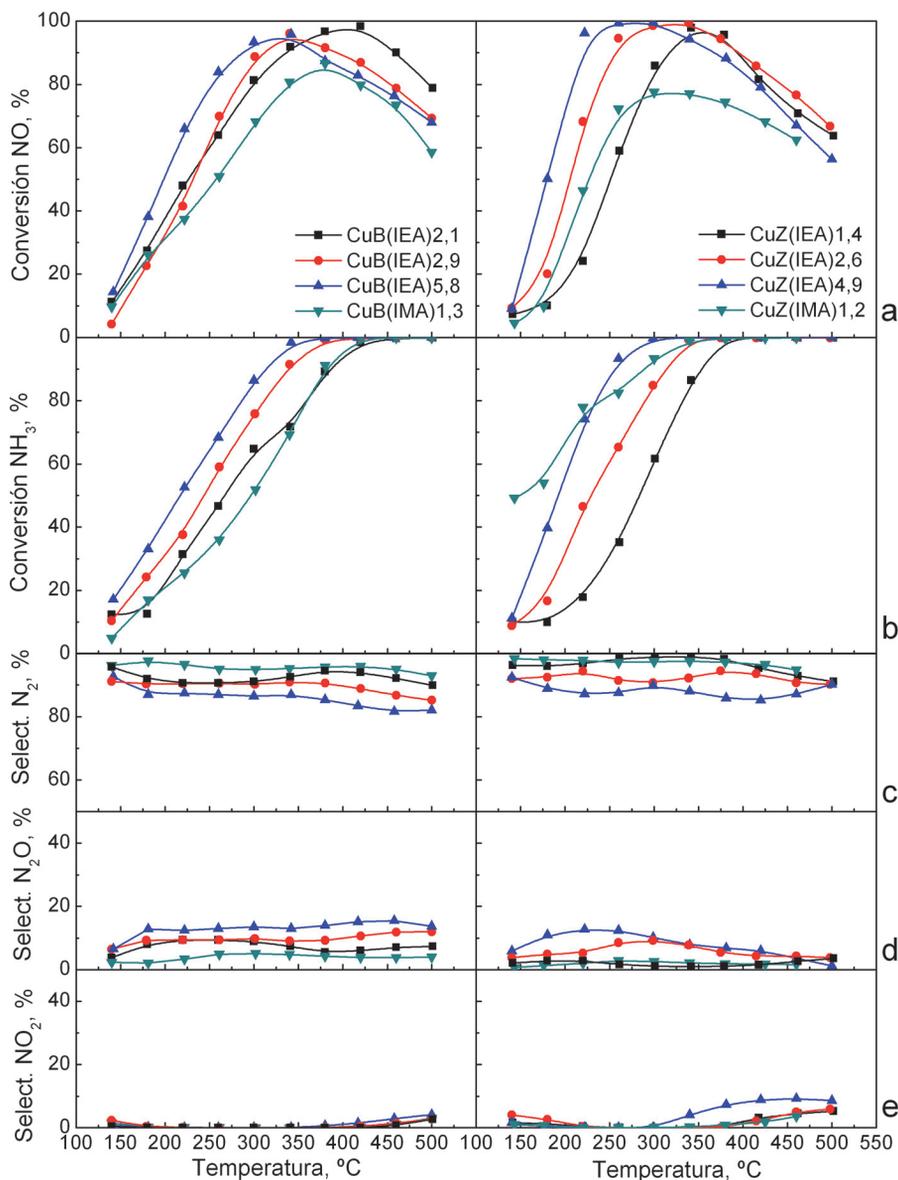
#### 4.1.1. Actividad de catalizadores Cu/zeolita

En la Figura 4.1a,b se muestran las conversiones de NO y NH<sub>3</sub>, mientras que en la Figura 4.1c,d,e se muestran las selectividades hacia N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub>, respectivamente, como función de la temperatura de reacción, para los catalizadores CuB y CuZ, cuyas propiedades se muestran en la Tabla 4.1. Se han seleccionado catalizadores con diferente soporte (BETA o ZSM-5), contenido metálico y metodología de preparación para comparar su actividad en la reacción NH<sub>3</sub>-SCR.

**Tabla 4.1.** Composición y metodología de preparación de catalizadores Cu/zeolita comparados en ensayos SCR.

Soporte	Método de preparación	Metal	Cont. metálico, % peso	Nombre
ZSM-5	IE	Cu	1,4	CuZ(IEA)1,4
	IE	Cu	2,6	CuZ(IEA)2,6
	IE	Cu	4,9	CuZ(IEA)4,9
	IM	Cu	1,2	CuZ(IMA)1,2
BETA	IE	Cu	2,1	CuB(IEA)2,1
	IE	Cu	2,9	CuB(IEA)2,9
	IE	Cu	5,8	CuB(IEA)5,8
	IM	Cu	1,3	CuB(IMA)1,3

El comportamiento de los catalizadores CuB y CuZ en la reacción NH<sub>3</sub>-SCR es cualitativamente similar al publicado por otros autores [112, 292]. La conversión de NO aumenta con la temperatura porque se promueven las reacciones SCR NH<sub>3</sub> + NO<sub>x</sub>, llegando a un máximo a temperaturas intermedias y decreciendo a continuación a medida que la disponibilidad de NH<sub>3</sub> disminuye con la temperatura (Figura 4.1a). Por otro lado, la conversión de NH<sub>3</sub> (Figura 4.1b) aumenta progresivamente con la temperatura hasta reaccionar completamente, punto a partir del cual su conversión siempre es total. Como tendencia general, se puede observar que la temperatura a la cual se obtiene la máxima conversión de NO es coincidente con la temperatura a partir de la cual la conversión de NH<sub>3</sub> es



**Figura 4.1.** Conversión de a) NO, b) NH<sub>3</sub> y selectividad a c) N<sub>2</sub>, d) N<sub>2</sub>O y e) NO<sub>2</sub> durante las reacciones SCR para catalizadores CuB (izquierda) y CuZ (derecha) [IEA=Intercambio iónico a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; IMA=Impregnación a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Alimentación: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub>, balance Ar; GHSV=90.000 h<sup>-1</sup>.

total. A partir de esta temperatura, la reacción de oxidación de  $\text{NH}_3$  ocurre en mayor extensión y reduce la disponibilidad de  $\text{NH}_3$  para participar en la reducción de óxidos de nitrógeno a través de las reacciones SCR. Este hecho explica la disminución de la conversión de NO observada para temperaturas elevadas. En cuanto a la distribución de productos, se puede observar que independientemente del catalizador, el principal producto de reacción es  $\text{N}_2$  (con una selectividad mayor del 80% en todo el intervalo de temperatura) y sólo se detecta una pequeña cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$  y/o  $\text{NO}_2$ , con selectividades siempre por debajo del 20% y 10%, respectivamente.

Como se puede observar en la Figura 4.1, el comportamiento de los catalizadores en la reacción  $\text{NH}_3$ -SCR depende de la naturaleza de la zeolita, el contenido de cobre y la metodología de preparación (intercambio iónico IEA, o impregnación IMA). Los catalizadores preparados por impregnación, CuZ(IMA)1,2 y CuB(IMA)1,3, obtuvieron conversiones de NO significativamente menores en todo el intervalo de temperatura con respecto a los catalizadores preparados por intercambio iónico, obteniendo conversiones máximas de NO de 77,6 y 86,6%, respectivamente. La menor conversión de NO obtenida para los catalizadores preparados por impregnación puede relacionarse con la menor superficie específica que presentan dichos catalizadores, ya que no se observaron diferencias significativas en las especies de cobre determinadas por XPS y UV-Vis (apartado 3.1.2.5). Los ensayos de adsorción-desorción de nitrógeno (apartado 3.1.2.2) mostraron que el área específica de los catalizadores preparados por impregnación fue un 20% menor que los preparados por intercambio iónico. Se sugiere que los agregados de cobre formados durante la impregnación puedan bloquear el acceso a los poros de la zeolita, reduciendo el área específica, encapsulando la fase metálica situada en la porosidad interna y obligando a que las reacciones ocurran preferentemente en la superficie exterior.

En cuanto al contenido de cobre, se puede observar que las curvas de conversión de NO y  $\text{NH}_3$  se desplazan a menor temperatura a medida que aumenta el contenido de Cu, mientras que las selectividades a  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_2$  aumentan ligeramente. Tal y como se ha observado en la caracterización de los catalizadores (apartado 3.1.2.5), el aumento del contenido de Cu promueve la

formación de agregados de CuO que participan en la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>. Este hecho favorece la reducción de NO<sub>x</sub> a menores temperaturas dado que la reacción SCR rápida NH<sub>3</sub>+(NO/NO<sub>2</sub>) ocurre a mayor velocidad que la estándar NH<sub>3</sub>+NO. La formación de NO<sub>2</sub> sólo es evidente a alta temperatura, cuando prevalecen las reacciones de oxidación sobre las de reducción, ya que a menor temperatura se espera que el NO<sub>2</sub> potencialmente formado reaccione con el NH<sub>3</sub> y, por lo tanto, no se pueda detectar a la salida del reactor. Aún así, la selectividad a NO<sub>2</sub> siempre se encuentra por debajo del 10% incluso para los catalizadores con mayor contenido de cobre. Asimismo, el aumento del contenido de Cu aumenta la selectividad a N<sub>2</sub>O, especialmente a temperaturas intermedias, dado que el Cu favorece la formación de nitratos que no se desorben de la superficie del catalizador y reaccionan con el amoníaco de la corriente para formar nitrato amónico, el cual se descompone a N<sub>2</sub>O a temperaturas cercanas a 250 °C [105, 106, 293], tal como se explicará más en detalle en el Capítulo 5. El aumento de la selectividad hacia N<sub>2</sub>O a esta temperatura (250 °C) es evidente para el catalizador CuZ(IEA)4,9. Por otro lado, los catalizadores CuB obtienen una selectividad hacia N<sub>2</sub>O prácticamente constante en todo el intervalo de temperatura, lo que se asigna a la producción de N<sub>2</sub>O siguiendo un mecanismo distinto al de la descomposición de nitrato amónico [160].

Comparando los soportes, se puede observar que los catalizadores CuZ son más activos a baja temperatura, mientras que los catalizadores CuB mantienen mayores actividades a alta temperatura. De la caracterización de catalizadores se conoce que, como tendencia general, existen mayores cantidades de CuO en los catalizadores ZSM-5 que en los catalizadores BETA, debido a su mayor relación Si/Al, y por lo tanto, menor capacidad de intercambio iónico. Por lo tanto, la presencia de CuO desplaza la curva de conversión de NO<sub>x</sub> a menores temperaturas para los catalizadores CuZ. Por otro lado, los catalizadores de bajo contenido de Cu preparados por intercambio iónico sobre la zeolita BETA, tienen un mejor comportamiento catalítico a alta temperatura que aquellos catalizadores con un mayor contenido metálico. Por ejemplo, el catalizador CuB(IEA)2,1 alcanza la mayor conversión de NO<sub>x</sub> a 425 °C, manteniendo una baja producción de NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O. Este catalizador posee una alta proporción de especies intercambiadas de

$\text{Cu}^{2+}$  (principalmente  $\text{Cu}^{2+}$  intercambiado en posiciones octaédricas), y parece que este tipo de cationes de cobre son los responsables de la actividad a alta temperatura. En cuanto a la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ , ésta se produce a temperaturas intermedias ( $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) para los catalizadores CuZ y a intermedias y altas ( $>450\text{ }^\circ\text{C}$ ) para los CuB, lo que está relacionado con la distinta distribución de especies de ambos soportes. Dada la mayor capacidad de intercambio de la zeolita BETA, se sugiere que la formación de este compuesto se encuentra relacionada con la mayor cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  intercambiada en la zeolita.

En resumen, se puede concluir que los aglomerados de CuO, los cuales son más abundantes en los catalizadores de alto contenido de Cu y principalmente sobre zeolitas ZSM-5, promueven la reducción de NO a baja temperatura, mientras que los iones aislados de  $\text{Cu}^{2+}$ , que son más abundantes en los catalizadores de bajo contenido de cobre y principalmente sobre la zeolita BETA, mantienen la conversión de NO incluso a altas temperaturas. Además, los catalizadores con bajo contenido de CuO exhiben mayores selectividades a  $\text{N}_2$ , cuyo valor se reduce progresivamente a medida que aumenta el contenido de cobre. En estos casos, la selectividad de la reacción se traslada hacia  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_2$ .

En la Tabla 4.2 se muestra la temperatura a la cual se obtiene la máxima conversión de NO junto con la conversión de  $\text{NH}_3$  y las selectividades a  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_2$  para los catalizadores CuB y CuZ preparados por intercambio con control de pH (IEA\*). También se incluye la ventana de operación de los catalizadores para obtener una conversión mayor del 80%. Los catalizadores preparados por intercambio iónico con control de pH muestran las mismas tendencias observadas en la Figura 4.1: i) un aumento del contenido de cobre promueve la reducción de  $\text{NO}_x$  a baja temperatura, obsérvese que la conversión máxima de NO se obtiene a 500, 420, 380 y  $300\text{ }^\circ\text{C}$  para los contenidos de cobre de 0,9, 1,9, 2,6 y 8,4%, respectivamente, para catalizadores CuB, con tendencia similar para los catalizadores CuZ; ii) un aumento del contenido de cobre favorece la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  obteniendo selectividades crecientes del 1,6, 2,9, 4,0 y 12,8% para los catalizadores CuB; iii) los catalizadores CuZ obtienen la conversión máxima de NO a temperaturas significativamente menores que los catalizadores CuB. Por ejemplo, el catalizador CuZ(IEA\*)2,6 obtiene la máxima conversión a  $300\text{ }^\circ\text{C}$

**Tabla 4.2.** Máxima conversión de NO<sub>x</sub> y su correspondiente temperatura, conversión de NH<sub>3</sub> y selectividad a N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O para los catalizadores preparados.

Nombre	Conversiones y temperaturas					Ventana de T (X <sub>NO</sub> > 80%)
	X <sub>NO,max</sub> , %	T, °C	X <sub>NH3</sub> , %	S <sub>N2</sub> , %	S <sub>N2O</sub> , %	
CuB(IEA*)0,9	71,2	500	88,9	98,2	1,6	-
CuB(IEA*)1,9	97,3	420	98,1	97,0	2,9	290-530 °C (240)
CuB(IEA*)2,6	96,3	380	95,0	96,0	4,0	320-500 °C (200)
CuB(IEA*)8,4	96,2	300	90,0	87,2	12,8	235-420 °C (185)
CuZ(IEA*)0,9	97,0	380	99,2	99,0	0,9	325-440 °C (115)
CuZ(IEA*)1,7	99,8	340	99,7	97,4	2,5	230-460 °C (230)
CuZ(IEA*)2,6	99,6	300	95,8	95,2	4,8	260-390 °C (130)
CuZ(IEA*)9,8	99,1	260	85,6	88,8	11,1	230-355 °C (125)

mientras que el catalizador CuB(IEA\*)2,6 la obtiene a una temperatura 80 °C mayor (380 °C).

Centrando la atención en la última columna de la Tabla 4.2, se puede observar que existe un contenido de Cu óptimo para maximizar la ventana de operación de los catalizadores. Para ambos soportes zeolíticos el contenido óptimo se encuentra alrededor del 2%. Contenidos menores penalizan la actividad a baja temperatura, mientras que contenidos mayores promueven las reacciones de oxidación y penalizan la actividad a alta temperatura. Por lo tanto, se han seleccionado los catalizadores CuB(IEA\*)1,9 y CuZ(IEA\*)1,7 como los catalizadores con mejores prestaciones para la reacción NH<sub>3</sub>-SCR, con una ventana de operación para obtener conversiones mayores del 80% de 240 y 230 °C, respectivamente. En el caso del catalizador CuZ(IEA\*)1,7, la ventana de operación se desplaza hacia temperaturas menores (230-460 °C) mientras que la ventana de operación del catalizador CuB(IEA\*)1,9 se desplaza a mayores temperaturas (290-530 °C). Por lo tanto, la elección del soporte BETA o ZSM-5 en catalizadores NH<sub>3</sub>-SCR que utilizan cobre como fase activa deberá estar supeditada a la temperatura de los gases a depurar. Cuando se requiera una actividad a baja temperatura se optará por ZSM-5, mientras que para altas temperaturas BETA.

#### 4.1.2. Actividad de catalizadores Fe/zeolita

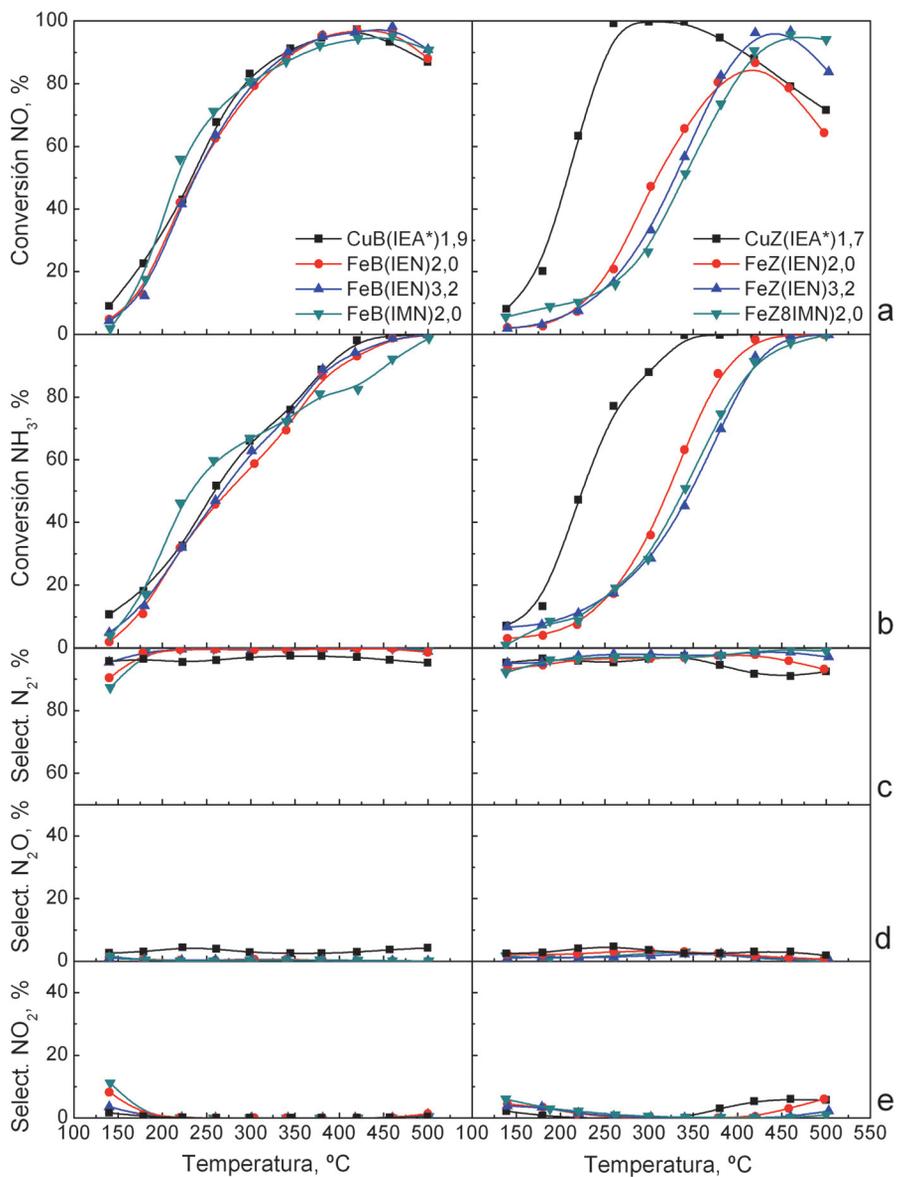
En la Figura 4.2a,b se muestran las conversiones de NO y NH<sub>3</sub>, mientras que en la Figura 4.2c,d,e se muestran las selectividades hacia N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub>, respectivamente, como función de la temperatura de reacción, para los catalizadores FeB y FeZ mostrados en la Tabla 4.3. En este caso también se han seleccionado catalizadores con diferente soporte, contenido metálico y metodología de preparación. Además, se han incluido los resultados de los catalizadores CuB(IEA\*)1,7 y CuB(IEA\*)1,9 para facilitar la comparación de catalizadores que utilizan los metales Cu o Fe como fase activa.

Como se puede observar, todos los catalizadores FeB poseen una actividad muy similar independientemente del método de preparación y contenido metálico. Este hecho está de acuerdo con los resultados de H<sub>2</sub>-TPR, en los que únicamente se observaba un único pico de reducción para los catalizadores FeB, sugiriendo una misma especie de hierro en todos ellos. Además, no se han observado diferencias significativas entre los catalizadores que utilizan Cu o Fe como fase activa, obteniendo una conversión de NO muy similar en todo el intervalo de temperatura.

Por otra parte, se puede observar que los catalizadores FeZ son activos para la reducción de NO a alta temperatura y, por el contrario, muestran una actividad muy limitada a bajas temperaturas. Además, es destacable que, a diferencia de

**Tabla 4.3.** Composición y metodología de preparación de los catalizadores Fe/zeolita comparados en ensayos SCR.

Soporte	Método de preparación	Cont. metálico, % peso	Nombre
BETA	IEN	2,0	FeB(IEN)2,0
	IEN	3,2	FeB(IEN)3,2
	IMN	2,0	FeB(IMN)2,0
ZSM-5	IEN	2,0	FeZ(IEN)2,0
	IEN	3,2	FeZ(IEN)3,2
	IMN	2,0	FeZ(IMN)2,0



**Figura 4.2.** Conversión de a) NO, b) NH<sub>3</sub> y selectividad a c) N<sub>2</sub>, d) N<sub>2</sub>O y e) NO<sub>2</sub> durante las reacciones SCR para catalizadores FeB (izquierda) y FeZ (derecha) [IEA\*=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; IEN=Intercambio iónico a partir de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; IMN=Impregnación a partir de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]. Alimentación: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub>, balance Ar; GHSV=90.000 h<sup>-1</sup>.

los catalizadores que utilizan la zeolita BETA como soporte, los catalizadores soportados sobre zeolita ZSM-5 muestran una actividad muy diferente en función del metal utilizado (Fe o Cu), de acuerdo con otros autores [294]. De la Figura 4.2 se concluye que la actividad NH<sub>3</sub>-SCR a baja temperatura se ve favorecida utilizando Cu como metal, mientras que los catalizadores con Fe desplazan su actividad a mayores temperaturas. Se conoce que la adsorción de NH<sub>3</sub> en los centros de hierro de catalizadores FeZ, genera un efecto bloqueo e inhibe en un alto grado la actividad SCR a baja temperatura, disminuyendo la conversión de NO en comparación con el catalizador CuZ [295]. Diferentes estudios han demostrado que los nitratos formados en la superficie del catalizador participan en la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> ( $\text{NO}_3^- + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_2^-$ ), y por tanto activan la reacción rápida SCR. Sin embargo, en presencia de NH<sub>3</sub>, los nitratos reaccionan con este compuesto para formar nitrato amónico ( $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3$ ), lo que disminuye la cantidad de nitratos superficiales que pueden participar en la oxidación de NO, con la consecuente limitación en la actividad SCR [122, 296].

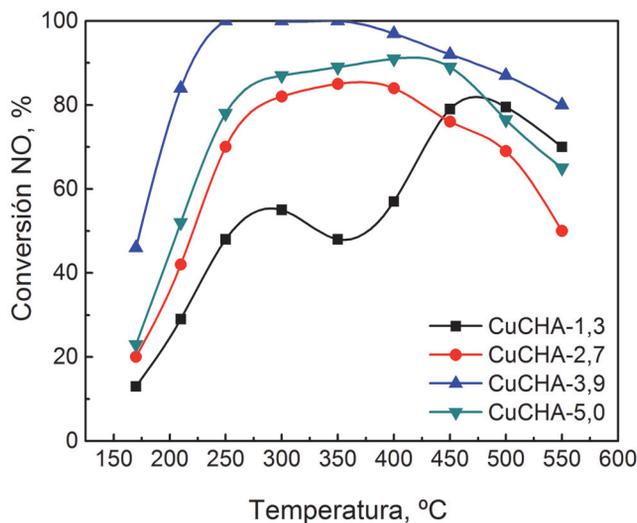
Este efecto sólo se ha observado para los catalizadores FeZ, al igual que lo han observado otros autores. Para aumentar la actividad SCR de catalizadores FeZ, es necesario aumentar la temperatura de operación por encima de la temperatura de descomposición del nitrato amónico ( $T > 250$  °C).

Los catalizadores FeB presentan selectividades a N<sub>2</sub> próximas al 100 % a partir de 180 °C, debido a la nula producción de N<sub>2</sub>O y a que únicamente se produce NO<sub>2</sub> a 140 °C. Estudios previos [293, 297] demostraron que la producción de N<sub>2</sub>O sobre catalizadores de Fe/zeolita ocurre únicamente en presencia de exceso de NO<sub>2</sub>, lo que se debe a una mayor producción de nitrato amónico, el cual se descompone térmicamente de forma sucesiva a N<sub>2</sub>O ( $2\text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ). Por otro lado, los catalizadores FeZ muestran una producción similar de N<sub>2</sub>O y una mayor producción de NO<sub>2</sub> comparado con los catalizadores FeB, especialmente a partir de 400 °C. Al igual que en el caso de los catalizadores Cu/zeolita, la mayor cantidad de agregados de óxidos de Fe observados en los TPR-H<sub>2</sub> de los catalizadores FeZ participan en la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> a alta temperatura.

En resumen, se ha observado que los catalizadores SCR que utilizan la zeolita BETA como soporte obtienen conversiones de NO muy similares, con independencia del metal utilizado (Cu o Fe). Por el contrario, para la zeolita ZSM-5 el tipo de metal influye notablemente en la actividad SCR. Los catalizadores CuZ obtienen una buena actividad a baja temperatura mientras que los catalizadores FeZ únicamente son activos a partir de 350 °C.

#### 4.1.3. Actividad de catalizadores Cu/chabazita

La Figura 4.3 presenta los resultados de actividad SCR correspondientes a catalizadores Cu/chabazita con diferente contenido metálico entre 1,3 y 5% Cu, en las siguientes condiciones de reacción: 500 ppm NO, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 7% O<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>O y velocidad espacial de 225.000 h<sup>-1</sup>. El comportamiento óptimo se logra con la carga intermedia, catalizador CuCHA-3,9, que obtiene una conversión de NO del 100% en el intervalo de temperatura 250-400 °C; los catalizadores con un contenido en peso de Cu tanto inferior como superior a 3,9% no logran valores

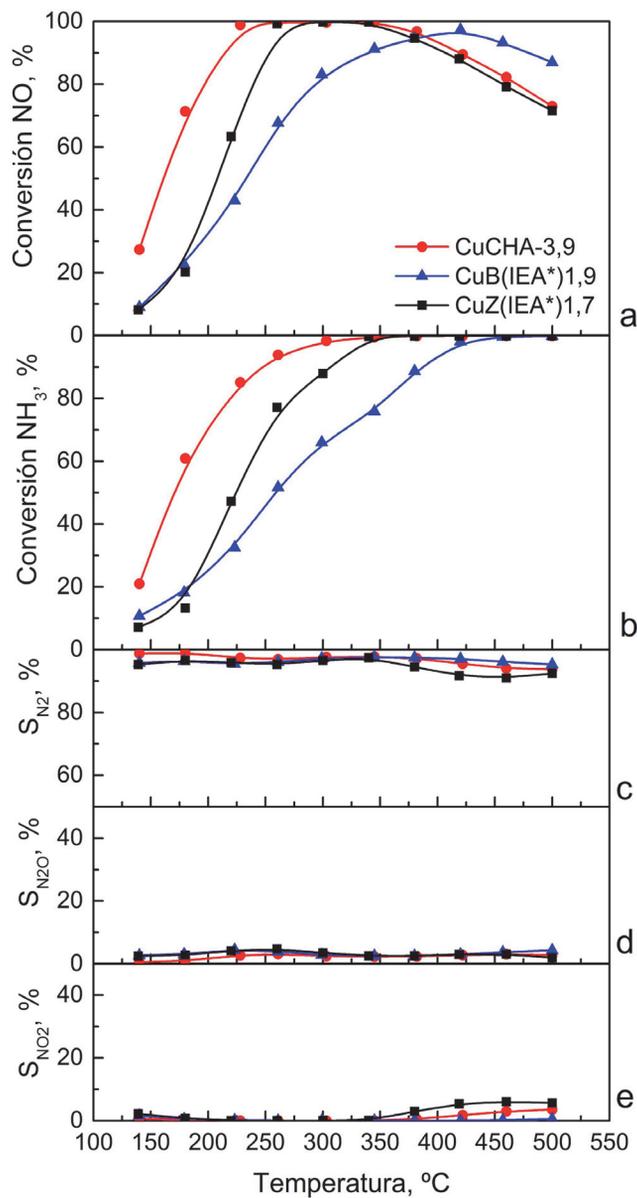


**Figura 4.3.** Actividad catalítica para la reacción SCR de catalizadores Cu/chabazita. Alimentación: 500 ppm NO, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 7% O<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>O, balance Ar; GHSV=225.000 h<sup>-1</sup>.

superiores de eliminación de NO a ninguna de las temperatura ensayadas. Por lo tanto, se ha seleccionado el catalizador CuCHA-3,9 para sucesivos experimentos.

La Figura 4.4 muestra la conversión de NO y NH<sub>3</sub> junto con la distribución de productos, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub> para los catalizadores CuCHA-3,9, CuB(IEA\*)1,9 y CuZ(IEA\*)1,7. Como se puede observar, el catalizador CuCHA-3,9 muestra una excelente actividad a baja temperatura, obteniendo una conversión de NO<sub>x</sub> mayor del 80% a 195 °C. Este nivel de conversión únicamente se obtiene a partir de 230 y 300 °C para los catalizadores CuZ(IEA\*)1,7 y CuB(IEA\*)1,9, respectivamente. Además, la actividad del catalizador CuCHA-3,9 es superior a la del CuZ(IEA\*)1,7 en todo el intervalo de temperatura estudiado y sólo es superada por el catalizador CuB(IEA\*)1,9 a temperaturas elevadas (T>380 °C).

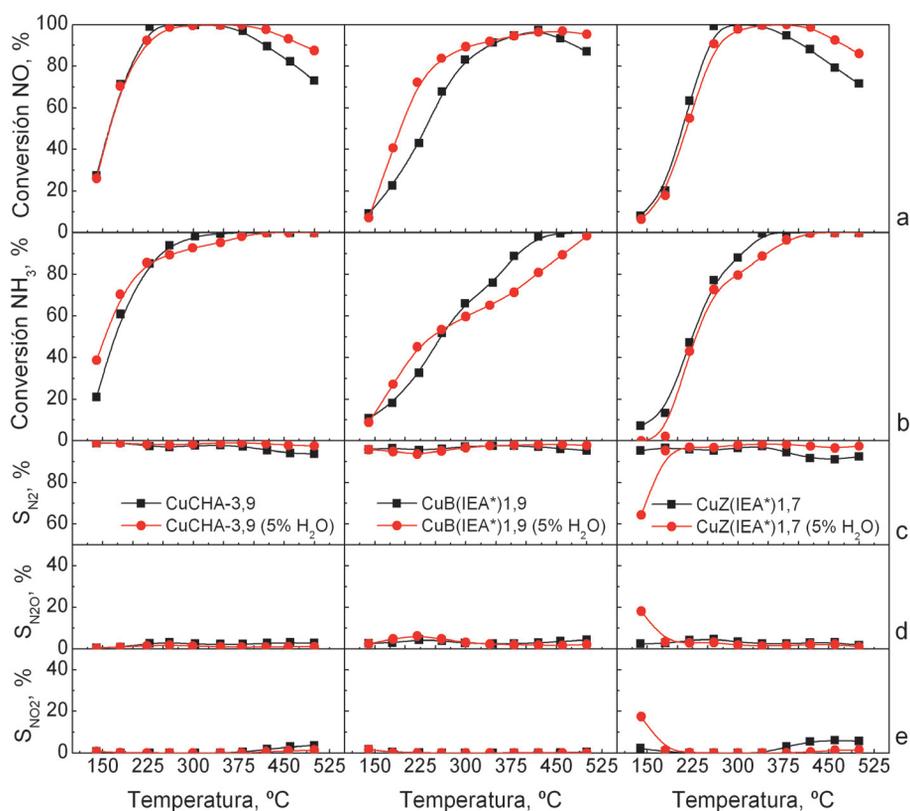
Por otro lado, el catalizador CuCHA-3,9 muestra una selectividad a N<sub>2</sub> ligeramente superior (siempre por encima del 93%) comparado con los catalizadores CuB y CuZ. Hay que destacar que el primer catalizador logra selectividades a N<sub>2</sub> cercanas al 100% a las temperaturas más bajas. Asimismo, el catalizador CuCHA-3,9 ofrece el mayor consumo de amoníaco, minimizando por tanto la emisión de este último compuesto. Las diferencias en la actividad y selectividad de los tres catalizadores parecen estar relacionadas con las diferencias estructurales fundamentales, como son el tamaño de poro y la localización del cobre en el catalizador [264]. La actividad en la reacción NH<sub>3</sub>-SCR a baja temperatura aumenta a medida que disminuye el tamaño de poro, siendo el soportado sobre el tamiz molecular CHA (3,8 Å) el más activo, seguido de la zeolita con tamaño de poro intermedio (ZSM-5, ~6,36 Å) y, por último, aquella con menor tamaño de poro (BETA, ~6,68 Å), cuya actividad es la menor de los tres catalizadores. Asimismo, de acuerdo con el estudio de caracterización realizado en el Capítulo 3, el catalizador CuCHA-3,9 muestra un área específica más elevada, así como una acidez total al menos un 50% mayor, en comparación con los otros dos catalizadores, características que también confieren al catalizador CuCHA-3,9 un comportamiento catalítico superior al mostrado por los catalizadores CuB(IEA\*)1,9 y CuZ(IEA\*)1,7.



**Figura 4.4.** Conversión de a) NO, b) NH<sub>3</sub> y selectividad a c) N<sub>2</sub>, d) N<sub>2</sub>O y e) NO<sub>2</sub> durante las reacciones SCR para catalizadores CuB(IEA\*)1,9, CuZ(IEA\*)1,7 y CuCHA-3,9. [IEA\*=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Alimentación: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub>, balance Ar; GHSV=90.000 h<sup>-1</sup>.

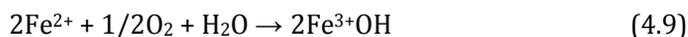
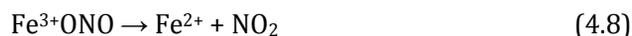
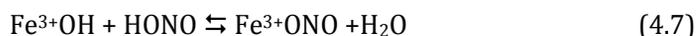
#### 4.1.4. Actividad de catalizadores Cu/zeolita en presencia de H<sub>2</sub>O en la alimentación

Se han realizado experimentos añadiendo H<sub>2</sub>O a la alimentación con el fin de determinar la influencia de la presencia de este reactivo en el medio sobre la actividad de los catalizadores CuCHA-3,9, CuB(IEA\*)1,9 y CuZ(IEA\*)1,7, elegidos como los óptimos en los anteriores apartados. En la Figura 4.5 se muestran las conversiones de NO y NH<sub>3</sub>, así como las selectividades a N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub>, en función de la temperatura de reacción.



**Figura 4.5.** a) conversión de NO, b) NH<sub>3</sub> y selectividad a c) N<sub>2</sub>, d) N<sub>2</sub>O y e) NO<sub>2</sub> durante las reacciones SCR para los catalizadores CuCHA-3,9, CuB(IEA\*)1,9 y CuZ(IEA\*)1,7 en presencia y ausencia de H<sub>2</sub>O (5%) [IEA\*=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Alimentación: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 5% H<sub>2</sub>O, 6% O<sub>2</sub>, balance Ar; GHSV=90.000 h<sup>-1</sup>.

La presencia de agua mejora el comportamiento catalítico de los catalizadores a alta temperatura, lo cual puede ser debido al efecto inhibitor que ejerce la presencia de esta especie en la oxidación de amoníaco, la cual es la reacción que prevalece a temperaturas de 400 °C y superiores [106, 264, 293, 294]. Sin embargo, no existe consenso sobre el efecto del agua a baja temperatura de reacción en la literatura científica. De hecho, algunos autores [298] declaran que el agua inhibe la reacción de oxidación de NO a NO<sub>2</sub> (reacción limitante), lo que desplaza el equilibrio termodinámico hacia la formación de NO. Ruggeri et al. [299] demostraron que la formación de NO<sub>2</sub> en zeolitas intercambiadas con Fe, se produce de acuerdo con la siguiente secuencia de reacciones:



De acuerdo con las reacciones (4.6)-(4.9), la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> se produce mediante la formación de nitrito férrico, el cual está en equilibrio con el HONO en fase gas. Así, un aumento de la concentración de H<sub>2</sub>O desplazaría el equilibrio de la reacción (4.7) hacia la izquierda, reduciendo la concentración de nitritos en superficie y, por lo tanto, la formación de NO<sub>2</sub> (reacción 4.8).

Otros autores [300] han encontrado mejoras importantes en el comportamiento catalítico cuando las reacciones se producen con presencia de agua en el medio. Con los resultados obtenidos en este trabajo, centrando la atención en la región de baja temperatura (150-300 °C), se puede observar que la presencia de H<sub>2</sub>O en la corriente de alimentación tiene un impacto diferente para cada soporte zeolítico. Mientras que para el catalizador CuCHA-3,9 la presencia de H<sub>2</sub>O no modifica la conversión de NO, en el caso del catalizador CuB(IEA\*)1,9 mejora la actividad y para el catalizador CuZ(IEA\*)1,7 la empeora ligeramente.

Asimismo, en todos los casos la selectividad a N<sub>2</sub> a alta temperatura aumenta con una disminución de la selectividad a NO<sub>2</sub>, mientras que a temperaturas medio-bajas no se aprecian grandes diferencias en la distribución de productos.

#### 4.1.5. Envejecimiento de catalizadores Cu/zeolita

Dada la importancia de la resistencia hidrotérmica de los catalizadores SCR, se ha analizado el efecto de someter a determinados catalizadores a un tratamiento de envejecimiento con vapor de H<sub>2</sub>O sobre el comportamiento catalítico. La durabilidad de los catalizadores y su resistencia a temperaturas extremas son parámetros críticos a la hora de determinar la elección del catalizador DeNO<sub>x</sub> a colocar en un vehículo.

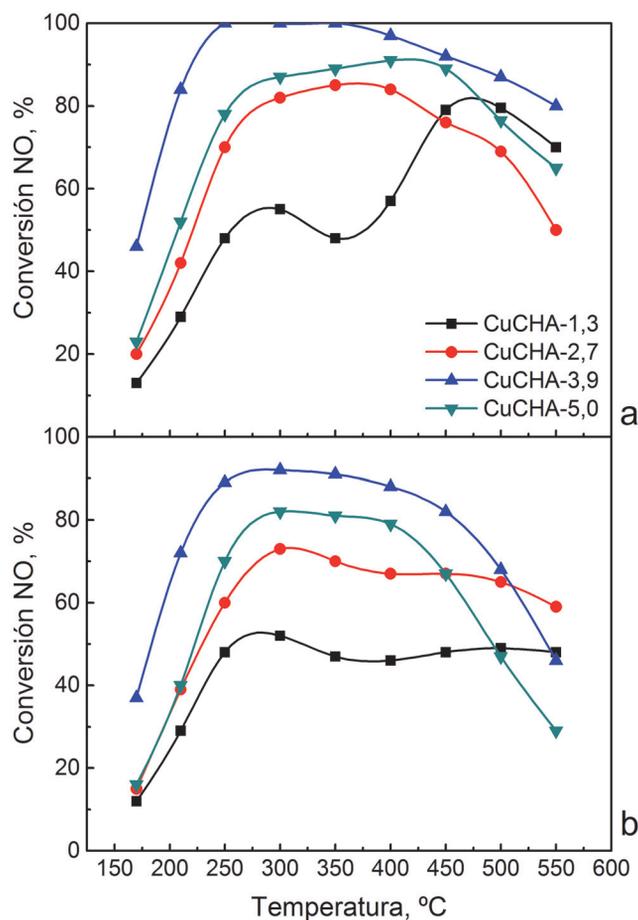
##### 4.1.5.1. Cu/chabazita

Los ensayos catalíticos preliminares (Figura 4.3) confirmaban el excelente comportamiento del catalizador CuCHA-3,9, con el que se obtiene la máxima conversión de NO en todo el intervalo de temperatura y un valor cercano al 100% entre 250 y 400 °C. El tratamiento de envejecimiento se ha realizado sometiendo los catalizadores a una temperatura de 750 °C en una corriente de 500 ml min<sup>-1</sup> de Ar con un 5% de H<sub>2</sub>O durante 13 h.

Además, el catalizador CuCHA-3,9 también logra una mayor conversión tras el proceso de envejecimiento (Figura 4.6). Así, la disminución en la actividad de este catalizador únicamente se da a alta temperatura y se sigue manteniendo una conversión cercana al 90% entre 250 y 350 °C. La tendencia de reducir su actividad catalítica a elevada temperatura también se produce en el resto de catalizadores, de una forma aún más pronunciada, especialmente en el catalizador CHA-5,0, que tras el envejecimiento difícilmente supera el 70% de conversión, mientras que el catalizador fresco era capaz de alcanzar un 90% entre 350 y 450 °C.

##### 4.1.5.2. Cu/BETA,ZSM-5 vs. Cu/chabazita

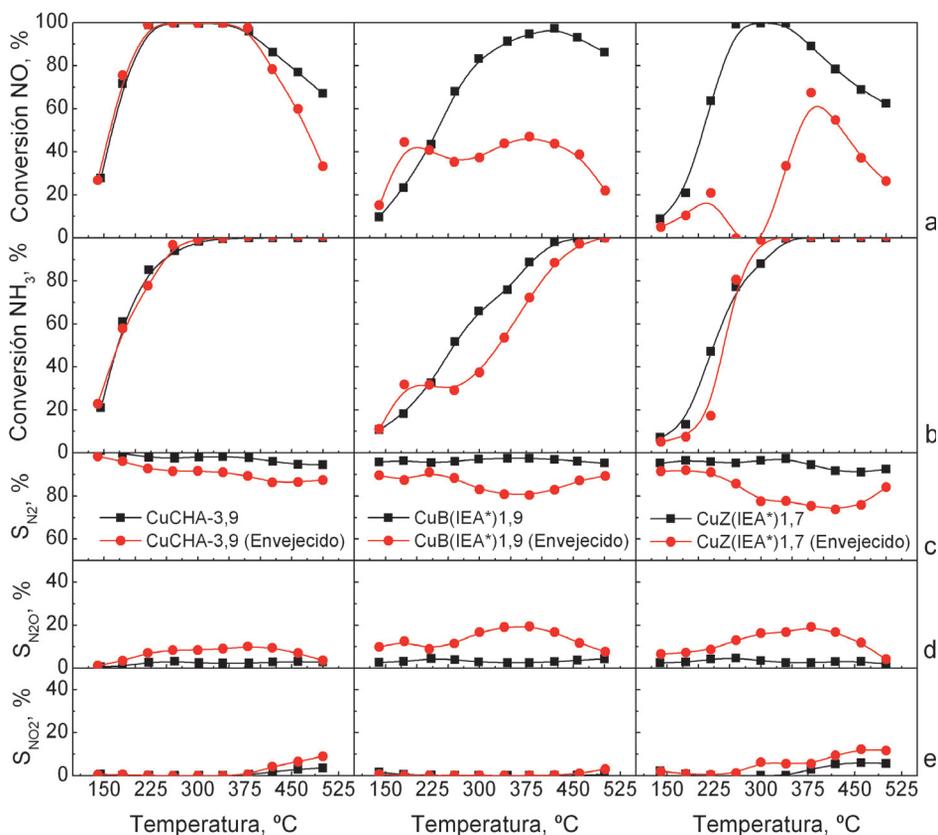
En la Figura 4.7a,b se muestran las conversiones de NO y NH<sub>3</sub> y en la Figura 4.7c,d,e se muestran las selectividades hacia N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub>, respectivamente, como función de la temperatura de reacción, para los catalizadores frescos y envejecidos, con composición CuCHA-3,9, CuB(IEA\*)1,9 y CuZ(IEA\*)1,7. A diferencia de las muestras Cu/chabazita, el tratamiento de envejecimiento de los



**Figura 4.6.** Actividad catalítica para la reacción SCR de catalizadores Cu/chabazita a) antes y b) después del tratamiento hidrotérmico (13 h a 750 °C en una corriente con 5% H<sub>2</sub>O en 500 ml min<sup>-1</sup> de Ar). Alimentación: 500 ppm NO, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 7% O<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>O, balance Ar; GHSV=225.000 h<sup>-1</sup>.

catalizadores se realizó durante 16 h, manteniendo el resto de condiciones en los valores ya mencionados.

Como se puede observar en la Figura 4.7, el catalizador CuCHA-3,9 envejecido mantiene inalterada la conversión de NO hasta 350 °C, lo que está relacionado con la alta resistencia hidrotérmica del catalizador como ha podido comprobarse



**Figura 4.7.** Conversión de a) NO, b) NH<sub>3</sub> y selectividad a c) N<sub>2</sub>, d) N<sub>2</sub>O y e) NO<sub>2</sub> durante las reacciones SCR para los catalizadores de CuCHA-3,9, CuB(IEA\*)1,9 y CuZ(IEA\*)1,7 antes y después del tratamiento hidrotérmico (16 h a 750 °C en una corriente con 5% H<sub>2</sub>O en 500 ml min<sup>-1</sup> de Ar) [IEA\*=Intercambio iónico con control de pH a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Alimentación: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub>, balance Ar; GHSV=90.000 h<sup>-1</sup>.

en la caracterización de sus propiedades físico-químicas (apartado 3.1.3). A partir de 350 °C, la actividad para la eliminación de NO se ve reducida significativamente, obteniendo a 500 °C una conversión de NO del 30% para el catalizador envejecido frente al 63% obtenida para el catalizador fresco. El envejecimiento es, a su vez, responsable de la reducción en la selectividad a N<sub>2</sub> (en

torno al 10%), debido a la promoción de la producción de  $N_2O$  a temperaturas intermedias y  $NO_2$  a altas temperaturas.

Por otro lado, la conversión de  $NO$  se reduce significativamente para los catalizadores CuB(IEA\*)1,9 y CuB(IEA\*)1,7 en todo el intervalo de temperatura estudiado. En el caso del catalizador soportado sobre la zeolita BETA, la conversión de  $NO$  nunca es superior al 50%, mientras que en el soportado sobre ZSM-5 se logran valores del 60% a 380 °C, pero es capaz de llegar a producir  $NO$  a temperaturas intermedias, ya que se emite mayor cantidad de la introducida (conversión de  $NO$  negativa). Además, con relación al catalizador CuCHA-3,9, estos dos catalizadores forman una mayor cantidad de  $N_2O$  a temperatura intermedia y  $NO_2$  a alta temperatura, especialmente Cu/ZSM-5, el cual logra una selectividad del 12% a  $NO_2$  por encima de 420 °C. Esta pérdida de actividad catalítica, está relacionada con la pérdida de área específica, acidez y reducibilidad de ambos catalizadores, a diferencia del catalizador Cu/chabazita.

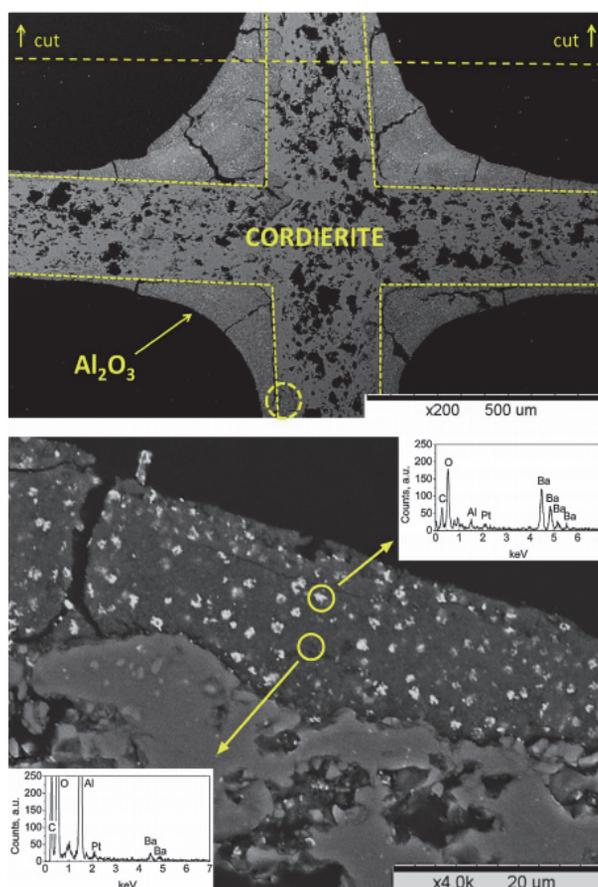
## **4.2. SISTEMAS COMBINADOS NSR-SCR**

Los fundamentos del almacenamiento y reducción de  $NO_x$  (NSR) se presentaron en la introducción de esta tesis, sección 1.4. Se trata de una de las tecnologías más prometedoras para el tratamiento de  $NO_x$  emitido en los escapes de motores de mezcla pobre y diésel.

### **4.2.1. Características del catalizador Pt-BaO/ $Al_2O_3$**

El catalizador NSR se ha preparado de acuerdo con el procedimiento establecido en trabajos anteriores del grupo de investigación TQSA [38, 301]. De tal forma, primero se ha cortado un monolito de cordierita de 20 mm de longitud y diámetro de una muestra comercial suministrada por Corning, con una densidad de celda de 400 celdas pulgada<sup>-2</sup> y un grosor de pared de 150  $\mu m$ . Tras calcinar el monolito a 700 °C con el fin de eliminar toda impureza presente, el monolito se recubre con  $\gamma$ -alúmina SA6173 suministrada por Saint-Gobain. Esta alúmina se estabiliza mediante calcinación a 700 °C en aire durante 4 h.

El recubrimiento de alúmina se ha realizado mediante inmersiones del monolito durante 10 s en una suspensión de alúmina, tras lo cual se ha soplado el exceso de líquido con aire de forma controlada. Después, los monolitos se han secado a 110 °C durante 30 min. Este proceso se ha repetido hasta alcanzar la cantidad deseada de alúmina en el monolito, aproximadamente 1 g. Finalmente, el monolito se ha calcinado a 700 °C durante 7 h, para conseguir una gran



**Figura 4.8.** a) Sección transversal del monolito Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recubierto tras varias inmersiones en la suspensión de alúmina; b) Ampliación de la imagen lejos de la intersección de canales incluyendo microanálisis de las zonas más claras.

adherencia de la capa de  $\gamma$ -alúmina al sustrato. Se conoce que la concentración de alúmina, tamaño de partícula y concentración de ácido acético en la suspensión influyen en el proceso de recubrimiento y en la calidad de la capa de alúmina [301].

Primeramente se incorpora el platino por adsorción desde una disolución de nitrato de tetraamin platino (II). El monolito, ya recubierto con alúmina, se sumerge en la disolución con la concentración de platino correspondiente para obtener una concentración de Pt de 1,2% respecto a la cantidad de recubrimiento. El pH de la solución se sitúa en 11,6 mediante adición de amoníaco y el monolito se mantiene en la solución durante 24 h hasta lograr el equilibrio. A continuación se extrae el monolito y se sopla el exceso de líquido y se seca a temperatura ambiente en posición horizontal para terminar calcinando el monolito a 500 °C durante 1 h. Tras la reducción del monolito a 500 °C en una corriente de  $H_2/N_2$  al 5% durante 1 h, se procede a la incorporación del bario mediante impregnación húmeda para lograr una formulación final 1,14% Pt-25,2% BaO/ $Al_2O_3$ .

La Figura 4.8a muestra una micrografía (SEM-EDX) de la sección transversal del monolito recubierto. Al igual que en los monolitos SCR, la alúmina tiende a acumularse en las esquinas de la estructura monolítica, dejando una capa de alúmina de unos 100  $\mu m$  en esta zona. Sin embargo, a medida que nos alejamos de este extremo, el grosor de la capa disminuye hasta alcanzar los 10-15  $\mu m$ . La imagen más cercana de la Figura 4.8b muestra puntos dispersos en el recubrimiento de alúmina. Los espectros EDX de los puntos brillantes revelan la presencia de bario, así como carbono debido a la deposición de  $CO_2$ , oxígeno y aluminio del recubrimiento de  $Al_2O_3$  y platino.

#### **4.2.2. Definición de parámetros para la comparación de los sistemas NSR Y NSR-SCR**

La evaluación del comportamiento catalítico de los sistemas simple NSR y combinado NSR-SCR requiere la definición de nuevos parámetros. Hasta el momento, se ha utilizado la conversión de NO ( $X_{NO}$ ) definida en el sección 4.1 (Ec.

4.1) como medida de eliminación de NO. Sin embargo, en los sistemas combinados NSR-SCR existen dos rutas por las que los NO<sub>x</sub> pueden ser eliminados:

1. Almacenamiento y reducción en el catalizador NSR.
2. Reacción entre los NO<sub>x</sub> no atrapados en el catalizador NSR y el NH<sub>3</sub> adsorbido en el catalizador SCR situado corriente abajo del catalizador SCR.

Para esta última reacción, se requiere el aporte de amoníaco que actúe como agente reductor de NO<sub>x</sub>, por lo que resulta de vital importancia determinar la producción de NH<sub>3</sub> durante la etapa de regeneración del catalizador NSR. El parámetro definido para determinar la formación de NH<sub>3</sub> a la salida del catalizador NSR se denomina producción de amoníaco

$$P_{\text{NH}_3}^{\text{NSR}} = \frac{\text{NH}_3^{\text{sal}}}{(\text{NO}^{\text{ent}})_P + (\text{NO}^{\text{ent}})_R} \times 100 = \frac{\int_0^{t_p+t_R} F_{\text{NH}_3}^{\text{sal}} dt}{F_{\text{NO}}^{\text{ent}} (t_p + t_R)} \times 100 \quad (4.10)$$

que corresponde al porcentaje de moles de NH<sub>3</sub> detectados a la salida del reactor con respecto a los moles totales de NO a la entrada. Con el fin de comparar las cantidades de NH<sub>3</sub> emitidas a la atmósfera en el sistema combinado, este parámetro también puede evaluarse a la salida de la doble configuración NSR-SCR,

$$P_{\text{NH}_3}^{\text{NSR-SCR}} .$$

De forma similar, también puede definirse la producción de N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub> a la salida del sistema simple NSR o combinado NSR-SCR

$$P_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{sistema}} = \frac{\text{N}_2\text{O}^{\text{sal}}}{(\text{NO}^{\text{ent}})_P + (\text{NO}^{\text{ent}})_R} \times 100 = \frac{\int_0^{t_p+t_R} F_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{sal}} dt}{F_{\text{NO}}^{\text{ent}} (t_p + t_R)} \times 100 \quad (4.11)$$

$$P_{\text{NO}_2}^{\text{sistema}} = \frac{\text{NO}_2^{\text{sal}}}{(\text{NO}^{\text{ent}})_P + (\text{NO}^{\text{ent}})_R} \times 100 = \frac{\int_0^{t_p+t_R} F_{\text{NO}_2}^{\text{sal}} dt}{F_{\text{NO}}^{\text{ent}} (t_p + t_R)} \times 100 \quad (4.12)$$

Complementariamente a las producciones de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O definidas por las Ecs. (4.11) y (4.12), también puede establecerse la producción de nitrógeno,  $P_{\text{N}_2}^{\text{sistema}}$ .

Dado que precisamente N<sub>2</sub> es el compuesto nitrogenado deseado a la salida de los sistemas de tratamiento, se ha preferido para este parámetro la denominación de

eficiencia del sistema,  $E^{\text{sistema}}$ . Así, para el sistema combinado NSR-SCR el parámetro de eficiencia se determina como

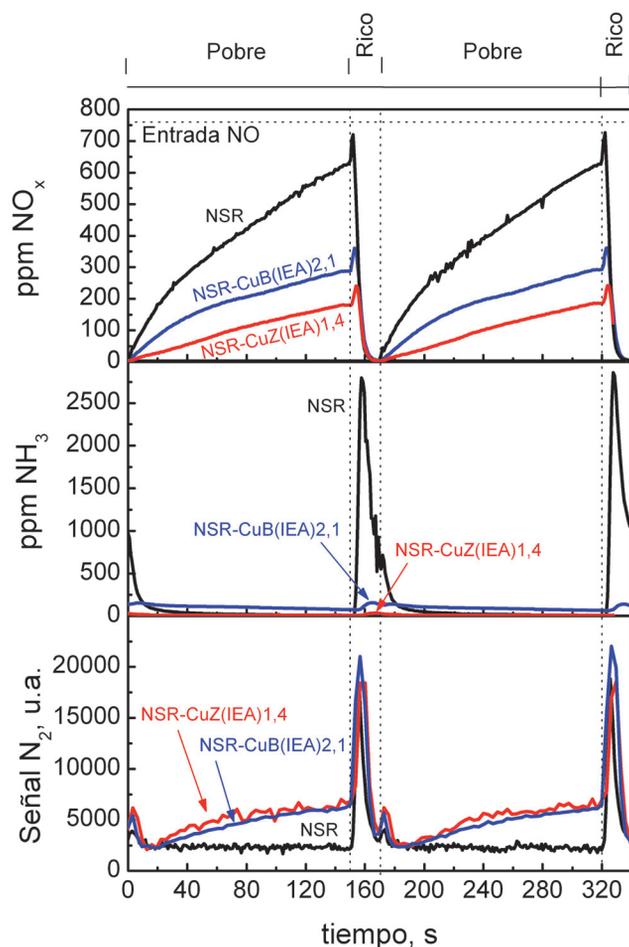
$$E^{\text{NSR-SCR}} = \frac{N_2^{\text{sal}}}{(\text{NO}^{\text{ent}})_P + (\text{NO}^{\text{ent}})_R} \times 100 = \frac{\int_0^{t_p+t_r} F_{N_2}^{\text{sal}} dt}{F_{\text{NO}}^{\text{ent}} (t_p + t_r)} \times 100 \quad (4.13)$$

#### 4.2.3. Evolución de reactivos y productos durante la operación NSR-SCR

Los ensayos NSR-SCR se han llevado a cabo con un monolito Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y diferentes catalizadores SCR que contienen Fe o Cu soportado sobre zeolitas BETA, ZSM-5 y CHA, seleccionando los catalizadores que mejor actividad mostraron anteriormente en la reacción NH<sub>3</sub>-SCR. En primer lugar, se presenta un análisis preliminar de la evolución de los reactivos y productos durante la operación NSR-SCR para comprender la etapas y mecanismos de reacción que se ven involucrados, y posteriormente se presenta un análisis cuantitativo de los parámetros de evaluación catalítica (conversión de NO y producción de NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub>) que permitan evaluar las mejoras de la utilización del sistema combinado NSR-SCR con respecto al sistema simple NSR.

La actividad de los procesos NSR y NSR-SCR se ha evaluado en bancada de reacción en serie (apartado 2.4.2). Los ensayos preliminares se llevaron a cabo alimentando alternativamente una corriente compuesta por 750 ppm NO y 6% O<sub>2</sub> durante el periodo pobre (150 s) y 750 ppm NO y 3% H<sub>2</sub> durante el periodo rico (20 s), siendo Ar el gas portador en ambos casos. En el reactor se ha cargado el catalizador monolítico NSR (2 cm diámetro×2 cm longitud) y 1 g de catalizador SCR granulado con un diámetro de partícula comprendido entre 0,3 y 0,5 mm. El caudal total utilizado ha sido de 3.000 ml min<sup>-1</sup>, lo que se corresponde con una velocidad espacial de 28.600 h<sup>-1</sup> para el monolito NSR y 90.000 h<sup>-1</sup> para el catalizador SCR. La composición de la corriente de salida se analizó en el intervalo de temperatura 150-400 °C, cada 50 °C.

En la Figura 4.9 se muestran los perfiles de concentración de NO y NH<sub>3</sub> determinados por FTIR cuando la reacción se lleva a cabo a 200 °C para las configuraciones simple (NSR) y doble (NSR-SCR). También se incluye la señal de



**Figura 4.9.** Perfiles de concentración de  $\text{NO}_x$  (arriba),  $\text{NH}_3$  (medio), y perfiles de la señal MS de  $\text{N}_2$  (abajo) para las configuraciones simple NSR y NSR-SCR a  $200^\circ\text{C}$  usando Cu/zeolitas como catalizadores SCR [IEA=Intercambio iónico a partir de  $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2$ ]. Alimentación: 750 ppm NO, 6%  $\text{O}_2$  (periodo pobre) y 750 ppm NO, 3%  $\text{H}_2$  (periodo rico), balance Ar.

$\text{N}_2$  determinada por espectroscopía de masas a la salida del reactor. Los resultados mostrados en la Figura 4.9 se corresponden con ensayos catalíticos del monolito Pt-BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  NSR seguido de un lecho granulado de CuZ(IEA)1,4 o CuB(IEA)2,1. Cuando se opera en el sistema simple NSR se obtiene el perfil típico

para la evolución de la concentración de NO a la salida del reactor [302]. Al principio del periodo pobre, prácticamente todo el NO alimentado se almacena en el catalizador Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de nitratos y nitritos [303], y por lo tanto la concentración de NO a la salida del reactor es muy pequeña. Posteriormente, a medida que transcurre el periodo pobre, los sitios de adsorción se saturan progresivamente y la concentración de NO<sub>x</sub> aumenta a la salida del catalizador NSR. Tras esto, durante el periodo rico, el H<sub>2</sub> inyectado, produce la liberación y reducción de los NO<sub>x</sub> almacenados a una mezcla de N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O [55]. En la Figura 4.9b se puede apreciar un pico estrecho correspondiente a la concentración de NH<sub>3</sub> a la salida del catalizador NSR.

Por otro lado, cuando se opera con la doble configuración NSR-SCR con el catalizador CuB(IEA)2,1, la concentración de NO decrece notablemente a la salida del reactor en comparación con el sistema simple NSR. Como se puede observar en la Figura 4.9b, la mayoría del NH<sub>3</sub> formado durante la regeneración del catalizador NSR es adsorbido en el catalizador CuB(IEA)2,1, ya que la concentración de NH<sub>3</sub> detectada a la salida del sistema combinado NSR-SCR es menor. Después, en el siguiente periodo pobre, el NO<sub>x</sub> que no es almacenado por el catalizador NSR reacciona con el amoníaco adsorbido siguiendo la reacción SCR. Debido a esto, la concentración de NO<sub>x</sub> a la salida del reactor es mucho menor en la configuración NSR-SCR. Obsérvese que la señal de nitrógeno a la salida del sistema NSR-SCR aumenta progresivamente durante el periodo pobre, hecho que es consistente con la formación de nitrógeno a través de la reacción SCR.

La concentración de NO<sub>x</sub> a la salida del reactor disminuye más aún cuando se dispone el catalizador CuZ(IEA)1,4 a continuación del catalizador NSR. Como se puede observar, el catalizador CuZ(IEA)1,4 adsorbe de una manera más eficaz el NH<sub>3</sub> producido durante la regeneración del catalizador NSR, ya que prácticamente no se detecta NH<sub>3</sub> a la salida del reactor. Además, cabe recordar que los experimentos NH<sub>3</sub>-SCR mostraron una actividad mayor a baja temperatura para el catalizador CuZ(IEA)1,4 con respecto al CuB(IEA)2,1 debido a la mayor presencia de agregados de CuO superficiales. Por lo tanto, la combinación de una mayor capacidad de adsorción de NH<sub>3</sub> junto con una mayor actividad NH<sub>3</sub>-SCR a baja

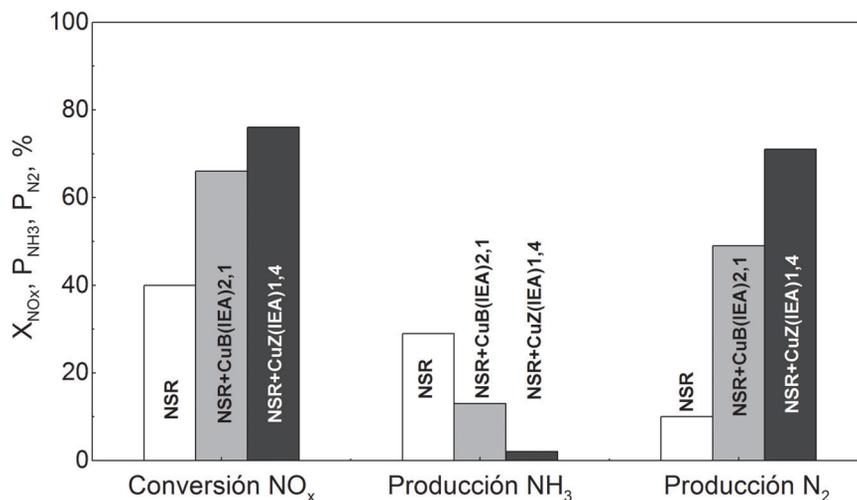
temperatura del catalizador CuZ(IEA)1,4 promueve la eliminación de NO<sub>x</sub> en el sistema combinado NSR-SCR.

La Figura 4.10 cuantifica las conversiones de NO<sub>x</sub> y producciones de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub> a partir de los perfiles de estos compuestos mostrados en la Figura 4.9 para los sistemas NSR y NSR-SCR. Como se puede observar, en estas condiciones de operación (200 °C), la conversión de NO<sub>x</sub> resulta del 40% en el sistema simple NSR, siendo el amoníaco el principal producto a la salida del reactor (29%), mientras que el N<sub>2</sub> producido sólo se cuantifica en un 10%, el cual también se puede detectar como un pico estrecho en la Figura 4.9c. Sin embargo, cuando se opera en la configuración doble NSR-SCR la conversión de NO<sub>x</sub> aumenta independientemente del catalizador SCR dispuesto a continuación del NSR. Así, el sistema doble NSR-SCR con el catalizador CuB(IEA)2,1 alcanza una conversión de NO<sub>x</sub> del 66%, y unas producciones de N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> del 49% y 13%, respectivamente. Se han logrado mejores resultados en estas condiciones de reacción con el catalizador CuZ(IEA)1,4, dado que se ha alcanzado una conversión de NO<sub>x</sub> del 76%, siendo la producción de N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> del 71 y 2%, respectivamente. Cabe destacar que la mayor capacidad de adsorción de NH<sub>3</sub> del catalizador CuZ(IEA)1,4 se traduce en una mayor actividad en la reacción SCR a 200 °C.

#### 4.2.5. Actividad del sistema NSR-SCR para la eliminación de NO<sub>x</sub>

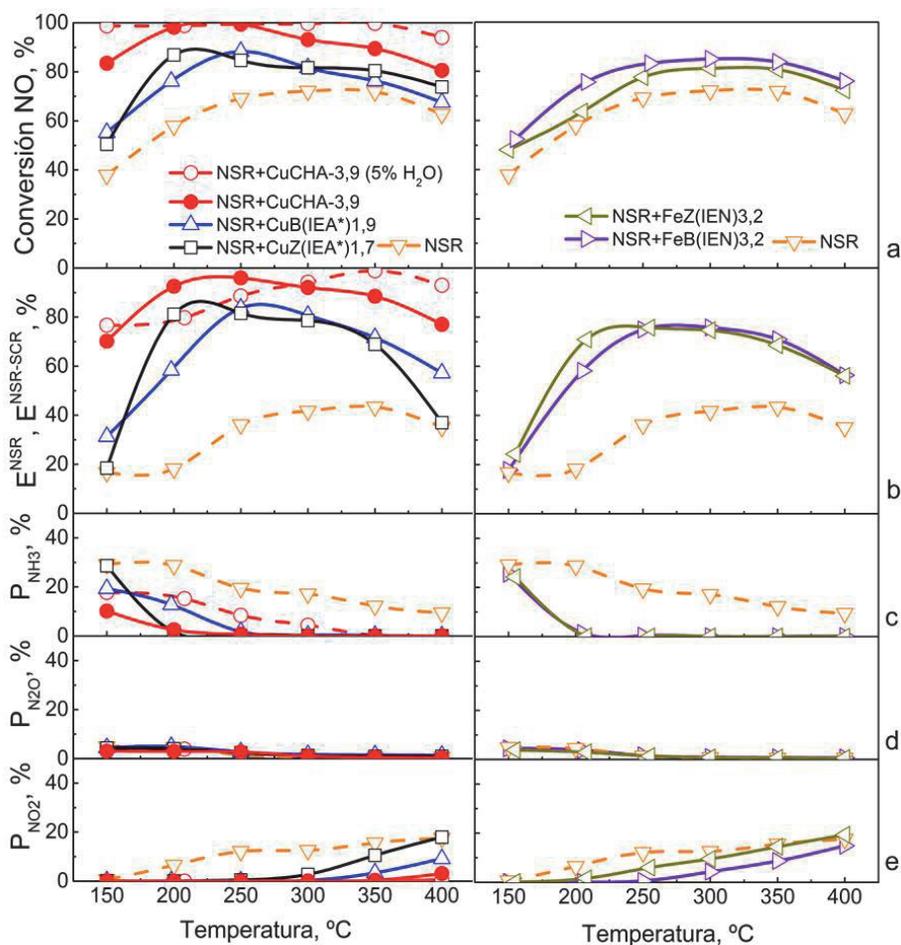
Una vez analizado el efecto beneficioso que aporta la colocación del catalizador SCR corriente abajo del catalizador NSR en el sistema mixto NSR-SCR a la temperatura de 200 °C, se procede a comparar los distintos catalizadores zeolíticos en la doble configuración NSR-SCR en un intervalo más amplio de temperatura, entre 150 y 400 °C, a la vez que ampliando la concentración de H<sub>2</sub> en el ciclo rico hasta el 4% con la finalidad de aumentar la producción de NH<sub>3</sub> durante el periodo rico e incrementar la eliminación de NO<sub>x</sub>. En la Figura 4.11 se muestra la evolución de la conversión de NO y las producciones de N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub> con respecto a la temperatura para la configuración simple NSR y combinada NSR-SCR.

La máxima conversión de NO lograda con el catalizador NSR ha resultado ser del 70% (300-350 °C), mientras que con la configuración NSR-SCR esta



**Figura 4.10.** Conversión de NO<sub>x</sub> y producción de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub> para los procesos NSR y NSR-SCR a 200 °C con los catalizadores SCR CuZ-IEA-1,4 y CuB-IEA-1,4 [IEA=Intercambio iónico a partir de Cu(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Alimentación: 750 ppm NO, 6% O<sub>2</sub> (periodo pobre) y 750 ppm NO, 3% H<sub>2</sub> (periodo rico), balance Ar.

conversión ha aumentado indistintamente del catalizador SCR utilizado y a cualquier temperatura. Así, el sistema mixto NSR+Cu/zeolita mantiene altas conversiones de NO a baja temperatura, siendo los máximos de 87% a 200 y 250 °C para los sistemas NSR+CuZ(IEA\*)1,7 y NSR+CuB(IEA\*)1,9, respectivamente, mientras que en el sistema NSR-SCR con catalizadores Fe/zeolita las máximas conversiones, de 81 y 83%, se obtienen a 300 °C para los catalizadores FeZ(IEN)3,2 y FeB(IEN)3,2, respectivamente. La diferencia en la eliminación de NO entre los catalizadores Cu/zeolita y Fe/zeolita se encuentra relacionado con la mayor actividad de los catalizadores de Cu a baja temperatura, donde el NH<sub>3</sub> es principalmente producido en la reacción previa NSR y reacciona a continuación en el catalizador SCR. Sin embargo, dado que los catalizadores de Fe solamente son activos a altas temperaturas (>400 °C), el NH<sub>3</sub> producido en la etapa previa NSR no puede utilizarse en la reacción SCR a baja temperatura. De hecho, a temperaturas superiores a 450 °C, la producción intermedia de NH<sub>3</sub> en la



**Figura 4.11.** a) Conversión de NO y producción de b)  $N_2$ , c)  $NH_3$ , d)  $N_2O$  y e)  $NO_2$  para la configuración simple NSR y doble NSR-SCR con catalizadores de Cu/zeolita (izq.) y Fe/zeolita (derecha) en la etapa SCR [IEA\*=Intercambio iónico con control de pH a partir de  $Cu(COOCH_3)_2$ ; IEN=Intercambio iónico a partir de  $Cu(NO_3)_2$ ]. Alimentación: 750 ppm NO, 6%  $O_2$  (periodo pobre) y 750 ppm NO, 3%  $H_2$  (periodo rico), balance Ar.

etapa NSR decrece por debajo del 9%, lo cual resulta insuficiente para reducir los  $NO_x$  a  $N_2$ . El hecho de que el amoníaco remanente en la etapa NSR-SCR con la configuración NSR+Fe/zeolitas sea inferior al 0,5%, confirma que la cantidad de

reductor producido a la salida del catalizador NSR es insuficiente para eliminar el NO no convertido en el catalizador NSR. También cabe destacar que la diferencia de temperatura entre los catalizadores CuZ(IEA\*)1,7 y CuB(IEA\*)1,9 se muestra de acuerdo con la actividad SCR mostrada en el apartado 4.1, donde los catalizadores CuB alcanzaban su máxima actividad a una temperatura mayor (300-500 °C) comparada con la lograda con los catalizadores CuZ (260-380 °C). Por otro lado, de acuerdo con los ensayos en configuración única SCR, de entre todos los catalizadores preparados, el catalizador CuCHA-3,9 logra las mejores conversiones de NO, en todo el intervalo de temperatura estudiado, alcanzando valores cercanos al 100% entre 200 y 250 °C.

La implementación del catalizador SCR también mejora la producción de N<sub>2</sub>, mediante el consumo de NH<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> producido en la etapa NSR, indistintamente del catalizador utilizado y la temperatura de operación. La producción de N<sub>2</sub> en el sistema único NSR varía entre 20% a 150 °C hasta 35% a 400 °C, pasando por un máximo (43%) a 350 °C, mientras que el sistema NSR-SCR alcanza su máximo a una temperatura diferente en función del catalizador SCR utilizado. Por un lado, el catalizador CuCHA-3,9 alcanza las mayores producciones de N<sub>2</sub>, siempre superiores al 80% (96% a 250 °C) y únicamente emite una pequeña cantidad de N<sub>2</sub>O (<5%) a baja temperatura, siendo éste el catalizador con el mejor comportamiento catalítico de entre los estudiados. Por otro lado, el sistema NSR-SCR con el resto de catalizadores no alcanza valores tan elevados de producción de N<sub>2</sub>, aunque se mantiene la tendencia de alcanzar su nivel máximo a la temperatura a la que logran la máxima conversión de NO. Comparativamente, la producción de N<sub>2</sub> resultó ligeramente superior para los sistemas NSR+CuZ(IEA\*)1,7 (82%) y NSR+CuB(IEA\*)1,9 (84%), respecto a NSR+Fe/zeolita (76%), lo que está relacionado con una mayor eliminación de NO en los catalizadores Cu/zeolita.

La producción de NH<sub>3</sub> disminuye progresivamente en el catalizador NSR a medida que aumenta la temperatura: 30% a 150 °C y sólo 9% a 400 °C, de acuerdo con las reacciones en el periodo de reducción [52, 55], mientras que el NH<sub>3</sub> detectado a la salida del sistema se reduce considerablemente cuando se completa el sistema mixto con cualquiera de los catalizadores SCR estudiados, siempre que

la temperatura sea suficiente (mayor de 150-200 °C), para que la reacción SCR se produzca con notable extensión (Figura 4.4). La mayoría del  $\text{NH}_3$  formado durante la regeneración del catalizador NSR es adsorbido en el catalizador SCR, el cual, en la siguiente etapa pobre, reacciona con los  $\text{NO}_x$  no atrapados por el catalizador NSR, de acuerdo con la reacción  $\text{NH}_3$ -SCR para la eliminación de  $\text{NO}_x$  [57]. Esta es la razón por la cual la concentración de  $\text{NO}_x$  es mucho menor en la configuración doble NSR-SCR. La incidencia del catalizador SCR se verifica con el aumento de producción de  $\text{N}_2$

En cuanto a las principales diferencias entre los catalizadores SCR estudiados, el sistema mixto NSR-SCR con el catalizador CuCHA-3,9 es el convertidor con mejor aprovechamiento de amoníaco, dado que sólo emite un 10% a 150 °C (deslizamiento o "*slip*" de  $\text{NH}_3$ ) y logra su eliminación total a temperaturas superiores, mientras que la emisión de  $\text{NH}_3$  ronda el 20% para el resto de catalizadores SCR a esa temperatura para consumirse totalmente a partir de 200 °C.

Por otro lado, el catalizador NSR aumenta la producción de  $\text{NO}_2$  con la temperatura hasta llegar a emitir un 20% a 400 °C. La implementación del catalizador SCR permite reducir la emisión de  $\text{NO}_2$  mediante la reacción "SCR rápida" (reacción 1.2), en la que el  $\text{NO}_2$  reacciona con el  $\text{NO}$  y el  $\text{NH}_3$  para producir  $\text{N}_2$ . El catalizador CuCHA-3,9 es capaz de promover el consumo del  $\text{NO}_2$  producido en el catalizador NSR, emitiéndose únicamente a la salida del sistema doble NSR-SCR un 3% a 400 °C. Para el resto de los catalizadores, aunque también consiguen aprovechar el  $\text{NO}_2$  emitido, la concentración de este compuesto a la salida aumenta con la temperatura hasta prácticamente mantener el valor original de la reacción NSR.

Finalmente, con el fin de estudiar el efecto del  $\text{H}_2\text{O}$  en el sistema de reacción, se ha añadido 5% de  $\text{H}_2\text{O}$  a la corriente de alimentación y evaluado el comportamiento del sistema NSR+CuCHA-3,9 (Figura 4.11, línea roja discontinua). Como se puede apreciar, la adición de agua consigue una notable mejora en la conversión de  $\text{NO}_x$  en el sistema combinado NSR-SCR, dado que se alcanzan valores del 100% entre 150 y 350 °C. Sin embargo, no se elimina todo el amoníaco

producido en la etapa intermedia y, por lo tanto, una cantidad de este producto (conocida como “slip” de  $\text{NH}_3$ ) es emitido a la atmósfera, lo que reduce la producción de  $\text{N}_2$ . No obstante, este problema puede minimizarse mediante el control de la concentración de agente reductor ( $\text{H}_2$  en este caso) en la corriente alimentada durante la etapa rica de funcionamiento del sistema, para reducir la cantidad de  $\text{NH}_3$  finalmente emitida.

### **4.3. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES**

En este capítulo se ha determinado la actividad de catalizadores granulados Cu,Fe/zeolita para la reacción  $\text{NH}_3$ -SCR. Se ha observado que el comportamiento de los catalizadores depende de la naturaleza de la zeolita (ZSM-5, BETA o CHA), el contenido de cobre y la metodología de preparación (intercambio iónico o impregnación). Los catalizadores preparados por impregnación obtuvieron conversiones de NO significativamente menores que los catalizadores preparados por intercambio iónico, probablemente debido al taponamiento de los poros por aglomerados de cobre superficiales que encapsulan la fase metálica situada en la porosidad interna. Entre los catalizadores preparados por intercambio iónico, se observó que los aglomerados de cobre, los cuales son más abundantes en los catalizadores de alto contenido de cobre y principalmente sobre zeolita ZSM-5, promueven la reducción de NO a bajas temperaturas, mientras que los iones aislados de  $\text{Cu}^{2+}$ , que son más abundantes en los catalizadores de bajo contenido de cobre y principalmente sobre la zeolita BETA, mantienen la conversión de NO incluso a altas temperaturas. Además, los catalizadores con bajo contenido de aglomerados de cobre exhiben mayores selectividades a nitrógeno.

Se ha podido determinar que el contenido óptimo de cobre se sitúa alrededor del 2% para catalizadores Cu/ZSM-5 y Cu/BETA. Contenidos menores penalizan la actividad a baja temperatura mientras que contenidos mayores promueven las reacciones de oxidación y penalizan la actividad a alta temperatura. La ventana de operación de catalizadores Cu/ZSM-5 y Cu/BETA, con contenido óptimo de cobre, para obtener una conversión de NO superior al 80% es de 240 °C. En el caso de catalizadores Cu/ZSM-5 la ventana de operación se desplaza hacia temperaturas

menores (230-460 °C) mientras que en el caso de catalizadores Cu/BETA se desplaza hacia mayores temperaturas (290-530 °C).

La utilización de Cu o Fe soportado sobre zeolita BETA no produce cambios significativos en la actividad de los catalizadores en la reacción NH<sub>3</sub>-SCR. Por el contrario, el tipo de metal incorporado (Cu o Fe) influye notablemente en la actividad de catalizadores con base ZSM-5. El cobre promueve la actividad a baja temperatura y el hierro a alta.

Se ha observado una relación inversamente proporcional entre el tamaño de poro del soporte zeolítico y la actividad NH<sub>3</sub>-SCR a bajas temperaturas. Entre los catalizadores de cobre sintetizados, el catalizador Cu/CHA, con un diámetro de poro de 3,8 Å, ha resultado ser el más activo, obteniendo una conversión de NO del 100% en el rango de temperatura 220-350 °C, seguido del catalizador Cu/ZSM-5 (6,36 Å) y por último el catalizador Cu/BETA (6,68 Å). La mayor actividad del catalizador Cu/CHA también se ha relacionado con la mayor superficie específica y acidez que presenta este catalizador. Además, se ha observado que la presencia de agua en la alimentación tiene un impacto diferente sobre la actividad NH<sub>3</sub>-SCR a bajas temperaturas para cada soporte zeolítico. Mientras que para el catalizador Cu/CHA la presencia de H<sub>2</sub>O no modifica la conversión de NO, en el caso del catalizador Cu/BETA mejora la actividad y para el catalizador Cu/ZSM-5 la empeora ligeramente. Todos los catalizadores han mostrado una disminución de la actividad NH<sub>3</sub>-SCR después de ser sometidos a tratamientos hidrotérmicos. Sin embargo, la resistencia al envejecimiento ha sido mucho mayor en el caso del catalizador Cu/CHA que mantiene en gran medida sus propiedades físico-químicas originales, lo que da lugar a una menor pérdida de actividad.

La utilización de sistemas combinados NSR-SCR compuestos por un catalizador Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguido de catalizadores Cu/ZSM-5, Cu/BETA o Cu/CHA, ha permitido aumentar considerablemente el comportamiento DeNO<sub>x</sub> con respecto al sistema simple NSR. En la configuración doble NSR-SCR, el NH<sub>3</sub> formado durante la etapa de regeneración del catalizador NSR (periodo rico) puede ser almacenado en el catalizador SCR colocado corriente abajo. Así, se

dispone de  $\text{NH}_3$  adsorbido sobre el catalizador SCR que reacciona con los  $\text{NO}_x$  que atraviesan el catalizador NSR sin ser atrapados durante el ciclo pobre.

Para maximizar la eficiencia de eliminación de  $\text{NO}_x$  en sistemas combinados NSR-SCR se requiere una buena actividad  $\text{NH}_3$ -SCR a baja temperatura, pues es justamente en estas condiciones cuando se produce una gran cantidad de  $\text{NH}_3$  durante la regeneración del catalizador NSR. De acuerdo con la tendencia observada en la reacción  $\text{NH}_3$ -SCR, el sistema combinado que mejores resultados obtiene es el que utiliza Cu/CHA como catalizador SCR, por su excelente actividad a baja temperatura, seguido de Cu/ZSM-5 y Cu/BETA. La utilización de sistemas combinados NSR-SCR con Cu/CHA produce una emisión nula de contaminantes en el rango de temperatura 200-275 °C, con producción total de nitrógeno.



## Capítulo 5

---

### **MODELADO CINÉTICO DEL SISTEMA DE REACCIONES NH<sub>3</sub>-SCR Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS**

# Chapter 5

## KINETIC MODEL OF NH<sub>3</sub>-SCR REACTIONS AND PARAMETERS ESTIMATION

---

### **ABSTRACT**

*A global kinetic model has been proposed for NH<sub>3</sub>-NO/NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> reacting system. Considering that the accurate description of NH<sub>3</sub> adsorption/desorption from the catalyst surface is the basis for the correct description of the NH<sub>3</sub>-SCR catalytic chemistry, first, NH<sub>3</sub> adsorption/desorption model has been proposed and validated with experimental results obtained in an AutoChem II equipment. The model which considers 3 different sites for NH<sub>3</sub> adsorption (weak, strong and very strong) achieved the best fitting to experimental results both in the adsorption and desorption steps. A global kinetic model for NH<sub>3</sub>-SCR has been proposed consisting of 7 reactions: (I) NH<sub>3</sub> oxidation, (II) NO oxidation, (III) standard SCR, (IV) fast SCR, (V) slow SCR, (VI) N<sub>2</sub>O formation and (VII) N<sub>2</sub>O decomposition. A set of 176 experiments were performed in order to calculate the activation energies and preexponential factors of the reaction network. The model developed is able to predict accurately the concentration of NO and NH<sub>3</sub> at the reactor exit for a wide range of operational conditions. However, the model does not reproduce so precisely the observed N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub> concentrations which should be improved by the inclusion of additional reaction steps for unselective reactions.*

## 5. MODELADO CINÉTICO DEL SISTEMA DE REACCIONES NH<sub>3</sub>-SCR Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

Tal como se introdujo en el Capítulo 1, la reducción catalítica selectiva de mezclas gaseosas que contienen NO y NO<sub>2</sub> es un sistema complejo en el que intervienen simultáneamente múltiples reacciones. Para desarrollar nuevos catalizadores y convertidores SCR más eficientes es esencial conocer detalladamente los aspectos mecanísticos de las reacciones principales, así como la cinética que las describe.

### 5.1. LAS REACCIONES DEL SISTEMA DeNO<sub>x</sub> NH<sub>3</sub>-SCR

La reducción catalítica selectiva de NO/NO<sub>2</sub> con NH<sub>3</sub> involucra las siguientes tres reacciones principales que conducen al producto deseado, N<sub>2</sub> (los calores de reacción que se indican están estimados a partir de los calores de formación de los reactivos y productos, considerando la especie H<sub>2</sub>O en estado gaseoso):

- *Reacción SCR estándar:*



- *Reacción SCR rápida:*



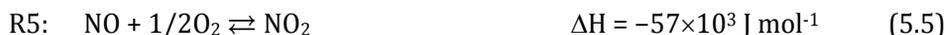
- *Reacción SCR lenta:*



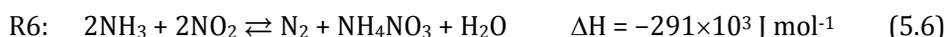
Junto con las reacciones R1-R3 que producen N<sub>2</sub>, también ocurren un número de reacciones laterales que resultan en un consumo indeseado de NH<sub>3</sub> o en la generación de otros subproductos, fundamentalmente, N<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub>. La oxidación del NH<sub>3</sub> es una reacción lateral importante que ocurre sobre todo a temperaturas superiores a 350 °C sobre catalizadores Fe,Cu/zeolita, no deseable ya que disminuye la disponibilidad de NH<sub>3</sub> para las reacciones R1-R3:



Por otro lado, la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> alcanza conversiones de equilibrio elevadas a temperaturas de 150-200 °C, que disminuyen al aumentar la temperatura:



La reacción R.5 es deseable porque el NO<sub>2</sub> se reduce con NH<sub>3</sub> más eficientemente que el NO. La existencia de NO<sub>2</sub> complica el sistema de reacción; en particular, ocurre una formación neta de nitrato amónico a temperaturas intermedias (~275 °C):



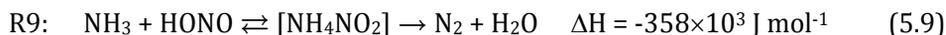
Existen mecanismos en la bibliografía [286, 304-308] que describen la formación de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Koebel et al. [126, 304, 305] han publicado que la primera etapa para la formación de nitrato amónico es la dimerización del NO<sub>2</sub>:



El N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> así formado puede reaccionar con H<sub>2</sub>O para producir ácidos nitroso y nítrico:



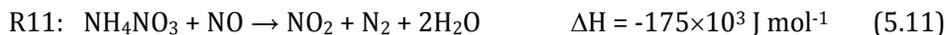
pudiendo el HONO reaccionar con NH<sub>3</sub> para formar nitrito amónico, que es inestable a temperaturas por encima de 100 °C, descomponiéndose a N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O:



La formación de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> también puede ocurrir por reacción del NH<sub>3</sub> con HNO<sub>3</sub>:



La reducción de nitratos por NO fue propuesta como la etapa determinante de la velocidad de reacción en la química SCR con catalizadores basados en vanadio [117, 306].

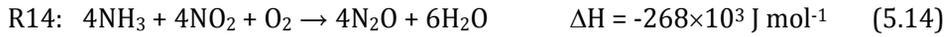


Estas reacciones también fueron confirmadas por Grossale et al. [286] e Iwasaki et al. [309]. La importancia de la reducción del nitrato también fue revelada por Yeom et al. [310].

El nitrato amónico se descompone a N<sub>2</sub>O a altas temperaturas ( $\geq 200$  °C):



El óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) es un gas de efecto invernadero y, por lo tanto, un subproducto indeseado que deberá ser controlado de forma estricta durante los años venideros. La formación de N<sub>2</sub>O también ocurre mediante la reacción:



El N<sub>2</sub>O se descompone a N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a las temperaturas más altas:



Finalmente, Devadas et al. [311] estudiaron la desaparición del N<sub>2</sub>O sobre Fe/ZSM-5, de acuerdo a la reacción



## 5.2. REACCIONES DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NH<sub>3</sub>

### 5.2.1. Descripción general del modelo de adsorción-desorción de NH<sub>3</sub>

Para la adsorción-desorción de NH<sub>3</sub> se ha utilizado el modelo de reactor de flujo pistón heterogéneo unidimensional, que asume que el lecho de catalizador es isotérmico e isobárico, basado en la siguiente expresión correspondiente al balance de material de un elemento diferencial de volumen para NH<sub>3</sub> en la fase gas y adsorbido, respectivamente:

$$\frac{\partial C_{\text{NH}_3}}{\partial t} = \frac{D_{\text{NH}_3}}{\varepsilon} \frac{\partial^2 C_{\text{NH}_3}}{\partial z^2} - \frac{v_i}{\varepsilon} \frac{\partial C_{\text{NH}_3}}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \sum_{j=1}^{\text{NS}} R_{\text{NH}_3}^j \quad (5.17)$$

$$\Omega_{\text{NH}_3}^j \frac{\partial \theta_{\text{NH}_3}^j}{\partial t} = R_{\text{NH}_3}^j \quad j = 1, \text{NS, fase adsorbida, centro } j \quad (5.18)$$

$$R_{\text{NH}_3}^j = r_{\text{ads}}^j - r_{\text{des}}^j \quad (5.19)$$

- donde:  $D_{\text{NH}_3}$ : coeficiente de difusión del  $\text{NH}_3$  en la mezcla gaseosa,  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$   
 $v_i$ : velocidad media del fluido,  $\text{m s}^{-1}$   
 $\varepsilon$ : porosidad del lecho de catalizador  
 $R_{\text{NH}_3}^j$ : velocidad intrínseca neta de adsorción de  $\text{NH}_3$  sobre el centro  $j$ ,  
 $\text{mol (m}^3 \text{ cat.)}^{-1} \text{s}^{-1}$   
 $z$ : coordenada axial del reactor,  $\text{m}$   
 $\Omega_{\text{NH}_3}^j$ : Capacidad de adsorción de  $\text{NH}_3$  sobre el centro  $j$ ,  $\text{mol (m}^3 \text{ cat.)}^{-1}$   
 $\theta_{\text{NH}_3}^j$ : Fracción de superficie cubierta de  $\text{NH}_3$  en el centro  $j$ .

Para la integración numérica del sistema de ecuaciones diferenciales parciales (EDP), se ha preparado un programa en Matlab R2014 basado en la consideración del lecho integral en un número suficiente de “elementos pistón” (N) para que en cada uno de ellos pueda considerarse la hipótesis de mezcla perfecta.

El modelo cinético de adsorción-desorción de  $\text{NH}_3$  utilizado se corresponde con la aproximación habitualmente asumida para catalizadores SCR [118, 247, 312, 313], que consiste en etapas de adsorción independientes de la temperatura combinadas con cinéticas de desorción del tipo Temkin (Ec. 5.21) para los centros en los que el amoníaco está débilmente adsorbido o del tipo Arrhenius (Ec. 5.22) para los centros de adsorción más fuertes, que resulta en las siguientes expresiones:

$$r_{\text{ads}}^j = k_{\text{ads}}^j C_{\text{NH}_3} (1 - \theta_{\text{NH}_3}^j) \quad (5.20)$$

$$r_{\text{des}}^j = k_{\text{des}}^{0,j} \exp \left[ -\frac{E_{\text{des}}^{0,j}}{RT} (1 - \gamma \theta_{\text{NH}_3}^j) \right] \theta_{\text{NH}_3}^j \quad (\text{Temkin}) \quad (5.21)$$

$$r_{\text{des}}^j = k_{\text{des}}^{0,j} \exp \left[ -\frac{E_{\text{des}}^{0,j}}{RT} \right] \theta_{\text{NH}_3}^j \quad (\text{Arrhenius}) \quad (5.22)$$

En base al ajuste de los datos experimentales obtenidos de experimentos de adsorción-desorción de NH<sub>3</sub> a las Ecs. (5.17-5.22), se procede a la estimación de los parámetros  $k_{\text{ads}}^j$ ,  $k_{\text{des}}^{0,j}$ ,  $E_{\text{des}}^{0,j}$ ,  $\gamma$  (constante de cobertura),  $\Omega_{\text{NH}_3}^j$ , para cada uno de los tipos de centro de adsorción  $j$  establecidos.

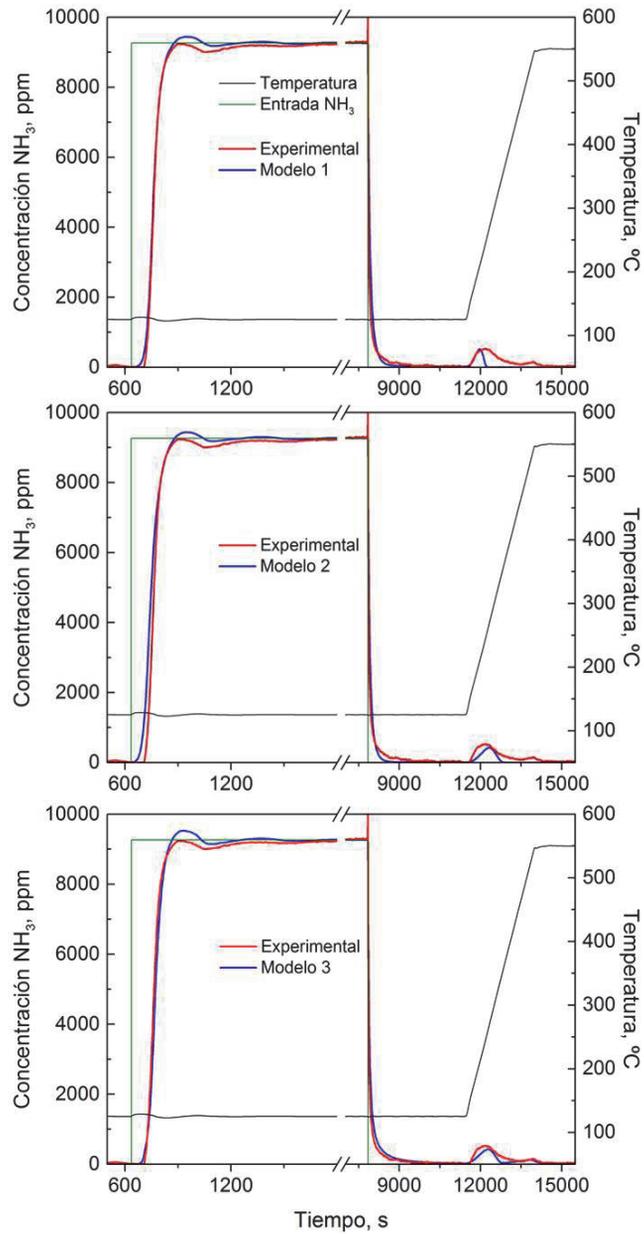
### **5.2.2. Experimentos de adsorción-desorción de NH<sub>3</sub>**

La realización de los ensayos de adsorción-desorción de NH<sub>3</sub> se ha llevado a cabo en el AutoChem II descrito en el apartado 2.3.9. Una muestra en polvo de zeolita Cu/BETA (0,1 g) se introduce en un reactor en U. Tras la limpieza de la muestra realizada en las condiciones descritas en el apartado 2.3.9, se restablece la temperatura del catalizador hasta la temperatura de inicio del experimento de adsorción: 75, 125 ó 175 °C.

La adsorción de NH<sub>3</sub> se realiza desde una corriente de 130 ml min<sup>-1</sup> compuesta por una mezcla de 9200 ppm de NH<sub>3</sub> en He hasta saturación completa del catalizador (2 h). Tras eliminar el NH<sub>3</sub> de la corriente, se mantiene la muestra en tratamiento de He durante 1 h adicional. A continuación, se realiza una rampa desde la temperatura de inicio hasta 550 °C con una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup> y se mantiene isoterma durante 30 minutos.

En la Figura 5.1 se representa en línea verde la concentración de NH<sub>3</sub> a la entrada y en línea negra el perfil de temperatura seguido a lo largo del experimento. Asimismo, la línea roja muestra la evolución de la concentración de NH<sub>3</sub> medida a la salida del reactor durante el experimento de adsorción-desorción: tras la alimentación de NH<sub>3</sub> (0-9000 ppm a  $t \approx 630$  s), la concentración a la salida muestra un retraso y se incrementa rápidamente hasta aproximarse a la concentración de entrada. La diferencia entre los perfiles de concentración de la entrada y la salida determina la cantidad total de NH<sub>3</sub> adsorbido en la superficie del catalizador.

Después de retirar el NH<sub>3</sub> de la corriente de alimentación ( $t \approx 7830$  s), se observa una notable cola de desorción asociada a la liberación del NH<sub>3</sub> débilmente adsorbido. Sin embargo, aún queda una cantidad importante de NH<sub>3</sub> adsorbido sobre el catalizador, que sólo se libera tras la elevación de la temperatura hasta



**Figura 5.1.** Experimento de adsorción-desorción de  $\text{NH}_3$  (Inicial:  $C_{\text{NH}_3} = 9200$  ppm;  $T = 125$  °C) y ajuste de los mismos a los tres modelos propuestos.

550 °C. Durante este incremento de temperatura, se observan varios picos de desorción asociados al NH<sub>3</sub> más fuertemente adsorbido. Las tendencias mostradas en las curvas de la Figura 5.1 se mantienen independiente de la temperatura de inicio del experimento, si bien las cantidades de NH<sub>3</sub> desorbidas presentan valores distintos en cada caso.

### **5.2.3. Modelos planteados y estimación de los parámetros**

Está ampliamente aceptado en la literatura científica que las curvas NH<sub>3</sub>-TPD sobre Fe,Cu/zeolitas a temperatura ambiente y en ausencia de H<sub>2</sub>O, generalmente consisten de dos (o a veces de incluso más) picos de desorción, normalmente denominados de baja y alta temperatura. Comúnmente es aceptado que el pico de alta temperatura está relacionado con la desorción del NH<sub>3</sub> fuertemente adsorbido sobre centros de acidez Brønsted (denominados “hidroxilos puente” en el caso de las zeolitas), mientras que la desorción de NH<sub>3</sub> adsorbido sobre centros ácidos Lewis y la desorción del NH<sub>3</sub> fisisorbido son responsables del pico de baja temperatura y de la cola de desorción observada con la retirada del NH<sub>3</sub> de la corriente de alimentación.

La estrategia adoptada en esta tesis doctoral para el ajuste de los datos experimentales ha sido la siguiente. Se ha partido del modelo planteado por Colombo et al. [247] con dos tipos de centros de distinta fuerza ácida y se ha partido de los parámetros por ellos determinados como valores iniciales de ajuste al modelo descrito en el apartado 5.2.1. El modelo de dos centros propuesto por estos autores no considera el término correspondiente a la difusión del NH<sub>3</sub> en la fase gas descrito en la Ec. (5.17), y es el denominado Modelo 1 en los análisis posteriores. La determinación del número de centros activos totales (débiles + fuertes) se ha determinado mediante un experimento de adsorción-desorción realizado desde la temperatura más baja de 75 °C, que permitirá adsorber la máxima cantidad de NH<sub>3</sub>. La determinación de este valor ha resultado de  $\Omega_{NH_3} = 2.829 \text{ mol (m}^3 \text{ cat.)}^{-1}$ . Los parámetros característicos del sistema experimental introducidos en el modelo han sido los siguientes: diámetro del lecho, 6 mm; altura del lecho, 2 mm; porosidad del lecho, 0,5.

El ajuste de los datos experimentales al Modelo 1 ha proporcionado los valores estimados de los parámetros mostrados en la Tabla 5.1 y en la Figura 5.1 se puede observar el grado de ajuste de los datos del modelo (línea azul) a los datos experimentales (línea roja) de la curva de NH<sub>3</sub> a la salida del reactor. Puede observarse un buen ajuste de la zona de adsorción así como del descenso de la concentración y la cola de desorción de NH<sub>3</sub> cuando se elimina este compuesto de la alimentación. Sin embargo, este modelo no reproduce adecuadamente los picos de desorción correspondientes a los centros de acidez fuerte, obteniéndose un único pico cuando la temperatura comienza a incrementarse ( $t \approx 12000$  s).

**Tabla 5.1.** Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste matemático de los resultados experimentales a los distintos modelos de adsorción-desorción de NH<sub>3</sub>.  
 $\Omega_{\text{NH}_3}^j = 2.829 \text{ mol}_{\text{NH}_3} (\text{m}^3 \text{ cat.})^{-1}$ .

Parámetros	Centros 1	Centros 2	Centros 3	Unidades
<b>MODELO 1</b>				
$k_{\text{ads}}^j$	400	400	-	s <sup>-1</sup>
$k_{\text{des}}^{0,j}$	$3 \times 10^5$	$9,06 \times 10^{10}$	-	mol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
$E_{\text{des}}^{0,j}$	27	90	-	kJ mol <sup>-1</sup>
$\gamma$	0,2	-	-	-
<b>MODELO 2</b>				
$k_{\text{ads}}^j$	1000	1000	-	s <sup>-1</sup>
$k_{\text{des}}^{0,j}$	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^9$	-	mol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
$E_{\text{des}}^{0,j}$	27	80	-	kJ mol <sup>-1</sup>
$\gamma$	0,2	-	-	-
<b>MODELO 3</b>				
$k_{\text{ads}}^j$	2000	2000	10000	s <sup>-1</sup>
$k_{\text{des}}^{0,j}$	$9 \times 10^8$	$1 \times 10^9$	$9 \times 10^9$	mol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
$E_{\text{des}}^{0,j}$	55	77	125	kJ mol <sup>-1</sup>
$\gamma$	0,23	-	-	-

Como una segunda alternativa para la mejora del ajuste, el Modelo 2 considera el término de difusión introducido en el balance de materia, Ec. (5.17), manteniéndose los mismos dos tipos de centros ácidos que en el Modelo 1. Los parámetros estimados se muestran en la Tabla 5.1 y el ajuste del modelo de los datos experimentales en el gráfico intermedio de la Figura 5.1, en la que se puede observar una importante mejora en el grado de ajuste de los picos de desorción correspondientes a los centros activos de mayor fuerza ácida. No obstante, con el Modelo 2, también se observa un pequeño desajuste (no demasiado significativo) de la curva de adsorción de NH<sub>3</sub> respecto del obtenido con el Modelo 1.

Finalmente, el Modelo 3 introduce un tercer tipo de centro “muy fuerte”, que se ha fijado como un 5% del total de centros activos (84% corresponde a centros débiles y el 11% restante a centros fuertes), resultando en la estimación de parámetros mostrados en la Tabla 5.1, cuya representación en el gráfico inferior de la Figura 5.1 muestra un ajuste con alto grado de significación para la evolución completa de la curva de adsorción-desorción de NH<sub>3</sub>, incluida la zona de adsorción, la cola de desorción correspondiente a los centros débilmente adsorbidos, y los dos picos correspondientes a los centros fuertemente adsorbidos y que únicamente son desorbidos cuando la temperatura se incrementa (11500 s < t < 14500 s).

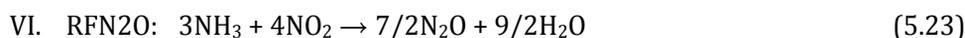
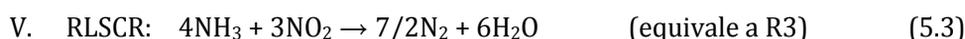
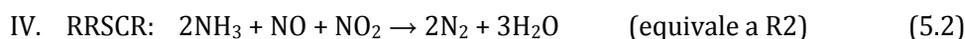
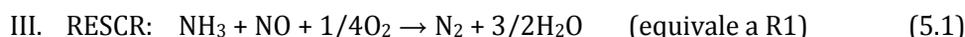
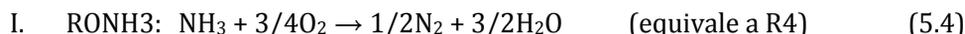
### **5.3. MODELO CINÉTICO DEL SISTEMA DeNO<sub>x</sub> NH<sub>3</sub>-SCR**

El modelo cinético simplificado utilizado para el estudio cinético está basado en una selección de las etapas fundamentales del sistema generalizado descrito en la sección 5.1, tras el análisis de una serie preliminar de datos cinéticos obtenidos en un amplio rango de condiciones de operación.

En primer lugar, dado que todas las líneas del sistema experimental se encuentran calorifugadas, puede considerarse que no existe nitrato amónico en el interior del sistema, dado que a temperaturas del orden de 200 °C, este compuesto se descompone de acuerdo a la reacción (5.13). Por ello, las reacciones de formación y descomposición no se incluyen en el modelo planteado para el

estudio cinético. Este hecho ha sido comprobado mediante el cierre del balance de los compuestos con nitrógeno en su composición.

Del conjunto de reacciones establecidas en la sección 5.1 y del análisis de la serie preliminar de experimentos, se han elegido las siguientes reacciones para establecer el modelo cinético para el ajuste de los datos experimentales:



La reacción (5.23) se expresa como de formación del subproducto indeseado  $\text{N}_2\text{O}$ , deducida de la correspondiente combinación lineal de las reacciones R3 y R16 del modelo general descrito en la sección 5.1, Ecs. (5.3) y (5.16), respectivamente. A partir de aquí, denominaremos las reacciones del modelo planteado con los numerales romanos (I a VII).

### 5.3.1. Las ecuaciones cinéticas

Para la definición de las ecuaciones de velocidad del esquema de reacciones planteado en el apartado anterior, se ha considerado que el amoníaco participa en las reacciones (5.4), (5.1) a (5.3) y (5.23) una vez adsorbido sobre los centros de la zeolita (tal como se ha comprobado en la sección 5.2), mientras que el resto de las especies lo hace directamente desde la fase gas. Esta hipótesis, realizada también en un número importantes de publicaciones de otros autores [118, 152, 314-317], podría ser complementada con la posibilidad de participación de algunas otras especies, p.e. los óxidos de nitrógeno, también como especies previamente adsorbidas sobre los mismos u otros centros del catalizador [154, 312, 318], dependiente del grado de ajuste del modelo desarrollado a los datos cinéticos experimentalmente obtenidos.

Considerando ausencia de controles difusionales, y control de la reacción química superficial para cada una de las etapas del mecanismo descrito, las ecuaciones de velocidad se corresponden con las siguientes expresiones:

$$\text{RONH}_3: \quad r_I = \frac{k_I C_{\text{NH}_3} C_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}} \quad (5.24)$$

$$\text{RESCR}: \quad r_{\text{III}} = \frac{k_{\text{III}} C_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}} C_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}} \quad (5.25)$$

$$\text{RRSCR}: \quad r_{\text{IV}} = \frac{k_{\text{IV}} C_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}} C_{\text{NO}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}} \quad (5.26)$$

$$\text{RLSCR}: \quad r_V = \frac{k_V C_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}} \quad (5.27)$$

$$\text{RFN}_2\text{O}: \quad r_{\text{VI}} = \frac{k_{\text{VI}} C_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}} \quad (5.28)$$

La reacción de oxidación de NO a NO<sub>2</sub> se ha considerado que ocurre en la fase gas, sin la intervención de ninguna especie adsorbida, con una cinética correspondiente a una etapa elemental y con conversiones de equilibrio limitadas en el intervalo de temperaturas estudiado:

$$\text{RONO}: \quad r_{\text{II}} = k_{\text{II}} (C_{\text{NO}} C_{\text{O}_2}^{0.5} - C_{\text{NO}_2} / K_{\text{NO}}) \quad (5.29)$$

La constante de equilibrio  $K_{\text{NO}}$  ha sido determinada mediante métodos termodinámicos a partir de los calores de formación de los componentes NO y NO<sub>2</sub>:

$$K_{\text{NO}} = 8,31 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{5728}{RT}\right) \quad (5.30)$$

Para la descomposición directa del N<sub>2</sub>O se han sugerido diferentes esquemas de reacción en la bibliografía [319-322], generalmente sobre catalizadores Fe/ZSM-5, que difieren en las rutas para formar N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. La descomposición de N<sub>2</sub>O se inicia por interacción del N<sub>2</sub>O desde la fase gas con un centro activo de Fe

generando  $N_2$  en la fase gas y la especie adsorbida  $*-O$ . Originalmente, la formación de  $O_2$  se explicaba mediante i) recombinación de dos especies  $*-O$  [320], o ii) reacción directa de  $N_2O$  de la fase gas con la especie  $*-O$  [321]. Esquemas microcinéticos más recientes basados en DFT [323] han demostrado un esquema más complejo para la formación de oxígeno, con un número mayor de etapas elementales; y estudios transitorios en reactores TAP (*“Temporal Analysis of Products”*) [322] indican que el mecanismo de reacción no está influenciado ni por la naturaleza de la especie de Fe en la zeolita (aislado vs. oligomérico), ni por el método de incorporación del metal (síntesis hidrotérmica vs. intercambio iónico). Estos modelos microcinéticos se estudiaron en un amplio intervalo de temperaturas, 200-600 °C. Un estudio más reciente [324] establece vía discriminación estadística que el mejor modelo cinético está compuesto de cinco etapas elementales, tal como se describe en la Tabla 5.2, en la que también se indican los valores determinados de las constantes cinéticas, para un catalizador Fe/silicalita ( $BaFeAl_{11}O_{19}$ ).

Para el modelo SCR planteado en esta tesis doctoral, no se ha considerado inicialmente otra especie adsorbida que no sea la del amoníaco (tal como ya se ha descrito). Sin embargo, al objeto de tener en cuenta la influencia del catalizador en la descomposición del  $N_2O$ , atendiendo a la participación de especies de oxígeno adsorbido demostrada en los trabajos citados, y a las observaciones propias de los resultados experimentales propios obtenidos en una serie de experimentos

**Tabla 5.2.** Modelo cinético y parámetros de la descomposición de  $N_2O$  sobre  $BaFeAl_{11}O_{19}$  a partir de datos obtenidos en reactor TAP [324].

Etapas	Descripción	$k^0, s^{-1}$	$E_a, kJ mol^{-1}$
1 <sup>a</sup>	$N_2O + * \rightarrow *-O + N_2$	$1,3 \times 10^6$	137
2 <sup>a</sup>	$N_2O + *-O \rightarrow *-O_2 + N_2$	$4,9 \times 10^2$	97
3 <sup>a</sup>	$N_2O + *-O_2 \rightarrow *-O + N_2 + O_2$	$1,8 \times 10^1$	62
4	$*-O_2 \rightarrow O_2 + *$	$2,0 \times 10^0$	10
5	$O_2 + * \rightarrow *-O_2$	$1,6 \times 10^4$	173

<sup>a</sup> Para las etapas 1, 2 y 3, las unidades del factor preexponencial son  $Pa^{-1} s^{-1}$ .

preliminares de descomposición de N<sub>2</sub>O, se ha procedido a proponer una ecuación cinética en la que intervienen especies precursoras de especies adsorbidas, bien en forma molecular o disociada, en concreto N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub> (la eliminación de la especie NO<sub>2</sub> de la ecuación cinética no permitía el ajuste del conjunto inicial de experimentos de descomposición de N<sub>2</sub>O). Así, la etapa correspondiente a la descomposición de N<sub>2</sub>O incluida en el modelo SCR global planteado ha sido:

$$\text{RDN2O: } r_{\text{VII}} = k_{\text{VII}} C_{\text{N}_2\text{O}} C_{\text{NO}_2} \quad (5.31)$$

### 5.3.2. El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias

Considerando un reactor catalítico de lecho fijo isotermo, con modelo ideal de flujo de pistón, el balance diferencial de materia para cada una de las especies  $i$  en el reactor puede expresarse como:

$$\frac{dC_i}{d[W/Q]} = \sum_{j=1}^{\text{VII}} n_{i,j} r_j \quad (5.32)$$

donde  $r_j$  representa la velocidad de cada una de las reacciones que ocurren en el reactor y  $n_{i,j}$  representa los valores de los coeficientes estequiométricos del componente  $i$  en la reacción  $j$ , positivos para las especies formadas y negativos para las que desaparecen en cada reacción. Así, teniendo en cuenta las siete reacciones químicas descritas en el apartado anterior (reacciones I a VII), la velocidad de cambio de la concentración de cada una de las especies presentes en el medio se evalúa como:

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{d[W/Q]} = -r_{\text{I}} - r_{\text{III}} - 2r_{\text{IV}} - 4r_{\text{V}} - 3r_{\text{VI}} \quad (5.33)$$

$$\frac{dC_{\text{NO}}}{d[W/Q]} = -r_{\text{II}} - r_{\text{III}} - r_{\text{IV}} \quad (5.34)$$

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d[W/Q]} = r_{\text{II}} - 3r_{\text{V}} - 4r_{\text{VI}} \quad (5.35)$$

$$\frac{dC_{N_2O}}{d[W/Q]} = \frac{7}{2}r_{VI} - 2r_{VII} \quad (5.36)$$

#### 5.4. PLANIFICACIÓN Y REALIZACIÓN DE EXPERIMENTOS

La planificación de los experimentos necesarios en reactor de lecho fijo para el estudio cinético y el cálculo de las constantes cinéticas se ha realizado analizando la posibilidad de establecer series de experimentos que permitan el seguimiento de un limitado número de especies, al objeto de facilitar tanto los protocolos de reacción, la obtención de concentraciones fiables de las distintas especies en amplios intervalos de concentración, y el tratamiento matemático conjunto de las ecuaciones diferenciales ordinarias necesarias para la determinación de las concentraciones de las especies y su ajuste a los datos experimentales.

Así, se programaron series de experimentos específicos (limitando el número de componentes presentes en el medio) para que no pudieran ocurrir todas las reacciones simultáneamente. Inicialmente, se realizó una primera serie de experimentos alimentando mezclas de NO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> en Ar, para que las reacciones mayoritarias fuesen las reacciones V, VI y VII con velocidades de reacción  $r_V$ ,  $r_{VI}$  y  $r_{VII}$  respectivamente. En ausencia de O<sub>2</sub> y de NO, el resto de las reacciones pueden ser consideradas despreciables.

Los experimentos se realizaron en el reactor de lecho fijo para catalizadores granulados descrito en el apartado 2.4.2.1. El catalizador fue molido y tamizado, seleccionando la fracción de diámetro de 300-500 μm. En la Tabla 5.3 se resumen las características principales del reactor y las condiciones generales de operación. Los productos de reacción se siguieron en línea mediante el sistema de analizadores FTIR-MS descrito en el apartado 2.4.3.

En las primeras series, tal como se ha explicado, se alimentaron exclusivamente 300 ppm NO<sub>2</sub> y 300 ó 400 ppm NH<sub>3</sub> en Ar, y en ausencia de NO y O<sub>2</sub>, determinando a la salida del sistema las concentraciones de NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O. Las condiciones de operación, así como los resultados de distribución de

**Tabla 5.3.** Características principales del reactor y del lecho catalítico en los experimentos planificados para el análisis de datos.

Parámetro	Valor	Unidad
Peso de catalizador	0,05-0,5	g
Volumen	2,0	ml
Diámetro del lecho	13	mm
Altura del lecho	15	mm
Presión	1	atm
Caudal de gas	1,0-3,0	$\text{l min}^{-1}$
Temperatura	225-350	$^{\circ}\text{C}$

productos a la salida del reactor se muestran en las Tablas 5.4 y 5.5. En ningún experimento se detectó NO a la salida del reactor.

No fue posible plantear otro subsistema de reacciones cuyo análisis pudiera hacerse de forma separada, ya que la introducción de NO en la alimentación pone en marcha todas las reacciones del esquema SCR global, reacciones I a VII, ocasionando la aparición de todas las especies en el medio ya que todas las reacciones ocurren en mayor o menor extensión. La reacción de oxidación de  $\text{NH}_3$  no se ha analizado de forma separada, al disponer ya de valores iniciales de  $K_{\text{NH}_3}$  obtenidos de los experimentos de adsorción-desorción a temperatura programada (Sección 5.2).

En este sentido, tras la primera serie de experimentos, anteriormente mencionada, correspondiente al subsistema de formación y descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$  (reacciones V, VI y VII), se realizó una extensa experimentación buscando la máxima información en distintas condiciones de operación. Además de experimentos a distintas temperaturas y tiempos de contacto ( $W/Q$ ), se realizaron cuatro series modificando la composición de la corriente de entrada al reactor, tal como se describe en las Tablas 5.6-5.10.

**Tabla 5.4.** Experimentos con NO<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> en Ar, realizados a con una relación 1/1 en la alimentación (300 ppm NO<sub>2</sub> + 300 ppm NH<sub>3</sub>), para distintos tiempos de contacto (W/Q) y temperaturas.

#	W, g	Q, l min <sup>-1</sup>	C <sub>NO<sub>2</sub></sub> <sup>0 (a)</sup> , ppm	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> <sup>0 (a)</sup> , ppm	C <sub>NO<sub>2</sub></sub> , ppm	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> , ppm	C <sub>N<sub>2</sub>O</sub> , ppm
<b>T = 225 °C</b>							
1	0,5	1,079	305	298	198	215	22
2	0,5	1,587	302	302	213	233	18
3	0,5	2,083	302	302	224	241	15
4	0,5	2,591	303	300	229	243	16
5	0,5	3,101	301	303	232	251	15
6	0,2	1,587	302	302	244	260	7
7	0,2	2,083	302	302	259	265	7
8	0,2	3,101	301	303	270	274	8
<b>T = 250 °C</b>							
9	0,5	1,079	297	305	0	28	63
10	0,5	1,587	303	302	0	32	66
11	0,5	2,083	302	301	0	35	65
12	0,5	2,591	296	301	0	37	63
13	0,5	3,101	306	303	15	49	64
14	0,2	1,587	302	302	39	85	51
15	0,2	2,083	302	302	56	93	47
16	0,2	3,101	301	303	73	112	44
17	0,05	1,101	303	291	157	177	31
18	0,05	3,101	300	298	224	214	28
<b>T = 300 °C</b>							
19	0,5	1,079	305	298	0	0	47
20	0,5	2,591	303	300	0	3	46
21	0,5	3,101	301	302	0	15	45
22	0,2	3,101	301	303	15	52	37
23	0,05	1,101	297	302	32	74	30
24	0,05	3,101	311	309	71	110	27
<b>T = 350 °C</b>							
25	0,5	1,079	305	298	0	0	20
26	0,5	3,101	301	303	0	4	27
27	0,2	3,101	301	303	1	8	22
28	0,05	1,079	306	308	13	38	24
29	0,05	3,101	305	305	21	65	26

(a) Valores determinados en bypass de la alimentación para cada experimento, correspondientes al valor nominal de 300 ppm.

**Tabla 5.5.** Experimentos con  $\text{NO}_2 + \text{NH}_3$  en Ar, realizados a con una relación 3/4 en la alimentación (300 ppm  $\text{NO}_2 + 400$  ppm  $\text{NH}_3$ ).

#	W, g	Q, $\text{l min}^{-1}$	$C_{\text{NO}_2}^0$ , ppm	$C_{\text{NH}_3}^0$ , ppm	$C_{\text{NO}_2}$ , ppm	$C_{\text{NH}_3}$ , ppm	$C_{\text{N}_2\text{O}}$ , ppm
<b>T = 225 °C</b>							
30	0,5	1,079	299	409	187	324	21
31	0,5	1,588	303	409	204	327	16
32	0,5	2,083	303	403	217	332	16
33	0,5	2,592	300	406	223	342	16
34	0,5	3,101	299	405	226	343	16
35	0,2	1,588	302	409	243	354	8
36	0,2	2,083	303	403	258	356	7
<b>T = 250 °C</b>							
37	0,5	1,079	296	410	0	149	64
38	0,5	1,588	301	410	0	149	68
39	0,5	2,083	303	403	0	147	68
40	0,5	2,530	300	406	1	148	66
41	0,5	3,101	299	405	1	153	64
42	0,2	1,588	303	409	31	186	52
43	0,2	2,083	303	403	52	198	49
44	0,2	3,101	299	405	74	230	44
45	0,05	1,008	301	426	149	295	32
46	0,05	3,101	304	407	187	312	27
<b>T = 300 °C</b>							
47	0,5	1,079	301	413	0	137	39
48	0,5	1,569	306	408	0	133	41
49	0,5	2,083	303	407	0	145	40
50	0,5	2,530	300	406	0	147	40
51	0,5	3,101	299	402	0	151	39
52	0,2	3,101	299	409	12	174	37
53	0,05	1,008	303	409	31	196	30
54	0,05	3,101	303	403	63	213	27
<b>T = 350 °C</b>							
55	0,5	1,079	309	407	0	125	18
56	0,5	1,569	303	413	0	137	19
57	0,5	2,083	303	403	0	139	20
58	0,5	2,530	298	402	0	141	21
59	0,5	3,101	299	402	0	143	19
60	0,2	3,101	299	405	0	153	21
61	0,05	1,079	306	399	4	176	18
62	0,05	3,101	305	408	10	203	24

**Tabla 5.6.** Experimentos de la reacción SCR estándar realizados con relaciones de alimentación NO/NH<sub>3</sub> de 300/800 ppm, 800/800 ppm y 800/300 ppm. C<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> = 6%; W = 0,5 g.

#	Q, l min <sup>-1</sup>	C <sub>NO</sub> <sup>0</sup> , ppm	C <sub>NO<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> , ppm	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> <sup>0</sup> , ppm	C <sub>NO</sub> , ppm	C <sub>NO<sub>2</sub></sub> , ppm	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> , ppm	C <sub>N<sub>2</sub>O</sub> , ppm
<b>T = 225 °C</b>								
63	3,286	295	3	806	64	0	642	5
64	2,207	301	1	805	45	0	609	6
65	1,143	304	0	804	25	0	592	5
66	3,286	799	7	808	291	1	423	8
67	2,207	803	11	788	205	1	323	11
68	1,143	801	12	799	93	1	271	15
69	3,316	797	8	299	463	8	0	5
70	2,228	800	11	292	472	11	0	5
71	1,154	797	13	297	463	18	0	6
<b>T = 250 °C</b>								
72	3,286	300	1	807	13	0	494	12
73	2,207	301	1	805	6	0	453	14
74	1,143	314	0	819	1	0	420	15
75	3,286	799	7	803	48	0	194	21
76	2,207	792	9	800	19	0	155	25
77	1,143	801	12	799	2	0	86	29
78	3,316	797	8	299	449	21	0	4
79	2,228	800	11	304	445	29	0	4
80	1,154	791	16	285	444	42	0	3
<b>T = 300 °C</b>								
81	3,291	300	1	807	2	0	280	11
82	2,207	301	1	805	0	0	221	11
83	1,143	304	0	804	3	0	143	12
84	3,286	799	7	803	15	0	95	14
85	2,207	792	9	800	3	0	63	14
86	1,143	801	12	799	0	0	21	14
87	3,286	797	8	299	439	38	0	3
88	2,228	800	11	304	437	49	0	3
89	1,154	791	16	285	434	72	0	3

(continúa)

**Tabla 5.6.** (Continuación)

#	$Q$ , $\text{l min}^{-1}$	$C_{\text{NO}}^0$ , ppm	$C_{\text{NO}_2}^0$ , ppm	$C_{\text{NH}_3}^0$ , ppm	$C_{\text{NO}}$ , ppm	$C_{\text{NO}_2}$ , ppm	$C_{\text{NH}_3}$ , ppm	$C_{\text{N}_2\text{O}}$ , ppm
<b>T = 350 °C</b>								
90	3,291	300	1	807	1	0	136	7
91	2,207	301	1	805	0	0	98	8
92	1,143	304	0	804	0	0	31	9
93	3,286	799	7	803	11	0	18	8
94	2,207	792	9	800	2	0	5	8
95	1,143	799	16	809	0	0	0	8
96	3,286	802	9	305	423	55	0	3
97	2,228	800	11	304	430	76	0	3
98	1,154	791	16	285	434	109	0	4

**Tabla 5.7.** Experimentos de la reacción oxidación de  $\text{NH}_3$  realizados a diferentes temperaturas.  $C_{\text{O}_2}^0 = 6\%$ ;  $C_{\text{NO}}^0 = C_{\text{NO}_2}^0 = 0$  ppm.

#	$W$ , g	$Q$ , $\text{l min}^{-1}$	$C_{\text{NH}_3}^0$ , ppm	$C_{\text{NH}_3}$ , ppm
<b>T = 225 °C</b>				
99	0,05	3,285	3949	3783
100	0,5	1,145	4937	3693
101	0,5	1,142	3606	2561
102	0,5	1,138	1496	1003
103	0,5	1,137	905	529
104	0,5	1,136	605	342
105	0,5	1,135	300	115
<b>T = 250 °C</b>				
106	0,01	3,285	3950	3922
107	0,05	3,285	3950	3180
108	0,5	1,145	4915	2851
109	0,5	1,142	3500	1849
110	0,5	1,138	1500	686
111	0,5	1,137	900	356
112	0,5	1,136	600	208
113	0,5	1,135	300	51

(continúa)

**Tabla 5.7.** (Continuación)

#	W, g	Q, l min <sup>-1</sup>	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> <sup>0</sup> , ppm	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> , ppm
<b>T = 300 °C</b>				
114	0,01	3,285	3950	3851
115	0,5	1,145	4915	1253
116	0,5	1,142	3500	671
117	0,5	1,138	1500	160
118	0,5	1,137	900	52
119	0,5	1,136	600	15
120	0,5	1,135	300	0

**Tabla 5.8.** Experimentos de la reacción oxidación de NO realizados a diferentes temperaturas. C<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> = 6%; W = 0,5 g; Q = 1,56 l min<sup>-1</sup>. C<sub>NH<sub>3</sub></sub><sup>0</sup> = C<sub>NO<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> = 0 ppm.

#	T, °C	C <sub>NO</sub> <sup>0</sup> , ppm	C <sub>NO<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> , ppm	C <sub>NO</sub> , ppm	C <sub>NO<sub>2</sub></sub> , ppm	C <sub>N<sub>2</sub>O</sub> , ppm
121	150	330	4	287	287	5
122	200	330	4	287	287	20
123	260	330	4	272	272	48
124	300	330	4	249	249	71
125	350	330	4	250	250	74
126	150	202	3	196	196	16
127	200	202	3	170	170	34
128	250	202	3	184	184	18
129	300	202	3	150	150	58
130	350	202	3	122	122	76
131	400	202	3	116	116	81
132	450	202	3	133	133	65
133	500	202	3	157	157	47

**Tabla 5.9.** Experimentos de la reacción SCR rápida realizados, mezclas (NO + NO<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>) en ausencia de O<sub>2</sub>.

#	W, g	Q, l min <sup>-1</sup>	C <sub>NO</sub> <sup>0</sup> , ppm	C <sub>NO<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> , ppm	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> <sup>0</sup> , ppm	C <sub>NO</sub> , ppm	C <sub>NO<sub>2</sub></sub> , ppm	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> , ppm	C <sub>N<sub>2</sub>O</sub> , ppm
<b>T = 225 °C</b>									
134	0,5	1,084	300	298	607	90	0	283	39
135	0,5	2,604	304	298	600	114	0	285	40
136	0,2	1,595	300	302	600	133	53	334	29
137	0,2	2,093	302	303	609	153	80	361	25
138	0,05	1,085	300	297	607	213	145	434	17
139	0,05	3,120	299	301	595	249	186	481	14
140	0,5	1,086	297	307	924	94	0	625	41
141	0,5	2,612	300	300	902	123	0	613	41
142	0,2	1,597	300	302	904	156	49	656	0
143	0,2	2,095	299	299	892	169	71	678	30
144	0,05	1,086	305	305	918	228	160	752	16
145	0,05	3,123	316	292	893	271	183	781	13
146	0,5	1,083	297	300	300	136	77	0	20
147	0,5	2,607	302	302	300	141	70	0	22
148	0,2	1,594	300	300	299	142	88	14	18
149	0,2	2,091	298	300	302	146	101	30	15
150	0,05	1,083	301	297	305	190	136	96	13
151	0,05	3,117	298	300	300	226	175	156	11
<b>T = 250 °C</b>									
152	0,5	1,084	289	300	585	94	0	276	39
153	0,5	2,604	304	298	600	127	0	287	37
154	0,2	2,093	302	303	609	137	21	315	34
155	0,05	1,085	300	302	605	173	80	350	28
156	0,05	3,123	304	304	603	227	123	429	22
157	0,5	1,086	291	308	895	103	0	591	44
158	0,5	2,612	300	300	902	153	0	612	39
159	0,2	2,095	299	299	892	165	19	633	37
160	0,05	1,086	301	303	893	187	84	690	30
161	0,05	3,125	302	300	891	238	122	723	23
162	0,5	1,083	301	304	299	149	66	0	19
163	0,5	2,602	302	302	300	148	72	0	19
164	0,2	2,091	298	300	302	142	77	0	16
165	0,05	1,083	298	303	291	156	100	33	14
166	0,05	3,121	302	305	302	195	126	88	14

(continúa)

Tabla 5.9. (Continuación).

#	W, g	Q, l min <sup>-1</sup>	C <sub>NO</sub> <sup>0</sup> , ppm	C <sub>NO<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> , ppm	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> <sup>0</sup> , ppm	C <sub>NO</sub> , ppm	C <sub>NO<sub>2</sub></sub> , ppm	C <sub>NH<sub>3</sub></sub> , ppm	C <sub>N<sub>2</sub>O</sub> , ppm
T = 300 °C									
167	0,5	1,085	308	301	604	165	0	306	22
168	0,5	2,604	304	298	600	168	0	302	23
169	0,2	2,093	302	303	609	168	4	310	24
170	0,05	1,085	297	297	594	196	22	331	24
171	0,05	3,121	300	299	602	217	61	358	20
172	0,5	1,086	302	297	902	201	0	629	23
173	0,5	2,607	300	300	902	201	0	623	23
174	0,2	2,095	299	299	892	204	2	635	23
175	0,05	1,086	299	298	905	212	23	666	26
176	0,05	3,124	301	302	903	239	57	673	22

## 5.5. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

Tal como se ha explicado en el apartado anterior, se aborda en primer lugar el análisis de datos del subsistema de formación/descomposición de N<sub>2</sub>O, formado por las reacciones:



utilizando los datos experimentales mostrados en las Tablas 5.4 y 5.5. Así, teniendo en cuenta estas simplificaciones, la velocidad de cambio de la concentración de las especies presentes se ha evaluado como:

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d[W/Q]} = -3r_{\text{V}} - 4r_{\text{VI}} \quad (5.37)$$

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{d[W/Q]} = -4r_{\text{V}} - 3r_{\text{VI}} \quad (5.38)$$

$$\frac{dC_{\text{N}_2\text{O}}}{d[W/Q]} = \frac{7}{2}r_{\text{VI}} - 2r_{\text{VII}} \quad (5.36)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (5.36) a (5.38) se integra para cada experimento tomando como valores iniciales las concentraciones de cada especie en la alimentación y calculando las concentraciones de las distintas especies a la salida.

Se han expresado las constantes cinéticas en función de la temperatura según la expresión de Arrhenius:

$$k_j = k_j^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) \quad (5.39)$$

Ya que, como es clásico en cinética química, existe una enorme diferencia entre los valores numéricos que tienen las energías de activación y las constantes preexponenciales, se ha optado por una reparametrización interna de la ecuación para mejorar la estabilidad de los programas de optimación, expresándola como:

$$k_j = [k_{j,250}^0] \cdot \exp\left(\frac{E_j}{R} \left(\frac{1000}{523,2} - \frac{1000}{T}\right)\right) \quad (5.40)$$

Del mismo modo, las constantes de equilibrio se han expresado en función de la temperatura mediante la ecuación de van't Hoff:

$$K_{\text{NH}_3} = K_{\text{NH}_3,250}^0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_j}{R} \left(\frac{1000}{523,2} - \frac{1000}{T}\right)\right) \quad (5.41)$$

Para la estimación de los parámetros cinéticos óptimos (factores de frecuencia, energías de activación,...) se ha minimizando la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores de concentración observados y los calculados por el modelo. Dado que el modelo contempla varias especies, se considera como función objetivo la suma de cuadrados de los residuos calculada como la suma de todas las especies medidas:

$$\min \sum_{\forall i} (C_{i,\text{exp}} - C_{i,\text{calc}})^2 \rightarrow \text{parámetros óptimos} \quad (5.42)$$

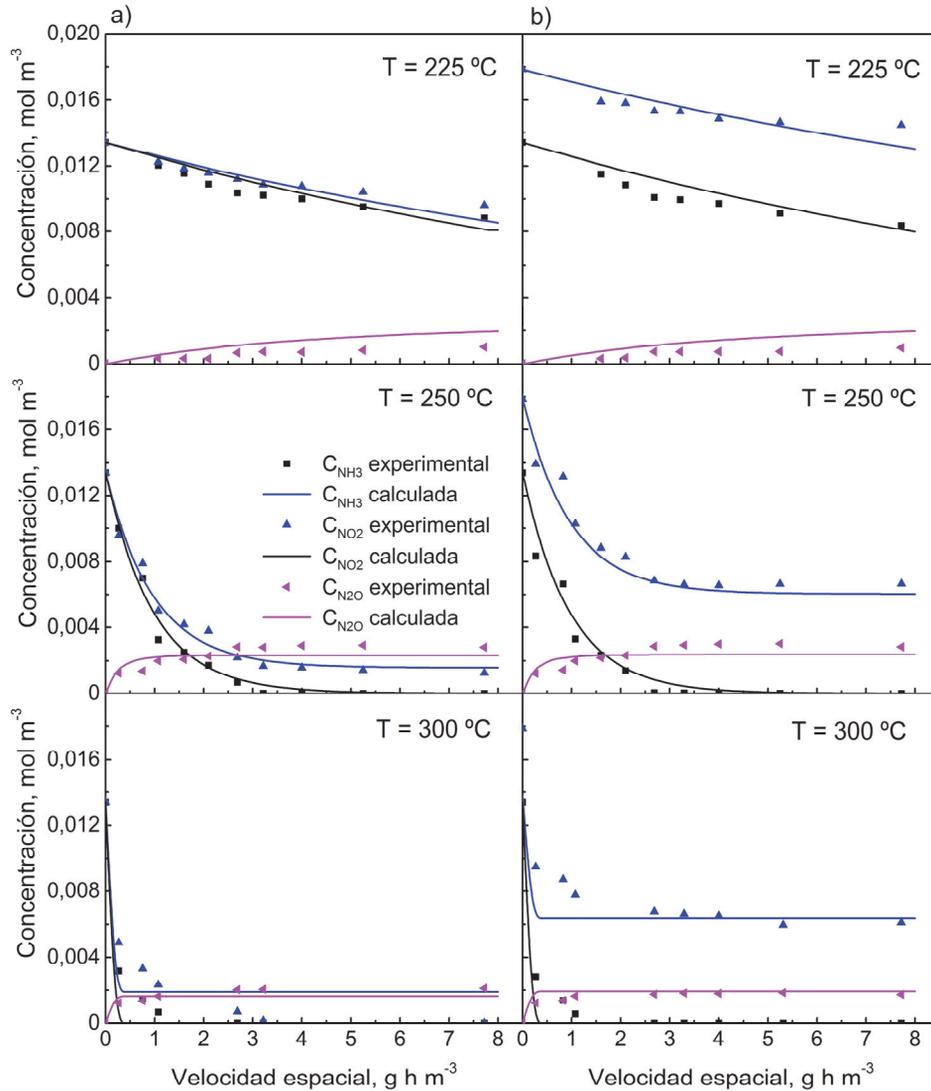
El procedimiento consiste en partir de unos valores supuestos (iniciales) de las constantes cinéticas. En concreto, para la constante de adsorción de amoníaco se utilizó el valor inicial de  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$ , basado en el tratamiento de los experimentos de adsorción-desorción de amoníaco descritos en la sección 5.2.3 (Tabla 5.1).

A continuación se inicia la subrutina de optimización para buscar los valores óptimos de los parámetros. En cada paso, con los valores actuales de los parámetros, se resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales para cada uno de los experimentos; de ahí se calculan las concentraciones de salida y se evalúa la función objetivo definida por la Ec. (5.42).

Para la optimización se han ensayado distintos algoritmos resultando el más estable el de Nelder-Mead. En la Figura 5.2 se han representado las concentraciones de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  experimentales (puntos) y calculadas (líneas continuas) frente al tiempo de contacto ( $W/Q$ ) para distintas temperaturas y relaciones  $\text{NO}_2/\text{NH}_3$  alimentadas.

Para relaciones equimolares (300 ppm  $\text{NO}_2$ , 300 ppm  $\text{NH}_3$ , Figura 5.2a), a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  se observa un buen ajuste entre el modelo y los resultados experimentales en todo el rango de tiempos de contacto. Aunque la alimentación de  $\text{NO}_2$  y  $\text{NH}_3$  se realiza en relación equimolecular, se observa que el consumo de  $\text{NO}_2$  es más elevado, lo que indica que la reacción VI se realiza en mayor extensión. Lógicamente, si sólo ocurriesen las reacciones V y VI, la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  vendría ya fijada, pero experimentalmente se observa que la cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$  formada es muy inferior, lo que apoya la necesidad de una reacción de desaparición de  $\text{N}_2\text{O}$ , tal como ya había sido comprobado en trabajos anteriores [323-325]. La reacción de  $\text{N}_2\text{O}$  con  $\text{NH}_3$  ha sido contemplada en trabajos anteriores [311], pero esto supondría un mayor consumo de  $\text{NH}_3$  que no se observa en los experimentos realizados en esta tesis doctoral. Estos ensayos refrendan nuestra hipótesis de que la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$  ( $r_{\text{VII}}$ ) es apreciable en las condiciones de reacción analizadas en la tesis.

Una comparación de los ensayos a distintas temperaturas para la alimentación equimolar (300 ppm  $\text{NO}_2$  + 300 ppm  $\text{NH}_3$ ) muestra que se produce



**Figura 5.2.** Evolución de las concentraciones de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  frente a  $W/Q$  para distintas temperaturas y relaciones de  $\text{NO}_2/\text{NH}_3$  alimentado: a) 300 ppm  $\text{NO}_2$  + 300 ppm  $\text{NH}_3$ ; b) 300 ppm  $\text{NO}_2$  + 400 ppm  $\text{NH}_3$ .

un gran cambio en la evolución de las concentraciones, lo que sugiere una fuerte dependencia de las constantes cinéticas con la temperatura. De hecho, a 300 °C, la

reacción prácticamente se completa en el experimento realizado con la carga más baja de catalizador.

Por otro lado, en la Figura 5.2b (lado derecho) se muestran las concentraciones a la salida del reactor de las distintas especies utilizando la relación de alimentación  $\text{NO}_2/\text{NH}_3 = 300/400$  para distintas temperaturas. Si se comparan los valores de concentración de las especies a la salida del reactor en los experimentos realizados a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  con los obtenidos con relación equimolecular  $\text{NO}_2/\text{NH}_3$  en la alimentación, se aprecia que la velocidad de desaparición de  $\text{NO}_2$  es ligeramente superior en el segundo caso. A partir del momento en el que se consume el  $\text{NO}_2$ , tanto la concentración de  $\text{NH}_3$  como la de  $\text{N}_2\text{O}$  a la salida prácticamente se mantienen. Esto sugiere que no existen otras reacciones significativas directas entre el  $\text{N}_2\text{O}$  y el  $\text{NH}_3$  y que la velocidad de descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$  es también baja a esta temperatura. Asimismo, las curvas de aparición de  $\text{N}_2\text{O}$  quedan prácticamente superpuestas. En conclusión, la velocidad de formación de  $\text{N}_2\text{O}$  y la de desaparición no se ven afectadas por un aumento de la concentración de amoníaco, lo que se ajusta bien a las estimaciones realizadas por el modelo propuesto. Es decir, en todos los casos se observa un buen ajuste entre experimentación y modelo, tanto en lo que se refiere a calidad del ajuste, como a la tendencia observada. Los valores óptimos de los parámetros cinéticos resultantes se muestran en la Tabla 5.10.

Se ha considerado inviable utilizar el procedimiento anterior para analizar otras reacciones por separado, ya que la introducción de  $\text{NO}$  en la alimentación pone en marcha prácticamente todas las reacciones, ocasiona la aparición del resto de especies y hace que todas las reacciones del modelo ocurran en mayor o menor extensión. Así, para determinar el resto de las constantes cinéticas se ha considerado resolver simultáneamente el conjunto de todas las reacciones consideradas, I-VII (Ecs. 5.1 – 5.5, 5.15 y 5.23).

Se ha realizado una extensa experimentación buscando la máxima información en distintas condiciones de operación. Además de ensayos a distintas temperaturas y tiempos de contacto, se han realizado series de experimentos modificando la composición de la alimentación.

**Tabla 5.10.** Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste matemático de los resultados experimentales para las reacciones V, VI y VII.

Parámetros	Energías de activación, kJ mol <sup>-1</sup>	Factores preexponenciales	
		Valor	Unidades
$k_5$	132,5	$8,64 \times 10^{15}$	$\text{m}^6 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$k_6$	145,0	$3,77 \times 10^{17}$	$\text{m}^6 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$k_7$	249,9	$1,29 \times 10^{27}$	$\text{m}^6 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$K_{\text{NH}_3}$	99,23 <sup>a</sup>	$7,57 \times 10^{-7}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

<sup>a</sup>En el caso de la adsorción de NH<sub>3</sub>, este valor se corresponde con la entalpía del proceso de adsorción (Ec. 5.41).

En las Tablas 5.4-5.9 se muestran las condiciones experimentales y las concentraciones de salida para todos los ensayos. Para la estimación de los parámetros cinéticos se ha utilizado el mismo procedimiento descrito anteriormente, con los balances de materia para cada una de las especies ya establecidos por las Ecs. (5.33)-(5.36), en las que las velocidades de reacción de cada una de las etapas vienen descritas por las Ecs. (5.24)-(5.29) y (5.31).

Este sistema de ecuaciones diferenciales se integra para cada ensayo partiendo de las condiciones iniciales (concentraciones de entrada) para calcular las concentraciones de salida estimadas y se han evaluado la suma de cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y los calculados (Ec. 5.38) como función objetivo de la optimación incluyendo ahora todas las cuatro especies, buscando el mínimo de la misma.

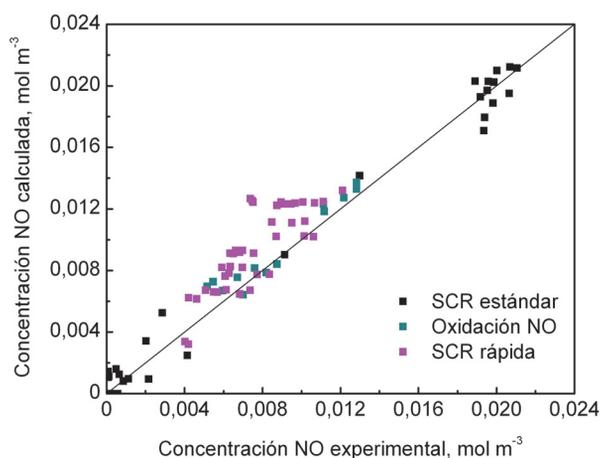
Los parámetros cinéticos a estimar se corresponden con los valores de las constantes cinéticas y su dependencia con la temperatura, es decir, la determinación de los factores preexponenciales y la energía de activación o entalpía de adsorción:

$$k_{I, 250}, k_{II, 250}, \dots, k_{VII, 250} \quad E_I, E_{II}, \dots, E_{VII} \quad K_{\text{NH}_3, 250}; \Delta H_{\text{NH}_3}$$

La constante de equilibrio de la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> se ha fijado en base a consideraciones termodinámicas (Ec. 5.30). Para la resolución de las Ecs. (5.26)-

(5.28), se han utilizado como valores iniciales los ya estimados en la fase anterior con el análisis del subsistema de formación-descomposición de  $N_2O$  (reacciones V, VI y VII). Para el resto de los parámetros, los valores iniciales se han basado en estimaciones previas realizadas en la bibliografía para sistemas de reacción similares, especialmente los correspondientes a energías de activación y no tanto los factores preexponenciales, dada la notable diferencia en la naturaleza y composición de los catalizadores utilizados [150, 152, 154, 286, 317, 326]. Los resultados del ajuste obtenidos minimizando la suma de cuadrados de los residuos para las cuatro especies se muestran en las Figuras 5.3-5.7.

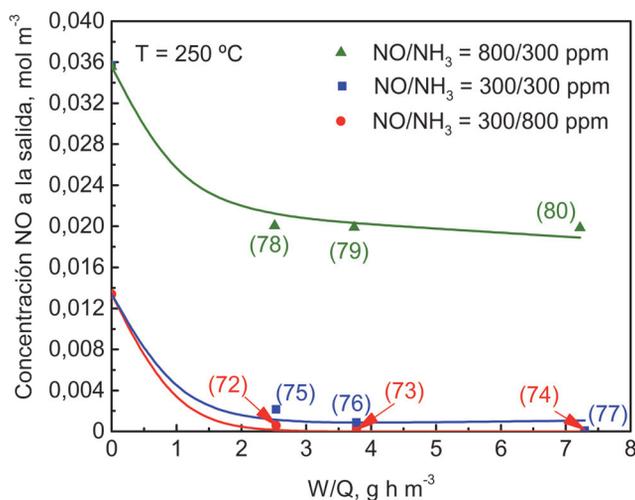
En la Figura 5.3 se ha representado la concentración de NO a la salida calculada por el modelo frente al valor experimental, para la reacción SCR estándar (experimentos 63-98, Tabla 5.6), oxidación de NO (experimentos 121-133, Tabla 5.8) y reacción SCR rápida (experimentos 134-176, Tabla 5.9). Se ha marcado la diagonal como referencia para valorar las desviaciones y se han utilizado distintos colores en los marcadores para cada una de las series de experimentos correspondientes a cada una de las tres reacciones.



**Figura 5.3.** Concentración de NO calculada por el modelo frente al valor experimental en las series de experimentos correspondientes a las reacciones SCR estándar, oxidación de NO y SCR rápida (Tablas 5.6, 5.8 y 5.9).

Experimentalmente, en los experimentos de oxidación de amoníaco y del subsistema  $\text{NO}_2 + \text{NH}_3$  (reacciones V, VI y VII) no aparecieron cantidades detectables de  $\text{NO}$ . La previsión del modelo para estos ensayos corresponde a valores inferiores a  $10^{-6} \text{ mol/m}^3$  (no representados en la gráfica), por lo que el modelo presenta validez de ajuste al conjunto de todos los datos experimentales disponibles. La significación estadística global del modelo se analizará más adelante.

Para analizar cualitativamente el comportamiento del modelo se han representado en la Figura 5.4, los puntos experimentales disponibles de la concentración de  $\text{NO}$  a la salida frente al tiempo de contacto para los ensayos SCR realizados, con distintas relaciones de  $\text{NO}/\text{NH}_3$  en la alimentación. Sobre la gráfica se han representado las curvas correspondientes a las predicciones del modelo. Se observa que el modelo se ajusta con precisión a los valores experimentales para las tres relaciones ( $\text{NO} + \text{NH}_3$ ) en alimentación. Aun cuando el número de



**Figura 5.4.** Concentración de  $\text{NO}$  experimental frente al tiempo de contacto en los ensayos SCR realizados con relaciones de alimentación de  $\text{NO}/\text{NH}_3 = 300/300, 300/800$  y  $800/300 \text{ ppm}$ ;  $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ . (Los números entre paréntesis se corresponden con experimentos de la Tabla 5.6.

**Tabla 6.4.** Kinetics parameters of the reactions network used for mathematical modelling of SCR reactor.

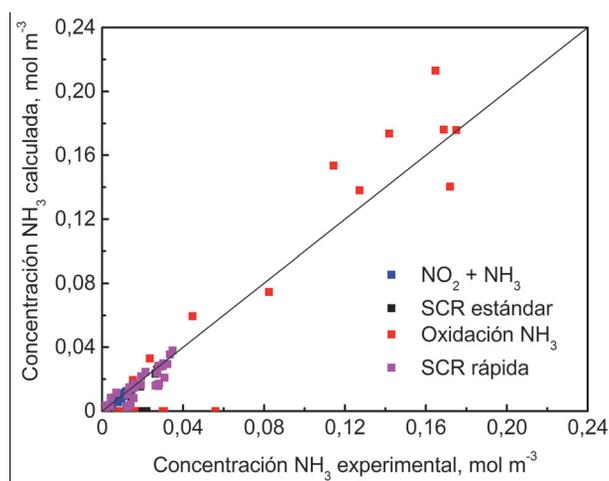
Number	Reaction	Rate equation	Frequency factor*	Activation energy, kJ mol <sup>-1</sup>
I	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$r_I = \frac{k_I C_{\text{NH}_3} C_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}}$	$k_I^0 = 1.59 \times 10^{12}$ $K_{\text{NH}_3}^0 = 7.66 \times 10^{-7}$	$E_I = 108.11$ $\Delta H_{\text{NH}_3} = -99.19$
II	$\text{NO} + 0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$	$r_{II} = k_{II} (C_{\text{NO}} C_{\text{O}_2}^{0.5} - C_{\text{NO}_2} / K_{\text{NO}_2})$	$k_{II}^0 = 6.81 \times 10^5$ $K_{\text{NO}_2}^0 = 8.61 \times 10^{-4}$	$E_{II} = 12.9$ $\Delta H_{\text{NO}_2} = -57.28$
III	$4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$r_{III} = \frac{k_{III} C_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}} C_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}}$	$k_{III}^0 = 1.09 \times 10^{12}$	$E_{III} = 91.45$
IV	$2\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$r_{IV} = \frac{k_{IV} C_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}} C_{\text{NO}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}}$	$k_{IV}^0 = 9.40 \times 10^9$	$E_{IV} = 41.98$
V	$4\text{NH}_3 + 3\text{NO}_2 \rightarrow 3.5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$r_V = \frac{k_V C_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}}$	$k_V^0 = 3.07 \times 10^{12}$	$E_V = 118.10$
VI	$3\text{NH}_3 + 4\text{NO}_2 \rightarrow 3.5\text{N}_2\text{O} + 4.5\text{H}_2\text{O}$	$r_{VI} = \frac{k_{VI} C_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}}$	$k_{VI}^0 = 4.48 \times 10^{18}$	$E_{VI} = 152.34$
VII	$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	$r_{VII} = k_{VII} C_{\text{N}_2\text{O}} C_{\text{NO}_2}$	$k_{VII}^0 = 2.45 \times 10^{28}$	$E_{VII} = 257.92$

\* Units described in Table 5.11.

experimentos es elevado, no es posible elegir un número suficiente de los mismos que corresponda a una curva  $X_{NO}$  vs.  $W/Q$  (temperatura y relación  $NO/NH_3$  en la alimentación constantes) que permite la comparación directa en una representación bidimensional.

En la Figura 5.5 se muestra las desviaciones entre las concentraciones de  $NH_3$  experimentales y las calculadas por el modelo para los experimentos correspondientes a las reacciones del subsistema  $NO_2 + NH_3$  (experimentos 1-62, Tablas 5.4 y 5.5), reacción SCR estándar (experimentos 63-98, Tabla 5.6), reacción de oxidación de  $NH_3$  (experimentos 99-120, Tabla 5.7) y reacción SCR rápida (experimentos 134-176, Tabla 5.9). No se incluyen los experimentos correspondientes a la oxidación de  $NO$ , dado que no interviene en la producción de la especie  $NH_3$ .

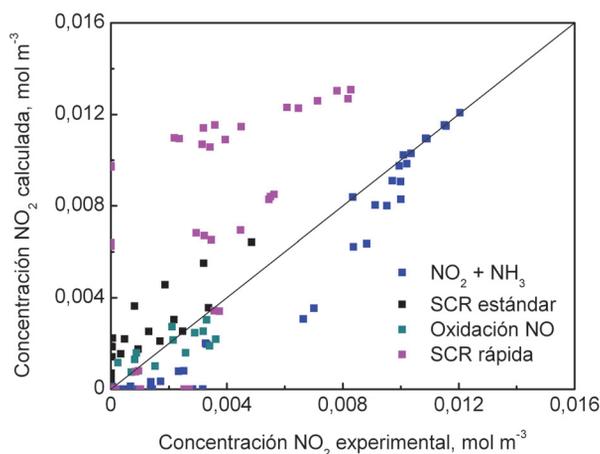
La Figura 5.5 muestra una disposición de los puntos de correlación en las proximidades de la diagonal. Los valores más elevados de la concentración de amoníaco corresponden a experimentos de oxidación de  $NH_3$ . Aunque en esta



**Figura 5.5.** Concentración de  $NH_3$  calculada por el modelo frente al valor experimental en las series de experimentos correspondientes a las reacciones  $NO_2 + NH_3$ , SCR estándar, oxidación de  $NH_3$  y SCR rápida (Tablas 5.4-5.7 y 5.9).

serie algunos puntos presentan desviaciones apreciables, sin embargo se consideran de escasa trascendencia, ya que las condiciones de los ensayos se encuentran muy alejadas de los intervalos de operación SCR en la aplicación real. Las predicciones del modelo para los experimentos de la serie  $\text{NO}_2 + \text{NH}_3$  (puntos azules) y SCR rápida (puntos rosas) presentan una correlación muy elevada.

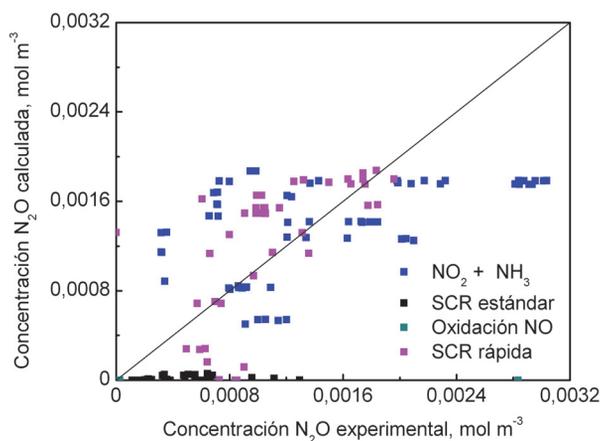
Analogamente, en la Figura 5.6 se muestran las concentraciones calculadas frente a las experimentales para la especie  $\text{NO}_2$  a la salida del reactor, correspondientes al subsistema  $\text{NO}_2 + \text{NH}_3$  (experimentos 1-62, Tablas 5.4 y 5.5), la reacción SCR estándar (experimentos 63-98, Tabla 5.6), oxidación de  $\text{NO}$  (experimentos 121-133, Tabla 5.8) y reacción SCR rápida (experimentos 134-176, Tabla 5.9). La serie correspondiente a la oxidación de amoníaco no aparece ya que ambos valores (experimental y calculado) son nulos en estas condiciones. Para la serie de ensayos con  $\text{NO}_2 + \text{NH}_3$  (puntos azules), las predicciones del modelo son algo inferiores a los valores experimentales especialmente en la zona central del gráfico, si bien los cuatro puntos más alejados corresponden a extremos de la



**Figura 5.6.** Concentración de  $\text{NO}_2$  calculada por el modelo frente al valor experimental en las series de experimentos correspondientes a las reacciones  $\text{NO}_2 + \text{NH}_3$ , SCR estándar, oxidación de  $\text{NO}$  y SCR rápida (Tablas 5.4-5.6, 5.8 y 5.9).

región experimental. Para la reacción de oxidación de NO (puntos verdes) las predicciones son realmente satisfactorias. En las dos series SCR, estándar (puntos negros) y rápida (puntos rosas), el modelo predice concentraciones de NO<sub>2</sub> a la salida superiores a las observadas experimentalmente, especialmente en la serie correspondiente a la reacción SCR rápida. Este aspecto puede considerarse como una de las debilidades del modelo, cuya mejora debe continuar realizándose (trabajos futuros).

Finalmente, en la Figura 5.7 se muestran los valores predichos y experimentales correspondientes a las series de experimentos del subsistema de reacciones NO<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> (experimentos 1-62, Tablas 5.4 y 5.5), reacción SCR estándar (experimentos 63-98, Tabla 5.6), oxidación de NO (experimentos 121-133, Tabla 5.8) y reacción SCR rápida (experimentos 134-176, Tabla 5.9). Como puede observarse, para esta especie, el modelo predice deficitariamente lo que experimentalmente sucede y muestra desviaciones importantes. Por un lado, el modelo predice concentraciones de N<sub>2</sub>O a la salida prácticamente nulas en la serie



**Figura 5.7.** Concentración de N<sub>2</sub>O calculada por el modelo frente al valor experimental en las series de experimentos correspondientes a las reacciones NO<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>, SCR estándar, oxidación de NO y SCR rápida (Tablas 5.4-5.6, 5.8 y 5.9).

de experimentos SCR. Por otro lado, aunque hay una correlación limitada entre los valores previstos y los experimentales en las otras dos series, que debe considerarse insuficiente, aún teniendo en cuenta que el intervalo de variabilidad de la concentración de esta especie (máximo 70 ppm) es mucho más reducido que el de las especies mayoritarias (entre 300-800 ppm para NO y NH<sub>3</sub>).

Una de las razones por las que el ajuste de la especie N<sub>2</sub>O no logra progresar suficientemente en la optimización del modelo se debe a considerar el mismo peso relativo de todas las especies en la valoración de la función objetivo. Así, las especies que se encuentran en concentraciones más elevadas aportan un mayor peso en el cálculo de la función objetivo y el esfuerzo en la optimización se centra principalmente en la mejora de los ajustes de estas especies, concretamente NO y NH<sub>3</sub>. En un intento de paliar este inconveniente, se realizaron distintos ajustes ponderando las especies en la función objetivo; sin embargo, con estas modificaciones no se consiguió una mejora sustancial de la calidad del ajuste.

Los valores de los parámetros cinéticos óptimos se resumen en la Tabla 5.11. Junto a los valores óptimos se muestran los intervalos de confianza para un 95% de probabilidad para los valores de las energías de activación.

Para valorar la calidad del ajuste, se ha realizado un análisis de varianza, cuyos valores más representativos se muestran en la Tabla 5.12. El modelo es capaz de explicar un gran porcentaje de las variaciones de las variables con un coeficiente de determinación  $r^2 = 0,952$ . El test F resulta en un valor muy superior al tabulado para un 99% de probabilidad (2,3), por lo que el modelo propuesto es consistente y explica adecuadamente los cambios en las concentraciones de cada una de las especies del sistema. El error estándar calculado para el ajuste ha resultado de  $1,3 \times 10^{-3}$  mol m<sup>-3</sup>. Aunque, tal como ya se ha comentado, existe un margen de mejora del modelo, especialmente en cuanto a las predicciones de las concentraciones de NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O, los estadísticos del ajuste global proporcionan valores de significación suficiente para que el modelo pueda utilizarse en la simulación del comportamiento de reactores monolíticos.

**Tabla 5.11.** Parámetros cinéticos del modelo globalizado basado en las siete etapas planteadas para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> (reacciones I-VII, Ecs. 5.1-5.5, 5.15 y 5.23).

Constantes cinéticas	Factores preexponenciales		Energía de activación, kJ mol <sup>-1</sup>	Intervalo confianza (95%)
	Valor	Unidades		
$k_I$	$1,59 \times 10^{12}$	$m^6 g^{-1} h^{-1} mol^{-1}$	108,11	± 0,40
$k_{II}$	$6,81 \times 10^5$	$m^{4,5} m^{-3} h^{-1} mol^{-0,5}$	12,39	± 3,01
$k_{III}$	$1,09 \times 10^{12}$	$m^9 g^{-1} h^{-1} mol^{-2}$	91,45	± 1,58
$k_{IV}$	$9,40 \times 10^9$	$m^9 g^{-1} h^{-1} mol^{-2}$	41,98	± 1,15
$k_V$	$3,07 \times 10^{12}$	$m^6 g^{-1} h^{-1} mol^{-1}$	118,10	± 29,21
$k_{VI}$	$4,48 \times 10^{18}$	$m^6 g^{-1} h^{-1} mol^{-1}$	152,34	± 1,44
$k_{VII}$	$2,45 \times 10^{28}$	$m^6 g^{-1} h^{-1} mol^{-1}$	257,92	± 6,16
$K_{NH_3}$	$7,66 \times 10^{-7}$	$m^3 mol^{-1}$	99,19 <sup>a</sup>	-
$K_{NO}$	$8,61 \times 10^{-4}$	$m^{1,5} mol^{-0,5}$	57,28 <sup>a</sup>	-

<sup>a</sup>En el caso de NH<sub>3</sub> y NO, este valor se corresponde con las entalpías del proceso de adsorción y la reacción de oxidación, respectivamente.

**Tabla 5.12.** Análisis de varianza para el ajuste del modelo globalizado propuesto.

Fuente de error	Suma cuadrados	Grados libertad	Cuadrado medio	F	Probabilidad
Ajustado	$5,58 \times 10^{-3}$	14	$3,98 \times 10^{-4}$	226,1	>99,9%
Residual	$2,84 \times 10^{-4}$	161	$1,76 \times 10^{-6}$		
Total	$5,86 \times 10^{-3}$	175			

### 5.5.1. Influencia de los controles difusionales en los experimentos realizados para la obtención y el análisis de datos cinéticos

Dada la elevada velocidad espacial utilizada en los experimentos realizados en los reactores del laboratorio, GHSV = 90.000 h<sup>-1</sup>, equivalente a una velocidad lineal de paso de los gases por el lecho catalítico de 37 cm s<sup>-1</sup>, puede asegurarse la

ausencia de gradientes difusionales en la película gaseosa que rodea la partícula de catalizador [327, 328].

Sin embargo, teniendo menos seguridad acerca de la posible presencia de controles difusionales en el interior de la partícula de catalizador, una vez estimadas las velocidades de reacción de cada una de las etapas del modelo presentado, se ha optado por determinar los posibles valores del módulo de Thiele generalizado:

$$\Phi_0 = \frac{V_p}{S_p} \sqrt{\frac{r_i}{C_{A,s}} \frac{1}{D_{\text{eff}}}} \quad (5.43)$$

Como situación más desfavorable, se ha determinado el valor de la velocidad de reacción máxima para cada una de las siete reacciones consideradas. Los valores del módulo de Thiele y de factor de eficacia estimados se muestran en la Tabla 5.13. A 300 °C, las velocidades de reacción máximas estimadas mediante las ecuaciones cinéticas corresponden en su mayor parte a las condiciones de entrada. Las velocidades de reacción mayores corresponden a las reacciones II y III, alcanzándose valores del módulo de Thiele de 0,61 y 0,62, lo que se corresponde con factores de eficacia de 0,976 y 0,975. Para el resto de las reacciones, el factor de eficacia estimado es superior a 0,999. Por consiguiente, dado que los factores de eficacia son en todos los casos superiores a 0,95, la aproximación de ausencia de control difusional interno se considera plenamente justificada.

A 350 °C, la velocidad de la reacción SCR estándar se incrementa notablemente y el factor de eficacia estimado para la reacción III resulta 0,897. En estas condiciones, los gradientes de concentración en el interior de la partícula son ya significativos. Teniendo en cuenta que las concentraciones de NO y NH<sub>3</sub> descienden rápidamente en la entrada del reactor (tal como se muestra en las Figuras 5.2 y 5.4) la velocidad de las reacciones en el interior del reactor se mantiene en valores muy inferiores a los máximos estimados. Es decir, que el gradiente de concentración en el interior de las partículas de catalizador sólo es importante a la entrada al reactor. Por este motivo, produciéndose un gradiente

**Tabla 5.13.** Valores estimados del módulo de Thiele y el factor de eficacia para cada una de las etapas del modelo globalizado, en las condiciones de reacción más desfavorables en cada caso.

Reacción	T = 300 °C		T = 350 °C	
	Módulo Thiele ( $\Phi_0$ )	Factor eficacia ( $\eta$ )	Módulo Thiele ( $\Phi_0$ )	Factor eficacia ( $\eta$ )
$\text{NH}_3 + 3/4\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2\text{O}$	0,14	0,999	0,34	0,992
$\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$	0,78	0,961	0,87	0,953
$\text{NH}_3 + \text{NO} + 1/4\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3/2\text{H}_2\text{O}$	0,80	0,960	1,73	0,844
$2\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,12	0,999	0,18	0,998
$4\text{NH}_3 + 3\text{NO}_2 \rightarrow 7/2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	0,005	1,000	0,014	1,000
$3\text{NH}_3 + 4\text{NO}_2 \rightarrow 7/2\text{N}_2\text{O} + 9/2\text{H}_2\text{O}$	0,18	0,998	0,64	0,974
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	0,10	0,999	0,84	0,956

de concentración en el interior de las partículas apreciable, se considera que su efecto sobre el estudio cinético realizado es mínimo y no justifica incorporar el complejo sistema de análisis de datos que se requiere en presencia de control difusional. Por otro lado, si bien se hubiese podido optar por prescindir de los experimentos realizados a 350 °C en el estudio cinético en reactor en lecho fijo, se ha considerado que la información a esa temperatura era de gran interés para mejorar la significación de las energías de activación.

## 5.6. VISIÓN GLOBAL Y CONCLUSIONES

En este capítulo se ha propuesto un modelo cinético global para la reacción  $\text{NH}_3\text{-NO/NO}_2/\text{O}_2$ . Se conoce que la adsorción y desorción de  $\text{NH}_3$  es una etapa clave para el estudio de la cinética  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  por lo que en una etapa previa se ha realizado el modelado cinético de la adsorción y desorción de  $\text{NH}_3$  sobre un catalizador  $\text{Cu/zeolita}$ . El modelo describe la evolución de la concentración de  $\text{NH}_3$  con el tiempo considerando los términos de flujo convectivo, dispersión axial y

adsorción/desorción. Se ha considerado que la velocidad de adsorción de NH<sub>3</sub> es proporcional a la constante cinética de adsorción, concentración de NH<sub>3</sub> y a la fracción libre de centros mientras que para las etapas de desorción se han planteado cinéticas de desorción tipo Temkin para los centros en los que el amoníaco está débilmente adsorbido y tipo Arrhenius para los centros de adsorción con mayor fuerza. El modelo que consta de tres tipos de centros de adsorción de NH<sub>3</sub> (débiles, fuertes y muy fuertes) ha logrado un alto grado de significación para la descripción de la evolución de NH<sub>3</sub> en las etapas de adsorción y desorción.

El modelo cinético global de la reacción NH<sub>3</sub>-SCR se ha basado en una selección de las etapas fundamentales, que consta de las siguientes reacciones: (I) oxidación de NH<sub>3</sub>, (II) oxidación de NO, (III) reacción estándar SCR, (IV) reacción rápida SCR, (v) reacción lenta SCR, (VI) formación de N<sub>2</sub>O y (VII) descomposición de N<sub>2</sub>O. Para la definición de las ecuaciones de velocidad se ha considerado que el amoníaco participa en las reacciones I, III, IV, V y VI una vez adsorbido sobre los centros ácidos de la zeolita, mientras que el resto de las especies lo hace directamente desde la fase gas. En primer lugar, se realizaron experimentos alimentando NH<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>, que permitieron analizar el subsistema independientes compuesto por las reacciones V, VI y VII, ya que en ausencia de O<sub>2</sub> y NO el resto de reacciones (I-IV) pueden considerarse despreciables. Una vez planteado el balance de materia diferencial para cada una de las especies del subsistema (NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O), se resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias tratando de obtener los mejores parámetros cinéticos (energía de activación y factor preexponencial) que minimicen la suma de los errores al cuadrado, considerando el error como la diferencia entre el valor de concentración experimental y el calculado. Se ha obtenido un buen ajuste entre el modelo y los resultados experimentales en un amplio rango de condiciones de reacción.

No ha sido posible plantear otro subsistema como el compuesto por las reacciones (V, VI y VII), cuyo análisis pudiera hacerse de forma independiente, ya que la introducción de NO activa todas las reacciones (I-VII) del esquema global SCR. Por lo tanto, se realizó una extensa experimentación realizando experimentos a distintas temperaturas, tiempos de contacto ( $W/Q$ ) y variando la

composición de entrada al reactor. El modelo propuesto ha sido capaz de seguir con mucha precisión las especies mayoritarias (NO y NH<sub>3</sub>) y se considera aceptable para el ajuste del resto de las especies, ya que los estadísticos del ajuste global proporcionan valores de significación suficientes. De este modo, el modelo desarrollado se considera válido para su implantación en la fase de simulación y aplicación a reactores monolíticos. No obstante, la inclusión de etapas de reacción adicionales a las consideradas en este trabajo, probablemente permitan la mejora del modelo cinético aquí presentado, especialmente en lo que se refiere a la evolución de N<sub>2</sub>O y NO<sub>2</sub>.

## **Chapter 6**

---

### **OPTIMIZATION AND SIMULATION OF MONOLITHIC SCR AND NSR-SCR SYSTEMS**

# Chapter 6

## OPTIMIZATION AND SIMULATION OF MONOLITHIC SCR AND NSR-SCR SYSTEMS

---

### **ABSTRACT**

*Se han preparado monolitos Cu/zeolita variando la metodología de preparación, el contenido de cobre y el tipo de zeolita (BETA, ZSM-5 o CHA). Se han utilizado dos metodologías de preparación: i) intercambio iónico de cobre sobre zeolita en polvo y posterior recubrimiento del monolito (IEA\*-R), ii) recubrimiento del monolito con zeolita y posterior intercambio iónico con cobre sobre la zeolita ya depositada (R-IEA\*). Se ha observado que los catalizadores monolíticos preparados por (IEA\*-R) resultan más activos en NH<sub>3</sub>-SCR debido a una mejor distribución espacial de la fase metálica y una mayor eficacia de intercambio iónico, que conlleva un mayor contenido de Cu. Al igual que con los catalizadores granulados, el monolítico recubierto con chabazita obtuvo la mayor eliminación de NO<sub>x</sub>. La inclusión del catalizador monolítico SCR corriente abajo de un catalizador NSR aumenta muy significativamente la eliminación de NO<sub>x</sub> hacia N<sub>2</sub>. En condiciones de operación óptimas (200 °C y exceso de H<sub>2</sub>, 4%) el sistema combinado NSR-SCR convierte el 93% del NO alimentado a N<sub>2</sub>.*

*En la segunda parte del capítulo se aborda la simulación de la reacción NH<sub>3</sub>-SCR en un canal monolítico, desarrollada sobre el modelo cinético desarrollado en el Capítulo 5. Se ha utilizado un modelo en 2D con simetría axial y se han obtenido los perfiles de velocidad de flujo y concentración de reactivos (NO, NH<sub>3</sub>) y productos (N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>) en función de la longitud y radio del canal del monolito. El modelo describe con precisión la evolución de la conversión de NO y NH<sub>3</sub> a bajas temperaturas, observándose desviaciones significativas a temperaturas superiores a 300 °C.*

## **6. OPTIMIZATION AND SIMULATION OF MONOLITHIC SCR AND NSR-SCR SYSTEMS**

$\text{NO}_x$  removal by SCR for the cleanup of diesel engine exhaust gases requires unequivocally some structured support, such as cordierite monoliths, due to the high volumetric flows, reduced space availability and the need of low pressure drop. These cordierite monoliths have to be washcoated with a porous material as zeolite in order to increase the specific surface area which permits an efficient incorporation of the active phases.

Most studies dealing with the nature of the active species or the influence of metal loading in  $\text{NH}_3$ -SCR reaction have been conducted on granulated catalyst, as we also did in the previous chapter. Now, we will test the  $\text{NH}_3$ -SCR activity of structured catalyst trying to relate it with the physico-chemical properties already reported in chapter 3. Note that two different methodologies have been used for the preparation of monolithic catalyst: i) washcoating of the bare zeolite on the monolith followed by copper ion exchange (R-IEA\*), and ii) copper ion exchange on powder zeolite followed by washcoating on the monolith (IEA\*-R). Optimum preparation procedure will be determined in order to maximize  $\text{NO}_x$  removal efficiency and product selectivity towards nitrogen. Then, following the optimum preparation procedure, three Cu/zeolite monolithic catalysts will be tested in the  $\text{NH}_3$ -SCR reaction using ZSM-5, BETA and CHA as zeolite substrates.

In order to achieve maximum  $\text{NO}_x$  removal efficiency when using combined NSR-SCR systems,  $\text{NH}_3$ -SCR activity at low temperature is particularly desired because the reductant supply ( $\text{NH}_3$ ) from the upstream NSR catalyst will occur at such temperature range. Thus, the preparation of Fe based monolithic catalyst has been disregarded due to the limited  $\text{NH}_3$ -SCR activity at low temperature and only Cu based monoliths will be tested in the NSR-SCR technology.

The operating variables such as reductant supply ( $\text{H}_2$ ) and temperature will be analyzed in order to complete the  $\text{NO}_x$  removal in the NSR-SCR combined system, using response surface methodologies (RSM). Also, the effect of the

inclusion of H<sub>2</sub>O to the feedstream will be analyzed in the double NSR-SCR configuration.

The optimal control for maximum performance of NSR-SCR systems realized by RSM methodology, although adequate for practical information to automobile engineers, however admits great improvement by application of modern computer software able to modelize the global converter as a “multiphysic process system”, especially when transport phenomena—momentum, heat and mass—and chemical kinetics involved in the system are mathematically described.

In the second part of this chapter, the monolithic catalytic converter is modeled using the software Comsol Multiphysics, on which the kinetic parameters estimated in Chapter 5 are included, as well as the momentum and mass conservation equations.

### **6.1. INFLUENCE OF THE PREPARATION PROCEDURE OF Cu/ZEOLITE MONOLITHIC CATALYSTS ON THE NH<sub>3</sub>-SCR ACTIVITY**

The SCR activity of synthesized monolithic catalysts varying the preparation method (IEA\*-R or R-IEA\*), copper content and type of zeolite (BETA or ZSM-5) has been evaluated in this section. The SCR tests were carried out feeding a gas stream composed of 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub> and Ar as carrier gas, measuring stepwise (50 °C) the NH<sub>3</sub>-SCR activity from 150 to 400 °C. The total flow rate was 3000 ml min<sup>-1</sup>, which corresponds to a space velocity of 28600 h<sup>-1</sup>. The activity of the catalysts was evaluated based on their NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> conversion and product selectivity defined in section 4.1.

Figure 6.1 shows NO and NH<sub>3</sub> conversions and selectivities towards N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and NO<sub>2</sub> as a function of the reaction temperature for the prepared Cu/zeolite monolithic catalysts. Besides, Table 6.1 resumes the temperature for maximum NO conversion and the corresponding NH<sub>3</sub> conversion and product selectivity (N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O).

The NO conversion trends are typical for NH<sub>3</sub>-SCR reactions, achieving maximum activity at intermediate temperature [112, 292], in line with granulated catalysts. NO<sub>x</sub> conversion increases with temperature because the NH<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> reactions are promoted, reaching a maximum conversion at intermediate temperatures and then decreasing as the oxidation of NH<sub>3</sub> with O<sub>2</sub> is favored at high temperature [217]. NH<sub>3</sub> conversion is also promoted with increasing reaction temperature until total conversion is achieved (100%), which is maintained for higher temperatures because the reaction between ammonia and oxygen prevails. Note that the temperature at which total NH<sub>3</sub> conversion is achieved is coincident with the temperature at which maximum NO conversion is obtained.

Some differences can be observed in the NO conversion profiles depending on the preparation procedure, copper content and the type of zeolite. As a general trend, the catalysts prepared by first ion exchanging the zeolite with Cu followed by washcoating on the monolith (IEA\*-R), enhanced NO conversion with respect to catalysts which were first washcoated with bare zeolite and subsequently exchanged with Cu (R-IEA\*). For example, the maximum NO<sub>x</sub> conversion resulted in 63% and 44% for MCuB(IEA\*-R)2,1 and MCuB(IEA\*-R)0,7 catalysts respectively, while MCuB(R-IEA\*)1,3 and MCuB(R-IEA\*)0,5 catalysts only converted 57% and 42% of the NO fed to the reactor, respectively. The different behavior between monoliths prepared by (IEA\*-R) or (R-IEA\*) was even more pronounced for H-ZSM-5 zeolite; the NO<sub>x</sub> conversion maximum resulted in 79% and 60% for MCuZ(IEA\*-R)2,1 and MCuZ(R-IEA\*)0,8 catalysts, respectively, while MCuZ(R-IEA\*)1,3 and MCuZ(R-IEA\*)0,3 only converted 56 and 49%, respectively.

The higher NO<sub>x</sub> conversion achieved by catalysts prepared by (IEA\*-R) is thought to be related to the ion-exchange efficiency and also to the distribution of copper in washcoated monoliths. On one hand, the ion exchange over powder zeolite is more effective, and thus results in higher copper loadings, which enhances the NO<sub>x</sub> conversion. On the other hand, XPS analysis revealed that this preparation procedure (i.e., IEA\*-R) obtained more homogeneous distribution of copper with no significant differences between the internal channels and the external ring which also seems to be beneficial for the NO<sub>x</sub> conversion. The temperature at which maximum NO conversion is achieved (Table 6.1) is also

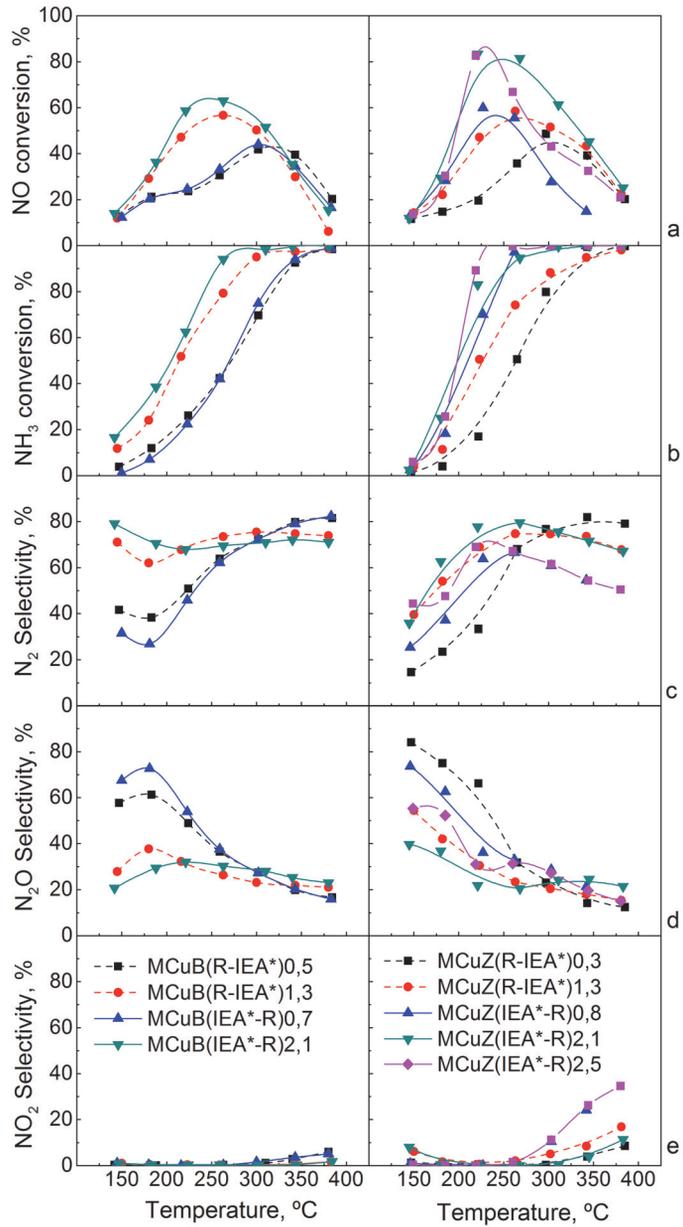
influenced by the preparation procedure and, therefore, by the copper content. The catalysts prepared by first exchanging the powder zeolite with copper and subsequent washcoat of the monolith (IEA\*-R) achieved their maximum NO conversion at lower temperature, what is related to the higher amount of CuO clusters in the zeolite, as it has been reported by XPS results.

The comparison among catalysts prepared by the same procedure (IEA\*-R or R-IEA\*) but with different copper loading evidenced the enhancement of NO conversion with increasing copper loading. Furthermore, it was observed that the higher the copper loading, the lower the temperature at which maximum NO conversion was obtained, due to the formation of a higher amount of CuO clusters in the zeolite. As an example, MCuB(IEA\*-R)0,7 achieved maximum NO conversion of 44% at 300 °C, while the maximum NO conversion was 63% for MCuB(IEA\*-R)2,1 catalyst, which was obtained at 260 °C. In the same line, MCuZ(IEA\*-R)2,5 catalyst evidenced the beneficial effect of higher copper loading for increasing NO elimination, which resulted in 83%, and also for moving

**Table 6.1.** Temperature for maximum NO conversion and the corresponding NH<sub>3</sub> conversion and product selectivity towards N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O.

Catalyst	Values for maximum NO conversion					T window, °C (X <sub>NO</sub> > 70%)
	X <sub>NO, max</sub> , %	T, °C	X <sub>NH<sub>3</sub></sub> , %	S <sub>N<sub>2</sub></sub> , %	S <sub>N<sub>2</sub>O</sub> , %	
MCuZ(IEA*-R)0,8	60,3	220	70,0	63,9	36,1	n.a.*
MCuZ(IEA*-R)2,1	79,5	260	83,0	77,7	21,8	220-290 (70)
MCuZ(IEA*-R)2,5	82,6	220	89,2	68,9	31,0	210-260 (50)
MCuZ(R-IEA*)0,3	48,9	300	79,8	76,8	23,0	n.a.
MCuZ(R-IEA*)1,3	56,3	260	74,2	74,7	23,2	n.a.
MCuB(IEA*-R)0,7	44,1	300	74,9	72,3	27,3	n.a.
MCuB(IEA*-R)2,1	62,8	260	94,1	69,4	30,3	n.a.
MCuB(R-IEA*)0,5	42,1	300	69,6	72,3	27,4	n.a.
MCuB(R-IEA*)1,3	56,7	260	79,3	73,4	26,4	n.a.
MCuCHA(R)2,0	97,5	260	83,4	80,5	19,5	200-325 °C (125)

\* non achievable



**Figure 6.1.** Conversion of a) NO, b)  $\text{NH}_3$  and selectivity towards c)  $\text{N}_2$ , d)  $\text{N}_2\text{O}$  and e)  $\text{NO}_2$  during SCR reactions for CuB (right) and CuZ (left) monolithic catalysts. Feed: 750 ppm NO, 750 ppm  $\text{NH}_3$ , 6%  $\text{O}_2$  in Ar as balance. GHSV = 90000  $\text{h}^{-1}$ .

the NH<sub>3</sub>-SCR activity to lower temperatures. However, as already observed for granulated catalysts, the enhancement of low temperature activity penalizes high temperature activity due to an increasing oxidation ability of the catalyst which consumes ammonia unselectively.

Thus, after analyzing the behavior of the catalysts in granulated and monolithic form, it can be suggested that CuO clusters are implicated, at least slightly, in the NO to NO<sub>2</sub> oxidation at low temperature, what activates fast SCR reaction ( $2\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) and, consequently, increases NO<sub>x</sub> conversion at low temperature [208, 212, 252]. On the other hand, catalysts which were first washcoated with bare zeolite (R-IEA\*) incorporated less amount of copper to their structure due to a less efficient ion-exchange and, therefore, less CuO clusters were deposited, increasing the high temperature NH<sub>3</sub>-SCR performance.

Figure 6.1c shows that nitrogen selectivity is also affected by the preparation procedure. As a general trend, nitrogen selectivity is higher for catalysts prepared by (IEA\*-R) with respect to catalysts prepared by (R-IEA\*). The improvement in nitrogen selectivity for catalysts prepared by (IEA\*-R) is related to the higher copper loading and also to a better distribution of the metal over the monolith. Figure 6.1d shows that the diminution of nitrogen selectivity at low temperatures is, in line with granulated catalysts, due to the formation of N<sub>2</sub>O. It can be observed that catalysts with lower copper loading obtained higher N<sub>2</sub>O selectivities, i.e., 73% and 38% for MCuB(IEA\*-R)0,7 and MCuB(IEA\*-R)2,1, respectively, at 180 °C. This value decreases progressively with temperature down to 20% at 380 °C. As a general trend, N<sub>2</sub>O formation is significantly higher in monolithic catalysts with respect to powder catalysts. This fact could be related to the fluid dynamics of the gas stream inside the monolith channel where a laminar flow is expected in contrast to the turbulent flow expected in granulated catalysts. Besides, the inclusion of SiO<sub>2</sub> as part of the monolith washcoat (for improving mechanical properties) could also favor the formation of N<sub>2</sub>O.

On the other hand, the nitrogen selectivity loss at high temperature for ZSM-5 based catalysts (almost negligible for BETA based catalysts), is due to the

formation of NO<sub>2</sub> (Figure 6.1e), which can increase up to 25% at highest temperatures (380 °C). As previously discussed, the higher quantities of CuO clusters in ZSM-5 based catalysts promote the oxidation of NH<sub>3</sub> and NO in order to form NO<sub>2</sub>, which is beneficial to enhance low temperature SCR but to the detriment of high temperature activity.

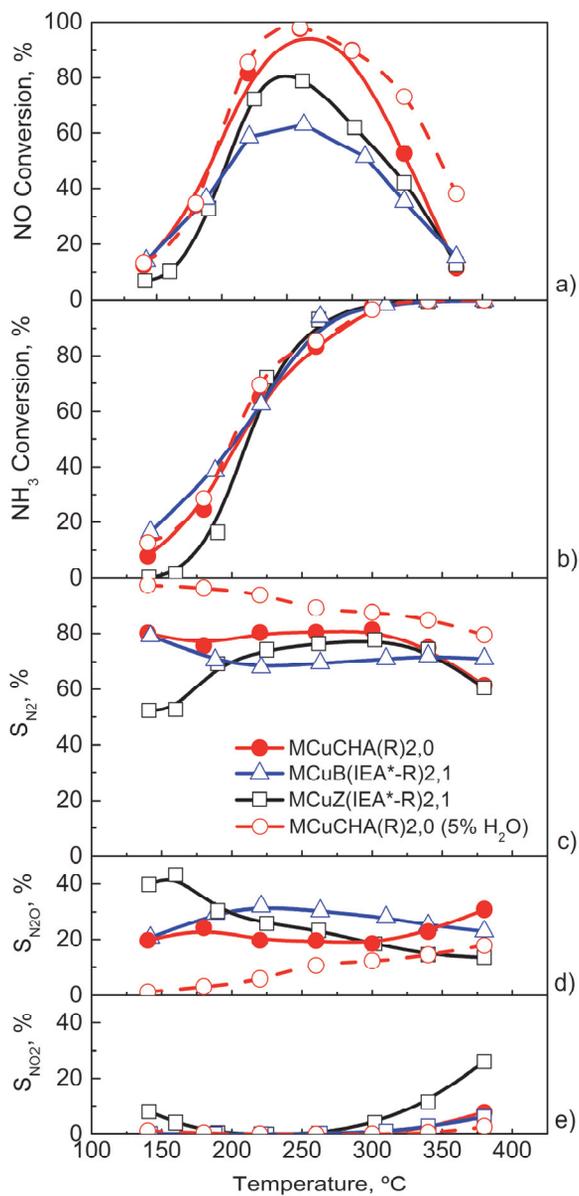
Thus, it can be concluded that (IEA\*-R) preparation procedure, i.e. ion exchange of Cu over powder zeolite followed by washcoating, leads to a more active NH<sub>3</sub>-SCR monoliths due to a more homogeneous distribution of copper and also due to a more effective ion exchange which ultimately results in higher Cu loading. This procedure (IEA\*-R) has been utilized for preparing Cu/zeolite monoliths used in successive sections.

## **6.2. EVALUATION OF NH<sub>3</sub>-SCR ACTIVITY OF Cu BASED MONOLITHS WITH DIFFERENT ZEOLITE SUPPORTS: BETA, ZSM-5 AND CHA**

Based on the excellent catalytic results of granulated Cu/chabazite catalyst, we proceeded with the preparation of Cu/chabazite monolithic catalyst following the optimum methodology determined in previous section to be compared with BETA and ZSM-5 based catalysts.

Figure 6.2 shows the NO and NH<sub>3</sub> conversions as well as N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub> selectivities, with reaction temperature in SCR experiments for the catalysts in their monolithic form. The performance of MCuCHA(R)2,0 in Figure 6.2 is also shown when 5% of water was added to the feedstream (dashed lines).

As seen in Figure 6.2, MCuCHA(R)2,0 shows the best catalytic behavior compared to MCuB(IEA\*-R)2,1 and MCuZ(IEA\*-R)2,1 catalysts. MCuCHA(R)2,0 achieves a maximum NO conversion of 98% at 260 °C, and NO conversion values above 80% within 220-320 °C, regardless the presence or absence of water in the feedstream. It is worth to note that at higher temperatures the NO removal is significantly improved when water is present in the feedstream. These results reveal a significant catalytic improvement of chabazite catalyst compared to the other conventional zeolites, NO conversions of which are below 80% within the



**Figure 6.2.** a) Conversion of NO and b) NH<sub>3</sub> and product selectivity towards c) N<sub>2</sub>, d) N<sub>2</sub>O and e) NO<sub>2</sub> during SCR reaction for the prepared monoliths.

whole studied temperature range. The maximum NO conversions for ZSM-5 and BETA monoliths were 80% and 63%, respectively.

Furthermore, MCuCHA(R)2,0 gave maximum N<sub>2</sub> selectivity, even better when water is present in the feedstream. High N<sub>2</sub> selectivity values (~ 98%) are achieved at low temperatures (~140 °C), whereas a gradual decrease of the N<sub>2</sub> selectivity is observed when increasing the reaction temperature (80% at 380 °C, see Figure 6.2c). On the other hand, selectivity towards N<sub>2</sub>O increases progressively from negligible at 140 °C to 15% at 380 °C (Figure 6.2d). NO<sub>2</sub> selectivity is practically negligible regardless of temperature (Figure 6.2e). The differences in activity and selectivity between the three catalysts may be, in line with granulated catalysts, related to fundamental structural differences, such as pore size and copper location in the catalysts [264]. In addition, the higher surface area and acidity of CuCHA(R)2,0 catalyst could also explain its better NH<sub>3</sub>-SCR performance.

In the absence of water, the distribution of products regarding reaction temperature for the different zeolites is very similar, although at temperatures up to 300 °C the performance of chabazite is significantly superior, with higher N<sub>2</sub> selectivity and lower N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub> formation. In summary, MCuCHA(R)2,0 catalyst performs much better than MCuZ(IEA\*-R)2,1 and MCuB(IEA\*-R)2,1 for the elimination of nitrogen oxides within a wide reaction temperature window with very high N<sub>2</sub> selectivity.

### **6.3. EVALUATION OF DeNO<sub>x</sub> ACTIVITY WITH SINGLE-NSR OR COMBINED NSR-SCR MONOLITHIC CONFIGURATIONS**

In order to study the viability of NSR-SCR technology for NO elimination in the practical application of diesel engines, a monolith-monolith configuration needs to be studied, since the pressure drop is a critical parameter in the arrangement of this technique. For catalytic performance evaluation of NSR and NSR-SCR configurations, the following catalytic parameters have been used, already defined in section 4.2.4 of Chapter 4: NO conversion ( $X_{NO}$ ) NH<sub>3</sub> production

( $P_{\text{NH}_3}$ ),  $\text{N}_2\text{O}$  production ( $P_{\text{N}_2\text{O}}$ ) and  $\text{N}_2$  production or efficiency system ( $E^{\text{NSR-SCR}}$  and  $E^{\text{NSR}}$  or  $P_{\text{N}_2}$ ). The feedstream was composed of 750 ppm of NO, 6%  $\text{O}_2$  and Ar as balance during the lean period, replacing the  $\text{O}_2$  by 4%  $\text{H}_2$  during the rich period.

Figure 6.3 shows NO conversion and  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_2$  yields as a function of the reaction temperature for single-NSR and coupled NSR-SCR configurations with both catalysts in their monolithic form.  $\text{MCuCHA(R)2,0}$  and  $\text{MCuZ(IEA*-R)2,1}$  catalysts have been used as SCR catalyst due to their high  $\text{NH}_3$ -SCR activity observed in previous section.

As can be observed in Figure 6.3, single-NSR configuration shows limited NO conversion in the whole temperature range (<70%). Besides, significant amounts of  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_2$  are detected at the reactor exit at low (<200 °C) and high (>250 °C) temperatures, respectively. At low temperatures  $\text{NH}_3$  is not able to further react with stored nitrates located downstream the hydrogen front and thus, leaves the reactor unreacted. On the other hand, at high temperatures platinum is able to oxidize NO to  $\text{NO}_2$  but the latter cannot be efficiently stored in barium storage sites due to a decreasing stability of nitrites and nitrates with increasing temperature.  $\text{N}_2\text{O}$  formation is almost negligible in the whole temperature range.

NO conversion is greatly enhanced when  $\text{MCuZ(IEA*-R)2,1}$  monolithic catalyst is placed downstream NSR. The highest conversion enhancement takes place at 200 °C, temperature at which single-NSR presents an NO conversion of 56% whereas coupled NSR-SCR 86%. At such conditions,  $\text{NH}_3$  yield at NSR reactor exit (30%) is reduced to practically zero after the gas stream goes through the SCR catalyst and increases abruptly the  $\text{N}_2$  yield from 20% (NSR) up to 80% (NSR-SCR). At lower temperatures (150 °C)  $\text{NH}_3$  production at NSR exit is maintained (30%) and higher  $\text{NH}_3$  adsorption capacity is expected in SCR. However, adsorbed  $\text{NH}_3$  is not able to react with NO that slips the NSR due to a limited  $\text{NH}_3$ -SCR activity of  $\text{MCuZ(IEA*-R)2,1}$  at low temperatures (see Figure 6.2) and thus the NO conversion enhancement among single-NSR and coupled NSR-SCR configuration decreases. The benefit of the combined NSR-SCR configuration is also reduced at high temperatures due to  $\text{NH}_3$  production decrease during NSR catalyst

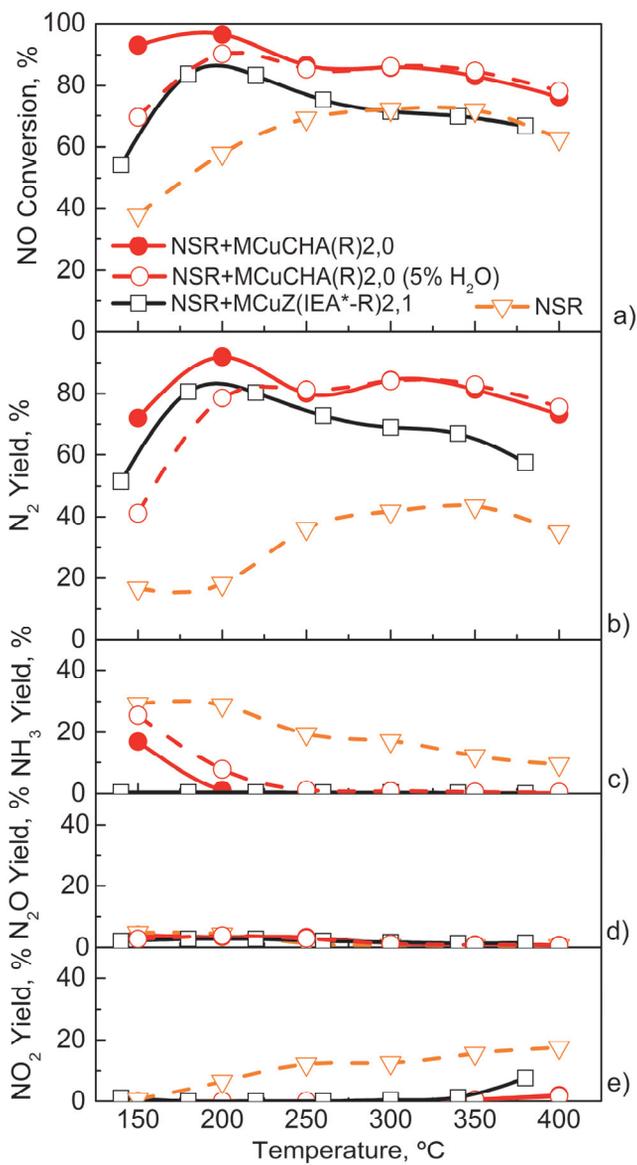


Figure 6.3. a) Conversion of NO and b) N<sub>2</sub>, c) NH<sub>3</sub>, d) N<sub>2</sub>O and e) NO<sub>2</sub> yields during NSR and NSR-SCR reaction for monolith form NSR and SCR catalysts.

regeneration. With increasing temperature, intermediate  $\text{NH}_3$  further reacts with stored nitrates in NSR leading to a  $\text{N}_2$  production increase (42% at 350 °C) but limiting the  $\text{NH}_3$  production (12%) and thus, the reductant availability for the downstream  $\text{NH}_3$ -SCR catalyst.

NSR-SCR combined systems exhibit different performance when  $\text{MCuCHA(R)2,0}$  monolithic catalyst was used as downstream SCR catalyst. Chabazite based monolith presents a lower  $\text{NH}_3$  adsorption capacity than ZSM-5 based monolith at 150 °C.  $\text{NH}_3$  production at the NSR reactor exit (30%) only decreases to (18%) after going through CHA based SCR monolith with respect to almost total  $\text{NH}_3$  adsorption observed for ZSM-5 based monolith. Although  $\text{MCuCHA(R)2,0}$  catalyst presents lower  $\text{NH}_3$  adsorption capacity, placing it downstream an NSR catalyst produces a notable NO conversion increase at 150 °C (93%) with respect to single-NSR (38%) and combined NSR-SCR with ZSM-5 based catalyst (60%). This fact is related to higher  $\text{NH}_3$ -SCR activity of  $\text{MCuCHA(R)2,0}$  catalyst at low temperature. Optimum operating temperature of combined NSR-SCR system with chabazite based catalyst is found at 200 °C, achieving a nitrogen yield as high as 91%.

The addition of water in NSR-SCR combined systems has a negative impact in the  $\text{DeNO}_x$  performance, in contrast to the activity increase observed for  $\text{NH}_3$ -SCR when  $\text{H}_2\text{O}$  is added to the feedstream. Water addition can affect the following important reactions in NSR-SCR system among others: i) NO to  $\text{NO}_2$  oxidation in NSR; ii)  $\text{NO}_x$  storage on NSR; and iii)  $\text{NH}_3$  adsorption on SCR. It is known that NO to  $\text{NO}_2$  oxidation is limited in NSR due to the inclusion of water which ultimately reduces the adsorption capacity because the storage of NO is less favored than  $\text{NO}_2$ . Besides, the formation of lower amounts of  $\text{NO}_2$  at NSR exit penalizes the NO conversion in the subsequent SCR because fast SCR reaction cannot be activated. On the other hand, water also competes with NO for the storage sites, reducing the availability due to  $\text{Ba(OH)}_2$  formation. Finally, as can be observed in Figure 6.3, water inhibits the adsorption capacity of  $\text{NH}_3$  in SCR. Note that  $\text{NH}_3$  yield is higher in the presence of water (25%) with respect to the absence (18%). Thus, it can be concluded that  $\text{H}_2\text{O}$  addition reduces the  $\text{DeNO}_x$  performance of NSR-SCR combined systems especially at low temperatures.

#### 6.4. DeNO<sub>x</sub> PERFORMANCE OF NSR AND NSR-SCR CONFIGURATIONS WITH SIMULTANEOUS VARIATION OF TEMPERATURE AND REDUCTANT CONCENTRATION

After analyzing the catalytic behavior of the double NSR-SCR configuration feeding a constant H<sub>2</sub> concentration of 4%, we proceed with the study of the combined effect of temperature and H<sub>2</sub> concentration ( $C_{H_2}$ ) on the catalytic performance of the NSR and NSR-SCR systems composed of Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MCuCHA(R)2,0 monoliths, i.e. the most active SCR monolith in the NH<sub>3</sub>-SCR reaction. DeNO<sub>x</sub> performance of single-NSR and combined NSR-SCR will be evaluated by response surface methodologies (RSM) of NO<sub>x</sub> removal, and NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub> production. It is intended to control the H<sub>2</sub> injection to maximize the final formation of N<sub>2</sub>, by controlling the intermediate production of NH<sub>3</sub> in the NSR. The ultimate goal of this section is to determine the optimum NSR operational conditions in which an adequate production of ammonia would allow maximizing NO conversion to N<sub>2</sub> in the NSR-SCR double configuration.

The following gas stream composition was used for these experiments: 750 ppm NO and 6% O<sub>2</sub> during the lean period (150 s) and 750 ppm of NO and H<sub>2</sub> concentrations in the range 1-4% during the rich period (20 s). Total flow rate was set at 1800 ml min<sup>-1</sup>, resulting in a space velocity of 17100 h<sup>-1</sup>. This lower flow has been used to increase differences in the NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub> productions in the Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NSR catalyst at different temperatures and H<sub>2</sub> concentrations during the rich period. The following temperature and H<sub>2</sub> concentration levels were set in order to construct the response surface: 150, 200, 250, 300, 350 and 400 °C for temperature and 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, and 4.0% for H<sub>2</sub> concentration. 3D figures were plotted based on the response parameter in the H<sub>2</sub> concentration and temperature plane defined by 6×7 matrix. NO<sub>x</sub> conversion has been calculated in this section to include NO and NO<sub>2</sub> removal, according to the Eq. (6.1), whereas N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> production have been calculated with Eqs. (4.10) and (4.13),

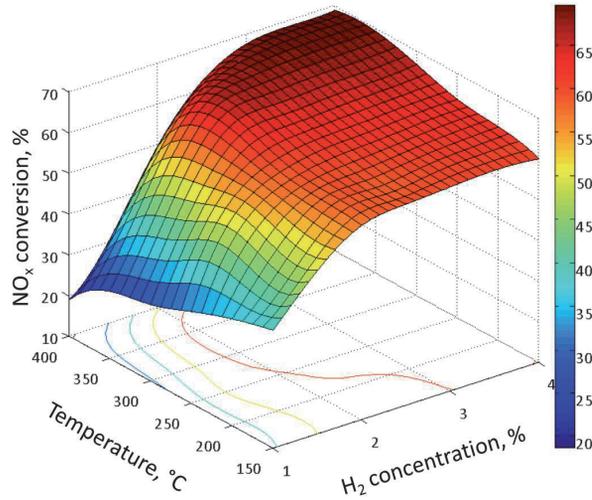
$$X_{NO_x} = \frac{F_{NO}^{in} - F_{NO_x}^{out}}{F_{NO}^{in}} \times 100 \quad (6.1)$$

Figure 6.4, 6.5 and 6.6 shows the response surface of  $\text{NO}_x$  removal,  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2$  production, respectively, for the single-NSR configuration in the temperature and  $\text{H}_2$  concentration domain, constructed by interpolation of experimentally obtained data.

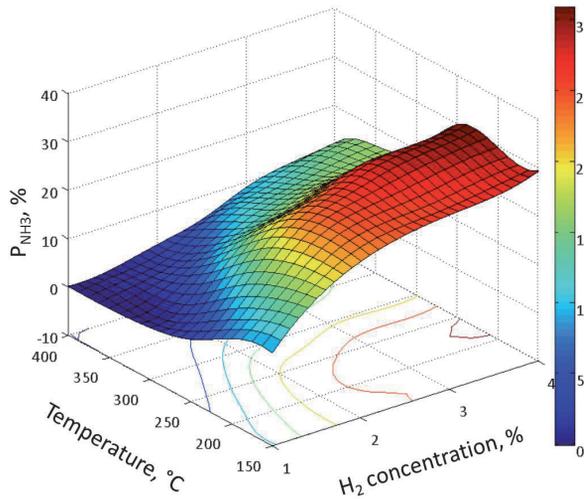
The highest  $\text{NO}_x$  removal (69%) for single-NSR catalyst was achieved in the temperature region ranging from 320 to 400 °C and  $\text{H}_2$  concentrations greater than 2.5%, i.e. high temperatures and excess of hydrogen during the regeneration step that assures a complete regeneration of  $\text{NO}_x$  trapping sites (Figure 6.4). In contrast, lower temperatures and lower  $\text{H}_2$  concentrations penalized the  $\text{NO}_x$  removal. On one hand, lower temperatures limit the oxidation of  $\text{NO}$  to  $\text{NO}_2$  [55], which lead to a lower storage capacity of  $\text{Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$ . On the other hand, hydrogen concentrations below 2% decreased sharply the  $\text{NO}_x$  removal which is the result of an inefficient regeneration of the catalyst [55] and penalizes the  $\text{NO}_x$  storage capacity.

As can be observed in Figure 6.5,  $\text{NH}_3$  production is enhanced in NSR with increasing  $\text{H}_2$  concentration and decreasing temperature. In fact, maximum  $\text{NH}_3$  production (31%) is detected in the temperature range 200-250 °C and with the highest  $\text{H}_2$  concentration (4%). Increasing temperature produces a progressive decrease in  $\text{NH}_3$  production due to the activation of the reaction between ammonia and stored nitrates, which favors nitrogen formation [329, 330]. Feeding excess hydrogen (4%)  $\text{NH}_3$  production decreases from 31% to 10% due to the aforementioned effect. On the other hand, hydrogen concentrations in defect for complete regeneration of NSR (<2%) favors the formation of less reduced nitrogen species than  $\text{NH}_3$ , as  $\text{N}_2$  or  $\text{N}_2\text{O}$  [57, 302]. Besides, it is worth to note that for low  $\text{H}_2$  concentration the storage of  $\text{NO}_x$  is limited, as already observed in Figure 6.4, which also reduces the amount of potential nitrogen compounds which can drive to  $\text{NH}_3$  during the regeneration step.

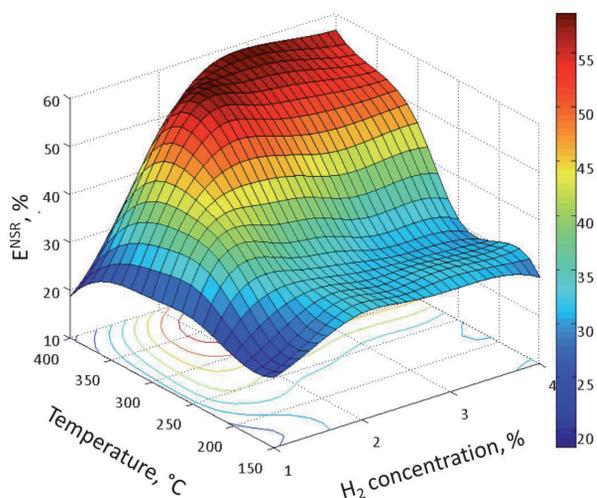
Figure 6.6 reports that optimum operating conditions when running the single-NSR configuration are temperatures of 350-400 °C and  $\text{H}_2$  concentrations between 2 and 3.5% in order to maximize nitrogen production (55-60%). Note that elevated  $\text{N}_2$  production will be the result of high  $\text{NO}_x$  removal (Figure 6.4) and



**Figure 6.4.** Response surface for NO<sub>x</sub> conversion at the converter exit in the temperature and H<sub>2</sub> concentration domain for single-NSR configuration.



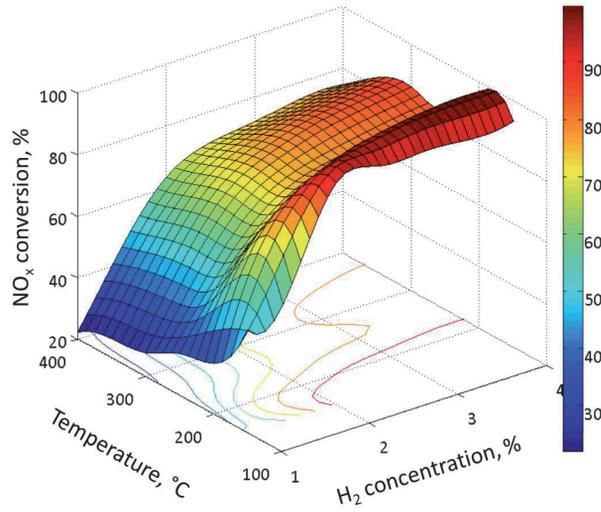
**Figure 6.5.** Response surface for NH<sub>3</sub> production at the converter exit in the temperature and H<sub>2</sub> concentration domain for single-NSR configuration.



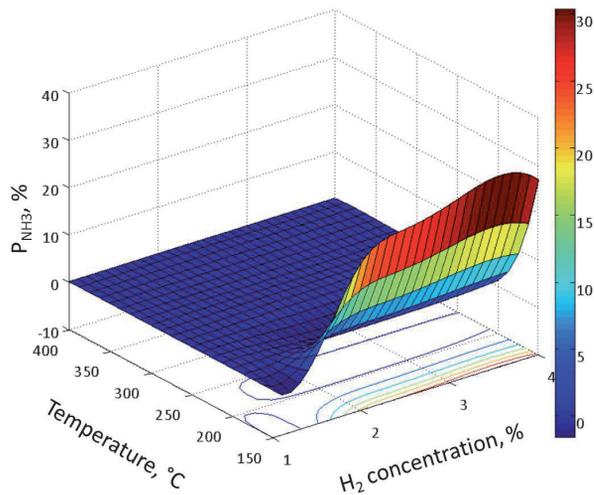
**Figure 6.6.** Response surface for NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) removal efficiency achieving N<sub>2</sub> at the exit of the converter when varying temperature and H<sub>2</sub> concentration for single-NSR configuration.

low NH<sub>3</sub> production (Figure 6.5) at the reactor exit. When running NSR in the low temperature limit for maximizing nitrogen production (350 °C) stoichiometric amount of H<sub>2</sub> should be injected in order to reduced stored nitrates, nor in excess nor in defect. Otherwise, a defect of H<sub>2</sub> would result in NO<sub>x</sub> removal penalization and an excess of H<sub>2</sub> would promote NH<sub>3</sub> formation. When running NSR in the high temperature limit (400 °C) slightly higher amounts of H<sub>2</sub> can be injected during NSR regeneration (up to 3.5%) because at such high temperature the reduction of stored nitrates with H<sub>2</sub> drives selectively to nitrogen with low NH<sub>3</sub> formation.

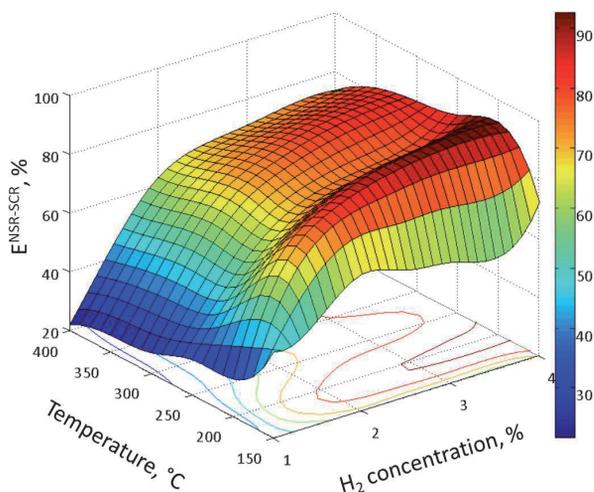
Figure 6.7, 6.8 and 6.9 shows the response surface of NO<sub>x</sub> removal, and NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub> production, respectively, for the combined NSR-SCR configuration in the temperature and H<sub>2</sub> concentration domain, constructed by interpolation of experimentally obtained data.



**Figure 6.7.** Response surface for NO<sub>x</sub> conversion in the temperature and H<sub>2</sub> concentration domain for combined NSR-SCR configuration.



**Figure 6.8.** Response surface for NH<sub>3</sub> production in the temperature and H<sub>2</sub> concentration domain for combined NSR-SCR configuration.



**Figure 6.9.** Response surface for NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) removal efficiency achieving N<sub>2</sub> at the exit of the converter when varying temperature and H<sub>2</sub> concentration for combined NSR-SCR configuration.

A great enhancement of NO<sub>x</sub> conversion in practically the whole temperature range is obtained when MCuCHA(R)2,0 SCR monolith is placed downstream NSR. Especially remarkable is the benefit obtained in the NO<sub>x</sub> removal at low temperatures for the NSR-SCR configuration due to the high production of NH<sub>3</sub> at the NSR outlet (Figure 6.6) which is utilized in downstream SCR to reduce additional NO<sub>x</sub>. The highest NO<sub>x</sub> removal (98%) was achieved in the temperature region between 150 and 200 °C and H<sub>2</sub> concentrations above 2.8%, i.e. low temperature and hydrogen excess during NSR regeneration step to favor NH<sub>3</sub> formation. For higher temperatures the NO<sub>x</sub> removal in the NSR-SCR configuration decreases due to lower NH<sub>3</sub> production in the regeneration step of NSR.

The inclusion of Cu/chabazite SCR monolith after NSR catalyst reduces completely NH<sub>3</sub> emissions above 200 °C (Figure 6.8), since all the ammonia

produced in the NSR catalyst during the regeneration step is adsorbed in SCR. Afterwards,  $\text{NH}_3$  adsorbed in SCR reacts with  $\text{NO}_x$  that slip NSR without being trapped and thus produces a great enhancement in the  $\text{NO}_x$  removal for NSR-SCR configuration (Figure 6.7) with respect to single-NSR (Figure 6.4).

Finally, Figure 6.9 shows that  $\text{N}_2$  production is enhanced in the combined NSR-SCR configuration for temperatures around 200 °C and  $\text{H}_2$  concentrations between 3 and 4%, reaching a maximum value of 93%, much higher in comparison with maximum  $\text{N}_2$  production observed for single-NSR (almost 60%). Although increasing temperature has a negative impact in  $\text{N}_2$  production for NSR-SCR configuration due to a progressive lack of  $\text{NH}_3$ , the hydrogen concentration fed during the regeneration step is a more critical parameter affecting the  $\text{DeNO}_x$  performance. Low  $\text{H}_2$  concentrations have to be avoided since it penalizes both  $\text{NO}_x$  storage and  $\text{NH}_3$  formation on NSR. Note that operating conditions for maximizing  $\text{N}_2$  production differ notably when running single-NSR or combined NSR-SCR. Running single-NSR,  $\text{NH}_3$  must be avoided at the reactor exit while intermediate  $\text{NH}_3$  production at NSR exit is beneficial for running the combined NSR-SCR configuration.

## **6.5. INTRODUCTION TO MODELIZATION AND SIMULATION OF SCR FOR REAL SYSTEMS**

The modeling was performed with COMSOL Multiphysics version 4.4 and the reaction engineering module. This program takes diffusion and convection into account along with kinetics of chemical reactions. The behavior of a single channel is simulated in the SCR reaction using the kinetic parameters calculated in Chapter 5 and reported in Table 5.11. Table 6.2 shows the physical parameters for the system.

Models of catalytic monoliths generally use a single channel to characterize the behavior of the entire monolith since every channel within a monolith structure should behave alike. Researchers have explored heat loss effects near the periphery [331, 332] and non-uniform feed effects [333]. In general, however,

**Table 6.2.** Physical parameters for Comsol Multiphysics modelization.

Parameter	Value	Units
Catalyst volume	0.054	ml
Density <sup>a</sup> , $\rho$	0.85	kg m <sup>-3</sup>
Viscosity <sup>a</sup> , $\mu$	3.605×10 <sup>-5</sup>	Pa s
Flow, Q	2.76×10 <sup>-7</sup>	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
Inlet area	0.73	mm <sup>2</sup>
Washcoat area	0.27	mm <sup>2</sup>
Washcoat thickness	0.065	mm
Channel length	20.0	mm
Channel dimensions	1×1	mm <sup>2</sup>
Space velocity, GHSV	28600	h <sup>-1</sup>

<sup>a</sup>Values at 300 °C.

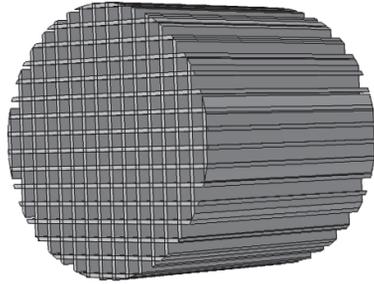
it is simpler and very reasonable to study monolith behavior using a single isothermal channel model.

The objective of this section is to develop a two-phase (gas & solid) catalytic reactor model for the simulation of a simplified flow field inside a single channel of the catalytic monolith reactor using COMSOL Multiphysics software. Following, some of the advantages of using COMSOL for CFD calculations are listed [334]:

- It has an integrated modeling environment;
- It takes a semi-analytic approach: once equations have been specified, COMSOL symbolically assembles FEM matrices and organizes the bookkeeping;
- It provides pre-built templates as Application Modes;
- It provides multiphysics modeling linking well known “application models” transparently;
- COMSOL innovates extended multiphysics-coupling between logically distinct domains and models that permits simultaneous solution.

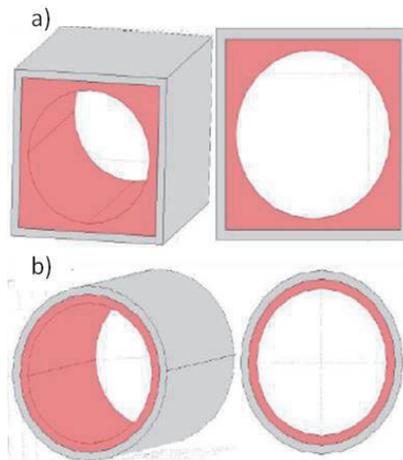
### 6.5.1. Model geometry

The monolithic reactor consists of a ceramic material with parallel square channels with cross sectional dimensions of about 1×1 mm (Figure 6.10). The



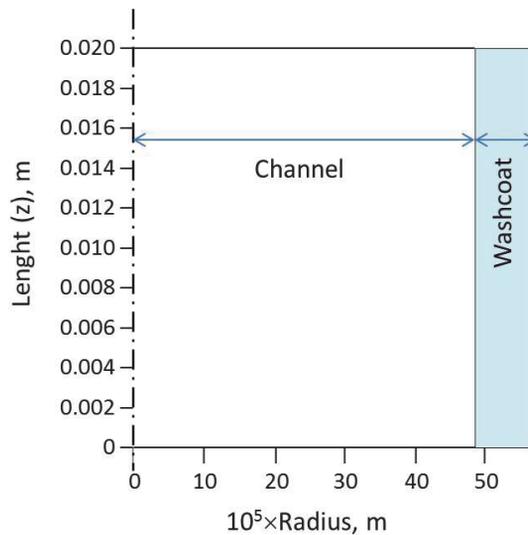
**Figure 6.10.** Monolithic support representation in Comsol Multiphysics.

walls of the channels are coated with a porous Cu/chabazite catalyst. Our model represents a single channel similar to the one shown in Figure 6.11a and it is assumed that all other channels in the monolith operates under identical conditions. The model channel edge was 1 mm, the channel length was 2 cm and the washcoat area of  $0.27 \text{ mm}^2$  (calculated from taken SEM images of the catalyst).



**Figure 6.11.** a) Catalyst geometry of an individual channel of the catalyst used in the experiments; b) Geometry of the individual channel used in the simulation. Internal radius = 0.484 mm, washcoat thickness = 0.08 mm, channel section = 0.564 mm, channel length = 20 mm. (Figures not to scale).

However, in this work a simplified geometrical model was used, because the three dimensional model is computationally prohibitive (intensive time spending), using same inlet and washcoat area in this case. Moreover, the individual catalyst channel is simplified to cylindrical form with the same hydraulic radius (cross area to wet perimeter ratio) and same washcoat thickness in order to maintain the same volume of washcoat in each channel, calculated from SEM micrographs. This simplification allowed us to use a 2D model with axial symmetry for the simulation, thus saving a lot of memory and computational time compared with a 3D model. Furthermore, the rounded shape of channel corners seen in SEM images gave us another reason to use this kind of geometry. The geometry of the model used in this work is shown in Figure 6.11b, while the geometry in 2D dimensions represented by Comsol is shown in Figure 6.12, where the washcoat and the void space in the channel can be clearly differentiated.



**Figure 6.12.** a) Geometry of the individual channel used in the simulation in axisymmetric 2D dimension. Internal radius = 0.484 mm, washcoat thickness = 0.08 mm, channel section = 0.564 mm, channel length = 20 mm. (Note different scales in both axis).

### 6.5.2. Governing equations initial and boundary conditions

In order to establish the equations governing the model to be simulated, the following characteristics for running the system should be taken into account: through the monolith channels flows a gaseous stream with laminar flow transporting different diluted gaseous species. The catalytic reactions occur on the porous washcoated layer covering the monolithic substrate. In addition, the oxidation of NO is considered that can also occur homogenously in the gas phase. Then, the expressions for momentum transport (laminar flow) and mass transport (diluted species) should be used together with the kinetic equations of the reaction network described in Chapter 5.

The governing equations for the laminar flow are described as follows:

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot \left[ -p\mathbf{l} + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{l} \right] + \mathbf{F} \quad (6.3)$$

$$\nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0 \quad (6.4)$$

For the momentum balance a normal inflow was used and also no slip along the catalyst layer and 0 Pa outlet pressure boundary conditions were used at the monolith profile.

On the other hand, insight the washcoat, the governing equations for the transport of diluted species are as follows:

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i \quad (6.5)$$

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i + \mathbf{u} c_i \quad (6.6)$$

where  $R_i$  corresponds to the net reaction rate for the species  $i$ , including the formation and disappearance rates, for reactions I-VII. Initial values for all the species concentrations were set at 0 mol m<sup>-3</sup> and convective flow was defined at the outflow. The laminar flow and the transport of diluted species module, already available in Comsol Multiphysics, have been linked through the velocity field.

The contour conditions considered for the solution of the model in Comsol have been established in the following: i) Equal concentration (non-discontinuity)

at both sides of the gas-washcoat interphase; ii) Radial symmetry related to the center of the cylinder channel; iii) No transport from the washcoat to monolithic wall, i.e.

$$\forall z \quad r = 0.564 \times 10^{-3} \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (6.7)$$

Other parameters needed for solving the model are diffusion coefficients and kinetic parameters. It is known that molecular, Knudsen and configurational diffusion can occur in catalysis, especially with zeolite catalysts. Molecular diffusivities ( $D_{i,m}$ ) for different species involved in the system, in Ar as the major component of the mixture, were determined according to Wilke-Lee expressions [335], resulting in the values reported in Table 6.3 for the temperature of 300 °C.

When the mean free path of the components is much larger than the pore dimensions, the momentum transfer mainly results from collisions with the pore walls. This is the Knudsen diffusion regime, encountered at pressures below 5 bar and with pore sizes between 3 and 200 nm. The Knudsen diffusion flux of the component  $i$  is independent of the fluxes of the other components. The diffusivity is given by

$$D_{i,k} = \frac{2r_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (6.8)$$

where  $R$  is the gas constant (8.3144 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),  $M$  is molecular weight expressed in units of kg mol<sup>-1</sup> and  $T$  is temperature in units of K.

When both types of diffusion occur simultaneously and there is a flux from viscous or laminar flow, both diffusivities can be combined in one single coefficient:

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{i,m}} + \frac{1}{D_{i,k}} \quad (6.9)$$

The diffusion coefficients are expressed per unit of external surface of the catalyst particle, so that their values have to be reduced by a factor  $\varepsilon$ . In the case of catalytic reactions, another adaptation is required, because of the tortuous nature

of the pores and eventual pore constrictions. Then, the effective diffusion coefficient must be corrected by a “tortuosity factor”,  $\tau$ , which is larger than 1, leading to the following expression

$$D_{i, \text{eff}} = \frac{\varepsilon_s}{\tau} D_i \quad (6.10)$$

**Table 6.3.** Effective diffusivities ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) for different species involved in the system at  $300^\circ\text{C}^*$ . Estimated values for  $\varepsilon$ , 0.4, and for  $\tau$ , 2.

Species	Molecular	Knudsen	Effective
NO	$6.86 \times 10^{-5}$	$8.05 \times 10^{-8}$	$1.00 \times 10^{-8}$
O <sub>2</sub>	$7.74 \times 10^{-5}$	$7.80 \times 10^{-8}$	$9.74 \times 10^{-9}$
NH <sub>3</sub>	$7.06 \times 10^{-5}$	$1.07 \times 10^{-7}$	$1.34 \times 10^{-8}$
NO <sub>2</sub>	$5.02 \times 10^{-5}$	$6.50 \times 10^{-8}$	$8.12 \times 10^{-9}$
N <sub>2</sub>	$6.48 \times 10^{-5}$	$8.34 \times 10^{-8}$	$1.04 \times 10^{-8}$
H <sub>2</sub> O	$7.83 \times 10^{-5}$	$1.04 \times 10^{-7}$	$1.29 \times 10^{-8}$
N <sub>2</sub> O	$4.88 \times 10^{-5}$	$6.65 \times 10^{-8}$	$8.30 \times 10^{-9}$

\*  $D = D_{\text{reference}} \times (T(\text{K})/673)^{1.75}$

The kinetic model previously described (Chapter 5), which has been transcribed into Table 6.4, with the kinetic parameters—frequency factor and activation energy—for every step, has been introduced in the Comsol reaction module for solving the simulated monolith reactor model.

Table 6.4. Kinetics parameters of the reactions network used for mathematical modelling of SCR reactor.

Number	Reaction	Rate equation	Frequency factor*	Activation energy, kJ mol <sup>-1</sup>
I	$\text{NH}_3 + 0.75\text{O}_2 \rightarrow 0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O}$	$r_I = \frac{k_I C_{\text{NH}_3} C_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}}$	$k_I^0 = 1.59 \times 10^{12}$ $K_{\text{NH}_3}^0 = 7.66 \times 10^{-7}$	$E_I = 108.11$ $\Delta H_{\text{NH}_3} = -99.19$
II	$\text{NO} + 0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$	$r_{II} = k_{II} (C_{\text{NO}} C_{\text{O}_2}^{0.5} - C_{\text{NO}_2} / K_{\text{NO}})$	$k_{II}^0 = 6.81 \times 10^5$ $K_{\text{NO}}^0 = 8.61 \times 10^{-4}$	$E_{II} = 12.9$ $\Delta H_{\text{NO}} = -57.28$
III	$\text{NH}_3 + \text{NO} + 1/4\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O}$	$r_{III} = \frac{k_{III} C_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}} C_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}}$	$k_{III}^0 = 1.09 \times 10^{12}$	$E_{III} = 91.45$
IV	$2\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$r_{IV} = \frac{k_{IV} C_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}} C_{\text{NO}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}}$	$k_{IV}^0 = 9.40 \times 10^9$	$E_{IV} = 41.98$
V	$4\text{NH}_3 + 3\text{NO}_2 \rightarrow 3.5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$r_V = \frac{k_V C_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}}$	$k_V^0 = 3.07 \times 10^{12}$	$E_V = 118.10$
VI	$3\text{NH}_3 + 4\text{NO}_2 \rightarrow 3.5\text{N}_2\text{O} + 4.5\text{H}_2\text{O}$	$r_{VI} = \frac{k_{VI} C_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}_2}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}}$	$k_{VI}^0 = 4.48 \times 10^{18}$	$E_{VI} = 152.34$
VII	$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	$r_{VII} = k_{VII} C_{\text{N}_2\text{O}}^2$	$k_{VII}^0 = 2.45 \times 10^{28}$	$E_{VII} = 257.92$

\*Units described in Table 5.11.

## **6.6. MODEL RESOLUTION AND RESULTS**

### **6.6.1. Resolution conditions**

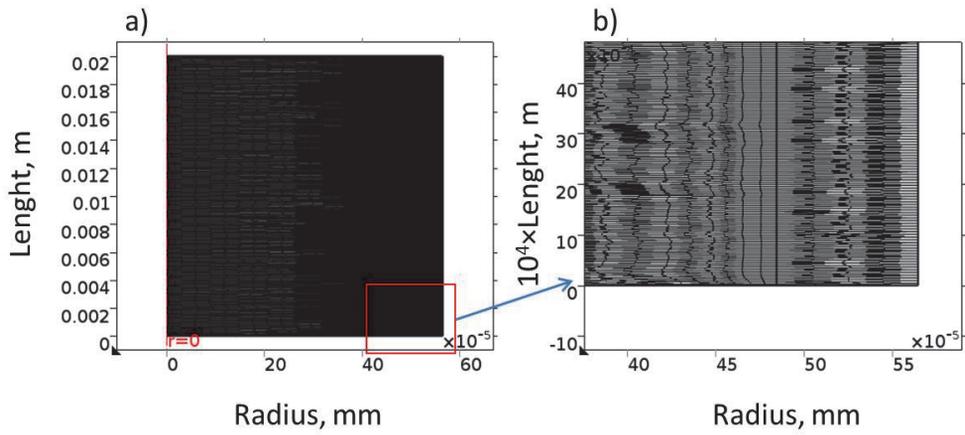
First simulations in Comsol were carried out with the following inlet composition: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub>, in Ar as balance, as those typically used in the real application and also used in our experimental data set shown in previous chapters. The total flow rate for the monolith was 2900 ml min<sup>-1</sup>, which corresponds to  $2.76 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> in every channel. One can remember that these conditions provided a GHSV = 28,600 h<sup>-1</sup>.

Meshing consideration is an important topic for linear finite element problems. The finite element mesh serves two purposes: it first subdivides the CAD geometry being modeled into smaller pieces, or elements, over which it is possible to write a set of equations describing the solution to the governing equation. The mesh is also used to represent the solution field to the physics being solved. There is error associated with both the discretization of the geometry as well as discretization of the solution.

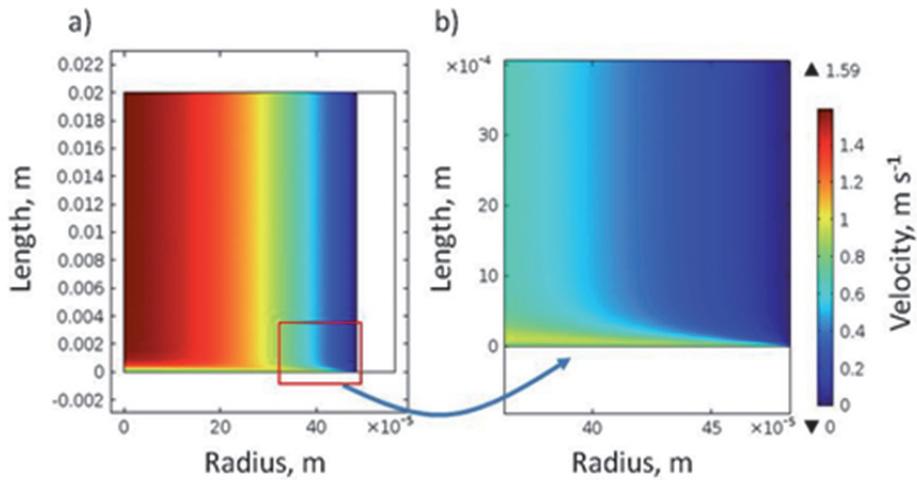
The resolution of our simulation is made in several points in a mesh created by Comsol with 10483 elements (Figure 6.13a), a high number of them set in the interphase between the washcoat and the gas phase as this is the critical zone of the channel (Figure 6.13b), while the average element quality resulted in 0.8766 (in a scale ranged from 0 to 1). Previous simulations with thinner meshes gave same results but at the cost of spending unavailable memory, so it can be assumed that the mesh is fine enough both in the washcoat and the gas phase.

### **6.6.2. Velocity profile**

In Figure 6.14, the velocity profile simulation for a Cu/chabazite monolith channel at 300 °C as a function of the distance to the wall and length of the monolith is shown in axisymmetric 2D. Note that in this case the inlet is in the lower part of the figure, while the outlet is in the upper side. Due to the boundary conditions, the velocity of the fluid is 0 on surface of the washcoat ( $r = 0.484$  mm)



**Figure 6.13.** a) Mesh used for monolith channel reactions and b) magnification of the mesh at the inlet.



**Figure 6.14.** a) Velocity profile in monolith channel at 300 °C. b) Magnification at the inlet of the channel. GHSV = 28600 h<sup>-1</sup>.

and is maximum at the center of the channel ( $r = 0$  mm). At the inlet, the velocity of the fluid is independent of the position. As the fluid gets inside the channel, the boundary layer phenomenon is produced due to the transmission of momentum.

The thickness of the boundary layer shows the classic evolution until complete development of the boundary layer. At 300 °C, a parabolic velocity profile is reached corresponding to a completely developed laminar flow at a distance of  $z \approx 1 \times 10^{-3}$  m, from which the velocity is function of the radius and not of the length of the channel.

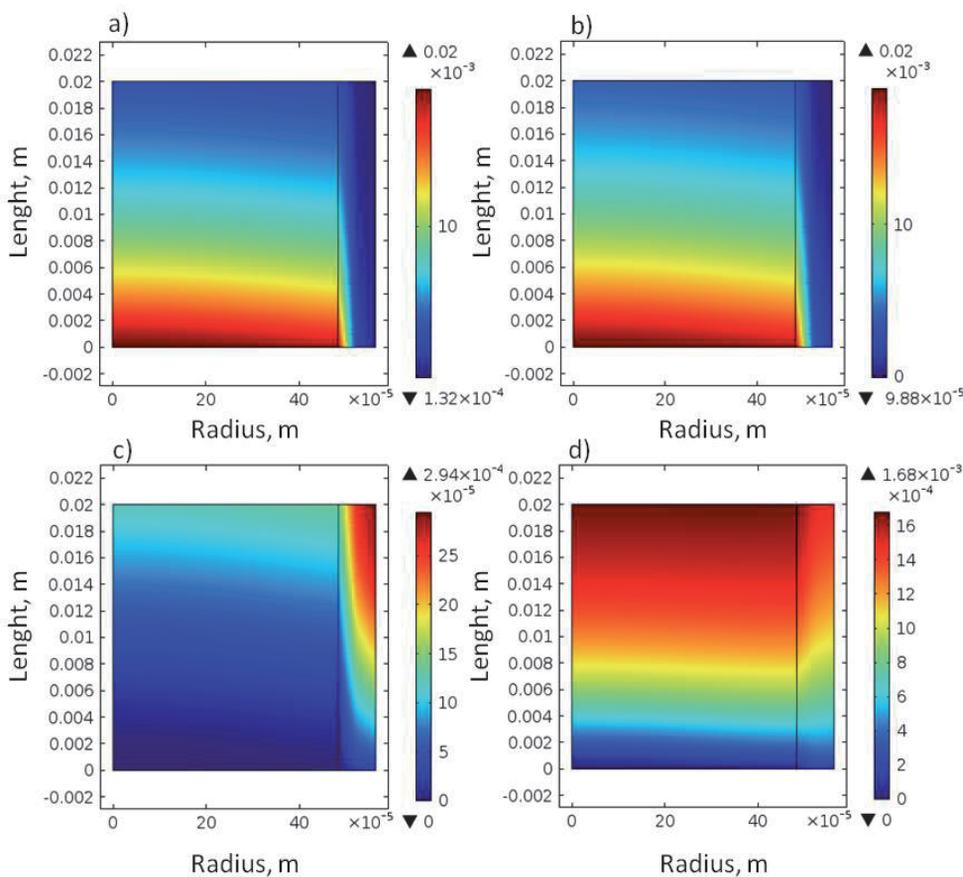
### **6.6.3. Concentration profile**

In Figure 6.15 the reactants and products distribution at 210 °C in axisymmetric 2D can be observed. As the fluid flows along the channel, the reactants reach the catalyst surface where they diffuse into the porous structure and react on the catalytic active sites. The products from the reaction then diffuse through the porous structure back into the gas phase as it continues to flow along the channel. As a isothermal model has been considered, temperature change cannot be evaluated, which is experimentally observed due to the exothermicity of the SCR reactions.

It can be noticed a similar consumption of  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}$ , in line with typical SCR experiments, according to the equimolarity of the  $\text{NO}$  and  $\text{NH}_3$  in the standard SCR reaction at this temperature. The small difference between simulated  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}$  consumption is in agreement with our experimental results (Figure 6.16, see later), where  $\text{NO}$  conversion higher than  $\text{NH}_3$  conversion is achieved at 210 °C.

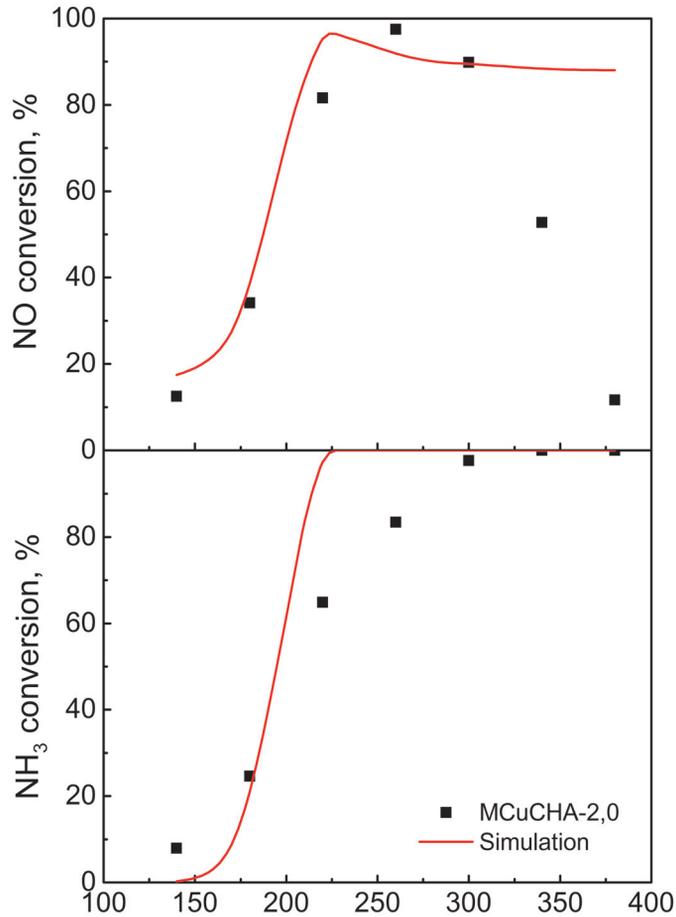
On the other hand,  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_2$  concentration profile in the channel can be observed in Figure 6.15c,d, respectively. Both species concentration increase along the channel, showing maximum production at the outlet. However, while  $\text{N}_2\text{O}$  formation only occurs at the solid phase of the channel,  $\text{NO}_2$  is generated in both phases, as the latter also occurs in the gas phase.

Figure 6.16 shows the experimental results for  $\text{MCuCHA(R)2,0}$  catalyst and the catalytic behavior simulation for a single channel computed in Comsol Multiphysics. The created model represents fairly well the  $\text{NO}$  conversion at low



**Figure 6.15.** Concentration evolution along the channel for a) NO, b) NH<sub>3</sub>, c) N<sub>2</sub>O and d) NO<sub>2</sub> at 210 °C. Feeding: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub> and Ar in balance. GHSV = 28600 h<sup>-1</sup>. Color bar in mol m<sup>-3</sup> of each component.

temperature, but is penalized above 300 °C, when the NO conversion should decrease. This result is in line with the lack of fit of the catalytic behavior of the granulated catalyst at higher temperature, shown in Chapter 5, e.g. 300 °C (Figure 5.2). In contrast, NH<sub>3</sub> conversion shows similar trend to the experimentally observed, although NH<sub>3</sub> consumption is slightly higher between 220 and 300 °C.

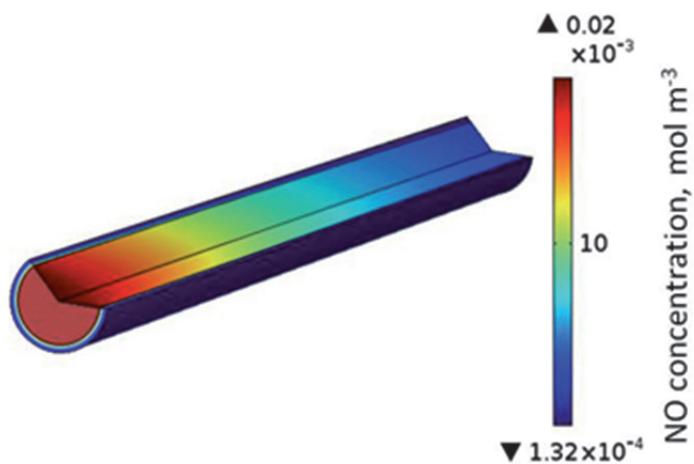


**Figure 6.16.** a) NO conversion, b) NH<sub>3</sub> conversion, N<sub>2</sub>O concentration and d) NO<sub>2</sub> concentration for MCuCHA(R)2,0 monolith and a single channel simulation created in Comsol Multiphysics. Feeding: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub> in Ar as balance. GHSV = 28600 h<sup>-1</sup>.

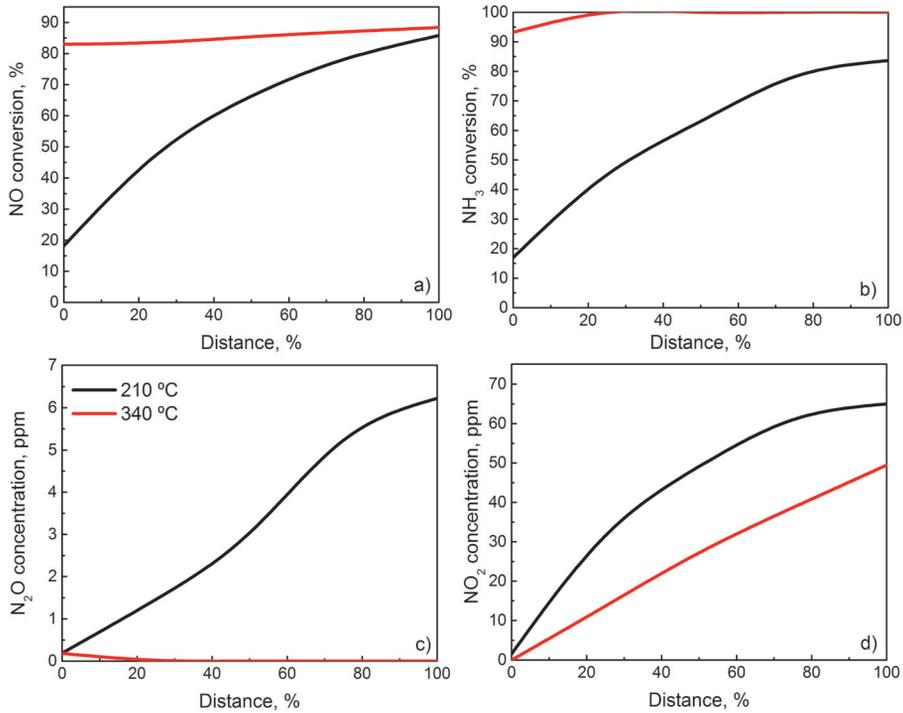
Figure 6.17 shows the simulated NO concentration profile in 3D-plot at 210 °C. Following color variation one can observe high concentration of NO at the inlet of the channel and its progressive decrease along the channel. In line with Figure

6.15a, the lower NO concentration is found in the washcoat of the channel, with most reactions are occurring.

Analogously, products and reactants concentration profiles along the channel at 210 and 340 °C has been simulated and represented in Figure 6.18. It can be observed that, while at 210 °C (black lines) the NO and NH<sub>3</sub> conversion increases along the channel and N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub> are produced, at 340 °C (red lines) NH<sub>3</sub> is completely consumed in the first 20% of channel length ( $z = 0.04$  m). Upper this position, little amount of NO is consumed and N<sub>2</sub>O is very slightly produced. However, as NO<sub>2</sub> is produced by NO oxidation in the gas phase, NO<sub>2</sub> concentration increases along the channel.



**Figure 6.17.** a) NO concentration in 3D simulation along the channel at 210 °C. Feeding: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub> in Ar as balance; GHSV = 28600 h<sup>-1</sup>.



**Figure 6.18.** a) NO and b) NH<sub>3</sub> conversion and c) N<sub>2</sub>O and d) NO<sub>2</sub> concentration evolution simulation along the channel at 210 (black line) and 340 °C (red line). Feeding: 750 ppm NO, 750 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub> in Ar as balance. GHSV = 28600 h<sup>-1</sup>.

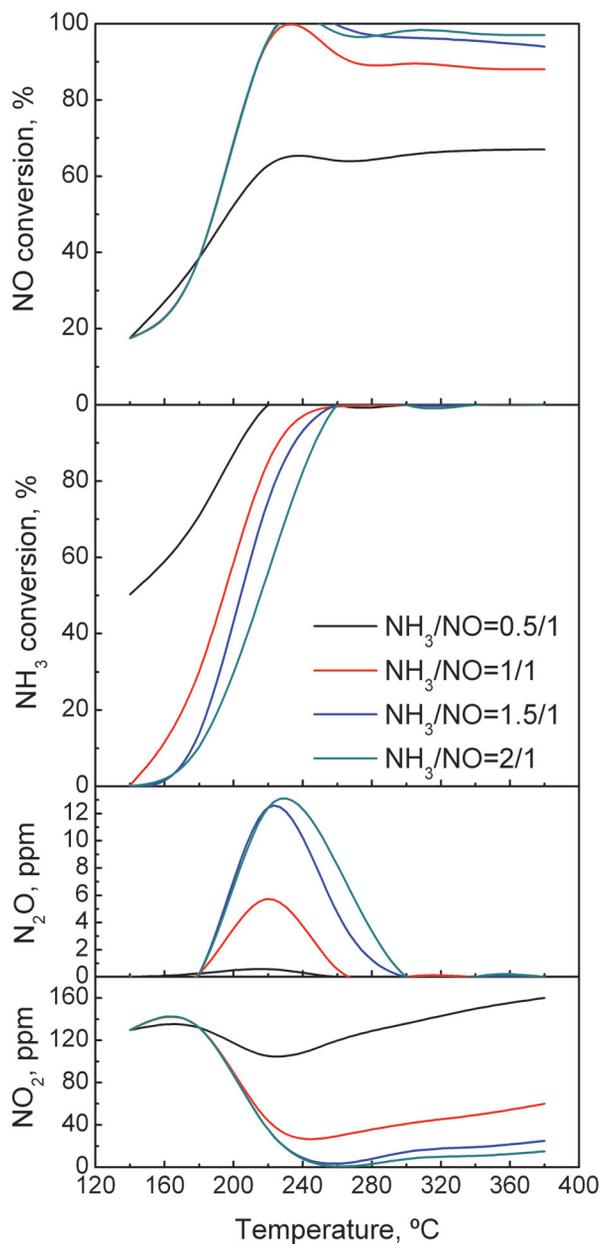
#### 6.6.4. Parametric study of NO/NH<sub>3</sub> ratio

In the SCR system, NO<sub>x</sub> conversion depends on the feedstream NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> ratio. Therefore, a precise control of the amount of the ammonia injected to the process is required in order to optimize the value to operate in the most favorable conditions. Insufficient input of ammonia lead to low conversions of NO<sub>x</sub>, while high amount of reductant can cause slip of ammonia which is undesirably released to the atmosphere. In practice, taking into account the stoichiometry NH<sub>3</sub>/NO = 1 of standard SCR reaction (reaction 5.1), for real application NH<sub>3</sub>/NO ratios ranged

between 0.9 and 1 are used, in order to minimize the slip of ammonia with high  $\text{NO}_x$  removal.

Concerning temperature, the slip of ammonia through the channel decreases with temperature, while optimal  $\text{NO}_x$  conversion in the SCR system is achieved at temperature around 250 °C, which is in agreement with results already shown for granulated catalysts (Figure 4.4) and monolithic catalysts (Figure 6.2).

Using Comsol, the feedstream  $\text{NH}_3/\text{NO}$  ratio were varied between 0.5/1, 1/1, 1.5/1 and 2/1 at temperature ranged from 140 to 380 °C, resulting  $\text{NO}$  and  $\text{NH}_3$  conversion and  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_2$  production shown in Figure 6.19. It can be observed that excess of  $\text{NH}_3$  in the feedstream increases  $\text{NO}$  conversion above 240 °C, where a maximum  $\text{NO}$  conversion is achieved, regardless of the  $\text{NH}_3$  inlet concentration, as previously reported in literature [336]. On the other hand, excess of  $\text{NH}_3$  limits  $\text{NO}_2$  formation but increases  $\text{N}_2\text{O}$  formation, due to the promotion of  $\text{NH}_3/\text{NO}_2$  reactions (reaction V-VII, Tables 6.4 and 6.5). However, small difference can be observed between  $\text{NH}_3/\text{NO} = 1.5/1$  and  $\text{NH}_3/\text{NO} = 2/1$  ratios neither in  $\text{NO}/\text{NH}_3$  conversion nor in  $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_2$  production. This confirms similar behavior with  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  catalysts, previously reported by Farrauto et al. [337], who showed that maximum  $\text{NO}$  conversions in SCR reaction were achieved with feedstream  $\text{NH}_3/\text{NO} \approx 1.2/1$ , with small variations above this ratio.



**Figure 6.19.** Catalytic performance simulation for different  $\text{NH}_3/\text{NO}$  feeding ratios. Feeding: 750 ppm NO, 375-1500 ppm  $\text{NH}_3$ , 6%  $\text{O}_2$  in Ar as balance. GHSV =  $28600 \text{ h}^{-1}$ .

## 6.7. GLOBAL VISION AND CONCLUSIONS

The SCR activity of synthesized monolithic catalysts varying the preparation method, copper content and type of zeolite (BETA ZSM-5 or CHA) has been evaluated. Two different methodologies have been used for the preparation of monolithic catalyst: i) washcoating of the bare zeolite on the monolith followed by copper ion exchange (R-IEA\*), and ii) copper ion exchange on powder zeolite followed by washcoating on the monolith (IEA\*-R). Some differences were observed in the NO conversion profiles depending on the preparation procedure. As a general trend, the catalysts prepared by first ion exchanging the zeolite with Cu followed by washcoating on the monolith (IEA\*-R), enhanced NO conversion with respect to catalysts which were first washcoated with bare zeolite and subsequently exchanged with Cu (R-IEA\*). The higher NO<sub>x</sub> conversion achieved by catalysts prepared by (IEA\*-R) is thought to be related to the ion-exchange efficiency and also to the distribution of copper in washcoated monoliths. On one hand, the ion exchange over powder zeolite is more effective, and thus results in higher copper loadings, which enhances NO<sub>x</sub> conversion. On the other hand, XPS analysis revealed that this preparation procedure (i.e., IEA\*-R) obtained more homogeneous distribution of copper with no significant differences between the internal channels and the external ring which also seems to be beneficial for NO<sub>x</sub> conversion.

In line with granulated catalysts, the monolithic catalyst based on chabazite presented the best catalytic behavior compared to those based on BETA and ZSM-5. MCuCHA(R)2,0 achieved a maximum NO conversion of 98% at 260 °C, regardless the presence or absence of water in the feedstream. At higher temperatures the NO removal was significantly improved when water was present in the feedstream.

DeNO<sub>x</sub> performance of single-NSR and combined NSR-SCR systems was analyzed by response surface methodologies (RSM) varying simultaneously the reaction temperature and hydrogen concentration fed during rich period. It was determined that optimum operating conditions when running the single-NSR configuration were temperatures of 350-400 °C and H<sub>2</sub> concentrations between 2

and 3.5% in order to maximize nitrogen production (55-60%). Elevated  $N_2$  production was the result of high  $NO_x$  removal and low  $NH_3$  production at the reactor exit. A great enhancement of  $NO_x$  conversion in practically the whole temperature range was obtained when monolithic SCR catalyst MCuCHA(R)2,0 was placed downstream NSR. Especially remarkable was the benefit obtained in the  $NO_x$  removal at low temperatures for the NSR-SCR configuration due to the high production of  $NH_3$  at the NSR outlet, which was utilized in downstream SCR to reduce additional  $NO_x$ . Optimum operating conditions for running combined NSR-SCR was achieved at 200 °C feeding excess hydrogen (>3%), reaching a nitrogen production as high as 93%.

$NH_3$ -SCR operation has been simulated in COMSOL Multiphysics for monolithic catalyst using the kinetic model developed in the previous chapter. A simplified 2D model with axial symmetry has been used and for resolution a mesh consisting of 10000 elements has been considered. The resolution of the velocity profile showed that as the fluid gets inside the channel, the boundary layer phenomenon is produced due to the transmission of momentum, with complete development of the laminar flow at a distance of 1 mm. The model permitted to simulate reactant and product concentration evolution in the channel radius and in the axial distance. The model represents fairly well the NO and  $NH_3$  conversion at low temperature, but predicted values deviate from experimental ones for higher temperatures.



# **Chapter 7**

---

## **SUMMARY AND CONCLUSIONS**



## 7. SUMMARY AND CONCLUSIONS

### 7.1. SUMMARY

During last decades, the need of energy savings and the society environmental concern have shifted, especially in Europe, the automobile park to high proportion of diesel vehicles, however contributing to the air pollution by particulate matter and nitrogen oxides, as diesel and lean burn gasoline engines work in the presence of excess of oxygen. The three-way catalysts (TWC), very efficient for stoichiometric internal combustion engines, are however inefficient at such oxidizing environments, so that new technologies have been developed. The  $\text{NH}_3$ -SCR (*Selective Catalytic Reduction*), by injection of some urea-based additive to generate  $\text{NH}_3$  is one alternative already tested in  $\text{NO}_x$  emission stationary sources. Another alternative is the NSR ( *$\text{NO}_x$  Storage and Reduction*) technology, where the catalyst works under cyclic conditions consisting in a net oxidizing lean period (when  $\text{NO}_x$  are stored on the catalyst) and then a net reducing rich period (when the stored  $\text{NO}_x$  are reduced to  $\text{N}_2$  and other by-products). A third mixed alternative combines both previous (NSR and SCR), with the aim of generating  $\text{NH}_3$  in the NSR catalyst during the rich period which is store on the SCR catalyst placed downstream, and then is used during the subsequent lean period for efficient  $\text{NO}_x$  reduction.

In the first part of this thesis, the  $\text{NH}_3$ -SCR performance of different catalyst formulations, namely Fe,Cu/zeolites, both in granulated and monolithic forms, are studied. The nature and structural characteristics of zeolites (ZSM-5, BETA and SSZ-13), as well as the preparation methodologies (impregnation, ion exchange) and metal loadings influences significantly De $\text{NO}_x$  performance of the catalysts. The optimal Cu content has been determined, and inversely proportional relationship between the zeolite pore size and De $\text{NO}_x$  efficiency has been found, especially at low temperature. A protocol of accelerated aging accomplished to catalysts demonstrated very high hydrothermal resistance for Cu/CHA, notably superior to the other catalysts. Powdered materials were used to washcoat

cordierite monoliths following two alternative procedures: i) Cu ion exchange on the zeolite and posterior coating of the monolith (IEA\*-R); and ii) washcoating of fresh monolith with zeolite and then the Cu ion exchange (R-IEA\*).

Concerning the advantage of combined NSR-SCR systems, composed of monolith Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (previously developed in TQSA) followed by any of Cu/zeolite catalysts prepared in this thesis (Cu/BETA, Cu/ZSM-5, or Cu/CHA) has been demonstrated achieving much higher NO<sub>x</sub> conversion, almost complete selectivity to N<sub>2</sub>, and the absence of NH<sub>3</sub> slip through the hybrid system, compared with the single NSR catalyst.

A kinetic model for the NO/NO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>-SCR reactions network for Cu/zeolite catalyst has been proposed, and verified with a large set of experimental data on the optimal 4%Cu/CHA granulated catalyst, from which the kinetic parameters have been estimated. Initially, an NH<sub>3</sub> adsorption-desorption model has been derived from temperature programmed desorption experiments, whose adequate fitting needed of three types of active sites with different acid strength, classified as weak, strong and very strong, with different adsorption enthalpies which were determined. The globalized proposed kinetic model consisted of 7 reactions: I) Oxidation of NH<sub>3</sub>; II) Oxidation of NO; III) Standard SCR reaction; IV) Fast SCR reaction; V) Slow SCR reaction; VI) N<sub>2</sub>O formation; and VII) N<sub>2</sub>O decomposition. The analysis of a total of 176 experiments, carried out with different weights of catalyst, feed flows, reactant concentrations and temperatures, at conditions of negligible inter- and intraparticle concentration gradients, allowed estimating the adsorption and kinetics of the different kinetic reactions, by multiple nonlinear regression. A preliminary estimation of some kinetic constants was made from data corresponding to reactions V, VI and VII, which then were used as initial values for the global analysis.

The NH<sub>3</sub>-SCR performance of monolithic catalysts prepared by coating of cordierite monoliths with powdered Cu-zeolite resulted in similar qualitative trends to those of granulated catalysts, but some quantitative differences were observed as the different flow characteristics in fixed bed and monolith channel. In addition, the combined NSR-SCR systems with monolith in both positions, confirmed the excellent DeNO<sub>x</sub> behavior in an ample range of temperature,

regardless of the SCR catalyst formulation. Optimal operational conditions (rich period  $H_2$  concentration and temperature) can be chosen for maximum  $DeNO_x$  efficiency with higher selectivity to  $H_2$  and practical null  $NH_3$  slip, from proposed operational maps based on surface response methodology (RSM).

Finally, modeling and simulation of  $NH_3$ -SCR inside a monolith channel has been made by solving the ordinary differential equations defined by gas species and active sites balances, respectively in the gas phase and the catalyst washcoat, with Comsol Multiphysics commercial software. The reaction module includes the reaction network and kinetic constants estimated in Chapter 5. Simulation has been made with cylindrical approach for the channel monolith which enables using radial coordinates, thus reducing difficulty of mathematical model and time of computation.

## **7.2. CONCLUSIONS**

The analysis and discussion of results have led to detailed conclusions as stated in the overview at the end of each chapter of this thesis. As a final compendium following are those with most relevance.

Among the studied catalyst preparation procedures, the ion exchange method achieves most efficient incorporation of Fe and Cu to zeolite BETA and ZSM-5, in the case of Cu even better when pH is adjusted at 7. The catalyst characterization confirms the presence of different  $Cu^{2+}$  species in the catalysts, namely CuO and  $Cu^{2+}$  exchanged on tetrahedral and octahedral positions in the zeolite framework.  $Cu^+$  and  $Cu^0$  species were not found in any case. As a general trend,  $Cu^{2+}$  exchanged on octahedral positions prevails for catalysts with low copper content, and the exchange of  $Cu^{2+}$  on tetrahedral positions and the formation of CuO is progressively favored by increasing the copper content.

CuO is more abundant in high copper-content catalysts and in ZSM-5 catalysts, while isolated  $Cu^{2+}$  ions are more abundant in low copper-content catalysts and in BETA catalysts. There higher amounts of CuO on ZSM-5 catalysts

than on BETA catalysts is due to the lower ionic exchange capacity of the ZSM-5 zeolite.

The nature of the Cu species affects the SCR behavior of the catalysts. CuO clusters promote NO reduction at low temperature whereas isolated Cu<sup>2+</sup> ions maintain high NO<sub>x</sub> conversion at high temperatures. In addition, catalysts with low CuO content exhibit higher N<sub>2</sub> selectivity, since CuO promotes the formation of N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub>. It is suggested that CuO catalyzes the oxidation of NO to NO<sub>2</sub>, and this favors the reduction of NO<sub>x</sub> at lower temperature since the NH<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> reaction is faster than the NH<sub>3</sub>-NO reaction (NO<sub>2</sub> is much more oxidizing than NO).

The aging under 5% steam/Ar at 750 °C for 16 h provoked uneven decrease in the surface area, micropore volume and acidity of the samples, resulting the Cu/CHA the more resistant structure, followed by Cu/ZSM-5 and then Cu/BETA. The lower dealumination of Cu/CHA allows maintaining practically unaltered the moderate acidity (NH<sub>3</sub> desorption peak centered at 250 °C) of the aged sample with respect to the fresh sample. On the other hand, the aging process was noted to include remarkable changes in the copper species distribution, CuO and Cu<sup>2+</sup> exchanged on tetrahedral and octahedral positions of the zeolite framework, depending on the zeolite structure. Again, while the totally consumed H<sub>2</sub>-TPR for Cu/CHA remains almost unaltered after aging, in the case of Cu/ZSM-5 and Cu/BETA an additional peak at high temperature informs on migration of Cu from tetrahedral to octahedral framework positions.

The prepared granulated Cu/CHA, Cu/ZSM-5 and Cu/BETA samples have been tested in the NO NH<sub>3</sub>-SCR reaction, in which NO conversion increases with temperature, it is maintained at intermediate temperature and then decreases at higher temperature when NH<sub>3</sub> oxidation is promoted, maintaining selectivity to N<sub>2</sub> higher than 85% from 150 to 500 °C. However, Cu/CHA achieves superior performance with practically 100% NO conversion from 220 to 380 °C. The presence of water in the feedstream improves NO conversion at higher temperatures in all cases, probably because ammonia oxidation is inhibited by the presence of water, whereas small differences are observed in the low-medium temperature range. The excellent hydrothermal resistance of Cu/CHA is

appreciated maintaining unaltered NO total conversion from 220 to 380 °C, which only decreased at higher temperature, in contrast with Cu/ZSM-5 and Cu/BETA that suffer from significant destruction of surface area, acidity and surface reducibility causing notable decrease in their catalytic performance. In all cases, a certain increase of N<sub>2</sub>O selectivity is noted at intermediate temperature, less than 10% in the case of Cu/CHA.

The preparation method of Cu/zeolite washcoated monolith catalysts on the physico-chemical properties and subsequent NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction performance has also been studied. Monolith catalysts prepared by washcoating of zeolite followed by Cu ion-exchange (R-IEA\*) resulted in lower Cu loadings in comparison with catalysts prepared by Cu ion-exchange over powder zeolite followed by washcoating (IEA\*-R), which was attributed to an inefficient ion exchange in the former *vs.* the latter. Furthermore, the (R-IEA\*) preparation procedure led to non-homogeneous distribution of Cu, with a significant difference between copper loadings in the internal channels with respect to the external ring. In contrast, monolith catalysts prepared by (IEA\*-R) achieved a homogenous distribution of copper.

Comparison of the catalytic performance of the SCR catalysts when supported on the cordierite monolith (MCu/CHA, MCu/ZSM-5 and MCu/BETA) follows the same trend as in their granulated form. In the case of MCu/CHA NO conversion over 90% is maintained in the 220-320 °C temperature range (somewhat narrower than with the granulated catalyst) which is even maintained when water is present in feedstream. However, the presence of water in the feedstream provokes progressive increasing of N<sub>2</sub>O selectivity with temperature from negligible at 140 °C to 15% at 380 °C, with the consequent loss of N<sub>2</sub> selectivity.

The prepared SCR catalysts were placed downstream a model monolith Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, i.e. the so-called NSR-SCR technology, and the catalytic performance of the coupled system has been analyzed. As expected, the coupled NSR-SCR system improves significantly NO conversion selectively to N<sub>2</sub> with eventually no slip of ammonia at the exit. NO conversion profiles with

temperature become flatter, extending the operation temperature windows regardless of the SCR catalyst. Best results are again provided by Cu/CHA achieving 80% NO conversion and above from 150 to 400 °C, with some small ammonia slip only at lower temperature that disappears up to 200 °C. When water is present in the environment NO conversion is even enhanced up to 100% in the whole temperature range although less selectively to N<sub>2</sub> due to production of NH<sub>3</sub> (up to 20%) at temperature lower than 250 °C. We suggest that this problem could probably be overcome by tuning (decreasing) the amount of H<sub>2</sub> injected during the rich period of the cycle (this is now under detailed study in TQSA).

Focused on the real application, when testing the coupled NSR-Cu/CHA/M (both catalysts deposited on the cordierite monolith) the performance is slightly affected with respect to the granulated SCR catalyst in the absence of water. However, the presence of water in the feedstream does not enhance activity but even does inhibit NO activity at lower temperatures (< 220 °C) increasing the ammonia slip through the system. N<sub>2</sub>O is practically not emitted and a few NO<sub>2</sub> is emitted only at lower temperatures.

A network formed by seven steps has been verified to fit significantly the extensive set of experimental data available (176 NO/NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>-SCR experiments at bench reactor). The adsorption enthalpies and kinetic constants of every reaction have been determined by parameter estimation methodology. The kinetic model follows accurately concentration profiles of major species, i.e. NO and NH<sub>3</sub>, and with some limitation the N<sub>2</sub>O formation-decomposition, although the statistics of the globalized model justify the use of the kinetics for subsequent modeling and simulation of monolithic reactors. In fact, the reaction network and kinetic parameters estimated have been included in the reaction module of Comsol Multiphysics, and the ordinary differential equations describing the gaseous species mass balances in the gas phase and/or adsorbed on the active sites in the washcoat have been solved to simulate concentration of each species along the axial position of a monolith channel. Coincidence of simulated results with experimental results validated the reactor model at low and intermediate temperatures, although shows limited accuracy at temperature about 300-350 °C.

The optimal control of the combined NSR-SCR system has been derived by using response surface methodology, looking for the conditions at which the NSR catalyst has to be operated in order to generate the adequate amount of  $\text{NH}_3$  needed to be used as the reductant agent for the  $\text{NO}_x$  reduction reaction on the downstream SCR monolith, just to produce selectively  $\text{N}_2$  and reducing the ammonia slip at the exit of the system. This conceives the so expected “zero emission level”. The analysis has been carried out for a model Pt-BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  monolith followed by the MCu/CHA monolith, establishing the complete “operational map” for any combination of temperature (150-400 °C) and  $\text{H}_2$  concentration used during the rich period (1-4%) to know the reached  $\text{NO}_x$  efficiency. Maximum efficiency, with almost total selectivity to  $\text{N}_2$  and no  $\text{NH}_3$  slip is achieved at low-intermediate temperature (around 180-200 °C) and high  $\text{H}_2$  concentration (3-4%), which generates about 30% of ammonia in the NSR catalyst to be used in the SCR catalyst.



# Capítulo 8

---

## NOMENCLATURA



## 8. NOMENCLATURA

### Acrónimos

EPA	Environmental Protection Agency.
ExACT	Exhaust Aftertreatment Components Toolbox.
ICCD	International Centre for Diffraction Data.
ITQ-CSIC	Instituto Tecnología Química, Centro Superior de Investigaciones Científicas.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
NEDC	New European Driving Cycle.
PDF	Powder Diffraction File.
TQSA	Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental.

### Abreviaturas

(IEA*-R)	Orden de preparación de monolitos consistente en intercambiar primeramente la zeolita y recubrir el monolito con ella.
(R- IEA*)	Orden de preparación de monolitos consistente recubrir el monolito con zeolite protónica y realizar un intercambio iónico sobre la misma.
ASC	Ammonia Slip Catalyst (Catalizador para Amoniaco Deslizado).
DEF	Diesel Exhaust Fluid/AdBlue (Fluido de gases diésel), aditivo compuesto de urea, inyectable en los gases de escape de motores diésel.
DFT	Density Functional Theory (Teoría del Funcional de la Densidad).
DOC	Diesel Oxidation Catalyst (Catalizador de Oxidación Diésel).
DPF	Diesel Particulate Filter (Filtro de Partículas).
EGR	Exhaust Gas Recirculation (Recirculación de Gases de Escape).
EPR	Electronic Paramagnetic Resonance (resonancia electrónica paramagnética).

FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier).
FWC	Four Way Catalyst (Catalizador de Cuatro Vías).
GHSV	Gas Hour Space Velocity (Velocidad Espacial por hora de gas), h <sup>-1</sup> .
HC	Hidrocarburos.
H <sub>2</sub> -TPR	Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura programada con H <sub>2</sub> ).
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (Espectroscopia de Masas con fuente de Plasma Acoplado Inductivamente).
IE	Ionic Exchange (Intercambio iónico), método de incorporación de metal a soporte.
IEA	Intercambio iónico realizado con acetato de cobre como precursor sin control de pH.
IEA*	Intercambio iónico realizado con acetato de cobre como precursor con control de pH.
IEN	Intercambio iónico realizado con nitrato de cobre/nitrato férrico como precursor.
IM	Impregnation (Impregnación húmeda), método de incorporación de metal a soporte.
IMA	Impregnación realizada con acetato de cobre como precursor.
IMN	Impregnación realizada con nitrato férrico como precursor.
LNT	Lean NO <sub>x</sub> Trap (Trampa para NO <sub>x</sub> en mezcla pobre).
Me	Metal.
MP	Materia particulada.
MS	Mass Spectroscopy (Espectroscopia de Masas).
MQMAS	Mass Quadrupole Magic Angle Spinning
NH <sub>3</sub> -TPD	Ammonia Temperature Programmed Desorption (Desorción a Temperatura Programada de amoniaco).
NSR	NO <sub>x</sub> Storage and Reduction (Almacenamiento y Reducción de NO <sub>x</sub> ).

---

NSR-SCR	Sistema de tratamiento de NO <sub>x</sub> combinado en serie, formado por un catalizador NSR seguido de un catalizador SCR.
OBD	On Board Diagnostic (Diagnóstico a bordo).
Oh	Octaédrico.
QMS	Quadrupole Mass Spectrometry (Espectrometría de Masas).
RSM	Response Surface Methodology (Metodología de Superficie de Respuesta).
SEM-EDX	Scanning Electronic Microscopy-Energy Dispersed X-Ray Spectroscopy (Microscopia Electrónica de Barrido- Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa).
SCR	Selective Catalytic Reduction (Reducción Catalítica Selectiva).
TCD	Thermal Conductivity Detector (Detector de conductividad térmica)
Td	Tetraédrico.
TEM	Transmission Electronic Microscopy (Microscopia Electrónica de Transmisión).
UV-Vis	Espectroscopía Ultravioleta-Visible.
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy (Espectroscopía de absorción de rayos X)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X).
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X).

**Variables y constantes físicas**

A/C	Relación aire/combustible.
A <sub>i</sub>	Factor preexponencial para la reacción i, unidades de k <sub>i</sub> .
A <sub>m</sub>	Área de la sección transversal de una molécula, nm <sup>2</sup> .
C	Parámetro asociado con las entalpías de adsorción y desorción del adsorbato

$C_{H_2}$	Concentración de agente reductor (hidrogeno) alimentada durante el periodo de regeneración, %.
$C_{i, \text{exp}}$	Concentración de la especie $i$ determinada de forma experimental, mol m <sup>-3</sup> .
$C_{i, \text{calc}}$	Concentración de la especie $i$ calculada en el modelo cinético, mol m <sup>-3</sup> .
$C_{i, S}$	Concentración de la especie $i$ en la superficie, mol m <sup>-3</sup> .
$d$	Distancia entre los planos de la red cristalina.
$D$	Diámetro, m.
$D_i$	Coefficiente de difusión del elemento $i$ en la mezcla gaseosa, m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> .
$D_{i, \text{eff}}$	Difusión efectiva elemento $i$ en la mezcla gaseosa, m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> .
$D_{i, K}$	Difusión de Knudsen, m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> .
$D_{i, m}$	Difusión del elemento $i$ calculada en la mezcla por combinación de $D_{i, K}$ y $D_i$ (Ec. 6.9), m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> .
$e$	espesor de la capa adsorbida, nm.
$E_B$	Energía de ligadura, J.
$E_i$	Energía de activación para la reacción $i$ , kJ mol <sup>-1</sup> .
$E_k$	Energía cinética de un fotoelectrón, J.
$E^{\text{NSR-SCR}}$	Eficiencia del sistema NSR-SCR, Ec. (4.13), %.
$F_{\text{NO}}^{\text{ent}}$	Caudal molar de NO a la entrada del reactor, mol s <sup>-1</sup> , también descrito como $F_{\text{NO}}^{\text{in}}$ .
$F_{\text{NO}}^{\text{sal}}$	Caudal molar de NO a la salida del reactor, mol s <sup>-1</sup> .
$F_{\text{NO}_x}^{\text{sal}}$	Caudal molar de NO <sub>x</sub> (NO + NO <sub>2</sub> ) a la salida del reactor, mol s <sup>-1</sup> , también descrito como $F_{\text{NO}}^{\text{out}}$ .
$F_{\text{N}_2}^{\text{sal}}$	Caudal molar de N <sub>2</sub> a la salida del reactor, mol s <sup>-1</sup> .
$F_{\text{NH}_3}^{\text{sal}}$	Caudal molar de NH <sub>3</sub> a la salida en el tiempo $t$ , mol s <sup>-1</sup> .

---

$F_{NO_2}^{sal}$	Caudal molar de $NO_2$ a la salida en el tiempo $t$ , $mol\ s^{-1}$ .
$F_{N_2O}^{sal}$	Caudal molar de $N_2O$ a la salida en el tiempo $t$ , $mol\ s^{-1}$ .
$h$	Constante de Planck, $6.62 \times 10^{-34}$ J s.
$k_i$	Constante cinética de reacción $i$ , unidades en Tabla 5.11
$K_{NH_3}$	Constante de equilibrio para el $NH_3$ , $m^3\ mol^{-1}$ .
$K_{NO}$	Constante de equilibrio para la oxidación de $NO$ , $m^{1.5}\ mol^{-0.5}$ .
$L$	Longitud, m.
$m$	masa, g.
$M_i$	Peso molecular de $i$ , $kg\ mol^{-1}$ .
$N_A$	Número de Avogadro, $6,023 \times 10^{23}$ átomos $mol^{-1}$ .
$NO_x$	Óxidos de nitrógeno ( $NO+NO_2$ ).
$P$	Presión, Pa.
$P^0$	Presión de saturación, Pa.
$P_{NH_3}^{sistema}$	Producción de $NH_3$ a la salida del catalizador NSR, Ec. (4.10), %.
$P_{N_2}^{sistema}$	Producción de $N_2$ a la salida de los sistemas NSR y NSR-SCR, Ec. (4.13), %.
$P_{N_2O}^{sistema}$	Producción de $N_2O$ a la salida de los sistemas NSR y NSR-SCR, Ec. (4.11), %.
$P_{NO_2}^{sistema}$	Producción de $NO_2$ a la salida de los sistemas NSR y NSR-SCR, Ec. (4.12), %.
$Q$	Caudal de entrada, $m^3\ s^{-1}$ .
$R$	Constante universal de los gases ideales, $8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ .
$r_{ads}^j$	Velocidad de adsorción sobre el centro $j$ , $mol\ (m^3\ cat.)^{-1}\ s^{-1}$ .
$r_{des}^j$	Velocidad de desorción sobre el centro $j$ , $mol\ (m^3\ cat.)^{-1}\ s^{-1}$ .

---

$R_{\text{NH}_3}^j$	Velocidad intrínseca neta de adsorción de $\text{NH}_3$ sobre el centro $j$ , $\text{mol (m}^3 \text{ cat.)}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .
$r_p$	Radio de poro, nm.
$r_i$	Velocidad de reacción, $\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .
$S_{\text{BET}}$	Área superficial BET, $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ .
$S_{\text{N}_2}$	Selectividad de conversión de NO hacia $\text{N}_2$ , Ec. (4.3), %.
$S_{\text{N}_2\text{O}}$	Selectividad de conversión de NO hacia $\text{N}_2\text{O}$ , Ec. (4.5), %.
$S_{\text{NO}_2}$	Selectividad de conversión de NO hacia $\text{NO}_2$ , Ec. (4.4), %.
$S_p$	Superficie de poro, (Ec. 5.43), $\text{m}^2$ .
$T$	Temperatura, °C.
$t_p$	Duración del periodo pobre (almacenamiento), s.
$t_R$	Duración del periodo rico (regeneración), s.
$v_i$	velocidad media del fluido, $\text{m s}^{-1}$ .
$V_{\text{ads}}$	Volumen de gas adsorbido, $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .
$V_m$	Volumen de gas adsorbido en la monocapa, $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .
$V_{\text{mol}}$	Volumen molar del gas, $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .
$V_p$	Volumen total de poros, $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .
$W$	Masa de catalizador, g.
$X_{\text{NH}_3}$	Conversión de $\text{NH}_3$ , Ec. (4.2), %.
$X_{\text{NO}}$	Conversión de NO, Ec. (4.1), %.
$X_{\text{NO}_x}$	Conversión de $\text{NO}_x$ ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ), Ec. (6.1), %.
$z$	Coordenada axial del reactor, m

### Simbolos griegos

$\Delta H_i$	Variación de entalpía en la reacción $i$ , $\text{kJ mol}^{-1}$ .
$\Phi_0$	Módulo de Thiele.

---

$\Psi$	Tensión superficial del adsorbato, N m <sup>-1</sup> .
$\Omega_{\text{NH}_3}^j$	Capacidad de adsorción de NH <sub>3</sub> sobre el centro $j$ , mol (m <sup>3</sup> cat.) <sup>-1</sup> .
$\varepsilon$	Porosidad del lecho de catalizador.
$\lambda$	Longitud de onda, nm.
$\mu$	Viscosidad dinámica, Pa s.
$\theta$	Ángulo de incidencia de radiación X.
$\theta_{\text{NH}_3}^j$	Fracción de superficie cubierta de NH <sub>3</sub> en el centro $j$ .
$\rho$	Densidad, kg m <sup>-3</sup> .
$\phi$	Función de trabajo del espectrofotómetro.
$\nu$	Ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido.
$\eta$	Factor de eficacia.
$\gamma$	Factor de dependencia para la adsorción-desorción de NH <sub>3</sub> .
$\tau$	Tortuosidad.



# Capítulo 9

---

## BIBLIOGRAFÍA



## 9. BIBLIOGRAFÍA

1. EC, AMECO database, [http://ec.europa.eu/economy\\_finance/db\\_indicators/ameco/zipped\\_en.htm](http://ec.europa.eu/economy_finance/db_indicators/ameco/zipped_en.htm), acceso verificado: 30-03-2015.
2. EUROSTAT, gdp and main components-volumes, [http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=nama\\_gdp\\_k&lang=en](http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=nama_gdp_k&lang=en), acceso verificado: 30-03-2015.
3. EEA-European Environment Agency, "Monitoring CO<sub>2</sub> emissions from passenger cars and vans in 2013", EEA Technical Report No. 19/2014, Copenhagen, Dinamarca 2014.
4. EEA-European Environment Agency, "The european environment-state and outlook, 2015: Synthesis report", Copenhagen, Dinamarca, 2015.
5. <http://www.epa.gov/airtrends/2010/report/airpollution.pdf>, acceso verificado: 28-04-2015
6. G. Mazzearella, F. Ferraraccio, M.V. Prati, S. Annunziata, A. Bianco, A. Mezzogiorno, G. Liguori, I.F. Angelillo, M. Cazzola, "Effects of diesel exhaust particles on human lung epithelial cells: An in vitro study", *Respir. Med.* 101 (2007) 1155-1162.
7. R.G. Derwent, "The long-range transport of ozone within Europe and its control", *Environ. Poll.* 63 (1990) 299-318.
8. P.S. Monks, C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M.L. Williams, H. Akimoto, M. Amann, A. Baklanov, U. Baltensperger, I. Bey, N. Blake, R.S. Blake, K. Carslaw, O.R. Cooper, F. Dentener, D. Fowler, E. Fragkou, G.J. Frost, S. Generoso, P. Ginoux, V. Grewe, A. Guenther, H.C. Hansson, S. Henne, J. Hjorth, A. Hofzumahaus, H. Huntrieser, I.S.A. Isaksen, M.E. Jenkin, J. Kaiser, M. Kanakidou, Z. Klimont, M. Kulmala, P. Laj, M.G. Lawrence, J.D. Lee, C. Lioussé, M. Maione, G. McFiggans, A. Metzger, A. Mieville, N. Moussiopoulos, J.J. Orlando, C.D. O'Dowd, P.I. Palmer, D.D. Parrish, A. Petzold, U. Platt, U. Poschl, A.S.H. Prevot, C.E. Reeves, S. Reimann, Y. Rudich, K. Sellegri, R. Steinbrecher, D. Simpson, H. ten Brink, J. Theleke, G.R. van der Werf, R. Vautard, V. Vestreng, C. Vlachokostas, R. von Glasow, "Atmospheric composition change-global and regional air quality", *Atm. Environ.* 43 (2009) 5268-5350.
9. V.I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, "Catalytic removal of NO", *Catal. Today* 46 (1998) 233-316.
10. <http://www.epa.gov/acidrain>, acceso verificado: 07-04-2015.

11. L.J. Folinsbee, "Human health-effects of air-pollution", *Environ. Health Perspect.* 100 (1993) 45-56.
12. S.V. Krupa, R.N. Kickert, "The greenhouse effect-impacts of ultraviolet-B (Uv-B) radiation, carbon-dioxide (CO<sub>2</sub>), and ozone (O<sub>3</sub>) on vegetation", *Environ. Poll.* 61 (1989) 263-393.
13. Council Directive 70/220/EEC, *EU Official Journal L 076*, 06-04-1970.
14. <http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>, acceso verificado: 07-04-2015.
15. T.V. Jonhson, "Review of selective catalytic reduction (SCR) and related technologies for mobile applications", Cap. 1 en *Urea-SCR technology for deNO<sub>x</sub> after treatment of diesel exhausts*, E. Tronconi, I. Nova (editores), Springer, Nueva York, 2014.
16. A. Walker, "Future challenges and incoming solutions in the global catalyst-based emission control area", *SAE Heavy-Duty Diesel Emission Control Symposium*, Septiembre 2014, Gothenburg, Suecia.
17. D.M. Chapman, G. Fu, S. Augustine, J. Crouse, L. Zavalij, M. Watson, D. Perkins-Banks, "New Titania materials with improved stability and activity for vanadia-based selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>", *SAE technical paper 2010-01-1179*, 2010.
18. A. Walker, "Current and future trends in catalyst-based emission control system design", *SAE Heavy-Duty Diesel Emission Control Symposium*, Septiembre 2012, Gothenburg, Suecia.
19. C. Narula, X. Yang, P. Bonnesen, E. Hagaman, "High performance NH<sub>3</sub> SCR zeolite catalysts for treatment of NO<sub>x</sub> in emissions from off-road diesel engine", *SAE technical paper 2011-01-1330*, 2011.
20. X. Yang, C. Narula, "Simple approach to tuning catalytic activity of MFI-zeolites for low temperature SCR of NO<sub>x</sub>", *US Department of Energy directions in engine efficiency and Emissions Research (DEER) conference*, Septiembre 2010, Detroit, EEUU.
21. A. Heibel, "Advances in substrate technology", *SAE Heavy-Duty Diesel Emissions Control Symposium*, Septiembre 2010, Gothenburg, Suecia.
22. G.J. Bartley, C.J. Chadwell, T.W. Kostek, R. Zhan, "SCR deactivation kinetics for model-based control and accelerated aging applications", *SAE technical paper 2012-01-1077*, 2012.
23. K. Kamasamudram, C. Henry, N. Currier, A. Yezerets, "N<sub>2</sub>O formation and mitigation in diesel aftertreatment systems", *SAE Int. J. Engines* 5, 2012.

24. D.W. Fickel, E. D'addio, J.A. Lauterbach, R. Lobo, "The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites", *Appl. Catal. B: Environ.* 102 (2011) 441-448.
25. J.H. Kwak, R.G. Tonkyn, D.H. Kim, J. Szanyi, C.H.F. Peden, "Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>" *J. Catal.* 275 (2010) 187-190.
26. S.T. Korhonen, D.W. Fickel, R.F. Lobo, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale, "Isolated Cu<sup>2+</sup> ions: active sites for selective catalytic reduction of NO" *Chem. Commun.* 47 (2011) 800-802.
27. D.W. Fickel, R.F. Lobo, "Copper coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 investigated by variable-temperature XRD", *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1633-1640.
28. J.H. Kwak, H.Y. Zhu, J.H. Lee, C.H.F. Peden, J. Szanyi, "Two different cationic positions in Cu-SSZ-13?", *Chem Commun.* 48 (2012) 4758-4760.
29. F. Gao, E.D. Walter, E.M. Karp, J. Luo, R.G. Tonkyn, J.H. Kwak, J. Szanyi, C.H.F. Peden, "Structure-activity relationships in NH<sub>3</sub>-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies", *J. Catal.* 300 (2013) 20-29.
30. L. Wang, W. Li, D. Weng, "Location and nature of Cu species in Cu/SAPO-34 for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>", *J. Catal.* 289 (2012) 21-29.
31. S.A. Bates, A.A. Verma, C. Paolucci, A.A. Parekh, T. Anggara, A. Yezerets, W.F. Schneider, J.T. Miller, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, "Identification of the active Cu site in standard selective catalytic reduction with ammonia on Cu-SSZ-13", *J. Catal.* 312 (2014) 87-97.
32. F. Can, X. Courtois, D. Duprez, "NSR-SCR combined systems: production and use of ammonia", Cap. 19 en *Urea-SCR technology for deNO<sub>x</sub> after treatment of diesel exhausts*, E. Tronconi, I. Nova, (editores), Springer, Nueva York, 2014.
33. S. Takeshima, T. Tanaka, S. Iguchi, Y. Araki, S. Hirota, T. Oda, F. Murakami, "Exhaust purification device of internal combustion engine", US Patent 5,437,153 (Aug. 1, 1995).
34. M. Goto, S. Iguchi, K. Katoh, T. Kihara, "Exhaust gas purification device for an engine", US Patent 5,472,673 (Dec.5, 1995).
35. N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, "The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO<sub>x</sub> storage and reduction catalyst", *Catal. Today* 27 (1996) 63-69.

36. T. Kobayashi, T. Yamada, K. Kayano (1997) "Study of NO<sub>x</sub> trap reaction by thermodynamic calculation", SAE technical papers 970745:63.
37. S. Matsumoto, "Catalytic reduction of nitrogen oxides in automotive exhaust containing excess oxygen by NO<sub>x</sub> storage-reduction catalyst", *Cat. Tech.* 4 (2000) 102-109.
38. B. Pereda-Ayo (2012) PhD thesis, University of Basque Country, "NO<sub>x</sub> storage and reduction (NSR) for diesel engines: synthesis of Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith catalyst, reaction mechanism and optimal control of the process".
39. S. Roy, A. Baiker, "NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysis: from mechanism and materials properties to storage-reduction performance", *Chem. Rev.* 109 (2009) 4054-4091.
40. J.H. Kwak, D.H. Kim, J. Szanyi, C.H.F. Peden, "Excellent sulfur resistance of Pt/BaO/CeO<sub>2</sub> lean NO<sub>x</sub> trap catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 545-551.
41. E.C Corbos, S. Elbouazzaoui, X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, D. Duprez, "NO<sub>x</sub> storage capacity, SO<sub>2</sub> resistance and regeneration of Pt/(Ba)/CeZr model catalysts for NO<sub>x</sub>-trap system", *Top. Catal.* 42-43 (2007) 9-13.
42. T.J. Toops, D.B. Smith, W.S. Epling, J.E. Parks, W.P. Partridge, "Quantified NO<sub>x</sub> adsorption on Pt/K/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the effects of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O", *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 255-264.
43. T. Lesage, J. Saussey, S. Malo, M. Hervieu, C. Hedouin, G. Blanchard, M. Daturi, "Operando FTIR study of NO<sub>x</sub> storage over a Pt/K/Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst", *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 166-177.
44. T. Szailer, J.H. Kwak, D.H. Kim, J.C. Hanson, C.H.F. Peden, J. Szanyi, "Reduction of stored NO<sub>x</sub> on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with H<sub>2</sub> and CO", *J. Catal.* 239 (2006) 51-64.
45. I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, F. Prinetto G. Ghiotti, "Experimental investigation of the reduction of NO<sub>x</sub> species by CO and H<sub>2</sub> over Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> trap systems", *Catal. Today* 151 (2010) 330-337.
46. P. Kočí, F. Plát, J. Štěpánek, Š. Bártová, M. Marek, M. Kubíček, V. Schmeißer, D. Chatterjee, M. Weibel, "Global kinetic model for the regeneration of NO<sub>x</sub> storage catalyst with CO, H<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O", *Catal. Today* 147 (2009) 257-264.
47. L. Masdrag, X. Courtois, F. Can, E. Rohart, G. Blanchard, P. Marecot, D. Duprez, "Understanding the role C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO and H<sub>2</sub> on efficiency and selectivity of NO<sub>x</sub> storage and reduction (NSR) process: Activity during the lean period", *Catal. Today* 189 (2012) 70-76.

48. A. Flura, F. Can, X. Courtois, S. Royer, D. Duprez, "Silver supported over high-surface area zinc aluminate spinel as an active material in low-temperature SCR of NO with ethanol", *Applied Catal. B: Environ.* 126 (2012) 275-289.
49. L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, S. Morandi, G. Ghiotti, F. Vindigni, "The NO<sub>x</sub> storage-reduction on PtK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> trap catalyst", *J. Catal.* 276 (2010) 335-350
50. L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, "Study of the effect of Ba loading for catalytic activity of Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalysts", *Catal. Today* 96 (2004) 43-52.
51. N. Artioli, R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, "Effect of soot on the storage-reduction performances of PtBa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> LNT catalyst", *Catal. Today* 169 (2011) 36-44.
52. B. Pereda-Ayo, J.R. González-Velasco, R. Burch, C. Hardacre, S. Chansai, "Regeneration mechanism of a lean NO<sub>x</sub> trap (LNT) catalyst in the presence of NO investigated using isotope labelling techniques", *J. Catal.* 285 (2012) 177-186.
53. R.D. Clayton, M.P. Harold, V. Balakotaiah, "NO<sub>x</sub> storage and reduction with H<sub>2</sub> on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith: spatio-temporal resolution of product distribution", *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 616-630.
54. R.D. Clayton, M.P. Harold, V. Balakotaiah, "Selective catalytic reduction of NO by H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub> on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith NO<sub>x</sub> storage catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.* 81 (2008) 161-181.
55. B. Pereda-Ayo, D. Duraiswami, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, "Performance of NO<sub>x</sub> storage-reduction catalyst in the temperature-reductant concentration domain by response surface methodology", *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 58-67.
56. N. Le Phuc, X. Courtois, F. Can, S. Berland, S. Royer, P. Marecot, D. Duprez, "A study of the ammonia selectivity on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalyst during the NO<sub>x</sub> storage and reduction process", *Catal. Today* 176 (2011) 424-428.
57. B. Pereda-Ayo, D. Duraiswami, J.R. González-Velasco, "Control of NO<sub>x</sub> storage and reduction in NSR bed for designing combined NSR-SCR systems", *Catal. Today* 172 (2011) 66-72.
58. Y. Kinugasa, K. Igarashi, T. Itou, N. Suzuki, T. Yaegashi, T. Tanaka, "Device for purifying an exhaust gas of an engine", US Patent 5782087 (21-07-1998).
59. Y. Kinugasa, T. Itou, K. Hoshi, N. Suzuki, T. Yaegashi, K. Igarashi, "Device for purifying exhaust gas from engine", US Patent 5964088 (12-10-1999).

60. Y. Kinugasa, K. Igarashi, T. Itou, N. Suzuki, T. Yaegashi, K. Takeuchi, "Method adsorbed and device for purifying exhaust gas from engine", US Patent 6047542 (11-04-2000).
61. Y. Kinugasa, K. Igarashi, T. Itou, N. Suzuki, T. Yaegashi, T. Tanaka, N. Miyoshi, "Device for purifying exhaust gas from an internal combustion engine", US Patent, 6119452 (19-09-2000).
62. K. Sakurai, "Exhaust purifying system for internal combustion engine" US Patent Appl. 2011/0138783 A1 (16-06-2011)
63. K. Sakurai, S. Miyashita, Y. Katumata, "Exhaust purifying system for internal combustion engine", US Patent Appl. 2011/0214417 A1 (8-09-2011).
64. J. Guenther, B. Konrad, B. Krutzsch, A. Nolte, D. Voigtlaender, M. Weibel, G. Wenninger, "Exhaust gas purification process and apparatus with internal generation of ammonia for reducing nitrogen oxide", US Patent 6338244 B1 (15-01-2002).
65. H.S. Gandhi, J.V. Cavatalo, R.H. Hammerle, Y. Chen, "Catalyst system for NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> emission", US Patent Appl. 2004/0076565 A1 (22-04-2004).
66. H.S. Gandhi, J.V. Cavatalo, R.H. Hammerle, Y. Chen, "Catalyst system for NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> emission", US Patent 7332135 (19-02-2008).
67. A. Chigapov, B. Carberry, R. Ukropec, "LNT and SCR catalysts for combined LNT-SCR applications", Patent EP 2 481 473 A2 and EP 2 481 473 A3 (26-01-2011).
68. Y. Li, M. Deeba, J.C. Dettling, "Emissions treatment system with NSR and SCR catalysts", Patent WO 2005/047663 A3 (26-05-2005).
69. H. Furbeck, G.S. Koermer, A. Moini, C.R. Castellano, "Catalyst, method for its preparation and system to reduce NO<sub>x</sub> in an exhaust gas stream", Patent WO 2008/036797 A1 (27-03-2008).
70. C.Z. Wan, X. Zheng, S. Stiebels, C. Wendt, S.R. Boorse, "Emissions treatment system with ammonia-generating and SCR catalyst", Patent WO 2010/114873 A3 (7-10-2010).
71. Y. Li, M. Deeba, J.C. Dettling, J.A. Patchett, S.A. Roth, "Emission treatment system with NSR and SCR catalysts", Patent US 7919051B2 (5-04-2011).
72. H.Y. Chen, E. Weigert, J. Fedeyko, J. Cox, P. Andersen, "Advanced Catalysts for Combined (NAC + SCR) Emission Control Systems", SAE technical paper 2010-01-0302, 2010.
73. M.V. Twigg, "Catalytic control of emissions from cars", Catal. Today 163 (2011) 33-41.

74. H. Hu, Th. Stover, "Hybrid catalyst system for exhaust emissions reduction", Patent WO 2006/008625 A1 (26-01-2006).
75. H. Hu, Th. Stover, "Hybrid catalyst system for exhaust emissions reduction", Patent US 7213395 B2 (8-05-2007);
76. H. Hu, E. Jr. McCarthy., Y. Yan. "Thermal management of hybrid LNT/SCR aftertreatment during desulfation", Patent US 7251929 B2 (7-08-2007).
77. H. Hu, Th. Stover, "Hybrid catalyst system for exhaust emissions reduction", Patent US 7650746 B2 (26-01-2010).
78. E. Jr. Mc Carthy, O.H. Bailey, "LNT-SCR system optimized for thermal gradient", Patent US 7950226 B2 (31-05-2011).
79. D.M. Ginter, E. Jr. Mc Carthy, "Optimized rhodium usage in LNT-SCR system", Patent US 8069654 B2 (6-12-2011).
80. T. Nakatsuji, M. Matsubara, J. Rouistenmäki, N. Sato, H. Ohno, "A NO<sub>x</sub> reduction system using ammonia-storage selective catalytic reduction in rich/lean excursions", Appl. Catal. B: Environ. 77 (2007) 190-201.
81. H. Shinjoh, N. Takahashi, K. Yokota, "Synergic effect of Pd/gamma-alumina and Cu/ZSM-5 on the performance of NO<sub>x</sub> storage reduction catalyst", Top. Catal. 42-43 (2007) 215-219.
82. E.C. Corbos, M. Haneda, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, H. Hamada, "Cooperative effect of Pt-Rh/Ba/Al and CuZSM-5 catalysts for NO<sub>x</sub> reduction during periodic lean-rich atmosphere", Catal. Commun. 10 (2008) 137-141.
83. E.C. Corbos, M. Haneda, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez H. Hamada, "NO<sub>x</sub> abatement for lean-burn engines under lean-rich atmosphere over mixed NSR-SCR catalysts: Influences of the addition of a SCR catalyst and of the operational conditions", Appl. Catal. A: Gen. 365 (2009) 187-193.
84. J. Wang, Y. Ji, Z. He, M. Crocker, M. Dearth, R. W. McCabe, "A non-NH<sub>3</sub> pathway for NO<sub>x</sub> conversion in coupled LNT-SCR systems", Appl. Catal. B: Environ. 111-112 (2012) 562-570.
85. J. Theis, J. Ura, R. McCabe, "The Effects of Sulfur Poisoning and Desulfation Temperature on the NO<sub>x</sub> Conversion of LNT+SCR Systems for Diesel Applications", SAE technical papers, 2010-01-300 & SAE Int. J. Fuels Lubr. 3 (2010) 1-15.
86. L. Xu, R. W. McCabe, "LNT + in situ SCR catalyst system for diesel emissions control", Catal. Today 184 (2012) 83-94.

87. U. De La Torre, B. Pereda-Ayo, J. R. González-Velasco, "Cu-zeolite NH<sub>3</sub>-SCR catalysts for NO<sub>x</sub> removal in the combined NSR-SCR technology", *Chem. Eng. J.* 207-208 (2012) 10-17.
88. R. Bonzi, L. Lietti, L. Castoldi, P. Forzatti, "NO<sub>x</sub> removal over a double-bed NSR-SCR reactor configuration", *Catal. Today* 151 (2010) 376-385.
89. P. Forzatti, L. Lietti, "The reduction of NO<sub>x</sub> stored on LNT and combined LNT-SCR systems", *Catal. Today* 155 (2010) 131-139.
90. L. Castoldi, R. Bonzi, L. Lietti, P. Forzatti, S. Morandi, G. Ghiotti, S. Dzwigaj, "Catalytic behaviour of hybrid LNT/SCR systems: Reactivity and in situ FTIR study", *J. Catal.* 282 (2011) 128-144.
91. R. Zukerman, L. Vradman, M. Herskowitz, E. Liverts, M. Liverts, A. Massner, M. Weibel, J.F. Brilhac, P.G. Blakeman, L.J. Peace, "Modeling and simulation of a smart catalytic converter combining NO<sub>x</sub> storage, ammonia production and SCR", *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 419-426.
92. M. Weibel, N. Waldbüßer, R. Wunsch, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, B. Krutzsch, "A novel approach to catalysis for NO<sub>x</sub> reduction in diesel exhaust gas", *Top. Catal.* 52 (2009) 1702-1708.
93. D. Chatterjee, P. Kočí, V. Schmeiser, M. Marek, M. Weibel, "Modelling of NO<sub>x</sub> Storage + SCR Exhaust Gas Aftertreatment System with Internal Generation of Ammonia", SAE technical papers, 2010-01-0887, 2010.
94. D. Chatterjee, P. Kočí, V. Schmeiser, M. Marek, M. Weibel, B. Krutzsch, "Modelling of a combined NO<sub>x</sub> storage and NH<sub>3</sub>-SCR catalytic system for Diesel exhaust gas aftertreatment", *Catal. Today* 151 (2010) 395-409.
95. A. Lindholm, H. Sjövall, L. Olsson, "Reduction of NO<sub>x</sub> over a combined NSR and SCR system", *Appl. Catal. B: Environ.* 98 (2010) 112-121.
96. C.K. Seo, H. Kim, B. Choi, M.T. Lim, C.H. Lee, C.B. Lee, "De-NO<sub>x</sub> characteristics of a combined system of LNT and SCR catalysts according to hydrothermal aging and sulfur poisoning", *Catal. Today* 164 (2011) 507-514.
97. Y. Liu, M.P. Harold, D. Luss, "Coupled NO<sub>x</sub> storage and reduction and selective catalytic reduction using dual-layer monolithic catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.* 121-122 (2012) 239-251.
98. J.A Sullivan, O. Keane, "A combination of NO<sub>x</sub> trapping materials and urea-SCR catalysts for use in the removal of NO<sub>x</sub> from mobile diesel engines", *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 205-214.
99. F. Can, X. Courtois, S. Berland, M. Seneque, S. Royer, D. Duprez, "Composition dependent performance of alumina-based oxide supported WO<sub>3</sub> catalysts for

- the  $\text{NH}_3$ -SCR reaction and the NSR – SCR coupled process”, *Catal. Today* (2015), DOI: 10.1016/j.cattod.2015.03.024.
100. M.K. Kim, P.S. Kim, B.K. Cho, I.S. Nam, S.H. Oh, “Enhanced  $\text{NO}_x$  reduction and byproduct removal by (HC + OHC)/SCR over multifunctional dual-bed monolith catalyst”, *Catal. Today* 184 (2012) 95-106.
  101. S. Kieger, G. Delahay, B. Coq, B. Neveu, “Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-FAU catalysts in oxygen-rich atmosphere”, *J. Catal.* 183 (1999) 267-280.
  102. G. Moretti, C. Dossi, A. Fusi, S. Recchia, R. Psaro, “A comparison between Cu-ZSM-5, Cu-S-1 and Cu-mesoporous-silica-alumina as catalysts for NO decomposition”, *Appl. Catal. B: Environ.* 20 (1999) 67-73.
  103. C. Dossi, A. Fusi, S. Recchia, R. Psaro, G. Moretti, “Cu-ZSM-5 (Si/Al=66), Cu-Fe-S-1 (Si/Fe=66) and Cu-S-1 catalysts for NO decomposition: preparation, analytical characterization and catalytic activity”, *Microporous Mesoporous Mater.* 30 (1999) 165-175.
  104. M. Mizumoto, N. Yamazoe, T. Seiyama, “Catalytic reduction of NO with ammonia over Cu(II) NaY”, *J. Catal.* 55 (1978) 119-128.
  105. M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa, “Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. decomposition on excessively copper-ion exchanged ZSM-5 zeolites”, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3727-3730.
  106. H. Sjövall, L. Olsson, E. Fridell, R.J. Blint, “Selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  over Cu-ZSM-5 - The effect of changing the gas composition”, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 180-188.
  107. C.K. Seo, B. Choi, H. Kim, C.-H. Lee, C.-B. Lee, “Effect of  $\text{ZrO}_2$  addition on de- $\text{NO}_x$  performance of Cu-ZSM-5 for SCR catalyst”, *Chem Eng. J.* 191 (2012) 331-340.
  108. M. Castagnola, J. Caserta, S. Chatterjee, H. Chen, R. Conway, J. Fedeyko, W. Klink, P. Markatou, S. Shah, A. Walker, “Engine performance of Cu- and Fe-based SCR emission control systems for heavy duty diesel applications,” SAE technical paper 2011-01-1329, 2011.
  109. G. Cavataio, J. Girard, J. Patterson, C. Montreuil, Y. Cheng, C.K. Lambert, “Laboratory testing of urea-SCR formulations to meet tier 2 bin 5 emissions”, SAE technical paper 2007-01-1575, 2007.
  110. G. Cavataio, H. Jen, J. Warner, J. Girard, J.Y. Kim, C.K. Lambert, “Enhanced durability of a Cu/zeolite based SCR catalyst”, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 1 (2009) 477-487.

111. J. Fedeyko, H. Chen, T. Ballinger, E. Weigert, H. Chang, J.P. Cox, P.J. Andersen, "Development of thermally durable Cu/SCR catalysts", SAE technical paper 2009-01-0899, 2009.
112. J.H. Kwak, D. Tran, S.D. Burton, J. Szanyi, J.H. Lee, C. Peden, "Effects of hydrothermal aging on NH<sub>3</sub>-SCR reaction over Cu/zeolites", *J. Catal.* 287 (2012) 203-209.
113. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, "The state of the art in selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts", *Cat. Rev. Sci. Eng.* 50 (2008) 492-531.
114. A. Guthenke, D. Chatterjee, M. Weibel, B. Krutzsch, P. Koci, I. Nova, E. Tronconi, "Current status of modeling lean exhaust gas aftertreatment catalysts" en *Advances in Chemical Engineering* vol. 33: Automotive Emission Control, G.B. Marin (editor), Elsevier, Amsterdam, 2007.
115. I. Nova, E. Tronconi, "Kinetics of NH<sub>3</sub>-SCR reactions over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst", Cap. 10 en *Urea-SCR Technology for deNO<sub>x</sub> After Treatment of Diesel Exhausts*, E. Tronconi, I. Nova, (editores), pp. 273-309, Springer, Nueva York, 2014.
116. C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, B. Konrad, D. Chatterjee, K. Ecke, M. Weibel, "SCR-DeNO<sub>x</sub> for diesel engine exhaust aftertreatment: unsteady-state kinetic study and monolith reactor modelling", *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 5301-5309.
117. C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, "A "nitrate route" for the low temperature "fast SCR" reaction over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> commercial catalysis", *Chem. Commun.* 23 (2004) 2718-2719.
118. E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, T. Burkhardt, "Modelling of an SCR catalytic converter for diesel exhaust after treatment: dynamic effects at low temperature", *Catal.* (2005) 529-536.
119. I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, "NH<sub>3</sub>-NO/NO<sub>2</sub> chemistry over V-based catalysts and its role in the mechanism of the Fast SCR reaction", *Catal. Today* 114 (2006) 3-12.
120. I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, "NH<sub>3</sub>-SCR of NO over a V-based catalyst: low-T redox kinetics with NH<sub>3</sub> inhibition", *AIChE J.* 52 (2006) 3222-3233.
121. E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, M. Weibel, "Redox features in the catalytic mechanism of the "standard" and "fast" NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> over a V-based catalyst investigated by dynamic methods", *J. Catal.* 245 (2007) 1-10.

122. C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, B. Bandl-Konrad, D. Chatterjee, M. Weibel, B. Krutzsch, "Reactivity of NO/NO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> SCR systems for Diesel exhaust aftertreatment: identification of the reaction network as a function of temperature and NO<sub>2</sub> feed content", *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 80-90.
123. I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, "Unifying Redox Kinetics for Standard and Fast NH<sub>3</sub>-SCR over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst", *AIChE J.* 55 (2009) 1514-1529.
124. I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, "NH<sub>3</sub>-NO/NO<sub>2</sub> SCR for Diesel exhausts aftertreatment: mechanism and modelling of a catalytic converter", *Top. Catal.* 42-43 (2007) 43-46.
125. C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, M. Ascherfeld, W. Fabinski, "Combined use of a MS-spectrometer and a new UV analyser in the dynamic study of NH<sub>3</sub>-SCR for Diesel exhaust aftertreatment", *Top. Catal.* 42-43 (2007) 161-164.
126. G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, A. Wokaun, "Thermal stability of vanadia-tungsta-titania catalysts in the SCR process", *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 181-190.
127. M.D. Amiridis, I.E. Wachs, G. Deo, J. Jehng, D.S. Kimy, "Reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub>: Influence of Vanadia Loading, H<sub>2</sub>O, and SO<sub>2</sub>", *J. Catal.* 161 (1996) 247-253.
128. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, "Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review", *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 1-36.
129. P. Forzatti, L. Lietti, E. Tronconi, "Nitrogen oxides removal-E (Industrial Processes and Relevant Engineering Issues)", en *Encyclopedia of Catalysis*, 2nd Ed., I.T Horvath (Editor) John Wiley & Sons, New York, 2010.
130. H. Bosch, F. Janssen, "Formation and control of nitrogen oxides", *Catal. Today* 2 (1988) 369-379.
131. N.Y. Topsøe, H. Topsøe, J.A. Dumesic, "Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction (SCR) of nitric-oxide by ammonia: I. combined temperature-programmed in-situ FTIR and on-line mass-spectroscopy studies", *J. Catal.* 151 (1995) 226-240.
132. I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, "Transient response method applied to the kinetic analysis of the DeNO<sub>x</sub>-SCR reaction", *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1229-1237.
133. L. Lietti, I. Nova, E. Tronconi, P. Forzatti, "Unsteady-state kinetics of DeNO<sub>x</sub>-SCR catalysis", pp. 85-112 en *Reaction Engineering for Pollution Prevention*, M.A. Abraham, R.P. Hesketh (Editores), Elsevier Science, Amsterdam, 2000.

134. I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, "Dynamics of SCR reaction over a TiO<sub>2</sub>-supported vanadia-tungsta commercial catalyst", *Catal. today* 60 (2000) 72-82.
135. N.Y. Topsøe, J.A. Dumesic, H. Topsøe, "Vanadia-titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric-oxide by ammonia: II. Studies of active sites and formulation of catalytic cycles", *J. Catal.* 151 (1995) 241-252.
136. G. Ramis, L. Yi, G. Busca, "Ammonia activation over catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and the selective catalytic oxidation of NH<sub>3</sub>. An FT-IR study", *Catal. Today* 28 (1996) 373-380.
137. L. Lietti, J.L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello, F. Bregani, "Reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia", *Catal. Today* 29 (1996) 143-148.
138. M.D. Amiridis, R.V. Duevel, I.E. Wachs, "The effect of metal oxide additives on the activity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia", *Appl. Catal. B: Environ.* 20 (1999) 111-122.
139. L. Lietti, I. Nova, S. Camurri, E. Tronconi, P. Forzatti, "Dynamics of the SCR-DeNO<sub>x</sub> reaction by the transient-response method", *AIChE J.* 43 (1997) 2559-2570.
140. T.Z. Srnak, J.A. Dumesic, B.S. Clausen, E. Tornquist, N.Y. Topsøe, "Temperature-programmed desorption/reaction and in situ spectroscopic studies of vanadia/titania for catalytic reduction of nitric oxide", *J. Catal.* 135 (1991) 246-262.
141. B. Roduit, A. Wokaun, A. Baiker, "Global kinetic modeling of reactions occurring during selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over vanadia/titania-based catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4577-4590.
142. F. Kapteijn, L. Singoredjo, N.J.J. Dekker, J.A. Moulijn, "Kinetics of the selective catalytic reduction of nitrogen oxide (NO) with ammonia over manganese oxide (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-tungsten oxide (WO<sub>3</sub>)/g-alumina", *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 445-452.
143. T. Valdes-Solis, G. Marbán, A.B. Fuertes, "Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over carbon-ceramic supported catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 261-271.
144. T. Valdes-Solis, G. Marbán, A.B. Fuertes, "Kinetics and mechanism of low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over vanadium oxide supported on carbon-ceramic cellular monoliths", *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2349-2355.
145. H. Sjövall, E. Fridell, R. J. Blint, L. Olsson, "Identification of adsorbed species on Cu-ZSM-5 under NH<sub>3</sub> SCR conditions", *Top. Catal.* 42-43 (2007) 113-117.

146. J.H. Park, H.J. Park, J.H. Baik, I.S. Nam, C.H. Shin, J.H. Lee, B.K. Cho, S.H. Oh, "Hydrothermal stability of CuZSM5 catalyst in reducing NO by NH<sub>3</sub> for the urea selective catalytic reduction process", *J. Catal.* 240 (2006) 47-57.
147. J.A. Sullivan, J. Cunningham, M.A. Morris, K. Keneavey, "Conditions in which Cu-ZSM-5 outperforms supported vanadia catalysts in SCR of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>", *Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1995) 137-151.
148. K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, M. Huuhtanen, R.L. Keiski, "The effect of NO<sub>2</sub> on the activity of fresh and aged zeolite catalysts in the NH<sub>3</sub>-SCR reaction", *Catal. Today* 100 (2005) 217-222.
149. A. Pant, S. J. Schmiege, "Kinetic model of NO<sub>x</sub> SCR using urea on commercial Cu-zeolite catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 5490-5498.
150. A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, "NH<sub>3</sub>NO/NO<sub>2</sub> SCR for Diesel exhausts aftertreatment: reactivity, mechanism and kinetic modelling of commercial Fe- and Cu-promoted zeolite catalysts", *Top. Catal.* 52 (2009) 1837-1841.
151. P.S. Metkar, V. Balakotaiah, M. P. Harold, "Experimental and kinetic modeling study of NO oxidation: comparison of Fe and Cu-zeolite catalysts", *Catal. Today* 184 (2012) 115-128.
152. L. Olsson, H. Sjövall, R.J. Blint, "A kinetic model for ammonia selective catalytic reduction over Cu-ZSM-5", *Appl. Catal. B: Environ.* 81 (2008) 203-217.
153. L. Olsson, H. Sjövall, R.J. Blint, "Detailed kinetic modeling of NO<sub>x</sub> adsorption and NO oxidation over Cu-ZSM-5", *Appl. Catal. B: Environ.* 87 (2009) 200-210.
154. H. Sjövall, R.J. Blint, L. Olsson, "Detailed kinetic modeling of NH<sub>3</sub> SCR over Cu-ZSM-5", *Appl. Catal. B: Environ.* 92 (2009) 138-153.
155. H. Sjövall, L. Olsson, R.J. Blint, "Detailed kinetic modeling of NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O adsorption and NH<sub>3</sub> oxidation over Cu-ZSM-5", *J. Phys Chem. C* 113 (2009) 1393-1405.
156. U. De La Torre, B. Pereda-Ayo, M. Romero-Sáez, A. Aranzabal, M.P. González-Marcos, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, "Screening of Fe-Cu-zeolites prepared by different methodology for application in NSR-SCR combined DeNO<sub>x</sub> systems", *Top. Catal.* 56 (2013) 215-221.
157. B. Pereda-Ayo, U. De La Torre, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, J.R. González-Velasco, "Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalysts for SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>", *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 420-428.

158. B. Pereda-Ayo, U. De La Torre, M. Romero-Sáez, A. Aranzabal, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, "Influence of the washcoat characteristics on NH<sub>3</sub>-SCR behavior of Cu-zeolite monoliths", *Catal. Today* 216 (2013) 82-89.
159. G. Delahay, S. Kieger, N. Tanchoux, P. Trens, B. Coq, "Kinetics of the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> on a Cu-faujasite catalyst", *Appl. Catal. B: Environ.* 52 (2004) 251-257.
160. N. Wilken, K. Wijayanti, K. Kamasamudram, N.W. Currier, R. Vedaiyan, A. Yezerets, L. Olsson, "Mechanistic investigation of hydrothermal aging of Cu-Beta for ammonia SCR", *Appl. Catal. B: Environ.* 111 (2012) 58-66.
161. N. Wilken, K. Kamasamudram, N.W. Currier, J. Li, A. Yezerets, L. Olsson, "Heat of adsorption for NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and NO on Cu-Beta zeolite using microcalorimeter for NH<sub>3</sub> SCR applications", *Catal. Today* 151 (2010) 237-243.
162. A. Delabie, K. Pierloot, M.H. Grootaert, B.M. Weckhuysen, A. Schoonheydt, "Study of the coordination of Cu<sup>2+</sup> in zeolite Y: interaction with water and ammonia", *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (2000) 209-222.
163. R. Martínez-Franco, M. Moliner, C. Francha, A. Kustov, A. Corma, "Rational direct synthesis methodology of very active and hydrothermally stable Cu-SAPO-34 molecular sieves for the SCR of NO<sub>x</sub>", *Appl. Catal. B: Environ.* 127 (2012) 273-280.
164. R. Martínez-Franco, M. Moliner, P. Concepcion, J.R. Thogersen, A. Corma, "Synthesis, characterization and reactivity of high hydrothermally stable Cu-SAPO-34 materials prepared by "one-pot" processes", *J. Catal.* 314 (2014) 73-82.
165. J.H. Kwak, D. Tran, S.D. Burton, J. Szanyi, J.H. Lee, and C.H.F. Peden, "Effects of hydrothermal aging on NH<sub>3</sub>-SCR reaction over Cu/zeolites" *J. Catal.* 287 (2012) 203-209.
166. D. Chatterjee, T. Burkhardt, M. Weibel, E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, "Kinetic study of the NO/NO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> SCR reactions over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> commercial catalyst for the after treatment of diesel engines exhausts", SAE technical paper, 2006-01-0468, 2006.
167. D. Chatterjee, T. Burkhardt, M. Weibel, I. Nova, A. Grossale, E. Tronconi, "Numerical simulation of zeolite- and V-based SCR catalytic converters", SAE technical paper, 2007-01-1136, 2007.
168. W.B. Williamson, D.R. Flentge, J.H. Lunsford, "Ammonia oxidation over Cu(II)NaY zeolites", *J. Catal.* 37 (1975) 258-266.
169. W.B. Williamson, J.H. Lunsford, "Nitric oxide reduction with ammonia over copper(II) Y zeolites", *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2664-2671.

170. T. Komatsu, M. Nunokawa, I.S. Moon, T. Takahara, S. Namba, T. Yashima, "Kinetic studies of reduction of nitric oxide with ammonia on Cu<sup>2+</sup>-exchanged zeolites", *J. Catal.* 148 (1994) 427-437.
171. M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, "NO<sub>2</sub> adsorption on Fe- and Cu-zeolite catalysts: the effect of the catalyst red-ox state", *Appl. Catal. B: Environ.* 111 (2012) 433-444.
172. I. Nova, D. Bounechada, R. Maestri, E. Tronconi, A.K. Heibel, T.A. Collins, T. Boger, "Influence of the substrate properties on the performances of NH<sub>3</sub>-SCR monolithic catalysts for the aftertreatment of diesel exhaust: an experimental and modeling study", *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 299-309.
173. T.C. Watling, M.R. Ravenscroft, G. Avery, "Development, validation and application of a model for an SCR catalyst coated diesel particulate filter", *Catal. Today* 188 (2012) 32-41.
174. M. Weibel, V. Schmeißer, F. Hofmann, "Model-based approaches to exhaust aftertreatment system development", Cap. 22 en *Urea-SCR Technology for deNO<sub>x</sub> After Treatment of Diesel Exhausts*, E. Tronconi, I. Nova (editores), Springer, Nueva York, 2014.
175. M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, V. Schmeisser, B. Bandl-Konrad, L. Zimmermann, "NO/NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> SCR reactions over a commercial Fe-zeolite catalyst for diesel exhaust aftertreatment: Intrinsic kinetics and monolith converter modelling", *Appl. Catal. B: Environ.* 111-112 (2012) 106-118.
176. C. Brinkmeier, "Automotive three-way exhaust aftertreatment under transient conditions-measurements, modeling and simulation", Dissertation, University of Stuttgart, 2006.
177. R.E. Hayes, B. Liu, R. Moxom, M. Votsmeier, "The effect of washcoat geometry on mass transfer in monolith reactors", *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 3169-3181.
178. C.M.L. Scholz, V.R. Gangwal, M.H.J.M de Croon, J.C. Schouten, "Model for NO<sub>x</sub> storage/reduction in the presence of CO<sub>2</sub> on a Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst" *J. Catal.* 245 (2007) 215-227.
179. J. Jirát, M. Kubíček, M. Marek, "Mathematical modelling of catalytic monolithic reactors with storage of reaction components on the catalyst Surface", *Catal. today* 53 (1999) 583-596.
180. S. Tischer, O. Deutschmann, "Recent advances in numerical modeling of catalytic monolith reactors", *Catal. today* 105 (2005) 407-413.
181. A. Kumar, S. Mazunder, "Toward simulation of full-scale monolithic catalytic converters with complex heterogeneous chemistry", *Comp. Chem. Eng.* 34 (2010) 135-145.

182. L. Cao, J.L. Ratts, A. Yezerets, N.W. Currier, J.M. Caruthers, F.H. Ribeiro, W.N. Delgass, "Kinetic modeling of NO<sub>x</sub> storage/reduction on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith catalysts", *Ind. Eng. Chem.* 47 (2008) 9006-9017.
183. P. Koči, F. Plát, J. Stepanek, M. Kubiček, M. Marek, "Dynamics and selectivity of NO<sub>x</sub> reduction in NO<sub>x</sub> storage catalytic monolith", *Catal. Today* 137 (2008) 253-260.
184. J. Stepanek, P. Koči, F. Plát, M. Marek, M. Kubiček, "Investigation of combined DOC and NSRC diesel car exhaust catalysts", *Comp. Chem. Eng* 34 (2010) 744-752.
185. J. Xu, M.P. Harold, V. Balakotaiah, "Microkinetic modeling of steady-state NO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> storage and reduction monolith catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.* 89 (2009) 73-86.
186. F. Pinna, "Supported metal catalysts preparation", *Catal Today* 41 (1998) 129-137
187. R. Thomas, "A beginner's guide to ICP-MS. Part III: The plasma source", *Spectroscopy* 16 (2001) 26-30.
188. R. Thomas, "Beginner's guide to ICP-MS. Part VI: The mass analyzer", *Spectroscopy* 16 (2001) 44-48.
189. M. Piacentini, M. Maciejewski, A. Baiker, "Pt-Ba/alumina NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts: Effect of Ba-loading on build-up, stability and reactivity of Ba-containing phases", *Appl. Catal. B: Environ.* 59 (2005) 187-195.
190. S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, "On a theory of the van der Waals adsorption of gases", *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
191. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
192. S.J. Gregg, J. Jacobs, "An examination of the adsorption theory of Brunauer, Emmet, and Teller, and Brunauer, Deming, Deming and Teller", *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 574-588.
193. K.S.W. Sing, "Empirical method for analysis of adsorption isotherms", *Chem. Ind.* 44 (1968) 1520-1521.
194. J. Rouquerol, D. Avnir, D.H. Everett, C. Fairbridge, M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, "Guidelines for the Characterization of Porous Solids", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 87 (1994) 1-9.
195. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti; J. Rouquerol, T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with

- special reference to the determination of surface area and porosity”, *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
196. S. Petr, “Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited”, *Appl. Catal. A: Gen.* 129 (1995) 157-165.
197. K. Katsumi, “Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts”, *J. Membrane Sci.* 96 (1994) 59-89.
198. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, “Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984)”, *Pure and Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
199. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, “The determination of pore volume and area distributions in porous substances. 1. Computations from nitrogen isotherms”, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
200. M. Weyland, “Electron tomography of catalysts”, *Top. Catal.* 21 (2002) 175-183.
201. S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. López Cartes, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado, “Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal-support interaction effect”, *Catal. Today* 77 (2003) 385-406.
202. H.P. Klug, L.E. Alexander, “X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials”, John Wiley, Nueva York, 1977.
203. R. Ferret Poza, “Síntesis de cordierita por reacción en estado sólido y optimización del proceso de extrusión en estructuras monolíticas”, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco/EHU, Bilbao, 2000.
204. A. Aranzabal, D. Iturbe, M. Romero-Sáez, M.P. González-Marcos, J.R. González-Velasco, J.A. González-Marcos, “Optimization of process parameters on the extrusion of honeycomb shaped monolith of H-ZSM-5 zeolite”, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 415-423.
205. P. Gallezot, “X-Ray techniques in catalysis, Catalysis, science and technology”, 221-273, J.R. Anderson, M. Boudart (editores), Springer-Verlag, Berlin, 1984.
206. M. Faraldos, C. Goberna, “Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid 2002.
207. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, “Principios de Análisis Instrumental”, 5ª ed., McGraw Hill, 2000.

208. B. Modén, J.M. Donohue, W.E. Cormier, H. Li, "Effect of Cu-loading and structure on the activity of Cu-exchanged zeolites for NH<sub>3</sub>-SCR", pp. 1219-1222 en *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier.
209. D. Wang, L. Zhang, J. Li, K. Kamasamudram, W.S. Epling, "NH<sub>3</sub>-SCR over Cu/SAPO-34-Zeolite acidity and Cu structure changes as a function of Cu loading", *Catal. Today* 231 (2014) 64-74.
210. P. Boroń, L. Chmielarz, J. Gurgul, K. Łątka, B. Gil, J.M. Krafft, S. Dzwigaj, The influence of the preparation procedures on the catalytic activity of Fe-BEA zeolites in SCR of NO with ammonia and N<sub>2</sub>O decomposition, *Catal. Today* 235 (2014) 210-225.
211. D. Klukowski, P. Balle, B. Geiger, S. Wagloehner, S. Kureti, B. Kimmerle, A. Baiker, J.D. Grunwaldt, "On the mechanism of the SCR reaction on Fe/HBEA zeolite", *Appl. Catal. B: Environ.* 93 (2009) 185-193.
212. J. Janas, J. Gurgul, R. P. Socha, S. Dzwigaj, "Effect of Cu content on the catalytic activity of CuSiBEA zeolite in the SCR of NO by ethanol: Nature of the copper species", *Appl. Catal. B: Environ.* 91 (2009) 217-224.
213. J. Dědeček, L. Čapek, P. Sazama, Z. Sobalík, B. Wichterlová, "Control of metal ion species in zeolites by distribution of aluminium in the framework: From structural analysis to performance under real conditions of SCR-NO<sub>x</sub> and NO, N<sub>2</sub>O decomposition", *Appl. Catal. A: Gen.* 391 (2011) 244-253.
214. P. Sazama, B. Wichterlová, D. Tábor, P. Šťastný, N. K. Sathu, Z. Sobalík, J. Dědeček, S. Sklenák, P. Klein, A. Vondrová, "Tailoring of the structure of Fe-cationic species in Fe-ZSM-5 by distribution of Al atoms in the framework for N<sub>2</sub>O decomposition and NH<sub>3</sub>-SCR-NO<sub>x</sub>", *J. Catal.* 312 (2014) 123-138.
215. F.G. Requejo, J.M. Ramallo-López, A.R. Beltramone, L.B. Pierella, O.A. Anunziata, "Fe-containing ZSM-11 zeolites as active catalyst for SCR of NO<sub>x</sub>: Part II. XAFS characterization and its relationship with the catalytic properties", *Appl. Catal. A: Gen.* 266 (2004) 147-153.
216. B.M. Abu-Zied, "Cu<sup>2+</sup>-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N<sub>2</sub>O decomposition activity", *Microporous and Mesoporous Mater.* 139 (2011) 59-66.
217. C. Torre-Abreu, C. Henriques, F.R. Ribeiro, G. Delahay, M.F. Ribeiro, "Selective catalytic reduction of NO on copper-exchanged zeolites: the role of the structure of the zeolite in the nature of copper-active sites", *Catal. Today* 54 (1999) 407-418.

218. P. Balle, B. Geiger, S. Kureti, "Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> on Fe/HBEA zeolite catalysts in oxygen-rich exhaust", *Appl. Catal. B: Environ.* 85 (2009) 109-119
219. J.A.Z. Pieterse, S. Booneveld, R.W. van den Brink, "Evaluation of Fe-zeolite catalysts prepared by different methods for the decomposition of N<sub>2</sub>O", *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 215-228.
220. K. Wijayanti, S. Andonova, A. Kumar, J. Li, K. Kamasamudram, N. W. Currier, A. Yezerets, L. Olsson, "Impact of sulfur oxide on NH<sub>3</sub>-SCR over Cu-SAPO-34", *Appl. Catal. B: Environ.* 166-167 (2015) 568-579.
221. K. Leistner, L. Olsson, "Deactivation of Cu/SAPO-34 during low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR", *Appl. Catal. B: Environ.* 165 (2015) 192-199.
222. J. Wang, Z. Peng, Y. Chen, W. Bao, L. Chang, G. Feng, "In-situ hydrothermal synthesis of Cu-SSZ-13/cordierite for the catalytic removal of NO<sub>x</sub> from diesel vehicles by NH<sub>3</sub>", *Chem. Eng. J.* 263 (2015) 9-19.
223. F. Gao, E.D. Walter, N.M. Washton, J. Szanyi, C.H.F. Peden, "Synthesis and evaluation of Cu/SAPO-34 catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR 2: Solid-state ion exchange and one-pot synthesis", *Appl. Catal. B: Environ.* 162 (2015) 501-514.
224. Y. Qin, Z. Mo, W. Yu, S. Dong, L. Duan, X. Gao, L. Song, "Adsorption behaviors of thiophene, benzene, and cyclohexene on FAU zeolites: Comparison of CeY obtained by liquid, and solid-state ion exchange", *Appl. Surf. Sci.* 292 (2014) 5-15.
225. T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, "Preparation of monolithic catalysts", *Catal. Rev. Sci. Eng.* 43 (2001) 345-380.
226. P. Avila, M. Montes, E. E. Miro, "Monolithic reactors for environmental applications-A review on preparation technologies", *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11-36.
227. V. Meille, "Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces", *Appl. Catal. A: Gen.* 315 (2006) 1-17.
228. M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, "The deposition of gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts", *Catal. Today* 69 (2001) 307-314.
229. L. Villegas, F. Masset, N. Guilhaume, "Wet impregnation of alumina washcoated monoliths: Effect of the drying procedure on Ni distribution and on autothermal reforming activity", *Appl. Catal. A: Gen.* 320 (2007) 43-55.
230. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, "The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats", *J. Eur. Ceram. Soc.* (2000) 815-824.

231. L. Palmqvist, O. Lyckfeldt, E. Carlstrom, P. Davoust, A. Kauppi, K. Holmberg, "Dispersion mechanisms in aqueous alumina suspensions at high solids loadings", *Colloids Surf. A* 274 (2006) 100-109.
232. V. Meille, S. Pallier, G. V. S. C. Bustamante, M. Roumanie, J. P. Reymond, "Deposition of gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on structured supports for the design of new catalytic reactors", *Appl. Catal. A: Gen.* 286 (2005) 232-238.
233. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, "The effect of processing parameters on the properties of gamma-alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs", *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 951-960.
234. M. S. Tsai, F. H. Yung, F. H. Yang, "Boehmite modification of nano grade alpha-alumina and the rheological properties of the modified slurry", *Ceram. Int.* 33 (2007) 739-745.
235. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, "Deposition of meso-porous gamma-alumina coatings on ceramic honeycombs by sol-gel methods", *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 423-434.
236. C. Cristiani, A. Grossale, P. Forzatti, "Study of the physico-chemical characteristics and rheological behaviour of boehmite dispersions for dipcoating applications", *Top. Catal.* 42-43 (2007) 455-459.
237. A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Milias, "Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications-Part I: Slipcasting", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 363-373.
238. A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, I. Leon, A. Milias, "Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part II: Spray-drying", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 493-506.
239. M.Y. Kima, J.S. Choi, M. Crocker, "Roles of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in NH<sub>3</sub> generation and NO<sub>x</sub> reduction over a Cu-chabazite SCR catalyst under lean/rich cycling conditions", *Catal. Today* 231 (2014) 90-98.
240. <http://www.iza-online.org/> Access on August 2013.
241. L.O. Öhman, B. Ganemi, E. Björnbom, K. Rahkamaa, R.L. Keiski, J. Paul, "Catalyst preparation through ion-exchange of zeolite Cu-, Ni-, Pd-, CuNi and CuPd-ZSM-5", *Mater. Chem. Phys.* 73 (2002) 263-267.
242. G. Centi, S. Perathoner, "Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides", *Appl. Catal. A: Gen.* 132 (1995) 179-259.
243. Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, "Atlas of Zeolitic Framework Types". Elsevier, 2001.

244. L. Li, N. Guan, "HC-SCR reaction pathways on ion exchanged ZSM-5 catalysts". *Microporous and Mesoporous Mater.* 117 (2009) 450-457.
245. Z. Liu, P.J. Millington, J.E. Bailie, R.R. Rajaram, J.A. Anderson, "A comparative study of the role of the support on the behavior of iron based ammonia SCR catalysts". *Microporous and Mesoporous Mater.* 104 (2007) 159-170.
246. M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, "Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites". Elsevier, 2001.
247. M. Colombo, G. Koltsakis, I. Nova, E. Tronconi, "Modelling the ammonia adsorption-desorption process over an Fe-zeolite catalyst for SCR automotive applications", *Catal. Today* 188 (2012) 42-52.
248. T. Zhang, J. Liu, D. Wang, Z. Zhao, Y. Wei, K. Cheng, G. Jiang, A. Duan, "Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over HZSM-5-supported Fe-Cu nanocomposite catalysts: The Fe-Cu bimetallic effect", *Appl. Catal. B: Environ.* 148-149 (2014) 520-531.
249. N. Katada, H. Igi, J.H. Kim, M. Niwa, "Determination of the acidic properties of zeolite by theoretical analysis of temperature-programmed desorption of ammonia based on adsorption equilibrium", *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5969-5977.
250. Q. Guo, B. Chen, Y. Li, J. Li, "The effect of different active sites on the catalytic activity of Fe-ZSM-5 zeolite for N<sub>2</sub>O direct decomposition", *Catal. Lett.* 120 (2008) 65-70.
251. C.J. Yue, M.M. Gan, L.P. Gu, Y.F. Zhuang, "In situ synthesized nano-copper over ZSM-5 for the catalytic dehydration of glycerol under mild conditions", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1443-1448.
252. A. Corma, A. Palomares, F. Márquez, "Determining the nature of the active sites of Cu-Beta zeolites for the selective catalytic reduction (SCR) of NO<sub>x</sub> by using a coupled reaction-XAES/XPS study", *J. Catal.* 170 (1997) 132-139.
253. [www.lasurface.com](http://www.lasurface.com), acceso verificado 7-05-2013.
254. V.I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, "NO decomposition over physical mixtures of Cu/ZSM-5 with zeolites or oxides", *Appl. Catal. B: Environ.* 33 (2001) 223-237.
255. J.F. Xu, W. Ji, Z.X. Shen, S.H. Tang, X.R. Ye, D.Z. Jia, X.Q. Xin, "Preparation and Characterization of CuO Nanocrystals", *J. Solid State Chem.* 147 (1999) 516-519.
256. R. Hajjar, Y. Millot, P.P. Man, M. Che, S. Dzwigaj, "Two kinds of framework Al sites studied in BEA zeolite by X-ray diffraction, fourier transform infrared

- spectroscopy, NMR techniques, and V probe”, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 20167-20175.
257. D. Packet, W. Dehertogh, R.A. Schoonheydt, “Spectroscopy of Cu<sup>2+</sup> coordinated to lattice oxygens in zeolites”, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1985) 351-358.
258. G. Busca, “FT-IR study of the surface of copper oxide”, *J. Mol. Catal.* 43 (1987) 225-236.
259. H. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, M. Primet, “Surface and bulk properties of Cu/ZSM-5 and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solids during redox treatments. Correlation with the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons”, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 359-374.
260. B.R. Strohmeier, D.E. Leyden, R.S. Field, D.M. Hercules, “Surface spectroscopic characterization of catalysts”, *J. Catal.* 94 (1985) 514-530.
261. O. Mihai, C.R. Widyastuti, S. Andonova, K. Kamasamudram, J. Li, S.Y. Joshi, N.W. Currier, A. Yezerets, L. Olsson, “The effect of Cu-loading on different reactions involved in NH<sub>3</sub>-SCR over Cu-BEA catalysts”, *J. Catal.* 311 (2014) 170-181.
262. J. Zhou, Q.H. Xia, S.C. Shen, S. Kawi, K. Hidajat, “Catalytic oxidation of pyridine on the supported copper catalysts in the presence of excess oxygen”, *J. Catal.* 225 (2004) 128-137.
263. P. Da Costa, B. Moden, G. Meitzner, D. Lee, E. Iglesia, “Spectroscopic and chemical characterization of active and inactive Cu species in NO decomposition catalysts based on Cu/ZSM-5”, *PCCP* 4 (2002) 4590-4601.
264. A. Gúzman-Vargas, G. Delahay, B. Coq, “Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O and catalytic reduction of N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub>O + NO by NH<sub>3</sub> in the presence of O<sub>2</sub> over Fe-zeolite”, *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003) 369-379.
265. B. Chen, N. Liu, X. Liu, R. Zhang, Y. Li, Y. Li, X. Sun, “Study on the direct decomposition of nitrous oxide over Fe-beta zeolites: From experiment to theory”, *Catal. Today* 175 (2011) 245-255.
266. R.W. Van den Brink, S. Booneveld, J.R. Pels, D.F. Bakker, M.J.F.M. Verhaak, “Catalytic removal of N<sub>2</sub>O in model flue gases of a nitric acid plant using a promoted Fe zeolite”, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 73-81.
267. G. Qi, J.E. Gatt, R.T. Yang, “Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over Fe-exchanged zeolites prepared by sublimation of FeCl<sub>3</sub>”, *J. Catal.* 226 (2004) 120-128.

268. L. Li, Q. Shen, J. Li, Z. Hao, Z.P. Xu, G.Q.M. Lu, "Iron-exchanged FAU zeolites: Preparation, characterization and catalytic properties for N<sub>2</sub>O decomposition", *Appl. Catal. A: Gen.* 344 (2008) 131-141.
269. J.H. Park, J.H. Choung, I.S. Nam, S.W. Ham, "N<sub>2</sub>O decomposition over wet- and solid-exchanged Fe-ZSM-5 catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.* 78 (2008) 342-354.
270. I. Melián-Cabrera, S. Espinosa, J.C. Groen, B. Linden, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, "Utilizing full-exchange capacity of zeolites by alkaline leaching: Preparation of Fe-ZSM5 and application in N<sub>2</sub>O decomposition", *J. Catal.* 238 (2006) 250-259.
271. L.J. Lobree, I.C. Hwang, J.A. Reimer, A.T. Bell, "Investigations of the state of Fe in H-ZSM-5", *J. Catal.* 186 (1999) 242-253.
272. N. Apostolescu, B. Geiger, K. Hizbullah, M.T. Jan, S. Kureti, D. Reichert, F. Schott, W. Weisweiler, "Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 104-114.
273. A. Ates, "Characteristics of Fe-exchanged natural zeolites for the decomposition of N<sub>2</sub>O and its selective catalytic reduction with NH<sub>3</sub>", *Appl. Catal. B: Environ.* 76 (2007) 282-290.
274. D. Divakar, M. Romero-Sáez, B. Pereda-Ayo, A. Aranzabal, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, "Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-zeolites", *Catal. Today* 176 (2011) 357-360.
275. Q. Ye, L. Wang, R.T. Yang, "Activity, propene poisoning resistance and hydrothermal stability of copper exchanged chabazite-like zeolite catalysts for SCR of NO with ammonia in comparison to Cu/ZSM-5", *Appl. Catal. A: Gen.* 427 (2012) 24-34.
276. J. Wang, T. Yu, X. Wang, G. Qi, J. Xue, M. Shen, W. Li, "The influence of silicon on the catalytic properties of Cu/SAPO-34 for NO<sub>x</sub> reduction by ammonia-SCR", *Appl. Catal. B: Environ.* 127 (2012) 137-147.
277. L. Ma, Y. Cheng, G. Cavataio, R. W. McCabe, L. Fu, J. Li, "Characterization of commercial Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts with hydrothermal treatment for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> in diesel exhaust", *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 323-330.
278. J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, "Zeolite washcoating onto cordierite honeycomb reactors for environmental applications", *Chem. Eng. J.* 106 (2005) 25-33.

279. J. Xie, S. Kaliaguine, "Zeolite ball milling as a means of enhancing the selectivity for base catalyzed reactions", *Appl. Catal. A: Gen.* 148 (1997) 415-423.
280. A.S. Kharitonov, V.B. Fenelonov, T.P. Voskresenskaya, N.A. Rudina, V.V. Molchanov, L.M. Plyasova, G.I. Panov, "Mechanism of FeZSM-5 milling and its effect on the catalytic performance in benzene to phenol oxidation", *Zeolites* 15 (1995) 253-258
281. G. Qi, R.T. Yang, "Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over Fe/ZSM5 catalysts", *Appl. Catal. A: Gen.* 287 (2005) 25-33.
282. R. González-Olmos, U. Roland, H. Toufar, F.D. Kopinke, A. Georgi, "Fe zeolites as catalysts for chemical oxidation of MTBE in water with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Appl. Catal. B: Environ.* 89 (2009) 356-364.
283. L. Lietti, I. Nova, E. Tronconi, P. Forzatti, "Transient kinetic study of the SCR-DeNO<sub>x</sub> reaction", *Catal. Today.* 45 (1998) 85-92.
284. A. Corma, V. Forne's, E. Palomares, "Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> on Cu/Beta zeolites", *Appl. Catal. B: Environ.* 11 (1997) 233-242.
285. S.J. Schmieg, S.H. Oha, C.H. Kima, D.B. Brown, J.H. Lee, C.H.F. Peden, D.H. Kim, "Thermal durability of Cu-CHA NH<sub>3</sub>-SCR catalysts for diesel NO<sub>x</sub> reduction", *Catal. Today* 184 (2012) 252-261.
286. A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, "The chemistry of the NO/NO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> "fast" SCR reaction over Fe/ZSM5 investigated by transient reaction analysis", *J. Catal.* 256 (2008) 312-322.
287. R. Burch, P.J. Millington, "Role of propene in the selective reduction of nitrogen monoxide in copper-exchanged zeolites", *Appl. Catal. B: Environ.* 2 (1993) 101-116.
288. G.D. Lei, B.J. Adelman, J. Sárkány, W.M.H. Sachtler, "Identification of copper(II) and copper(I) and their interconversion in Cu/ZSM5 De-NO<sub>x</sub> catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.* 5 (1995) 245-256.
289. R. Pirone, P. Ciambelli, G. Moretti, G. Russo, "Nitric oxide decomposition over Cu-exchanged ZSM5 with high Si/Al ratio", *Appl. Catal. B: Environ.* 8 (1996) 197-207.
290. B. Modén, P. Da Costa, B. Fonfé, D.K. Lee, E. Iglesia, "Kinetics and mechanism of steady-state catalytic NO decomposition reactions on Cu-ZSM5", *J. Catal.* 209 (2002) 75-86.

291. J. Dedecek, L. Capek, B. Wichterlová, "Nature of active sites in decane-SCR-NO<sub>x</sub> and NO decomposition over Cu/ZSM5 zeolites", *Appl. Catal. A: Gen.* 307 (2006) 156-164.
292. J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R.T. Yang, "Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over metal oxide and zeolite catalysts-A review", *Catal. Today.* 175 (2011) 147-156.
293. M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, "A comparative study of the NH<sub>3</sub>-SCR reactions over a Cu-zeolite and a Fe-zeolite catalyst", *Catal. Today* 151 (2010) 223-230.
294. A. Sultana M. Sasaki, K. Suzuki, H. Hamada, "Tuning the NO<sub>x</sub> conversion of Cu-Fe/ZSM-5 catalyst in NH<sub>3</sub>-SCR", *Catal. Commun.* 41 (2013) 21-25
295. A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, "Ammonia blocking of the "Fast SCR" reactivity over a commercial Fe-zeolite catalyst for diesel exhaust aftertreatment", *J. Catal.* 265 (2009) 141-147.
296. A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel, "The chemistry of the NO/NO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> "fast" SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis", *J. Catal.* 256 (2008) 312-322.
297. D. Chatterjee, T. Burkhardt, B. Bandl-Konrad, T. Braun, E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, "Numerical simulation of ammonia SCR-catalytic converters: model development and application", SAE technical paper 2005-01-0965.
298. M.P. Ruggeri, T. Selleri, M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, "Identification of nitrites/HONO as primary products of NO oxidation over Fe-ZSM-5 and their role in the Standard SCR mechanism: A chemical trapping study", *J. Catal.* 311 (2014) 266-270.
299. M. Ruggeri, I. Nova, E. Tronconi, "Experimental study of the NO oxidation to NO<sub>2</sub> over metal promoted zeolites aimed at the identification of the standard SCR rate determining step", *Top. Catal.* 56 (2013) 109-113.
300. A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, "Study of a Fe-zeolite-based system as NH<sub>3</sub>-SCR catalyst for diesel exhaust aftertreatment", *Catal. Today* 136 (2008) 18-27.
301. B. Pereda-Ayo, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, "Influence of the preparation procedure of NSR monolithic catalysts on the Pt-Ba dispersion and distribution", *Appl. Catal. A: Gen.* 363 (2009) 73-80.
302. B. Pereda-Ayo, D. Duraiswami, J.J. Delgado, R. López-Fonseca, J.J. Calvino, S. Bernal, J.R. González-Velasco, "Tuning operational conditions for efficient NO<sub>x</sub> storage and reduction over Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith catalyst", *Appl. Catal. B: Environ.* 96 (2010) 329-337.

303. U. Elizundia, R. López-Fonseca, I. Landa, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, "FTIR study of NO<sub>x</sub> storage mechanisms over Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Effect of the Pt-BaO interaction", *Top. Catal.* 42-43 (2007) 37-41.
304. M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, "Reaction pathways in the selective catalytic reduction process with NO and NO<sub>2</sub> at low temperatures", *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 52-59.
305. G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun, "Side reactions in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with various NO<sub>2</sub> fractions", *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4008-4015.
306. I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-konrad, "NH<sub>3</sub>-SCR of NO over a V-based catalyst: Low-T redox kinetics with NH<sub>3</sub> inhibition", *AIChE J.* 52 (2006) 3234-3245.
307. Y.H. Yeom, B. Wen, W.M.H. Sachtler, E. Weitz, "NO<sub>x</sub> reduction from diesel emissions over a nontransition metal zeolite catalyst: A mechanistic study using FTIR spectroscopy", *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 5386-5404.
308. Y. Yeom, M. Li, A. Savara, W. Sachtler, E. Weitz, "An overview of the mechanisms of NO<sub>x</sub> reduction with oxygenates over zeolite and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Catal. Today* 136 (2008) 55-63.
309. M. Iwasaki, K. Yamazaki, H. Shinjoh, "Transient reaction analysis and steady-state kinetic study of selective catalytic reduction of NO and NO + NO<sub>2</sub> by NH<sub>3</sub> over Fe/ZSM-5", *Appl. Catal. A: Gen.* 366 (2009) 84-92.
310. Y. Yeom, J. Henao, M. Li, W. Sachtler, E. Weitz, "The role of NO in the mechanism of NO<sub>x</sub> reduction with ammonia over a BaNa-Y catalyst", *J. Catal.* 231 (2005) 181-193.
311. M. Devadas, O. Krocher, M. Elsener, a Wokaun, N. Soger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, "Influence of NO<sub>2</sub> on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5", *Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 187-196.
312. H. Sjövall, R.J. Blint, A. Gopinath, L. Olsson, "A kinetic model for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over an Fe-zeolite catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(2010) 39-52.
313. P. Markatou, J. Dai, A. Johansson, W. Klink, M. Castagnola, T.C. Watling, M. Tutuianu, "Fe-zeolite SCR model development, validation and application", *SAE technical paper* 2011-01-1304.
314. X. Auvraya, W. Partridge, J.-S. Choi, J. Pihl, F. Coehloa, A. Yezerets, K. Kamasamudram, N. Currier, L. Olsson, "Kinetic modeling of NH<sub>3</sub>-SCR over a supported Cu zeolite catalyst using axial species distribution measurements", *Appl. Catal. B: Environ.* 163 (2015) 393-403.

315. Supriyanto, A. Kumar, S. Joshi, K. Kamasamudram, N.W. Currier, A. Yezerets, L. Olsson, "Global kinetic modeling of hydrothermal aging of NH<sub>3</sub>-SCR over Cu-zeolites", *Appl. Catal. B: Environ.* 163 (2014) 382-392.
316. S.Y. Joshi, A. Kumar, J. Luo, K. Kamasamudram, N.W. Currier, A. Yezerets, "Combined experimental and kinetic modeling study of the bi-modal NO<sub>x</sub> conversion profile on commercial Cu-SAPO-34 catalyst under standard SCR conditions", *Appl. Catal. B: Environ.* 165 (2015) 27-35.
317. B.M. Shakya, M.P. Harold, V. Balakotaiah, "Simulations and optimization of combined Fe- and Cu-zeolite SCR monolith catalysts", *Chem. Eng. J.* (2014) doi:10.1016/j.cej.2014.11.029
318. L. Olsson, K. Wijayanti, K. Leistner, A. Kumar, S.Y. Joshi, K. Kamasamudram, N.W. Currier, A. Yezerets, "A multi-site kinetic model for NH<sub>3</sub>-SCR over Cu/SSZ-13", *Appl. Catal. B: Environ.* 174-175 (2015) 212-224.
319. F. Kapteijn, F. Rodríguez-Mirasol, J.A. Moulijn, "Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide", *Appl. Catal. B: Environ.* 9 (1996) 25-64.
320. F. Kapteijn, G. Marban, F. Rodríguez-Mirasol, J.A. Moulijn, "Kinetic analysis of the decomposition of nitrous oxide over ZSM-5 catalysts", *J. Catal.* 167 (1997) 256-265.
321. E.V. Kondratenko, V.A. Kondratenko, M. Santiago, J. Pérez-Ramírez, "Mechanistic origin of the different activity of Rh-ZSM-5 and Fe-ZSM-5 in N<sub>2</sub>O decomposition", *J. Catal.* 256 (2008) 248-258.
322. C.M. Fu, V.M. Korchak, W.K. Hall, "Decomposition of nitrous oxide on FeY zeolite", *J. Catal.* 168 (1981) 166-171.
323. N. Hansen, A. Heyden, A.T. Bell, F.J. Keil, "Microkinetic modeling of nitrous oxide decomposition on dinuclear oxygen bridged iron sites in Fe-ZSM-5", *J. Catal.* 248 (2007) 213-225.
324. E.V. Kondratenko, V.A. Kondratenko, M. Santiago, J. Pérez-Ramírez, "Mechanism and micro-kinetics of direct N<sub>2</sub>O decomposition over BaFeAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> hexaaluminate and comparison with Fe-MFI zeolites", *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 66-73.
325. M.P. Harold, P. Metkar, "Lean NO<sub>x</sub> reduction by NH<sub>3</sub> on Fe-exchanged zeolite and layered Fe/Cu zeolite catalysts: Mechanisms, kinetics and transport effect", Cap. 11 en *Urea-SCR Technology for deNO<sub>x</sub> After Treatment of Diesel Exhausts*, E. Tronconi, I. Nova, (editores), pp. 311-356, Springer, Nueva York 2014.

326. P.S. Metkar, M.P. Harold, V. Balakotaiah, "Experimental and kinetic modeling study of  $\text{NH}_3$ -SCR of  $\text{NO}_x$  on Fe-ZSM-5, Cu-chabazite and combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts", *Chem. Eng. Sci.* 87 (2013) 51-66.
327. J.R. González-Velasco, J.A. González-Marcos, M.P. González Marcos, J.I. Gutiérrez-Ortiz, M.A. Gutiérrez-Ortiz, "Cinética química aplicada", Cap. 9, editorial Síntesis, Madrid 1999.
328. M.E. Davis, R.J. Davis, "Fundamentals of chemical reaction engineering". McGraw-Hill Higher Education, New York, 2003.
329. I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, "Mechanistic aspects of the reduction of stored  $\text{NO}_x$  over Pt-Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  lean  $\text{NO}_x$  trap systems", *Catal. Today* 136 (2008) 128-135.
330. S.S. Mulla, S.S. Chaugule, A. Yezerets, N.W. Currier, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, "Regeneration mechanism of Pt/BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  lean  $\text{NO}_x$  trap catalyst with  $\text{H}_2$ ", *Catal. Today* 136 (2008) 136-145.
331. C.M. Ablow, H. Wise, Theoretical-analysis of catalytic combustion in a monolith reactor, *Combust. Sci. Technol.* 21 (1979) 35-42.
332. R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann, Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 633-642.
333. K. Zygourakis, Transient operation of monolith catalytic-converters - a two-dimensional reactor model and the effects of radially nonuniform flow distributions, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 2075-2087.
334. A. Guran, M. Cloud, W.B. Zimmerman, Process modelling and simulation with finite element methods, World Scientific Publishing Co. (2004).
335. C.R. Wilke, C.Y. Lee, "Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors" *Ind. Eng. Chem.*, 47 (1955), 1253-1257.
336. C-T. Chen, W-L. Tan, "Mathematical modeling, optimal design and control of an SCR reactor for  $\text{NO}_x$  removal". *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43 (2012) 409-419.
337. R.J. Farrauto, "New application of monoliths for gas phase catalytic reactions", *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 149-156.

## ANEXO I.

### PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL

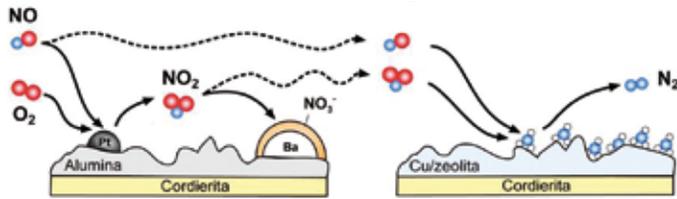
---

1. **U. De La Torre**, B. Pereda-Ayo, J. R. González-Velasco. "Cu-zeolite NH<sub>3</sub>-SCR catalysts for NO<sub>x</sub> removal in the combined NSR-SCR technology". *Chem. Eng. J.* 207-208 (2012) 10.
2. **U. De La Torre**, B. Pereda-Ayo, M. Romero-Sáez, A. Aranzabal, M. P. González-Marcos, J. A. González-Marcos, J. R. González-Velasco. "Screening of Fe- Cu-zeolites prepared by different methodology for application in NSR-SCR combined DeNO<sub>x</sub> system". *Top. Catal.* 56 (2013) 215.
3. M.P. González-Marcos, B. Pereda-Ayo, **U. De La Torre**, J. R. González-Velasco. "On the effect of reduction and aging on the TWC activity of Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>2</sub> under simulated automotive exhausts". *Top. Catal.* 56 (2013) 352.
4. B. Pereda-Ayo, **U. De La Torre**, M. Romero-Sáez, A. Aranzabal, J. A. González-Marcos, J. R. González-Velasco. "Influence of the washcoat characteristics on NH<sub>3</sub>-SCR behavior of Cu-zeolite monoliths". *Catal. Today* 216 (2013) 82.
5. B. Pereda-Ayo, **U. De La Torre**, M. J. Illán-Gómez, A. Bueno-López J. R. González-Velasco. "Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalysts for SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>". *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 420.
6. B. Pereda-Ayo, **U. De La Torre**, M. Pilar González-Marcos, J. R. González-Velasco. "Influence of ceria loading on the NO<sub>x</sub> storage and reduction performance of model Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NSR catalyst". *Catal. Today*, 241 (2015) 133-142.
7. **U. De La Torre**, F. Dhainaut, B. Pereda-Ayo and J.R. González-Velasco. "NO<sub>x</sub> Remediation in Monolith Channel with NH<sub>3</sub>-SCR". *Proceedings of the Iberian COMSOL Multiphysics Conference*. ISBN 978-84-617-1737-8.

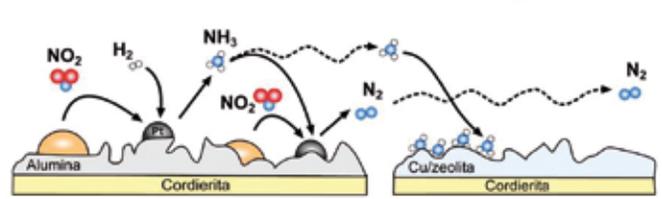
8. J.R. González-Velasco, **U. De La Torre-Larrañaga**, B. Pereda-Ayo, M.A. Gutiérrez-Ortiz. "Coupled ammonia-generating and SCR systems for lean-burn engines exhaust streams aftertreatment". *The Catalyst Review* 27 (2014) 6.
9. **U. De La Torre**, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco. "Performance of Cu-ZSM-5 in a coupled monolith NSR-SCR system for NO<sub>x</sub> removal in lean-burn engine exhaust". *Top. Catal.* Aceptado para publicación.
10. **U. De La Torre**, B. Pereda-Ayo, M. Moliner, J.R. González-Velasco, A. Corma, "Comparative performance of different Cu-zeolite catalysts in NH<sub>3</sub>-SCR and coupled NSR-SCR systems for NO<sub>x</sub> removal from diesel engines exhaust streams". *Catal. Sci. Technol.* Aceptado para publicación.



CICLO POBRE, oxígeno en exceso

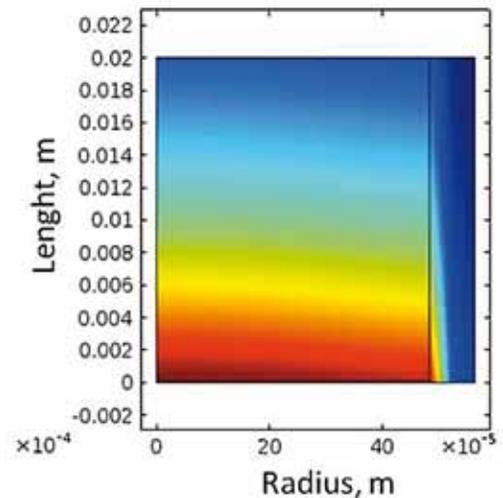
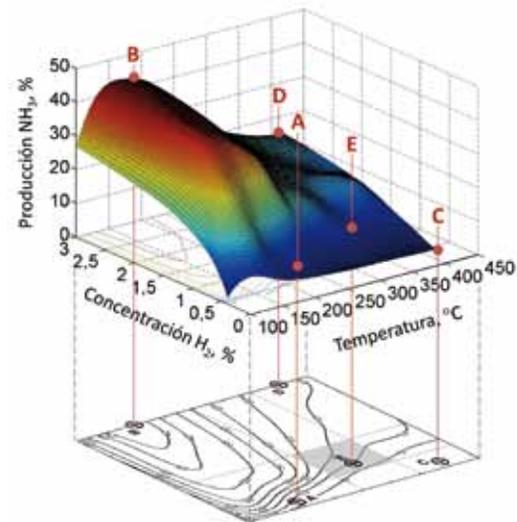
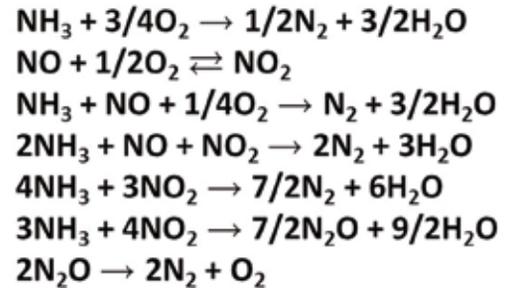


CICLO RICO, inyección de hidrógeno



En esta tesis, se estudian las características físico-químicas de diferentes catalizadores Fe,Cu/ZSM-5, BETA y SSZ-13, tanto en forma granulada como monolítica, y se analiza su comportamiento NH<sub>3</sub>-SCR en la eliminación de NO<sub>x</sub> de corrientes de gases de escape de motores de mezcla pobre. También se analizan las ventajas de colocar los catalizadores SCR corriente debajo de otro catalizador modelo Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NSR para mejorar la eficiencia de eliminación de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>, eliminando el deslizamiento de amoníaco en el sistema. El catalizador Cu/CHA proporciona el mejor comportamiento, a la vez que muestra una muy elevada resistencia al envejecimiento hidrotérmico. También se propone un modelo cinético globalizado para el sistema de reacciones NO/NO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>-SCR, que se verifica con un extenso conjunto de reacciones experimentales. Finalmente, se modeliza y simula el comportamiento NH<sub>3</sub>-SCR en un canal monolítico, utilizando el software Comsol Multiphysics.

In this thesis, the physico-chemical characteristics of different Fe,Cu/ZSM-5, BETA and SSZ-13 are studied, both in granulated and monolithic forms, and their NH<sub>3</sub>-SCR performance to remove NO<sub>x</sub> from lean burn engines exhaust streams is analysed. Also the advantages of placing the SCR catalysts downstream of model Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NSR catalyst to enhance the NO<sub>x</sub> removal efficiency to N<sub>2</sub> and eliminate ammonia slip are shown. The Cu supported on zeolite with chabazite-type structure achieved the best performance, also with very high resistance to hydrothermal aging. A kinetic model for the NO/NO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>-SCR reactions network is proposed, and verified with a large set of experimental data, allowing estimation of the ammonia adsorption and kinetic parameters. Finally, modeling and simulation of NH<sub>3</sub>-SCR inside a monolith channel is solved with Comsol Multiphysics software.



**tqsa**

INGURUMENA IRAUNARAZTEKO TEKNOLOGIA KIMIKOAK  
TECNOLOGÍAS QUÍMICAS PARA LA SOSTENIBILIDAD AMBIENTAL  
CHEMICAL TECHNOLOGIES FOR ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY