



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Preparation of zeolite-based catalysts and
zeolite thin films for environmental
applications

Miriam Navlani García



Tesis

Doctorales

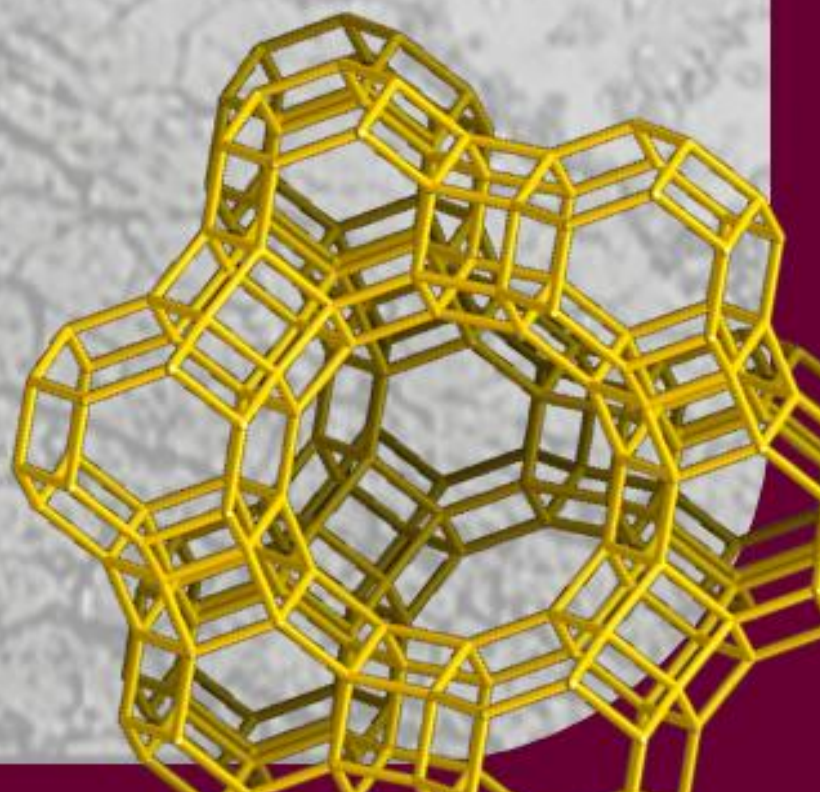
www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

PhD. Thesis | November 2014

Miriam Navlani García

**Preparation of zeolite-based
catalysts and zeolite thin films
for environmental applications**



UNIVERSIDAD DE ALICANTE



*Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente (MCMA)
Departamento de Química Inorgánica e
Instituto Universitario de Materiales*

Preparation of zeolite-based catalysts and zeolite thin films for environmental applications

Memoria presentada para aspirar al grado de
DOCTORA con
MENCIÓN DE DOCTORA INTERNACIONAL

Miriam Navlani García

Directores del trabajo:

Diego Cazorla Amorós

Catedrático de
Química Inorgánica

Dolores Lozano Castelló

Profesora Titular de
Química Inorgánica

Alicante, Septiembre 2014

Diego Cazorla Amorós, Catedrático de Química Inorgánica, Dolores Lozano Castelló, Profesora Titular de Química Inorgánica, ambos de la Universidad de Alicante.

CERTIFICAN QUE:

Dña. **Miriam Navlani García**, Licenciada en Ciencias Químicas, ha realizado en el Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente (MCMA), del Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, bajo nuestra dirección, el trabajo que lleva por título: **Preparation of zeolite-based catalysts and zeolite thin films for environmental applications**, que constituye su Memoria para aspirar al grado de Doctora, reuniendo, a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Alicante a 12 de Septiembre del 2014.

Diego Cazorla Amorós

Catedrático de
Química Inorgánica

Dolores Lozano Castelló

Profesora Titular de
Química Inorgánica

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Agradecimientos

Con estas líneas me gustaría agradecer a todos los que, durante este tiempo, me habéis enseñado, ayudado, acompañado y animado.

En primer lugar querría agradecer a mis directores de Tesis, Diego y Loli, por vuestra ayuda y apoyo. He aprendido mucho de vosotros y con vosotros, tanto a nivel profesional como personal.

Además, me gustaría dar las gracias a mis amigos, con los que he compartido momentos buenos y no tan buenos, tanto dentro como fuera del departamento. Con vosotros he vivido momentos de risas locas sin sentido, nervios, momentos de bailes de viernes por la tarde, cafés matinales, césped, partidos de paddle, gym, fiestas, consejos dentro y fuera del laboratorio, congresos, viajes, skype, stress pre y post estancias, stress pre y post Tesis...y una larga lista de momentos (y momentazos...), que, sin duda, han hecho que todo este tiempo fuera mucho más llevadero. Me llevo un trocito de todos vosotros y estoy segura de que, por mucho que las circunstancias personales o laborales nos separen, siempre podremos “hacer un skype” o mandar uno de esos mails gigantes para ponernos al día. Os voy a echar mucho de menos.

Moreover, I would like to thank Yamashita and Mori senseis for letting me stay in your lab and making me feel so welcome. I also want to acknowledge the friends I met during my stay in Osaka, thank you for being my friends and making me feel at home. I hope to see you soon.

Quisiera agradecer también a mi familia. A mi hermana, casti, ya sabes lo importante que eres para mí. A mis abuelos, por ser mis segundos padres. Y, especialmente a mi madre...gracias por animarme siempre y creer que todo iba a salir siempre bien...ojalá hubiera sido así también para ti. Perdóname por no haber podido dedicarte todo el tiempo que merecías.

Por último quiero dar las gracias a David. Gracias por estar siempre ahí, por ayudarme, apoyarme, aguantarme en los días buenos y no tan buenos...y, sobre todo, por quererme. Gracias por ser mi familia. Te quiero.

GENERAL INDEX

- **CAPÍTULO 0.** Motivación, objetivos y estructura de la Tesis

- **CAPÍTULO 1.** Introducción General

- **CAPÍTULO 2.** Técnicas de caracterización, materiales y métodos de preparación

- **CHAPTER 3.** BETA Zeolite thin films supported on Honeycomb monoliths with tunable properties as hydrocarbon traps under Cold-Start conditions

- **CHAPTER 4.** CuH-ZSM-5 as hydrocarbon trap under Cold Start conditions

- **CHAPTER 5.** Hydrogen production from formic acid dehydrogenation catalysed by Pd nanoparticles supported on zeolites

- **CHAPTER 6.** Preferential CO Oxidation (PrOx-CO) catalysed by Pd nanoparticles supported on ZSM-5 and Y zeolites

- **CHAPTER 7.** General Conclusions

- **CAPÍTULO 7.** Conclusiones Generales

SUMMARY OF CONTENTS

GENERAL INDEX

TABLE INDEX

FIGURE INDEX

CAPÍTULO 0. Motivación, objetivos y estructura de la Tesis

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1. Motivación | 3 |
| 2. Objetivos de la Tesis Doctoral | 3 |
| 3. Estructura de la Tesis Doctoral | 4 |

CAPÍTULO 1. Introducción General

- | | |
|--------------------------------------|----|
| 1. Generalidades sobre las zeolitas | 13 |
| 1.1. Introducción histórica | 13 |
| 1.2. Estructura de las zeolitas | 14 |
| 1.3. Propiedades y aplicaciones | 17 |
| 2. Materiales soportados | 19 |
| 2.1. Pretratamiento de los sustratos | 20 |
| 2.2. Depósito de materiales | 21 |

2.3. Zeolitas soportadas	24
2.3.1. Monolitos	24
2.3.2. Depósito de zeolitas sobre monolitos de cordierita	27
2.3.2.1. Síntesis hidrotermal	27
2.3.2.2. Método de inmersión	28
3. Reducción de las emisiones de hidrocarburos (HC) en condiciones de arranque en frío en los motores de combustión interna	33
4. Producción y purificación de hidrógeno	37
4.1. El hidrógeno como vector energético	37
4.2. Producción de hidrógeno	38
4.3. Almacenamiento de hidrógeno	40
4.4. Conversión en energía: Pilas de combustible y reacción de Oxidación Selectiva de CO (PrOx-CO)	42
4.4.1. Pilas de combustible	42
4.4.2. Reacción de Oxidación Selectiva de CO (PrOx-CO)	44
Referencias	46

CAPÍTULO 2. Técnicas de caracterización, materiales y métodos de preparación

1. Introducción	57
2. Técnicas de caracterización	57
2.1. Medida de la viscosidad de las suspensiones de zeolita	57

2.2. Adsorción física de gases	58
2.3. Difracción de Rayos X	64
2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de fluorescencia de Rayos X basada en dispersión de energía (EDX)	65
2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	68
2.6. Reducción a Temperatura Programada con H ₂ (RTP-H ₂).	71
2.7. Termogravimetría	71
2.8. Espectroscopía Infrarroja por Reflectancia Difusa	73
2.9. Espectroscopía de emisión de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES)	75
2.10. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	77
2.11. Espectrometría de Masas	78
2.12. Cromatografía de gases	80
2.13. Experimentos de adsorción de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío (CST)	82
2.14. Ensayos de actividad catalítica en la reacción de descomposición del ácido fórmico	83
2.15. Ensayos de actividad catalítica en la reacción de oxidación selectiva catalizada de CO (PrOx-CO)	84
3. Materiales empleados	87
3.1. Monolitos cerámicos de estructura celular (“ <i>honeycomb</i> ”)	87
3.2. Zeolitas comerciales	90
4. Métodos de preparación	91

4.1. Método de preparación de las zeolitas soportadas sobre monolitos de cordierita de estructura celular (“ <i>honeycomb</i> ”)	91
4.2. Método de preparación de nanopartículas de Pd	94
Referencias	97

CHAPTER 3. BETA Zeolite thin films supported on Honeycomb monoliths with tunable properties as hydrocarbon traps under Cold-Start conditions

1. Introduction	103
2. Experimental	107
2.1. Sample preparation	107
2.2. <i>Dip-coating</i> process	108
2.3. <i>In-situ</i> synthesis	109
2.4. Samples characterisation	111
2.5. CST procedure	112
3. Results and discussion	112
3.1. BETA-coated monoliths through <i>dip-coating</i>	112
3.2. BETA zeolite thin films by using <i>in-situ</i> synthesis	116
3.3. Comparison of <i>dip-coating</i> versus <i>in-situ</i> synthesis	122
3.4. CSTs: <i>dip-coated</i> versus <i>in-situ coated</i> monoliths	125
3.5. CSTs: <i>in-situ</i> coated monoliths	128
4. Conclusions	132

References	134
-------------------	------------

CHAPTER 4. CuH-ZSM-5 as hydrocarbon trap under Cold-Start conditions

1. Introduction	141
2. Experimental	143
2.1. Sample preparation	143
2.2. Sample characterisation	144
2.3. Cold Start Test (CST)	145
3. Results	146
3.1. Sample characterisation	146
3.2. Cold Start Test (CST)	150
3.3. <i>In-Situ</i> DRIFT Experiments	154
4. Discussion	157
5. Conclusions	159
References	160

Additional Chapter Information: HC trap based on CuH-ZSM-5 supported on cordierite monoliths

1. Experimental	165
1.1. Sample preparation	165

1.2. Sample characterisation	166
1.3. Cold Start Test (CST)	167
2. Results	167
2.1. Sample characterisation	167
2.2. Cold Start Test (CST)	168

CHAPTER 5. Hydrogen production from formic acid dehydrogenation catalysed by Pd nanoparticles supported on zeolites

1. Introduction	173
2. Experimental	175
2.1. Synthesis and purification of nanoparticles	175
2.2. Catalysts supports preparation	176
2.3. Catalysts preparation	177
2.4. Catalysts characterisation	177
2.5. Catalytic tests of formic acid dehydrogenation	179
3. Results	179
3.1. Sample characterisation	179
3.2. Catalytic tests of formic acid dehydrogenation	188
4. Conclusions	190
References	192

CHAPTER 6. Preferential CO Oxidation (PrOx-CO) catalysed by Pd nanoparticles supported on ZSM-5 and Y zeolites

1. Introduction	199
2. Experimental	202
2.1. Synthesis and purification of nanoparticles	202
2.2. Catalysts supports preparation	203
2.3. Catalysts preparation	203
2.4. Catalysts characterisation	204
2.5. Catalytic tests	204
3 Results	205
3.1. Sample characterisation	205
3.2. Catalytic tests	212
4. Conclusions	219
References	220

CHAPTER 7. General conclusions	229
---------------------------------------	------------

CAPÍTULO 7. Conclusiones Generales	235
---	------------

SUMMARY	241
----------------	------------

Abbreviations	245
----------------------	------------

Curriculum Vitae	249
-------------------------	------------

Table Index

- **Table 1.1.** Propiedades físicas de los monolitos cerámicos y metálicos comúnmente empleados.
- **Table 3.1.** Number of synthesis steps and the crystallization time used for each coated monolith.
- **Table 3.2.** Weight increase and porous texture characterisation results for the BETA-coated monoliths produced through the *dip-coating* method.
- **Table 3.3.** Weight increase and porous texture results of BETA-coated monoliths produced by *in-situ* synthesis with different number of synthesis steps.
- **Table 3.4.** Temperature for HC desorption for the coated monoliths and a powder sample.
- **Table 3.5.** Temperature for HC desorption for coated monoliths (produced through one, two, or three synthesis steps) after the first and third cycles.
- **Table 4.1.** Ion-exchange conditions.
- **Table 4.2.** Cu Content by ICP-OES analysis and porous texture characterisation results.
- **Table 5.1.** Porous texture characterisation results.
- **Table 5.2.** Particle size (d_{TEM}), dispersion (D_{TEM}) and metal loading of the catalysts.
- **Table 5.3.** Palladium loading, temperature used in the formic acid dehydrogenation reaction and hydrogen produced in that reaction after 3 h for the different catalysts studied.
- **Table 6.2.** Porous texture characterisation results.
- **Table 6.2.** Particle size (d_{TEM}), dispersion (D_{TEM}) and metal loading of the catalysts.
- **Table 6.3.** XPS analysis of the as-prepared catalysts.
- **Table 6.4.** Catalytic results in PrOx reaction and TOF (s^{-1}) calculated at 125 °C.

Figure Index

- **Figura 1.1.** Unidades primarias de construcción.
- **Figura 1.2.** Unidades estructurales secundarias.
- **Figura 1.3.** Esquema del proceso de anclaje sobre el sustrato.
- **Figura 1.4.** Representación esquemática de algunos de los aspectos que se ven mejorados al soportar zeolitas sobre monolitos.
- **Figura 1.5.** Representación esquemática del proceso de secado: a) sustrato mojado con la suspensión (los círculos verdes representan las partículas del material a depositar y los puntos negros las partículas de aglomerante); b) Primer estadio de la etapa de secado donde las partículas permanecen suspendidas en el disolvente; c) Las partículas del material a soportar entran en contacto entre ellas y las de aglomerante permanecen dispersas en el disolvente; d) En los últimos estadios de la etapa de secado el aglomerante se deposita en las interfases entre partículas, aumentando el contacto entre ellas y favoreciendo su anclaje.
- **Figura 1.6.** Representación esquemática de la sección transversal de un canal de un monolito “*honeycomb*”.
- **Figura 1.7.** Representación esquemática de la sección trasversal de un monolito sin recubrir (a), tras una etapa de recubrimiento (b) y tras varias etapas de recubrimiento (c).
- **Figura 1.8.** Procesos que tienen lugar en el CTV.
- **Figura 1.9.** Localización del CTV en el vehículo y desarrollo del dispositivo para añadir la trampa de hidrocarburos.
- **Figura 1.10.** Etapas para la obtención de hidrógeno a partir del gas natural.
- **Figura 1.11.** Esquema de una PEMFC.
- **Figura 2.1.** Viscosímetro modelo SV-Aseries.

- **Figura 2.2.** Esquema que ilustra la diferencia entre adsorbtivo, adsorbato y adsorbente.
- **Figura 2.3.** Representación de las isothermas de fisisorción según la IUPAC.
- **Figura 2.4.** Unidades de desgasificación (izquierda) y de adsorción (derecha) Quantachrome Autosorb-6B, usadas para obtener las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C.
- **Figura 2.5.** Difractómetro de Rayos X Bruker D8-Advance.
- **Figura 2.6.** Microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-840.
- **Figura 2.7.** Microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo JEM-2010.
- **Figura 2.8.** Equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2705.
- **Figura 2.9.** Equipo de TG.
- **Figura 2.10.** Sistema experimental empleado para llevar a cabo los ensayos de DRIFT *in-situ*.
- **Figura 2.11.** Equipo ICP-OES Perkin Elmer 4300.
- **Figura 2.12.** Espectrómetro VG- Microtech Multilab para XPS.
- **Figura 2.13.** Espectrómetro de masas empleado para los experimentos de adsorción de hidrocarburos en condiciones en arranque en frío.
- **Figura 2.14.** Esquema del montaje experimental empleado para llevar a cabo los CST.
- **Figura 2.15.** Esquema de las etapas experimentales para evaluar el comportamiento de los catalizadores en la reacción de descomposición del ácido fórmico: a) Preparación de la suspensión; b) Extracción de los gases de reacción; c) Inyecciones periódicas en ambos cromatógrafos; d) Registro y análisis de los resultados.
- **Figura 2.16.** Esquema del dispositivo experimental empleado para realizar los experimentos de PrOx.
- **Figura 2.17.** Monolito original con estructura celular “*honeycomb*”.

- **Figura 2.18.** Imágenes de SEM correspondientes a: A) vista superior monolito, B) corte transversal del monolito.
- **Figura 2.19.** Resultados de la caracterización de los monolitos de cordierita: (a) Difractograma de Rayos X de la cordierita y (b) Isoterma de adsorción/desorción N₂ (-196 °C).
- **Figura 2.20.** Sistema de canales de la zeolita ZSM-5 con sus respectivos diámetros (nm).
- **Figura 2.21.** Estructura: a) BETA, b) MFI y c) FAU de las zeolitas BETA, ZSM-5 e Y, respectivamente.
- **Figura 2.22.** Dispersador modelo UltraTurrax T25 de IKA Labortechnik.
- **Figura 2.23.** Dispositivo rotatorio empleado para secar los monolitos tras el proceso de inmersión.
- **Figura 2.24.** Esquema de las etapas realizadas para sintetizar y purificar las nanopartículas de Pd.
- **Figure 3.1.** SEM images corresponding to *dip-coating* BETA monoliths (10 wt. % BETA suspension): a) Top View of MBEA(10)-1-d, and cross sectional view of b) MBETA(10)-2-d and c) MBETA(10)-3-d.
- **Figure 3.2.** SEM images corresponding to dip-coated MBETA monoliths (20 wt. % BETA suspension): a) Top view of MBETA(20)-1-d, b) cross-sectional view of MBETA(20)-2-d.
- **Figure 3.3.** N₂ adsorption/desorption isotherm at -196 °C for commercial BETA powder.
- **Figure 3.4.** Monolith weight increase (%) after one, two, or three consecutive steps for coating the cordierite honeycomb monoliths with zeolite BETA through *in-situ* synthesis.

■ **Figure 3.5.** SEM images of Top view (left side) and cross sectional (right side) view for the prepared monoliths: (a) and (b) MBETA-2; (c) and (d) MBETA-2-2; (e) and (f) MBETA-2-2-2 (32, 37).

■ **Figure 3.6.** Cross sectional view of SEM image of MBETA-2-2 coated monoliths prepared by *in-situ* crystallization (32, 37).

■ **Figure 3.7.** Monolith weight increase for the monoliths coated by using *dip-coating* (MBETA(20)-n-d or MBETA(10)-n-d) and *in-situ* synthesis.

■ **Figure 3.8.** N₂ adsorption–desorption isotherms at -196 °C for MBETA(10)-3-d, MBETA(20)-2-d, and H-MBETA-2-2.

■ **Figure 3.9.** Mesopore size distributions calculated by applying the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method.

■ **Figure 3.10.** Experimental results of the CST for a) MBETA(20)-2-d and b) H-MBETA-2-2, showing the concentration of toluene (green) and propene (purple), as well as the associated temperature (black).

■ **Figure 3.11.** Experimental results of the CST for a) MBETA-2, and b) MBETA-2-2, and c) MBETA-2-2-2 monoliths for toluene (green) and propene (purple), as well as the associated temperature (black). First cycle is plotted in straight lines and third cycle in dotted lines.

■ **Figure 4.1.** XRD diffractograms of the samples H-ZSM-5 and CuH-ZSM-5.

■ **Figure 4.2.** NH₃-TPD profiles of the samples H-ZSM-5 and CuH-ZSM-5.

■ **Figure 4.3.** TEM images of (a) H-ZSM-5, (b) CuH-ZSM-5(1), (c) CuH-ZSM-5(2), (d) CuH-ZSM-5(3), (e) CuH-ZSM-5(1) used, (f) CuH-ZSM-5(2) used.

■ **Figure 4.4.** Cu 2p_{3/2} core level spectra on CuH-ZSM-5 zeolites.

■ **Figure 4.5.** Simulated CTS performed with H-ZSM-5. Conditions: 100 ppmv propene, 90 ppmv toluene, 1% v/v O₂, 10% v/v H₂O and Ar balance. Purple lines represent propene concentration profiles, and green lines represent toluene. Straight lines represent the first cycle and dotted lines represent the third cycle.

■ **Figure 4.6.** CSTs performed with Cu-containing ZSM-5 zeolites: a) CuH-ZSM-5(1), b) CuH-ZSM-5(2), and c) CuH-ZSM-5(3). Conditions: 100 ppmv propene, 90 ppmv toluene, 1% v/v O₂, 10% v/v H₂O and Ar balance. Purple lines represent propene concentration profiles, and green lines represent toluene. Straight lines represent the first cycle and dotted lines represent the third cycle.

■ **Figure 4.7.** CO₂ evolution during the third CST. Conditions: 100 ppmv propene, 90 ppmv toluene, 1% v/v O₂, 10% v/v H₂O and Ar balance.

■ **Figure 4.8.** DRIFT spectra of samples (A) CuH-ZSM-5(1) and (B) CuH-ZSM-5(3) during propene adsorption and desorption experiments. (a) During propene adsorption at different adsorption times: a, in helium atmosphere; b, after 2 min; c, after 10 min; d, after 60 min. (b) During propene desorption experiment at different temperatures: a, in helium atmosphere; b, at a temperature of 50 °C; c, at 150 °C; d, at 250 °C; e, at 350 °C.

■ **Figure AI.4.1.** SEM images corresponding to the raw cordierite monoliths and MCuH-ZSM-5(1) coated monolith: a) top view of raw cordierite, b) top view of MCuH-ZSM-5(1) coated monolith and c) cross-sectional view of MCuH-ZSM-5(1) coated monolith.

■ **Figure AI.4.2.** CSTs performed with MCuH-ZSM-5(1) monolith with different gas flow rates: a) 30 ml/min. b) 60 ml/min, c) 100 ml/min and d) 200 ml/min. Conditions: 100 ppmv propene, 90 ppmv toluene, 1 % v/v O₂, 10 % v/v H₂O and Ar balance. Purple lines represent propene concentration profiles, and green lines represent toluene.

■ **Figure 5.1.** N₂ adsorption–desorption isotherms at -196 °C corresponding to H-BETA, H-ZSM-5 and H-Y zeolites.

■ **Figure 5. 2.** TEM image and histogram with the nanoparticle size distribution of the palladium colloid.

■ **Figure 5.3.** TEM images and the corresponding histograms of samples (A) Pd/H-BETA, (B) Pd/H-ZSM-5 and (C) Pd/H-Y.

- **Figure 5.4.** Pd K-edge FT-EXAFS spectra for (a) Pd/H-BETA, (b) Pd/H-Y and (c) Pd/H-ZSM-5.
- **Figure 5.5.** DRIFT spectra (after subtraction of the spectrum before formic acid adsorption) for the catalysts (A) Pd/H-BETA, (B) Pd/H-ZSM-5 and (C) Pd/H-Y.
- **Figure 5.6.** Schematic representation of the interaction between formic acid and zeolites.
- **Figure 5.7.** Evolution of the hydrogen production from formic acid dehydrogenation at 50 °C using Pd/H-BETA, Pd/H-ZSM-5 and Pd/H-Y catalysts.
- **Figure 6.1.** Diagram of the ideal PrOx process for H₂ purification for PEMFC.
- **Figure 6.2.** N₂ adsorption–desorption isotherms at -196 °C corresponding to H-ZSM-5, Na-ZSM-5 and Cs-ZSM-5 catalysts supports.
- **Figure 6.3.** N₂ adsorption–desorption isotherms at -196 °C corresponding to H-Y, Na-Y and Cs-Y catalysts supports.
- **Figure 6.4.** TEM images of the as-prepared catalysts and the pertinent histograms with the particle size distributions.
- **Figure 6.5.** TEM images of samples Pd/H-Y and Pd/Na-Y after being used in the catalytic test and the pertinent histograms with the particle size distributions.
- **Figure 6.6.** Pd K-edge FT-EXAFS spectra for (a) catalysts based on ZSM-5 zeolites and (b) catalysts based on Y zeolites.
- **Figure 6.7.** CO conversion (% , solid symbols) and selectivity (% , hollow symbols) of the differently ion-exchanged ZSM-5 catalysts.
- **Figure 6.8.** CO conversion (% , solid symbols) and selectivity (% , hollow symbols) of the differently ion-exchanged Y catalysts.
- **Figure 6.9.** Stability test of sample Pd/Na-Y carried out at 200 °C and with a gas mixture composed of 2 % CO, 2 % O₂, 30 % H₂, 20 % CO₂, 5% H₂O and balance He. CO conversion (%) is plotted as a continuous line and selectivity (%) as a dotted line.

Capítulo 0

Objetivos y estructura de la Tesis



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



1. Motivación

El estudio recogido en la presente Tesis Doctoral ha sido motivado por el creciente interés que existe en el grupo de investigación en el cual se enmarca este trabajo (Materiales Carbonosos y Medio Ambiente, del Instituto Universitario de Materiales y del Departamento de Química Inorgánica) por los problemas de índole medioambiental. En este sentido, el desarrollo de materiales basados en zeolitas, tanto en forma de películas delgadas, como en su configuración en forma de catalizadores en polvo, está atrayendo gran atención, debido a las numerosas aplicaciones de los mismos.

Por ello, en el presente trabajo se estudia la preparación y caracterización de películas delgadas de zeolita y se analiza su comportamiento como trampa de hidrocarburos para la purificación de los gases de escape de los motores de combustión interna. Asimismo, se preparan catalizadores basados en nanopartículas de paladio soportadas sobre diferentes zeolitas, para su aplicación en diferentes reacciones catalíticas de gran relevancia medioambiental, tales como la reacción de descomposición del ácido fórmico para producir hidrógeno y la reacción de oxidación selectiva de CO (PrOx-CO).

2. Objetivos de la Tesis Doctoral

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral consiste en preparar materiales basados en zeolitas para su aplicación, por un lado, como adsorbente en las trampas de hidrocarburos y, por otro lado, como catalizadores en diferentes reacciones catalíticas, tales como la reacción de descomposición del ácido fórmico y la reacción de oxidación selectiva de CO.

■ Con respecto a la eliminación de las emisiones de hidrocarburos, los objetivos específicos fueron los siguientes:

- Preparar y caracterizar películas delgadas de zeolita BETA sobre monolitos de cordierita, empleando el método de inmersión.

- Preparar adsorbentes basados en zeolita ZSM-5 intercambiada con cobre.
 - Analizar el comportamiento de dichos materiales en la eliminación de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío de los motores de combustión interna.
- En relación a las aplicaciones catalíticas de las muestras, los objetivos específicos fueron los siguientes:
- Preparar catalizadores basados en nanopartículas de paladio soportadas sobre zeolitas.
 - Estudiar el comportamiento de estas muestras en la reacción de descomposición del ácido fórmico.
 - Estudiar el comportamiento de dichos catalizadores en la reacción de oxidación selectiva de CO en corrientes ricas en H₂.

3. Estructura de la Tesis Doctoral

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada en el Grupo Materiales Carbonosos y Medio Ambiente de la Universidad de Alicante. El desarrollo experimental de la misma ha sido completado con estancias en el Grupo de Investigaciones Medioambientales del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) de Zaragoza y en un centro de investigación extranjero, concretamente en el grupo Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering de la Universidad de Osaka.

Dado que la presente memoria se presenta para aspirar al grado de Doctora por la Universidad de Alicante con mención de Doctora Internacional, los capítulos correspondientes a los resultados obtenidos, así como las conclusiones y un resumen final, han sido redactados en Inglés, por ser ésta una de las lenguas más habituales para la comunicación científica en el campo de conocimiento que nos ocupa.

La Tesis Doctoral se encuentra dividida en siete capítulos, en los cuales se desarrolla el contenido que se detalla a continuación.

♦ Capítulo 1. Introducción general.

En el *Capítulo 1* se hace una introducción general sobre las zeolitas y sus aplicaciones, así como de la necesidad de preparar zeolitas soportadas con el fin de obtener materiales estructurados. En este sentido, se describen también los diferentes métodos para preparar zeolitas soportadas, comentando más en profundidad el método de inmersión o “*dip-coating*” que, como se verá en capítulos posteriores, será el empleado a lo largo del desarrollo experimental de la presente Tesis Doctoral. Seguidamente se describe el estado actual de las diferentes aplicaciones en las que se han empleado los materiales (tanto adsorbentes como catalizadores) recogidos en este estudio: trampas de hidrocarburos, reacción de descomposición del ácido fórmico y reacción de oxidación selectiva de CO o reacción de PrOx.

♦Capítulo 2. Técnicas de caracterización, materiales y métodos de preparación.

A lo largo del *Capítulo 2* se presentan las diferentes técnicas usadas para llevar a cabo la caracterización físico-química de las muestras estudiadas en la presente Tesis Doctoral. Las técnicas empleadas son las siguientes: medida de la viscosidad de las suspensiones de zeolitas preparadas, adsorción física de gases (isotermas de adsorción-desorción de N₂ y CO₂ a -196 y 0 °C, respectivamente), Difracción de Rayos X, Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de fluorescencia de Rayos X basada en dispersión de energía (EDX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Reducción a Temperatura Programada con H₂ (RTP-H₂), Espectroscopía Infrarroja por Reflectancia Difusa, Espectroscopía de emisión de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES) y Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Además, se ha empleado la cromatografía de gases como técnica de análisis durante los ensayos catalíticos. Por otro lado, se incluye también parte de la

caracterización de los materiales empleados y se describen los diferentes métodos de preparación de las zeolitas soportadas y la síntesis de nanopartículas de paladio, así como los dispositivos y las condiciones usadas para llevar a cabo los distintos ensayos catalíticos.

■ En los Capítulos 3 y 4 se presentan los resultados correspondientes al uso de las muestras basadas en zeolitas para su aplicación como **trampas de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío**.

♦ **Capítulo 3. Preparación y caracterización de películas delgadas de zeolita BETA sobre monolitos de cordierita de estructura celular para su aplicación en la retención de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío.**

En este capítulo se recoge un estudio sistemático de la preparación de películas delgadas de zeolita BETA soportada sobre monolitos de cordierita de estructura celular (“*honeycomb*”), en el cual se han optimizado parámetros de gran importancia con el fin de obtener unos materiales con las propiedades óptimas para su aplicación como trampa de hidrocarburos. En este sentido, se destacará el efecto de características de las películas de zeolita, tales como su densidad y espesor, en el comportamiento final de las mismas. Para ello, se han diseñado unos experimentos de adsorción de hidrocarburos, denominados “*Cold Start Tests*”, en los cuales se simulan las condiciones reales de un arranque en frío en motores de combustión interna, de manera que los hidrocarburos se ponen en contacto con la muestra de forma simultánea con el comienzo del calentamiento.

Con el fin de abarcar un amplio intervalo de características finales de las películas de zeolita, en este capítulo se incluyen tanto resultados de la preparación de las mismas mediante el método de inmersión (o “*dip-coating*”), que es el empleado a lo largo del desarrollo experimental de la presente Tesis Doctoral, como los obtenidos previamente mediante el método de síntesis hidrotermal (o síntesis *in-situ*), los cuales fueron recogidos en una Tesis Doctoral previamente realizada en el grupo de

investigación Materiales Carbonosos y Medio Ambiente (MCMA) de la Universidad de Alicante.

Los resultados obtenidos se han publicado en una revista científica internacional con elevado índice de impacto con la siguiente referencia:

• M. Navlani-García, F. J. Varela-Gandía, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, B. Puértolas, J. M. López, D. T. García, D. Lozano-Castelló, BETA Zeolite Thin Films Supported on Honeycomb Monoliths with Tunable Properties as Hydrocarbon Traps under Cold-Start Conditions, *ChemSusChem* **6**, 1467 (2013).

♦ Capítulo 4. Preparación y caracterización de muestras basadas en CuH-ZSM-5 para su aplicación como trampas de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío.

Este capítulo se centra en el uso de la zeolita ZSM-5 para su aplicación como trampa de hidrocarburos. En este sentido, resultados de simulación molecular llevados a cabo en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza, pusieron de manifiesto que la presencia de cobre en la estructura MFI de la zeolita ZSM-5 permitía mejorar considerablemente su comportamiento como trampa de hidrocarburos. Este estudio previo de simulación molecular del diseño del adsorbente, junto con los primeros avances en la preparación experimental del material basado en CuH-ZSM-5 preparado mediante intercambio iónico de la zeolita ZSM-5, dieron lugar a la siguiente publicación:

• B. Puértolas, M. Navlani-García, J. M. López, T. García, R. Murillo, A. M. Mastral, M. V. Navarro, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, Molecular simulation design of a multisite solid for the abatement of cold start emissions, *Chemical Communications* **48**, 6571 (2012).

Además, con el fin de obtener un material óptimo para dicha aplicación, se realizó un estudio sistemático de preparación de materiales basados en CuH-ZSM-5, modificando para ello diferentes parámetros experimentales, tales como el tiempo o la temperatura a la cual se llevaba a cabo el intercambio iónico. El comportamiento de

estos materiales en los experimentos de “*Cold Start Test*” fue también analizado y este estudio completo fue publicado en una revista científica internacional con la siguiente referencia:

- M. Navlani-García B. Puértolas, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, M. V. Navarro, T. García, CuH-ZSM-5 as Hydrocarbon Trap under Cold Start Conditions, *Environmental Science and technology* **47**, 5851 (2013).

Por otro lado, considerando la necesidad del uso de adsorbentes estructurados y, teniendo en cuenta las características del material óptimo para esta aplicación, se preparó también el material basado en CuH-ZSM-5 soportado sobre monolitos *honeycomb* y, de forma análoga a las muestras en polvo, se analizaron los resultados de los experimentos de adsorción.

Los resultados obtenidos a partir del estudio completo de las muestras basadas en CuH-ZSM-5 y su aplicación como trampa de hidrocarburos dieron también lugar a la siguiente patente:

- T. García, M. Navarro, D. Cazorla, D. Lozano, M. Navlani, Trampa catalítica de hidrocarburos contenidos en las emisiones de un motor de combustión interna, N° de solicitud P201130814, N° de Publicación ES2392989. País de prioridad: España

Cabe mencionar que dicha patente ha sido una de las cinco patentes seleccionadas en la Universidad de Alicante, para formar parte del "BANCO DE PATENTES DE LA GENERALITAT VALENCIANA".

[\(http://www.bancodepatentes.gva.es/\)](http://www.bancodepatentes.gva.es/).

■ En los Capítulos 5 y 6 se presentan los resultados correspondientes al empleo de catalizadores basados en nanopartículas de paladio soportadas sobre zeolitas para su uso en diferentes **reacciones catalíticas**.

♦ **Capítulo 5. Producción de hidrógeno a partir de la deshidrogenación del ácido fórmico catalizada por nanopartículas de paladio soportadas sobre zeolitas.**

En el *Capítulo 5* se recogen los resultados obtenidos en la estancia predoctoral realizada en el grupo Division of Materials and Manufacturing Science Graduate School of Engineering de la Universidad de Osaka. Estos resultados incluyen el uso de las muestras basadas en Pd/zeolita para su aplicación en la reacción de descomposición del ácido fórmico. Debido al empleo de catalizadores constituidos por diferentes soportes, se ha podido estudiar el efecto de variables como la estructura de la zeolita en el comportamiento catalítico final de las muestras.

Los resultados de este trabajo han sido aceptados para su publicación en la revista *Catalysis Science & Technology*.

• M. Navlani-García, M. Martis, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, K. Mori, H. Yamashita, Investigation of Pd Nanoparticles Supported on Zeolites for Hydrogen Production from Formic Acid Dehydrogenation, *Catalysis Science & Technology*, DOI: 10.1039/c4cy00667d.

♦ **Capítulo 6. Oxidación selectiva de CO catalizada por nanopartículas de paladio soportadas sobre zeolitas ZSM-5 e Y.**

A lo largo del *Capítulo 6* se recogen los resultados de la caracterización de las muestras basadas en nanopartículas de Pd depositadas sobre las zeolitas ZSM-5 e Y, así como de la aplicación de dichas muestras en la reacción de oxidación selectiva de CO, PrOx. En este capítulo se estudia tanto la influencia de la acidez del soporte, modificando para ello los soportes originales mediante intercambio iónico con varios cationes, como la influencia de la estructura de la zeolita en el comportamiento final del catalizador en la reacción de PrOx.

♦ **Capítulo 7. Conclusiones generales**

Por último, en el *Capítulo 7* se incluyen las conclusiones generales extraídas a lo largo del trabajo realizado en la presente Tesis Doctoral.



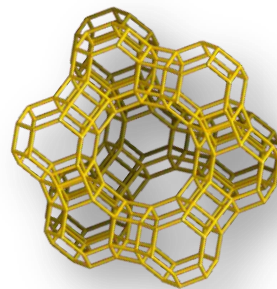
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 1

Introducción general



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



1. Generalidades sobre las zeolitas

1.1. Introducción histórica

El término “zeolita” fue acuñado por primera vez en 1756, por Axel Frederick Cronstedt (1722–1765), importante geólogo sueco acreditado con el título de “Reformador de la Mineralogía” por sus importantes contribuciones al avance de esta disciplina (1). La palabra zeolita proviene de la unión de los vocablos griegos “zein” (hervir) y “lithos” (piedra), de manera que el significado del término es piedra que hierve (2).

En 1862 Claire Deville sintetizó la primera zeolita artificial, la levyna, partiendo para ello de silicatos de sodio y de potasio calentados a 170 °C (3). En 1896 Friedel, tras observar que varios líquidos, como el benceno y el cloroformo, quedaban ocluidos en las zeolitas deshidratadas, desarrolló la idea de que la estructura de las zeolitas deshidratadas consistía en un “armazón esponjoso”. En 1925 Weigel y Steinhoff reportaron el primer efecto de tamiz molecular (4), ya que notaron que la chabacita deshidratada adsorbía rápidamente agua, metanol, etanol y ácido fórmico, pero no adsorbía acetona, éter o benceno. Sin embargo, el término de tamiz molecular fue introducido por primera vez por Mc Bain en 1932 en su libro llamado “The sorption of gases and vapours by solids” (5).

En 1930 la aplicación de la Difracción de Rayos X permitió la determinación de la estructura cristalina de las zeolitas naturales, analcita y natrolita (Pauling, 1930; Taylor, 1930 (6)). En 1948 Milton y colaboradores, empezaron a trabajar en la síntesis de zeolitas, motivados por sus aplicaciones industriales y a finales de la década de los sesenta las aplicaciones comerciales de las zeolitas estaban plenamente establecidas.

Desde hace algunas décadas, las investigaciones sobre zeolitas han incrementado de manera importante, como queda demostrado por los artículos, patentes y libros que sobre ellas se publican anualmente. En la actualidad, siguen apareciendo nuevas zeolitas sintéticas y materiales relacionados con nuevas topologías y nuevas propiedades en catálisis y adsorción.

1.2. Estructura de las zeolitas

Una zeolita se define como un aluminosilicato cristalino con una estructura basada en una red abierta que presenta poros o canales que le proporcionan un gran volumen libre intracrystalino y le confieren unas propiedades muy interesantes (7). Atendiendo a esta definición, las especies compuestas únicamente por sílice (como por ejemplo la silicalita) o los metaloaluminatos no se engloban dentro del término zeolita. Este tipo de sólidos isomórficos son conocidos como zeotipos (8). En este tipo de sólidos se sustituye el Al^{3+} por iones como B^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} , y el Si^{4+} por Ge^{4+} o Ti^{4+} . De igual manera, tampoco los aluminosilicatos amorfos, tales como la MCM-41 se considerarían zeolitas.

La estructura de las zeolitas (9) consiste en una red tridimensional de tetraedros de iones O^{2-} . En los huecos tetraédricos formados por dichos iones se encuentran localizados los iones Si^{4+} y Al^{3+} (átomos T), de forma que, de manera simplificada, podemos decir que la estructura de la zeolita está constituida por tetraedros de TO_4 , los cuales forman la unidad básica o Unidad Primaria de Construcción (*Primary Building Units* o PBU) (Figura 1.1) (10).

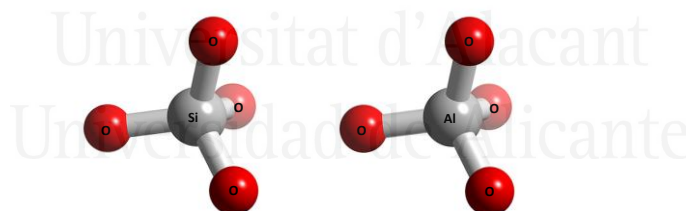


Figura 1.1. Unidades primarias de construcción.

Estos tetraedros, que constituyen la unidad fundamental, se enlazan por sus átomos de oxígeno mediante puentes de oxígeno no lineales, dando lugar a estructuras poliédricas que constituyen las Estructuras Secundarias de Construcción (*Secondary Building Units* o SBU) (ver Figura 1.2, donde los tetraedros vienen representados

mediante puntos y el número entre paréntesis representa la frecuencia de repetición de las unidades estructurales secundarias) (11). Finalmente, estos poliedros se unen formando estructuras terciarias más o menos complejas.

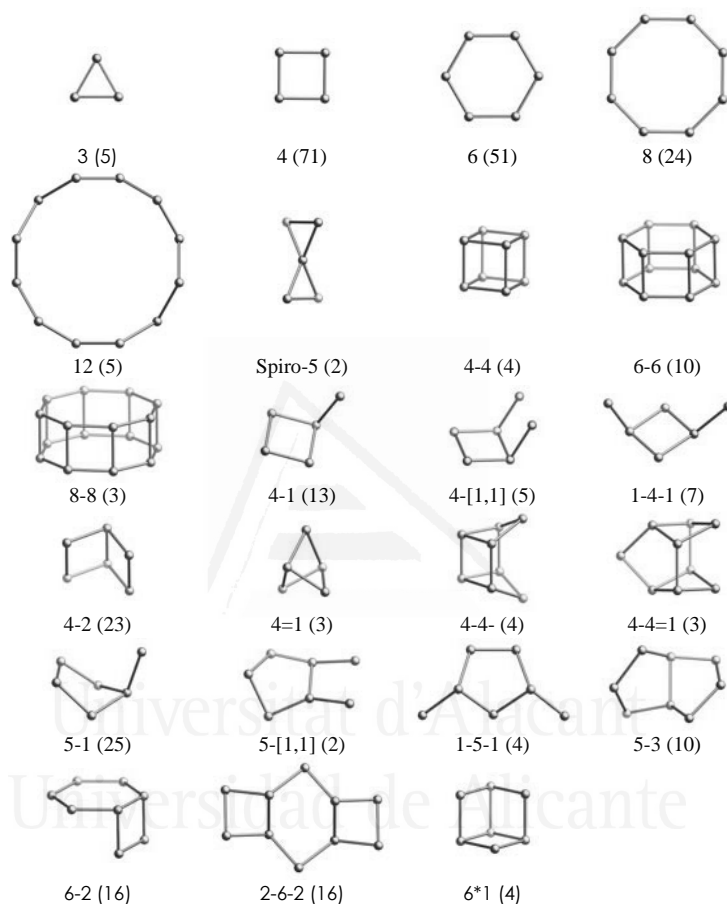


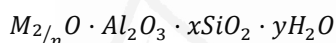
Figura 1.2. Unidades estructurales secundarias.

Las diferentes formas de coordinación de los poliedros, así como la relación Si/Al dan lugar a los distintos tipos de zeolitas, aunque para una misma estructura existe un margen más o menos amplio de relaciones Si/Al posibles. En este proceso de unión de los poliedros se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde

se alojan cationes y moléculas de agua, y que están conectados entre sí a través de aberturas o poros de dimensiones constantes.

La estructura de la sílice (sólido sin carga) está constituida únicamente por tetraedros de silicio, pero cuando el aluminio (con carga +3) sustituye isomórficamente al silicio (con carga +4), se genera una carga negativa, de forma que se requiere de la presencia de cationes extra, situados en posiciones externas a la red, para mantener la neutralidad total de la misma. Por tanto, al cambiar la relación Si/Al de una zeolita, se modifica su contenido catiónico, de forma que cuanto menor sea la relación Si/Al de la zeolita, mayor será la cantidad de cationes intercambiables.

Atendiendo a esto, la fórmula empírica de una zeolita vendría dada por la siguiente expresión:



Siendo:

- “M” el catión intercambiable
- “n” el estado de oxidación del catión intercambiable
- “ $Al_2O_3 \cdot xSiO_2$ ” la parte correspondiente a la estructura propiamente dicha de la zeolita
- “ yH_2O ” la fase adsorbida

Además, la Regla de Löewenstein postula que, debido a las repulsiones electrostáticas negativas que se generan entre tetraedros de $(AlO_4)^{5-}$ adyacentes, el límite inferior de la relación Si/Al en una zeolita es 1 (12). Hay que tener en cuenta que la relación Si/Al de las zeolitas afecta a sus propiedades. En este sentido, al aumentar la relación Si/Al en la estructura, aumenta su estabilidad térmica, su hidrofobicidad y su afinidad por los hidrocarburos (13).

Una característica importante de la estructura de las zeolitas es el retículo de cavidades o poros interconectados que forman un sistema de canales por toda la estructura. Estas cavidades poseen dimensiones moleculares y son capaces de adsorber especies que tengan acceso a ellas. Un factor que determina si una molécula puede o no ser adsorbida en las cavidades es el tamaño de la apertura del poro hacia el interior

del canal, por lo que el número de tetraedros que forman dicha apertura es sumamente importante. Las ventanas que constituyen la entrada hacia los canales forman un tamiz tridimensional con una apertura de malla entre 0,3 y 1 nm, motivo por el que las zeolitas reciben el nombre de tamiz molecular.

Atendiendo al tamaño de poro (que viene determinado por el número de tetraedros TO_4 (T = Si o Al)) las zeolitas pueden clasificarse en (14):

- De poro pequeño: canales delimitados por anillos de 8 tetraedros, denominados MR (*Membered Ring*).

- De poro medio: anillos de 10 MR.

- De poro grande: 12MR.

- De poro extra grande: anillos de más de 12MR.

Otro aspecto a tener en cuenta es la disposición espacial de los canales en la estructura de las zeolitas, pues determina la dimensionalidad del espacio microporoso, que puede ser unidimensional, bidimensional o tridimensional. Esta disposición espacial de los canales resulta de vital importancia desde un punto de vista aplicado.

1.3. Propiedades y aplicaciones

Las aplicaciones de las zeolitas se pueden dividir en función de las propiedades que presentan, pudiendo destacar como más importantes la adsorción, el intercambio iónico y la actividad catalítica.

◇ Adsorción

Una característica común de las zeolitas es que cuando se calientan a vacío o en corriente de gas (N_2 , He, etc) pierden el agua de hidratación que ocupa sus cavidades sin producirse modificaciones en su estructura. Cuando las zeolitas están deshidratadas y, teniendo en cuenta la elevada superficie interna que se crea, presentan una gran capacidad de adsorción de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades.

En este sentido, las zeolitas presentan características especiales con respecto a otros adsorbentes, tales como carbones activados, gel de sílice, etc. Entre estas peculiaridades destacan las siguientes:

- Presentan una distribución de poro uniforme que les otorga carácter de tamiz molecular para separar moléculas de distinto tamaño.
- La afinidad por sustancias polares o apolares depende de la relación Si/Al, así cuanto mayor sea dicha relación, mayor será la afinidad de la zeolita por las sustancias apolares.

Como consecuencia de estas características, las zeolitas pueden ser usadas en numerosas aplicaciones, tales como separación y purificación de mezclas líquidas y gaseosas (15-17), eliminación de contaminantes (18, 19), etc. En este sentido, las zeolitas han sido ampliamente estudiadas como trampas de hidrocarburos (20-23), aplicación que se detallará con más profundidad en los *Capítulos 3 y 4* de la presente Tesis Doctoral.

◇ Intercambio iónico

Esta capacidad se debe a la presencia de cationes en el interior de los canales y cavidades de las zeolitas, los cuales tienen una gran movilidad y se pueden intercambiar por otros. La capacidad de intercambio iónico de las zeolitas depende fundamentalmente de la relación Si/Al de la misma, pero además depende de factores tales como el tamaño y carga del catión, la temperatura a la cual se realiza el intercambio iónico, la concentración de especies catiónicas en disolución, las características estructurales de cada zeolita en particular, etc. (24, 25).

Esta propiedad de intercambio iónico hace que las zeolitas sean ampliamente utilizadas en diferentes aplicaciones, tales como procesos de conversión de metanol a hidrocarburos (26), eliminación de contaminantes del agua (27), trampas de hidrocarburos (28), etc.

◇ Actividad catalítica

El uso de las zeolitas como catalizadores ha recibido una gran atención debido a propiedades, tales como su estructura porosa, su química variada y su facilidad de

intercambio iónico, que hacen de ellas un grupo de materiales ampliamente estudiado en diversas reacciones catalíticas, tales como conversión catalítica de compuestos clorados (29), reacción de oxidación selectiva de CO (30), reacciones de isomerización (31), etc.

La actividad catalítica de las zeolitas puede venir determinada por factores como los siguientes: estructura de la zeolita, tipo, tamaño y carga del catión de la red, localización del catión, relación Si/Al, etc. Además, una ventaja que presentan las zeolitas en su uso como catalizadores heterogéneos, es que presenta selectividad a la forma, la cual consiste en que el tamaño y la forma de los reactivos, los intermedios de reacción y los productos debe coincidir con la estructura de la zeolita.

Por todo ello, las zeolitas son ampliamente utilizadas en diferentes aplicaciones, sin embargo su aplicación como material en polvo presenta numerosas desventajas propias de esta configuración.

2. Materiales soportados

La preparación de materiales estructurados, tanto para su aplicación como adsorbentes como para catalizadores, está ganando cada vez más atención, debido a que así se consiguen evitar, en gran medida, parte de los inconvenientes que presentan dichos materiales en su configuración en forma de polvo. Entre estos problemas, cabe mencionar los siguientes: caídas de presión en el lecho del material, problemas de transferencia de calor y materia, falta de estabilidad mecánica, etc. (32).

Existen numerosos métodos para obtener materiales soportados, los cuales dependen tanto de las propiedades del soporte como del material del cual se quiere obtener el depósito. Además, en algunos casos es necesario hacer un pretratamiento del sustrato, con el fin de mejorar la adherencia del material a depositar y así conseguir una mayor estabilidad mecánica del mismo (33).

2.1. Pretratamiento de los sustratos

A continuación se comenta, de forma breve, algunos de los métodos empleados para realizar dicho pretratamiento dependiendo de la naturaleza del sustrato (34, 35).

◇ Oxidación anódica

La oxidación anódica es un método electroquímico empleado para la producción de una película de óxido sobre un sustrato metálico. Dicho método se emplea comúnmente para la obtención de una película de alúmina porosa sobre una estructura de aluminio y consiste en aplicar una corriente directa a un electrolito que se encuentra en contacto con una superficie de aluminio, de forma que existe una competición entre la formación de una película de óxido y la disolución del sustrato. La temperatura es un parámetro muy importante, ya que es un proceso exotérmico y la temperatura favorece la velocidad de disolución del sustrato (36).

◇ Oxidación térmica

La oxidación térmica es también un método empleado para modificar la superficie del sustrato y se emplea normalmente para sustratos de FeCrAl. Se basa en que cuando se trata térmicamente el material en presencia de oxígeno y tiene lugar la segregación de los óxidos, el óxido de aluminio se forma preferentemente en la parte superior del sustrato (37, 38).

◇ Tratamiento químico

El tratamiento químico consiste en la reacción del sustrato con el fin de aumentar su rugosidad. El agente empleado para llevar a cabo dicho aumento de rugosidad depende de la naturaleza del sustrato, así en el caso de sustratos metálicos se emplean ácidos, tales como el HCl o el HNO₃, mientras que si se emplean sustratos basados en sílice o titanio se suele emplear un tratamiento básico.

2.2. Depósito de materiales

Seguidamente se comentan los procedimientos más empleados en el depósito de materiales.

◇ Depósito sol-gel

El punto de partida de este procedimiento es la preparación de una disolución que contenga los precursores del material a depositar. Un factor importante es el tiempo de envejecimiento, en el cual tiene lugar la gelificación del sol, pudiendo este variar desde unos pocos minutos hasta varias semanas, dependiendo de la concentración de reactivos en el sol y el tamaño del material a recubrir. Esta etapa suele ir seguida de un secado y un tratamiento térmico, tras el cual se daría por finalizado el recubrimiento del sustrato (39).

◇ Método de inmersión o “dip-coating”

El método de inmersión ha sido ampliamente empleado para obtener recubrimientos de diferente naturaleza sobre una gran variedad de soportes (40-43). Asimismo, dado que ha sido el método utilizado para preparar películas delgadas de zeolita sobre monolitos de cordierita de estructura celular (“honeycomb”) en el desarrollo experimental de la presente Tesis Doctoral, se detallan a continuación los aspectos más relevantes del mismo.

Los pasos experimentales necesarios para llevar a cabo el depósito mediante “dip-coating” son los siguientes:

- Preparación de la suspensión del material del cual se quiere obtener el depósito. Esta suspensión, además del sólido a depositar ha de contener también un agente surfactante para dispersar el sólido y un aglomerante para asegurar el anclaje del sólido en el sustrato. Son varios los parámetros a optimizar a la hora de preparar estas suspensiones, entre los que cabe destacar la concentración del sólido en suspensión, el disolvente, el tamaño de partícula, la cantidad de aditivos, etc. (44). Dichos parámetros son de vital importancia a la hora de preparar recubrimientos, ya

que, además de afectar en la estabilidad de las suspensiones, afecta en las características finales del recubrimiento.

- Inmersión del sustrato en la suspensión. El sustrato se sumerge de forma vertical y con velocidad controlada en la suspensión, donde se mantiene un cierto tiempo, que dependerá de la interacción existente entre el sustrato y el material a depositar.

- Extracción del sustrato de la suspensión. Al igual que en la etapa anterior, el sustrato ha de estar en forma vertical y su extracción de la suspensión ha de llevarse a cabo a velocidad controlada.

- Eliminación del exceso de suspensión.

- Secado. Las condiciones de secado dependerán de la morfología del sustrato.

- Tratamiento térmico. Este paso tiene como objeto la eliminación de gran parte de los aditivos presentes en la suspensión del material. Es importante seleccionar una rampa de calentamiento lenta, de forma que no se originen grietas en la película del material depositado.

A continuación en la Figura 1.3. se muestra un esquema donde se representa el proceso de anclaje sobre el sustrato.

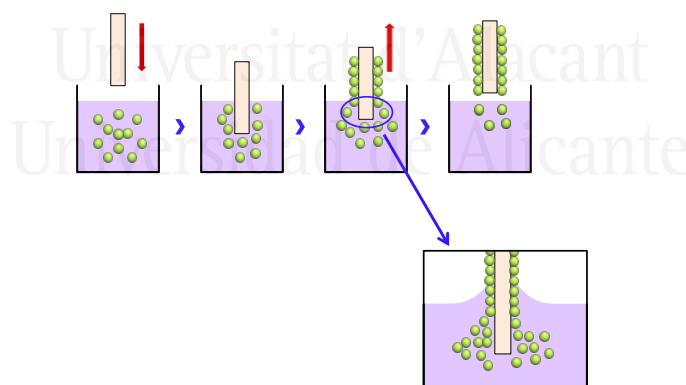


Figura 1.3. Esquema del proceso de anclaje sobre el sustrato.

Las condiciones específicas usadas en la preparación de los recubrimientos de zeolita sobre monolitos de cordierita se detallarán en los capítulos correspondientes.

◇ Spray coating

Es un método alternativo al “*dip-coating*” en el que, en lugar de sumergir el sustrato en una disolución, se aplica un spray que contiene el material a depositar (45).

◇ Spin coating

Este procedimiento suele emplearse para obtener películas delgadas sobre sustratos planos. El procedimiento consiste en poner una pequeña cantidad del material a depositar en el centro del sustrato, el cual se hará girar a una velocidad elevada con el fin de que el material se extienda por toda su superficie como consecuencia de la fuerza centrífuga. Los disolventes empleados son normalmente muy volátiles, de forma que el secado se produce de forma simultánea (46).

◇ Deposito electroforético (EPD)

El depósito electroforético consiste en depositar partículas cargadas y dispersas en un medio líquido sobre un sustrato conductor de carga opuesta, gracias a la aplicación de un campo eléctrico. El EPD puede ser catódico o anódico, dependiendo de la carga de las partículas. El depósito electroforético depende tanto de factores que afectan a la suspensión (tamaño de partícula, constante dieléctrica del disolvente, conductividad, viscosidad, estabilidad de la suspensión, etc.) como al proceso en sí (tiempo de depósito, voltaje aplicado, concentración de sólidos en suspensión, conductividad del sustrato, etc.) (47).

◇ Depósito electroquímico

El depósito electroquímico es una técnica muy versátil por medio de la cual se consigue depositar una película fina, generalmente de un metal, sobre la superficie de un material conductor, mediante la aplicación de una corriente eléctrica. El sustrato a recubrir se sumerge en una disolución que contenga una sal del metal deseado, de manera que, mediante la aplicación de dicha corriente, los iones se reducen sobre la superficie del sustrato creando un recubrimiento (48).

◇ Depósito Químico en Fase Vapor

El depósito químico en fase vapor, denominado normalmente CVD (*Chemical vapor deposition*), es una técnica que requiere del uso de los precursores del material que se va a depositar, pero no se requiere del uso de un disolvente, de manera que sólo el precursor volátil y el sustrato están presentes en la cámara donde tiene lugar el depósito (49).

2.3. Zeolitas soportadas

Como se ha comentado anteriormente, las zeolitas son unos materiales ampliamente estudiados, debido a sus numerosas aplicaciones, tanto como adsorbentes como catalizadores en diferentes sectores. Sin embargo, desde un punto de vista aplicado, es necesario soportar dichos materiales, con el fin de solventar los inconvenientes que presentan los materiales en polvo (50). Los soportes empleados pueden ser de diferente naturaleza (espumas de SiC (51), soportes de alúmina (52), estructuras metálicas, materiales carbonosos (43, 53-55), etc.) y diferente morfología (fibras, placas de cristal, membranas, esferas, discos, etc. (56-58)). Sin embargo, una de las configuraciones preferidas como soporte para los recubrimientos de zeolita son los monolitos, especialmente cuando el objetivo de la preparación de estos materiales es su uso en aplicaciones medioambientales, tales como la reducción de emisiones del sector automovilístico, la oxidación de compuestos aromáticos policíclicos, la captura de CO₂, etc. (59-64).

2.3.1. Monolitos

Los monolitos pueden definirse como estructuras tridimensionales compuestas por celdas o canales interconectados que se repiten periódicamente y cuya composición puede ser cerámica, metálica o polimérica (65).

El número de canales, así como sus dimensiones y el espesor de sus paredes, determina la densidad de la celdilla (N), la cual se expresa como celdas por pulgada

cuadrada (cpsi, del inglés *cells per square inch*) y nos permite calcular el área geométrica expuesta (OFA, del inglés *open frontal area*) sobre la que se puede depositar la película de zeolita, afectando por tanto a la capacidad volumétrica del material final. La configuración de las celdas y las propiedades del monolito vienen definidas por su geometría, la cual depende de parámetros como el espaciado entre celdas (L) y la distancia medida entre el centro de una celda y el centro de la celda siguiente, y el espesor de la pared (t) (66). Las expresiones que definen estos parámetros son las siguientes.

- Densidad de celdilla (cpsi): $N = \frac{1}{L^2}$
- Área geométrica expuesta (%): $OFA = N (L - t)^2 * 100$

A pesar de que, como se ha comentado anteriormente, los monolitos pueden ser de diferentes materiales, los monolitos cerámicos de estructura celular tipo panal de abeja (“*honeycomb*”) constituyen alrededor del 85% de los sustratos empleados en el sector automovilístico (67). Estos monolitos están fabricados a partir de cordierita sintética $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (14 wt. % MgO, 35 wt. % Al_2O_3 y 50 wt. % SiO_2 y cantidades traza de Na_2O , Fe_2O_3 y CaO) y poseen unas propiedades únicas como consecuencia de la combinación de las siguientes características (61, 65, 66, 68):

- Elevada resistencia al choque térmico, la cual le ofrece gran resistencia a la fractura.
- Porosidad y distribución de poros que le otorga buenas propiedades de mojado y favorece el anclaje del material a depositar.
- Carácter refractario, debido a su elevado punto de fusión (1465 °C).
- Elevada estabilidad frente a la oxidación.
- Compatibilidad con los recubrimientos.

Además, a estas características hay que añadir que su uso presenta la ventaja de dar lugar a bajas caídas de presión, puesto que el flujo de gas circula libremente por el interior del monolito, como consecuencia de las siguientes características morfológicas (66):

- Elevada densidad de celdilla:

$$N = 31 - 186 \frac{\text{celdas}}{\text{cm}^2} ; 200 - 1200 \frac{\text{celdas}}{\text{pulg}^2}$$

- Espesor de pared:

$$t = 0,051-0,27 \text{ mm}; 0,002-0,0105 \text{ pulg}$$

- Elevada área geométrica expuesta:

$$OFA = 72 - 87 \%$$

A continuación, en la Tabla 1.1. se recoge una comparación de las propiedades físicas de los monolitos de cordierita y los monolitos metálicos más comúnmente empleados en el sector automovilístico (con densidad de celdilla de 400 cps) (67).

Tabla 1.1. Propiedades físicas de los monolitos cerámicos y metálicos comúnmente empleados.

Propiedad	Cerámico	Metálico
Espesor de pared (mm)	0,15	0,04
Densidad de celdilla (cps)	400	400
Área geométrica expuesta (%)	76	92
Área específica (m ² /l)	2,8	3,2
Peso específico (g /l)	410	620
Conductividad térmica (cal/s cm K)	3x10 ⁻³	4x10 ⁻²
Capacidad térmica (kJ/ kg K)	0,5	1,05
Densidad (kg/l)	2,2-2,7	7,4
Expansión térmica (K ⁻¹)	0,7x10 ⁻⁶	0-15
Máxima temperatura de trabajo (°C)	1200-1300	1500

Por todas estas características físicas y morfológicas, el empleo de los monolitos en el sector automovilístico presenta numerosas ventajas, algunas de las cuales se representan de forma esquemática en la Figura 1.4.

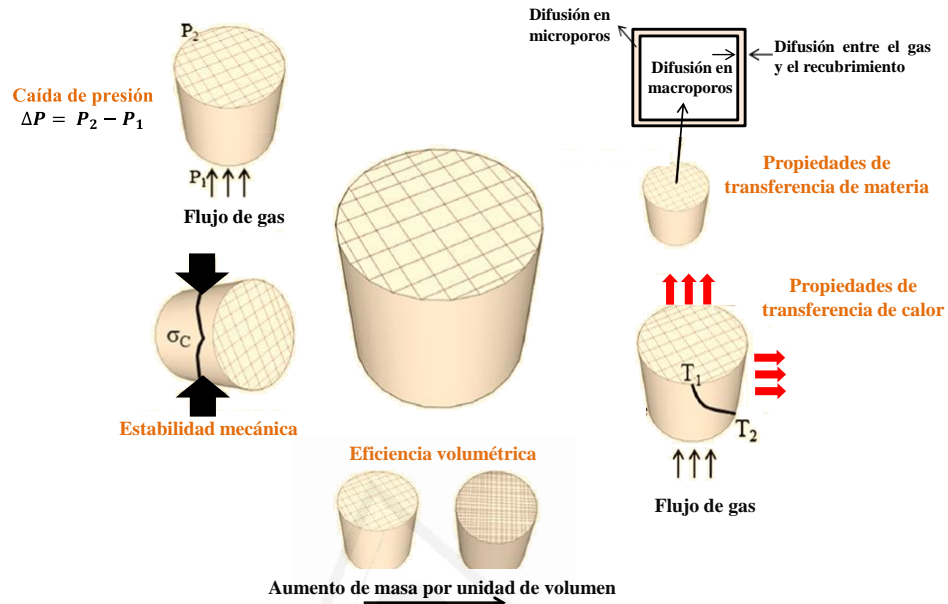


Figura 1.4. Representación esquemática de algunos de los aspectos que se ven mejorados al soportar zeolitas sobre monolitos.

2.3.2. Depósito de zeolitas sobre monolitos de cordierita

El depósito de zeolitas sobre monolitos cerámicos puede llevarse a cabo siguiendo dos metodologías, denominadas síntesis hidrotérmica (también conocida como síntesis directa o *in-situ*) y método de inmersión (denominado comúnmente como “*dip-coating*” o “*washcoating*”). A continuación se detallan los aspectos más relevantes de ambos procedimientos (69).

2.3.2.1. Síntesis hidrotérmica

La síntesis hidrotérmica consiste en introducir el sustrato sobre el que se quiere obtener el depósito en un autoclave junto con el gel de síntesis y someterlo a

condiciones de síntesis hidrotérmica (43, 63). Generalmente el autoclave es sometido a un movimiento de rotación con el fin de obtener un recubrimiento de zeolita homogéneo sobre las paredes del monolito.

Durante el proceso de síntesis, se dan dos mecanismos de cristalización diferente:

- Nucleación homogénea y crecimiento de la zeolita en las aguas madres.
- Nucleación heterogénea en la superficie del soporte. Este segundo mecanismo es el responsable del depósito de la película de zeolita sobre la superficie del soporte.

Un aspecto importante es que el crecimiento de la película de zeolita sobre el sustrato puede favorecerse realizando una etapa previa de sembrado. Esta etapa de “*pre-coating*” aumenta la velocidad de crecimiento de los cristales de zeolita cerca de la superficie del soporte, ayudando por tanto al anclaje de la misma (43).

Por otro lado, las características finales de la película de zeolita depositada dependen de las condiciones de síntesis empleadas, tales como la concentración de precursores en el gel de síntesis, la temperatura, el tiempo de síntesis o el número de etapas de síntesis consecutivas (70, 71).

2.3.2.2. Método de inmersión

Esta metodología, ampliamente reportada en la bibliografía (42, 44, 72-75), ha sido definida como el método más fácil y rápido para obtener películas delgadas. El procedimiento experimental consiste, de forma resumida, en sumergir el soporte a recubrir en una suspensión estabilizada que, además de la zeolita, puede contener otros aditivos, tales como aglomerantes o surfactantes. Transcurrido un cierto tiempo, el soporte es extraído lentamente de la suspensión y se elimina el exceso de suspensión de forma cuidadosa. A continuación, se lleva a cabo una etapa de secado y calcinación. Tras esta etapa de tratamiento térmico, las partículas de zeolita quedan ancladas mecánicamente sobre el sustrato cerámico.

Normalmente, con el fin de comprobar la estabilidad mecánica del recubrimiento, es necesario realizar un test de estabilidad, el cual consiste en someter a la muestra a

un tratamiento con ultrasonidos y posterior secado, de forma que, mediante la diferencia de peso de la muestra antes y después de dicho tratamiento, se puede cuantificar la cantidad de zeolita que no está fuertemente anclada al soporte. Estas etapas se suelen repetir tantas veces como sean necesarias hasta obtener un peso constante (76).

Las características finales de la película de zeolita dependen tanto de la suspensión como de las condiciones de preparación del recubrimiento. A continuación se comenta el efecto de algunas de las variables más relevantes.

◇ Efecto de las características de la suspensión

Las propiedades de la suspensión pueden estar gobernadas por las siguientes variables:

- a) Tamaño de las partículas de zeolita
- b) Propiedades del disolvente
- c) Porcentaje de sólidos en la suspensión

a) Tamaño de las partículas de zeolita

La estabilidad de las suspensiones de zeolita y la estabilidad del recubrimiento final sobre el sustrato de cordierita dependen fuertemente del tamaño de partícula en la suspensión. Esto se debe a que los macroporos del sustrato cerámico poseen un tamaño de entre 3 y 5 μm , de forma que el tamaño de las partículas de zeolita ha de ser igual o menor a 5 μm con el fin de que el recubrimiento quede firmemente anclado en el soporte, de manera que posea una buena estabilidad mecánica (77).

Debido a esta restricción en el tamaño de partícula, estudios encontrados en la bibliografía recogen que uno de los procedimientos más empleados para obtener el tamaño óptimo para esta aplicación es el tratamiento de la zeolita en polvo con un proceso de molienda empleando un molino de bolas (44).

Además, la película de zeolita está constituida por agregados de partículas de zeolita con diferente tamaño y geometría en función del tipo de zeolita empleada. En este sentido, estudios reportados en la bibliografía indican que la zeolita ZSM-5 forma

agregados de pequeño tamaño ($\sim 3 \mu\text{m}$), lo cual favorece la estabilidad del recubrimiento y da lugar a películas con elevado espesor (72). Sin embargo, en el caso de la zeolita BETA, los agregados que recubren el soporte suelen poseer un tamaño mayor ($4\text{-}20 \mu\text{m}$), lo cual repercute negativamente en la estabilidad del recubrimiento. Sin embargo, este problema se puede solventar mediante el empleo de aditivos, tales como aglomerantes o surfactantes (74).

El efecto del aglomerante sobre la estabilidad del recubrimiento se puede explicar porque en la suspensión existen partículas de gran tamaño junto con las partículas del aglomerante, generalmente de dos órdenes de magnitud menor que las de zeolita. De esta forma, cuando se realiza la etapa de secado, las partículas de aglomerante son atraídas por fuerzas de capilaridad hacia los puntos donde las partículas de mayor tamaño entran en contacto, de manera que la acumulación preferencial del aglomerante en estas zonas aumenta la superficie de contacto entre las partículas de zeolita, favoreciendo por tanto el proceso de anclaje de la misma y la estabilidad final del recubrimiento (77). La Figura 1.5 muestra de forma esquemática el efecto del aglomerante a lo largo de las etapas de secado.

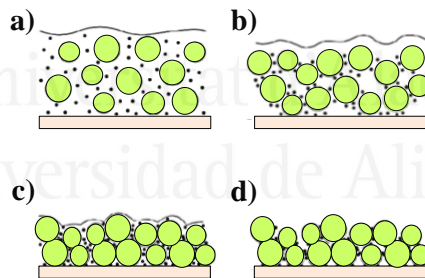


Figura 1.5. Representación esquemática del proceso de secado: a) sustrato mojado con la suspensión (los círculos verdes representan las partículas del material a depositar y los puntos negros las partículas de aglomerante); b) Primer estadio de la etapa de secado donde las partículas permanecen suspendidas en el disolvente; c) Las partículas del material a soportar entran en contacto entre ellas y las de aglomerante permanecen dispersas en el disolvente; d) En los últimos estadios de la etapa de secado el aglomerante se deposita en las interfases entre partículas, aumentando el contacto entre ellas y favoreciendo su anclaje.

b) Propiedades del disolvente

Aunque el disolvente más empleado comúnmente para realizar los recubrimientos es el agua, propiedades fundamentales de las suspensiones, tales como la viscosidad y la dispersión de las partículas se ven modificadas al cambiar de disolvente. Estos parámetros, junto con la volatilidad del disolvente y la tensión superficial, afectan fuertemente en la etapa de eliminación del exceso de suspensión de los canales del monolito.

Uno de los parámetros más importantes es la viscosidad, la cual depende de la fracción volumétrica de sólidos en suspensión (γ) y la viscosidad del disolvente puro (η^o) mediante la siguiente expresión (78):

$$\frac{\eta(\gamma)}{\eta^o} = \frac{1}{(1-\gamma)^{2.5}}$$

Estudios recogidos en la bibliografía, donde se prepararon recubrimientos de zeolita empleando suspensiones con diferentes disolventes (agua, metanol, etanol, etc.), revelaron que las características finales del recubrimiento están condicionadas en gran medida por este parámetro, de forma que la cantidad final de zeolita depositada es mayor cuanto mayor es la viscosidad y la presión de vapor del disolvente (79).

c) Porcentaje de sólidos en la suspensión

El porcentaje de sólidos en suspensión, junto con el número de etapas de recubrimiento, es uno de los parámetros que determinan tanto la cantidad final de zeolita depositada sobre el soporte, como el espesor y morfología del mismo (72). En este sentido, como cabe esperar, la cantidad de zeolita depositada aumenta tanto al aumentar la concentración de zeolita en suspensión, como al aumentar la cantidad de recubrimientos. Sin embargo, desde un punto de vista aplicado, es importante considerar también la homogeneidad del recubrimiento, ya que si se obtienen películas con espesor no homogéneo a lo largo de los canales del monolito, se pueden observar problemas difusionales en ciertos puntos del mismo, los cuales podrían afectar negativamente en el comportamiento de las muestras en su aplicación final (72).

Estudios recogidos en la bibliografía indican que a la hora de obtener recubrimientos homogéneos es preferible realizar varias etapas de inmersión con suspensiones relativamente diluidas, de forma que la película de zeolita quede homogéneamente distribuida en las paredes del monolito (44).

Desde un punto de vista geométrico, las dimensiones características de un recubrimiento vienen dadas por su espesor mínimo (t_{\min}) y su espesor máximo (t_{\max}) (Ver Figura 1.6).

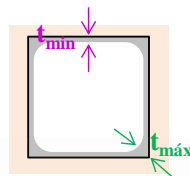


Figura 1.6. Representación esquemática de la sección transversal de un canal de un monolito “honeycomb”.

La morfología de los canales del monolito hace que el depósito se acumule preferentemente en los vértices, de forma que el canal va adquiriendo una morfología circular a medida que aumenta el número de recubrimientos (ver Figura 1.7).

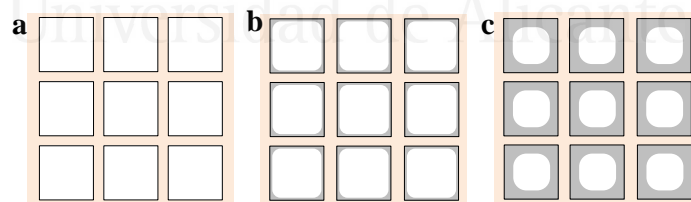


Figura 1.7. Representación esquemática de la sección trasversal de un monolito sin recubrir (a), tras una etapa de recubrimiento (b) y tras varias etapas de recubrimiento (c).

Por este motivo, una mala elección de las condiciones experimentales empleadas en el proceso de recubrimiento (concentración del sólido en suspensión, etapas de recubrimiento, elección del disolvente, etc.) puede dar lugar al bloqueo parcial de los canales del monolito.

Por todos estos aspectos comentados anteriormente, es importante optimizar las condiciones experimentales empleadas para obtener películas delgadas de zeolita mediante el método de inmersión, ya que, aunque este sea el método preferido desde un punto de vista aplicado, hay que considerar un gran número de variables experimentales que determinarán tanto la morfología como la estabilidad del recubrimiento final.

En este sentido, en el *Capítulo 3* se presentará un estudio detallado de la preparación de películas delgadas de zeolita BETA mediante el método de inmersión para su aplicación como trampa de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío. Así mismo se presenta también una comparación de los resultados obtenidos mediante síntesis hidrotermal y se discute la idoneidad de ambos métodos para la aplicación que nos ocupa.

3. Reducción de las emisiones de hidrocarburos (HC) en condiciones de arranque en frío en los motores de combustión interna

Actualmente existe en nuestra sociedad un interés creciente por los problemas medioambientales. En este sentido, un aspecto que es necesario controlar son las emisiones de hidrocarburos COVNM (Compuestos Orgánicos Volátiles no Metano), puesto que no sólo generan un problema a nivel local en cuanto a la calidad del aire de nuestras ciudades, sino que también contribuyen en gran medida a problemas ambientales de tipo global, como el calentamiento del planeta, la acidificación del medio, la destrucción de la capa de ozono estratosférica y la formación de ozono en la troposfera (67).

Los COVNM son compuestos formados principalmente por hidrocarburos (HC) y destaca como fuente de emisión antropogénica el sector del transporte, ya que,

aunque las emisiones de COVNM han sufrido una reducción espectacular en su contribución a las emisiones totales, debido al uso obligatorio en los automóviles de los catalizadores de tres vías (CTV), se prevé que estos valores vuelvan a crecer ligeramente en los próximos años, debido al incremento continuo que se está produciendo en la flota de automóviles. Por este motivo, uno de los problemas medioambientales que es necesario controlar son las emisiones de HC, concretamente, durante el arranque en frío de motores de combustión interna, puesto que llegan a suponer entre un 50 y un 80 % de las emisiones totales de HC producidas en este sector (80, 81).

Los CTV reciben esta denominación porque actúan eliminando los tres contaminantes principales (CO, NO_x e HC) en el mismo compartimento mediante reacciones de oxidación y reducción, transformándolos en compuestos no tóxicos, como son el nitrógeno, el agua y el dióxido de carbono (82). En la Figura 1.8. se presentan de forma esquemática los procesos químicos que tienen lugar en el CTV.

PROCESO	ENTRADA	REACTIVOS	PRODUCTOS
Oxidación	CO	O ₂	CO ₂
Oxidación	Gasolina	O ₂	CO ₂ + H ₂ O
Reducción	NO _x	CO	CO ₂ + N ₂

Figura 1.8. Procesos que tienen lugar en el CTV.

Los catalizadores comerciales que existen actualmente no son capaces de alcanzar un nivel de emisiones cero en HC, puesto que dichos sistemas requieren de un tiempo para alcanzar su temperatura de funcionamiento óptimo, que se trata de 170 °C para los catalizadores frescos y entre 220-300 °C para los catalizadores envejecidos. Este tiempo oscila entre 60 y 120 segundos y se conoce como “periodo de arranque en frío” (82).

Algunas de las soluciones que se han planteado hasta la actualidad para reducir dichas emisiones de HC son las siguientes (82):

◇ Acercamiento del catalizador a la salida de los gases de escape del motor: mediante este sistema se reduce el tiempo de encendido de los CTV hasta ~10 s, reduciéndose las emisiones de HC. Además, estos CTV son capaces de soportar temperaturas del orden de los 1050 °C, sin llegar a producirse una pérdida apreciable en su rendimiento. Sin embargo, presentan inconvenientes, tales como los problemas de espacio y la falta de estabilidad cuando se han utilizado en ensayos de conducción a alta velocidad, o con alta carga de combustible.

◇ Catalizadores calentados eléctricamente: este sistema es capaz de reducir el tiempo de encendido hasta ~15 s, mediante el calentamiento eléctrico de un catalizador que precede al CTV en la salida de la corriente de gases. Aunque esta solución es sencilla desde un punto de vista tecnológico, el alto coste, la baja durabilidad y los requerimientos energéticos de los pre-catalizadores, hacen que esta solución no se haya considerado como la más adecuada para su incorporación a los convertidores catalíticos de los automóviles a largo plazo.

◇ Catalizadores calentados químicamente (83): estos sistemas se basan en el precalentamiento de los catalizadores mediante la combustión catalítica de hidrogeno, que es generado y almacenado *in-situ* durante el funcionamiento del motor en exceso de combustible. La complejidad y el alto precio que conllevan estos sistemas, hacen que su utilización a corto plazo sea bastante inviable.

◇ “Trampas” de HC o adsorbentes precediendo a los CTV en la corriente de gases: esta solución consiste en la introducción de un adsorbente que sea capaz de retener los HC que se emiten durante el arranque en frío del motor y no comenzar a liberar los compuestos hasta que el CTV alcance las condiciones adecuadas de operación. Además, estos adsorbentes deben ser capaces de soportar temperaturas del orden de los 700-800 °C, sin que se produzca una pérdida apreciable en sus prestaciones. Las ventajas adicionales de este tipo de tecnología, además de su alta eficiencia, radican en que esta solución es la que presenta un menor coste, una mejor

operación y unos requerimientos menores de espacio y energía. En la Figura 1.9, se muestra un esquema de la situación de esta “trampa” de HC en el automóvil.

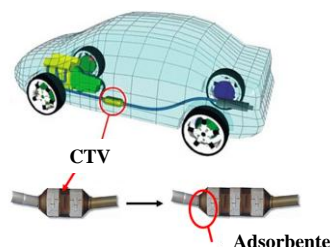


Figura 1.9. Localización del CTV en el vehículo y desarrollo del dispositivo para añadir la trampa de hidrocarburos.

Dentro de todas estas alternativas propuestas, el uso de una trampa de HC situada delante del CTV es la tecnología que presenta un mayor interés. Por ello, es necesario encontrar un adsorbente que sea estable a altas temperaturas, que adsorba los HC a bajas temperaturas, y que además, no comience a liberarlos hasta temperaturas del orden de los 200-300 °C, a las cuales el CTV ya sería activo. De este modo, debido a las propias características tan exigentes de este proceso, el tipo de sólidos que pueden cumplir todos estos requisitos es muy limitado.

Las zeolitas son materiales con una estructura nano-porosa de canales unidimensionales o tridimensionales, que los hace interesantes para la retención de este tipo de HC y además presentan una estabilidad térmica y química elevada. Sin embargo, el uso de zeolitas en forma de polvo presenta un inconveniente para su aplicación práctica, debido a que se generan caídas de presión. Por ello, para evitar dichos problemas es necesario su uso como materiales soportados sobre materiales estructurados. En este sentido, como ya se ha comentado en el apartado anterior, los sustratos más empleados en el sector automovilístico son los monolitos de cordierita de estructura celular (“*honeycomb*”).

Con respecto a esta aplicación de las zeolitas, en la presente Tesis Doctoral se han preparados trampas de HC basadas en películas delgadas de zeolita BETA

depositada sobre monolitos de cordierita y se ha estudiado su comportamiento en la retención de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío. Los resultados correspondientes se presentan en el *Capítulo 3* de la presente Memoria.

Así mismo, estudios de simulación molecular realizados de forma paralela en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza, pusieron de manifiesto que la presencia de cobre en la estructura MFI de la zeolita ZSM-5 permitía mejorar considerablemente su comportamiento como trampa de hidrocarburos. Teniendo en cuenta esta consideración, se prepararon también trampas de hidrocarburos basadas en zeolita ZSM-5 intercambiada con cobre. Los resultados correspondientes se presentarán en el *Capítulo 4* de esta Memoria.

4. Producción y purificación de hidrógeno

4.1. El hidrógeno como vector energético

Actualmente, alrededor del 85 % de la energía que se consume se basa en el uso de combustibles fósiles, como el carbón, el petróleo o el gas natural. El problema radica en que las reservas de dichos combustibles en la corteza terrestre son limitadas y la demanda energética ha aumentado considerablemente en los últimos años como consecuencia del aumento de la población mundial. Además, el uso de estos combustibles constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero (CO₂), responsables del calentamiento global. Por todo ello, es necesario encontrar alternativas energéticas competitivas con los combustibles tradicionales.

El hidrógeno es una de las alternativas energéticas más consideradas, por ser uno de los elementos más abundantes de la tierra, así como por ser un vector energético “limpio”, dado que su uso no implica la emisión de gases contaminantes a la atmósfera. Como consecuencia surgió el término “economía del hidrógeno”, que responde a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad. Para poder implantar la “economía del hidrógeno” es indispensable

considerar los siguientes aspectos: producción, almacenamiento y conversión en energía.

4.2. Producción de hidrógeno

Existen numerosos procedimientos para la obtención de hidrógeno, pero el reformado de hidrocarburos es el más empleado a nivel industrial. A continuación se describen las etapas principales de este proceso (ver Figura 1.10) (84).

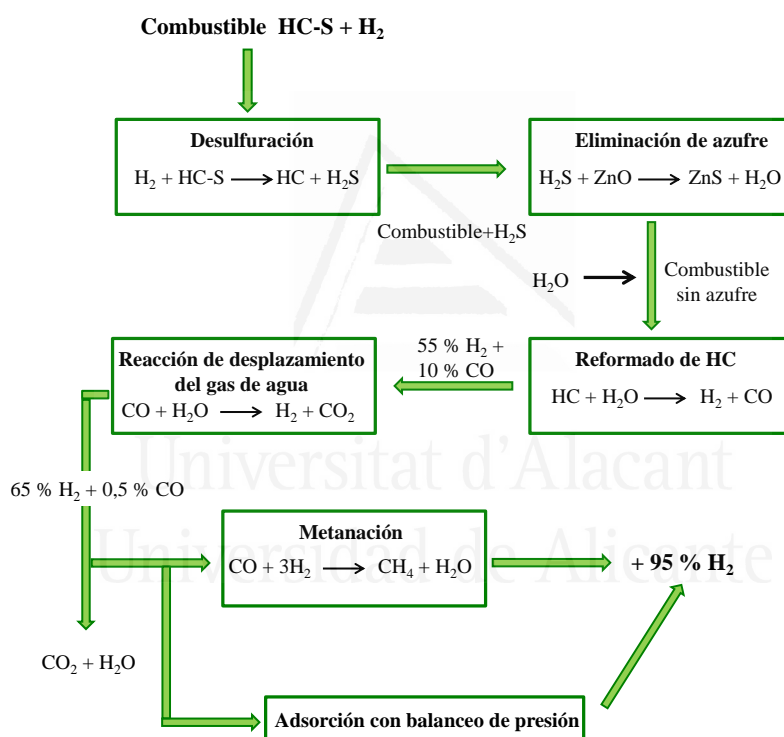


Figura 1.10. Etapas para la obtención de hidrógeno a partir del gas natural.

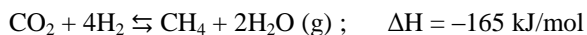
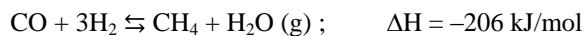
La primera etapa suele consistir en la desulfuración de los combustibles de partida (HC-S), los cuales pueden tener un contenido en azufre relativamente elevado,

que es necesario eliminar para realizar la etapa de reformado. A continuación, el H₂S se elimina, de manera que la cantidad de azufre disminuye considerablemente (0,02 ppmv).

Seguidamente se da la etapa principal del proceso de reformado de hidrocarburos, tras la cual la corriente de gases de salida del reactor posee un contenido muy elevado de CO (~ 10 %). Llegado este punto, hay que tener en cuenta que si este gas se va a usar como suministro en las pilas de combustible (las cuales se estudiarán en el apartado 4.4.1. de la presente sección), es necesario reducir dicho contenido, ya que el CO actúa como veneno de los electrodos de platino usados en las pilas de combustible. Esta reducción de la concentración de CO se consigue llevando a cabo varias etapas. La primera etapa es la reacción de desplazamiento de gas de agua (del inglés *Water-Gas Shift* (WGS)), tras la cual la concentración de CO disminuye hasta el 0,1-1 % en volumen, dependiendo de las condiciones de operación. Tras realizar esta etapa, existen varias formas de disminuir aún más la concentración de CO hasta niveles de tolerancia del ánodo de Pt (10-50 ppm) (85):

◇ Metanación de CO

Gracias a esta reacción se consigue reducir la concentración de CO, pero presenta dos inconvenientes principales. Por un lado, esta reacción implica también la disminución de la concentración de H₂ y, por otro lado, dado que esta reacción tiene lugar en presencia de CO₂ (generalmente en una concentración 10 veces mayor), se puede dar también la reacción de metanación del CO₂. Dichos procesos de metanación obedecen a las siguientes reacciones.



◇ Adsorción con balanceo de presión (Pressure Swing Adsorption, PSA)

Esta alternativa de eliminación de CO se basa en la diferente afinidad de los gases de la mezcla con el adsorbente. En esta metodología, se repiten varios ciclos de presurización y despresurización, de forma que se consigue separar el H₂ del CO.

◇ Uso de membranas

Dichos dispositivos han de poseer permeabilidad selectiva a los componentes de la mezcla de gases, de forma que permita el paso preferencial de uno de los componentes de la misma.

◇ Reacción de Oxidación Selectiva de CO (PrOx-CO)

La reacción de PrOx es considerada como una de las alternativas más prometedoras para este proceso, ya que se puede llevar a cabo a temperaturas relativamente bajas y presión atmosférica. En el apartado 4.4.2 de la presente sección se comentarán de forma detallada algunos de los aspectos más relevantes de dicha reacción.

4.3. Almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento de hidrógeno se puede llevar a cabo a través de las siguientes vías (86):

◇ Almacenamiento de hidrógeno presurizado

Dado que el hidrógeno es producido en forma gaseosa, la vía más simple y más común industrialmente es su almacenamiento a alta presión. Antiguamente, esta forma de almacenamiento de hidrógeno requería del empleo de depósitos pesados y voluminosos, sin embargo en los últimos años se han desarrollado dispositivos fabricados a partir de materiales compuestos, que los hacen más ligeros, y capaces de soportar presiones muy elevadas (hasta de 700 atm). A pesar de estos avances, esta forma de almacenamiento de hidrógeno posee importantes inconvenientes, tales como el coste de los tanques, los problemas de seguridad y de aceptación social que conlleva el uso de altas presiones.

◇ Almacenamiento de hidrógeno licuado

El almacenamiento de hidrógeno licuado en recipientes criogénicos requiere temperaturas muy bajas (21,2 K), haciendo inevitable su pérdida por volatilización.

Además, el alto consumo energético asociado al enfriamiento, aproximadamente el 30 % de la energía almacenada, hace que esta opción resulte inviable en la práctica desde el punto de vista económico, salvo en aplicaciones donde el coste de hidrógeno no sea un factor crítico y éste sea consumido en cortos periodos de tiempo.

◇ Almacenamiento por adsorción en sólidos porosos

Este sistema de almacenamiento presenta la ventaja de ser una forma segura y sencilla de manejar el hidrógeno, reduciéndose la presión necesaria. Los sólidos porosos empleados son: materiales carbonosos (fibras de carbón, nanotubos de carbono y carbones activados, entre otros), compuestos de coordinación macromoleculares (como los denominados “*Metal Organic Frameworks*”, MOFs) y zeolitas.

◇ Almacenamiento químico

Con respecto al almacenamiento químico, el hidrógeno puede ser almacenado en sólidos, (tales como hidruros metálicos, alanatos, amidas, etc.), así como en fase líquida (hidracina, alcoholes, ácido fórmico, etc.). En este sentido, el uso del ácido fórmico como método de almacenamiento químico del hidrógeno está despertando un gran interés, ya que su uso presenta numerosas ventajas relacionadas con su fácil manipulación y almacenamiento. Este ácido es líquido a temperatura ambiente, no es tóxico y contiene un 4,4 wt. % de hidrógeno (53 g/l).

La descomposición del ácido fórmico puede tener lugar mediante las siguientes reacciones:

- Deshidrogenación: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$; $\Delta G = - 48,4 \text{ kJ/mol}$
- Deshidratación: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$; $\Delta G = - 28,5 \text{ kJ/mol}$

La reacción de deshidratación da lugar a la producción de CO, el cual, como se ha comentado anteriormente, actúa como veneno de los electrodos de Pd de las pilas de combustible, por tanto, si la corriente de hidrogeno tiene como objetivo su uso en estos dispositivos, es necesario evitar dicha reacción.

Existen numerosos estudios en la bibliografía donde se reporta el uso de catalizadores de diversa naturaleza para catalizar la reacción de deshidrogenación selectiva del ácido fórmico (87-89); sin embargo, entre todos ellos, aquellos cuya fase activa está constituida por nanopartículas de paladio parecen ser muy prometedores para esta aplicación, ya que se consiguen generar grandes cantidades de hidrógeno y elevadas selectividades a temperatura ambiente (90-92).

En este trabajo se han preparado catalizadores basados en nanopartículas de paladio soportadas sobre diferentes zeolitas y se ha estudiado su comportamiento en la reacción de descomposición del ácido fórmico. Los resultados correspondientes a esta aplicación se detallaran en el *Capítulo 5* de la presente Memoria.

4.4. Conversión en energía: Pilas de combustible y reacción de Oxidación Selectiva de CO (PrOx-CO)

Existen varias formas diferentes de obtener energía a partir del hidrógeno, basadas en la combustión directa o mediante la reacción electroquímica con aire en las pilas de combustible (93). A continuación detallaremos algunos aspectos de esta última opción de obtención de energía.

4.4.1. Pilas de combustible

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico a partir del cual se obtiene energía química. Existen varios tipos de pilas de combustible, en función del electrolito empleado (94), sin embargo, las pilas de combustible de electrolito polimérico de intercambio de protones (PEMFC) tienen un gran número de aplicaciones (tanto en dispositivos móviles como estacionarios), ya que son las más simples y las que presentan una mayor potencia a una temperatura de trabajo más baja.

El fenómeno que tiene lugar en las PEMFC es el proceso de electrolisis inversa del agua, en el cual el H_2 y el O_2 se recombinan electroquímicamente, generando H_2O

como producto y electricidad. En la Figura 1.11 se presenta un esquema de los componentes de las PEMFC y los procesos que tienen lugar.

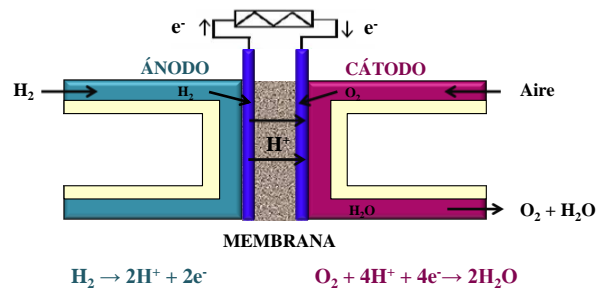


Figura 1.11. Esquema de una PEMFC.

Los componentes principales de dichos dispositivos son un cátodo y un ánodo. En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación del H_2 , de forma que este se disocia en protones y electrones. Estos protones pasan a través de la membrana electrolítica y llegan al cátodo, mientras que los electrones llegan al cátodo por el circuito externo. Por otro lado, en el cátodo se suministra O_2 , el cual reacciona con los protones, que provienen del ánodo, de forma que junto con la carga eléctrica, se genera H_2O como producto de la reacción. En estos dispositivos, el 80 % de la energía desprendida en la reacción entre H_2 y O_2 es convertida en energía eléctrica.

Las PEMFC usan como electrolito un polímero sólido y electrodos porosos de carbón que contienen platino como catalizador. Sin embargo, el uso de este metal en los electrodos presenta problemas relacionados con la pureza de la corriente de H_2 que se le suministra, especialmente en el caso del ánodo. En este sentido, como ya se comentó en el apartado 4.2, la corriente de H_2 , que procede mayoritariamente del reformado de hidrocarburos, posee una concentración elevada de CO , el cual actúa como veneno de los catalizadores de platino y, por ello, la necesidad de purificarla.

4.4.2. Reacción de Oxidación Selectiva de CO (PrOx-CO)

Como ya se ha comentado en la sección anterior, la reacción de oxidación selectiva de CO se plantea como una de las alternativas más prometedoras para la purificación de la corriente de H₂ proveniente del reformado de hidrocarburos. Dicha proceso consiste en la oxidación del CO de la corriente de gases rica en H₂, para dar lugar a CO₂, la cual tiene lugar atendiendo a la siguiente reacción:

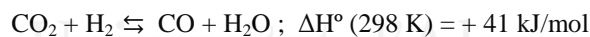


Sin embargo, debido a la presencia de otros componentes en la corriente de gases, el O₂ puede emplearse en otras reacciones indeseadas, de forma que uno de los requisitos más importantes que han de cumplir los catalizadores es que han de ser lo más selectivos posibles a la oxidación de CO. A continuación se detallan las reacciones paralelas que pueden tener lugar.

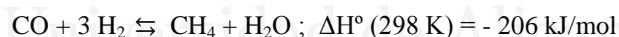
- Reacción de oxidación de H₂:



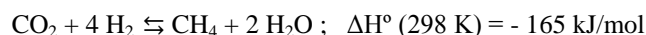
- Reacción inversa WGS (r-WGS):



- Reacción de metanación de CO:



- Reacción de metanación de CO₂:



Además, otro requisito que han de cumplir los catalizadores empleados en esta aplicación es que sean capaces de llevar a cabo la reacción de oxidación de CO a temperaturas entre 80 y 200 °C, ya que estas son las temperaturas de trabajo del reactor de *Water Gas Shift* y de la pila de combustible, respectivamente.

Los catalizadores empleados para esta reacción son de diversa naturaleza, pero los más estudiados en la bibliografía suelen estar basados en el sistema CuO-CeO₂, o

en metales nobles (Pt, Au, Pd, etc.) soportados. Con respecto a los catalizadores basados en metales nobles soportados, el soporte más estudiado en la bibliografía ha sido la alúmina (95-97), pero algunos estudios apuntan que la selectividad hacia la oxidación de CO puede verse mejorada mediante el empleo de otros soportes, tales como las zeolitas (98, 99). Además, la mayoría de estos catalizadores se preparan por los procedimientos convencionales de impregnación o intercambio iónico, sin embargo, algunos trabajos reportan que el uso de nanopartículas metálicas resulta también muy prometedor (96, 97, 100).

Por este motivo, se han preparado catalizadores basados en nanopartículas de paladio soportadas sobre zeolitas con diferentes estructuras y con diferentes cationes intercambiados, de forma que se ha podido estudiar el efecto de dichas variables en el comportamiento final de los catalizadores en la reacción de PrOx. Los resultados correspondientes a este estudio se detallaran en el *Capítulo 6* de la presente Memoria de Tesis.

Referencias

- (1). C. Colella, A. F. Gualtieri, Cronstedt's zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* **105**, 213 (2007).
- (2). A.K. Cronstedt, *Akademiens Handlingen Stokholm* 17 (1756) 120.
- (3). H. de St Claire-Deville, *Comptes Rendus Acad. Sci.* 54, (1862), 324.
- (4). O. Weigel, E. Steinhoff, Adsorption of organic liquid vapors by chabazite. *Z. Kristallogr.*, 61 (1925), 125.
- (5). J. W. Mc Bain. "The sorption of gases and vapours by solids" Routledge and Sons. Chapter 5 (1932).
- (6). W.H. Taylor, *Zeit. Krist.* **74**, (1930), 1.
- (7). E. G. Derouane, Zeolites as solid solvents. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **134**, 29 (1998).
- (8). G. Giannetto, A. Montes; G. Rodríguez, Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales. Ed. Innovación Tecnológica (2000).
- (9). W.M. Meier, D.H. Olson, Ch. Baerlocher, "Atlas of zeolite structure types" 6th Ed. Elsevier (2007).
- (10). J. M. Gómez Martín, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2001.
- (11). <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/atlas.html>. Acceso Marzo 2014.
- (12). W. Löwenstein, *American Mineralogist* **39**, 92 (1954).
- (13). T. Kanazawa, Development of hydrocarbon adsorbents, oxygen storage materials for three-way catalysts and NOx storage-reduction catalyst. *Catalysis Today* **96**, 171 (2004).
- (14). J. Jiang, J. Yu, A. Corma, Extra-Large-Pore Zeolites: Bridging the Gap between Micro and Mesoporous Structures. *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 3120 (2010).
- (15). M. J. Ahmed, S. K. Theydan, Modeling of propane separation from light hydrocarbons by adsorption on 4A molecular sieve zeolite. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **18**, 1 (2014).

-
- (16). D. Yi, H. Huang, X. Meng, L. Shi, Adsorption–desorption behavior and mechanism of dimethyl disulfide in liquid hydrocarbon streams on modified Y zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* **148–149**, 377 (2014).
- (17). L. Lv, J. Zhang, C. Huang, Z. Lei, B. Chen, Adsorptive separation of dimethyl disulfide from liquefied petroleum gas by different zeolites and selectivity study via FT-IR. *Separation and Purification Technology* **125**, 247 (2014).
- (18). J. Xie, Z. Wang, D. Wu, H. Kong, Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water. *Fuel* **116**, 71 (2014).
- (19). O. Cheung, Z. Bacsik, Q. Liu, A. Mace, N. Hedin, Adsorption kinetics for CO₂ on highly selective zeolites NaKA and nano-NaKA. *Applied Energy* **112**, 1326 (2013).
- (20). R. M. Serra, E. E. Miró, P. Bolcatto, A. V. Boix, Experimental and theoretical studies about the adsorption of toluene on ZSM5 and mordenite zeolites modified with Cs. *Microporous and Mesoporous Materials* **147**, 17 (2012).
- (21). B. Puértolas, J. M. López, M. V. Navarro, T. García, R. Murillo, A. M. Mastral, F. J. Varela-Gandía, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, Abatement of hydrocarbons by acid ZSM-5 and BETA zeolites under cold-start conditions. *Adsorption* **19**, 357 (2013).
- (22). R. M. Serra, E. E. Miró, M. K. Sapag, A. V. Boix, Adsorption and diffusion of toluene on Na and Cs mordenites for hydrocarbon traps. *Microporous and Mesoporous Materials* **138**, 102 (2011).
- (23). A. Iliyas, H. M. Zahedi-Niaki, M. Eić, One-dimensional molecular sieves for hydrocarbon cold-start emission control: Influence of water and CO₂. *Applied Catalysis A: General* **382**, 213 (2010).
- (24). D. Zhou, B. Tang, X.-H. Lu, X.-L. Wei, K. Li, Q.-H. Xia, Co²⁺-exchanged MOR and 5A zeolites as efficient solid catalysts for the epoxidation of styrene with air. *Catalysis Communications* **45**, 124 (2014).
- (25). A. De Lucas, J. L. Valverde, F. Dorado, A. Romero, I. Asencio, Influence of the ion exchanged metal (Cu, Co, Ni and Mn) on the selective catalytic reduction of NO_x over mordenite and ZSM-5. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **225**, 47 (2005).

- (26). D. Esquivel, A. J. Cruz-Cabeza, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, Transition metal exchanged β zeolites: Characterization of the metal state and catalytic application in the methanol conversion to hydrocarbons. *Microporous and Mesoporous Materials* **179**, 30 (2013).
- (27). Y. Wang, Y. Kmiya, T. Okuhara, Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite. *Water Research* **41**, 269 (2007).
- (28). B. Puertolas, M. Navlani-García, J. M. López, T. García, R. Murillo, A. M. Mastral, M. V. Navarro, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, Molecular simulation design of a multisite solid for the abatement of cold start emissions. *Chemical Communications* **48**, 6571 (2012).
- (29). A. Śrębowata, R. Baranb, S. Casalec, I. I. Kamińska, D. Łomota, D. Lisovytskiya, S. Dzwigaj, Catalytic conversion of 1,2-dichloroethane over bimetallic Cu–Ni loaded BEA zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* **152–153**, 317 (2014).
- (30). J. Xu, X-C. Xu, L. Ouyang, X-J. Yang, W. Mao, J. Su, Y-F. Han, Mechanistic study of preferential CO oxidation on a Pt/NaY zeolite catalyst. *Journal of Catalysis* **287**, 114 (2012).
- (31). S. K. Saxena, N. Viswanadham, M. O. Garg, Porosity and acidity patterns of steam treated BEA zeolite material for enhanced catalytic isomerization of naphtha. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20**, 3875 (2014).
- (32). F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin, L. Bergström, Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders. *Journal of the European Ceramic Society* **34**, 1643 (2014).
- (33). P. M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (2010).
- (34). M. I. Panzini, *Thick films: Properties, technology and applications* (2012).
- (35). G. L. Higgins, R. S. Hullcoop, S. Turgoose, W. Bullough, in *Shreir's Corrosion*. (2010).
- (36). X. Zhou, P. G. Sheasby, B. A. Scott, in *Shreir's Corrosion*, B. Cottis et al., Eds. (Elsevier, Oxford, 2010).
- (37). J. Camra, E. Bielańskab, A. Bernasik, K. Kowalskid, M. Zimowskae, A. Białase, M. Najbar, Role of Al segregation and high affinity to oxygen in formation of adhesive alumina layers on FeCr alloy support. *Catalysis Today* **105**, 629 (2005).
- (38). H. Buscail, C. Issartel, F. Riffard, A. Fleurentin, in *Argon: Production, Characteristics and Applications*. (2013).

- (39). S. Segro, A. Malik, in *Handbook of Sample Preparation*. (2011).
- (40). D. M. Gómez, J. M. Gatica, J. C. Hernández-Garrido, G. A. Cifredo, M. Montes, O. Sanz, J. M. Rebled, H. Vidal, A novel CoO_x/La -modified- CeO_2 formulation for powdered and washcoated onto cordierite honeycomb catalysts with application in VOCs oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* **144**, 425 (2014).
- (41). F. J. Echave, O. Sanz, M. Montes, Washcoating of micro-channel reactors with PdZnO catalyst for methanol steam reforming. *Applied Catalysis A: General* **474**, 159 (2014).
- (42). O. Sanz, L. C. Almeida, J. M. Zamaro, M. A. Ullab, E. E. Miró, M. Montes, Washcoating of Pt-ZSM5 onto aluminium foams. *Applied Catalysis B: Environmental* **78**, 166 (2008).
- (43). A. Eleta, P. Navarro, L. Costa, M. Montes, Deposition of zeolitic coatings onto FeCrAlloy microchannels: Washcoating vs. in situ growing. *Microporous and Mesoporous Materials* **123**, 113 (2009).
- (44). B. Mitra, D. Kunzru, Washcoating of Different Zeolites on Cordierite Monoliths. *Journal of the American Ceramic Society* **91**, 64 (2008).
- (45). L. Pawlowski, The science and engineering of thermal spray coating, Second Edition, Ed. Wiley, West Sussex (England), 2008.
- (46). R. W. Schwartz, M. Narayanan, in *Solution Processing of Inorganic Materials*. (John Wiley & Sons, Inc., 2008).
- (47). M. Cannio, S. Novak, L. Besra, A. R. Boccaccini, in *Ceramics and Composites Processing Methods*. (2012).
- (48). M. Paunovic, M. Schlesinger, in *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. (John Wiley & Sons, Inc., 2005).
- (49). J. T. Wang, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. (2011).
- (50). L. Tosheva, A. M. Doyle, in *Ordered Porous Solids*, V. Valtchev, S. Mintova, M. Tsapatsis, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 2009).
- (51). P. Losc, M. Boltz, K. Soukup, I.-H. Song, H.S. Yunc, B. Louis, Binderless zeolite coatings on macroporous α -SiC foams. *Microporous and Mesoporous Materials* **188**, 99 (2014).
- (52). N. van der Puil, F. M. Dautzenberg, H. van Bekkum, J. C. Jansen, Preparation and catalytic testing of zeolite coatings on preshaped alumina supports. *Microporous and Mesoporous Materials* **27**, 95 (1999).

- (53). B. Louis, P. Reuse, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Synthesis of ZSM-5 coatings on stainless steel grids and their catalytic performance for partial oxidation of benzene by N_2O . *Applied Catalysis A: General* **210**, 103 (2001).
- (54). E. V. Rebrov, G.B.F. Seijger, H.P.A. Calis, M.H.J.M. de Croon, C.M. van den Bleek, J.C. Schoutena, The preparation of highly ordered single layer ZSM-5 coating on prefabricated stainless steel microchannels. *Applied Catalysis A: General* **206**, 125 (2001).
- (55). F. J. Varela-Gandía, A. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, Hydrogen purification for PEM fuel cells using membranes prepared by ion-exchange of Na-LTA/carbon membranes. *Journal of Membrane Science* **351**, 123 (2010).
- (56). J. C. Jansen, J.H. Koegler, H. van Bekkum, H.P.A. Calis, C.M. van den Bleek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, E.R. Geus, N. van der Puil, Zeolitic coatings and their potential use in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials* **21**, 213 (1998).
- (57). S. Domínguez-Domínguez, A. Berenguer-Murcia, E. Morallón, A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amorós, Zeolite LTA/carbon membranes for air separation. *Microporous and Mesoporous Materials* **115**, 51 (2008).
- (58). J. García-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Y. S. Lin, Synthesis and characterisation of MFI-type zeolites supported on carbon materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **42**, 255 (2001).
- (59). M. Valencia, E. López, S. Andrade, M.L. Iris, V. Rico Pérez, C. Salinas Martínez de Lecea, A. Bueno López, Proof of concept of the SCR of NO_x in a real diesel engine exhaust using commercial diesel fuel and a full size Pt/beta zeolite/honeycomb monolith. *Catalysis Communications* **46**, 86 (2014).
- (60). M. Navlani-García, F. J. Varela-Gandía, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, B. Puértolas, J. M. López, T. García, D. Lozano-Castelló, BETA Zeolite Thin Films Supported on Honeycomb Monoliths with Tunable Properties as Hydrocarbon Traps under Cold-Start Conditions. *ChemSusChem* **6**, 1467 (2013).
- (61). A. Bueno-López, D. Lozano-Castelló, I. Such-Basáñez, J.M. García-Cortés, M. J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, Preparation of beta-coated cordierite honeycomb monoliths by in situ synthesis: Utilisation as Pt support for NO_x abatement in diesel exhaust. *Applied Catalysis B: Environmental* **58**, 1 (2005).
- (62). V. Rico-Pérez, J. M. García-Cortés, C. S.-M. de Lecea, A. Bueno-López, NO_x reduction to N_2 with commercial fuel in a real diesel engine exhaust using a dual bed of Pt/beta zeolite and RhO_x /ceria monolith catalysts. *Chemical Engineering Science* **104**, 557 (2013).

-
- (63). F. J. Varela-Gandia, A. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, D. R. Sellick, S. H. Taylor, Total oxidation of naphthalene at low temperatures using palladium nanoparticles supported on inorganic oxide-coated cordierite honeycomb monoliths. *Catalysis Science & Technology* **3**, 2708 (2013).
- (64). R. P. P. L. Ribeiro, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, Activated carbon honeycomb monolith – Zeolite 13X hybrid system to capture CO₂ from flue gases employing Electric Swing Adsorption. *Chemical Engineering Science* **104**, 304 (2013).
- (65). R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chemical Engineering Journal* **82**, 149 (2001).
- (66). J. L. Williams, Monolith structures, materials, properties and uses. *Catalysis Today* **69**, 3 (2001).
- (67). M. V. Twigg, Catalytic control of emissions from cars. *Catalysis Today* **163**, 33 (2011).
- (68). C. Moreno-Castilla, A. Pérez-Cadenas, Carbon-Based Honeycomb Monoliths for Environmental Gas-Phase Applications. *Materials* **3**, 1203 (2010).
- (69). J. M. Zamaro, E. E. Miro, in *Handbook of Zeolites: Structure, Properties and Applications*. (2009).
- (70). E. V. Rebrov, M. J. M. Mies, M. H. J. M. de Croon, J. C. Schouten, in *Ordered Porous Solids*. (2009).
- (71). S. Feng, L. Guanghua, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, R. Xu, W. Pang, Q. Huo, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 2011).
- (72). J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró, Zeolite washcoating onto cordierite honeycomb reactors for environmental applications. *Chemical Engineering Journal* **106**, 25 (2005).
- (73). A. E. W. Beers, T. A. Nijhuis, N. Aalders, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, BEA coating of structured supports—performance in acylation. *Applied Catalysis A: General* **243**, 237 (2003).
- (74). A. E. W. Beers, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Zeolite coated structures for the acylation of aromatics. *Microporous and Mesoporous Materials* **48**, 279 (2001).
- (75). 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 NH₃-SCR behavior of Cu-zeolite monoliths. *Catalysis Today* **216**, 82 (2013).

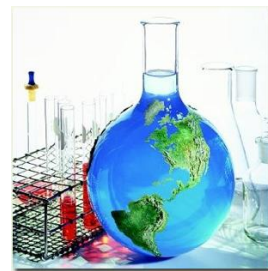
- (76). S. Yasaki, Y. Yoshino, K. Ihara, K. Ohkubo, US Patent 5,208,206 (1993).
- (77). T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Preparation of monolithic catalysts. *Catalysis Reviews* **43**, 345 (2001).
- (78). V. Starov, V. Zhdanov, M. Meireles, C. Molle, Viscosity of concentrated suspensions: influence of cluster formation. *Advances in Colloid and Interface Science* **96**, 279 (2002).
- (79). J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró, The effect of different slurry compositions and solvents upon the properties of ZSM5-washcoated cordierite honeycombs for the SCR of NO_x with methane. *Catalysis Today* **107–108**, 86 (2005).
- (80). K. F. Czaplewski, T. L. Reitz, Y. J. Kim, R. Q. Snurr, One-dimensional zeolites as hydrocarbon traps. *Microporous and Mesoporous Materials* **56**, 55 (2002).
- (81). X. Liu, J. K. Lampert, D. A. Arendarskii, R. J. Farrauto, FT-IR spectroscopic studies of hydrocarbon trapping in Ag⁺-ZSM-5 for gasoline engines under cold-start conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* **35**, 125 (2001).
- (82). R. M. Heck, R. J. Farrauto, Automobile exhaust catalysts. *Applied Catalysis A: General* **221**, 443 (2001).
- (83). Y. Shimasaki, H. Kato, F. Abe, S. Hashimoto, T. Kaneko. SAE 971031 (1997).
- (84). R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, O. Ilinich. *Annual Review of Materials Research* **33**, 1 (2003).
- (85). G. Hoogers. Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, USA, 2003.
- (86). L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diégues, Renewable Hydrogen Technologies. Production, purification, storage, application and safety, E. Elsevier (2013)
- (87). S. Singh, S. Li, R. Carrasquillo-Flores, A. C. Alba-Rubio, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, Formic acid decomposition on Au catalysts: DFT, microkinetic modeling, and reaction kinetics experiments. *AIChE Journal* **6**, 4 (2014).
- (88). J. S. Yoo, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, F. Studt, Theoretical Analysis of Transition-Metal Catalysts for Formic Acid Decomposition. *ACS Catalysis* **4**, 1226 (2014).

- (89). S. Inaba, Theoretical Study of Water Cluster Catalyzed Decomposition of Formic Acid. *The Journal of Physical Chemistry A* **118**, 3026 (2014).
- (90). M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, Low-temperature aqueous-phase methanol dehydrogenation to hydrogen and carbon dioxide. *Nature* **495**, 85 (2013).
- (91). K. Mori, M. Dojo, H. Yamashita, Pd and Pd–Ag Nanoparticles within a Macroporous Basic Resin: An Efficient Catalyst for Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition. *ACS Catalysis* **3**, 1114 (2013).
- (92). M. Martis, K. Mori, K. Fujiwara, W.-S. Ahn, H. Yamashita, Amine-Functionalized MIL-125 with Imbedded Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Dehydrogenation of Formic Acid at Ambient Temperature. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 22805 (2013).
- (93). A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach. Hydrogen as a Future Energy Carrier, Wiley-VCH, 2008
- (94). J. Larminie, A. Dicks. Fuel Cell systems explained, 2^a ed, Wiley, USA, 2003
- (95). Y. H. Kim, E. D. Park, The effect of the crystalline phase of alumina on the selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Ru/Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental* **96**, 41 (2010).
- (96). I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, Preferential oxidation of CO catalyzed by supported polymer-protected palladium-based nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* **98**, 161 (2010).
- (97). I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, T. García, D. Cazorla-Amorós, Effect of the aging time of PVP coated palladium nanoparticles colloidal suspensions on their catalytic activity in the preferential oxidation of CO. *Catalysis Today* **187**, 2 (2012).
- (98). I. Rosso, C. Galletti, G. Saracco, E. Garrone, V. Specchia, Development of A zeolites-supported noble-metal catalysts for CO preferential oxidation: H₂ gas purification for fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental* **48**, 195 (2004).
- (99). M. Kotobuki, A. Watanabe, H. Uchida, H. Yamashita, M. Watanabe, High catalytic performance of Pt-Fe alloy nanoparticles supported in mordenite pores for preferential CO oxidation in H₂-rich gas. *Applied Catalysis A: General* **307**, 275 (2006).
- (100). J. Park, C. Aliaga, J. R. Renzas, H. Lee, G. Somorjai, The Role of Organic Capping Layers of Platinum Nanoparticles in Catalytic Activity of CO Oxidation. *Catalysis Letters* **129**, 1 (2009).

Capítulo 2

Técnicas de caracterización, materiales y métodos de preparación

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



1. Introducción

En este Capítulo de Tesis se describen las técnicas de caracterización usadas para obtener información físico-química de las muestras, así como los montajes experimentales para la realización de los experimentos y los materiales empleados. Además, se comentan también los métodos de preparación empleados. Los detalles sobre la preparación de las diferentes muestras, así como las condiciones experimentales específicas, se detallarán en el capítulo correspondiente.

2. Técnicas de caracterización

2.1. Medida de la viscosidad de las suspensiones de zeolita

La viscosidad, η , está relacionada con la concentración de sólidos en la suspensión a través de la siguiente expresión (1):

$$\frac{\eta(\gamma)}{\eta^0} = \frac{1}{(1-\gamma)^{2.5}}$$

donde γ es la fracción de volumen de sólidos y η^0 es la viscosidad del disolvente puro.

Como se comentará con más detalle en el *Capítulo 3*, la viscosidad de las suspensiones de zeolita es un factor determinante a la hora de conseguir un recubrimiento homogéneo del monolito, por ello, se determinaron las viscosidades de las suspensiones de zeolita empleadas, con el fin de conocer su influencia en las propiedades del recubrimiento final de zeolita. El viscosímetro empleado para la determinación de la viscosidad ha sido suministrado por Afora (modelo SV-A Series) y se muestra en la Figura 2.1.



Figura 2.1. Viscosímetro modelo SV-Aseries.

2.2. Adsorción física de gases

El contacto entre un gas o vapor y la superficie de un material sólido provoca que parte de las moléculas de dicho gas sean atraídas y se asocien a la superficie del sólido, recubriéndola en forma de capas moleculares (2). Este fenómeno se debe a que las fuerzas de cohesión en la superficie del sólido no están compensadas, es decir, los átomos de su superficie no están unidos al mismo número de átomos que un átomo en el interior del sólido. A este fenómeno se le denomina adsorción (3), al sólido, adsorbente y al gas, adsorbato (si está adsorbido) o adsortivo cuando es potencialmente capaz de ser adsorbido (ver Figura 2.2).

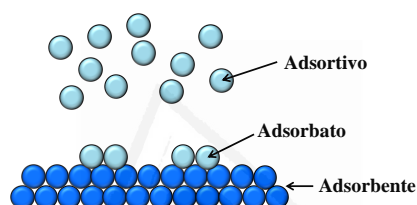


Figura 2.2. Esquema que ilustra la diferencia entre adsortivo, adsorbato y adsorbente.

La adsorción se puede clasificar en adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción.

- *Adsorción física:* la interacción entre el adsorbente y el adsorbato es débil, de tipo fuerzas de Van der Waals. Se pueden adsorber varias capas de moléculas de gas (multicapa) y está favorecida a temperaturas bajas.

- *Adsorción química:* se originan enlaces químicos, de manera que sólo tiene lugar la adsorción de una capa de moléculas (monocapa) y depende mucho más de la naturaleza del adsorbato y del adsorbente.

Para la caracterización del sólido poroso (adsorbente) es de gran importancia conocer cuál es su porosidad y el tipo de poros que posee. La IUPAC propuso una clasificación de la porosidad en función del tamaño de poro basándose en el mecanismo de adsorción de los mismos (4).

- Macroporos: tamaño de poro superior a 50 nm (0,05 μm).
- Mesoporos: tamaño de poro entre 2 nm y 50 nm.
- Microporos: tamaño de poro inferior a 2 nm.
 - Supermicroporos: tamaño de poro entre 0,7 nm y 2 nm.
 - Ultramicroporos: tamaño de poro inferior a 0,7 nm.

En un sólido poroso, los macroporos actúan como poros de transporte, permitiendo que las moléculas del adsorbato alcancen los poros más pequeños, situados en el interior del sólido. Los mesoporos, actúan como unión entre los microporos y los macroporos. Los microporos pueden constituir la mayor parte de la porosidad interna del sólido poroso y, debido a su tamaño, se llenan a presiones relativas bajas del adsorbato.

Se pueden emplear una gran cantidad de gases como adsorbatos (N_2 , CO_2 , Ar, He, etc.) para obtener información de la porosidad de un sólido. En esta investigación se ha empleado la adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ (5). La principal desventaja que posee la adsorción de N_2 ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) para la determinación de la porosidad es la existencia de problemas difusionales en la entrada de la porosidad estrecha (alrededor de 0,4 nm) (6). Sin embargo, la adsorción de CO_2 ($0\text{ }^\circ\text{C}$) en la porosidad estrecha tiene lugar más rápidamente. Por ello, se puede considerar la adsorción de CO_2 ($0\text{ }^\circ\text{C}$) como un complemento a la adsorción de N_2 para la determinación de la porosidad estrecha (tamaño menor de 0,7 nm) (7).

La isoterma de adsorción consiste en una serie de medidas de la cantidad adsorbida de un gas (adsorbato) por un sólido desgasificado (adsorbente) a una temperatura constante en función de la presión de equilibrio. La cantidad adsorbida depende de la presión de equilibrio del gas, de la temperatura de adsorción, del adsorbato y de la cantidad de adsorbente. La presión se expresa como presión relativa a la presión de saturación (P_0), P/P_0 , y la cantidad adsorbida como masa de gas, moles o volumen en condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm y $25\text{ }^\circ\text{C}$) por unidad de masa de adsorbente (8).

Se pueden distinguir 6 tipos de isothermas de adsorción (ver Figura 2.3):

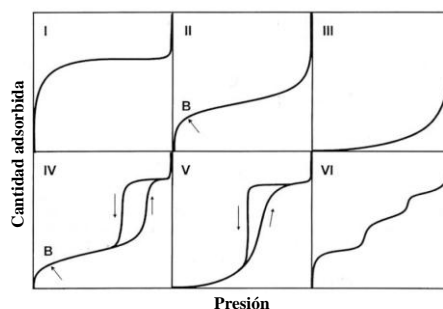


Figura 2.3. Representación de las isothermas de fisisorción según la IUPAC.

◇ *Isoterma Tipo I:* se ajusta a la isoterma de tipo Langmuir. Este tipo de adsorción es típico de sólidos microporosos.

◇ *Isoterma Tipo II:* es típica de la adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. El primer tramo de la isoterma (ver punto B indicado en la Figura 2.3) corresponde con la adsorción en monocapa y el tramo final con la adsorción en multicapa.

◇ *Isoterma Tipo III:* este tipo de isothermas no es común y se presenta cuando la interacción adsorbato-adsorbente es débil.

◇ *Isoterma Tipo IV:* presenta un ciclo de histéresis característico, asociado a la condensación capilar en los mesoporos. La parte inicial de la isoterma (ver punto B indicado en la Figura 2.3) se asocia a la adsorción en monocapa al igual que en la isoterma Tipo II. Este tipo de isoterma es característica de sólidos mesoporosos.

◇ *Isoterma Tipo V:* es poco frecuente. En este caso, al igual que ocurre en la isoterma Tipo II, la interacción adsorbato-adsorbente es débil pero presenta un ciclo de histéresis debido a la presencia de mesoporosidad en el sólido

◇ *Isoterma Tipo VI:* presenta una forma escalonada. Este tipo de adsorción es típica de sólidos con superficies muy homogéneas y con varios tamaños de poro muy

bien definidos. La adsorción en un tipo de poro comienza cuando prácticamente se han llenado los poros de diámetro anterior.

La determinación de la porosidad y la superficie de un sólido mediante adsorción física, se puede llevar a cabo empleando técnicas gravimétricas y volumétricas. En las técnicas gravimétricas se cuantifica la porosidad determinando, a cada presión relativa, el aumento de peso experimentado por el sólido debido a la adsorción. En el caso de las técnicas volumétricas, se introduce una presión del gas, y mediante la medida de la disminución de la misma se determina la cantidad adsorbida.

En este trabajo de investigación, el equipo de adsorción volumétrico utilizado para la realización de las isothermas de N_2 ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) y CO_2 ($0\text{ }^\circ\text{C}$) ha sido un Autosorb 6. Previamente, el sólido poroso ha sido desgasificado a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h mediante una bomba de vacío, con el fin de eliminar las impurezas adsorbidas por la muestra. En la Figura 2.4 se muestran el desgasificador (izquierda) y el equipo volumétrico de adsorción Autosorb 6 (derecha), empleado para las medidas de las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 2.4. Unidades de desgasificación (izquierda) y de adsorción (derecha) Quantachrome Autosorb-6B, usadas para obtener las isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$.

Existen varios modelos en la bibliografía que se pueden utilizar para interpretar los datos de las isothermas de adsorción. En esta investigación se ha empleado la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), la teoría de Dubinin-Radushkevich (DR) y el método BJH, para la determinación de estos parámetros. A continuación se presenta,

de forma resumida, el fundamento teórico de cada una de estas teorías o modelos (9, 10).

Teoría B.E.T.

Esta teoría es una aproximación semiempírica que supone la adsorción en multicapas, sin limitación en el número de capas de gas que se pueden adsorber. La isoterma de adsorción según el método BET es de la forma:

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Siendo:

- n: el número de moles adsorbidos a una presión relativa P/P₀.
- n_m: la capacidad de la monocapa.
- C: una constante relacionada con el calor de adsorción.

Para obtener información a partir de esta ecuación, se representa el término de la izquierda frente a la presión relativa (P/P₀) y se obtiene una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se calculan los parámetros característicos C y n_m. Finalmente, a partir del valor de la capacidad de la monocapa, se puede calcular la superficie específica del sólido aplicando la siguiente expresión:

$$S = n_m \cdot a_m \cdot N_A \cdot 10^{-21} (m^2 / g)$$

Siendo:

- a_m: el área que ocupa una sola molécula de adsorbato (nm²/molécula), que en el caso del N₂ a -196 °C es 0,162 nm² (11).
- N_A: el número de Avogadro (6,022.10²³ moléculas/mol).

Ecuación de Dubinin-Radushkevich.

La ecuación de Dubinin-Radushkevich es la más empleada para la caracterización de sólidos microporosos. Esta ecuación está basada en la teoría del potencial de Polanyi, en la que se supone que la condensación del líquido del gas en los microporos es en forma de capas equipotenciales. La ecuación en la que se basa este modelo es:

$$\frac{V}{V_0} = e^{\left[\left(\frac{-1}{(E_0\beta)^2} \right) \left(RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right)^2 \right]}$$

Siendo:

- V: el volumen adsorbido a una presión P.
- V₀: el volumen de microporos del sólido.
- E₀: la energía característica dependiente de la estructura del poro.
- β: el coeficiente de afinidad el cual es característico del adsorbtivo.
- P₀: la presión de saturación del adsorbtivo a la temperatura de trabajo.

Mediante la representación del Ln (V) frente a Ln (P₀/P)² se obtiene el volumen de microporos V₀.

Ecuación de Kelvin y Modelo BJH

El método BJH (12) para la determinación de la distribución de tamaños de poros, desarrollado por Barrer, Joyner y Halenda está basado en la Ecuación de Kelvin. Dicha ecuación tiene en cuenta que la adsorción de gases en poros es un fenómeno de condensación capilar y, como tal, implica la formación de un menisco de líquido en el interior del poro. Esta ecuación viene definida por la siguiente expresión:

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma V_l}{RT} \frac{1}{r_m}$$

Siendo:

- P_0 la presión de saturación del adsorbato (a la que corresponde un r_m infinito).
- γ la tensión superficial del líquido.
- V_l el volumen molar del líquido.
- T la temperatura de adsorción.
- r_m el radio medio de curvatura del menisco de líquido.

El método BJH considera los poros tienen una forma cilíndrica y tiene en cuenta su longitud para estimar la distribución de tamaños de poro.

2.3. Difracción de Rayos X

Las técnicas basadas en la utilización de Rayos X forman un grupo especialmente importante dentro de los métodos físicos utilizados para la caracterización de sólidos, debido tanto a la variedad de técnicas como a la información que suministran (13). La radiación de Rayos X es una radiación electromagnética de longitud de onda comprendida entre 10^{-5} y 100 \AA aproximadamente. Las técnicas basadas en radiación de Rayos X se pueden dividir en función del fenómeno que se produce cuando la radiación incide sobre el sólido, pudiendo hablar de 3 grupos:

◇ *Absorción de Rayos X*. Se observa cuando la radiación incidente es atenuada parcialmente por el sólido y el resto de la radiación atraviesa el sólido sin que se produzcan cambios. La medida de la intensidad transmitida es la que proporciona información del sólido.

◇ *Técnicas basadas en el efecto fotoeléctrico*. En este grupo de técnicas la absorción fotoeléctrica se traduce en la emisión, por parte de la muestra irradiada, de radiación X y electrones. Por lo tanto las técnicas basadas en el efecto fotoeléctrico se encargan del estudio tanto del espectro de Rayos X como de los electrones emitidos.

◇ *Difracción de Rayos X*. El origen de la Difracción de Rayos X es consecuencia de la interacción de una onda electromagnética de Rayos X con la nube electrónica de

los átomos de un sólido cristalino. Parte de esta radiación es absorbida y posteriormente devuelta en forma de radiación dispersada en todas las direcciones del espacio. La radiación dispersada elásticamente por los átomos del sólido sufre fenómenos de interferencia que, únicamente, son constructivas en direcciones muy bien definidas y determinadas por la estructura del material, dando lugar al difractograma del cristal.

A lo largo de esta Tesis Doctoral, la técnica de DRX se ha utilizado para estudiar la cristalinidad de algunas zeolitas en polvo tras haber sido intercambiadas iónicamente. El equipo empleado se encuentra en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante y es un Bruker D8-Advance con espejo Göebel y con cámara de alta temperatura (hasta 900 °C), con un generador de Rayos-X KRISTALLOFLEX K 760-80F (Potencia: 3000 W, Tensión: 20-60 KV y Corriente: 5-80 mA) provisto de un tubo de RX con ánodo de cobre (14), (ver Figura 2.5). Para el análisis de las muestras se ha empleado una velocidad de escaneo de 2°/min en un ángulo comprendido entre 2-50°.



Figura 2.5. Difractómetro de Rayos X Bruker D8-Advance.

2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de fluorescencia de Rayos X basada en dispersión de energía (EDX)

La microscopía electrónica constituye una herramienta muy eficaz para la identificación y caracterización de sólidos, ya que permite conocer detalles microestructurales y de composición de las muestras (15).

La microscopía se puede dividir en dos tipos: microscopía óptica y microscopía electrónica. Ambas técnicas obtienen la imagen de la muestra a partir de la interacción con una onda electromagnética. La principal diferencia entre ambas radica en la naturaleza del haz que se hace incidir sobre la muestra (junto con su instrumentación y características propias). En el caso de la microscopía óptica se utiliza luz visible para irradiar la muestra (longitud de onda comprendida entre 400 y 700 nm), mientras que la microscopía electrónica emplea un haz de electrones como radiación que tiene una longitud de onda entre 0,001 y 0,01 nm.

En la microscopía electrónica, el haz de electrones se obtiene a partir de la emisión termoiónica producida por el calentamiento a 2700 K de un filamento de wolframio que actúa como cátodo. Estos electrones emitidos se aceleran hacia el ánodo mediante una diferencia de potencial controlada. Se puede seleccionar la energía de los electrones y, en consecuencia, su longitud de onda. La columna del microscópico electrónico debe estar a vacío para evitar la interacción de los electrones con las moléculas de gas en el aire y así evitar la dispersión de los electrones. Además, hay que tener en cuenta el calentamiento de la muestra por el haz de electrones que puede, en ocasiones, producir cambios químicos o estructurales de ésta.

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra pueden ocurrir dos tipos de fenómenos: dispersión elástica y dispersión inelástica. En la dispersión inelástica, se produce una pérdida de energía apreciable en el haz de electrones. De toda la energía que incide sobre la muestra, sólo una pequeña porción de electrones es emitida por la muestra en forma de Rayos X o como electrones secundarios. Los electrones secundarios son aquellos electrones que escapan de la muestra con energías por debajo de unos 50 eV. Pueden ser electrones primarios que al final de su trayectoria alcancen la superficie con una energía inferior a ésta, pero, normalmente, son electrones que han recibido una transferencia de energía mediante algún proceso de dispersión inelástica a una distancia pequeña de la superficie. Los electrones secundarios son los que se utilizan para formar las imágenes en el microscopio electrónico de barrido (SEM).

La emisión de Rayos X característicos, como resultado de la interacción de los electrones con la materia, permite una de las aplicaciones más importantes en los microscopios electrónicos, que es analizar la composición de la muestra a la vez que observamos su imagen real. Por definición, la emisión de Rayos X es consecuencia de la relajación del átomo excitado al ocupar un electrón la posición que otro ha dejado. Esta puede ser de dos tipos: (i) cátodo luminiscencia, que consiste en la emisión de un fotón y que tiene lugar cuando el electrón vacante pertenecía a una capa externa del átomo; (ii) emisión característica, que tiene lugar cuando el electrón vacante pertenece a una capa interna del átomo. En este caso, cuando un electrón pasa a ocupar una órbita más interna, emite una energía característica de cada átomo. Este fenómeno es el que se emplea en la espectroscopia de fluorescencia de Rayos X con un detector basado en dispersión de energía (EDX). El EDX permite realizar un microanálisis de distintas partes de la muestra, pudiendo realizar un barrido o análisis puntuales de las distintas zonas observadas. De esta forma podemos conocer la composición elemental de las zonas estudiadas.

En la presente Tesis Doctoral se han empleado los equipos de microscopía electrónica de barrido disponibles en servicios técnicos de investigación de la Universidad de Alicante, JEOL JSM-840 e HITACHI S-3000N. En la Figura 2.6 se presenta, a modo de ejemplo, una imagen del equipo de SEM JEOL modelo JSM-840. Gracias al empleo de esta técnica se ha podido obtener información de la morfología de los recubrimientos de zeolita sobre monolitos de cordierita, así como de la composición elemental de diferentes muestras.



Figura 2.6. Microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-840.

2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy*) (16) consiste en irradiar una fina película de muestra (de 100 nm de grosor máximo, para que sea transparente a los Rayos X) con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, con una energía elevada de 100 keV o superior. Una porción de estos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como la emisión de radiación, electrones secundarios y Auger, Rayos X, etc. A partir de todas estas señales se puede obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.).

El microscopio TEM emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de Rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Para el análisis TEM se utilizan los electrones que atraviesan la muestra. Estos electrones pueden sufrir dispersión al interactuar con la muestra (elástica o inelástica) o no experimentar cambio alguno en su trayectoria. De estos tres tipos de electrones, los dispersados elásticamente son los responsables de la formación de las imágenes de difracción, los no dispersados forman imágenes directas del material y los dispersados de forma inelástica son los responsables del ruido de fondo presente en cualquier imagen de microscopía electrónica.

Un microscopio electrónico de transmisión (ver Figura 2.7) proporciona dos tipos de información:

◇ Obtención de la imagen directa del material por análisis de los electrones transmitidos no dispersados.

◇ Obtención del diagrama de difracción, a partir del análisis de la distribución espacial de los electrones dispersados elásticamente. A partir de este diagrama se puede deducir la disposición de los átomos en el sólido. Dependiendo de la cristalinidad del material, se obtienen distintos tipos de diagramas de difracción: un

material amorfo o de tamaño de cristal muy pequeño aparece como una serie de anillos difusos. Si la muestra consiste en varios cristales con distintas orientaciones, el diagrama presenta el aspecto de varios anillos concéntricos. Cuando se trata de un monocristal, el diagrama consta de puntos regularmente distribuidos. A partir de la medida de las distancias, bien entre los puntos o bien entre los anillos del diagrama, se obtiene información acerca de las distancias interatómicas de cada material.

Los Rayos X emitidos se pueden detectar y ordenar en función de sus energías mediante el uso de cristales monocromadores o de un detector de estado sólido de dispersión en energía. A partir de los picos característicos de los elementos presentes se puede determinar la relación atómica y, por tanto, la composición de la muestra.

El microscopio electrónico de transmisión usado para la caracterización de las muestras (ver Figura 2.7) es de la marca JEOL modelo JEM-2010 y cuenta con un detector de Rayos X marca OXFORD modelo INCA Energy TEM 100 para microanálisis (EDS). La cámara de adquisición de imágenes es 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 Digital Micrograph 1.80.70 para GMS 1.8.0 (17).

En este trabajo se ha empleado el TEM para observar las nanopartículas de CuO presentes en las muestras intercambiadas con cobre, así como para observar las nanopartículas de Pd presentes tanto en los coloides preparados, como en los catalizadores basados en nanopartículas de Pd soportadas sobre diferentes zeolitas. Esta técnica de caracterización ha sido de gran utilidad, ya que ha proporcionado información acerca del tamaño promedio de las nanopartículas, así como de la distribución de tamaños y de su morfología.



Figura 2.7. Microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo JEM-2010.

La preparación de las muestras para llevar a cabo el análisis mediante TEM consiste en suspender una cantidad muy pequeña del material en etanol y someterlo a un tratamiento de varios minutos en ultrasonidos. Seguidamente se deposita una gota de dicha suspensión sobre la rejilla de cobre y se deja secar a temperatura ambiente. En el caso de los coloides metálicos, se deposita directamente sobre la rejilla de cobre una gota del coloide en metanol y se seca a temperatura ambiente.

Para calcular el tamaño medio de las nanopartículas se ha empleado la siguiente expresión:

$$d_{TEM} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

Siendo n_i ($n_i > 100$) el número de partículas de diámetro d_i . Además, en cada caso se ha calculado también la desviación estándar de la medida.

Por otro lado, el valor de dispersión metálica (D_{TEM}) se ha estimado asumiendo una geometría esférica de las partículas, aplicando directamente la siguiente ecuación experimental (18):

$$D_{TEM} \approx \frac{0.9}{d_{TEM}(nm)}$$

2.6. Reducción a Temperatura Programada con H₂ (RTP-H₂)

La reducción a temperatura programada con H₂ es una técnica que permite estudiar el proceso de reducción de una especie oxidada en el seno de un material. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H₂ sobre la muestra en condiciones de temperatura programada, es decir, aumentando la temperatura a una velocidad constante (19). El equipo registra los cambios que tiene lugar en la composición de la corriente gaseosa reductora como consecuencia de su interacción con la muestra. Además, dicha técnica posee una elevada sensibilidad y no depende de las propiedades físicas del material, sino de las especies que sufren un cambio en el estado de oxidación cuando tiene lugar un aumento de la temperatura.

Para realizar este análisis se ha empleado el equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2705 que se muestra en la Figura 2.8, el cual consiste en un reactor tubular de cuarzo en forma de U (5 mm de diámetro interno) acoplado a un detector de conductividad térmica. Para realizar los experimentos se emplearon 100 mg de muestra y una corriente de gas de 10 % vol. de H₂ en Ar. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Para cuantificar la cantidad de H₂ consumida en los experimentos se utilizó un patrón de CuO suministrado por el fabricante del equipo.



Figura 2.8. Equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2705.

2.7. Termogravimetría

Dentro del término “Análisis Térmico” se engloban las técnicas en las cuales se mide una propiedad física de una muestra y/o sus productos de reacción en función de

la temperatura cuando esta se somete a una variación controlada de la misma. En este sentido, el aumento de temperatura sobre la muestra puede dar lugar a cambios en muchas de sus propiedades. La termogravimetría es una técnica basada en el registro de la variación de masa de una muestra cuando ésta es sometida a un determinado programa de temperaturas bajo una atmósfera controlada (20).

De forma general, un equipo de análisis termogravimétrico está compuesto por un sistema de control de gases que permite seleccionar la naturaleza y el flujo de gas, una balanza, un horno, un controlador de temperatura y un sistema de adquisición de datos. El programa de temperatura puede ser isoterma, calentamiento a velocidad constante, enfriamiento o cualquier combinación de los anteriores. Por otro lado, la atmósfera puede ser estática o dinámica y el control de la misma ofrece la posibilidad de descomponer sustancias en gas inerte o llevar a cabo reacciones químicas utilizando una mezcla de gases reactiva.

En esta Tesis Doctoral, la termogravimetría (TG) se ha empleado para determinar la cantidad de depósito carbonoso formado tras los experimentos de adsorción de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío (CST), los cuales serán descritos en un apartado posterior. El análisis mediante TG se ha llevado a cabo en un equipo de termogravimetría de TA Instruments, modelo SDT 2960. Se emplearon alrededor de 10 mg de cada muestra, calentando desde 25 hasta 950 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un flujo constante de 80 ml/min de aire. El dispositivo experimental se muestra en la Figura 2.9.



Figura 2.9. Equipo de TG.

2.8. Espectroscopía Infrarroja por Reflectancia Difusa

La base del funcionamiento de la espectroscopía infrarroja consiste en la interacción de un haz de luz infrarroja con una muestra. El intervalo de números de onda del espectro infrarrojo medio (en general se suele trabajar entre 4000 y 100 cm^{-1}) coincide con las energías de vibración de los enlaces de las moléculas. En los espectros de infrarrojo se observa que a determinadas longitudes de onda aparecen picos que corresponden a la absorción de parte de la radiación, debido a un fenómeno de resonancia, por parte de la muestra y que ocurre para las longitudes de onda correspondientes a las energías de vibración de las moléculas presentes en la misma (21).

Con respecto a la instrumentación, los espectrómetros pueden ser de dos tipos, dispersivos y no dispersivos. En los dispersivos se emplea un prisma o una red de difracción como elemento dispersivo, para separar espacialmente la luz en sus diferentes longitudes de onda, y una rendija para seleccionar la longitud de onda que queremos hacer pasar por la muestra. En el caso de los sistemas no dispersivos, estos elementos son sustituidos por un Interferómetro de Michelson, que consta de tres partes fundamentales: un espejo móvil, un espejo fijo y un semiespejo (*beamsplitter*). Este último permite separar el haz que llega de la fuente en dos, uno de ellos se dirige hacia el espejo fijo y el otro hacia el móvil. El movimiento de éste último provoca una diferencia entre la distancia que debe recorrer cada uno de los haces (diferencia de caminos). Así, cuando éstos vuelven a coincidir en el semiespejo, se produce un fenómeno de interferencia, que puede ser constructiva (si la diferencia de caminos es “n” veces la longitud de onda de la radiación), y destructiva (si es “n” veces la mitad de la longitud de onda). Si se añaden infinitas fuentes, es decir, un continuo de frecuencia, tendríamos un haz policromático y al detector le llegaría la intensidad suma de todas las componentes. El siguiente paso consiste en transformar el interferograma, es decir, la intensidad del haz en función del desplazamiento del espejo, en un espectro, en el que se represente, la intensidad en función de la frecuencia del haz. Para ello, se emplea una técnica matemática conocida como Transformada de Fourier. Dependiendo del modo de obtención de los espectros se

pueden distinguir distintas técnicas, entre las que cabe destacar la reflectancia difusa (DR), reflectancia total atenuada (ATR) o el método de transmisión. En este trabajo se ha empleado la reflectancia difusa como modo de operación.

Reflectancia Difusa.

Cuando se trabaja con materiales pulverulentos, como en el caso que nos ocupa de las zeolitas, la Reflectancia Difusa constituye una herramienta muy útil. La base de la técnica consiste en hacer incidir un haz de luz sobre la muestra, que previamente se ha dispuesto uniformemente en un soporte, de manera que la radiación reflejada pueda ser recogida fácilmente y conducida hacia el detector. Cuando el haz incidente llega a la muestra se produce la absorción de parte de la intensidad para determinadas frecuencias; de esta manera, el haz reflejado es diferente al original y el espectro mostrará los picos correspondientes a dicha absorción.

En este trabajo se ha empleado la técnica de espectroscopia infrarroja para conocer la naturaleza de la interacción entre las diferentes muestras basadas en zeolitas, tanto con los hidrocarburos como con el ácido fórmico.

En el caso de los experimentos de adsorción/desorción de hidrocarburos, el equipo de infrarrojo que se ha empleado es un FTIR modelo Infinity MI60 de Mattson, con accesorio de reflectancia difusa modelo COLLECTOR de SpectraTech y una cámara de ambiente controlado también de SpectraTech modelo 0030-100, que permite la entrada continua de un flujo de gas y puede ser calefactada hasta una temperatura, medida sobre la muestra, de 723K. Las ventanas usadas en la cámara son de CaF_2 , las cuales dejan de ser transparentes por debajo de 1000 cm^{-1} . El espectrofotómetro está acoplado a un espectrómetro de masas (Balzer, Thermostar GSD 301T). En el caso de los ensayos de adsorción de ácido fórmico, la adsorción del mismo no se ha llevado a cabo *in-situ*, de manera que no se ha requerido del empleo de una cámara de ambiente controlado. En este caso, se ha empleado un equipo de la marca Jasco, modelo FT/IR-4100. A modo de ejemplo, en la Figura 2.10 se presenta el sistema experimental empleado para los experimentos de adsorción/desorción de hidrocarburos.



Figura 2.10. Sistema experimental empleado para llevar a cabo los ensayos de DRIFT *in-situ*.

2.9. Espectroscopía de emisión de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES)

La técnica de ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) es una técnica de análisis cuantitativo multi-elemental de gran precisión, que permite determinar un gran número de elementos que se encuentran en concentraciones muy bajas (trazas) en una disolución acuosa. Dicha técnica está basada en el análisis de la radiación ultravioleta/visible emitida por un elemento al ser excitado en un plasma (mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones y con una carga neta próxima a cero) (22). El plasma más usado en las fuentes de emisión es el plasma de argón (23).

La fuente de ICP o antorcha consta de tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye una corriente de argón. Rodeando la parte externa del tubo más ancho se encuentra una bobina de inducción refrigerada que está alimentada por un generador de radiofrecuencias. La ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina Tesla. Los iones resultantes interactúan con el campo magnético oscilante que se produce por la bobina de inducción. Los iones de argón, una vez formados en el plasma, pueden absorber suficiente potencia de una fuente externa como para mantener un nivel de temperatura que puede llegar a los 10000 °C. Cuando la muestra llega al plasma, tiene lugar el proceso de ionización y

cuando la energía cesa la muestra tiende a alcanzar su estado fundamental, de forma que hay una emisión de radiación en la región UV-VIS del espectro, cuya longitud de onda es característica de cada elemento que la compone. Dicha radiación emitida se separa según su longitud de onda mediante el empleo de prismas y se registra la intensidad en los detectores del sistema. De esta manera, a partir de la longitud de onda se pueden identificar los elementos presentes en la muestra líquida y a partir de la intensidad de la radiación se puede cuantificar la concentración de éstos mediante el empleo de una curva de calibrado de cada elemento.

A lo largo del desarrollo experimental de la presente Tesis Doctoral, la técnica de ICP-OES se ha empleado para determinar a cabo el contenido metálico de las diferentes muestras preparadas. Para ello, los análisis se han realizado en el equipo Perkin Elmer 4300 que se muestra en la Figura 2.11, el cual está ubicado en los servicios técnicos de investigación de la Universidad de Alicante.



Figura 2.11. Equipo ICP-OES Perkin Elmer 4300.

La preparación de las muestras previa al análisis consiste en someter a las muestras sólidas a un proceso de extracción del metal mediante tratamiento de las mismas con agua regia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$, 3:1 en vol.), bajo agitación y a temperatura ambiente durante 48 h. Transcurrido este tiempo, las muestras se filtran empleando un filtro de membrana de nylon (tamaño de poro de 400 nm) y el filtrado es recogido y diluido con agua ultrapura, con el fin de obtener una concentración adecuada para llevar a cabo el análisis.

2.10. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) está basada en la excitación mediante un haz monocromático de Rayos X de las capas electrónicas más internas de los átomos de la muestra y el análisis de la energía de los electrones emitidos (24). Cuando un haz de Rayos X incide sobre una muestra, pueden tener lugar varios fenómenos, como la emisión de electrones de las capas internas de los distintos elementos presentes en la muestra. Dichos electrones son emitidos con una energía que es igual a la energía con la que están enlazados al átomo (energía de ligadura) más un exceso de energía que proviene del haz electrónico incidente. Este fenómeno recibe el nombre de Efecto Fotoeléctrico.

Los análisis de XPS se basan en analizar la energía cinética de los electrones emitidos, la cual, como hemos comentado anteriormente, está relacionada con la energía de ligadura de los electrones. Dicha técnica permite analizar muestras sólidas de forma tanto cualitativa como cuantitativa, obteniéndose información acerca del estado de oxidación de un elemento químico y apreciar diferencias según el entorno químico del átomo.

La técnica de XPS tiene una sensibilidad que está limitada a la superficie de los materiales (normalmente 1-2 nm de profundidad), puesto que aunque la ionización pueda tener lugar a diferentes profundidades, sólo los electrones que proceden de las regiones más próximas a la superficie pueden escapar del sólido manteniendo su energía característica.

Los análisis de XPS se han llevado a cabo en un espectrómetro VG-Microtech Multilab 3000 (mostrado en la Figura 2.12), el cual se encuentra disponible en los servicios técnicos de investigación de la Universidad de Alicante.



Figura 2.12. Espectrómetro VG- Microtech Multilab para XPS.

Este espectrómetro está equipado con un analizador de electrones semiesférico con 9 *channeltrons* (con energía de paso de 2-200 eV) y una fuente de radiación de Rayos X con ánodos de Mg y Al. Para los análisis se ha empleado la radiación de Mg K α (1253,6 eV) trabajando con el detector en modo de energía constante, con una energía de paso de 50 eV. La presión en la cámara de análisis se mantuvo en $5 \cdot 10^{-13}$ atm. La energía de ligadura fue ajustada tomando como referencia la transición C1s a 284,6 eV. Los valores de energías de ligadura fueron obtenidos mediante el software Peak-Fit incorporado en el programa informático de control del espectrómetro, con una precisión de $\pm 0,2$ eV (25).

En esta Tesis Doctoral se ha usado la técnica de XPS con el fin de estudiar la composición superficial de gran parte de los catalizadores basados en nanopartículas de Pd soportadas sobre zeolitas. Los elementos estudiados han sido el paladio (transición electrónica 3d), el oxígeno (transición electrónica 1s) y el carbono (transición electrónica 1s). La intensidad de las contribuciones de cada especie química de un elemento en el espectro de XPS se ha estimado calculando la integral de cada pico, previa substracción de la línea base y ajuste de la curva experimental a una combinación de curvas con forma lorentziana y gaussiana.

2.11. Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas (EM) es una técnica de análisis que permite identificar los componentes de una mezcla a través de la conversión de los mismos en

iones gaseosos que se mueven rápidamente en el interior del equipo y se separan en función de su relación masa/carga. El fundamento de la técnica consiste en la detección de iones radicales que se generan por bombardeo electrónico de los analitos. Mediante este bombardeo se generan iones como consecuencia de la eliminación de electrones o por ruptura de las moléculas del analito, de manera que se obtiene un espectro característico de la molécula. El haz de iones generado se acelera hacia el interior del analizador de masas, donde tiene lugar la separación de los iones en función de su relación masa/carga (m/z) y, seguidamente, los iones llegan al detector del equipo, donde para cada m/z se registra la corriente de los iones en función del tiempo (23).

Los espectrómetros de masas deben trabajar en condiciones de alto vacío (10^{-10} a 10^{-6} atm) para mantener bajas presiones en todos los componentes del instrumento, de manera que ni los electrones generados en la fuente ni los iones provenientes de la muestra se vean afectados en su trayectoria por las moléculas de gas presentes en el equipo.

En este trabajo se ha empleado un espectrómetro de masas (Thermostar, Pfeiffer Vacuum) equipado con un analizador de cuadrupolo y esta técnica se ha utilizado en el análisis de los resultados obtenidos a partir de los experimentos de adsorción de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío. En la Figura 2.13 se muestra el espectrómetro de masas empleado para dichos experimentos.



Figura 2.13. Espectrómetro de masas empleado para los experimentos de adsorción de hidrocarburos en condiciones en arranque en frío.

2.12. Cromatografía de gases

La cromatografía es un método físico de separación empleado para la caracterización de mezclas complejas. Es un conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes (21).

En cromatografía de gases la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte (generalmente He), que no interactúa con las moléculas de analito, sino que tiene como única función transportar el analito a través de la columna cromatográfica, donde las especies que forman parte de la muestra son separadas en función de su naturaleza física y/o química para el posterior análisis.

La columna cromatográfica consiste en una conducción tubular de longitud variable (entre 2 y 60 m) en cuyo interior se encuentra una fase estacionaria con la que interacciona la corriente de gas (fase móvil). En cromatografía de gases, la fase estacionaria está constituida por un sólido activo con elevado grado de porosidad. Dichas columnas pueden ser de dos tipos, columnas capilares o empaquetadas. Las columnas capilares son generalmente tubos de vidrio o sílice fundida que tienen un diámetro pequeño, de unos cientos de micras. En ellas, la fase estacionaria se puede distribuir de diferentes maneras, bien directamente en forma de recubrimiento sobre las paredes del tubo, o bien distribuyendo un soporte inerte sobre las paredes del tubo y depositando la fase estacionaria sobre éste. En las columnas empaquetadas, que tienen un diámetro de mayor tamaño (2-5 mm), la fase estacionaria se distribuye en forma de relleno a lo largo de toda la columna, que generalmente es de vidrio o acero inoxidable.

La separación de los distintos componentes de la mezcla de gases se basa en que cada molécula de dicha mezcla interacciona con la fase estacionaria de la columna en mayor o menor medida, dependiendo de su tamaño y de su polaridad. Por este motivo, las moléculas se separan en función de su naturaleza química, de manera que los

tiempos de retención de cada especie son diferentes y la elución de las especies ocurre a tiempos diferentes (21). Seguidamente, los distintos analitos pasan al detector, donde se obtiene una señal que es proporcional a la cantidad de analito, de forma que los componentes de la mezcla son identificados y cuantificados. Los detectores utilizados normalmente en cromatografía son el detector de conductividad térmica (TCD, del inglés *Thermal Conductivity Detector*) y el detector de ionización en llama (FID, del inglés *Flame Ionization Detector*). El detector TCD responde a la diferencia de conductividad térmica existente entre una corriente del gas portador puro y el gas portador mezclado con alguna otra sustancia. Sin embargo, el FID se basa en la detección de iones formados durante la combustión de compuestos orgánicos en una llama de hidrógeno.

En el desarrollo experimental de la presente Tesis Doctoral se ha empleado la cromatografía de gases en los diferentes estudios de actividad catalítica, tanto en la aplicación de los catalizadores en la reacción de descomposición del ácido fórmico, como en la reacción de oxidación selectiva catalizada de CO (PrOx).

En el caso de los ensayos de descomposición del ácido fórmico, se han empleado dos cromatógrafos, uno de ellos para analizar el H₂ y otro para analizar el CO₂ (ambos Shimadzu GC14B). El primero de ellos está equipado con una columna Molecular Sieve 5A de 4 m. La temperatura de la columna es de 110 °C y la del detector y el inyector es de 120 °C. En el caso del cromatógrafo de CO₂, se usa una columna Porapak Q de 2 m. En este caso la temperatura de la columna es de 100 °C y la del inyector y detector es de 120 °C.

En el caso de los test catalíticos de las reacciones de PrOx, se ha utilizado un cromatógrafo de gases (Agilent, 6890N) equipado con un detector de TCD. La temperatura de inyector es de 185 °C. La columna utilizada para los análisis es una columna empaquetada de 182 cm de longitud, que contiene dos rellenos distintos concéntricos (Alltech, CTR-I). El relleno interno de la columna tiene un diámetro de 1/8" y el externo tiene un diámetro de 1/4". La temperatura de operación de la columna es de 80 °C y el caudal de muestra es 65 ml/min. La temperatura de trabajo

del detector es de 250 °C. En estas condiciones, el tiempo empleado para cada análisis es de 5 minutos.

2.13. Experimentos de adsorción de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío (CST)

Con el fin de conocer el comportamiento de los diferentes materiales preparados como trampa de hidrocarburos (HC) en condiciones de arranque en frío, se han realizado una serie de experimentos de adsorción de hidrocarburos en condiciones que simulen las de arranque en frío del motor (denominados como “*Cold Star Test*”, CST).

Para realizar estos experimentos se calienta la muestra desde 30 °C hasta 600 °C, empleando una rampa de 50 °C/min. Los gases se pasan a través de la muestra al mismo tiempo que se va calentando. Los compuestos orgánicos empleados para llevar a cabo estos experimentos han sido el tolueno y el propeno, como moléculas representativas de los HC aromáticos y las olefinas presentes en la corriente de escape de los motores de combustión interna. En estas condiciones, a temperaturas bajas, las moléculas de HC difunden por la porosidad de la zeolita (que está completamente disponible) y, cuando la temperatura del adsorbente aumenta, los HC difunden hacia la corriente gaseosa y son desorbidos de la zeolita. El sistema experimental empleado es el que se muestra en la Figura 2.14.

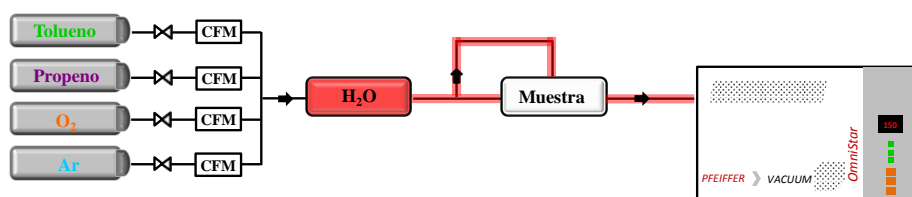


Figura 2.14. Esquema del montaje experimental empleado para llevar a cabo los CST.

El sistema experimental está compuesto por los siguientes componentes. En primer lugar hay unas balas de gases, donde se almacenan los componentes de la mezcla de forma independiente. La composición estándar de la mezcla reactiva empleada para llevar a cabo estos experimentos es de 100 ppmv de propeno, 90 ppmv de tolueno, 1% v/v de O₂, 10 % v/v de H₂O y balance en Ar. Los flujos de dichos gases se controlan por unos controladores de flujo másico. Seguidamente, dicha mezcla pasa a través de un horno, en cuyo interior hay un contenedor con agua, de forma que al calentar dicho horno, la mezcla reactiva se enriquece en vapor de agua. Seguidamente los gases pasan a través de unas líneas de gases calefactadas hasta otro horno, en cuyo interior se encuentra ubicado un reactor donde está emplazada la muestra (las características del reactor dependen de si la muestra a analizar está en forma de polvo o en forma de monolito). Por último, los gases de salida llegan al espectrómetro de masas donde son analizados. Las señales (m/z) seguidas en estos experimentos son las siguientes: 40 para el argón, 42 para el propeno, 91 para el tolueno, 32 para el oxígeno, 28 y 44 para el CO₂ y 18 para el agua.

2.14. Ensayos de actividad catalítica en la reacción de descomposición del ácido fórmico

La actividad de los catalizadores en la reacción de descomposición del ácido fórmico se evaluó mediante el análisis de los gases generados como consecuencia de dicha reacción, empleando como sistemas de análisis dos cromatógrafos de gases (GC), uno para analizar y H₂ y otro para analizar el CO₂.

La preparación de la muestra para llevar a cabo estos ensayos consiste en primer lugar en mezclar en un tubo de ensayo 50 mg de cada catalizador con 9,6 ml de agua destilada y el tubo de ensayo se tapó con un septum. Esta mezcla se sometió a ultrasonidos durante 30 minutos, con el fin de dispersar completamente el catalizador. Seguidamente se burbujeó argón durante 30 minutos para conseguir atmósfera inerte en el medio de reacción. Una vez se terminó este paso, se coloca el tubo de ensayo en un baño de parafina a temperatura constante de 30 o 50 °C, en función del

experimento, y se somete a agitación magnética. A continuación se añade 0,1 ml de ácido fórmico y se empieza a seguir la evolución de los gases generados como consecuencia de su descomposición, realizando para ello inyecciones a tiempos fijos de reacción ($t = 0, 15, 30, 60, 120$ y 180 minutos). Los resultados obtenidos nos permiten conocer la cantidad de hidrógeno generada por cada catalizador, de forma que se pueda evaluar su actividad catalítica en la aplicación que nos ocupa. En la Figura 2.15 se muestra un esquema del dispositivo experimental empleado.

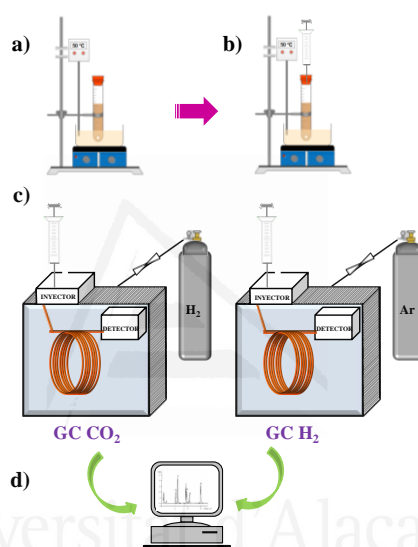


Figura 2.15. Esquema de las etapas experimentales para evaluar el comportamiento de los catalizadores en la reacción de descomposición del ácido fórmico: a) Preparación de la suspensión; b) Extracción de los gases de reacción; c) Inyecciones periódicas en ambos cromatógrafos; d) Registro y análisis de los resultados.

2.15. Ensayos de actividad catalítica en la reacción de oxidación selectiva catalizada de CO (PrOx-CO)

En este trabajo de investigación se ha evaluado el comportamiento de los catalizadores basados en nanopartículas de paladio depositadas sobre zeolitas en la

reacción de PrOx, empleando para ello el dispositivo experimental que se presenta de forma esquemática en la Figura 2.16.

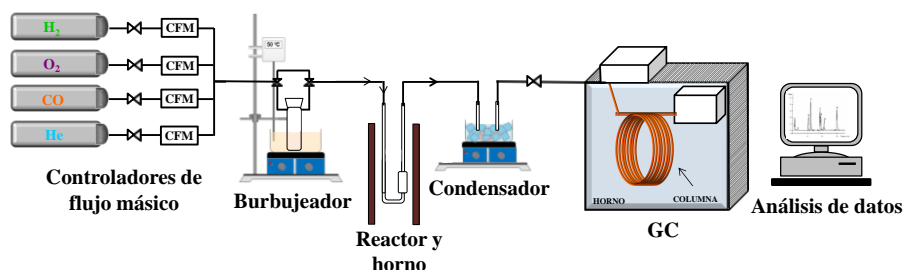


Figura 2.16. Esquema del dispositivo experimental empleado para realizar los experimentos de PrOx.

La muestra se sitúa en un reactor de lecho fijo en forma de U (con 16 mm de diámetro interno) colocado verticalmente en el interior de un horno. Dicho reactor posee una placa de vidrio fritado permeable a los gases, sobre la que se coloca la muestra. El registro de la temperatura se lleva a cabo mediante el empleo de dos termopares que se sitúan dentro del horno, uno de los cuales registra la temperatura del horno y el otro la temperatura de la muestra. Los gases se hacen circular a través del lecho del catalizador en sentido ascendente y el flujo de salida del reactor se dirige hacia el cromatógrafo de gases (sistema de análisis). Para cada análisis se han utilizado ~150 mg de muestra y un caudal de 100 ml/min.

El caudal y la mezcla de gases de reacción se establecen mediante un panel de selección de gases y unos controladores de flujo másico, que regulan el caudal de cada línea de gas de forma independiente.

De forma previa a los ensayos catalíticos, se lleva a cabo un tratamiento de reducción *in-situ* de las muestras, el cual consiste en ponerlas en contacto con una corriente de 10 % de H₂ en He y calentar las muestras a 200 °C durante 2 h, empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

La corriente de gas estándar en los ensayos de actividad catalítica posee la siguiente composición: 2 % CO, 2 % O₂, 30 % H₂ en He. Además, en algunos casos en los que se ha analizado la actividad de los catalizadores en condiciones más reales de aplicación, se ha incluido H₂O y CO₂ en la corriente de gases en la siguiente proporción: 2 % CO, 2 % O₂, 30 % H₂, 5 % H₂O y 20 % CO₂ y balance en He. En este caso, la incorporación de H₂O a la corriente de gases se consigue haciendo circular los gases por un burbujeador, que se encuentra a una temperatura controlada (T = 33°C), el cual está situado a la entrada de los gases en el reactor. Además, en el caso de que la mezcla reactiva contenga agua, el montaje experimental contiene también un condensador a la salida del reactor, de forma que se evita la entrada del H₂O al sistema de análisis, puesto que el H₂O deteriora considerablemente las propiedades de separación de la columna cromatográfica. En la mayoría de los casos, los experimentos catalíticos se llevan a cabo poniendo en contacto la muestra con la mezcla reactiva, al mismo tiempo que se modifica progresivamente la temperatura del horno, con una velocidad controlada de calentamiento (2 °C/min). En algunos casos, con el fin de comprobar la estabilidad de los catalizadores, se han realizado además experimentos isotermos, los cuales consisten en una primera etapa, en la cual la muestra se calienta con la misma velocidad de calentamiento que en los experimentos convencionales (2 °C/min) y una segunda etapa en la que la muestra se mantiene a 200 °C durante varias horas.

En todos los casos, el cromatógrafo realiza un análisis de la composición de los gases de salida del reactor, que se corresponde con un intervalo de temperatura de 10 °C entre dos medidas consecutivas. A partir de este análisis se obtiene información de la evolución de los perfiles de gases, tanto de los reactivos (CO y O₂), como del producto de la reacción (CO₂), de forma que estos datos se tratan matemáticamente para obtener valores de conversión y selectividad de los diferentes catalizadores.

3. Materiales empleados

3.1. Monolitos cerámicos de estructura celular (“honeycomb”)

Los soportes monolíticos de estructura celular se definen, de forma general, como estructuras de cerámica, metal o de polímero formadas por celdas o canales interconectados que se repiten en todas las direcciones (26). El número de canales, sus diámetros y espesor de pared determinan la densidad celular, expresada en las celdas por pulgada cuadrada (cpsi).

Actualmente, el principal uso de los monolitos de estructura celular es en la industria del automóvil para la fabricación de los catalizadores de tres vías. En esta industria los monolitos empleados son cerámicos y fabricados de cordierita, cuya fórmula molecular es $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$. La cordierita es una fase cristalina altamente anisotrópica que a su vez, tiene una expansión térmica anisotrópica, lo que produce una orientación durante el proceso de extrusión y un bajo coeficiente de expansión térmico (27). Los monolitos de cordierita se preparan a nivel industrial mediante un proceso de extrusión. Para ello, se mezclan inicialmente los precursores sólidos y, a continuación, se mezclan con agua para que la masa fluya. Finalmente se extrusionan en forma de barras. A partir de estas barras se preparan, nuevamente por extrusión, los monolitos con la geometría deseada. Finalmente, se secan y calcinan a 1400 °C para completar la reacción en estado sólido, transformando la mezcla en cordierita. La geometría de la cordierita se caracteriza por la densidad de celda (200-1200 cpsi –celdas/pulg²–) y el grosor de la pared (0,051-0,27 mm).

Los monolitos de cordierita poseen una serie de características únicas con respecto a otros materiales (28), tales como la baja caída de presión en el sistema de gases, la buena resistencia térmica, las buenas propiedades de mojado, debidas a la distribución de poros, la compatibilidad con las suspensiones de catalizadores, etc. Sin embargo, una desventaja es que la cantidad de catalizador que se deposita en las paredes del monolito es mucho menor que el volumen de catalizador de un lecho fijo (29).

En esta Tesis Doctoral, los monolitos de cordierita empleados han sido suministrados por la empresa Corning®, y poseen una estructura celular tipo panal de abeja (“*honeycomb*”) de 400 cpsi, un diámetro (d) de 14 cm y altura (h) de 14 cm. Estos monolitos iniciales se han tallado hasta obtener monolitos de dimensiones menores que permitieran preparar los sólidos soportados (d = 1,5 cm y h = 1,6 cm). Una vez cortados, se han soplado en aire y calcinado a 800 °C para eliminar restos de polvo y aceite del proceso de cortado. En la Figura 2.17 se presenta una foto del monolito original junto con la ampliación de la estructura tipo “*honeycomb*”.

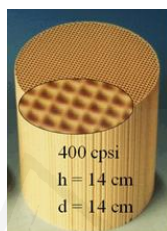


Figura 2.17. Monolito original con estructura celular “*honeycomb*”.

Tras llevar a cabo el tratamiento térmico y, con el fin de conocer sus propiedades, los monolitos de cordierita han sido caracterizados mediante SEM, DRX y adsorción física de N₂ (-196 °C) y CO₂ (0 °C). Las propiedades de dichos materiales se presentan en la caracterización de las muestras de zeolitas soportadas en el capítulo que corresponda en cada caso. A modo de ejemplo, la Figura 2.18 muestra la imagen de SEM de los monolitos. En la Figura 2.18 A se observa la vista superior de una pared interna del monolito en la que se aprecian los huecos superficiales que serán de gran utilidad para soportar zeolitas, ya que constituyen importantes puntos de anclaje. En la Figura 2.18 B se muestra un corte transversal del monolito que posee paredes de 150 μm de grosor.

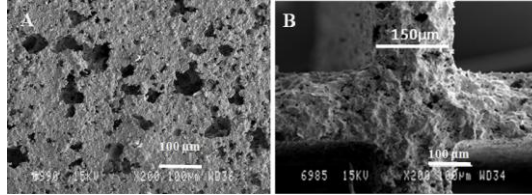


Figura 2.18. Imágenes de SEM correspondientes a: A) vista superior monolito, B) corte transversal del monolito.

La Figura 2.19 muestra resultados de la caracterización de los monolitos de cordierita. En la Figura 2.19 (a) se presenta el espectro de DRX del polvo obtenido a partir de la molturación de un monolito. Se puede observar que aparecen picos a ángulos 2θ de 10.41, 18.25, 21.70, 26.32, 28.45 y 29.35°, que corresponden a los picos característicos de la cordierita que figuran en la bibliografía (28, 30). En la Figura 2.19 (b) se presenta la isoterma de adsorción de N_2 (-196 °C). Se puede observar que la isoterma de la cordierita es característica de sólidos no porosos dando lugar a un área superficial muy baja ($S_{BET} \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$).

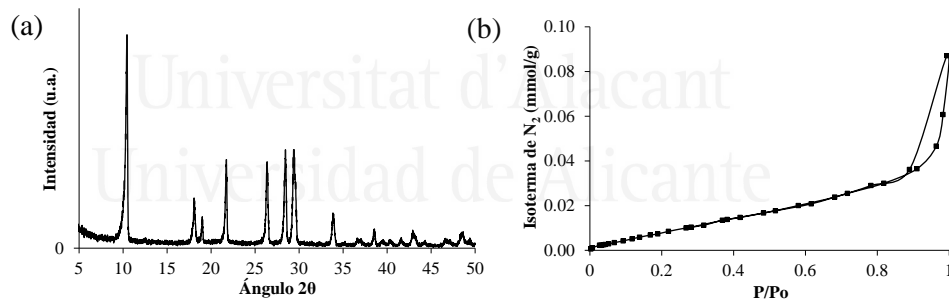


Figura 2.19. Resultados de la caracterización de los monolitos de cordierita: (a) Difractograma de Rayos X de la cordierita y (b) Isotherma de adsorción/desorción N_2 (-196 °C).

3.2. Zeolitas comerciales

Las zeolitas empleadas a lo largo del desarrollo experimental de la presente Tesis Doctoral han sido las siguientes:

- La **Zeolita BETA**, fue suministrada por la empresa Zeolyst International (en su forma amónica, NH_4 -BETA y con relación molar Si/Al de 12,5). La zeolita BETA tiene una estructura tetragonal (tipo *BEA), con tres sistemas de canales de anillos de 12 oxígenos, que se interceptan entre sí. Dos de ellos, de dimensiones 0,56 x 0,56 nm, son perpendiculares entre sí. El sistema restante es no lineal y tiene dimensiones de 0,77 x 0,66 nm.

- La **Zeolita ZSM-5**, fue suministrada por la empresa Zeolyst International (en su forma amónica, NH_4 -ZSM-5y con relación molar Si/Al 15,0). La zeolita ZSM-5 tiene una estructura tridimensional de simetría ortorrómbica (MFI) formada por dos tipos de canales: canales rectos (-) con un poro ligeramente elíptico con una entrada con diámetro de 0,53 x 0,56 nm y canales en zig-zag (-) que intersectan con los anteriores y poseen una entrada de poro más elíptica, con diámetro de 0,51 x 0,55 nm. Ambos tipos de canales están constituidos por 10 oxígenos (Ver Figura 2.20).

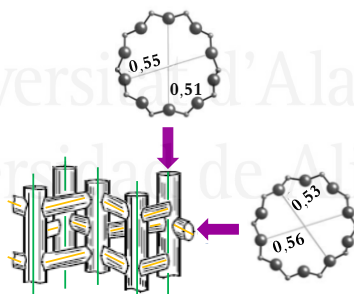


Figura 2.20. Sistema de canales de la zeolita ZSM-5 con sus respectivos diámetros (nm).

- La **Zeolita Y** fue suministradas por la empresa Sigma Aldrich. Dicha zeolita poseen estructura FAU, con un sistema de canales tridimensionales cuyas entradas poseen 12 átomos de oxígeno y tienen un diámetro de 0,74 x 0,74 nm.

La Figura 2.21 muestra un esquema general de la estructura de las zeolitas BETA, ZSM-5 e Y.

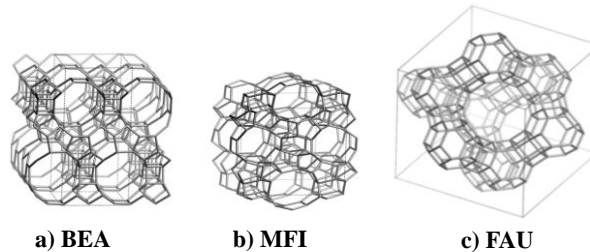


Figura 2.21. Estructura: a) BETA, b) MFI y c) FAU de las zeolitas BETA, ZSM-5 e Y, respectivamente.

4. Métodos de preparación

4.1 Método de preparación de las zeolitas soportadas sobre monolitos de cordierita de estructura celular (“honeycomb”)

El soporte de las zeolitas sobre monolitos de cordierita se puede llevar a cabo empleando dos métodos experimentales, síntesis *in-situ* y método de inmersión o “*dip-coating*”. La síntesis *in-situ* consiste en la introducción del monolito en un autoclave con el gel de síntesis y someterlo a síntesis hidrotérmica, mientras que en el caso del método de inmersión, el monolito se introduce en una suspensión que, además de la zeolita a soportar, contiene una serie de aditivos como son un aglomerante y un surfactante, con los cuales se consigue optimizar las características de la suspensión, con el fin de obtener una carga elevada de zeolita sobre el monolito y un recubrimiento homogéneo y estable.

En esta Tesis Doctoral el depósito de las zeolitas sobre monolitos de cordierita se ha llevado a cabo empleando el método de inmersión o “*dip-coating*”, el cual consiste en realizar los siguientes pasos (31).

1) Preparación de la suspensión de zeolita: todas las suspensiones empleadas fueron suspensiones acuosas y, además de contener la zeolita, contenían Teepol como

agente surfactante para dispersar el sólido y sílice coloidal como aglomerante para asegurar el anclaje de la zeolita sobre el monolito. Tanto el Teepol como la suspensión de sílice coloidal (40 wt % (Ludox AS-40)) fueron suministrados por Sigma Aldrich. Las suspensiones se prepararon con 50 ml de agua y la cantidad seleccionada de zeolita para conseguir el porcentaje en peso deseado (se especificará en el capítulo correspondiente). Además, se añadieron 4,5 g de Teepol por litro de agua y la cantidad necesaria de suspensión de sílice coloidal para que dicha suspensión constituyera el 1 % con respecto a la cantidad (en peso) de la zeolita añadida. Para conseguir que las suspensiones fueran homogéneas se agitaron durante un minuto a 13.000 rpm, empleando para ello el dispersador modelo UltraTurrax T25 de IKA Labortechnik que se muestra en la Figura 2.22.



Figura 2.22. Dispersador modelo UltraTurrax T25 de IKA Labortechnik.

2) *Inmersión del monolito en la suspensión de zeolita:* previamente se recubre la superficie exterior de los monolitos de cordierita con cinta de teflón, con el fin de que la zeolita se deposite únicamente en el interior de los canales. A continuación, se sumergen los monolitos de cordierita durante 3 minutos en la suspensión de zeolita correspondiente, empleando para ello unas pinzas que garantizan que no se modifique la posición del monolito en la suspensión, de manera que se consiga una distribución uniforme de la zeolita sobre las paredes del monolito.

3) *Eliminación del exceso de suspensión de zeolita:* mediante el empleo de una pistola de aire comprimido se elimina el exceso de suspensión de zeolita sobre las paredes del monolito.

4) *Secado a temperatura ambiente*: seguidamente se lleva a cabo el secado de los monolitos de cordierita a temperatura ambiente, haciendo uso de un dispositivo rotatorio, en el cual se fijan los monolitos (ver Figura 2.23), de manera que la zeolita quede uniformemente distribuida a lo largo de los canales de dicho monolito.

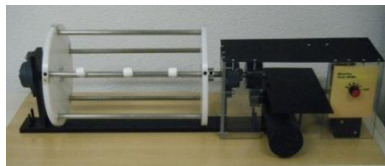


Figura 2.23. Dispositivo rotatorio empleado para secar los monolitos tras el proceso de inmersión.

5) *Secado y calcinación en la mufla*: a continuación se secan los monolitos a 200 °C durante 4 h, empleando una rampa de calentamiento muy lenta (1 °C/min), ya que una velocidad de secado superior puede provocar la salida brusca del agua adsorbida en la zeolita, dando lugar a grietas en la película de zeolita, lo cual podría afectar a su estabilidad mecánica. Seguidamente se calcinan los monolitos a 400 °C durante 4 h, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Tanto el secado como la calcinación se llevan a cabo en una mufla.

6) *Tratamiento con ultrasonidos*: el último paso consiste en realizar tratamientos de una hora con un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente y después secar los monolitos en una estufa a 100 °C durante 24 h y pesarlos, con el fin de cuantificar la pérdida de peso, que corresponde a la zeolita que se ha desprendido durante dicho tratamiento. Este tratamiento se repite tantas veces como sean necesarias hasta obtener pesada constante, de manera que, a partir del peso final, se puede conocer el porcentaje en peso de zeolita deposita sobre el monolito.

4.2. Método de preparación de nanopartículas de Pd

El método de preparación de las nanopartículas de paladio empleado en este trabajo ha sido el de reducción por el disolvente, siguiendo la metodología descrita en la bibliografía (32), el cual consiste en la reducción de un precursor metálico mediante el empleo de un disolvente. En este proceso se pueden obtener nanopartículas metálicas de pequeño tamaño en forma de coloides metálicos. En el caso que nos ocupa, se ha empleado 1,2-etanodiol (o etilenglicol, EG), que es el disolvente más habitualmente empleado para este tipo de síntesis (33-35).

Las síntesis de las partículas metálicas se llevan a cabo en atmósfera inerte, de forma que se evita la oxidación superficial de las mismas. Por otro lado, la atmósfera dinámica elimina agua y posibles subproductos del medio de reacción. Para ello se emplea un sistema Schlenk, que permite trabajar paralelamente en modo de vacío o en atmósfera inerte en una corriente de argón.

Además, es necesario usar un surfactante o polímero, que actúa evitando la sinterización de las partículas metálicas. En este caso, el agente protector usado ha sido el polímero poli-(N-vinilpirrolidona), o PVP, que es un agente típicamente empleado en este procedimiento de síntesis (34-37).

El procedimiento experimental seguido para llevar a cabo la preparación de las nanopartículas se detalla a continuación.

Inicialmente se preparan dos disoluciones diferentes. Por un lado, mediante el uso del sistema Schlenk, se somete a un matraz de fondo redondo de tres bocas a varios ciclos de vacío-argón, de manera que se consiga evacuar el aire presente en el mismo. Seguidamente, en este matraz se prepara una disolución que contenga 1,114 g (10 mmol) de PVP (PVP, 40 K, Sigma-Aldrich) en 120 ml de EG (99+%, Sigma-Aldrich). La disolución completa del PVP se consigue calentando (empleando un baño de parafina) a 80 °C durante 2 h, bajo agitación magnética.

Por otro lado, se prepara otra disolución que contendrá el precursor metálico. Para ello, se disuelven 0,224 g (1mmol) de acetato de paladio ($\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$), 98 %, Sigma-Aldrich) en 50 ml de dioxano (99,5 %, Sigma-Aldrich). La disolución del

precursor metálico tiene lugar de forma inmediata, dando lugar a una disolución de color naranja intenso, la cual se agita durante 2 h a temperatura ambiente.

Transcurrido este tiempo, la primera disolución se enfría a 0 °C en un baño de hielo y se adicionan 3 ml de una disolución 1M de NaOH, bajo agitación intensa, de manera que el pH de la disolución resultante sea de 9-10. En este punto, se añade la segunda disolución (que contiene el precursor metálico) sobre la primera disolución (con el agente protector), evitando el contacto con el aire, y la disolución resultante se calienta hasta 100 °C y se mantiene a esta temperatura durante 2 h, bajo agitación intensa. Transcurrido un tiempo, se observa un cambio de color de la disolución, de naranja a marrón oscuro, lo cual corresponde con la reducción del Pd metálico. Siguiendo esta metodología, se consiguen preparar coloides metálicos estables frente a la sinterización, los cuales pueden ser almacenados en condiciones ambientales sin observarse la formación de agregados de partículas (34, 35, 38).

Una vez que se han sintetizado las nanopartículas, es necesario realizar una etapa de purificación previa a su impregnación en los soportes. Esta etapa se realiza con el fin de eliminar de la suspensión coloidal el exceso de PVP, de disolventes empleados en la síntesis y de los iones que provienen de la disolución de las sales. Esta etapa de purificación consiste en coger una alícuota de la suspensión coloidal, que contiene la cantidad deseada de nanopartículas de Pd y añadir una cantidad en exceso de acetona y agitar intensamente, de forma que se consiga extraer el PVP y el resto de especies a la fase orgánica. Así, las nanopartículas de Pd se aglomeran y se depositan sobre las paredes del recipiente usado para la purificación. Después de 2 h, aproximadamente, todo el Pd queda adherido a las paredes y el líquido sobrenadante se elimina por decantación. Este proceso se repite dos veces con el fin de asegurar que se han purificado las nanopartículas correctamente. Tras la eliminación de la acetona, el coloide purificado se redispersa en un volumen conocido de metanol, de manera que la concentración de Pd en la suspensión, expresada como mg de Pd/ml de suspensión, es perfectamente conocida. La Figura 2.24 muestra un esquema de la preparación y purificación de las nanopartículas de Pd.

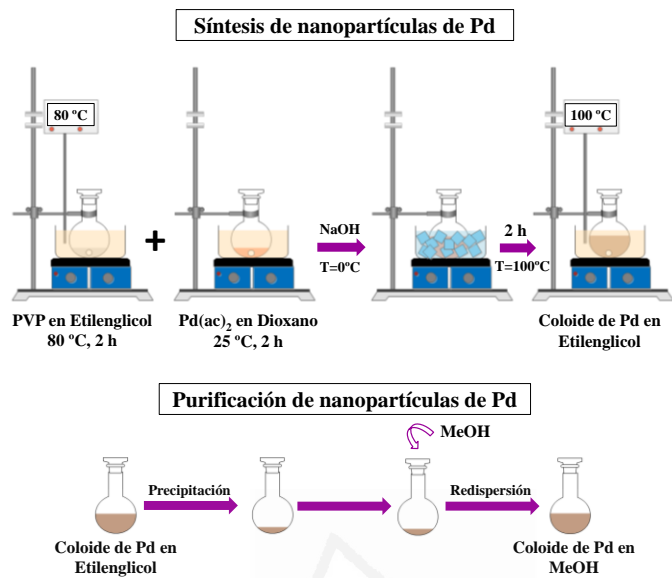


Figura 2.24. Esquema de las etapas realizadas para sintetizar y purificar las nanopartículas de Pd.

Referencias

- (1). V. Starov, V. Zhdanov, M. Meireles, C. Molle, Viscosity of concentrated suspensions: influence of cluster formation. *Advances in Colloid and Interface Science* **96**, 279 (2002).
- (2). J.M. Abella, A.M. Cintas, T. Miranda, J.M. Serratos, Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización. CSIC (1993)
- (3). F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. Academic Press, (1999).
- (4). K. S. W. Sing, in *Pure and Applied Chemistry* **57**, 603 (1985).
- (5). D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M. A. de la Casa-Lillo, A. Linares-Solano, CO₂ As an Adsorptive To Characterize Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons. *Langmuir* **14**, 4589 (1998).
- (6). D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, D. F. Quinn, Micropore Size Distributions of Activated Carbons and Carbon Molecular Sieves Assessed by High-Pressure Methane and Carbon Dioxide Adsorption Isotherms. *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 9372 (2002).
- (7). D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, A. Linares-Solano, Characterization of Activated Carbon Fibers by CO₂ Adsorption. *Langmuir* **12**, 2820 (1996).
- (8). M. Ángeles Lillo Ródenas, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 2004
- (9). M. M. Dubinin, The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chemical Reviews* **60**, 235 (1960).
- (10). S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309 (1938).
- (11). S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes. Characterization of porous solids and powders: Surface Area, Pore Size and Density. Kluwer Academic Publishers. 2004
- (12). J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials* **60**, 1 (2003).
- (13). M.R. Gallego, La Difracción de los Rayos X, Ed. Alambra (1982).

- (14). <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>. Acceso Marzo 2014.
- (15). L. Reimer. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. 1998; 2nd edición. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.
- (16). L. Reimer. Transmission Electron Microscopy. 1989; 2nd edición. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.
- (17). <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-transmision.html>. Acceso Marzo 2014.
- (18). M. Boudart. Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions, Princeton Univ. Press, NJ, 1984.
- (19). A. Jones, B.D. McNicol. Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization, Ed. Marcel Dekker (1986)
- (20). P. Gabbott, Principles and Applications of Thermal Analysis, Blackwell Publishing, 2008.
- (21). B. C. Smith, Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 2nd Edition, CRC Press, USA (2011).
- (22). D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, Principios de Análisis Instrumental, Ed. McGraw-Hill, 5ª Edición (2001).
- (23). A. Montaser, D.W. Golightly, Inductive Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry, Wiley-VCH Publishers, 2nd Edition, New York (1992).
- (24). D.A. Skoog, J.J. Leary. Análisis instrumental, ed. McGraw-Hill (1993).
- (25). <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-fotoelectronica-de-rayos-x.html>. Acceso Marzo 2014.
- (26). R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chemical Engineering Journal* **82**, 149 (2001).
- (27). J. L. Williams, Monolith structures, materials, properties and uses. *Catalysis Today* **69**, 3 (2001).
- (28). A. Bueno-López, D. Lozano-Castelló, I. Such-Basáñez, J.M. García-Cortés, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, Preparation of beta-coated cordierite honeycomb monoliths by in situ synthesis: Utilisation as Pt support for NO_x abatement in diesel exhaust. *Applied Catalysis B: Environmental* **58**, 1 (2005).

- (29). M. A. Ulla, R. Mallada, J. Coronas, L. Gutierrez, E. Miró, J. Santamaría, Synthesis and characterization of ZSM-5 coatings onto cordierite honeycomb supports. *Applied Catalysis A: General* **253**, 257 (2003).
- (30). L. Li, B. Xue, J. Chen, N. Guan, F. Zhang, D. Liu, H. Feng, Direct synthesis of zeolite coatings on cordierite supports by in situ hydrothermal method. *Applied Catalysis A: General* **292**, 312 (2005).
- (31). A. E. W. Beers, T. A. Nijhuis, N. Aalders, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, BEA coating of structured supports—performance in acylation. *Applied Catalysis A: General* **243**, 237 (2003).
- (32). P. Lu, T. Teranishi, K. Asakura, M. Miyake, N. Toshima, Polymer-Protected Ni/Pd Bimetallic Nano-Clusters: Preparation, Characterization and Catalysis for Hydrogenation of Nitrobenzene. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 9673 (1999/11/01, 1999).
- (33). P. Y. Silvert, K. Tekaiia-Elhsissen, Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process. *Solid State Ionics* **82**, 53 (1995).
- (34). I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, Preferential oxidation of CO catalyzed by supported polymer-protected palladium-based nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* **98**, 161 (2010).
- (35). I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, T. García, D. Cazorla-Amorós, Effect of the aging time of PVP coated palladium nanoparticles colloidal suspensions on their catalytic activity in the preferential oxidation of CO. *Catalysis Today* **187**, 2 (2012).
- (36). F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, R. Herrera Urbin, P-Y Silvert, K. Tekaiia-Elhsissen, Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol. *Nanostructured Materials* **11**, 1277 (1999).
- (37). H. Hirai, N. Yakura, Protecting polymers in suspension of metal nanoparticles. *Polymers for Advanced Technologies* **12**, 724 (2001).
- (38). S. Domínguez-Domínguez, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, Á. Linares-Solano, Semihydrogenation of phenylacetylene catalyzed by metallic nanoparticles containing noble metals. *Journal of Catalysis* **243**, 74 (2006).

Chapter 3

*BETA Zeolite thin films
supported on Honeycomb
monoliths with tunable
properties as hydrocarbon
traps under Cold-Start
conditions*



1. Introduction

As it was described in *Chapter 1*, significant efforts have been paid towards developing a method to treat automobile exhausts for the regulated emissions of CO, hydrocarbons (HC), and NO_x (1, 2). Thus, to protect the global environment, the efficiency of automobile fuel consumption must be improved and the exhaust must be purified as much as possible. One of the most important concerns in automotive emission control is the HCs that are emitted from gasoline automobiles during the cold start period (3). Vehicles are equipped with a conventional three-way catalyst (TWC) in a catalytic converter, which consists of precious metals supported on a washcoat layer deposited on a monolithic carrier (4). Usually, TWCs for the control of gasoline emissions start working at 170 °C for fresh catalysts, and at around 200–225 °C for aged catalysts. Cold-start is the period of time (1–2 min) required by the TWC to reach the working temperature. During this time, 50–80 % of the HCs released in a driving cycle are evolved. The entire spectrum of HCs emitted upstream of a TWC for a gasoline engine has been reported elsewhere (2), and can be mainly divided in two groups: (i) heavier exhaust HCs (e.g., aromatics), of which toluene is the most abundant with a mass emitted during start-up of 130.1 mg, and (ii) the light HC components of the exhaust stream, in which ethene, propane, and propene are the most abundant and are the HCs usually considered as representative of this group (mass emitted of these compounds during start-up is 117.4, 100.0 and 72.8 mg, respectively). The control of emissions during the cold-start period is essential for reducing the environmental impact of gasoline engines.

Consequently, several potential solutions to the cold-start problem have been proposed. As explained in detail in *Chapter 1*, these can be tentatively divided into two groups. The first one is based upon methods of quickly bringing the catalyst to working temperature by using methods such as (i) placing the TWC closer to the engine, (ii) electrically heating at the start up, (iii) exhaust-gas ignition, that is, running the engine under very rich air-to-fuel conditions, and (iv) chemically heating the catalyst, which would involve heating the TWC by using exothermic combustion of hydrogen and oxygen prior to starting the engine. The second group of cold-start

solutions involves trapping the HCs during the cold-start process, until the TWC has reached its operating temperature (5). In the last alternative, the HC traps would adsorb the HCs during the start-up, when the gas is cold. As the exhaust gas heats up, the trap temperature increases, causing the HCs to be desorbed and then converted by the TWC.

Although several techniques have been disclosed for HC traps, each one has been reported to have its own strong and weak points (5, 6). Among them, to achieve this goal, the use of HC adsorbents before the TWC appears to be the most relevant from a scientific–technological view point. The critical factors for any emission trap are: (i) a high adsorption capacity for HCs at low temperatures, (ii) desorption must start at temperatures higher than 200 °C, (iii) a reversible adsorption process, and (iv) solid materials that are resistant at temperatures higher than 750 °C in the presence of humidity. The maximum values of these factors are limited by properties of the solids, such as pore volume, pore structure, as well as the chemical nature of the solid or extra-framework atoms. Zeolites have been demonstrated to be the preferred adsorbents for these applications, mainly because of their stability under severe process conditions, and also because these materials have been reported to be very effective both for adsorption (7) and for the catalytic combustion of HCs (8). The general findings for different HC traps have been that the heavier exhaust HCs are adequately trapped by zeolites in many of the proposed systems (even in the presence of 10 % steam), whereas the light HC components of the exhaust stream often desorb from the HC trap before the catalyst reaches its light-off temperature (9-11).

In previous studies performed by our research group, different zeolites and silicoaluminophosphates were screened for the retention of propene under cold-start conditions (12). To cover a wide range of properties, six materials (zeolites and silicoaluminophosphate molecular sieves) were prepared with distinctive 3D and 1D framework structures as well as a variety of Si/Al ratios. These materials included four zeolites (BETA, ZSM-5, Silicalite-1, and Mordenite) and two silicoaluminophosphate molecular sieves (SAPO-5 and SAPO-41). The retention of propene under cold-start conditions (cold-start tests; CSTs) was performed by taking measurements at

conditions that closely mimic the automotive cold start (the temperature was increased as HCs were fed into the trap). It was determined that for the application of zeolites and/or silicoaluminophosphates as a propene trap, it would be necessary to develop materials that simultaneously presented: (i) a high equilibrium propene adsorption capacity at 30 °C, in which propene should mainly be chemisorbed, and (ii) kinetic restrictions (12). From these results, among the adsorbents analysed, the best material for propene retention in a CST was BETA zeolite, followed by the ZSM-5 and SAPO-5 adsorbents.

From an engineering point of view, the direct use of powder materials with small particle sizes is avoided because of problems including high pressure drops, as well as difficult separation and handling operations. To solve these problems, zeolite crystals are usually mixed with a binder to prepare pellets. However, the use of a binder can increase diffusional problems, which can reduce the accessible porosity and the catalytic activity of the zeolitic phase (13). One interesting option is to use the unique structure of a parallel-channel monolith (i.e., a continuous body with identical parallel channels), which significantly reduces the common problems associated with conventional adsorbents (i.e., fluidization, high pressure drop, etc.) (14). One of the approaches to prepare monolith adsorbents is to use the parallel-channel monolith only as a mechanical support for a film of the active adsorbent. Thus, when zeolites thin films are supported on monoliths, one should determine the requirements for the support. In this sense, ceramic honeycomb monoliths are the standard material supports used for gas-phase applications. In reference to ceramic monoliths, the support structure consists of a non-catalytic, thermally resistant material, typically cordierite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), onto which an adsorbent or catalytic layer is deposited (15). The cordierite monoliths have excellent properties, such as low pressure drop in the exhaust system, good thermal resistance, refractoriness, good washcoat adherence, and compatibility with washcoat and catalyst (16, 17).

Concerning the deposition method, two setups are proposed for coating a cordierite monolith with a zeolitic material. The first method is *dip-coating* (or *wash-coating*), which involves deposition from a slurry of zeolite particles followed by a

stabilising thermal treatment (14, 18-24). The second involves the use of hydrothermal synthesis methods such as (i) a direct hydrothermal synthesis (also called *in-situ* growth), or (ii) a secondary growth method, in which the hydrothermal synthesis occurs after seeding the surface of the substrate (16, 25-31).

The use of the *in-situ* synthesis to coat cordierite monoliths with BETA (16, 25), and other zeolites or zeotypes, has been widely reported (26-29). In our previous study, cordierite honeycomb monoliths were successfully coated with BETA zeolite by using an *in-situ* synthesis, avoiding the use of a binder (16). Zeolite loading up to 12 wt. % was reached after one synthesis step, and up to 30 wt. % after two consecutive synthesis steps. Ulla et al. indicated that an important factor in controlling the zeolite formation on the cordierite was the ratio of the volume of the synthesis solution to the mass of substrate used (30). Based on these previous studies, in a subsequent work a lower synthesis gel/monolith ratio (v/w) was used to optimise the zeolite loading and the crystal growth. The results extracted from that work were included in a PhD. Thesis carried out in our research group (32).

The *dip-coating* method for coating honeycomb monoliths with BETA (18-20), ZSM-5, zeolite Y, and mordenite (18) is prevalent in previously published reports. Zamaro et al. reported the *dip-coating* of mordenite, ferrierite, and ZSM-5 on honeycomb monoliths (14), and an in-depth study on the dependence of the slurry composition and the solvents on the coating properties of ZSM-5 (21). Moreover, comparative studies of both methods (*dip-coating* versus *in-situ* crystallization) were published for ZSM-5 supported on a metallic honeycomb monolith (FeCr alloy) (22), and for mordenite supported on cordierite monoliths (23). Regarding the BETA zeolite, only a comparative but not systematic study (*dip-coating* versus *in-situ*) on cordierite monoliths has been reported by Wang et al. (24). In that study, an alumina layer was required to act as a bridge, linking the BETA zeolite and the cordierite monoliths, to improve the mechanical stability. In this sense, to the best of our knowledge, a systematic and detailed comparison between BETA-coated honeycomb monoliths prepared through *dip-coating* and by using *in-situ* crystallization has not been reported yet.

Considerable efforts have been focused on the development of monolithic adsorbents for different adsorption applications (i.e., gas separation and gas retention), but little attention has been paid to find the optimum structure. In general, a better performance is obtained with monoliths with high cell density and thin walls. For applications in which the adsorbent is prepared by coating a layer of the active adsorbent on the surface of the support, the thickness and the density of the film are other important factors that need to be taken into account when optimising the process. However, the effect of these parameters on the overall adsorption efficiency has rarely been investigated. Increased thickness of the adsorbent film improves adsorbent capacity but increases the diffusion path length (31); hence, optimisation of these opposing variables is needed to find the most advantageous film thickness.

The aims of this work were: (i) to optimise two coating methods (*dip-coating* and *in-situ* crystallization) for preparing BETA coated honeycomb monoliths with tunable properties, (ii) to investigate the impact of the zeolite film thickness and film density on the performance of BETA zeolite-coated monolith adsorbents as HC traps, and (iii) to contribute to environmental sustainability and protection goals by obtaining a highly effective HC trap for the abatement of cold-start emissions from the gasoline vehicles.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

Original cylindrical cordierite monoliths (400 cells per cubic inch, length, $l = 14$ cm and $d = 14$ cm of diameter; Corning Inc.) were carefully cut in small pieces ($l = 1.6$ cm, $d = 1.4$ cm, average weight = 1.3 g). Prior to coating, the monoliths were calcined in static air in a furnace at 800 °C for 2 h (heating rate = 6 °C/min), with the aim to remove any organic impurities. Finally, the monoliths were wrapped with Teflon film to avoid zeolite loading on the external surface.

2.2. Dip-coating process

Firstly, aqueous suspensions containing 10 or 20 wt. % commercial BETA zeolite (NH₄-BETA with Si/Al 12.5; Zeolyst International) were prepared according to the procedure described in the literature (19, 20). Colloidal silica (Ludox AS-40, 40 wt. % colloidal suspension of silica in water) was used as a binder. The standard amount of Ludox added to the solvent was 1 wt. % (based on the BETA zeolite). The amount of Ludox was optimised by modifying the amount of binder from 0 to 13 wt. %, under otherwise identical conditions, and checking the coating stability by using an ultrasonic treatment. In addition, a surfactant (4.5 g/l; Teepol) was also added to the solvent to disperse the zeolite crystals. A homogeneous slurry was obtained by using a high-shear mixer (ULTRA-TURRAX T 25 from IKA Labortechnik) running at 13.000 rpm for 1–2 min. The viscosity of the zeolite suspensions was measured as 1.9 and 4.0 cP for 10 and 20 wt. % BETA slurries, respectively, by using a VIBRO viscometer (AFORA model SV-Aseries).

Monoliths were dipped in the selected zeolite suspensions for 3 min, and then the excess of slurry was removed by blowing compressed air. The monoliths were dried for 12 h at room temperature under dynamic conditions to ensure the homogeneous distribution of the zeolite layer along the monolith channels. This coating process was repeated one, two, or three times to tune the zeolite loading.

The coated monoliths were initially heat-treated in air at 200 °C for 4 h (heating rate = 1 °C/min, to minimise the washcoated layer damage), and subsequently heated to 400 °C in air (heating rate= 10 °C/min) for 4 h for surfactant removal and to obtain the acidic form of the coated monoliths. The as-prepared coated monoliths were immersed in water and treated with ultrasound for 1 h at 25 °C to remove any loosely bound zeolite. Then the samples were dried at 100 °C for 24 h, and the monoliths were weighed to determine the zeolite loading weight-loss. The ultrasound treatment was repeated several times until a constant weight was achieved. These coated monoliths were denoted as MBETA(X)-n-d, in which “X” is the BETA zeolite concentration in the slurry (in wt. %), “n” is the number of coating steps, and “d” indicates that the loading method used was *dip-coating*.

2.3. *In-situ* synthesis

The preparation of BETA coated-monoliths by *in-situ* synthesis was carried out in a previous work of our research group (32) and they are included here for comparison purposes. The experimental procedure used to prepare these samples is described below to better understand the mentioned results.

The growth of BETA zeolite was performed by using an *in-situ* synthesis on Teflon-wrapped cordierite monoliths, avoiding the use of binders. In general, the experimental procedure was divided in several steps. Firstly, the monoliths were placed in a stainless-steel autoclave with a Teflon liner (volume, $v = 10$ ml) with a precursor gel/monolith ratio (v/w) of 4 ml/g. During the crystallization step in oven, the autoclaves were rotated (4 rpm) to ensure a homogeneous growth of the solid film and to prevent blocking of the monolith channels (16). After the crystallization step, the autoclaves were cooled with running tap water, and the coated monoliths were copiously washed with water and dried at 100 °C overnight. Afterwards, all the monoliths were subjected to sonication for 6 h to remove loosely adhered crystals, and then dried overnight at 100 °C. One, two, and three-consecutive synthesis steps were performed. After finishing the first-synthesis step, the samples were again placed in the autoclave for a second-synthesis step using a fresh synthesis solution. The third synthesis step was also performed in the same manner. After preparing the final coated monoliths after one, two, or three consecutive synthesis steps, the removal of the template was performed through combustion in static air in a furnace at 500 °C (heating rate = 1 °C/min) over 6 h. Finally, the weight increase after the coating steps was measured (wt. %).

Coating of the monoliths with zeolite BETA was performed by following the methodology reported by Bueno-López +. (16), but it was adapted to our larger monolith size. The synthesis gel was prepared at RT by mixing two solutions. Solution A was prepared by slowly adding Fume silica (7.390 g, Sigma–Aldrich) to a transparent aqueous solution of tetraethylammonium hydroxide (25.701 g, 35 % aqueous solution, Sigma–Aldrich), NaCl (0.367 g, 98 %, Sigma– Aldrich), and KCl (0.132 g, 99 %, L. T. Baker) in distilled water (11.585 g); this was stirred until

complete dissolution of silica. Solution **B** was prepared by slowly adding sodium aluminate (0.448 g, Riedel-deHaën) to a basic NaOH solution (0.083 g, 99.99 %, Sigma– Aldrich; in 5 g distilled water), and it was stirred until a clear solution was obtained. Solution **B** was added drop-wise to solution **A**, and this was stirred for 15 min until it was completely mixed. The temperature for crystallization was 132 °C and Table 3.1 shows the crystallization time (in days), the number of synthesis steps performed, and the nomenclature used for the coated monoliths. In the first synthesis step, the number (1–6) indicated the synthesis time used (days), and for the second and third synthesis steps each number (a+b) or (a+b+c), respectively, indicated the crystallization time (days) used for each crystallization step. All the monoliths were included in Table 3.1, indicating the total time used in the crystallization steps.

Table 3.1. Number of synthesis steps and the crystallization time used for each coated monolith.

Total (days)	One step		Two steps		Three steps	
	Time (days)	Nomenclature	Time (days)	Nomenclature	Time (days)	Nomenclature
2	2	MBETA-2	-	-	-	-
3	3	MBETA-3	2+1	MBETA-2-1	-	-
4	4	MBETA-4	2+2	MBETA-2-2	-	-
5	5	MBETA-5	2+3	MBETA-2-3	-	-
6	6	MBETA-6	2+4	MBETA-2-4	2+2+2	MBETA-2-2-2

All coated monoliths synthesised by using *in-situ* crystallization were prepared in their Na form. For comparison purposes in the CST, some of the *in-situ* coated monoliths were ion-exchanged according to the method described by Bueno-López et al. (16). The *in-situ* Na-BETA-coated monoliths were placed into a 1.0 M NH₄NO₃ solution for 24 h at 30 °C and stirred at 60 rpm in a thermostatic bath. The NH₄-BETA-coated monoliths were calcined at 400 °C for 4 h (heating rate = 1 °C/min) to

obtain the acid form. The selected ion-exchanged BETA-coated monoliths were denoted with the letter H.

2.4. Samples characterisation

The *in-situ* coated monoliths were characterised by XRD, using a 2002 Seifert powder diffractometer. The scanning rate was 2°/min and Cu-K α radiation was used. Scanning measurements from 2° up to 50° were done.

The prepared monoliths were carefully cut with parallel cuts to the monolith axis. This working procedure allowed the analysis of the surface of the monolith channels and the evaluation of the thickness and homogeneity of the coated layer by scanning electron microscope (JEOL microscope model JSM-80 and Hitachi microscope model S-3000N). In order to improve the images, samples were coated with a thin gold layer.

The textural characterisation of the coated monoliths with BETA zeolite was carried out by N₂ adsorption at -196 °C and CO₂ at 0 °C (Autosorb 6, Quantachrome). Prior to the adsorption measurements, the adsorbents were out-gassed in vacuum at 250 °C for 4 h to remove any adsorbed impurities. Surface area was calculated from nitrogen adsorption isotherms using the BET equation (S_{BET}). Total micropore volume ($V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$) and narrow micropore volume ($V_{\text{DR}}(\text{CO}_2)$) were calculated applying the Dubinin-Radushkevich (DR) equation to the N₂ adsorption data at -196 °C and the CO₂ adsorption data at 0 °C, respectively. CO₂ adsorption at 0 °C is an interesting complement to N₂ adsorption for the assessment of the narrow microporosity, where diffusional problems of the N₂ molecules (-196°C) inside the narrow porosity (pore size < 0.7 nm) occur (33, 34). Moreover, mesopore size distributions were calculated by applying the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method to the isotherms desorption branch.

2.5. CST procedure

The zeolite coated monoliths performance as HC trap were tested under simulated cold start conditions by adsorption-desorption tests. It is worth commenting that a CST procedure allows the investigation of competitive adsorption and desorption from an initially empty zeolite, which is closer to the conditions that would experience an in-line HC trap in an automobile (12). During a simulated CST, molecules first diffuse into an “empty” adsorbent at low temperatures. Then, as the temperature increases the driving force for diffusion changes direction, causing molecules to diffuse back out of the solid and into the gas stream. Moreover, if oxygen is present in the inlet gas composition used in the CST experiments, when the temperature is high enough the catalytic combustion of the hydrocarbons could take place.

3. Results and discussion

3.1. BETA-coated monoliths through *dip-coating*

One of the objectives of this work was to prepare BETA-coated honeycomb monoliths with tunable properties (different loadings and thicknesses), in order to analyse the effect of these parameters on the performance of the samples as hydrocarbon trap under cold start conditions.

The zeolite weight increase in the dip-coated monoliths after the first, second, and third steps, by using two different concentrations of BETA zeolite aqueous suspensions (10 and 20 wt. %), is shown in Table 3.2.

Table 3.2. Weight increase and porous texture characterisation results for the BETA-coated monoliths produced through the *dip-coating* method.

SAMPLE	Weight increase (%)	S _{BET} (m ² /g)(a)	S _{BET} (m ² /g)(b)	V _{DR} (N ₂) (cm ³ /g)(a)	V _{DR} (CO ₂) (cm ³ /g)(a)
MBEA(10)-1-d	2.0 ± 0.5	11	534	0.01	0.01
MBEA(10)-2-d	4.5 ± 0.3	27	585	0.01	0.01
MBEA(10)-3-d	7.0 ± 0.3	39	571	0.02	0.02
MBEA(20)-1-d	5.5 ± 0.6	27	525	0.01	0.01
MBEA(20)-2-d	16.0 ± 0.4	87	540	0.04	0.02
MBEA(20)-3-d	18.0 ± 0.3	100	560	0.04	0.04
Commercial BETA	-	-	674	0.30	0.18

(a) Per gram of monolith.

(b) Per gram of zeolite.

In general, the achieved zeolite loading strongly depended on the zeolite concentration in the slurry and the number of *dip-coating* steps, as it was previously reported (18). The zeolite loading increased with the number of coating steps for both zeolite concentrations, and for a particular number of coating steps the loading also increased with the zeolite concentration in the slurry.

A regular increase in weight was observed for monoliths coated with the 10 wt. % BETA slurry, with about a 2.5 % weight increase per coating step. However, this regular weight increase was not observed for monoliths coated with the 20 wt. % BETA slurry. In this case, the weight increase was higher for the second coating step than for the third step. This suggested that there was a maximum zeolite loading of around 18 wt. % that could not be overcome with the *dip-coating* procedure and was caused by the partial blockage of the monolith channels, which limited further incorporation of zeolite.

The zeolite-coated monoliths that were obtained through the *dip-coating* method were fully characterised by using SEM, with the aim to analyse the homogeneity and thickness of the zeolite layer deposited. Moreover, a detailed study of the original uncoated cordierite monoliths was also carried out. As it was shown in *Chapter 2*, this

material is a continuous support with macroscopic openings along the entire surface and with 150 μm of walls wide (see *Chapter 1* and *Chapter 2* for more details).

Regarding the coated monoliths, the cross-sectional view and top view of the monoliths were analysed along all of the cut monolith channels, taking images at different positions. SEM images of the top view and the cross-sectional view of the monoliths coated by using the *dip-coating* method with a 10 wt. % BETA zeolite suspension are included in Figure 3.1.

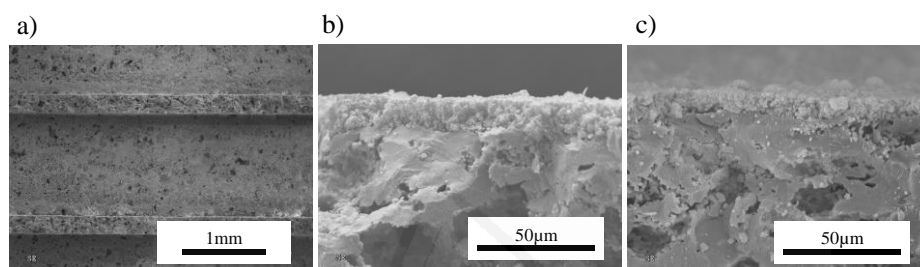


Figure 3.1. SEM images corresponding to *dip-coating* BETA monoliths (10 wt. % BETA suspension): a) Top View of MBEA(10)-1-d, and cross sectional view of b) MBETA(10)-2-d and c) MBETA(10)-3-d.

After the first step (See Figure 3.1 a), uncovered areas were observed along all the channels analysed, which were attributed to the low zeolite concentration in the slurry that rendered it impossible to cover the cordierite monolith. After the second coating step, it was possible to partially cover the cordierite honeycomb monolith with a BETA zeolite layer. Figure 3.1 b (cross-sectional view) shows the thickness of the layer obtained. However, in the image of the top view of this sample (not shown here) the presence of uncovered areas along the monolith channels was evidenced. It was, therefore, necessary to make a third coating step (See Figure 3.1 c) to cover these areas, and to form a continuous and complete layer of BETA zeolite with an average thickness of 10 μm approximately (zeolite loading 7.0 wt. %).

SEM images of the dip-coated monoliths using 20 wt. % BETA zeolite suspension and different coating steps are included in Figure 3.2.

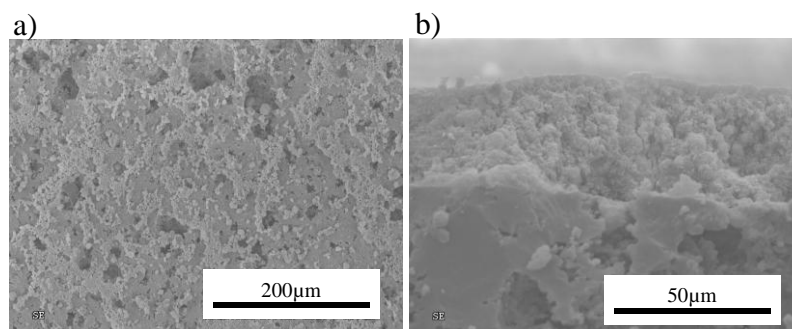


Figure 3.2. SEM images corresponding to dip-coated MBETA monoliths (20 wt. % BETA suspension): a) Top view of MBETA(20)-1-d, b) cross-sectional view of MBETA(20)-2-d.

After one coating step (sample MBETA(20)-1-d), uncovered areas were observed and the surface was partially covered with aggregates of the zeolite, probably formed during the drying step (35). After two consecutive *dip-coating* steps, a homogenous distribution of the zeolite on the cordierite surface was obtained, with an average thickness zeolite layer of 40 µm approximately. Figure 3.2 b shows a representative image of the cross-sectional view of the monolith MBETA(20)-2-d, in which it is possible to observe the zeolite layer. Considering that the evaporation of water was slow enough and the viscosity of the zeolite suspension was low, the suspension film could shrink by drying, and suspension could concentrate around preferential areas on the monolith surface forming the final layer of BETA zeolite.

Finally, after three coating steps (pictures not shown here), a partial blockage of the monolith channels occurred for the MBETA(20)-3-d sample, and although the zeolite loading was reproducible for all replicas produced, a non-homogeneous coating was achieved.

Nitrogen adsorption at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ was performed to analyse the porous texture of the as-prepared materials. All monoliths prepared by using the *dip-coating* method showed a Type I+IV isotherm (according to the IUPAC classification; results not shown), (36) because of the presence of micro- and mesoporosity, which is an intrinsic feature of the commercial BETA zeolite used (see Figure 3.3).

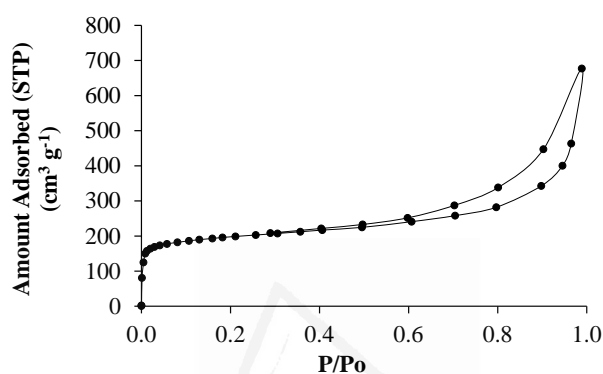


Figure 3.3. N_2 adsorption/desorption isotherm at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ for commercial BETA powder.

Table 3.2 shows the Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface areas (S_{BET}) and the total micropore volume ($V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$), calculated from the N_2 adsorption isotherms, for all coated monoliths. In general, for all samples prepared by using the *dip-coating* method, the S_{BET} increased with increasing zeolite loading (wt. %). However, the S_{BET} (calculated per gram of zeolite; $\text{mg}_{\text{zeolite}}^{-1}$), was lower than the S_{BET} value corresponding to the commercial BETA zeolite (see Table 3.2). These results suggested that a partial blockage of the zeolite porosity was caused by the binder.

3.2. BETA zeolite thin films by using *in-situ* synthesis

As mentioned in the introduction, the thickness and the density of the film should be considered when optimising an adsorption process. As it can be extracted from the

SEM characterisation of samples prepared by *dip-coating* method, the density of the BETA zeolite film deposited by this methodology (see above) was relatively low. Thus, in order to analyse the effect of synthesis procedure in the zeolite layer thickness and density and in the final zeolite loading, results of BETA-coated monoliths prepared by using an *in-situ* synthesis are also included (32). Figure 3.4 summarizes the weight increase for the first, second, and third *in-situ* synthesis steps performed at different synthesis times to coat the BETA zeolite onto cordierite monoliths.

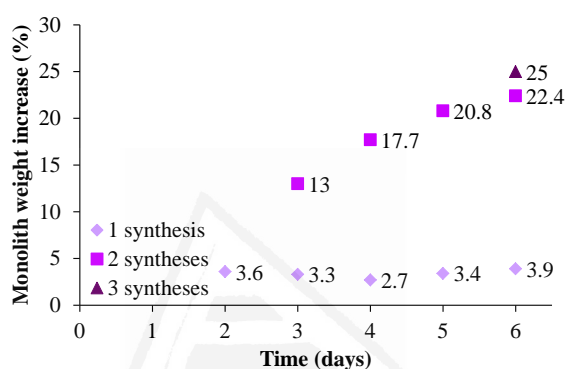


Figure 3.4. Monolith weight increase (%) after one, two, or three consecutive steps for coating the cordierite honeycomb monoliths with zeolite BETA through *in-situ* synthesis.

In a previous study carried out in our research group, in which cordierite monoliths were also coated with BETA zeolite by *in-situ* synthesis, a second step was necessary to increase the zeolite loading after reaching a low loading in the first synthesis (16). Therefore, in the subsequent performed study (32), the methodology was optimised, by using a lower synthesis gel/monolith ratio (v/w) and by performing a third synthesis step, to improve the crystal growth and the zeolite loading. With the improved methodology, we attempted to obtain a homogeneous and very thin layer with a relatively high BETA zeolite loading (i.e., a BETA zeolite thin film with a high density). It must be noted that supported zeolite crystals (after the first step) and the zeolite layers (after the second and third steps) prepared, had high stability and

reproducibility, even after sonication, indicating a good adherence of the zeolite to the monolith surface. Furthermore, autoclave rotation during the synthesis step was a key factor for the reproducibility of the synthesis procedure; the rotation favours homogeneous crystallization of the zeolite over the entire cordierite support (16).

During the first synthesis step (see Figure 3.4), the zeolite weight increase did not change considerably with the change in synthesis time from 2 to 6 days, reaching a maximum value of 3.9 wt. % after 6 days. These results were different from those obtained in our previous study that used smaller monoliths (with diameter, $d = 10$ mm). In that study, a progressive weight increase with synthesis time was observed, reaching a 12 % weight increase after 5 days of synthesis. The main difference between both studies was the synthesis gel/monolith ratio (v/w). For the previous work, this ratio was double than that used in this study; therefore, more zeolite could be anchored on the cordierite walls in the latter study, as was expected according to Ulla et al. (30).

Despite obtaining a lower amount of BETA zeolite, the main advantage of using a lower gel/monolith ratio (v/w) could be related to more control over the growth of the BETA zeolite layer. By analysing the coated monoliths, by using XRD and SEM (results not shown) after one synthesis step and at different reaction times, it was observed that the coated materials, and also the powder recovered from the bottom of the autoclaves, showed characteristic peaks for the BETA zeolite. However, for synthesis times greater than 2 days, other crystalline phases, in addition to BETA zeolite, were detected, indicating that 2 days was the most suitable synthesis time to coat the monoliths with BETA zeolite.

To increase the zeolite loading, two consecutive synthesis steps were performed. The MBETA-2 monolith, prepared after one synthesis step of 2 days, was selected for the second synthesis step. From Figure 3.4, it can be observed that the zeolite loading increased with increasing synthesis time, reaching a maximum loading of 22.4 wt. % after 4 days of synthesis time in the second step (sample synthesised with 2+4=6 days, sample MBETA-2-4). Remarkably, for a given synthesis time (e.g., 2 days), the weight increase from the first to the second step (i.e., the sample synthesised with 2+2

days, MBETA-2-2) was much higher than the increase during the first synthesis step (e.g., for sample MBETA-2), that is, 14.1 versus 3.6 wt. %. These differences show that the zeolite crystals from the first synthesis step could act as seeding points for the second step, avoiding the nucleation of the synthesis gel, and obtaining a higher zeolite loading. The same behaviour was observed for a total synthesis time of 4 days: the sample MBETA-4 had a zeolite loading of 2.7 wt. %, whereas the zeolite loading reached a value of 17.7 wt. % when a second synthesis step of further 2 days was used (i.e., sample MBETA-2-2). XRD and SEM analysis demonstrated that only BETA-type zeolite was detected in the MBETA-2-2 sample, whereas for second-step synthesis times longer than 2 days, other crystalline phases, in addition to BETA zeolite, were observed.

To reach higher zeolite loadings, sample MBETA-2-2 was used in a third consecutive synthesis step for further 2 days (MBETA-2-2-2), reaching a BETA zeolite layer (confirmed by XRD) with a loading up to 25 wt. %. The characterisation results corresponding to coated monoliths MBETA-2, MBETA-2-2, and MBETA-2-2-2, which were prepared through *in-situ* synthesis, are included below.

As mentioned, XRD was used to confirm the phase purity and the crystallinity of the zeolite coating on the cordierite monoliths. The diffraction patterns corresponding to MBETA-2, MBETA-2-2, and MBETA-2-2-2 (results not shown here) (32, 37) revealed that the coated monoliths exhibited the characteristic peaks of cordierite and the BETA zeolite, except for sample MBETA-2. In this case, the diffraction peaks were not clearly observed because of the low quantity of zeolite deposited.

Nitrogen adsorption isotherms (at -196 °C) were performed to analyse the porous texture of the as-prepared materials (results not shown here) (32, 37). All of the zeolite-coated materials exhibited a Type I isotherm, which according to IUPAC classification (36), is typical of microporous solids.

Table 3.3 summarizes values for the S_{BET} , $V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$, and narrow micropore volume ($V_{\text{DR}}(\text{CO}_2)$) of BETA-coated monoliths. The porous texture results associated with the BETA zeolite powder have been added for comparison purposes (12, 37).

Table 3.3. Weight increase and porous texture results of BETA-coated monoliths produced by *in-situ* synthesis with different number of synthesis steps.

SAMPLE	Weight increase (%)	S_{BET} (m^2/g)(a)	S_{BET} (m^2/g)(b)	$V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$ (cm^3/g)(a)	$V_{\text{DR}}(\text{CO}_2)$ (cm^3/g)(a)
MBEA-2	3.6 ± 0.4	28	(c)	0.01	0.01
MBEA-2-2	17.7 ± 2.0	100	600	0.05	0.03
MBEA-2-2-2	25.0 ± 2.0	117	460	0.06	0.05
BETA powder	-	-	570	0.25	0.21

- (a) Per gram of monolith.
 (b) Per gram of zeolite.
 (c) The amount of zeolite was too low to calculate the S_{BET} .

As expected, the amount of N_2 adsorbed increased with the number of synthesis steps. However, the increase in adsorption capacity was not proportional to the amount of zeolite loaded in the cordierite (see weight increase in Table 3.2 compared to the S_{BET} per gram of zeolite). In this sense, the increase in the amount of N_2 adsorbed was higher in the second synthesis step than in the third, when the data were calculated with respect to the amount of zeolite loaded. These results suggested that the MBETA-2-2-2 sample presented N_2 diffusion limitations at -196°C during the adsorption.

Figure 3.5 shows the top view and the cross-sectional view of BETA-coated monoliths MBETA-2, MBETA-2-2, and MBETA-2-2-2. In all cases, the typical spherical shape of BETA zeolite crystals was observed. After the first step, the MBETA-2 monolith contained almost individual crystals of the BETA zeolite, which partially covered the monolith surface, but uncovered areas were also observed. With the second and third synthesis steps (MBETA-2-2 and MBETA-2-2-2 samples, respectively) the entire surface of the monolith was covered by a continuous zeolite layer of intergrowth crystals. From the cross-sectional view, the zeolite layer thickness could be estimated as 2–4 μm , and it was observed to increase with the number of synthesis steps.

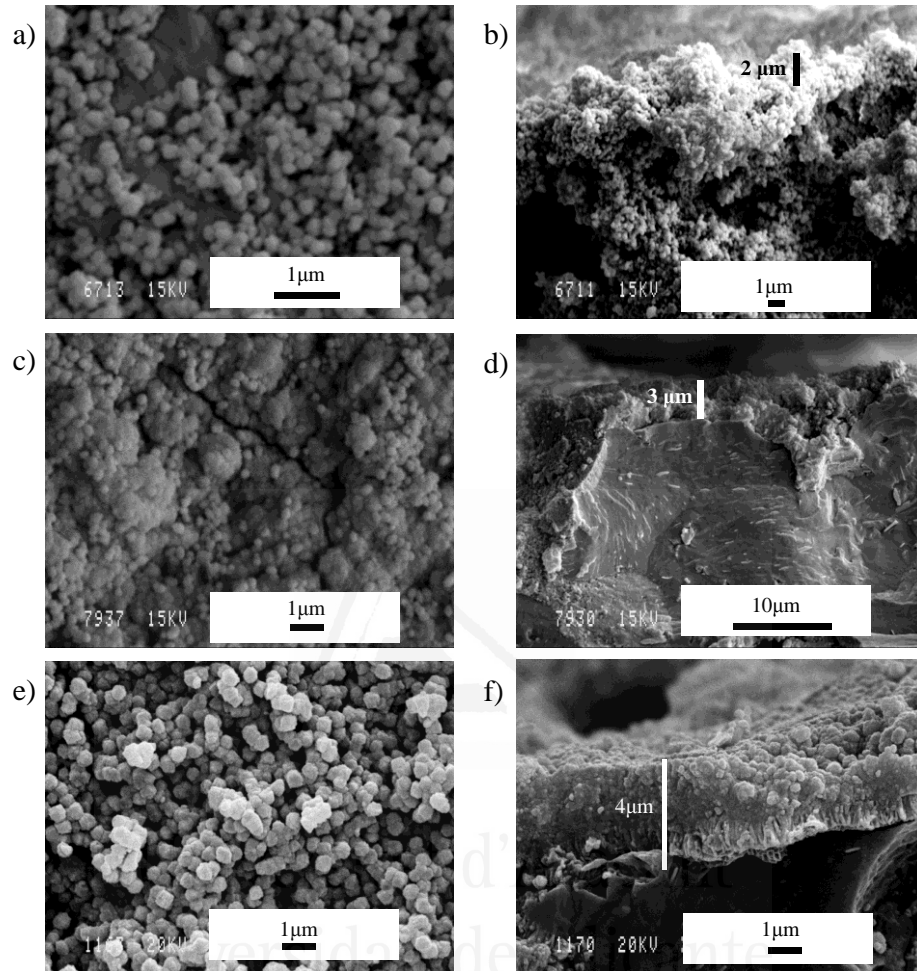


Figure 3.5. SEM images of Top view (left side) and cross sectional (right side) view for the prepared monoliths: (a) and (b) MBETA-2; (c) and (d) MBETA-2-2; (e) and (f) MBETA-2-2-2 (32, 37).

To conclude with the SEM analysis, the small size of the BETA zeolite crystals permitted them to reach the internal opening of the monolith walls (see Figure 3.6), thus resulting in a zeolite layer formed through crystal growth on the internal and the external surfaces, which were continuously connected, resulting in high mechanical stability.

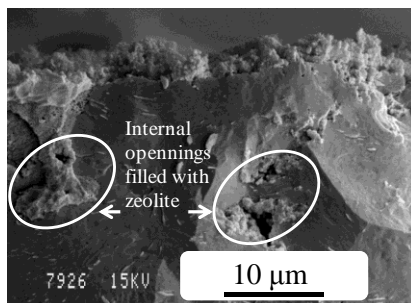


Figure 3.6. Cross sectional view of SEM image of MBETA-2-2 coated monoliths prepared by *in-situ* crystallization (32, 37).

3.3. Comparison of *dip-coating* versus *in-situ* synthesis

Percentage of weight increases for the coated monoliths after the first, second, and third step are illustrated in Figure 3.7, corresponding to the monoliths prepared through *dip-coating* with two different concentrations of BETA zeolite aqueous suspensions (10 and 20 wt. %), and also by using an *in-situ* synthesis.

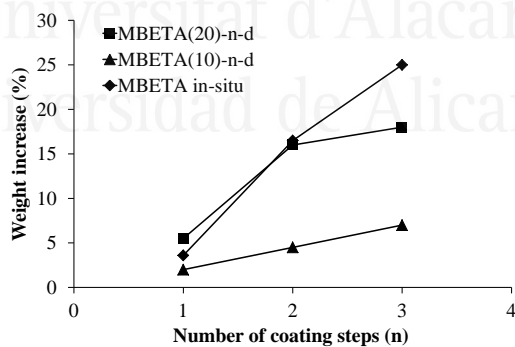


Figure 3.7. Monolith weight increase for the monoliths coated by using *dip-coating* (MBETA(20)-n-d or MBETA(10)-n-d) and *in-situ* synthesis.

For the *in-situ* synthesis, a linear tendency could be observed. Moreover, almost the same zeolite loading was obtained after two *in-situ* crystallization steps and after two *dip-coating* steps (16.0 wt. % by *dip-coating* and 16.5 wt. % by *in-situ* crystallization). After three consecutive *in-situ* crystallization steps it was possible to reach a zeolite loading of 25 wt. %. As mentioned previously, there was a linear relationship between the number of coating steps and the weight increase in the case of the monoliths coated by *dip-coating* with 10 wt. % BETA concentration slurry, but this linear tendency was not observed for the coated monoliths obtained with the 20 wt. % BETA slurry (which obtained a maximum loading of 18 wt. %). After three coating steps, the value obtained for the *in-situ* process was considerably higher than the maximum loading achieved by using the *dip-coating* method.

The two samples with same zeolite loading (16.0 and 16.5 wt. % for MBETA(20)-2-d and MBETA-2-2, prepared by *dip-coating* and *in-situ* crystallization, respectively) were then compared in more detail. The average zeolite layer thicknesses were 40 and 3 μm for MBETA(20)-2-d and MBETA-2-2, respectively, suggesting that the density of the zeolite layer obtained by using *in-situ* crystallization was much higher than that obtained through *dip-coating*. This feature, which will be later discussed, had an important effect on the performance of these materials as HC traps under cold-start conditions.

Regarding the adsorption properties of the coated monoliths, Figure 3.8 shows the N_2 adsorption–desorption isotherms for three BETA-coated monoliths with a continuous and homogeneous zeolite layer: MBETA(10)-3-d, MBETA(20)-2-d, and MBETA-2-2. Focusing the attention on the shape of the isotherm, the dip-coated BETA zeolite exhibited the same N_2 adsorption isotherm shape as the commercial BETA zeolite powder, whereas the BETA zeolite loaded by using the *in-situ* crystallization presented the same N_2 adsorption isotherms shape as a powder zeolite synthesised under the same conditions (isotherm not shown here) (12).

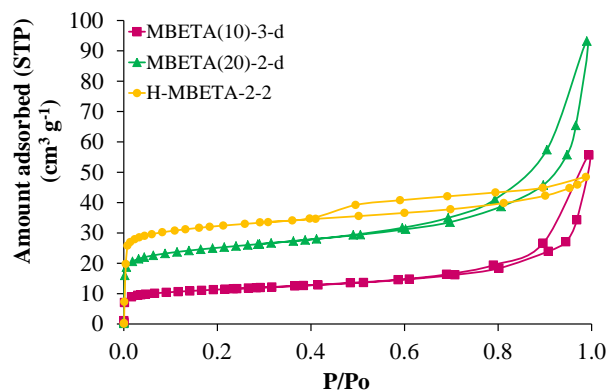


Figure 3.8. N₂ adsorption–desorption isotherms at -196 °C for MBETA(10)-3-d, MBETA(20)-2-d, and H-MBETA-2-2.

Moreover, to check whether the mesopore size distribution in the BETA zeolite changed after the *dip-coating* steps, the mesopore size distributions for the commercial BETA powder and two dip-coated samples (MBETA(10)-3-d and MBETA(20)-2-d) were calculated by applying the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method to the desorption branch (see Figure 3.9).

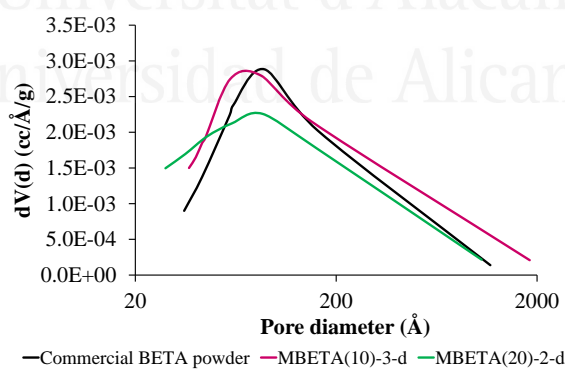


Figure 3.9. Mesopore size distributions calculated by applying the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method.

According to the profiles obtained after applying the BJH method, the mesopore size distribution of both materials (BETA powder and BETA coated by *dip-coating*) were very similar, showing that the mesoporosity was caused by the intrinsic porosity of the commercial BETA zeolite used, and that it was not produced during the coating procedure itself. The adsorption properties of the BETA zeolite did not change considerably and were not affected by the coating process. Considering the results included in Tables 3.2 and 3.3, the porosity of the MBETA(20)-2-d monolith was lower than the MBETA-2-2, even though the porosity of the commercial BETA powder was higher than the BETA powder synthesised under similar conditions to the *in-situ* monoliths. These results suggested that the silica particles, used to produce a stable zeolite layer through *dip-coating*, were affecting the porosity of the final prepared monolith. Therefore, one of the advantages of preparing BETA zeolite layers by using an *in-situ* synthesis is that a binder is not used, so the zeolite porosity is unaffected by the preparation method.

3.4. CSTs: *dip-coated* versus *in-situ coated* monoliths

To investigate the impact of the zeolite film thickness and film density on the performance of BETA zeolite-coated monolith adsorbents as HC traps, two coated monoliths were selected for CST studies: (i) MBETA(20)-2-d, a dip-coated monolith and (ii) H-MBETA-2-2 the acidic form of an *in-situ* coated monolith. Considering that the inlet gas composition used in the CSTs contained oxygen and steam, it was expected that the ammonium form of the commercial zeolite, which was deposited onto MBETA(20)-2-d monoliths, converted to the acidic form during this type of experiment. Thus, for comparison, the *in-situ* coated monolith MBETA-2-2 was ion-exchanged and calcined to obtain the acidic form (H-MBETA-2-2). Importantly, these two monoliths were covered with a continuous and homogeneous zeolite layer with similar zeolite loadings (16.0 and 16.5 wt. %, respectively), but with very different film thicknesses, that is, these two monoliths contained BETA films with very different densities, which was expected to have an important effect in the cold-start HC trap application.

Figure 3.10 shows the propene and toluene profiles obtained in a CST that was performed with samples MBETA(20)-2-d and H-MBETA-2-2, and Table 3.4 summarizes the results corresponding to the HC desorption of the two coated monoliths and the BETA powder zeolite.

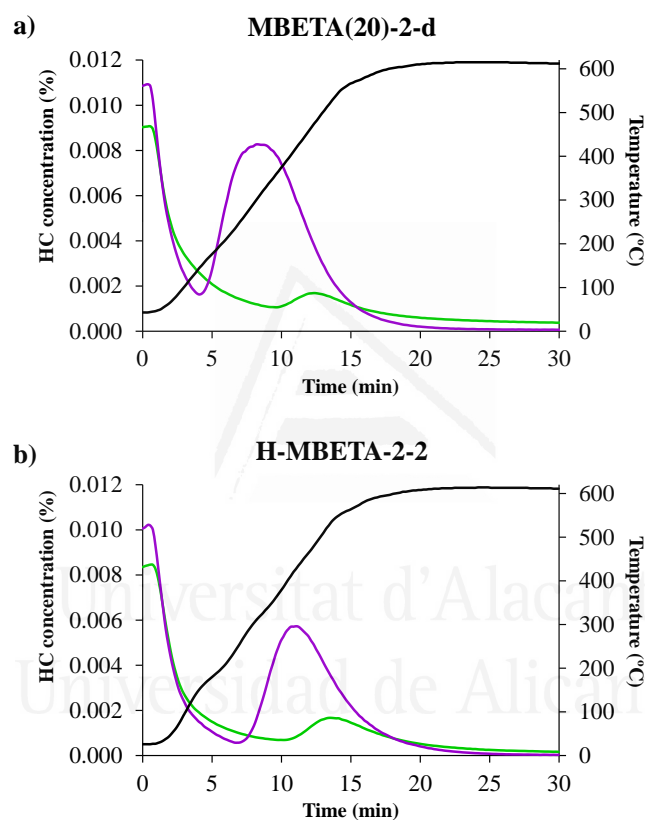


Figure 3.10. Experimental results of the CST for a) MBETA(20)-2-d and b) H-MBETA-2-2, showing the concentration of toluene (green) and propene (purple), as well as the associated temperature (black).

In general, the profiles obtained in the CST could be divided into three sections. Firstly, during the first minutes of the CST, the HCs were adsorbed (HC signals start

to decrease). The second section corresponded to HC desorption, which started when the trap was saturated with HCs and/or the temperature was high enough that adsorption was no longer favoured and desorption dominated the process. At this point, the HC signals started to increase. When the catalytic combustion of HCs occurred, the HC concentration started to decrease and a maximum could be observed in the CST profile.

Table 3.4. Temperature for HC desorption for the coated monoliths and a powder sample.

Desorption temperature (°C)			
HC	MBETA(20)-2-d	H-MBETA-2-2	Powder H-BETA
Propene	160	260	175
Toluene	390	420	440

In general, under the experimental conditions used, both monoliths were able to adsorb propene and toluene during the first minutes (at low temperature) of the CST. Furthermore, toluene was removed in both monoliths up to temperatures of around 400 °C; from this temperature the zeolite was catalytically active and the HCs could be oxidized. However, propene was released at lower temperatures, and the monolith coated by using *in-situ* crystallization (H-MBETA-2-2, Figure 3.10 b) retained propene up to approximately 260 °C, whereas propene evolved from the monolith that was dip-coated (MBETA(20)-2-d, Figure 3.10 a) was only retained to around 160 °C. In a first approximation, the H-MBETA-2-2 coated monoliths accomplished the requirements as a HC trap, emitting the HCs at temperatures over 200 °C, at which the TWC is active, whereas the MBETA(20)-2-d did not fulfill these requirements, and propene molecules were released at lower temperatures. The differences in performance between the two monoliths, with similar zeolite loadings, as HC traps could in part be explained by the slightly higher surface area of the H-MBETA-2-2 monolith (100 m²/g for MBETA-2-2 versus 87 m²/g for MBETA(20)-2-d); however, other factors should also play an important role.

From the detailed SEM analysis that was performed to study the properties of the zeolite coatings, the different thicknesses of the zeolite layers was clearly evidenced (approximately 40 and 3 μm for MBETA(20)-2-d and MBETA-2-2, respectively), which implied a much higher density of the zeolite layer of the *in-situ* coated monolith. Thus, the better performance of the H-MBETA-2-2 monolith as a HC trap could be attributed to the lower diffusion rate of the adsorbed molecules, considering the high density of the zeolite layer and the effective intergrowth obtained by using an *in-situ* synthesis. Contrary to this behaviour, the MBETA(20)-2-d dip-coated monolith consisted of individual zeolite crystals, physically linked by the binder. Therefore, the density of the zeolite layer was lower than the one obtained by using *in-situ* processing and, for this reason, the dip-coated MBETA(20)-2-d sample exhibited a behaviour close to that of the powder zeolite (see temperatures of propene and toluene desorption in Table 3.4). These results suggested that the film density of the supported zeolite layer mainly affected propene retention, rather than toluene trapping. The high film density obtained by using *in-situ* crystallization hindered propene diffusion and delayed its release, resulting in the desired performance as a HC trap.

3.5. CSTs: *in-situ* coated monoliths

To obtain a highly effective HC trap for the abatement of cold start emissions from the gasoline vehicles, and considering the positive performance of the *in situ*-coated monolith explained above, other monoliths with tuned properties were prepared through the *in-situ* process (after one, two, and three consecutive steps); these were then tested in the CST. Because of the higher hydrothermal stability of the Na zeolite form compared to the acidic form, monoliths coated with the Na-BETA zeolite were used in this part of the study.

The evolution of propene and toluene in the CST for *in-situ* BETA-coated monoliths is shown in Figure 3.11.

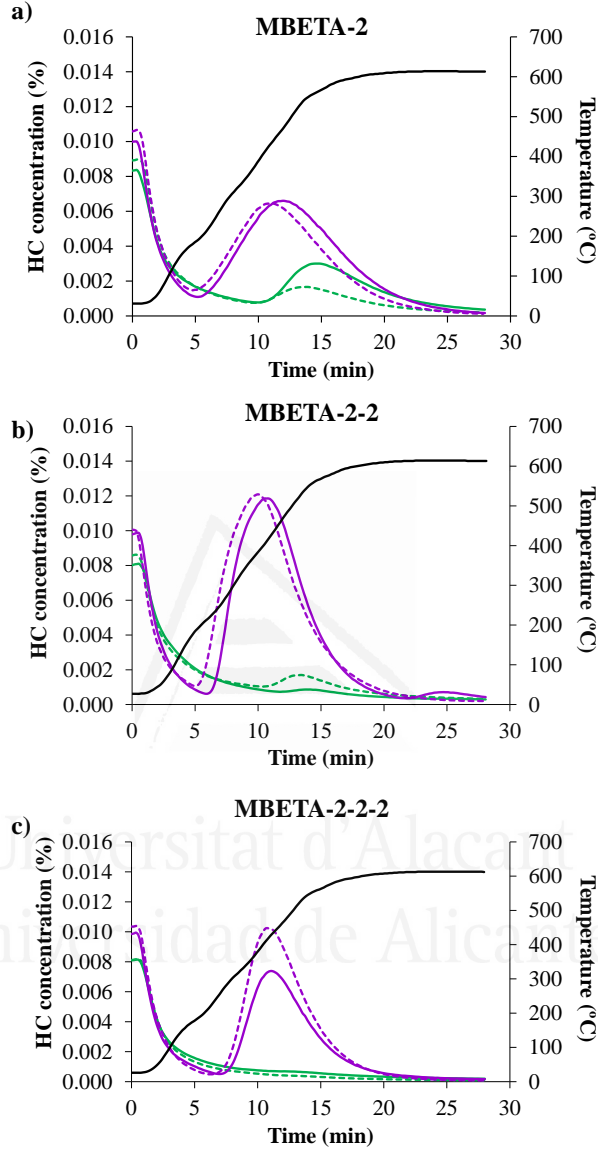


Figure 3.11. Experimental results of the CST for a) MBETA-2, and b) MBETA-2-2, and c) MBETA-2-2-2 monoliths for toluene (green) and propene (purple), as well as the associated temperature (black). First cycle is plotted in straight lines and third cycle in dotted lines.

Again, the CST profile could be divided into distinct sections (see above); these characteristic regions were observed for the propene signals in all of the CSTs for BETA-coated monoliths, and were also seen for toluene signals in the samples prepared in one and two steps. However, the toluene profile corresponding to the sample prepared with three synthesis steps (MBETA-2-2-2) was different; this was because, in this sample, toluene desorbed at temperatures at which the zeolite was catalytically active and toluene catalytic combustion could occur. For all samples, the heavier HCs (e.g., toluene) were adequately trapped by BETA-supported zeolites (even in the presence of 10 % steam), but the light HCs (e.g., propene) desorbed from the HC trap at lower temperatures. To follow the catalytic activity of BETA-supported zeolites as HC oxidation catalysts, CO₂ profiles were obtained during the CST (results not shown here). For each of the three monoliths studied, evolution of CO₂ started at around 440 °C, and a high concentration of this gas was observed, which was in agreement with the low concentration of HCs at the end of the CST for all coated monoliths (see Figure 3.11). It should be mentioned that, although coke deposition in BETA zeolites was evidenced (grey samples were recovered after use), the HC traps did not significantly deactivate after three consecutive cycles, as shown below. After analysing CST profiles for the MBETA-2 and MBETA-2-2 samples (see Figure 3.11 a and 3.11 b), it could be seen that both monoliths were able to adsorb propene and toluene during the first minutes of the CST. Moreover, from the data included in Table 3.5 (propene and toluene desorption temperatures during CST), it was clear that desorption of both HCs occurred at temperatures close to the temperature required for the TWC to be active (around 200 °C). However, the results were improved for the monolith coated in three steps (MBETA-2-2-2), which contained a greater amount of supported BETA zeolite (see Table 3.3). Propene desorption occurred at much higher temperatures, and evolution of toluene was not observed because it was desorbed at temperatures at which catalytic combustion took place.

Table 3.5. Temperature for HC desorption for coated monoliths (produced through one, two, or three synthesis steps) after the first and third cycles.

SAMPLE	HC	Desorption temperature (°C)	
		Cycle 1	Cycle 3
MBETA-2	Propene	200	190
	Toluene	400	400
MBETA-2-2	Propene	220	200
	Toluene	470	450
MBETA-2-2-2	Propene	290	270
	Toluene	-	-

The high performance of the MBETA-2-2-2 monolith as a HC trap could also be attributed to important diffusional problems experienced by the adsorbed molecules, considering the thickness of the layer (compared to the other two monoliths prepared by using *in-situ* methods) and the effective inter-grown crystals that could increase the tortuosity of the material. This could significantly delay the desorption temperature of the HC.

In a first approximation, these diffusional problems could be an advantage for this application. Moreover, the diffusion coefficient of propene is higher than that of toluene and the propene molecules diffuse faster than the toluene molecules through an adsorbent layer, and thus it is expected that the propene molecules can reach more internal adsorption sites within the zeolite layer during the adsorption. After the propene desorption temperature is achieved, and the propene molecules leave the adsorption sites, these molecules have to diffuse through the adsorbent layer to reach the gas phase. Since toluene molecules desorb at high temperatures, these molecules may provide affective diffusion restrictions to propene molecules.

The ageing process of the materials was also analysed in this work by completing three cycles of the CST (adsorption–desorption). Figure 3.11 and Table 3.5 also include the results of CSTs corresponding to the third cycles. It could be seen that BETA-supported zeolites did not suffer extensive ageing (only a decrease in the

desorption temperature of propene and toluene of around 20 °C was observed, and for the best sample (MBETA-2-2-2) there was complete retention of toluene), and all monoliths preserved their performance after three cycles, despite coke deposition on the zeolitic surface. CST results indicated that the MBETA-2-2-2-coated monolith was a highly effective HC trap for the abatement of cold-start emissions. This material exhibited 100 % toluene retention and accomplished the requested performance as a HC trap, that is, propene desorption was observed at temperatures close to 300 °C and it remained stable after cycling.

4. Conclusions

In this study it has been shown how the optimisation of two coating processes (*dip-coating* and *in-situ* crystallization) allows the preparation of BETA zeolite thin films supported on honeycomb monoliths with tunable properties. BETA zeolite layers with low film densities (formed through individual crystals that are physically connected by a binder) are obtained through *dip-coating*. Also, an optimised *in-situ* crystallization method has been used to obtain effective intergrowth between the crystals, which results in higher BETA zeolite loadings (up to 25 wt. %) and higher film densities. These BETA coated monoliths with tailored properties could be very interesting as structured adsorbents in many different adsorption-related applications (i.e., HC traps and gas separation), and also as catalytic systems after metal-ion-exchange or after deposition of metallic nanoparticles.

As a proof of concept, this work has successfully demonstrated that the thickness and the density of the film are important factors that need to be considered when optimising an adsorption process. It can be concluded that the high zeolite loading and the high density of the BETA thin films, obtained by using *in-situ* crystallization, have a positive effect on their performance as a HC trap under cold-start conditions. The high density of the zeolite thin films hinders propene diffusion and delays its release until higher temperatures are reached, resulting in a desirable performance for HC traps.

Overall, this work provides a remarkable contribution towards the implementation of zeolite-based HC traps for the abatement of cold-start emissions from gasoline-powered vehicles. A highly effective HC trap has been prepared by using an *in-situ* synthesis, which shows 100 % toluene retention and accomplishes the desired properties of a HC trap, that is, propene desorbs at temperatures close to 300 °C and it is stable after cycling. The use of this material before the TWC is very promising towards achieving sustainability and environmental protection goals.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

References

- (1). S. P. Elangovan, M. Ogura, S. Ernst, M. Hartmann, S. Tontisirin, M. E. Davis, T. Okubo, A comparative study of zeolites SSZ-33 and MCM-68 for hydrocarbon trap applications. *Microporous and Mesoporous Materials* **96**, 210 (2006).
- (2). J. C. Guibet, E. Faure-Birchem, *Fuels and Engines: Technology, Energy, Environment* (1999).
- (3). T. H. Yeon, H. S. Han, E. D. Park, J. E. Yie, Adsorption and desorption characteristics of hydrocarbons in multi-layered hydrocarbon traps. *Microporous and Mesoporous Materials* **119**, 349 (2009).
- (4). S. P. Elangovan, M. Ogura, M. E. Davis, T. Okubo, SSZ-33: A Promising Material for Use as a Hydrocarbon Trap. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 13059 (2004).
- (5). D. S. Lafyati, G. P Ansell, S. C Bennett, J. C Frost, P. J Millington, R. R Rajarama, A. P Walker, T. H Ballinger, Ambient temperature light-off for automobile emission control. *Applied Catalysis B: Environmental* **18**, 123 (1998).
- (6). Z. Sarshar, M. H. Zahedi-Niaki, Q. Huang, M. Eić, S. Kaliaguine, MTW zeolites for reducing cold-start emissions of automotive exhaust. *Applied Catalysis B: Environmental* **87**, 37 (2009).
- (7). L. Grajciar, J. Čejka, A. Zukal, C. Otero Areán, G. Turnes Palomino, P. Nachtigall, Controlling the Adsorption Enthalpy of CO₂ in Zeolites by Framework Topology and Composition. *ChemSusChem* **5**, 2011 (2012).
- (8). T. Barakat, Dr. Joanna C. Rooke, H. Lucette Tidahy, M. Hosseini, R. Cousin, J.F. Lamonier, J.M. Giraudon, G. De Weireld, B.L. Su, S. Siffer, Noble-Metal-Based Catalysts Supported on Zeolites and Macro-Mesoporous Metal Oxide Supports for the Total Oxidation of Volatile Organic Compounds. *ChemSusChem* **4**, 1420 (2011).
- (9). S.-W. Baek, J.-R. Kim, S.-K. Ihm, Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites. *Catalysis Today* **93-95**, 575 (2004).
- (10). N. R. Burke, D. L. Trimm, R. F. Howe, The effect of silica:alumina ratio and hydrothermal ageing on the adsorption characteristics of BEA zeolites for cold start emission control. *Applied Catalysis B: Environmental* **46**, 97 (2003).

- (11). A. Iliyas, M. H. Zahedi-Niaki, M. Eić, S. Kaliaguine, Control of hydrocarbon cold-start emissions: A search for potential adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials* **102**, 171 (2007).
- (12). J. M. López, M.V. Navarro, T. García, R. Murillo, A.M. Mastral, F.J. Varela-Gandía, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, Screening of different zeolites and silicoaluminophosphates for the retention of propene under cold start conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* **130**, 239 (2010).
- (13). J. García-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Y. S. Lin, Synthesis and characterisation of MFI-type zeolites supported on carbon materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **42**, 255 (2001).
- (14). J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró, Zeolite washcoating onto cordierite honeycomb reactors for environmental applications. *Chemical Engineering Journal* **106**, 25 (2005).
- (15). T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Preparation of monolithic catalysts, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **43**, 345 (2001).
- (16). A. Bueno-López, D. Lozano-Castelló, I. Such-Basáñez, J.M. García-Cortés, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, Preparation of beta-coated cordierite honeycomb monoliths by in situ synthesis: Utilisation as Pt support for NO_x abatement in diesel exhaust. *Applied Catalysis B: Environmental* **58**, 1 (2005).
- (17). J. L. Williams, Monolith structures, materials, properties and uses. *Catalysis Today* **69**, 3 (2001).
- (18). B. Mitra, D. Kunzru, Washcoating of Different Zeolites on Cordierite Monoliths. *Journal of the American Ceramic Society* **91**, 64 (2008).
- (19). A. E. W. Beers, T. A. Nijhuis, N. Aalders, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, BEA coating of structured supports—performance in acylation. *Applied Catalysis A: General* **243**, 237 (2003).
- (20). A. E. W. Beers, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Zeolite coated structures for the acylation of aromatics. *Microporous and Mesoporous Materials* **48**, 279 (2001).
- (21). J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró, The effect of different slurry compositions and solvents upon the properties of ZSM5-washcoated cordierite honeycombs for the SCR of NO_x with methane. *Catalysis Today* **107–108**, 86 (2005).

- (22). A. Eleta, P. Navarro, L. Costa, M. Montes, Deposition of zeolitic coatings onto Fecralloy microchannels: Washcoating vs. in situ growing. *Microporous and Mesoporous Materials* **123**, 113 (2009).
- (23). T. Zhou, L. Li, C. Jie, Q. Shen, Q. Xie, Z. Hao, Fe-mordenite/cordierite monolith for the catalytic decomposition of nitrous oxide. *Ceramics International* **35**, 3097 (2009).
- (24). T. Wang, S. Yang, K. Sun, X. Fang, Preparation of Pt/beta zeolite–Al₂O₃/cordierite monolith for automobile exhaust purification. *Ceramics International* **37**, 621 (2011).
- (25). Y. Zhang, Q. Su¹, Z. Wang, Y. Yang, Y. Xin, D. Han, X. Yang, H. Wang, X. Gao¹, Z. Zhang, Synthesis and Toluene Adsorption/Desorption Property of Beta Zeolite Coated on Cordierite Honeycomb by an In Situ Crystallization Method. *Chemical Engineering & Technology* **31**, 1856 (2008).
- (26). F. Rezaei, A. Mosca, J. Hedlund, P.A. Webley, M. Grahn, J. Mouzon, The effect of wall porosity and zeolite film thickness on the dynamic behavior of adsorbents in the form of coated monoliths. *Separation and Purification Technology* **81**, 191 (2011).
- (27). A. Mosca, O. Öhrman, J. Hedlund, I. Perdana, D. Creaser, NO₂ and N₂ sorption in MFI films with varying Si/Al and Na/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials* **120**, 195 (2009).
- (28). J. M. Zamaro, E. E. Miró, Novel binderless zeolite-coated monolith reactor for environmental applications. *Chemical Engineering Journal* **165**, 701 (2010).
- (29). L. Zhiqiang, T. Lei, C. Liping, W. Jiancheng, B. Weiren, In situ Synthesis of Cu-SAPO-34/Cordierite for the Catalytic Removal of NO_x from Diesel Vehicles by C₃H₈. *Chinese Journal of Catalysis* **32**, 546 (2011).
- (30). M. A. Ulla, R. Mallada, J. Coronas, L. Gutierrez, E. Miró, J. Santamaría, Synthesis and characterization of ZSM-5 coatings onto cordierite honeycomb supports. *Applied Catalysis A: General* **253**, 257 (2003).
- (31). J. Hedlund, O. Öhrman, V. Msimang, E. van Steenb, W. Böhringer, S. Sibyab, K. Möller, The synthesis and testing of thin film ZSM-5 catalysts. *Chemical Engineering Science* **59**, 2647 (2004).
- (32). Francisco José Varela Gandía, Doctoral Thesis, University of Alicante, 2012.
- (33). D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, A. Linares-Solano, Characterization of Activated Carbon Fibers by CO₂ Adsorption. *Langmuir* **12**, 2820 (1996).

- (34). D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M. A. de la Casa-Lillo, A. Linares-Solano, CO₂ As an Adsorptive To Characterize Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons. *Langmuir* **14**, 4589 (1998).
- (35). F.-C. Buciuman, B. Kraushaar-Czarnetzki, Preparation and characterization of ceramic foam supported nanocrystalline zeolite catalysts. *Catalysis Today* **69**, 337 (2001).
- (36). K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*. **57**, 603 (1985).
- (37). F. J. Varela-Gandia, Á. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, D. R. Sellick, S. H. Taylor, Total oxidation of naphthalene at low temperatures using palladium nanoparticles supported on inorganic oxide-coated cordierite honeycomb monoliths. *Catalysis Science & Technology* **3**, 2708 (2013).

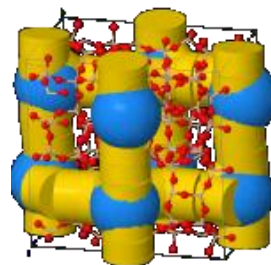


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Chapter 4

CuH-ZSM-5 as hydrocarbon traps under Cold Start conditions

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



1. Introduction

During the past years, a significant effort has been made to reduce the hydrocarbon (HC) emissions from internal combustion engines in gasoline vehicles during the cold start period. During this period, which encompasses the first 2 min of operation, 50–80 % of the total HC emissions is produced. As it was remarked in previous chapters, different solutions have been suggested to reduce these emissions, including both catalytic and some unique system approaches (1): close-coupled catalysts, electrically heated catalysed metal monoliths, chemically heated catalysts, exhaust gas ignition, preheated burners, HC traps, etc. The use of HC traps before the three-way catalyst (TWC) is a highly promising way to solve this HC emission problem because this alternative presents interesting advantages such as high efficiency, low cost, easy technical operation, and less spatial and energy requirements (1). Thus, many efforts have focused on finding an ideal adsorbent for this application. Ideal HC traps must be able to adsorb and to retain HCs until the catalyst reaches the light-off temperature (around 200 to 300 °C). At this point, HCs can be released and then oxidized in a standard TWC. In addition, this material must be able to deal with high hydrothermal stress, since HC trap temperature could reach up to 800 °C and the steam content could be up to around 10 % v/v of the total gas exhaust. Zeolites are often suggested as HC trap materials due to their stability under a variety of conditions (2, 3).

Different zeolites and zeotypes, with varying pore dimensionality and pore network connectivity, have been studied as adsorbents for HC emission control during the cold start period. Czaplewskiet et al. (4) investigated the performance of several zeolites (ZSM-5, MOR, FER, FAU, EUO, and Y) as HC traps. Burke et al. (5) studied BETA zeolite for this application, and Elangovan et al. (6) found that SSZ-33 is a promising material as HC trap. However, none of the reported HC trap materials have demonstrated the ability to achieve the requested characteristics, because it has been found that while heavier exhaust HCs (e.g., aromatics) are adequately trapped, lighter HC components in the exhaust, such as propene, always desorb from the HC trap before the TWC has reached its light-off temperature (5). In this sense, finding an

adsorbent that fulfills this requirement is a priority goal. Previous results obtained in our research group (7) showed that ZSM-5 (MFI-type framework) could be a promising material as HC trap. It was observed that propene retention under cold start conditions could be improved by cation exchanging in order to create selective adsorption points for light HC interactions.

Following the usual preparation and testing approach, none of the reported HC traps have demonstrated to achieve the requested characteristics. Thus, we have employed a different strategy to face this problem: molecular simulation tools have been used in order to design a multisite solid with specific adsorption points for the different molecules present in the exhaust gases (8). This designed multisite solid would distribute heavy HCs and water in only some of the diffusion paths avoiding any pore blockage. This property would minimise the competitive adsorption of gases increasing both light HC adsorption and resistance to diffusion out of the zeolite during the heating process.

Thus, taking into account the molecular simulation results (8) and some other experimental studies reported elsewhere, in which the stability of the zeolite was guaranteed by treatment with rare earth metals, such as cerium or lanthanum (5), or other elements such as phosphorus (9), copper (10), silver (11), or cobalt (12), samples based on copper exchanged ZSM-5 were experimentally prepared in the laboratory.

The experimental preparation of copper-exchanged zeolites was not a straightforward process. There are several studies in the literature that point out that while the majority of copper ions are in the exchangeable positions, as atomically dispersed copper ions, in some cases CuO species could be present on the outer surface of the zeolite particles, depending on the exchanging process conditions. Experimental evidence is supported by a wide variety of techniques such as TPR-H₂ (13), UV-VIS-NIR DRS (14), EPR (15), photoluminescence (16), XPS and XAES (17). These copper oxide species could not only interfere in molecules diffusion into the active sites but also promote the catalytic combustion of HCs. Therefore, both facts could affect the HC trap performance and need to be investigated.

Thus, the aim of this work was to prepare copper-exchanged ZSM-5 zeolites with different ion exchange levels and copper loadings in order to reproduce experimentally the HC behaviour of the previously multisite solid designed by molecular simulation. For this purpose, HC adsorption-desorption experiments under conditions that closely simulate the cold start period of a gasoline engine were performed.

Moreover, copper-exchanged ZSM-5 zeolite supported on cordierite monoliths was also prepared and its behaviour as hydrocarbon trap under cold start conditions was evaluated. The experimental details and the results of ZSM-5 coated monoliths are shown in the “Additional Chapter Information” included just after *Chapter 4*.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

Commercial NH₄-ZSM-5 (Zeolyst International, Si/Al = 15) was converted to H-ZSM-5 by heat treatment in air at 450 °C for 6 h, with a heating rate of 5 °C/min. The CuH-ZSM-5 samples were prepared by ion exchange of H-ZSM-5 zeolite (18, 19), with Cu(NO₃)₂·3H₂O as Cu(II) precursor, using a zeolite/solution ratio of 3 g/50 ml and maintaining stirring in a thermostatic bath at 60 rpm. Table 4.1 shows the ion-exchange conditions used. After ion exchange, the samples were filtered and washed with distilled water, and then copper exchanged zeolites were dried at 110 °C and heat treated at 550 °C for 4 h, with a heating rate of 1 °C/min. The samples were denoted as CuH-ZSM-5(1), CuH-ZSM-5(2), and CuH-ZSM-5(3).

Table 4.1. Ion-exchange conditions.

SAMPLE	Cu²⁺ concentration (M)	Temperature (°C)	Time (h)
CuH-ZSM-5(1)	3.45x10 ⁻³	77	18
CuH-ZSM-5(2)	3.45x10 ⁻³	77	22
CuH-ZSM-5(3)	0.1	40	13

2.2. Sample characterisation

Copper loading was determined by means of inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), in a Perkin Elmer Optima 4300 system. NH_3 -TPD profiles were obtained using a conventional flow-through reactor connected to a thermal conductivity detector (TCD). 100 mg of each zeolite were cleaned in flowing Ar at 500 °C for 6 h, and cooled down to 125 °C under vacuum. The samples were treated for 4 h with 1.3 kPa NH_3 /Ar flow, and the weakly adsorbed NH_3 was removed afterwards by 1 h evacuation at 125 °C. The NH_3 -TPD profiles were finally obtained by heating the reactor at 5 °C/min up to 600 °C in 30 ml/min helium flow. X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to provide information on how copper is present in the sample and its oxidation state. The apparatus was an ESCA+ (omicron) system equipped with a Mg $K\alpha$ radiation source to excite the sample ($h\nu = 1253.6$ eV). To obtain the XPS spectra, the pressure of the analysis chamber was maintained at 10^{-10} mbar. The binding energy scale was adjusted by setting the C1s transition at 284.5 eV. The textural characterisation of the zeolites was carried out by means of the adsorption of N_2 at -196 °C (Autosorb 6, Quantachrome). Prior to the adsorption measurements, the adsorbent particles were outgassed *in-situ* in vacuum (4 mbar) at 250 °C for 4 h to remove any adsorbed impurities. Surface area was calculated from nitrogen adsorption isotherms using the BET equation (S_{BET}). Total micropore volume ($V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$) was calculated applying the Dubinin–Radushkevich (DR) equation to the N_2 adsorption data at -196 °C.

Ion-exchanged powder zeolites prepared were characterised by X-ray diffraction (XRD), using a SEIFERT 2002 power diffractometer with a Cu- $K\alpha$ radiation. The scanning rate was 2°/min in the 5-50° angle. The morphology and crystal sizes of powder samples were examined by transmission electron microscopy (TEM) in a JOEL (JEM-2010) microscope.

A FTIR spectrometer (model Infinity MI60 from Mattson) with a diffuse reflectance accessory (model COLLECTOR from Spectra Tech) was used for *in-situ* DRIFTS experiments. An IR cell fitted with CaF_2 windows, which allowed temperature and gas flow composition control, was used. The gas composition was

monitored during the experiments with a mass spectrometer Pfeiffer Vacuum (model OmniStar). Before starting the experiments in presence of propene, the samples were treated in an inert atmosphere (He) at 350 °C for 30 min, in order to remove any adsorbed impurities. Then propene adsorption was carried out at room temperature and, finally, samples were heated up to 350 °C at 20 °C/min in a helium atmosphere to cause propene desorption. The gas flow used was 35 ml/min and the propene concentration was 8000 ppm. The amount of coke formed during the CST experiments was determined by the Thermal Gravimetric Analysis (TGA; TA Instruments, model SDT 2960) for samples H-ZSM-5, CuH-ZSM-5(1), CuH-ZSM-5(2) and CuH-ZSM-5(3), after being used. In these experiments, approximately 10 mg of the zeolite were used and the temperature was increased from 25 to 950 °C, with a heating rate of 10 °C/min under a constant air flow rate of 80 ml/min.

2.3. Cold Start Test (CST)

As it was previously reported in *Chapter 3*, the experimental conditions for the CST were as follows. The inlet gas composition used for HC adsorption-desorption experiments was 100 ppmv propene, 90 ppmv toluene, 1 % v/v oxygen, 10 % v/v water, and Ar balance. Steam was generated in an auxiliary reactor with temperature control and was introduced into the main stream using Ar as carrier gas. All gas flows were fixed using mass flow controllers.

The experiments were run in a fixed bed reactor (diameter = 0.457 cm) with a gas flow of 30 ml/min and using 0.20 g of sample. The reactor was externally heated and coupled to a mass spectrometer Pfeiffer Vacuum (model Omnistar). The following signals were followed: m/z 40 for argon, 42 for propene, 91 for toluene, 32 for oxygen, and 18 for water; m/z 55 and 56, related to oligomer formation, were also followed during the experiment. It is worth highlighting that only traces of these signals were detected. During the simulated CST, the reactor temperature was increased from 30 to 600 °C at 50 °C/min, keeping the maximum temperature for 30 min. In order to study the aging of zeolites, three consecutive CSTs were performed once the reactor

temperature was cooled down. To study the catalytic behaviour of the samples, the evolution of CO₂ was studied following m/z 28 and 44.

3. Results

3.1. Sample characterisation

The copper loading of the powder samples was evaluated by means of ICP-OES analysis in order to check that the copper exchanging process was successfully achieved. These data are compiled in Table 4.2, showing an increase in the copper content with both the exchanging time and the copper salt concentration.

Table 4.2. Cu Content by ICP-OES analysis and porous texture characterisation results.

SAMPLE	Cu content (wt. %)	S _{BET} (N ₂) (m ² /g)	V _{DR} (N ₂) (cm ³ /g)
H-ZSM-5	-	371	0.16
CuH-ZSM-5(1)	0.17	400	0.18
CuH-ZSM-5(2)	0.20	381	0.17
CuH-ZSM-5(3)	1.12	391	0.17

XRD patterns for the ZSM-5 before and after ion exchange are shown in Figure 4.1.

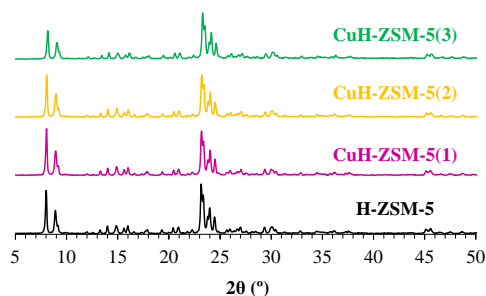


Figure 4.1. XRD diffractograms of the samples H-ZSM-5 and CuH-ZSM-5.

All samples showed peaks at $2\theta = 7.9^\circ$, 8.9° , 23.0° , 23.4° , and 23.9° , which corresponded to the specific peaks of ZSM-5 zeolite (MFI structure) (21). The Cu-exchanged zeolites diffractogram did not show relevant peaks in the region of 2θ equal to 36° and 39° , due to CuO and Cu₂O, respectively (22), indicating that Cu aggregates were not detected by XRD. However, this result is not surprising since XRD evidence could not be detected due to the presence of very tiny CuO crystallites with $d \leq 4$ nm and/or to a low copper content in the samples (23).

The NH₃-TPD profiles of the zeolites prepared in this study are compiled in Figure 4.2.

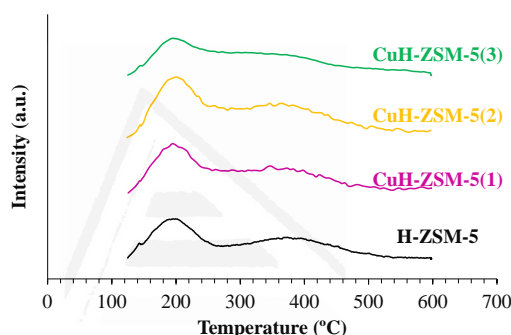


Figure 4.2. NH₃-TPD profiles of the samples H-ZSM-5 and CuH-ZSM-5.

In these samples two ammonia desorption peaks were observed, in accordance with previous studies for ZSM-5 zeolites (24, 25). The first one was found between 120 and 280 °C and was attributed to the desorption of weakly adsorbed ammonia. The high temperature peak was observed in the temperature region between 300 and 500 °C and was attributed to the ammonia desorption from strong Brønsted acid sites and/or Lewis acid sites. This peak had slightly lower intensity for the CuH-ZSM-5(3) zeolite, indicating that a lower number of strong Brønsted acid sites and/or Lewis acid sites were available and/or accessible in this material. Since almost all of the samples showed similar acid properties, a possible effect of the acidity on the different performance of these samples could be ruled out.

Table 4.2 summarizes the BET surface areas (S_{BET}) and the total micropore volume ($V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$) of ZSM-5 zeolite in acid and ion exchanged forms. The porosity characterisation pointed out that the textural properties of zeolites after the ion exchange steps did not change considerably.

The presence of CuO nanoparticles was studied by means of TEM for fresh samples and for some of the solids after three consecutive CSTs. Figure 4.3 shows TEM images of the parent zeolite H-ZSM-5 and a selection of Cu-containing H-ZSM-5 zeolites. TEM results revealed that H-ZSM-5 and CuH-ZSM-5(1) (see Figure 4.3 a and b) presented the same morphology, indicating that the low copper content in this sample was ion exchanged and atomically distributed. However, black spots were detected in the TEM image of sample CuH-ZSM-5(3) (see Figure 4.3 d), which indicated the presence of CuO nanoparticles on the outer surface of the ZSM-5 zeolite framework, with particle sizes between 1 and 10 nm. It is worth highlighting that although CuO nanoparticles were not detected for the fresh CuH-ZSM-5(2) sample (see Figure 4.3 c), these CuO nanoparticles appeared on that sample after being used (see Figure 4.3 f). For this sample, the presence of CuO in the used sample seemed to point out that CuO nanoparticles could be formed in the outer surface of the zeolite, which lately acted as seeds for CuO crystal growing under CST conditions. Interestingly, the presence of CuO was not detected by TEM in sample CuH-ZSM-5(1) after being used (see Figure 4.3 e). The formation of CuO particles has already been reported in the literature (14). Beznis and co-workers prepared ZSM-5 zeolites with different copper content (from 0.9 to 2.6 wt. %) for the oxidation of methane to methanol. TEM images showed that part of the copper was present as CuO nanoclusters on the outer surface, which were inactive for methanol production, and only the copper being part of the structure was involved in that reaction.

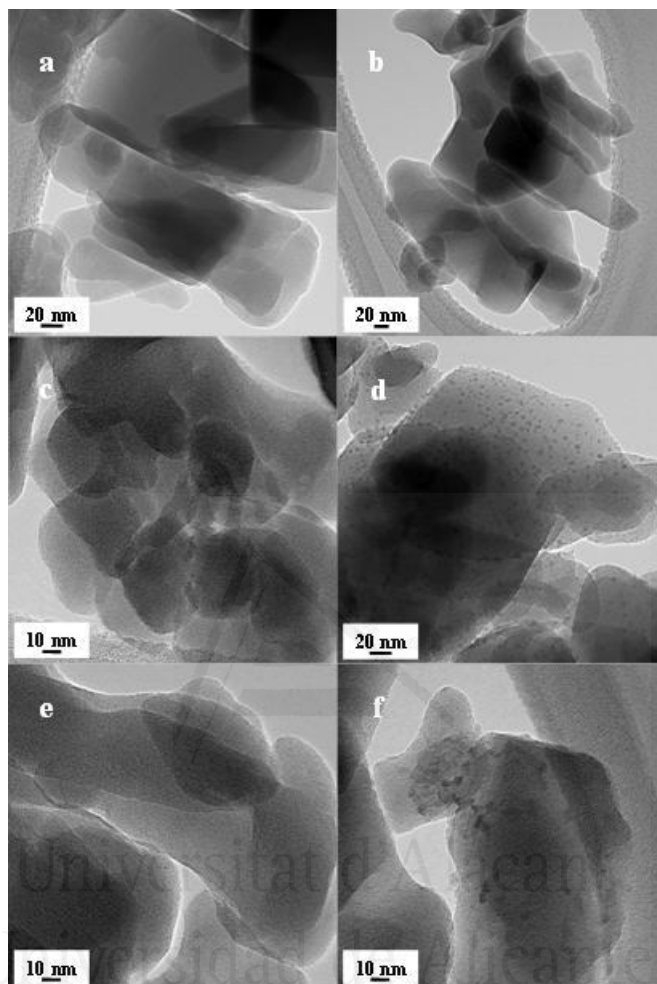


Figure 4.3. TEM images of (a) H-ZSM-5, (b) CuH-ZSM-5(1), (c) CuH-ZSM-5(2), (d) CuH-ZSM-5(3), (e) CuH-ZSM-5(1) used, (f) CuH-ZSM-5(2) used.

XPS was used to provide information on how copper is present in the different samples by following the Cu $2p_{3/2}$ transition. As it can be found in the literature, the binding energy of the Cu species in the form of CuO is about 933 eV for $2p_{3/2}$ and 953.5 eV for $2p_{1/2}$, respectively (26). Figure 4.4 shows the XPS spectra of CuH-ZSM-5(1), CuH-ZSM-5(2), and CuH-ZSM-5(3). According to XPS results, sample CuH-

ZSM-5(1) presented a marginal peak, probably due to the fact that copper cations were successfully exchanged and were mostly located inside the particles. Samples CuH-ZSM-5(2) and CuH-ZSM-5(3) had a peak at around 933 eV that could be attributed to the presence of copper as CuO with a binding energy of 933.1 eV. However, a small contribution to the intensity of this band of the intrazeolitic Cu⁺ with a binding energy of 934.3 cannot be totally excluded (27, 28). On the other hand, XPS spectrum of this sample did not show either the peak at 935.4 eV, assigned to intrazeolitic Cu²⁺ species, or that at 935.6 eV, assigned to copper in the form of isolated Cu²⁺. The presence of metallic copper or Cu₂O cannot be discarded since the characteristic peaks of these compounds appear at around 932.2 and 933.1 eV (26, 29), respectively.

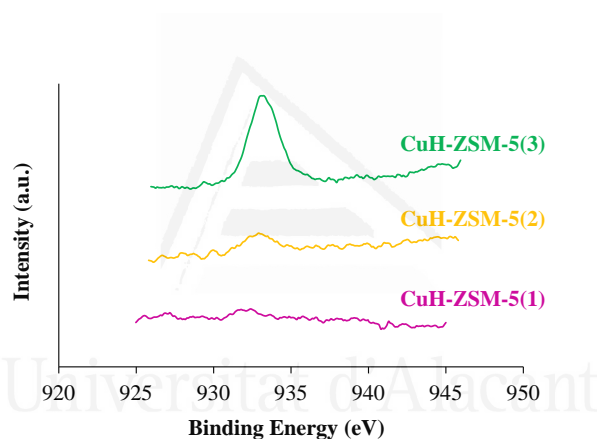


Figure 4.4. Cu 2p_{3/2} core level spectra of CuH-ZSM-5 zeolites.

3.2. Cold Start Test (CST)

Different samples were tested under experimental conditions that mimic the vehicle cold start period. Data are presented in Figure 4.5 for H-ZSM-5 and in Figure 4.6 for copper-containing H-ZSM-5.

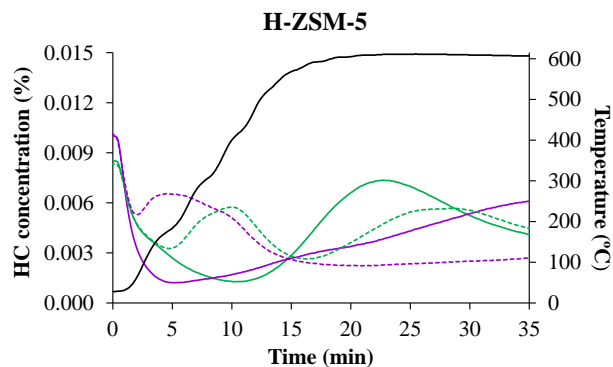


Figure 4.5. Simulated CTS performed with H-ZSM-5. Conditions: 100 ppmv propene, 90 ppmv toluene, 1 % v/v O₂, 10 % v/v H₂O and Ar balance. Purple lines represent propene concentration profiles, and green lines represent toluene. Straight lines represent the first cycle and dotted lines represent the third cycle.

The results shown in Figure 4.5 pointed out that the sample H-ZSM-5 does not have an optimum behaviour as a HC trap because the desorption of both model compounds studied took place at low temperatures. Initially, there is a decrease in the propene and toluene concentration, because during the first minutes of the CST the HC are adsorbed by the trap. After some minutes HC signals start to increase, first propene at low temperatures (at around 200 °C) and later toluene (at temperatures around 450 °C) because the trap is saturated with HC and/or the temperature is so high that adsorption is not favoured and desorption dominates the process. On the other hand, the aging effect in H-ZSM-5 zeolite produced a remarkable decrease in the adsorption capacity of the porous solid since desorption peaks of the HCs appeared at lower temperatures in the following cycles (around 75 and 150 °C for propene and toluene, respectively). As previously reported (30), non-stabilised H-ZSM-5 zeolites could suffer severe deactivation during operation, likely due to a variation of the Si/Al ratio of the zeolites, and thus variations in their hydrophobic and hydrophilic properties, which determine their adsorption and catalytic properties as well as coke formation. In this sense, it should be mentioned that the TGA experiment of the sample H-ZSM-5

revealed that the coke formed during the CST experiments corresponds to 4.5 wt. %, which is in agreement with previous result obtained in our research group (30). Finally, it is worth highlighting that final concentration was always lower than the corresponding inlet concentration, since HC catalytic combustion was taking place as it was confirmed by following the CO₂ evolution (see Figure 4. 7).

CSTs corresponding to Cu-containing ZSM-5 zeolites prepared at different conditions (see Table 4.1) are plotted in Figure 4.6.

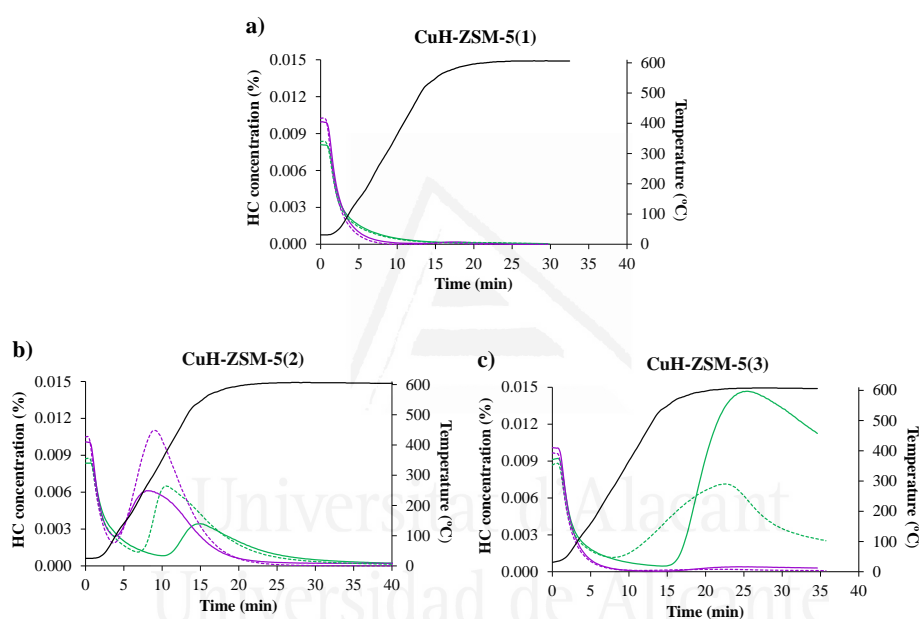


Figure 4.6. CSTs performed with Cu-containing ZSM-5 zeolites: a) CuH-ZSM-5(1), b) CuH-ZSM-5(2), and c) CuH-ZSM-5(3). Conditions: 100 ppmv propene, 90 ppmv toluene, 1% v/v O₂, 10% v/v H₂O and Ar balance. Purple lines represent propene concentration profiles, and green lines represent toluene. Straight lines represent the first cycle and dotted lines represent the third cycle.

After 18 h of exchanging time (sample CuH-ZSM-5(1)), see Figure 4.6 a), it was observed that both propene and toluene remained adsorbed and non-HC emissions

were detected in any of the three cycles. In these experiments the CO₂ concentration was monitored, and it was observed that CO₂ was released from 550 °C, indicating that catalytic combustion was taking place at this high temperature (see Figure 4.7). This fact pointed out that the remarkable performance of this solid should not be linked to a positive role of the active sites as total oxidation catalyst but to a strong interaction of propene and toluene with the partially copper-exchanged zeolite, which gave the material excellent performance as HC trap. After that, longer exchanging times were also studied. Surprisingly, in the case of CuH-ZSM-5(2), it was observed that these exchanging conditions led to a solid from which propene was released at very low temperature (about 100 °C), and in addition, some deactivation was observed in the case of toluene retention, which was released at lower temperature in the third cycle. As it was shown in the TEM image (see Figure 4.3 f), copper nanoparticles were detected on the surface of this solid. This fact pointed out that longer exchanging times were not suitable for this application since some of the exchanged copper was not incorporated in the zeolite structure as extra-framework cations, which seemed to be the active sites for selective adsorption of light HCs in the traps. Then, different exchanging conditions (see Table 4.1) were used in order to increase the amount of extra-framework copper cations (sample CuH-ZSM-5(3)). A different performance was observed in the case of this solid. While propene molecules were not released during the CSTs, toluene desorption was observed at around 300 °C. In addition, a severe deactivation for toluene adsorption was observed for this material. TGA experiments of the copper-containing zeolites after the CST were also performed, and the results indicated that the coke formed in these samples is slightly lower than in the H-ZSM-5 zeolite (~3 wt. % in all the CuH-ZSM-5 samples) because, as we previously reported (30), a higher density of acid sites leads to higher coke content.

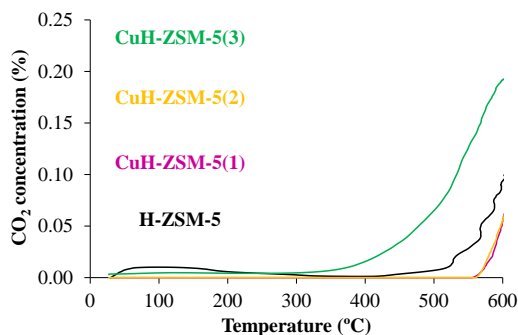


Figure 4.7. CO₂ evolution during the third CST. Conditions: 100 ppmv propene, 90 ppmv toluene, 1 % v/v O₂, 10 % v/v H₂O and Ar balance.

3.3. *In-Situ* DRIFT experiments

To understand the interaction between HCs and the different samples and their behaviour as HC traps, *in-situ* DRIFT spectra were recorded during propene adsorption and desorption experiments. Figure 4.8 shows the DRIFT spectra of CuH-ZSM-5(1) and CuH-ZSM-5(3). Firstly, a blank test was carried out under a helium atmosphere in order to eliminate any possible interference. Then, IR spectra were recorded at different times (from 2 to 60 min, when the zeolite breakthrough time was reached) during propene adsorption at room temperature.

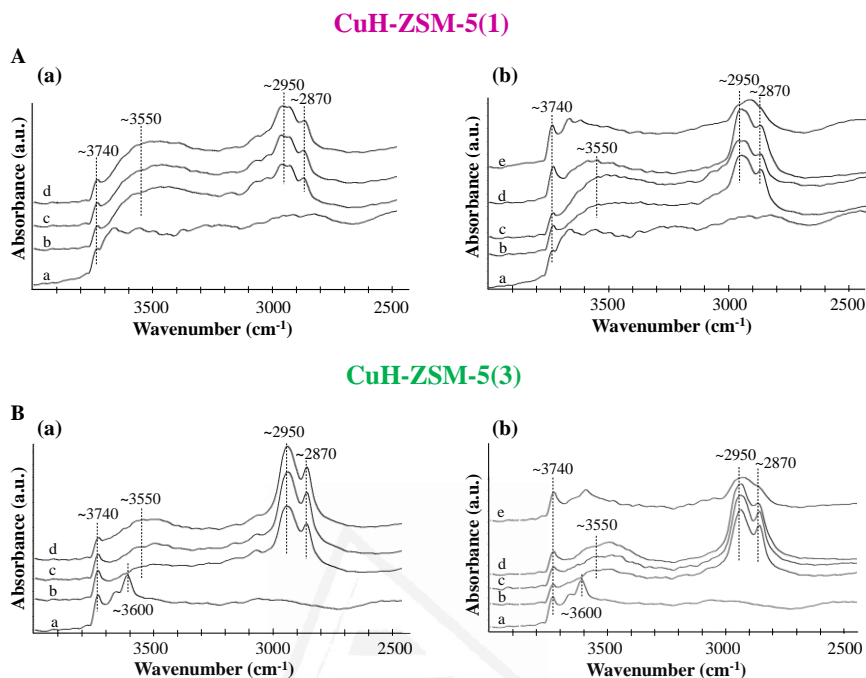


Figure 4.8. DRIFT spectra of samples (A) CuH-ZSM-5(1) and (B) CuH-ZSM-5(3) during propene adsorption and desorption experiments. (a) During propene adsorption at different adsorption times: a, in helium atmosphere; b, after 2 min; c, after 10 min; d, after 60 min. (b) During propene desorption experiment at different temperatures: a, in helium atmosphere; b, at a temperature of 50 °C; c, at 150 °C; d, at 250 °C; e, at 350 °C.

Regarding the different features observed in the samples before propene adsorption (see Figure 4.8 A (a) a and B (a) a), a peak in the O–H stretching region and centered at 3740 cm^{-1} could be observed for both samples. This peak corresponded to the $\nu(\text{OH})$ stretching of free silanols mainly located on the external surface (31). In sample CuH-ZSM-5(3) a second band at 3600 cm^{-1} appeared, which could be due to the $\nu(\text{OH})$ of strongly acidic $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ Brønsted groups present inside the channels (31-33). In the case of CuH-ZSM-5(1), this peak had lower intensity,

indicating the presence of a smaller number of strongly acidic Si(OH)Al Brønsted groups in the zeolite structure. This band at 3600 cm^{-1} was also observed in the ZSM-5 acid form (spectrum not shown here).

Related to the spectra recorded during propene adsorption, the most relevant spectroscopic features observed after interaction with propene were as follows (31): (a) the band associated with the external silanols (3740 cm^{-1}) was left nearly unperturbed; (b) the band due to the strong Brønsted sites (3600 cm^{-1}) disappeared; (c) a broad and low intensity band at 3550 cm^{-1} due to the formation of hydrogen-bonded complexes involving unreacted Brønsted sites and oligomeric chains was formed; and (d) bands due to both $\nu(\text{CH}_3)$ (2950 cm^{-1}) and $\nu(\text{CH}_2)$ (2870 cm^{-1}), which were attributed to oligomers entrapped in the zeolitic channel, appeared simultaneously.

In both samples, CuH-ZSM-5(1) and CuH-ZSM-5(3), the intensity and width of the peaks remained almost unchanged with increasing adsorption time, which suggests that there were no changes in the interaction of the propene molecules with the zeolite surface during the adsorption.

In addition, to test the strength of the interaction between propene and the different samples, spectra during propene desorption were recorded. To desorb propene, samples were heated to $350\text{ }^\circ\text{C}$ under a helium flow and the IR spectra were recorded every $25\text{ }^\circ\text{C}$. A similar behaviour was observed for both samples. Figure 4.8A(b) and B(b) show the DRIFT spectra during propene desorption in CuH-ZSM-5(1) and CuH-ZSM-5(3) samples, respectively, at different temperatures (50 , 150 , 250 , and $350\text{ }^\circ\text{C}$) and the blank spectrum obtained in helium atmosphere. It can be observed that the characteristic band of the interaction between zeolite and propene did not disappear completely after heating the samples at $350\text{ }^\circ\text{C}$, and a broad band due to the vibration of CH_2 and CH_3 species remained, indicating that propene was retained in the zeolites even at high temperatures. This fact was in agreement with CST data.

4. Discussion

As mentioned in the introduction, molecular simulation was used to design a multisite solid with specific adsorption points for the different molecules present in the exhaust gases (8). In this sense, molecular simulation data showed that partially exchanged copper zeolites could be very promising HC traps when propene, toluene, and water molecules were used in the simulations as model compounds. It was observed that when both copper and protons were present in the ZSM-5 structure, multiple selective adsorption sites were created, and most interestingly, free adsorption sites were available for the retention of light HCs. Briefly, water molecules tended to locate at those intersections close to the copper cations, while propene molecules tended to locate through the straight and sinusoidal channels where copper was not present. In addition, toluene was more likely located at those intersections where copper was not in the proximity. Thus, a solid was designed where the copper cations strongly attracted water molecules leaving the rest of the adsorption sites for the other molecules in the exhaust, which minimised the competitive adsorption of gases. Another possible positive aspect of this solid was that the presence of some intersections free of water molecules could facilitate the pathway of the different HCs to the inner zeolite active sites. Different results were found in the case of the parent H-ZSM-5 zeolite where water tended to locate in all the channel intersections thus likely blocking the diffusion of HC molecules to inner adsorption sites (8), which could explain the poor performance of this solid under cold start conditions (8).

These findings seem to be in accordance with the experimental results obtained for partially copper-exchanged zeolites in this work, since it was observed that an optimum partially copper-exchanged zeolite could behave as an ideal trap under simulated cold start conditions. Thus, it was demonstrated that the amount of copper as extra framework cation and the presence of CuO surface nanoparticles were both key parameters determining the performance of these solids as HC traps. This fact highlighted the paramount importance of the exchanging process conditions. In this sense, solid exchanged for 18 h (sample CuH-ZSM-5(1)) had a good performance in HC abatement. This exceptional behaviour for propene adsorption was confirmed by

in-situ DRIFTS since it was found that HC molecules were strongly retained and remained inside the porosity even after thermal desorption at 350 °C. Accordingly, evolution CO₂ for this solid was detected only at higher temperature, 550 °C, due to combustion of the adsorbed HCs before they were released during heating. This fact pointed out that the HC desorption in this solid was delayed up to, at least, 550 °C, which was a very remarkable result.

Longer exchanging times were also studied (sample CuH-ZSM-5(2)). Surprisingly, it was found that a longer exchanging time led to a solid that was unsuitable as HC trap. For this material, not only propene was released at low temperature (below TWC requirements), but also trap deactivation was observed for toluene abatement. According to XPS results, it could be observed that the formation of CuO nanoparticles on the zeolite surface instead of proton exchanging seemed to be preferred at longer exchanging times, decreasing the amount of copper species present as extra framework cations. In addition, TEM results of the used samples showed that these CuO nanoparticles tended to sinter during the reaction test since CuO nanoparticles were clearly detected in the surface of this sample (see Figure 4.4f). These facts could explain the poor performance of this solid as HC trap since the amount of exchanged copper seemed to be very low and, in addition, CuO nanoparticles could be partially blocking the access to the inner microporosity of the zeolite. Sintering and growing of CuO surface nanoparticles could also explain the deactivation process observed in the case of toluene retention, since toluene molecular size is higher than that of propene and, therefore, steric constraints were more important for this molecule.

Finally, different exchanging conditions were selected in order to increase the amount of exchanged copper (sample CuH-ZSM-5(3)). An exceptional propene retention capacity was observed for this zeolite. However, toluene retention capacity was initially superior (over TWC requirements) but decreased during cyclic operation. According to ICP-OES data, the total amount of copper in this sample was much higher than the amount found in the other samples. Thus, although CuO nanoparticles were clearly detected by TEM and XPS, exchanged copper was likely higher than that

for CuH-ZSM-5(2), leading to a good performance for light HC abatement. Unfortunately, this HC trap was not suitable for the abatement of heavy HCs. Again, this could be related to the fact that CuO nanoparticles were sintering in the outer ZSM-5 zeolite surface during cyclic operation, and this could result in a zeolite deactivation as toluene trap, due to the higher molecule size of toluene compared with that of propene.

5. Conclusions

The obtained results revealed that the partial substitution of extra-framework protons by copper cations made CuH-ZSM-5 ideal materials as HC traps. Results of HC CSTs pointed out that copper loading and location played an important role in the behaviour of copper ion exchanged ZSM-5 zeolites as HC trap. Among all of the zeolites studied, CuH-ZSM-5(1) was the zeolite that showed the best performance both in terms of HC trap efficiency and stability against aging after several CST cycles. Thus, the fact that the copper was ion-exchanged in the zeolite seemed to play an important role against aging, while a deactivation was observed for the other samples due to the sintering of CuO nanoparticles on the outer zeolite surface. However, a higher number of cycles under real conditions should be performed in order to ensure the stability of the sample and the exceptional HC removal efficiency observed for this solid.

References

- (1). M. V. Navarro, B. Puértolas, T. García, R. Murillo, A.M. Mastral, F.J. Varela-Gandía, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Bueno-López, Experimental and simulated propene isotherms on porous solids. *Applied Surface Science* **256**, 5292 (2010).
- (2). D. S. Lafyatis, G. P Ansell, S. C Bennett, J. C Frost, P. J Millington, R. R Rajaram, A. P Walker, T. H Ballinge, Ambient temperature light-off for automobile emission control. *Applied Catalysis B: Environmental* **18**, 123 (1998).
- (3). A. Iliyas, M. H. Zahedi-Niaki, M. Eic, S. Kaliaguine, Control of hydrocarbon cold-start emissions: A search for potential adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials* **102**, 171 (2007).
- (4). K. F. Czaplewski, T. L. Reitz, Y. J. Kim, R. Q. Snurr, One-dimensional zeolites as hydrocarbon traps. *Microporous and Mesoporous Materials* **56**, 55 (2002).
- (5). N. R. Burke, D. L. Trimm, R. F. Howe, The effect of silica:alumina ratio and hydrothermal ageing on the adsorption characteristics of BEA zeolites for cold start emission control. *Applied Catalysis B: Environmental* **46**, 97 (2003).
- (6). S. P. Elangovan, M. Ogura, M. E. Davis, T. Okubo, SSZ-33: A Promising Material for Use as a Hydrocarbon Trap. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 13059 (2004).
- (7). J. M. López, M.V. Navarro, T. García, R. Murillo, A.M. Mastral, F.J. Varela-Gandía, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, Screening of different zeolites and silicoaluminophosphates for the retention of propene under cold start conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* **130**, 239 (2010).
- (8). B. Puertolas, M. Navlani-García, J. M. López, T. García, R. Murillo, A. M. Mastral, M. V. Navarro, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, Molecular simulation design of a multisite solid for the abatement of cold start emissions. *Chemical Communications* **48**, 6571 (2012).
- (9). G. Yang, J. Zhuang, Y. Wang, D. Zhou, M. Yang, X. Liu, X. Han, X. Bao, Enhancement on the hydrothermal stability of ZSM-5 zeolites by the cooperation effect of exchanged lanthanum and phosphoric species. *Journal of Molecular Structure* **737**, 271 (2005).

- (10). R. A. Grinsted, H. W. Jen, C. N. Montreuil, M. J. Rokosz, M. Shelef, The relation between deactivation of CuZSM-5 in the selective reduction of NO and dealumination of the zeolite. *Zeolites* **13**, 602 (1993).
- (11). X. He, X. Huang, Z. Wang, Y. Yan, The role of silver species on the hydrothermal stability of zeolite catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* **142**, 398 (2011).
- (12). J. N. Armor, T. S. Farris, The unusual hydrothermal stability of Co-ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental* **4**, L11 (1994).
- (13). J. Sárkány, J. d'Itri, W. H. Sachtler, Redox chemistry in excessively ion-exchanged Cu/Na-ZSM-5. *Catalysis Letters* **16**, 241 (1992).
- (14). N. Beznis, B. Weckhuysen, J. Bitter, Cu-ZSM-5 Zeolites for the Formation of Methanol from Methane and Oxygen: Probing the Active Sites and Spectator Species. *Catalysis Letters* **138**, 14 (2010).
- (15). S. C. Larsen, A. Aylor, A. T. Bell, J. A. Reimer, Electron Paramagnetic Resonance Studies of Copper Ion-Exchanged ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 11533 (1994).
- (16). J. Dedecek, B. Wichterlova, Siting and Redox Behavior of Cu Ions in CuH-ZSM-5 Zeolites. Cu⁺ Photoluminescence Study. *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 5721 (1994).
- (17). E. Shpiro, W. Grünert, R. Joyner, G. Baeva, Nature, distribution and reactivity of copper species in over-exchanged Cu-ZSM-5 catalysts: an XPS/XAES study. *Catalysis Letters* **24**, 159 (1994).
- (18). V. Nieminen, N. Kumar, J. Datka, J. Päivärinta, M. Hotokkac, E. Laine, T. Salmi, D.Yu. Murzin, Active copper species in 1-butene skeletal isomerization: comparison between copper-modified MCM-41 and beta catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* **60**, 159 (2003).
- (19). V. G. Komvokis, E. F. Iliopoulou, I. A. Vasalos, K. S. Triantafyllidis, C. L. Marshall, Development of optimized Cu-ZSM-5 deNO_x catalytic materials both for HC-SCR applications and as FCC catalytic additives. *Applied Catalysis A: General* **325**, 345 (2007).
- (20). A. E. W. Beers, T. A. Nijhuis, N. Aalders, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, BEA coating of structured supports—performance in acylation. *Applied Catalysis A: General* **243**, 237 (2003).
- (21). International zeolite association website: <http://www.iza-online.org/>. Acces April 2014.

- (22). K. C. C. Kharas, H. J. Robota, D. J. Liu, Deactivation in Cu-ZSM-5 lean-burn catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2**, 225 (1993).
- (23). J. Y. Yan, G. D. Lei, W. M. H. Sachtler, H. H. Kung, Deactivation of Cu/ZSM-5 Catalysts for Lean NO_x Reduction: Characterization of Changes of Cu State and Zeolite Support. *Journal of Catalysis* **161**, 43 (1996).
- (24). F. Lónyi, J. Valyon, On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials* **47**, 293 (2001).
- (25). N. Katada, H. Igi, J.-H. Kim, Determination of the Acidic Properties of Zeolite by Theoretical Analysis of Temperature-Programmed Desorption of Ammonia Based on Adsorption Equilibrium. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 5969 (1997).
- (26). O. M'Ramadj, B. Zhang, D. Li, X. Wang, G. Lu, Catalytic Combustion of Methane over High Copper-Loading ZSM-5 Catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry* **16**, 258 (2007).
- (27). L. Landong, C. Jixin, Z. Shujuan, Z. Fuxiang, G. Naijia, W. Tianyou, L. Shuliang, Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides from Exhaust of Lean Burn Engine over In-Situ Synthesized Cu-ZSM-5/Cordierite. *Environmental Science & Technology* **39**, 2841 (2005).
- (28). C. Dossi, A. Fusi, G. Moretti, S. Recchia, R. Psaro, On the role of carbonaceous material in the reduction of Cu²⁺ to Cu⁺ in Cu-ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General* **188**, 107 (1999).
- (29). F. E. López-Suárez, A. Bueno-López, M. J. Illán-Gómez, A. Adamski, B. Ura, J. Trawczynski, Copper Catalysts for Soot Oxidation: Alumina versus Perovskite Supports. *Environmental Science & Technology* **42**, 7670 (2008).
- (30). B. Puértolas, J. M. López, M. V. Navarro, T. García, R. Murillo, A. M. Mastral, F. J. Varela-Gandía, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, Abatement of hydrocarbons by acid ZSM-5 and BETA zeolites under cold-start conditions. *Adsorption* **19**, 357 (2013).
- (31). S. Bordiga, B. Civalieri, G. Spoto, C. Pazè, C. Lamberti, P. Ugliengo, A. Zecchina, Repulsive and attractive interactions between Brønsted sites and hydrocarbon species with partial carbocationic character in restricted spaces: comparison of IR results and abinitio calculations. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **93**, 3893 (1997).
- (32). X. Wang, H. Chen, W. M. H. Sachtler, Selective reduction of NO_x with hydrocarbons over Co/MFI prepared by sublimation of CoBr₂ and other methods. *Applied Catalysis B: Environmental* **29**, 47 (2001).

- (33). F. Lónyi, H. E. Solt, J. Vályon, A. Boix, L. B. Gutierrez, The SCR of NO with methane over In,H- and Co,In,H-ZSM-5 catalysts: The promotional effect of cobalt. *Applied Catalysis B: Environmental* **117–118**, 212 (2012).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Additional Chapter Information: HC trap based on CuH-ZSM-5 supported on cordierite monoliths

1. Experimental

1.1. Sample preparation

To get structured hydrocarbon traps, cordierite monoliths were coated with ZSM-5 by using the same *dip-coating* procedure developed to prepare BETA zeolite coated monoliths (*Chapter 3*).

In this case, a systematic study was also carried out in order to optimise the parameters used for the coating procedure. However, this study is not included here for the aim of brevity, but only the experimental procedure for the preparation of one sample based on CuH-ZSM-5 supported on cordierite monolith will be explained.

Firstly, aqueous suspensions containing 25 wt. % commercial ZSM-5 zeolite (NH₄-ZSM-5 with Si/Al 15.0; Zeolyst International) were prepared. Colloidal silica (Ludox AS-40, 40 wt. % colloidal suspension of silica in water) was used as a binder. The standard amount of Ludox added to the solvent was 1 wt. % (based on the ZSM-5 zeolite). In addition, a surfactant (4.5 g/l; Teepol) was also added to the solvent to disperse the zeolite crystals. A homogeneous slurry was obtained by using a high-shear mixer (ULTRA-TURRAX T 25 from IKA Labortechnik) running at 13.000 rpm for 1–2 min. The viscosity of the zeolite suspensions was measured as 2.8 cP for ZSM-5 slurry, by using a VIBRO viscometer (AFORA model SV-Aseries). As in the case of BETA-coated monoliths, the monolith was dipped in the zeolite suspensions for 3 min, and then the excess of slurry was removed by blowing compressed air. The monolith was dried for 12 h at room temperature under dynamic conditions to ensure the homogeneous distribution of the zeolite layer along the monolith channels. This coating process was repeated three times to tune the zeolite loading. The coated monolith was initially heat-treated in air at 200 °C for 4 h (heating rate = 1 °C/min),

and subsequently heated up to 400 °C in air (heating rate = 10 °C/min) for surfactant removal and to obtain the acidic form of the coated monolith. The as-prepared coated monolith was immersed in water and treated with ultrasound for 1 h at 25 °C to remove any loosely bound zeolite. Then the sample was dried at 100 °C for 24 h, and the monolith was weighed to determine the zeolite loading weight-loss. The ultrasound treatment was repeated several times until a constant weight was achieved. Sample prepared in this way was denoted as MZSM(25)-3-d (indicating that the monolith was prepared by using aqueous suspensions containing 25 wt. % commercial ZSM-5, three consecutive coating steps and *dip-coating* method).

MZSM5(25)-3-d coated monolith was ion exchanged with copper by using the same experimental conditions as for powder sample CuH-ZSM-5(1) (77 °C and 18 h). Afterwards, the monolith was washed with distilled water, dried at 110 °C and heat treated up to 550 °C for 4 h with a heating rate of 1 °C/min. This sample was denoted as MCuH-ZSM-5(1).

1.2. Sample characterisation

The prepared MCuH-ZSM-5(1) monolith was carefully cut with parallel cuts to the monolith axis to analyse the surface of the monolith channels and evaluate the thickness and homogeneity of the coated layer by scanning electron microscope (JEOL microscope model JSM-80 and Hitachi microscope model S-3000N). In order to improve the images, samples were coated with a thin gold layer.

Moreover, as it was done for powder sample, the textural characterisation of the coated monolith was carried out by N₂ adsorption at -196 °C and CO₂ at 0 °C, respectively.

1.3. Cold Start Test (CST)

The experimental conditions used to perform the CST for coated monolith were the same as for powder samples. In this case the reactor had a diameter of $d = 2$ cm and the gas flows used were 30, 60, 100 and 200 ml/min.

2. Results

2.1. Sample characterisation

The zeolite weight increase after 3 consecutive *dip-coating* steps in sample MZSM5(25)-3-d correspond to 13.5 wt. % (~ 0.19 g of zeolite). SEM images of the cordierite raw material and the top and cross-sectional view of the coated monolith are included in Figure AI.4.1.

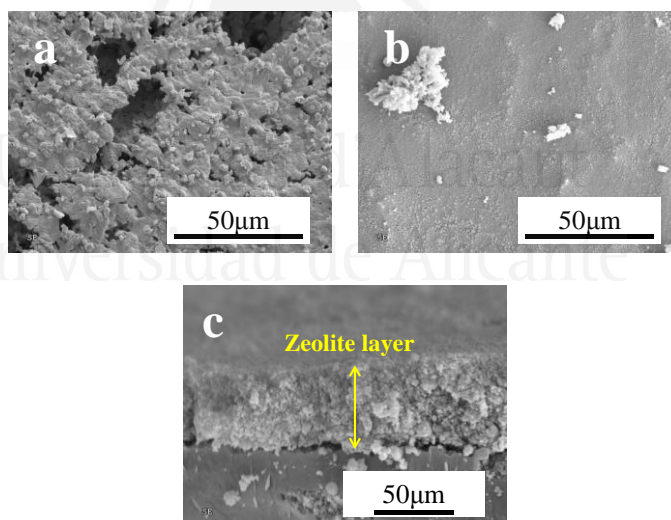


Figure AI.4.1. SEM images corresponding to the raw cordierite monoliths and MCuH-ZSM-5(1) coated monolith: a) top view of raw cordierite, b) top view of MCuH-ZSM-5(1) coated monolith and c) cross-sectional view of MCuH-ZSM-5(1) coated monolith.

As it can be noticed in Figure AI.4.1, uncovered areas of the cordierite surface were not observed in the coated monolith after 3 consecutive *dip-coating* steps. However, it should be highlighted that a systematic study of the experimental procedure was needed in order to get this complete coverage of the cordierite surface (results not shown here). After the coating steps, the cordierite macroporosity was completely blocked by the zeolite layer, thus, a continuous and stable zeolite layer was obtained due to its anchorage on the cordierite surface. Moreover, the cross-sectional image analysis revealed that the average thickness of the zeolite layer could be estimated as 15 μm .

The BET surface area (S_{BET}) and the total micropore volume ($V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$) of sample MCuH-ZSM-5(1) were also determined. The results obtained after this characterisation revealed that the zeolite textural properties after the coating steps were not significantly different from the counterpart zeolite powder (CuH-ZSM-5(1) (S_{BET} : 400 and 313 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{zeolite}}$; $V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$: 0.18 and 0.14 $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{zeolite}}$, for CuH-ZSM-5(1) and MCuH-ZSM-5(1), respectively). However, a slight decrease in the S_{BET} and $V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$ could be appreciated, suggesting that a partial blockage of the zeolite porosity was caused by the binder used to prepare the zeolite slurry.

2.2. Cold Start Test (CST)

Bearing in mind the aforementioned remarkable performance of the powder sample CuH-ZSM-5(1) as hydrocarbon trap and considering that, from a practical point of view, the direct use of powder materials would lead to several problems (such as high pressure drops), the evaluation of the MCuH-ZSM-5(1) coated monolith is of great interest from an application point of view. For this purpose, CST tests were carried out by using the same experimental conditions as in the case of the powder sample and very similar zeolite amount (0.20 g of powder sample and 0.19 g of zeolite coating the cordierite surface). The hydrocarbon profiles obtained are plotted in Figure AI.4.2. Moreover, the effect of the space velocity in the hydrocarbon trap performance

of the supported sample was also evaluated by using different gas flow rates (from 30 ml/min, the same as used for powder samples, up to 200 ml/min).

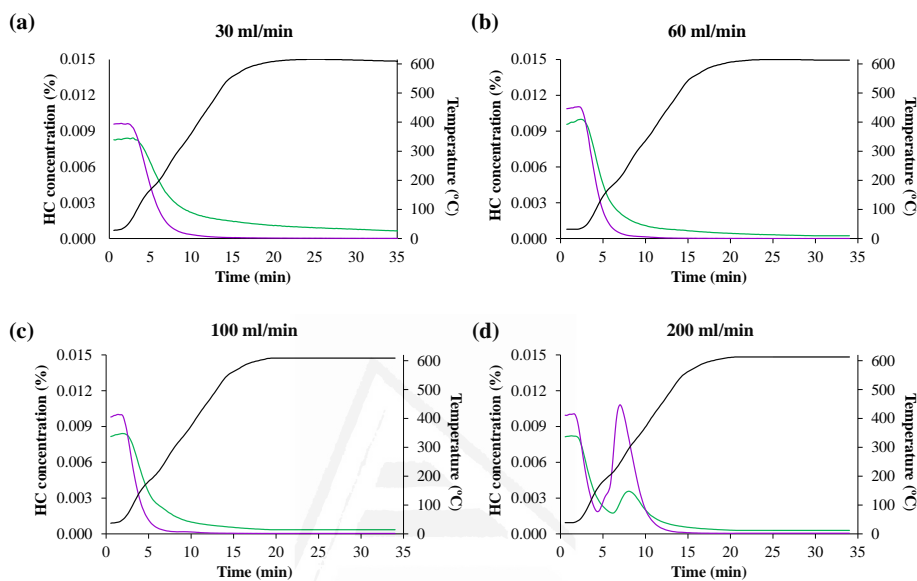


Figure AI.4.2. CSTs performed with MCuH-ZSM-5(1) monolith with different gas flow rates: a) 30 ml/min. b) 60 ml/min, c) 100 ml/min and d) 200 ml/min. Conditions: 100 ppmv propene, 90 ppmv toluene, 1 % v/v O₂, 10 % v/v H₂O and Ar balance. Purple lines represent propene concentration profiles, and green lines represent toluene.

The hydrocarbon profiles shown in Figure AI.4.2.a) (using 30 ml/min) indicated that the supported CuH-ZSM-5(1) zeolite displayed the same hydrocarbon trap performance as the powder sample, since both propene and toluene molecules remained adsorbed during all the CST experiment. The same behaviour was observed for higher gas flows (Figure AI.4.2. b) and c)), pointing out the effective hydrocarbon trap behaviour of sample CuH-ZSM-5(1). However, when the gas flow is increased up to 200 ml/min, an important worsening of the hydrocarbon trap performance was

observed, since both hydrocarbons were desorbed at not very high temperatures (150 and 210 °C, for propene and toluene, respectively). This can be explained by the fact that under these experimental conditions (hydrocarbon concentrations in the gas stream and gas flow) a high number of hydrocarbon molecules are feeding the adsorbent and the hydrocarbon trap is not able to retain all these molecules. This hydrocarbon trap performance when high gas flow is used could be improved by using higher zeolite loading on the cordierite monoliths or different hydrocarbon trap configuration.

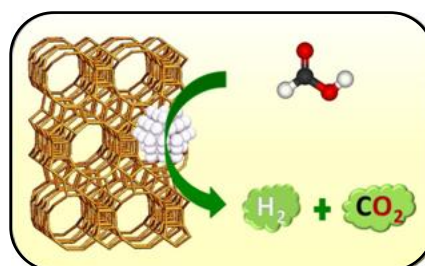


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Chapter 5

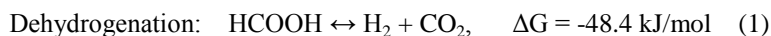
Hydrogen production from formic acid dehydrogenation catalysed by Pd nanoparticles supported on zeolites

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



1. Introduction

Nowadays the demand for energy is getting more and more attention and, in this sense, hydrogen is considered one of the most promising clean energy carriers, since it has several advantages with respect to fossil fuels. The main benefits of using H₂ as an energy vector lie in the fact that it is an inexhaustible fuel and the only product of its combustion with oxygen is water (1). However, one of the major drawbacks to the use of hydrogen as fuel is its storage. For this reason, a lot of effort is being made in order to get a suitable material, which is able to fulfill the hydrogen storage requirements. Several kinds of materials have been considered for the hydrogen storage, either physical storage or chemical one. In relation to the physical methods, hydrogen can be stored as compressed gas or as a cryogenic liquid (2), as well as by physical adsorption on the surface of porous solid materials, with carbon materials (3-5), organic polymers (6, 7), zeolites (8, 9), Metal–Organic Frameworks (MOFs) (10, 11) and clathrate hydrates (12, 13) as the main adsorbents. Concerning the chemical storage, hydrogen storage can take place in solid (hydrides, alanates, amides and imides, among others) (14, 15) or liquid phase components (hydrazine, alcohols and formic acid (FA), among others) (16, 17). FA, which has gravimetric and volumetric hydrogen capacities of 4.4 wt. % and 52 g/l (18), respectively, has recently received attention as a hydrogen source since it is nontoxic and liquid at room temperature (density, 1.22 g/cm³) (19). It is well known that the FA decomposition can take place following two different pathways:



As one of the main goals of hydrogen production is its use in fuel cells, the dehydration reaction must be avoided in order to obtain H₂ streams free of CO (or at least with CO concentration below 10 ppm) because this gas acts as a poison for the Pt electrodes used in fuel cells (20), and that is the reason why several approaches have been made to obtain a suitable catalyst for the selective dehydrogenation of FA. Among all the catalysts studied in this application, those based on palladium

nanoparticles seem to be very promising, since relatively high amount of H₂ was generated and high selectivity was achieved at room temperature (17, 21, 22). Metal nanoparticles (NPs) are widely applied in catalysis due to their extremely small size and high surface-to-volume ratio, which make them very interesting candidates as active phase in several catalysts. However, when this kind of metal nanoparticles is used, some problems related to NPs aggregation may occur and they might reduce both the catalytic activity and selectivity (23). Hence, one possible solution for this problem could be the use of a stabilising agent, which would prevent the metal nanoparticles from the sintering process. The use of several stabilising agents, such as dendrimers (24), tetraalkylammonium salts (25) or ionic liquids (26) has already been reported, but polymers are one of the most used stabilising agents (27, 28). Among these polymers, Polyvinylpyrrolidone (PVP) is one of the most common (29) combined with different synthesis strategies, such as electrochemical methods (30), or reduction-by-solvent method (31).

Several kinds of materials have been used as catalyst support of metallic nanoparticles in the FA decomposition (i.e. macroreticular resin (21), graphene oxide (32), amines (33), MOFs (22) and so on). Although zeolites constitute one of the most important groups of heterogeneous catalysts supports with large scale applications (34), to our knowledge, their use in this application has not been reported yet. These materials are crystalline aluminosilicates, which have unique properties, such as thermal stability, relatively high surface area, intrinsic acidity, defined microporosity and ion exchange capacity, which make them suitable materials in different applications.

There are many different frameworks structures. The supports studied in this work are zeolite BETA (Framework Type *BEA with 3-dimensional channels and pores system consisting of 12-membered-rings with two opening channel diameter of 0.56x0.56, and one of 0.77x0.66 nm), zeolite ZSM-5 (Framework Type MFI with 3-dimensional channels and pores system consisting of 10-membered-rings with opening channel diameter of 0.51x0.55 and 0.53x0.56 nm) and zeolite Y (Framework Type FAU with 3-dimensional channels and a pore system consisting of 12-membered rings

with opening channel diameter of 0.74x0.74 nm) (35, 36). Among them, it is well known that BETA zeolite is a promising heterogeneous catalyst for several liquid-phase reactions (37, 38).

Considering all the above-mentioned, the goal of the present work is to prepare catalysts based on PVP-stabilised palladium nanoparticles supported on different zeolites (BETA, ZSM-5 and Y) and to study their performance in the formic acid dehydrogenation reaction at low temperature.

2. Experimental

2.1. Synthesis and purification of nanoparticles

Palladium nanoparticles were synthesised in an inert Argon atmosphere by following the reduction by solvent method, as it was reported by our research group elsewhere (31, 39). The palladium precursor was Pd(ac)₂ (98%, Sigma–Aldrich) and the stabilising agent used was polyvinylpyrrolidone (PVP, 40 K, Sigma–Aldrich). The metal nanoparticles were synthesised by the following experimental procedure.

For solution 1, 1.114 g (10 mmol) of PVP (stabilising agent) were added to 120 ml of ethylene glycol in a three-necked round-bottomed flask and the solution was stirred at 80 °C for 2 h, using a magnetic stirrer and an oil bath.

For solution 2, 0.2245 g (1 mmol) of Pd(ac)₂ were dissolved in 50 ml of dioxane by stirring for 2 h at room temperature using a magnetic stirrer. The colour of this solution was light orange.

After the solutions preparation, solution 1 was cooled down to 0 °C with an ice bath and 3 ml of 1M NaOH solution were added under stirring in order to adjust the pH of the resulting mixture. Then, solution 2 was poured into solution 1 under vigorous stirring in order to ensure homogenisation and the final mixture was heated up to 100 °C. The solution changed its color from light orange to dark brown, which indicated that the metallic colloid had formed (40). Then, heating was maintained for

2 h, after which the bath was removed and the colloidal suspension was cooled down to room temperature.

Once the colloids were prepared, the palladium nanoparticles were purified and redispersed in methanol. The purification was carried out by pouring an aliquot of nanoparticles colloid into a glass bottle, adding an excess of acetone and shaking the solution. As we have previously reported (39), the treatment with acetone caused the extraction of the protecting polymer to the acetone phase and flocculation of the palladium nanoparticles. Then, the supernatant organic phase was removed and the purified nanoparticles were redispersed by stirring in a known amount of methanol, so that the final suspension concentration was perfectly known.

2.2. Catalysts supports preparation

Three catalysts supports consisting of the acid zeolites BETA, ZSM-5 and Y were studied. The acid supports of zeolites BETA and ZSM-5 (H-BETA and H-ZSM-5) were obtained directly by conversion of the commercial zeolites (NH₄-BETA and NH₄-ZSM-5 with Si/Al = 12.5 and 15.0, respectively, supplied by Zeolyst International) by heat treatment in air at 450 °C for 6 h, with a heating rate of 5 °C/min. On the other hand, the acid counterpart of the Y zeolite was obtained by ion exchange of the commercial sodium form (Na-Y, with Si/Al = 2.5, supplied by Sigma Aldrich). For this purpose, the sodium zeolite was ion exchanged with NH₄NO₃ 1M, using a zeolite/solution ratio of 0.25 g/100 ml and maintaining stirring in a thermostatic bath at 60 rpm at 30 °C for 24 h. Afterwards, the NH₄-Y zeolite was heat treated in air at 550 °C for 4 h, with a heating rate of 1 °C/min in order to get the final H-Y support. After ion exchange, the sample was filtered, washed with distilled water and dried at 110 °C.

2.3. Catalysts preparation

The catalysts studied in this work were prepared by impregnation of the zeolitic supports with the palladium nanoparticles colloid, following a previously reported methodology (31). The impregnation was carried out by mixing a known amount of each support with the adequate amount of the purified nanoparticles colloid suspension in order to obtain a final metallic loading of 1 wt.%. The mixtures were vigorously stirred for 48 h using a magnetic stirrer, to guarantee similar metal loading and distribution in all the catalysts and then the samples were heat treated at 60 °C to remove the solvent (methanol). Finally, the catalysts were washed several times with a cold mixture of H₂O/EtOH (50:50, v/v) and dried at 60 °C for 12 h. The resulting catalysts were denoted as Pd/H-BETA, Pd/H-ZSM-5 and Pd/H-Y.

2.4. Catalysts characterisation

The textural characterisation of the zeolitic supports was carried out by means of adsorption of N₂ at -196 °C and CO₂ at 0 °C (Autosorb 6, Quantachrome). Prior to the adsorption measurements, the supports were outgassed *in-situ* under vacuum at 250 °C for 4 h in order to remove any adsorbed impurities. Apparent surface area values were calculated from nitrogen adsorption isotherms using the BET equation (S_{BET}). Total micropore volume ($V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$) and narrow micropore volume ($V_{\text{DR}}(\text{CO}_2)$) were calculated applying the Dubinin–Radushkevich (DR) equation to the N₂ adsorption data at -196 °C and the CO₂ adsorption data at 0 °C, respectively. Mesopore volume ($V_{\text{meso}}(\text{N}_2)$), was also calculated from the N₂ isotherm taking into account the volume adsorbed between the partial pressures 0.9 and 0.2 in the desorption branch. External zeolite surface area was calculated by applying the t-plot method.

Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained by using a JEOL (JEM-2010) equipped with an EDS analyser (OXFORD, model INCA Energy TEM 100) operating at 200 kV with a space resolution of 0.24 nm. In order to prepare the samples for the TEM analysis, a small amount of the catalyst was suspended in ethanol

and sonicated in an ultrasonic bath for few minutes. After that, a drop of this suspension was deposited onto a 300 mesh Lacey copper grid and dried at room temperature. TEM images were also captured for the palladium colloid in order to compare the NP diameter and particle size distribution before and after the impregnation step.

The dispersion of the palladium nanoparticles on the catalyst (D), which is an estimation of the amount of metal exposed in the nanoparticles, was calculated from the following equation, assuming spherical shape of the particles (d ; particle diameter) (41):

$$D(\%) \approx \frac{0.9}{d(\text{nm})}$$

ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) was the selected technique to determine the palladium loading. For this purpose, a Perkin Elmer Optima 4300 system was used. The palladium extraction was carried out by oxidative treatment with aqua regia for 48 h. Then, the samples were filtered and diluted.

Pd K-edge XAFS spectra were recorded using a fluorescence-yield collection technique at the beam line 01B1 station with an attached Si (311) monochromator at SPring-8, JASRI, Harima, Japan (prop. No.2013B1041). The EXAFS data were normalised by fitting the background absorption coefficient, around the energy region higher than the edge of about 35–50 eV, with the smoothed absorption of an isolated atom. The EXAFS data were examined using the Rigaku EXAFS analysis program.

Moreover, in order to analyse the interaction between the formic acid and the different zeolites, DRIFT spectra of zeolitic supports and catalysts before and after formic acid adsorption were recorded by using a FTIR spectrometer (Jasco, model FT/IR-4100). Prior to the DRIFT measurement, the adsorption of formic acid was carried out at room temperature. For this purpose, the samples were placed in a dry chamber (free of humidity) with a vessel containing formic acid for 72 h. The samples were weighted before and after the formic acid adsorption, thus the increase in weight

indicated that in all cases the formic acid adsorption had taken place due to its high vapor pressure. Afterwards, samples were placed in the spectrometer chamber in the presence of a dry air flow (CO₂ and H₂O free) and the spectra were recorded at room temperature.

2.5. Catalytic tests of formic acid dehydrogenation

In order to analyse the catalytic performance of the different samples, 50 mg of each powder sample and 9.6 ml of water were mixed into a Pyrex reaction vessel (30 ml) which was sealed with a rubber septum. Afterwards, samples were treated in an ultrasound bath for 15 min to get the complete dispersion of the zeolitic samples. Then, the mixture was bubbled with argon gas for 30 min to ensure inert atmosphere. Once this mixture was prepared, 0.39 ml of FA was added into the vessel and it was placed in an oil bath at 50 °C with magnetic stirring for 3 h. The subsequent H₂ and CO₂ generation was monitored by using a Shimadzu GC14B equipped with MS5 A column (H₂) and Shimadzu GC (CO₂). For this purpose, injections in both GC were made and the resulting peak areas were converted into H₂ and CO₂ concentrations by using a calibration with the corresponding standard gases.

3. Results

3.1. Sample characterisation

Figure 5.1 shows the N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C for all the zeolitic supports. Zeolites ZSM-5 and Y present Type I isotherms according to the IUPAC classification (42), showing a high uptake of nitrogen at very low relative pressures, which is characteristic of microporous materials. BETA zeolite has an isotherm Type I+IV (42), with a high uptake of nitrogen at very low relative pressures and hysteresis loop because of the presence of micro- and mesoporosity.

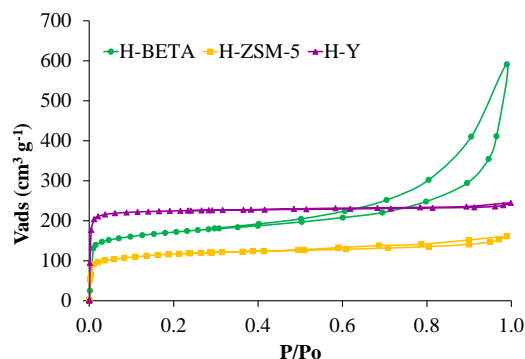


Figure 5.1. N_2 adsorption–desorption isotherms at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ corresponding to H-BETA, H-ZSM-5 and H-Y zeolites.

Table 5.1 summarizes the BET surface areas (S_{BET}), the total micropore ($V_{\text{DR}}(N_2)$), the narrow micropore volume ($V_{\text{DR}}(\text{CO}_2)$) and the mesopore volume ($V_{\text{meso}}(N_2)$) and the external zeolite surface area of the catalysts support. As it can be observed from Table 5.1, zeolites specific surface area (S_{BET}) follows the order $Y > \text{BETA} > \text{ZSM-5}$. The total micropore volume ($V_{\text{DR}}(N_2)$) calculated from the nitrogen isotherm and the narrow micropore volume ($V_{\text{DR}}(\text{CO}_2)$) calculated from the CO_2 isotherm, follow the same tendency. The mesopore volume (V_{meso}) is much higher for the BETA zeolite than for the other supports, which is in good agreement with the shape of the nitrogen isotherms, where a more important hysteresis loop was observed for that zeolite. Moreover, a very important difference was observed for the external surface area determined for the catalysts support, since the H-BETA zeolite showed a much higher external surface than those observed for H-ZSM-5 and H-Y, as a consequence of its characteristic surface roughness (43, 44).

Table 5.1. Porous texture characterisation results.

SAMPLE	$S_{\text{BET}}(N_2)$ (m^2/g)	$V_{\text{DR}}(N_2)$ (cm^3/g)	$V_{\text{DR}}(\text{CO}_2)$ (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	External Surface Area (m^2/g)
H-BETA	590	0.27	0.25	0.21	122
H-ZSM-5	370	0.16	0.15	0.03	42
H-Y	725	0.35	0.41	0.01	52

Figure 5.2 shows a TEM micrograph of the palladium nanoparticles colloid and the histogram with the particle size distribution for this colloid. The analysis of the TEM images for the colloid indicated that the Pd NPs show a small average particle size ($d = 2.1 \pm 0.3$ nm) and a very narrow size distribution, as was previously reported by our research group (31, 45). Moreover, as can be observed, palladium nanoparticles present a spherical shape in the as-prepared colloid.

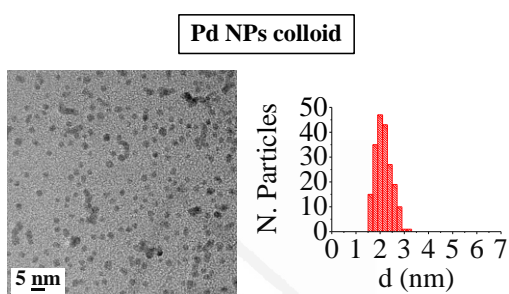


Figure 5.2. TEM image and histogram with the nanoparticle size distribution of the palladium colloid.

Figure 5.3 includes the TEM images of the as-prepared catalysts and the pertinent histograms with the particle size distributions. From the TEM images observation, it can be concluded that the NPs supported on the different zeolites show a very narrow size distribution and aggregates of palladium nanoparticles are not formed as a consequence of the impregnation or drying steps. However, a slight loss of their spherical shape can be appreciated, which might be favoured by the interaction between metal and zeolite surface.

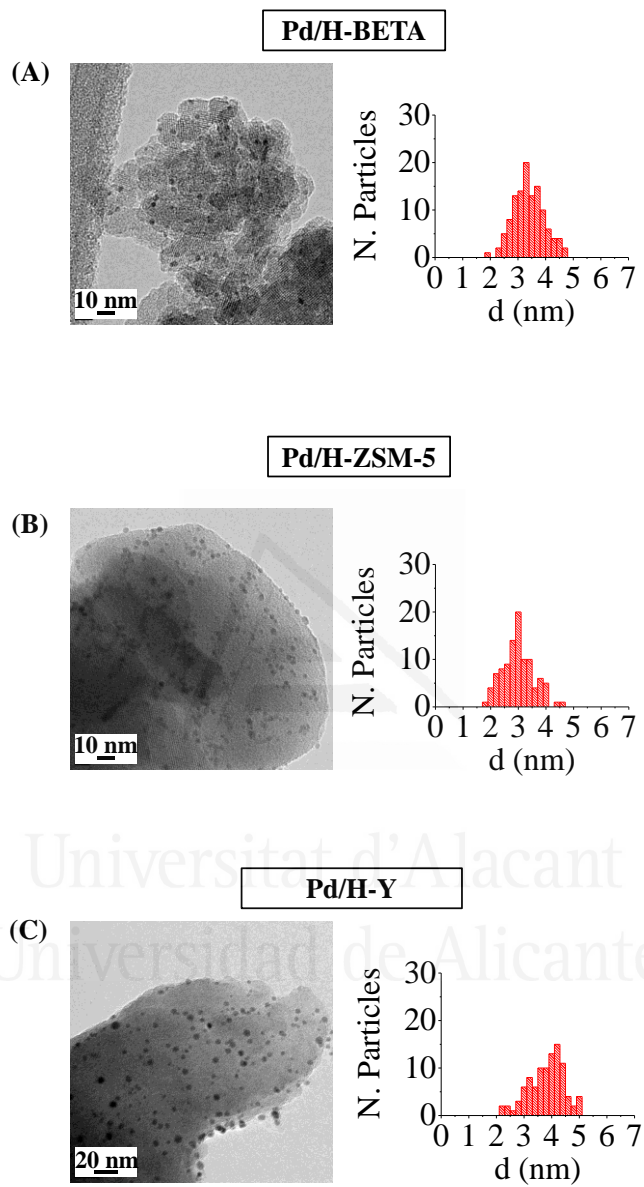


Figure 5.3. TEM images and the corresponding histograms of samples (A) Pd/H-BETA, (B) Pd/H-ZSM-5 and (C) Pd/H-Y.

Table 5.2 summarizes the nanoparticles sizes for all the studied samples, the dispersion calculated from the TEM images and the metal loading determined by means of ICP. Metal loading, determined by means of ICP-OES (see Table 5.2), achieved after 48 h of impregnation is very close to 1 wt. % for all the samples.

Table 5.2. Particle size (d_{TEM}), dispersion (D_{TEM}) and metal loading of the catalysts.

SAMPLE	d_{TEM} (nm)	D_{TEM} (%)	Pd loading ICP (wt. %)
H-BETA	3.4 ± 0.5	26.5	1.0
H-ZSM-5	3.0 ± 0.6	30.0	0.9
H-Y	4.1 ± 0.9	22.0	0.9

As it can be extracted from Table 5.2, an important particle size increase is produced when the palladium nanoparticles are deposited onto the different zeolites, especially in the case of the sample Pd/H-Y, where the particle size almost doubles the size measured in the metal colloid ($d = 2.1 \pm 0.3$ nm). This size increase could be a consequence of the impregnation process, where some nanoparticles deformation can take place leading to larger metal nanoparticles. Considering the nanoparticles size and the zeolites pores openings, it could be said that in all the samples the palladium nanoparticles are located on the external zeolite surfaces.

Figure 5.4 shows the Fourier Transforms (FT) k^3 -weighted Pd K-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) of these samples. All samples display a main peak centered at 2.65 Å, which is assigned to a single Pd–Pd bond, suggesting that Pd nanoparticle exists in a metallic form.

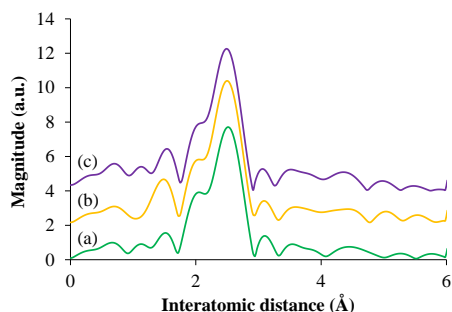


Figure 5.4. Pd K-edge FT-EXAFS spectra for (a) Pd/H-BETA, (b) Pd/H-Y and (c) Pd/H-ZSM-5.

For a better understanding of the catalytic performance in the formic acid decomposition reaction, the interaction between formic acid and the different samples has been studied by DRIFT experiments. DRIFT spectra were recorded before and after formic acid adsorption, and Figure 5.5 contains the DRIFT spectra for the catalysts Pd/H-BETA, Pd/H-ZSM-5 and Pd/H-Y, after subtraction of the spectrum before formic acid adsorption. Therefore, the appearance of a positive peak means that this peak appears as a consequence of the interaction between the sample and the formic acid, while the negative peaks indicate that these peaks have been removed from the original sample spectrum after this adsorption. Moreover, it should be highlighted that only the spectral region from 1400 to 4000 cm^{-1} is shown, since although Pd surfaces give rise to absorption band at $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, in our case the peaks obtained in this region led to a very complicated spectrum in which the contribution of formic acid was not clearly elucidated. This was due to the fact that the studied palladium nanoparticles are not only constituted by Pd, but also by a polymeric capping agent, polyvinylpyrrolidone (PVP), which shows typical vibrational bands between 1300 and 1660 cm^{-1} (45), and these bands overlap with those caused by the formic acid adsorption on the palladium surface.

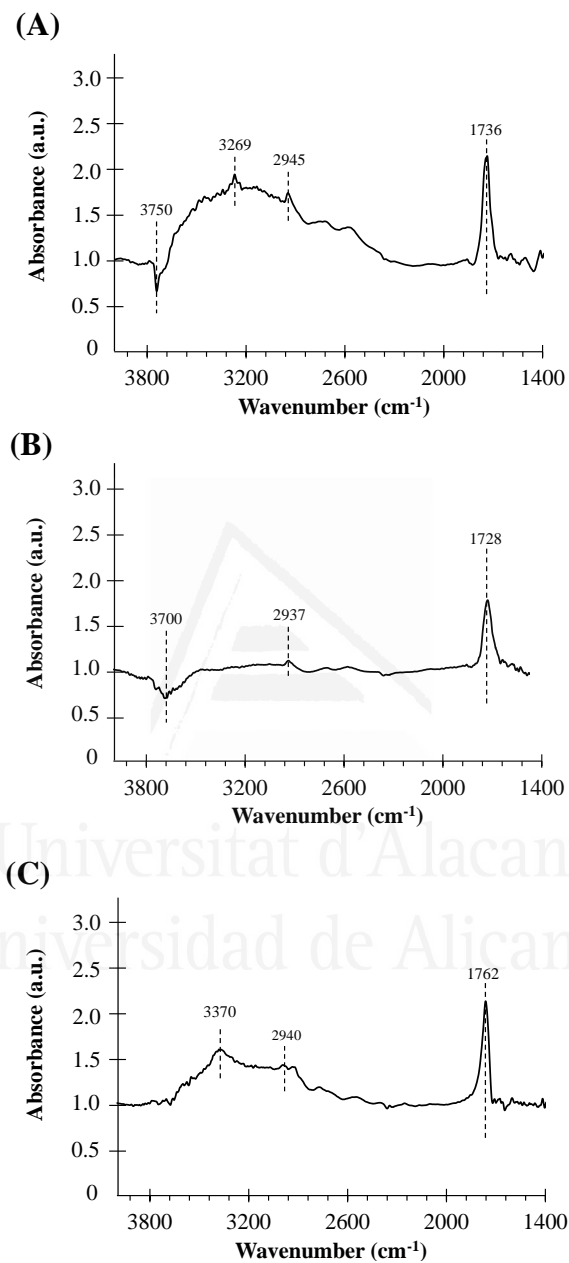


Figure 5.5. DRIFT spectra (after subtraction of the spectrum before formic acid adsorption) for the catalysts (A) Pd/H-BETA, (B) Pd/H-ZSM-5 and (C) Pd/H-Y.

It can be observed from Figure 5.5 that for all the samples, after formic acid adsorption, two new peaks at about $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 2940\text{ cm}^{-1}$ appear which correspond to the $\nu(\text{C}=\text{O})$ and $\nu(\text{CH})$ of the formic acid, respectively (46). Comparing the relative intensities of these peaks, it can be seen that the lowest intensity peaks correspond to the catalyst based on ZSM-5 zeolite, which indicates that this material has the lowest formic acid adsorption capacity, in concordance with its lower specific surface area (see Table 5.1).

Other relevant spectroscopic features observed after the formic acid adsorption are in the OH groups region. In this sense, the exposure of the surface of samples based on BETA and ZSM-5 zeolites results in the adsorbed formic acid molecules on the zeolites surface, with a loss of surface $-\text{OH}$ groups, which is confirmed by the negative intensities of the peak attributed to the O–H stretching of free silanols mainly located on the external surface, which is centered at 3750 and 3700 cm^{-1} , respectively (47, 48). Several studies analysing the adsorption of formic acid on different materials have been already reported in the literature (46, 49). Regarding the adsorption on OH groups, in a theoretical study carried out by Iuga et al. (50) where the adsorption of formic acid molecule on different silicate surface models were included, it was reported that the most stable configuration is the one in which the carbonyl O atom interacts with a silanol group, while the hydroxyl H atom of HCOOH interacts with the O atom of the siloxane Si-O-Al bridge, by forming a hydrogen-bond in both cases. Thus, if this adsorption geometry is extrapolated to the formic acid adsorption carried out in the present work, the zeolite surface $-\text{OH}$ groups would be hydrogen-bonded to the formic acid and that could explain the broad band centered at 3269 and 3370 cm^{-1} for samples based on BETA and Y zeolites, respectively. Figure 5.6 shows a schematic representation of the interaction between formic acid and zeolites (46).

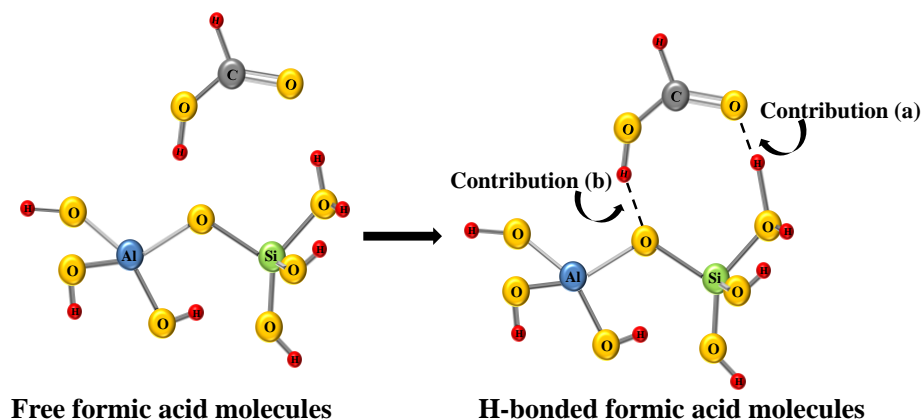


Figure 5.6. Schematic representation of the interaction between formic acid and zeolites.

In summary, the changes observed in the OH region are caused as a consequence of two different contributions. On the one hand, the adsorbed formic acid molecules on the zeolites surface, produce the break of some –OH bonds of the free silanols (see contribution (a) in Figure 5.6), which reflects in the negative bands at 3750 and 3700 cm^{-1} , for Pd/H-BETA and Pd/H-ZSM-5, respectively. On the other hand, the formic acid molecules can interact with the zeolite through the hydroxyl H atom of the HCOOH molecule, which interacts with the O atom of the Si-O-Al bridge (see contribution (b) in Figure 5.6), which reflect in the positive broad band centered at 3269 and 3370 cm^{-1} for samples Pd/H-BETA and Pd/H-Y zeolites, respectively.

Bearing all these considerations in mind and considering the relative intensity of the peaks and bands of the different spectra, it could be elucidated that the strength of the interaction between the formic acid molecules and the zeolites surface is different for the studied samples. It seems that this interaction is favoured in the case of the sample based on BETA and Y zeolites, and is less important for ZSM-5 zeolite-based sample.

3.2. Catalytic tests of formic acid dehydrogenation

Dehydrogenation of formic acid was performed at 50 °C for all the as-prepared catalysts and the progress of the reaction was monitored by quantifying the hydrogen output after fixed times.

Figure 5.7 shows the amount of hydrogen produced from the formic acid decomposition at 50 °C by using the acid catalysts, Pd/H-BETA, Pd/H-ZSM-5 and Pd/H-Y.

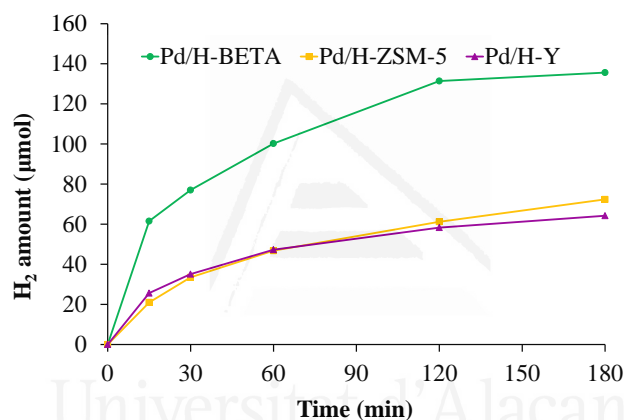


Figure 5.7. Evolution of the hydrogen production from formic acid dehydrogenation at 50 °C using Pd/H-BETA, Pd/H-ZSM-5 and Pd/H-Y catalysts.

As it can be extracted from Figure 5.7, the catalytic activity is different for all the samples. In this sense, the sample Pd/H-BETA shows the best catalytic performance, generating 135.6 μmol of H₂ after 3 h of reaction at 50 °C. Samples Pd/H-ZSM-5 and Pd/H-Y displayed similar H₂ production profiles, although the final H₂ generated after 3 h is slightly higher in the case of sample Pd/H-ZSM-5 (72.4 and 64.2 μmol of H₂, respectively). In order to confirm that the dehydrogenation of formic acid does not proceed on bare zeolites, control experiments with the bare zeolitic supports (H-

BETA, H-ZSM-5 and H-Y) were carried out and, as it was expected, no catalytic activity was observed for any of them.

Taking into account that all the catalysts have similar metal content and similar nanoparticle size, it seems that the zeolite structure and porous texture play important roles in the catalytic performance. In this sense, since the palladium nanoparticles are located on the external zeolite surface, the distribution of the nanoparticles and the stabilising effect of the zeolite are determined by their external zeolite surface. Thus, the higher external surface of BETA zeolite (See Table 5.1), which is a consequence of its characteristic surface roughness, leads to a better palladium nanoparticles distribution in comparison with those obtained for ZSM-5 and Y zeolite, which reflects in the paramount catalytic performance displayed by sample Pd/H-BETA.

Moreover, the DRIFT spectra analysis suggests that there is an interaction between the acid sites of the zeolites and the formic acid molecules, which seems to be favoured in the case of sample Pd/H-BETA in comparison with Pd/H-ZSM-5 and Pd/Y-samples. This interaction could lead to an activation of the formic acid molecules and the subsequent catalytic activity improvement. The interaction between acid sites and formic acid molecules could also increase the surface concentration of formic acid, which would be more important in the case of Pd/H-BETA sample.

To check the temperature effect in the catalytic performance of the Pd/H-BETA, the same reaction was carried out at 30 °C. As expected, the hydrogen production achieved after 3 h is slightly lower compared with the one obtained when the reaction was followed at 50 °C (See Table 5.3), but still quite high.

For comparison purposes with previous results obtained in the same group, a catalyst based on Pd/H-BETA with a lower palladium loading (0.5 wt.%; sample denoted as Pd/H-BETA(0.5)), was prepared and tested (see results in Table 5.3). Comparing these results with those previously reported by our research group, the outstanding catalytic performance of sample based on BETA zeolite is demonstrated. In this sense, when the catalyst was based on Pd nanoparticles supported on MOF (22), the amount of hydrogen produced after 3 h of reaction (under almost the same experimental conditions) was much lower than the amount of hydrogen generated by

using sample Pd/H-BETA(0.5) (48.1 and 99.1 μmol , respectively). Moreover, the hydrogen produced by using the sample Pd/H-BETA(0.5) is slightly higher than that produced by using a more complex material based on Pd nanoparticles within a macroreticular basic resin with the same metal loading (111.1 and 96 μmol , respectively) and very similar to those achieved when the catalytic activity of this macroreticular basic resin is enhanced by adding Ag in molar ratios of Pd/Ag = 1:1 (being Pd 0.5 wt. % and total metal loading 1.0 wt. %) (21).

The Turn Over Frequency (TOF, h^{-1}), defined as the amount of hydrogen produced per mol of surface metal, was 59.2 h^{-1} for the sample Pd/H-BETA(0.5) at 50 $^{\circ}\text{C}$, which is higher than those obtained in the literature for different catalytic system such as Ag@Pd/C (49 h^{-1} , 40 $^{\circ}\text{C}$) (19) or Pd–Au/C (27 h^{-1} , 92 $^{\circ}\text{C}$) (51).

Considering the outstanding results obtained with the sample Pd/H-BETA and taking into account the simplicity of the Pd/zeolite system studied, this material can be considered as a very promising catalyst for its use in the hydrogen production from the formic acid decomposition reaction.

Table 5.3. Palladium loading, temperature used in the formic acid dehydrogenation reaction and hydrogen produced in that reaction after 3 h for the different catalysts studied.

SAMPLE	Pd loading ICP (wt. %)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	H_2 produced (μmol , t=3h)
Pd/H-BETA	1.0	50	135.6
Pd/H-BETA	1.0	30	99.1
Pd/H-BETA (0.5)	0.5	50	111.1

4. Conclusions

Catalysts based on zeolites (BETA, ZSM-5 and Y) containing Pd nanoparticles have been successfully prepared and tested for hydrogen production from formic acid dehydrogenation. The results suggested that the porous structure of the zeolite plays an

important role in the catalytic performance, being this better in the case of samples based on BETA zeolite. The presence of higher external surface area in BETA compared to those values obtained for ZSM-5 and Y zeolites helped to obtain well-distributed Pd nanoparticles. This fact, together with the high interaction between the acid sites of BETA zeolite and the formic acid molecules, as deduced from DRIFT spectra analysis, allowed us to obtain a very promising catalyst for its use in the hydrogen production from the formic acid decomposition reaction.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

References

- (1). J. A. Ortega Méndez, C. R. López, E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, D. Fernández Hevia, M. Macías, Production of hydrogen by water photo-splitting over commercial and synthesised Au/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **147**, 439 (2014).
- (2). A. León, Hydrogen technology, in Mobile and Portable Applications Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008.
- (3). M. Jordá-Beneyto, F. Suárez-García, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures. *Carbon* **45**, 293 (2007).
- (4). V. Tozzini, V. Pellegrini, Prospects for hydrogen storage in graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 80 (2013).
- (5). B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon* **43**, 2209 (2005).
- (6). P. M. Budd, A. Butler, J. Selbie, K. Mahmood, N. B. McKeown, B. Ghanem, K. Msayib, D. Book, A. Walton, The potential of organic polymer-based hydrogen storage materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 1802 (2007).
- (7). J. Germain, J. M. J. Frechet, F. Svec, Hypercrosslinked polyanilines with nanoporous structure and high surface area: potential adsorbents for hydrogen storage. *Journal of Materials Chemistry* **17**, 4989 (2007).
- (8). H. W. Langmi, D. Booka, A. Walton, S.R. Johnson, M.M. Al-Mamouri, J.D. Speight, P.P. Edwards, I.R. Harris, P.A. Anderson, Hydrogen storage in ion-exchanged zeolites. *Journal of Alloys and Compounds* **404–406**, 637 (2005).
- (9). D. Bae, H. Parka, J. S. Kim, J. Lee, O. Y. Kwon, K.-Y. Kim, M. K. Song, K. T. No, Hydrogen adsorption in organic ion-exchanged zeolites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69**, 1152 (2008).
- (10). J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, Strategies for hydrogen storage in metal organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition Engl* **44**, 4670 (2005).
- (11). L. Pan, M. B. Sander, X Huang, J Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, J. K Johnson, Microporous Metal Organic Materials: Promising Candidates as Sorbents for Hydrogen Storage. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 1308 (2004).

- (12). H. Lee, J. Lee, D. Y. Kim, J. Park, Y-T. Seo, H. Zeng, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage. *Nature* **434**, 743 (2005).
- (13). R. Anderson, A. Chapoy, B. Tohidi, Phase relations and binary clathrate hydrate formation in the system H₂-THF-H₂O. *Langmuir* **23**, 3440 (2007).
- (14). F. Cuevas, D. Korablov, M. Latroche, Synthesis, structural and hydrogenation properties of Mg-rich MgH₂-TiH₂ nanocomposites prepared by reactive ball milling under hydrogen gas. *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 1200 (2012).
- (15). B. Bogdanovic, A. Reiser, K. Schlichte, B. Spliethoff, B. Tesche, Thermodynamics and dynamics of the Mg-Fe-H system and its potential for thermochemical thermal energy storage. *Journal of Alloys and Compounds* **345**, 77 (2002).
- (16). S. K. Singh, Z.-H. Lu, Q. Xu, Temperature-Induced Enhancement of Catalytic Performance in Selective Hydrogen Generation from Hydrous Hydrazine with Ni-Based Nanocatalysts for Chemical Hydrogen Storage. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 2232 (2011).
- (17). M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, Low-temperature aqueous-phase methanol dehydrogenation to hydrogen and carbon dioxide. *Nature* **495**, 85 (2013).
- (18). A. F. Dalebrook, W. Gan, M. Grasemann, S. Moret, G. Laurenczy, Hydrogen storage: beyond conventional methods. *Chemical Communications* **49**, 8735 (2013).
- (19). K. Tedsree, T. Li, S. Jones, C. W. A. Chan, K. M. K. Yu, P. A. J. Bagot, E. A. Marquis, G. D. W. Smith, S. C. E. Tsang, Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst. *Nature Nanotechnology* **6**, 302 (2011).
- (20). R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, O. Ilinich, New material needs for hydrocarbon fuel processing: Generating hydrogen for the PEM fuel cell. Source of the Document. *Annual Review of Materials Research* **33**, 1 (2003).
- (21). K. Mori, M. Dojo, H. Yamashita, Pd and Pd-Ag Nanoparticles within a Macroporous Basic Resin: An Efficient Catalyst for Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition. *ACS Catalysis* **3**, 1114 (2013).
- (22). M. Martis, K. Mori, K. Fujiwara, W.-S. Ahn, H. Yamashita, Amine-Functionalized MIL-125 with Imbedded Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Dehydrogenation of Formic Acid at Ambient Temperature. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 22805 (2013).

- (23). J. Park, C. Aliaga, J. R. Renzas, H. Lee, G. Somorjai, The Role of Organic Capping Layers of Platinum Nanoparticles in Catalytic Activity of CO Oxidation. *Catalysis Letters* **129**, 1 (2009).
- (24). M. G. Weir, M. R. Knecht, A. I. Frenkel, R. M. Crooks, Structural analysis of PdAu dendrimer-encapsulated bimetallic nanoparticles. *Langmuir* **26**, 1137 (2010).
- (25). L. Adak, K. Chattopadhyay, B. C. Ranu, Palladium Nanoparticle-Catalyzed C–N Bond Formation. A Highly Regio- and Stereoselective Allylic Amination by Allyl Acetates. *The Journal of Organic Chemistry* **74**, 3982 (2009).
- (26). K. V. Kovtunov, V. V. Zhivonitko, L. Kiwi-Minsker, I. V. Koptug, Parahydrogen-induced polarization in alkyne hydrogenation catalyzed by Pd nanoparticles embedded in a supported ionic liquid phase. *Chemical Communications* **46**, 5764 (2010).
- (27). S. Niembro, A. Shafir, A. Vallribera, R. Alibés, Palladium nanoparticles supported on an organic-inorganic fluorinated hybrid material. Application to microwave-based heck reaction. *Organic Chemistry Journal* **10**, 3215 (2008).
- (28). X. Jiang, G. Wei, X. Zhang, W. Zhang, P. Zheng, F. Wen, L. Shi, A strategy to facilitate reuse of palladium catalyst stabilized by block copolymer micelles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **277**, 102 (2007).
- (29). R. Contreras-Cáceres, J. Pacifico, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, A. Fernández-Barbero, L. M. Liz-Marzán, Au@pNIPAM Thermosensitive Nanostructures: Control over Shell Cross-linking, Overall Dimensions, and Core Growth. *Advanced Functional Materials* **19**, 3070 (2009).
- (30). P. M. Uberman, L. A. Pérez, G. I. Lacconi, S. E. Martín, PVP-stabilized palladium nanoparticles electrochemically obtained as effective catalysts in aqueous medium Suzuki–Miyaura reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **363–364**, 245 (2012).
- (31). I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, Preferential oxidation of CO catalyzed by supported polymer-protected palladium-based nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* **98**, 161 (2010).
- (32). Y. Ping, J.-M. Yan, Z.-L. Wang, H.-L. Wang, Q. Jiang, Ag_{0.1}-Pd_{0.9}/rGO: an efficient catalyst for hydrogen generation from formic acid/sodium formate. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 12188 (2013).
- (33). P. Sponholz, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, Towards a Practical Setup for Hydrogen Production from Formic Acid. *ChemSusChem* **6**, 1172 (2013).

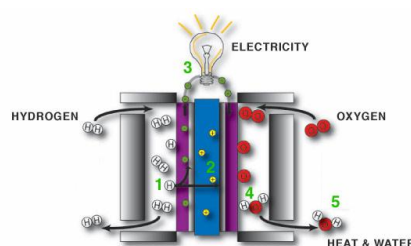
- (34). J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W. J. Roth, Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. *Catalysis Today* **179**, 2 (2012).
- (35). International Zeolite Association <http://www.iza-online.org/>. Acces April 2014.
- (36). J. M. López, M.V. Navarro, T. García, R. Murillo, A.M. Mastral, F.J. Varela-Gandía, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, Screening of different zeolites and silicoaluminophosphates for the retention of propene under cold start conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* **130**, 239 (2010).
- (37). S. Radhakrishnan, G. Thoelen, J. Franken, J. Degreè, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, Selective Hydroalkoxylation of 1-Hexene with 1-Propanol and 1-Butanol over Zeolite Beta Catalyst. *ChemCatChem* **5**, 576 (2013).
- (38). J. Jae, E. Mahmoud, R. F. Lobo, D. G. Vlachos, Cascade of Liquid-Phase Catalytic Transfer Hydrogenation and Etherification of 5-Hydroxymethylfurfural to Potential Biodiesel Components over Lewis Acid Zeolites. *ChemCatChem* **6**, 508 (2014).
- (39). S. Domínguez-Domínguez, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, Á. Linares-Solano, Semihydrogenation of phenylacetylene catalyzed by metallic nanoparticles containing noble metals. *Journal of Catalysis* **243**, 74 (2006).
- (40). P. Lu, T. Teranishi, K. Asakura, M. Miyake, N. Toshima, Polymer-Protected Ni/Pd Bimetallic Nano-Clusters: Preparation, Characterization and Catalysis for Hydrogenation of Nitrobenzene. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 9673 (1999).
- (41). M. Boudart, Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions, Princeton University Press, Princeton, NJ, 1984.
- (42). K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*. **57**, 603 (1985).
- (43). M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, Two new three-dimensional twelve-ring zeolite frameworks of which zeolite beta is a disordered intergrowth. *Nature* **332**, 249 (1988).
- (44). A. Corma, M. Moliner, Á. Cantín, M J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, D. Zhang, J. Sun, K. Jansson, S. Hovmöller, X. Zou, Synthesis and Structure of Polymorph B of Zeolite Beta. *Chemistry of Materials* **20**, 3218 (2008).

- (45). I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, T. García, D. Cazorla-Amorós, Effect of the aging time of PVP coated palladium nanoparticles colloidal suspensions on their catalytic activity in the preferential oxidation of CO. *Catalysis Today* **187**, 2 (2012).
- (46). G. Rubasinghege, S. Ogden, J. Baltrusaitis, V. H. Grassian, Heterogeneous Uptake and Adsorption of Gas-Phase Formic Acid on Oxide and Clay Particle Surfaces: The Roles of Surface Hydroxyl Groups and Adsorbed Water in Formic Acid Adsorption and the Impact of Formic Acid Adsorption on Water Uptake. *The Journal of Physical Chemistry A* **117**, 11316 (2013).
- (47). M. Navlani-García, B. Puértolas, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, M. V. Navarro, T. García, CuH-ZSM-5 as Hydrocarbon Trap under Cold Start Conditions. *Environmental Science & Technology* **47**, 5851 (2013).
- (48). S. Bordiga, B. Civalieri, G. Spoto, C. Pazè, C. Lamberti, P. Ugliengo, A. Zecchina, Repulsive and attractive interactions between Brnsted sites and hydrocarbon species with partial carbocationic character in restricted spaces: comparison of IR results and abinitio calculations. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **93**, 3893 (1997).
- (49). A. Mattsson, S. Hu, K. Hermansson, L. Österlund, Adsorption of formic acid on rutile TiO₂ (110) revisited: An infrared reflection-absorption spectroscopy and density functional theory study. *The Journal of Chemical Physics* **140**, (2014).
- (50). C. Iuga, C. I. Sainz-Díaz, A. Vivier-Bunge, Interaction Energies and Spectroscopic Effects in the Adsorption of Formic Acid on Mineral Aerosol Surface Models. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 2904 (2012).
- (51). X. Zhou, Y. Huang, W. Xing, C. Liu, J. Liaoa, T. Lu, High-quality hydrogen from the catalyzed decomposition of formic acid by Pd-Au/C and Pd-Ag/C. *Chemical Communications*, 3540 (2008).

Chapter 6

Preferential CO Oxidation (PrOx-CO) catalysed by Pd nanoparticles supported on ZSM-5 and Y zeolites

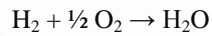
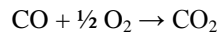
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



1. Introduction

The Preferential CO Oxidation Reaction (PrOx-CO) is one of the most promising and economic approach to achieve acceptable CO concentrations in the hydrogen stream after the water-gas shift (WGS) reactor, under temperatures between those of the WGS reactor and the fuel cell operation temperatures (80-200 °C) (1, 2).

In the PrOx process, both CO and H₂ oxidations can take place, according to the following reactions, but H₂ oxidation should be avoided to minimise the hydrogen loss.



The CO concentration needs to be below 10 ppm, which is the tolerance level of the platinum catalysts used in the fuel cells (3). The ideal solution to get this goal is the direct integration of PrOx process (4), as it is shown in Figure 6.1.

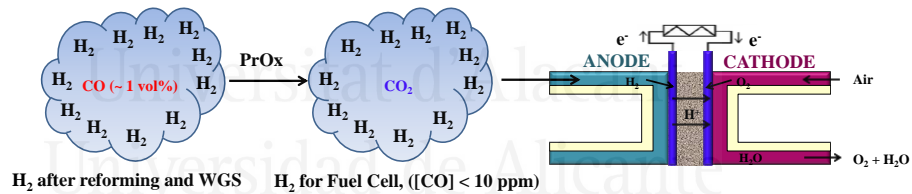


Figure 6.1. Diagram of the ideal PrOx process for H₂ purification for PEMFC.

To get this goal, the catalytic systems should match the following important requirements (5):

- Extremely high activity for CO oxidation. This is a priority due to the sensitivity of Pt anodes.

- High selectivity for CO oxidation. The catalysts should be inert for the reverse water-gas-shift reaction, which hampers the reduction of CO concentration in the presence of high H₂ and CO₂ concentrations. In order to minimise the hydrogen loss, the catalysts are expected to be inactive for the side oxidation of H₂.

- Wide operation temperature window. Since the PrOx process is placed between the low temperature WGS reactor and PEMFC, the catalysts should be applicable from 80 °C to the outlet temperature of low temperature WGS reactor.

- Compatible with the operation parameters and conditions of upstream process. The catalysts should be resistant to the high concentration of CO₂ and steam from the upstream WGS processes, and preserve their performance to the fluctuations in the space velocities and start-stop operation cycles.

In order to perform the PrOx reaction, several kinds of catalysts have been studied, being the most representatives those based on supported gold catalysts, supported Pt-based catalysts, other noble metal (Pd, Rh, Ru and Ir) supported catalysts and metal oxides (6).

◇ Supported Au-based catalysts

Studies reported in the literature claimed that supported gold catalysts are quite active for the PrOx-CO reaction, mainly at low temperatures, but the selectivity for CO oxidation over H₂ oxidation decreases rapidly when the reaction temperature increases (7). The use of catalysts based on gold supported on different materials, such as MO_x/Al₂O₃ (M = Mg, Mn) (8, 9), CeO₂ (10-12), Fe₂O₃ (13, 14) and TiO₂ (15, 16) have been reported to be active for the PrOx reaction.

◇ Supported Pt-based catalysts

Catalysts based on Pt constitute one of the most widely studied groups, since it shows excellent catalytic activity and resistance against poisoning by impurities, such as H₂O and CO₂ (17, 18). However, the main disadvantages of the Pt-based catalysts, apart from their high cost, are their limited low-temperature activity, a narrow range at low temperatures to achieve high CO oxidation activity, and important H₂ consumption by H₂ oxidation at high reaction temperatures (19, 20). Hence, many

researchers have continuously investigated on the development of highly dispersed Pt catalysts for the PrOx reaction, combining different synthesis methods (deposition-precipitation (21), impregnation method (22), incipient wetness (23), ion exchange (24), etc.) and supports (Al_2O_3 (25), CeO_2 (22), mesoporous silica (26), zeolites (27) and so on). Moreover, the use of promoters in the Pt-based catalysts has been also investigated (28, 29).

◇ Other noble metal-based catalysts

The use of other noble metal-based catalysts, such as Ru, Rh, Ir or Pd has been also reported in the literature. Among these catalysts, Ru based catalysts exhibit outstanding catalytic properties in terms of extended low temperature range (30) and some studies reported elsewhere, pointed out that the catalytic performance of these catalysts is highly related to the dispersion of Ru, the porosity of the support, the reducibility of Ru species and the interaction between Ru and the support (31). Compared with supported Ru catalysts, supported Rh and Ir catalysts have been reported to be less selective for the PrOx-CO reaction (6).

On the other hand, the low activity and selectivity of Pd-supported catalysts for PrOx-CO was confirmed by many authors (1, 31, 33). The low activity at low temperature was explained by the formation of a hydride suppressing the possibility of CO oxidation, whereas at higher temperature metallic Pd preferentially adsorbs hydrogen rather than CO, and the adsorbed H species are more easily oxidized by the surface PdO_2 species than CO (33). However, a study carried out in our group indicated that the use of polymer-protected palladium-based nanoparticles supported on Al_2O_3 could be useful in the PrOx-CO reaction (34).

◇ Metal oxides

The high cost of precious metals has encouraged researchers to look for alternative catalysts. These systems are normally based on a pair of transition metal and its oxide. In this regard, catalytic system constituted by copper/copper oxide, silver/silver oxide, nickel/nickel oxide or the higher and lower oxides of cerium and mixed oxides have been applied in PrOx-CO reaction (6). Among the mixed metal

oxides, CuO/CeO₂ has been widely reported in the literature (35-38), where its use in different configurations, such as microchannel (39) and coated monoliths (40), has been investigated. Moreover, the broad study about this catalytic systems includes the effect of the preparation method (41, 42), the pretreatment condition (43), the use of promoters (44-46) and so on.

As it can be extracted from this brief introduction, catalysts based on different active phases and supported on several materials have been already used in the PrOx-CO reaction. But, although zeolites constitute one of the most important group of heterogeneous catalysts with large scale applications in refining and petrochemistry and are also widely used in environmental catalysis (47), their use as catalyst supports in the PrOx-CO reaction is not widely reported. In this regard, most of the catalytic systems in which zeolites are used for this application use Pt or Au as active phase and the metal is incorporated to the zeolite structure by an ion exchange procedure (24, 27) or an impregnation method (24, 48, 49). However, the use of different active phases or different preparation methodologies is scarcely found in the literature.

Thus, bearing these considerations in mind and the experience that our group has in the synthesis of palladium nanoparticles, the aim of the present work was to prepare catalysts based on palladium nanoparticles supported on zeolites with different framework type and different ion-exchange cations. The selected zeolites were ZSM-5 (MFI Framework type) and Y (FAU Framework type) and both of them were ion-exchanged with three different cations, H⁺, Na⁺ and Cs⁺. Once both catalysts series were prepared and characterised, their catalytic performance in the PrOx-CO reaction was evaluated.

2. Experimental

2.1. Synthesis and purification of nanoparticles

The metal palladium nanoparticles were synthesised and purified by following the procedure previously described in *Chapter 5*.

2.2. Catalysts supports preparation

In this work, six catalysts supports consisting on ion-exchanged zeolites ZSM-5 and Y with different cations (H^+ , Na^+ and Cs^+) were studied. In order to prepare these supports, a conventional ion-exchange method was used. The initial zeolites were NH_4 -ZSM-5 (provided by Zeolyst International) and Na-Y (provided by Sigma-Aldrich).

In the case of ZSM-5 zeolite, H-ZSM-5 was obtained directly by conversion of the commercial one (NH_4 -ZSM-5) by heat treatment in air at 450 °C for 6 h, with a heating rate of 5 °C/min. Na-ZSM-5 sample was prepared by ion exchange of the H-zeolite with $NaNO_3$ (0.2 M) as Na^+ precursor, and Cs-ZSM-5 zeolite was subsequently obtained by ion exchange of Na-ZSM-5 with $CsNO_3$ (0.1 M) as Cs^+ precursor and keeping under stirring in a thermostatic bath at 60 °C for 1 h.

For Y zeolite, the H-Y form was obtained by ion exchange of the commercial one (sodium form) by using NH_4NO_3 (1 M) and keeping under stirring in a thermostatic bath at 30 °C for 24 h and subsequent heat treatment in air at 450 °C for 6 h, with a heating rate of 5 °C/min. The Cs-Y zeolite was directly obtained by ion exchange of Na-Y with $CsNO_3$ (0.1 M) as Cs^+ precursor and keeping under stirring in a thermostatic bath at 60 °C for 1 h.

After each ion exchange step, the samples were filtered and washed with distilled water and then the zeolites were dried at 100 °C and calcined at 550 °C for 4 h (heating rate of 1 °C/min). The obtained catalysts supports were denoted as H-ZSM-5, Na-ZSM-5, Cs-ZSM-5, H-Y, Na-Y and Cs-Y.

2.3. Catalysts preparation

The catalysts studied in this work were prepared by impregnation of the zeolitic supports with the palladium nanoparticles colloid, following the methodology described in *Chapter 5*. The resulting catalysts were denoted as Pd/H-ZSM-5, Pd/Na-ZSM-5, Pd/Cs-ZSM-5, Pd/H-Y, Pd/Na-Y and Pd/Cs-Y.

2.4. Catalysts characterisation

The catalysts characterisation was carried out by following the procedure previously described in *Chapter 5*.

2.5. Catalytic tests

All the catalysts were tested in the Preferential Oxidation of CO (PrOx-CO). The reactor used was a U-shaped reactor (16 mm inner diameter), where 150 mg of sample were placed. The samples were reduced with H₂, using a flow of 50 ml/min of 10 % H₂/He, in order to obtain reduced palladium nanoparticles. After that, the samples were cooled to room temperature and the reactant gas mixture (composed of 2 % CO, 2 % O₂, 30 % H₂, balance He) was passed through the catalysts. The oxygen excess, defined by the following equation, was $\lambda = 2$ (being $\lambda = 1$ for stoichiometric conditions).

$$\lambda = \frac{2 [O_2]_0}{[CO]_0}$$

The gas composition is a hydrogen rich feed, in order to closely mimic the conditions used in the water shift reactor in the hydrogen purification process for fuel cell applications. The catalytic tests were performed using a heating rate of 2 °C/min and a total gas flow rate of 100 ml/min that was set by means of Mass Flow Controllers (MFCs, Bronkhorst). Catalytic activity was also expressed as TOF (in s⁻¹), defined as moles of CO consumed per moles of surface metal per second. The exhaust gases were analysed by gas chromatography (Agilent Technologies 6890N equipped with a CTRI column operating at 80 °C and a TCD detector). Moreover the samples with the best catalytic behaviour were tested under a more complex gas mixture (composed of 2 % CO, 2 % O₂, 30 % H₂, 20 % CO₂, 5 % H₂O and balance He) and carrying out long term stability experiments at 200 °C and with a total flow rate of 50 ml/min, in order to check the effect of CO₂ and H₂O in the catalytic performance in the PrOx reaction. The measured inlet and outlet concentrations were used to calculate the CO conversion and selectivity, according to the following equations:

$$\text{CO Conversion (\%)} = \frac{[\text{CO}]_0 - [\text{CO}]}{[\text{CO}]_0} * 100$$

$$\text{CO Selectivity (\%)} = \frac{[\text{CO}]_0 - [\text{CO}]}{2([\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2])} * 100$$

3. Results

3.1. Samples characterisation

The characterisation of the palladium nanoparticles colloid is the same as previously described in *Chapter 5*.

Regarding the characterisation of the supports, Figures 6.2 and 6.3 show the N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C for all the zeolitic supports based on zeolite ZSM-5 and Y, respectively.

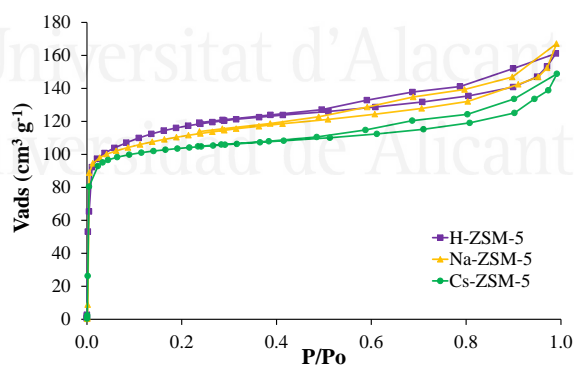


Figure 6.2. N₂ adsorption–desorption isotherms at -196 °C corresponding to H-ZSM-5, Na-ZSM-5 and Cs-ZSM-5 catalysts supports.

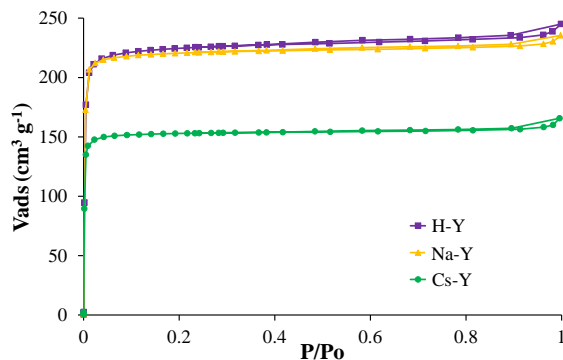


Figure 6.3. N_2 adsorption–desorption isotherms at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ corresponding to H-Y, Na-Y and Cs-Y catalyst supports.

Zeolites ZSM-5 and Y present an isotherm Type I according to the IUPAC classification (50), showing a high uptake of nitrogen at very low relative pressures, which is characteristic of microporous materials. Moreover, a change in the isotherm slope is observed for ZSM-5 zeolites at medium P/P_0 pressures, indicating the presence of mesoporosity in the samples.

Table 6.1 summarizes the BET surface area (S_{BET}), the total micropore ($V_{\text{DR}}(N_2)$) and the narrow micropore volume ($V_{\text{DR}}(CO_2)$) of all the ion-exchanged zeolite supports.

Table 6.1. Porous texture characterisation results.

SAMPLE	$S_{\text{BET}}(N_2)$ (m^2/g)	$V_{\text{DR}}(N_2)$ (cm^3/g)	$V_{\text{DR}}(CO_2)$ (cm^3/g)
H-ZSM-5	398	0.17	0.15
Na-ZSM-5	373	0.17	0.14
Cs-ZSM-5	344	0.16	0.12
H-Y	724	0.35	0.41
Na-Y	721	0.35	0.31
Cs-Y	499	0.24	0.20

As it can be observed from Table 6.1, zeolites have a high specific surface area due to their microporous structure, but comparing zeolites ZSM-5 and Y with the same cation exchanged, in all cases the surface area and pore volume of ZSM-5 samples are much lower than those of Y zeolite, as expected from the different structure (51).

On the other hand, in the subsequent ion-exchange steps (from H-zeolites to Na-zeolites and from Na-zeolites to Cs-zeolites) a slight decrease of surface area is observed. These results can be explained by the difference of cation sizes, since the cation diameter of H^+ (0.012 Å) is much smaller than that of Na^+ (1.9 Å) and Cs^+ (3.3 Å) (52) and when these bigger cations occupy the sites inside the zeolite channel a decrease in surface area and pore volume is provoked (53). The decrease in surface area and micropore volume in sample Cs-Y is much more important than in sample Cs-ZSM-5. It is important to take into account that in the ZSM-5 zeolite the cations are preferentially located in the intersection of the sinusoidal and straight channels at the edge of the four-member ring while, in the Y zeolite, the cation can be located in three different sites: on the hexagonal prism faces between the sodalite units, in the open hexagonal faces and on the wall of the supercage (54). Thus, the presence of Cs^+ in some of these ion-exchange sites in Y zeolite could lead to the partial blockage of the porosity (55).

Figure 6.4 includes the TEM images of all the fresh samples with their pertinent histograms with the nanoparticles size distribution.

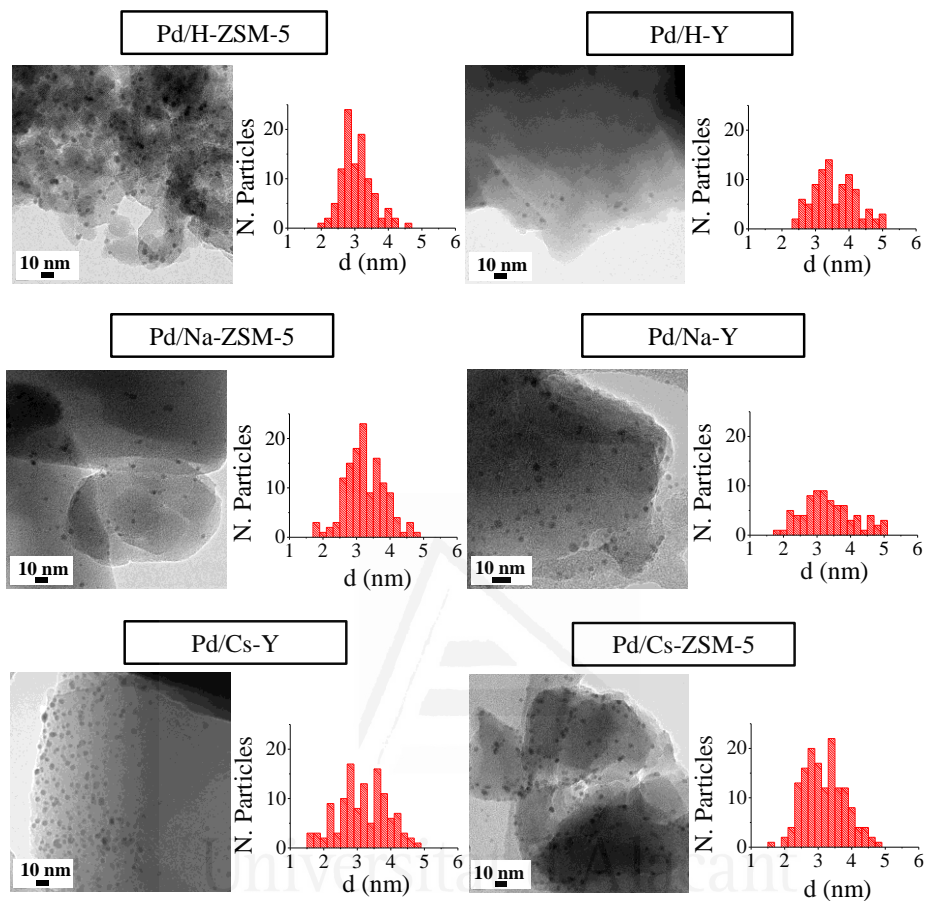


Figure 6.4. TEM images of the as-prepared catalysts and the pertinent histograms with the particle size distributions.

As it was commented in *Chapter 5*, it can be observed from the TEM images of fresh samples that the NPs supported on the different zeolites show a narrow size distribution and aggregates of palladium nanoparticles are not formed as a consequence of the impregnation or drying steps. However, a slight loss of their spherical shape can be appreciated, which might be favoured by the interaction between metal and zeolite surface. Moreover, TEM images of samples Pd/H-Y and Pd/Na-Y after being used in the catalytic tests, were also recorded and enclosed in Figure 6.5.

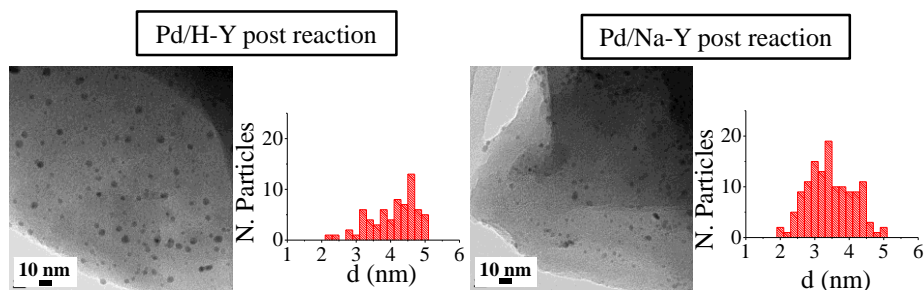


Figure 6.5. TEM images of samples Pd/H-Y and Pd/Na-Y after being used in the catalytic test and the pertinent histograms with the particle size distributions.

These images revealed that in both samples, the same morphology as in the case of fresh samples are observed for the palladium nanoparticles, but an important increase in the particle size for used Pd/H-Y sample was observed. Moreover, in order to check whether the nanoparticle size increase observed in sample Pd/H-Y after being tested was due to the reaction conditions used or to the previous pretreatment, TEM analysis of sample Pd/H-Y after being pretreated with 10 % H₂/He at 200 °C was also carried out (Figure not shown here; see Table 6.2 for more details).

Table 6.2 summarizes the nanoparticles sizes for all the studied catalysts, the dispersion calculated from the TEM images and the metal loading determined by means of ICP.

Table 6.2. Particle size (d_{TEM}), dispersion (D_{TEM}) and metal loading of the catalysts.

SAMPLE	d_{TEM} (nm)	D_{TEM} (%)	Metal loading ICP (wt.%)
Pd/H-ZSM-5 (fresh)	3.1 ± 0.5	29.0	0.68
Pd/Na-ZSM-5 (fresh)	3.2 ± 0.6	28.1	0.45
Pd/Cs-ZSM-5 (fresh)	3.2 ± 0.6	28.1	0.42
Pd/H-Y (fresh)	3.8 ± 0.9	23.7	0.46
Pd/Na-Y (fresh)	3.5 ± 1.0	25.7	0.57
Pd/Cs-Y (fresh)	3.3 ± 0.8	27.3	0.71
Pd/H-Y (pretreated)	4.2 ± 1.0	21.4	-
Pd/H-Y (post reaction)	4.9 ± 1.1	18.4	-
Pd/Na-Y (post reaction)	3.5 ± 0.7	25.7	-

As it can be seen from the data included in Table 6.2, the nanoparticles size and dispersion is very similar in all the fresh catalysts. Comparing the nanoparticles size in the catalysts and in the metal colloid, an important particle size increase is produced when the palladium nanoparticles are supported onto the different zeolites (colloid, $d = 2.1 \pm 0.3$ nm). This size increase could be a consequence of the impregnation process, where some nanoparticles deformation can take place leading to larger metal nanoparticles. As it was previously remarked in *Chapter 5*, in all the samples the palladium nanoparticles are located on the external zeolite surfaces.

However, some differences are observed for the used samples. In this sense, changes of nanoparticles size for sample Pd/Na-Y after being used in the catalytic test reaction were not observed, showing an average nanoparticle size of 3.5 nm for both, fresh and used samples. On the other hand, in the case of sample Pd/H-Y the palladium nanoparticle size is not constant for the sample in all the stages. Fresh Pd/H-Y sample showed a nanoparticle size of 3.8 nm, while a slight increase was observed after the pretreatment with 10 % H₂/He at 200 °C (average particle size 4.2 nm). Moreover, TEM characterisation of the sample after being used in the catalytic tests indicated that the palladium nanoparticles size increases even more (average particle size 4.9 nm) after being tested under the experimental conditions used (gas mixture composed of 2 % CO, 2 % O₂, 30 % H₂, and balance He and heated up to 200 °C). The results indicate that the palladium nanoparticles stability, in terms of anchorage on the support, strongly depends on the cation present in the zeolite Y. In this regard, it seems that palladium nanoparticles are more stabilised on the Na-Y than on H-Y support, which may be related to the stronger Pd/PVP-system interaction with Na/Y than with H/Y, which seems to have a metal nanoparticles sintering inhibition ability. In this sense, the dependence of the Pd/PVP nanoparticles systems stability and particle size on the support characteristics for different metal oxide supports has been already reported (56).

Figure 6.6 shows the Fourier Transforms (FT) of the k^3 -weighted Pd K-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) of these samples. As in the case of the samples studied in *Chapter 5*, all the catalysts display a main peak centered at 2.65

Å, which is assigned to Pd–Pd bond, suggesting that most of Pd contained in the nanoparticles exist in a metallic form.

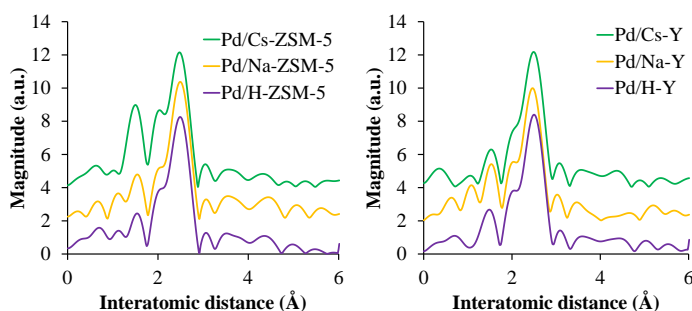


Figure 6.6. Pd K-edge FT-EXAFS spectra for catalysts based on ZSM-5 zeolites and catalysts based on Y zeolites.

However, in order to confirm the chemical state of the metal contained in the different catalysts, XPS analyses of the fresh samples were performed. Table 6.3 contains the results corresponding to the atomic percentage of the different Pd species present on the catalysts surface.

Table 6.3. XPS analysis of the as-prepared catalysts.

SAMPLE	Pd (0) (atomic %)	Pd (II) (atomic %)
Pd/H-ZSM-5	76	24
Pd/Na-ZSM-5	74	26
Pd/Cs-ZSM-5	84	16
Pd/H-Y	80	20
Pd/Na-Y	91	9
Pd/Cs-Y	81	19

A typical XPS spectrum of a Pd-based catalyst shows two peaks corresponding to two electronic transitions, Pd3d_{3/2} (at higher binding energies) and Pd3d_{5/2} (at lower binding energies). Each of those transitions can be deconvoluted into two different peaks that are associated to different Pd species. In this case, the peak appearing at lower binding energies is related to Pd (0) and the peak at higher binding energies

corresponds to Pd (II). In all the catalysts analysed in this study both Pd species (Pd (0) and Pd (II)) have been found by XPS analyses.

As has been previously reported elsewhere (34, 57, 58), the presence of Pd (II) determined XPS analysis can be attributed to the carbonyl group of the protecting PVP polymer interacting with the metallic palladium, which removes electron density from the palladium surface.

Moreover, the contribution of Pd (II) (or Pd with some positive charge, δ^+) seems to depend on the catalyst support. In this sense, it could be said that in general, the Pd (II) contribution is slightly higher in the case of samples based on ZSM-5 zeolite.

3.2. Catalytic tests

Catalytic tests were performed for all the catalysts prepared for this work. Figures 6.7 and 6.8 show the catalytic performance (expressed as CO conversion and selectivity) of the palladium nanoparticles deposited on the differently ion-exchanged zeolites (ZSM-5 and Y, respectively).

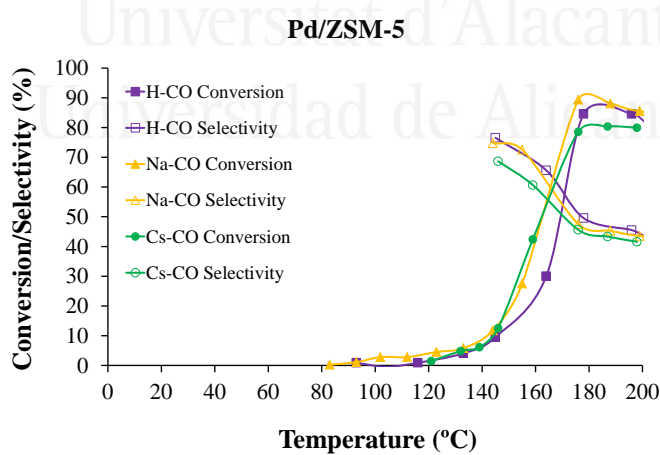


Figure 6.7. CO conversion (% , solid symbols) and selectivity (% , hollow symbols) of the differently ion-exchanged ZSM-5 catalysts.

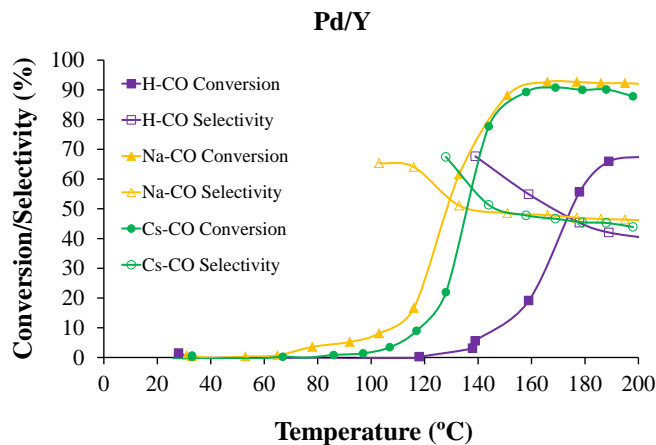


Figure 6.8. CO conversion (% , solid symbols) and selectivity (% , hollow symbols) of the differently ion-exchanged Y catalysts.

The figures represent CO conversion and selectivity of the differently ion-exchanged ZSM-5 and Y catalysts as a function of temperature. Both profiles are very important to determine the suitability of the catalysts for the PrOx-CO reaction. In this sense, the selectivity towards CO oxidation as a function of the temperature is an important parameter in the PrOx reaction, since the O₂ in the gas stream can be used not only for the CO oxidation to CO₂, but also for the concurrent H₂ oxidation, which leads to important drawbacks from both a technological and economical points of view (34).

It can be observed in Figures 6.7 and 6.8 that both, CO conversion and selectivity towards CO oxidation, strongly depend on the temperature. In this sense, the CO conversion reaches a maximum at a certain temperature (which is different for all the samples) and then decreases slowly. The selectivity also decreases at high temperatures for all the catalysts, what suggests that the H₂ oxidation becomes more favoured at high temperatures due to the higher activation energy of the H₂ oxidation with respect to the CO oxidation reaction (34, 48, 59).

In order to assess the catalytic performance from a more comparative point of view, TOF (s^{-1}) calculated at 125 °C are included in the Table 6.4. In addition, maximum CO conversion (%), maximum CO selectivity (%) and selectivity (%) at 25 % of CO conversion are also added in the same Table.

Table 6.4. Catalytic results in PrOx reaction and TOF (s^{-1}) calculated at 125 °C.

SAMPLE	Maximum CO conversion (%)	Maximum CO selectivity (%)	Selectivity (%) at 25 % of CO conversion	TOF (s^{-1}) 125 °C
Pd/H-ZSM-5	85 (178 °C)	77 (145 °C)	67 (161 °C)	0.01
Pd/Na-ZSM-5	89 (176 °C)	75 (144 °C)	73 (154 °C)	0.04
Pd/Cs-ZSM-5	80 (187 °C)	69 (146 °C)	65 (152 °C)	0.03
Pd/H-Y	67 (200 °C)	67 (139 °C)	53 (163 °C)	0.02
Pd/Na-Y	93 (166 °C)	65 (103 °C)	61 (120 °C)	0.16
Pd/Cs-Y	91 (169 °C)	67 (117 °C)	66 (129 °C)	0.10

The maximum CO conversions obtained are very high for all the catalysts studied, except for sample Pd/H-Y, reaching values very close to 90 % and even higher for samples with Y zeolite. However, the temperature at which this maximum conversion is reached is different for all the catalysts. In this sense, if samples with the same zeolite structure and different ion-exchange cations are considered, it seems that zeolites ion-exchanged with sodium reach higher CO conversion and that these maximum conversion values are achieved at lower temperatures than in the other samples.

Regarding selectivity, relatively high values of selectivity are also reached for all the catalysts, being higher for catalysts prepared with ZSM-5 zeolite. To better evaluate these values it is important to highlight that an adequate catalyst for this reaction should have selectivity values towards CO oxidation over 50 %, which means that CO oxidation is preferential over H₂ oxidation and that, theoretically, all CO could be removed from the H₂ flow (60). In the studied samples, maximum selectivity values towards CO oxidation between 65 and 77 % were achieved at low CO conversion (low

temperatures) and selectivity values very close to 50 % remain at higher temperatures (see Figures 6.6. and 6.7). Thus, bearing these results in mind and comparing with those reported elsewhere, where different catalytic systems were studied (34, 61, 62), it could be said that the prepared catalysts are very promising materials for their use in the PrOx-CO reaction, especially in the case of samples ion-exchanged with sodium.

Taking into account the results enclosed in Table 6.4, it seems that the addition of basic cations in the zeolite structure plays a positive role in the catalytic behaviour of the sample. This improvement when basic cations are added has been observed by other authors for samples based on zeolites (55) and other systems (63-65). As it can be seen, this improvement mainly reflects on the selectivity at 25 % of CO conversion and TOF parameters. As it can be extracted from Table 6.4, the selectivity values achieved for 25 % of CO conversion are between 53 and 73 % for the six studied samples and, in general the achieved values are higher in samples with ZSM-5 zeolite. In samples based on ZSM-5 zeolite, this value of CO conversion is achieved at very similar temperatures for the three studied samples, but the selectivity is higher in sample Pd/Na-ZSM-5. Regarding the samples based on Y zeolite the 25 % of CO conversion is achieved at temperatures much lower in the case of the samples ion-exchanged with basic cations (120 and 129 °C, for samples Pd/Na-Y and Pd/Cs-Y, respectively) than for the acid counterpart (163 °C). Although the interpretation of the results is not straightforward, they seem to point out that the catalytic performance depends on the zeolite structure and composition (concretely, on the Si/Al ratio). In this sense, the higher Si/Al ratio for ZSM-5 zeolite (Si/Al = 15) gives rise to a much lower number of ion-exchange positions than for Y zeolite (Si/Al = 2.5), not observing important differences between the conversion curves for the three samples based on ZSM-5 zeolite (see Figure 6.6). On the other hand, in the case of Y zeolite, which has a very high number of ion-exchange positions in comparison with ZSM-5 zeolite, the effect of the existing framework cation is much more important. In the case of sample Pd/H-Y an important shift towards higher temperatures is observed for CO conversion and selectivity curves. This poor behaviour of sample Pd/H-Y, under the experimental conditions used, may be related with the palladium nanoparticles sintering observed for this sample (Table 6.2) when it is pretreated in 10 % H₂/He at 200 °C and under the

subsequent catalytic test experimental conditions (gas mixture composed of 2 % CO, 2 % O₂, 30 % H₂, and balance He and heated up to 200 °C), probably as a consequence of the weaker interaction between the palladium nanoparticles and the H-Y support compared to the support Na-Y. This fact indicates that the catalytic performance of the studied samples in the preferential CO oxidation reaction strongly depends on the average palladium nanoparticle size, as it was previously reported by our group (34).

Concerning the TOF parameter, it can be observed that when the catalytic activity is normalised taking into account the metallic loading of the samples and the size of the particles, all the ZSM-5 catalysts show a much poorer behaviour in terms of activity than the Y catalysts.

Bearing in mind the support pore size and the Pd nanoparticles size, it is clear that, as it was previously said, Pd nanoparticles are located on the outer zeolite surface. Thus, the location of the nanoparticles pointed out that inner surface area of the zeolites does not play a significant role in the oxidation of CO. However, the outstanding catalytic performance of samples based on Y zeolite, (mainly in terms of TOF) could be related to the larger surface area of this zeolite. According to the porous texture characterisation results (see Table 6.1), samples based on Y zeolite may adsorb larger amounts of CO molecules in their porous structure, thus acting as “CO reservoirs” which feed the Pd particles where the catalytic oxidation takes place. This possible “CO reservoirs” in samples with Y zeolite could tentatively explain the improved catalytic activity of samples based on Y zeolite.

In order to assess the obtained results from a more comparative point of view, a comparison with results reported in the literature should be carried out. In this regard, the use of zeolitic materials as support for catalysts used in the PrOx-CO reaction is not very widely reported, being Al₂O₃ combined with different noble metal (34, 61, 66-68), and CuO/CeO₂ (35, 69) the most common catalytic systems used for this application. Concerning the zeolitic system, the metallic active phase is normally incorporated by ion exchange procedure, thus the metal might be located inside the zeolite porosity, leading to a lower catalytic performance, as it was claimed by Luengnaruemitchai et al. (48). These authors prepared A-type zeolite-supported Pt

catalysts by the impregnation method, and the metal was placed outside the pore of LTA as in the case of the palladium nanoparticles used in the present study. In that study, the catalytic activity was evaluated using a gas mixture composed by 1 % CO, 1 % O₂, 40 % H₂ and He (balance) at a total flow rate of 50 ml/min. Under these experimental conditions, almost 100 % of CO conversion and ~ 50 % of selectivity were achieved at 200 °C approximately. Moreover, Rosso et al. (24) prepared Pt/3A catalysts by different experimental procedures, cation exchange, wet impregnation and incipient wetness impregnation. The obtained results also indicated that the metal location and the catalytic performance depend on the experimental method used to load the metallic phase. The result reported in that work claimed that the location of Pt particles outside the zeolite pores, resulting by the wet impregnation and incipient wetness impregnation methods, has a positive effect on the preferential CO oxidation. Kotobuki and coworkers (70) studied a catalytic system based on Pt-Fe alloy nanoparticles supported on mordenite, with a very high metal loading in comparison with the present work (4 and 0.5 wt. % for Pt and Fe, respectively) and they confirmed that the CO conversion depends on the oxygen excess (λ). When $\lambda = 2$, as in the present study, they achieved about 100 % of CO conversion and ~ 50 % of CO selectivity at about 100 °C, but these values decreased drastically to ~ 67 % of CO conversion and ~ 25 % of CO selectivity at 200 °C.

The suitable catalytic performance of the samples studied in this work is also evidenced by the comparison with other catalytic systems studied in the literature, where different supports apart from zeolites are studied. In this sense, the comparison with the results obtained previously in our group using palladium nanoparticles supported on alumina catalysts (34), where a 55 % of selectivity was achieved for a 25 % of CO conversion, reveals that the present catalytic systems are very promising materials for their use in the PrOx-CO reaction.

Once the Pd/Na-Y sample was identified as the most effective catalyst, stability test of this sample was also performed and included in Figure 6.9.

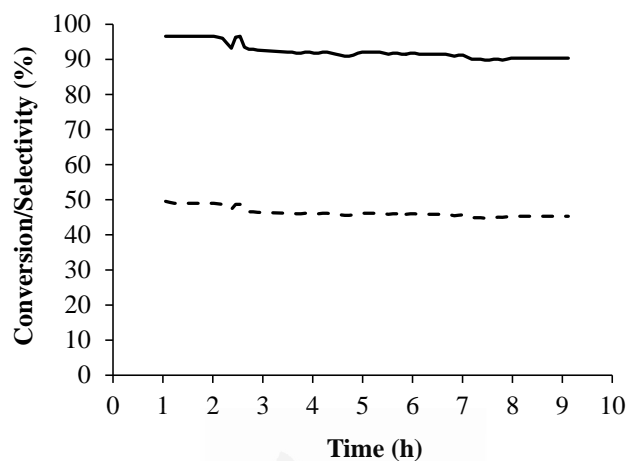


Figure 6.9. Stability test of sample Pd/Na-Y carried out at 200 °C and with a gas mixture composed of 2 % CO, 2 % O₂, 30 % H₂, 20 % CO₂, 5 % H₂O and balance He. CO conversion (%) is plotted as a continuous line and selectivity (%) as a dotted line.

The stability test results obtained for sample Pd/Na-Y indicated that the decrease of both CO conversion and selectivity is almost negligible (CO conversion from 96 % to 90 %; CO selectivity from 50 % to 45 %) when the sample is subjected to the working conditions used. Thus, no deactivation was observed for sample Pd/Na-Y during the 9 h of experiment, even when CO₂ and H₂O are added in the gas mixture. The high stability observed for sample Pd/Na-Y suggests that there is no sintering or coke formation on the catalyst during the reaction, although further experimental confirmation is required. Therefore, it can be said that this is a promising material as catalyst in the PrOx-CO reaction, since high CO conversion and selectivity values are achieved, which remain over long-term stability test.

4. Conclusions

Samples based on palladium nanoparticles supported on ion-exchanged ZSM-5 and Y zeolites have been prepared and tested in the PrOx-CO reaction. The obtained results seem to indicate that the catalytic performance of this type of materials depends on the zeolite structure, the composition and on the cation present in the zeolite.

All the studied samples showed a very promising catalytic performance, with the exception of sample Pd/H-Y, which displayed a poor catalytic behaviour due to the palladium nanoparticles sintering, caused probably by the weaker interaction with the zeolitic support.

The outstanding catalytic behaviour displayed by the sample Pd/Na-Y in the long-term stability tests, indicates that this is a promising catalyst in the PrOx-reaction, since high CO conversion and CO selectivity values were achieved during long period of time.

Nevertheless, some new experiments (such as evolution of DRIFT spectra in CO adsorption/desorption experiments) will be needed in order to elucidate completely the cation and zeolite structure effects of the studied catalytic system.

References

- (1). I. Rosso, C. Galletti, G. Saracco, E. Garrone, V. Specchia, Development of A zeolites-supported noble-metal catalysts for CO preferential oxidation: H₂ gas purification for fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental* **48**, 195 (2004).
- (2). K. Liu, A. Wang, T. Zhang, Recent Advances in Preferential Oxidation of CO Reaction over Platinum Group Metal Catalysts. *ACS Catalysis* **2**, 1165 (2012).
- (3). R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, O. Ilinich, New material needs for hydrocarbon fuel processing: Generating Hydrogen for the PEM Fuel Cell. *Annual Review of Materials Research*. **33**, 1 (2003).
- (4). S. Huang, K. Hara, A. Fukuoka, Green catalysis for selective CO oxidation in hydrogen for fuel cell. *Energy & Environmental Science* **2**, 1060 (2009).
- (5). A. Wootsch, C. Descorme, D. Duprez, Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria–zirconia and alumina-supported Pt catalysts. *Journal of Catalysis* **225**, 259 (2004).
- (6). E. D. Park, D. Lee, H. C. Lee, Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream. *Catalysis Today* **139**, 280 (2009).
- (7). S. Kandoi, A. A. Gokhale, L. C. Grabow, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, Why Au and Cu Are More Selective Than Pt for Preferential Oxidation of CO at Low Temperature. *Catalysis Letters* **93**, 93 (2004).
- (8). R. J. H. Grisel, B. E. Nieuwenhuys, Selective Oxidation of CO, over Supported Au Catalysts. *Journal of Catalysis* **199**, 48 (2001).
- (9). R. J. H. Grisel, C. J Weststrate, A Goossens, M. W. J Crajé, A. M van der Kraan, B. E Nieuwenhuys, Oxidation of CO over Au/MO_x/Al₂O₃ multi-component catalysts in a hydrogen-rich environment. *Catalysis Today* **72**, 123 (2002).
- (10). G. Panzera, V. Modafferi, S. Candamano, A. Donato, F. Frusteri, P. L. Antonucci, CO selective oxidation on ceria-supported Au catalysts for fuel cell application. *Journal of Power Sources* **135**, 177 (2004).
- (11). S. Carrettin, P. Concepción, A. Corma, J. M. López Nieto, V. F. Puentes, Nanocrystalline CeO₂ Increases the Activity of Au for CO Oxidation by Two Orders of Magnitude. *Angewandte Chemie International Edition* **43**, 2538 (2004).

- (12). L. Ilieva, T. Tabakova, G. Pantaleo, I. Ivanov, R. Zanella, D. Paneva, N. Velinov, J.W. Sobczak, W. Lisowski, G. Avdeev, A.M. Venezia, Nano-gold catalysts on Fe-modified ceria for pure hydrogen production via WGS and PROX: Effect of preparation method and Fe-doping on the structural and catalytic properties. *Applied Catalysis A: General* **467**, 76 (2013).
- (13). A. Luengnaruemitchai, D. Thi Kim Thoa, S. Osuwan, E. Gulari, A comparative study of and catalysts for the catalytic oxidation of CO in hydrogen rich stream. *International Journal of Hydrogen Energy* **30**, 981 (2005).
- (14). P. Landon, J. Ferguson, B. E. Solsona, T. Garcia, S. Al-Sayari, A. F. Carley, A. A. Herzing, C. J. Kiely, M. Makkee, J. A. Moulijn, A. Overweg, S. E. Golunskie, G. J. Hutchings, Selective oxidation of CO in the presence of H₂, H₂O and CO₂ utilising Au/ α -Fe₂O₃ catalysts for use in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry* **16**, 199 (2006).
- (15). C. Galletti, S. Fiorot, S. Specchia, G. Saracco, V. Specchia, Catalytic performance of Au-TiO₂ catalysts prepared by deposition-precipitation for CO preferential oxidation in H₂-rich gases. *Chemical Engineering Journal* **134**, 45 (2007).
- (16). J. Steyn, G. Patrick, M. S. Scurrall, D. Hildebrandt, M. C. Raphulu, E. van der Lingen, On-line deactivation of Au/TiO₂ for CO oxidation in H₂-rich gas streams. *Catalysis Today* **122**, 254 (2007).
- (17). G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis, A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen. *Catalysis Today* **75**, 157 (2002).
- (18). D. H. Kim, M. S. Lim, Kinetics of selective CO oxidation in hydrogen-rich mixtures on Pt/alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General* **224**, 27 (2002).
- (19). A. de Lucas-Consuegra, A. Princivalle, A. Caravaca, F. Dorado, C. Guizard, J.L. Valverde, P. Vernoux, Preferential CO oxidation in hydrogen-rich stream over an electrochemically promoted Pt catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **94**, 281 (2010).
- (20). M. M. V. M. Souza, N. F. P. Ribeiro, M. Schmal, Influence of the support in selective CO oxidation on Pt catalysts for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 425 (2007).

- (21). S. Song, Z. Sheng, Y. Liu, H. Wang, Z. Wu, Influences of pH value in deposition-precipitation synthesis process on Pt-doped TiO₂ catalysts for photocatalytic oxidation of NO. *Journal of Environmental Sciences* **24**, 1519 (2012).
- (22). Y. Gao, W. Wang, S. Chang, W. Huang, Morphology Effect of CeO₂ Support in the Preparation, Metal–Support Interaction, and Catalytic Performance of Pt/CeO₂ Catalysts. *ChemCatChem* **5**, 3610 (2013).
- (23). P. V. Gosavi, R. B. Biniwale, Effective cleanup of CO in hydrogen by PROX over perovskite and mixed oxides. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 3958 (2012).
- (24). I. Rosso, C. Galletti, S. Fiorot, G. Saracco, E. Garrone, V. Specchia, Preferential CO oxidation over Pt/3A zeolite catalysts in H₂-rich gas for fuel cell application. *Journal of Porous Materials* **14**, 245 (2007).
- (25). K. Y. Koo, U. H. Jung, W. L. Yoon, A highly dispersed Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared via deposition–precipitation method for preferential CO oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 5696 (2014).
- (26). A. Fukuoka, J.-i. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto, M. Ichikawa, Preferential Oxidation of Carbon Monoxide Catalyzed by Platinum Nanoparticles in Mesoporous Silica. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 10120 (2007).
- (27). J. Xu, X.-C. Xu, L. Ouyang, X.-J. Yang, W. Mao, J. Su, Y.-F. Han, Mechanistic study of preferential CO oxidation on a Pt/NaY zeolite catalyst. *Journal of Catalysis* **287**, 114 (2012).
- (28). O. Korotkikh, R. Farrauto, Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications. *Catalysis Today* **62**, 249 (2000).
- (29). M. Kotobuki, A. Watanabe, H. Uchida, H. Yamashita, M. Watanabe, Reaction mechanism of preferential oxidation of carbon monoxide on Pt, Fe, and Pt–Fe/mordenite catalysts. *Journal of Catalysis* **236**, 262 (2005).
- (30). T. Niu, G. L. Liu, Y. Liu, Preparation of Ru/graphene-meso-macroporous SiO₂ composite and their application to the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases. *Applied Catalysis B: Environmental* **154–155**, 82 (2014).
- (31). T. Niu, L. H. Zhang, Y. Liu, Highly dispersed Ru on K-doped meso-macroporous SiO₂ for the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases. *International Journal of Hydrogen Energy*.

- (32). F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX). *Applied Catalysis B: Environmental* **54**, 59 (2004).
- (33). O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl, Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: Oxidation states and surface species on Pd/CeO₂ under reaction conditions, suggested reaction mechanism. *Journal of Catalysis* **237**, 17 (2006).
- (34). I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, Preferential oxidation of CO catalyzed by supported polymer-protected palladium-based nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* **98**, 161 (2010).
- (35). M. Monte, D. Gamarra, A. López Cámara, S.B. Rasmussen, N. Gyorffy, Z. Schac, A. Martínez-Arias, J.C. Conesa, Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: Performance as a function of the copper coverage and exposed face present in the CeO₂ support. *Catalysis Today* **229**, 104 (2014).
- (36). Z. Liu, S. Yang, R. Zhou, X. Zheng, Influence of pH values in the preparation of CuO-CeO₂ on its catalytic performance for the preferential oxidation of CO in excess hydrogen. *Journal of Natural Gas Chemistry* **19**, 313 (2010).
- (37). L. Gong, Z. Huang, L. Luo, N. Zhang, Promoting effect of MnO_x on the performance of CuO/CeO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in H₂-rich gases. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **111**, 489 (2014).
- (38). A. Di Benedetto, G. Landi, L. Lisi, G. Russo, Role of CO₂ on CO preferential oxidation over CuO/CeO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **142–143**, 169 (2013).
- (39). O. H. Laguna, M.I. Domínguez, S. Oraá, A. Navajas, G. Arzamendi, L.M. Gandía, M.A. Centeno, M. Montes, J.A. Odriozola, Influence of the O₂/CO ratio and the presence of H₂O and CO₂ in the feed-stream during the preferential oxidation of CO (PROX) over a CuO_x/CeO₂-coated microchannel reactor. *Catalysis Today* **203**, 182 (2013).
- (40). J. L. Ayastuy, N. K. Gamboa, M. P. González-Marcos, M. A. Gutiérrez-Ortiz, CuO/CeO₂ washcoated ceramic monoliths for CO-PROX reaction. *Chemical Engineering Journal* **171**, 224 (2011).
- (41). G. Marbán, A. B. Fuertes, Highly active and selective CuO_x/CeO₂ catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide. *Applied Catalysis B: Environmental* **57**, 43 (2005).

- (42). G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Effect of synthesis parameters on catalytic properties of CuO-CeO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **67**, 1 (2006).
- (43). C. R. Jung, J. Han, S.W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H.-I. Lee, Selective oxidation of CO over CuO-CeO₂ catalyst: effect of calcination temperature. *Catalysis Today* **93–95**, 183 (2004).
- (44). J. W. Park, J. H. Jeong, W. L. Yoon, C. S. Kim, D. K. Leed, Y.-K. Pare, Y. W. Rhee, Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu-Ce catalyst promoted with transition metals. *International Journal of Hydrogen Energy* **30**, 209 (2005).
- (45). P. K. Cheekatamarla, W. S. Epling, A. M. Lane, Selective low-temperature removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels over Cu-Ce-Al catalysts. *Journal of Power Sources* **147**, 178 (2005).
- (46). A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera, Preferential oxidation of CO in a H₂-rich stream over CuO/CeO₂ and CuO/(Ce,M)O_x (M = Zr, Tb) catalysts. *Journal of Power Sources* **151**, 32 (2005).
- (47). J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W. J. Roth, Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. *Catalysis Today* **179**, 2 (2012).
- (48). A. Luengnaruemitchai, M. Nimsuk, P. Naknam, S. Wongkasemjit, S. Osuwan, A comparative study of synthesized and commercial A-type zeolite-supported Pt catalysts for selective CO oxidation in -rich stream. *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, 206 (2008).
- (49). P. Naknam, A. Luengnaruemitchai, S. Wongkasemjit, S. Osuwan, Preferential catalytic oxidation of carbon monoxide in presence of hydrogen over bimetallic AuPt supported on zeolite catalysts. *Journal of Power Sources* **165**, 353 (2007).
- (50). K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*. **57**, 603 (1985).
- (51). Y. T. Kim, K.-D. Jung, E. D. Park, A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. *Applied Catalysis A: General* **393**, 275 (2011).
- (52). B. Xu, L. Kevan, Formation of alkali metal particles in alkali metal cation exchanged X zeolite exposed to alkali metal vapor: control of metal particle identity. *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 2642 (1992/03/01, 1992).

- (53). R. M. Serra, E. E. Miró, P. Bolcatto, A. V. Boix, Experimental and theoretical studies about the adsorption of toluene on ZSM5 and mordenite zeolites modified with Cs. *Microporous and Mesoporous Materials* **147**, 17 (2012).
- (54). J. Xu, B. L. Mojet, L. Lefferts, Effect of zeolite geometry for propane selective oxidation on cation electrostatic field of Ca²⁺ exchanged zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* **91**, 187 (2006).
- (55). D. G. Lahr, J. Li, R. J. Davis, Oxidation of H₂ and CO over Ion-Exchanged X and Y Zeolites. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 3420 (2007).
- (56). B. Siyo, M. Schneider, J. Radnik, M-M. Pohl, P. Langer, N. Steinfeldt, Influence of support on the aerobic oxidation of HMF into FDCA over preformed Pd nanoparticle based materials. *Applied Catalysis A: General* **478**, 107 (2014).
- (57). Y. Borodko, S. E. Habas, M. Koebel, P. Yang, H. Frei, G. A. Somorjai, Probing the Interaction of Poly(vinylpyrrolidone) with Platinum Nanocrystals by UV-Raman and FTIR. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 23052 (2006).
- (58). Y. Borodko, S. M. Humphrey, T. D. Tilley, H. Frei, G. A. Somorjai, Charge-Transfer Interaction of Poly(vinylpyrrolidone) with Platinum and Rhodium Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 6288 (2007).
- (59). O. H. Laguna, E.M. Ngassa, S. Oraá, A. Álvarez, M.I. Domínguez, F. Romero-Sarria, G. Arzamendi, L.M. Gandía, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Preferential oxidation of CO (CO-PROX) over CuO_x/CeO₂ coated microchannel reactor. *Catalysis Today* **180**, 105 (2012).
- (60). M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-Rich Gas on Pt/Al₂O₃. *Journal of Catalysis* **171**, 93 (1997).
- (61). A. Manasilp, E. Gulari, Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental* **37**, 17 (2002).
- (62). N. Iwasa, S. Arai, M. Arai, Selective oxidation of CO with modified Pd/ZnO catalysts in the presence of H₂: Effects of additives and preparation variables. *Applied Catalysis B: Environmental* **79**, 132 (2008).
- (63). M. Kuriyama, H. Tanaka, S. Ito, T. Kubota, T. Miyao, S. Naito, K. Tomishige, K. Kunimori, Promoting mechanism of potassium in preferential CO oxidation on Pt/Al₂O₃. *Journal of Catalysis* **252**, 39 (2007).

- (64). Y. Minemura, M. Kuriyama, S.-i. Ito, K. Tomishige, K. Kunimori, Additive effect of alkali metal ions on preferential CO oxidation over Pt/Al₂O₃. *Catalysis Communications* **7**, 623 (2006).
- (65). S. Derrouiche, P. Gravejat, B. Bassou, D. Bianchi, Impact of potassium on the heats of adsorption of adsorbed CO species on supported Pt particles by using the AEIR method. *Applied Surface Science* **253**, 5894 (2007).
- (66). I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, T. García, D. Cazorla-Amorós, Effect of the aging time of PVP coated palladium nanoparticles colloidal suspensions on their catalytic activity in the preferential oxidation of CO. *Catalysis Today* **187**, 2 (2012).
- (67). J. Yin, J. Wang, T. Zhang, X. Wang, Novel Alumina-Supported PtFe Alloy Nanoparticles for Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen. *Catalysis Letters* **125**, 76 (2008).
- (68). T. Komatsu, M. Takasaki, K. Ozawa, S. Furukawa, A. Muramatsu, PtCu Intermetallic Compound Supported on Alumina Active for Preferential Oxidation of CO in Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 10483 (2013).
- (69). D. Gamarra, A. López Cámara, M. Monte, S.B. Rasmussen, L.E. Chinchilla, A.B. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V. Cortés Corberán, J.C. Conesa, A. Martínez-Arias, Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: Characterization and performance as a function of the exposed face present in the CeO₂ support. *Applied Catalysis B: Environmental* **130–131**, 224 (2013).
- (70). M. Kotobuki, A. Watanabe, H. Uchida, H. Yamashita, M. Watanabe, High catalytic performance of Pt-Fe alloy nanoparticles supported in mordenite pores for preferential CO oxidation in H₂-rich gas. *Applied Catalysis A: General* **307**, 275 (2006).

Chapter 7

General Conclusions



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



In this PhD. Thesis different materials, adsorbents and catalysts, based on zeolites have been prepared and characterised and their use in the following applications has been studied: (a) hydrocarbon traps under cold start conditions for combustion engines control emissions; (b) catalysts for the formic acid dehydrogenation reaction and (c) catalysts for the hydrogen purification by means of the Preferential CO Oxidation reaction (PrOx-CO). The results obtained from this study led to the following general conclusions.

■ Regarding the BETA zeolite thin films supported on cordierite honeycomb monoliths prepared as hydrocarbon traps, the general conclusions can be summarized as follows:

□ Cordierite honeycomb monoliths were coated with BETA zeolite by *dip-coating* method and using different consecutive coating steps and zeolite concentrations in the slurry. The optimisation of the coating process allowed the preparation of BETA zeolite thin films supported on honeycomb monoliths with tunable properties. The optimum conditions were found after two consecutive *dip-coating* steps with a slurry containing 20 wt. % of zeolite, achieving a complete cordierite surface coverage with a homogenous distribution of the zeolite in the layer.

□ The comparison between samples prepared by *dip-coating* and *in-situ* synthesis revealed that the thickness and the density of the films strongly depend on the method used. In this sense, for monoliths prepared by both methods and with the same zeolite loadings, the density of the zeolite layer obtained by using *in-situ* crystallization was much higher than that obtained through *dip-coating* method.

□ The high density of the BETA thin films obtained by using *in-situ* crystallization has a positive effect on their performance as a HC trap under cold-start conditions. This high density hinders propene diffusion and delays its release until higher temperatures are reached, resulting in a desirable performance for HC traps.

■ Concerning the hydrocarbon trap based on CuH-ZSM-5 zeolite the conclusions are as follows:

□ Molecular simulation tools were used in order to design a multisite solid based on CuH-ZSM-5 zeolite with specific adsorption sites for the different molecules present in the exhaust gases. CuH-ZSM-5 zeolites were prepared by using the conventional ion-exchange procedure with different experimental conditions (Cu^{2+} precursor concentration, temperature and time). The characterisation of the samples pointed out that copper loading and location strongly depend on the ion-exchange experimental conditions used.

□ The Cold Start Tests experiments demonstrated that the amount of copper as extraframework cation and the presence of CuO surface nanoparticles were both key parameters determining the performance of these solids as HC traps. In this sense, among all the zeolites studied, CuH-ZSM-5(1), which has copper mainly as extraframework cations, was the zeolite that showed the best performance both in terms of HC trap efficiency and stability against aging after several CST cycles.

□ Cordierite honeycomb monoliths were coated with CuH-ZSM-5(1) and the CST experiments performed with this sample revealed that the supported zeolite preserved the effective hydrocarbon trap behaviour since both propene and toluene molecules remained adsorbed during all the CST experiment even when relatively high gas flow was used.

■ Related to the results obtained in the formic acid dehydrogenation reaction application the main conclusions are as follows:

□ Catalysts based on palladium nanoparticles supported on acid BETA, ZSM-5 and Y zeolites were successfully prepared, characterised and tested in the formic acid dehydrogenation reaction.

□ The results extracted from the catalytic tests suggested that the porous structure of the zeolite plays an important role in the catalytic performance, being

this better in the case of samples based on BETA zeolite. The presence of higher external surface area in BETA compared to those values obtained for ZSM-5 and Y zeolites helped to obtain well-distributed Pd nanoparticles. This fact, together with the high interaction between the acid sites of BETA zeolite and the formic acid molecules, as deduced from DRIFT spectra analysis, allowed us to obtain a very promising catalyst for its use in the hydrogen production from the formic acid decomposition reaction.

■ With respect to the catalytic results obtained from the hydrogen purification application by means of the Preferential CO Oxidation reaction, the main conclusions are as follows:

□ Samples based on palladium nanoparticles supported on ZSM-5 and Y zeolites with different ion-exchange cations were prepared, characterised and tested in the PrOx reaction.

□ The obtained results seem to indicate that the catalytic performance of samples based on different ion exchange zeolites depends on the zeolite structure, the composition and on the cation present in the zeolite.

□ All the studied samples showed a very promising catalytic performance, with the exception of sample Pd/H-Y, which displayed a poor catalytic behaviour due to the palladium nanoparticles sintering, caused probably by the weaker interaction with the zeolitic support.

□ The outstanding catalytic behaviour displayed by the sample Pd/Na-Y in the long-term stability tests, indicates that this is a promising catalyst in the PrOx-reaction, since high CO conversion and CO selectivity values were achieved during long periods of time.

Conclusiones Generales



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En esta Tesis Doctoral se recoge el estudio de diferentes materiales, adsorbentes y catalizadores, basados en zeolitas, los cuales han sido caracterizados y empleados en diferentes aplicaciones: (a) trampas de hidrocarburos para motores de combustión interna; (b) catalizadores para la reacción de deshidrogenación del ácido fórmico y (c) catalizadores para la purificación de hidrógeno a través de la reacción de Oxidación Selectiva de CO (PrOx-CO). Los resultados obtenidos de este estudio dieron lugar a las siguientes conclusiones.

■ Trampas de hidrocarburos zeolita BETA soportada sobre monolitos de cordierita de estructura celular (“honeycomb”)

□ Películas delgadas de zeolita BETA soportada sobre monolitos de cordierita de estructura celular fueron preparados siguiente el método de dip-coating. La optimización de condiciones experimentales, tales como las etapas de recubrimiento y la concentración de zeolita en las suspensiones, permitió obtener películas de zeolita con propiedades modulables. Los resultados indican que las condiciones experimentales óptimas son realizar dos etapas consecutivas de recubrimiento, usando suspensiones con un 20 % en peso de zeolita.

□ La comparación de los resultados obtenidos mediante el método de dip-coating con los resultados de síntesis in-situ reveló que el espesor y la densidad del recubrimiento dependen del método de preparación empleado. En este sentido, el método de síntesis in-situ proporciona películas de zeolita con mayor grado de compactación. La elevada densidad de los recubrimientos obtenidos mediante síntesis in-situ tiene un efecto positivo en el comportamiento de las muestras como trampa de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío.

□ La elevada densidad de las películas de zeolita BETA preparada mediante el método de síntesis in-situ tiene un efecto muy positivo en el comportamiento de las muestras como trampa de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío. Esta elevada densidad del recubrimiento de zeolita retrasa la desorción del

propeno hasta temperaturas elevadas, lo cual supone una característica muy importante para esta aplicación.

■ Trampas de hidrocarburos zeolita ZSM-5 parcialmente intercambiada con cobre

□ Con el fin de diseñar un sólido con diferentes posiciones de adsorción, basado en zeolita ZSM-5 parcialmente intercambiada con cobre, se emplearon herramientas de simulación molecular. Posteriormente, se prepararon zeolitas CuH-ZSM-5 mediante un método de intercambio iónico, empleando diferentes condiciones experimentales (concentración del precursor de cobre, temperatura y tiempo de intercambio). Los resultados de la caracterización de estas muestras pusieron de manifiesto que el contenido en cobre y su localización dependen de las condiciones experimentales empleadas.

□ Los resultados de los experimentos de Cold Start Test de estas muestras demostraron que la cantidad de cobre y su localización son factores determinantes en el comportamiento de estas muestras como trampa de hidrocarburos. En este sentido, la muestra con más contenido de cobre intercambiado presenta un comportamiento óptimo para esta aplicación, tanto en términos de la eficiencia como trampa de hidrocarburos como de su estabilidad frente a los ciclos consecutivos en los experimentos de Cold Start Test.

□ La muestra basada en zeolita ZSM-5 con el mejor comportamiento con el mejor comportamiento como trampa de hidrocarburos fue soportada sobre monolitos de cordierita de estructura celular (honeycomb) y los resultados de los experimentos de Cold Start Test de esta muestra revelaron que la zeolita soportada preserva su comportamiento óptimo como trampa de hidrocarburos, ya que ambos hidrocarburos, tolueno y propeno, continúan adsorbidos incluso cuando flujos de gas relativamente elevados son usados.

■ Producción de hidrógeno a partir de la deshidrogenación del ácido fórmico catalizada por nanopartículas de paladio soportadas sobre zeolitas.

□ Catalizadores basados en nanopartículas de paladio soportadas sobre zeolitas BETA, ZSM-5 e Y fueron preparados, caracterizados y probados en la reacción de descomposición del ácido fórmico.

□ Los resultados extraídos a partir de los tests catalítico indicaron que la estructura porosa de la zeolita desempeña un papel muy importante en el comportamiento catalítico. La presencia de una mayor superficie externa en la muestra basada en zeolita BETA, ayuda a obtener una mejor dispersión de las nanopartículas de paladio. Este hecho, justo con la mayor interacción entre esta zeolita y las moléculas de ácido fórmico explica el prometedor comportamiento catalítico de la muestras Pd/H-BETA para esta aplicación.

■ Oxidación selectiva de CO catalizada por nanopartículas de paladio soportadas sobre zeolitas ZSM-5 e Y.

□ Diferentes muestras basadas en nanopartículas de paladio soportadas sobre zeolitas ZSM-5 e Y iónicamente intercambiadas fueron preparadas (Pd/H-ZSM-5, Pd/Na-ZSM-5, Pd/Cs-ZSM-5, Pd/H-Y, Pd/Na-Y, Pd/Cs-Y) caracterizadas y probadas en la reacción de Oxidación Preferencial de CO (PrOx-CO).

□ Los resultados obtenidos indican que el comportamiento catalítico de las muestras depende de la estructura de la zeolita, de la composición y del catión intercambiado.

□ Todas las muestras estudiadas presentaron un comportamiento catalítico muy prometedor, con excepción de la muestra Pd/H-Y, que presenta peor actividad catalítica como consecuencia de la sinterización de las nanopartículas de paladio, debido a una menor interacción de las mismas con el soporte.

- El óptimo comportamiento catalítico de la muestra Pd/Na-Y en el test de estabilidad indica que esta muestra es un catalizador muy prometedor para la reacción de oxidación selectiva de CO.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Summary



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



The research work carried out in this PhD. Thesis was motivated for the increasing environmental concern in our current society. For this reason, several topics, such as pollutant removal by adsorption and hydrogen production and purification by means of catalytic reactions were studied. Thus, this Thesis covers the research topics of adsorption and catalysis.

The materials used for these applications are based on zeolites, both in powder configuration and supported materials on cordierite honeycomb monoliths.

Regarding the application of zeolitic materials for their use as hydrocarbon trap under cold start conditions, BETA and ZSM-5 zeolites were studied. Moreover, BETA zeolite coated cordierite honeycomb monoliths were prepared. For this purpose, a systematic study was performed to achieve the preparation of a highly effective supported adsorbent able to fulfill the requirements to be used as hydrocarbon trap during the cold start period of the gasoline engine. The use of the *dip-coating* methodology led us to the preparation of BETA zeolite thin films supported on cordierite honeycomb monoliths with tunable properties, which depend on the experimental conditions used, such as zeolite concentration in the slurry or number of coating steps. The comparison of the results obtained with the *dip-coating* method with those previously obtained by *in-situ* synthesis, revealed that the final zeolite thin film characteristics strongly depend on the coating methodology. Moreover, the results extracted from the cold start tests experiment indicated that the thickness and the density of the film are important factors that need to be considered when optimising an adsorption process. It can be concluded that the high zeolite loading and the high density of the BETA thin films, obtained by using *in-situ* crystallization, have a positive effect on their performance as HC trap under cold-start conditions.

Concerning the hydrocarbon trap based on ZSM-5, copper-exchanged ZSM-5 with different copper loading and location were synthesised. This experimental approach to prepare hydrocarbon trap was based on a previous molecular simulation research, from which the suitability of these materials were extracted. The use of different experimental conditions, such as ion exchange temperature and time or copper precursor concentration led to the synthesis of samples with different copper

loading and location. The detailed characterisation of these samples together with the cold start test results, pointed out that the CuH-ZSM-5 with a partial substitution of extraframework protons by copper cations and without any detectable surface CuO nanoparticles is the zeolite that showed the best performance under simulated cold start conditions due to both the high stability and the hydrocarbon retaining capacity of this sample during the consecutive cycles.

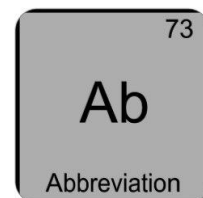
Catalysts based on palladium nanoparticles supported on different zeolites were also prepared. The reduction by solvent method was used to synthesise palladium nanoparticles with narrow nanoparticle size distribution. Subsequent conventional impregnation process was used to prepare the final catalysts. Samples constituted by acid BETA, ZSM-5 and Y zeolites were prepared and characterised and their behaviour in the hydrogen production from formic acid dehydrogenation was evaluated. The use of zeolites with different characteristics, such as structure and textural properties, allowed us to assess the effect of these parameters on the catalytic performance of the samples. In this regard, the obtained results indicated that the zeolite structure and porous structure play an important role in the catalytic performance, being this better in the case of sample based on BETA zeolite, which combines the presence of high external surface area to obtain well-distributed Pd nanoparticles with higher interaction between BETA zeolite and the formic acid molecules. Thus, a very promising catalyst has been obtained for its use in the hydrogen production from the formic acid decomposition reaction.

Moreover, palladium/zeolite catalysts were also used in the Preferential CO Oxidation reaction (PrOx-CO). In this case, samples with different zeolite structure and composition, such as ZSM-5 (Framework Type MFI) and Y (Framework Type FAU) zeolites, and ion-exchanged with different cations (H^+ , Na^+ and Cs^+) were prepared, characterised and tested. The results suggested that the catalytic performance depends on the zeolite structure and on the cation present in the zeolite. The outstanding catalytic behaviour displayed by the sample Pd/Na-Y in the long-term stability tests, indicates that this is a promising catalyst in the PrOx-reaction.

Abbreviations



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Abbreviations

B.E.T	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrer-Joyner-Halenda
CFM	Controlador de flujo másico
COVNM	Compuestos Orgánicos Volátiles no Metano
cpsi	Cells per square inch
CST	Cold Start Test
CTV	Catalizadores de Tres Vías
CVD	Chemical Vapor Deposition
DR	Dubinin-Radushkevich
DRIFT	Diffuse reflectance infrared fourier transform
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EG	Ethylene glycol
EPD	Electrophoretic deposition
EXAFS	X-ray absorption fine structure
FA	Formic Acid
FID	Flame Ionization Detector
GC	Gas chromatography
HC	Hydrocarbon
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

i.e.	Latin phrase “id est”, meaning “that is”
MOFs	Metal Organic Frameworks
MR	Membered Ring
NP	Nanoparticle
OFA	Open Frontal Area
PBU	Primary Building Units
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cells
PrOx-CO	Preferential CO Oxidation Reaction
PSA	Pressure Swing Adsorption
PVP	Polyvinylpyrrolidone
SBU	Secondary Building Units
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TCD	Thermal Conductivity Detector
TWC	Three-Way Catalyst
WGS	Water-Gas Shift
XRD	X-Ray Diffraction
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Curriculum Vitae



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



List of publications

© B. Puertolas, M. Navlani-García, J. M. López, T. García, R. Murillo, A. M. Mastral, M. V. Navarro, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, Molecular simulation design of a multisite solid for the abatement of cold start emissions. *Chemical Communications* **48**, 6571 (2012).



© M. Navlani-García, B. Puértolas, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, M.V. Navarro, T. García, CuH-ZSM-5 as Hydrocarbon Trap under Cold Start Conditions. *Environmental Science & Technology* **47**, 5851 (2013).



© M. Navlani-García, F. J. Varela-Gandía, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, B. Puértolas, J. M. López, T. García, D. Lozano-Castelló, BETA Zeolite Thin Films Supported on Honeycomb Monoliths with Tunable Properties as Hydrocarbon Traps under Cold-Start Conditions. *ChemSusChem* **6**, 1467 (2013).



© B. Puértolas, M. Navlani-García, T. García, M. V. Navarro, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, Optimization of hydrocarbon removal during the cold-start process of a gasoline engine: A factorial design analysis. *Journal of Hazardous Materials* **279**, 527 (2014).



© M. Navlani-García, M. Martis, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, K. Mori, H. Yamashita, Investigation of Pd nanoparticles supported on zeolites for hydrogen production from formic acid dehydrogenation. *Catalysis Science & Technology*, DOI: 10.1039/c4cy00667d.



- © I. Miguel-García, M. Navlani-García, J. García-Aguilar, Á. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, Capillary microreactors based on mesoporous SiO₂ monoliths with noble metal nanoparticles for the Preferential Oxidation of CO (publications in preparation).

Patent

- © T. García, M. Navarro, D. Cazorla, D. Lozano, M. Navlani, *Trampa catalítica de hidrocarburos contenidos en las emisiones de un motor de combustión interna (Catalytic hydrocarbon trap for the emission of gasoline engines)*, Application number P201130814, Publication number ES2392989. PCT/ES2012070350. Country of priority: Spain

List of contributions to international conferences

- © M. Navlani-García, S. Domínguez-Domínguez, A. Berenguer-Murcia, M. A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amorós. *The role of carbon as metallic nanoparticles support for MgH₂ catalysed decomposition*. CESEP. Málaga, Spain. 2009.-POSTER.
- © M. Navlani-García, P. Varela-Gandía, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós. *Zeolites as hydrocarbon trap: In situ DRIFTS study*. 16th International Zeolite Conference. Sorrento, Italy. 2010.-POSTER.
- © M. Navlani-García, F. J. Varela-Gandía, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, J. M. López, M. V. Navarro, T. García, R. Murillo, A. M. Mastral. *Adsorción de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío de zeolita BETA soportada sobre monolitos de cordierita*. Lisbon, Portugal. 2010.-POSTER.
- © M. Navlani-García, B. Puertólas, D. Lozano Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, J. M. López, R. Murillo, A. M. Mastral, M. V. Navarro, T. García. *CuH-ZSM-5 as Hydrocarbon Trap under cold-start conditions*. 7th edition of the International Conference on Environmental Catalysis (ICEC). Lyon, France. 2012.-POSTER.

List of contributions to national conferences

- ④ M. Navlani-García, S. Domínguez-Domínguez, A. Berenguer-Murcia, M. A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amorós. *The role of carbon as metallic nanoparticles support for MgH₂ catalysed decomposition*. VI Jornadas Científicas del Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA). Alicante, Spain. 2010.-POSTER.
- ④ F. J. Varela-Gandía, M. Navlani-García, A. Bueno-López, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós. *Películas delgadas de zeolita BETA sobre monolitos de cordierita de estructura celular. IN-SITU vs. MÉTODO DE INMERSIÓN*. XI Congreso Nacional de Materiales de Zaragoza. Zaragoza, Spain. 2010.-ORAL.
- ④ M. Navlani-García, P. Varela-Gandía, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós. *Zeolites as hydrocarbon trap: In situ DRIFTS study*. VII Jornadas Científicas del Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA). Alicante, Spain. 2011.-POSTER.
- ④ M. Navlani-García, F. J. Varela-Gandía, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós, J. M. López, M. V. Navarro, T. García, R. Murillo, A. M. Mastral. *Adsorción de hidrocarburos en condiciones de arranque en frío de zeolita BETA soportada sobre monolitos de cordierita*. VII Jornadas Científicas del Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA). Alicante, Spain. 2011.-POSTER.
- ④ M. Navlani-García, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós. *Caracterización mediante FTIR in-situ de catalizadores basados en ZSM-5 y Cu-ZSM-5*. SECAT. Zaragoza, Spain. 2011.-POSTER.
- ④ M. Navlani-García, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, D. Cazorla-Amorós. *Caracterización mediante FTIR in-situ de catalizadores basados en ZSM-5 y Cu-ZSM-5*. VIII Jornadas Científicas del Instituto Universitario. Alicante, Spain. 2012.-POSTER.
- ④ M. Navlani-García, I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós. *Oxidación selectiva de CO catalizada por nanopartículas de Pd soportadas sobre zeolitas BETA y ZSM-5. Efecto del catión intercambiado*. XII Congreso Nacional de Materiales de Alicante. Alicante, Spain. 2012.-POSTER.

- ④ I. Miguel-García, M. Navlani-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós. *Microrreactores basados en catalizadores de Pd/Al₂O₃ para la reacción de oxidación selectiva de CO*. XII Congreso Nacional de Materiales de Alicante. Alicante, Spain. 2012.-ORAL.
- ④ M. Navlani-García, I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós. *Oxidación selectiva de CO catalizada por nanopartículas de Pd soportadas sobre zeolitas BETA y ZSM-5. Efecto del catión intercambiado*. IX Jornadas Científicas del Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA). Alicante, Spain. 2013.-POSTER.
- ④ M. Navlani-García, I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós. *Oxidación selectiva de CO catalizada por nanopartículas de Pd soportadas sobre zeolitas*. SECAT. Sevilla, Spain. 2013.-POSTER.
- ④ I. Miguel-García, M. Navlani-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós. *Microrreactores monolíticos de Pd sobre SiO₂ mesoporosa para la reacción de oxidación selectiva de CO (PrOx CO)*. SECAT. Sevilla, Spain. 2013.-ORAL.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



The research work carried out in this PhD. Thesis was motivated for the increasing environmental concern in our current society. This work deals with the preparation and characterisation of different zeolite-based materials, adsorbents and catalysts, and their use in different environmental applications: (a) hydrocarbon traps under cold start conditions for combustion engines; (b) catalysts for the formic acid dehydrogenation reaction and (c) catalysts for the hydrogen purification by means of the Preferential CO Oxidation reaction (PrOx-CO).

Concerning the hydrocarbon traps, BETA zeolite thin films supported on honeycomb monoliths with tunable properties were prepared by *dip-coating* method. Moreover, copper-exchanged ZSM-5 zeolite with different copper loading and location were prepared in two configurations, powder and supported on honeycomb monoliths. Cold Start Test experiments pointed out the outstanding performance of these materials as hydrocarbon traps under cold start conditions.

Catalysts based on zeolite-supported Pd nanoparticles were prepared and tested in two different catalytic reactions. BETA, ZSM-5 and Y zeolites were analysed for the formic acid dehydrogenation reaction, and catalysts based on ZSM-5 and Y zeolites, ion-exchanged with different cations (H^+ , Na^+ and Cs^+), were evaluated in the PrOx-CO reaction. The catalytic performance of the studied samples in both reactions pointed out the suitability of the Pd/zeolite materials as catalysts for these applications.



Miriam Navlani García

Carbon Materials and Environment Research Group
Inorganic Chemistry Department and Materials Science Institute,
University of Alicante
Apto. 99, San Vicente del Raspeig
E-03080 Alicante, Spain

E-mail: miriam.navlani@ua.es