



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**EFFECTO DEL La Y Ba EN LA ACTIVIDAD Y
ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Pd/Co-HMOR
PARA LA CH₄-SCR DE NO_x**

Juan Alejandro Gil Miranda

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Medellín, Colombia

2021



Efecto del La y Ba en la actividad y estabilidad del catalizador Pd/Co-HMOR para la CH₄-
SCR de NO_x

Juan Alejandro Gil Miranda

Trabajo de investigación como requisito para optar al título de:
Ingeniero Químico

Asesores:

Dr. Lina María González Rodríguez

Dr. Manuel José Cano Correa

Línea de investigación:

Fijación de gases efecto invernadero y control de la contaminación del aire

Grupo de investigación| Catálisis Ambiental

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Medellín, Colombia

2021

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, hermano y en especialmente a mi alma gemela Luisa F. Por ser las energías que mueven mi ser todos los días. Su amor, apoyo y compañía constante convierten en logros las metas que trazo en mi vida.

A la profesora Ph.D. Lina María González por su asesoría, gestión y acompañamiento continuo durante la ejecución del proyecto.

Al Doctor Manuel José Cano por ser el guía, disponer de su tiempo y conocimiento del tema para alcanzar los objetivos del proyecto.

A la profesora Ph.D. Aída Luz Villa por brindarme la oportunidad de desarrollar este proyecto en el grupo de investigación Catálisis Ambiental.

A todos los integrantes del grupo de investigación Catálisis Ambiental, en especial a Jairo Alexander Quintero, por su calidad humana, disponibilidad y voluntad frente a la solución de problemas durante la ejecución del proyecto.

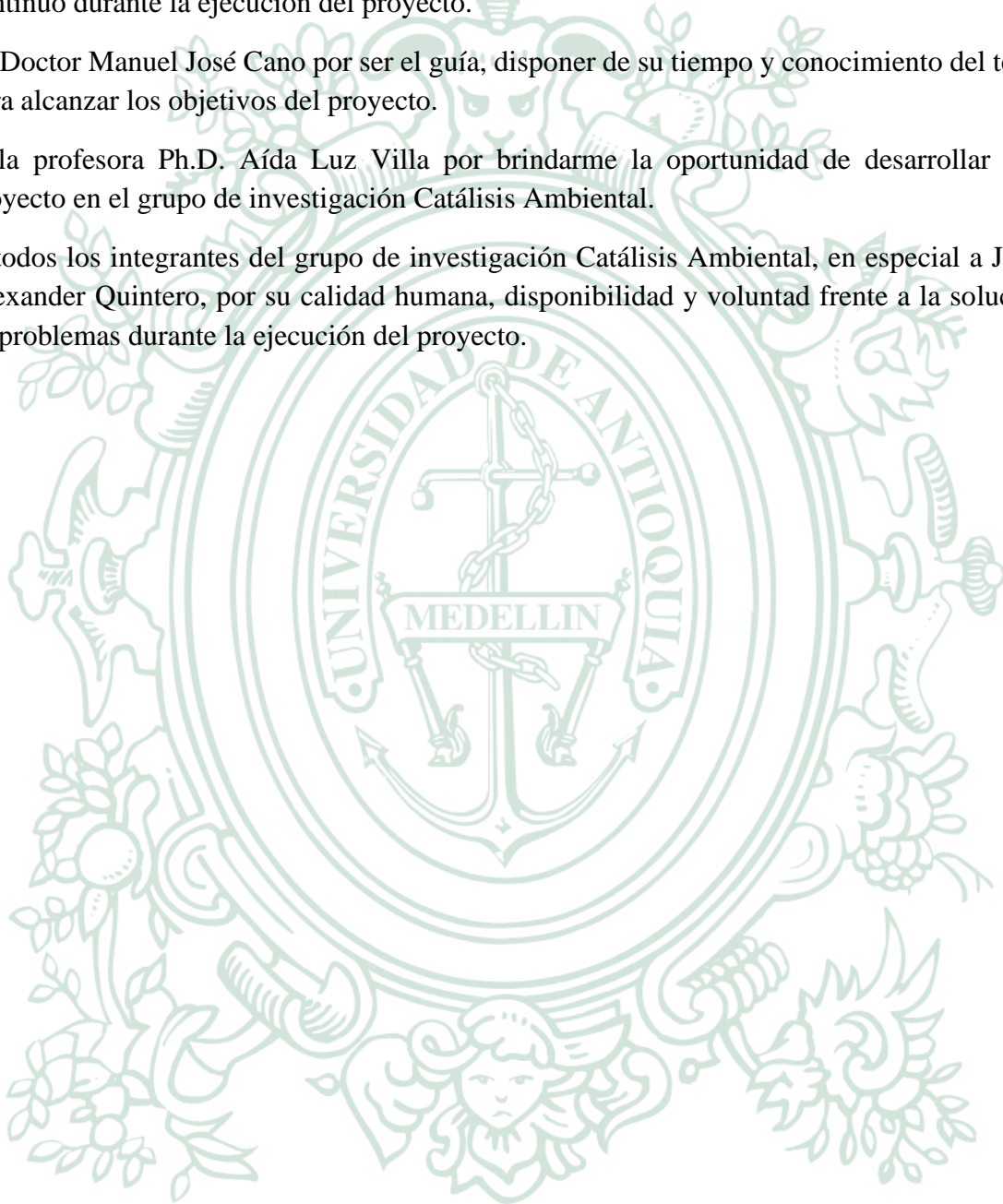


TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	5
ÍNDICE DE FIGURAS	6
RESUMEN	7
1. INTRODUCCIÓN.....	8
2. OBJETIVOS.....	10
2.1 Objetivo principal	10
2.2 Objetivos específicos	10
3. MARCO TEÓRICO	11
3.1 Los óxidos de nitrógeno (NO _x).....	11
3.2 Reducción catalítica selectiva (SRC) de NO _x	11
3.3 Incorporación del lantano y bario para la SCR de NO _x	13
4. METODOLOGÍA.....	14
4.1 Catalizadores evaluados en las reacciones CH ₄ -SCR.....	14
4.2 Síntesis del soporte Co-HMOR con una relación Co/Al de 0.5	14
4.3 Síntesis de los catalizadores Pd-La(x)/Co-HMOR y Pd-Ba(x)/Co-HMOR	14
4.4 Experimentos de actividad y estabilidad.....	15
4.5 Técnica de cuantificación	15
4.6 Sistema de reacción	16
4.7 Determinación de la conversión de CH ₄ y NO _x	18
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	19
5.1 Efecto del lantano y el bario en la conversión de CH ₄	19
5.2 Efecto del lantano y el bario en la conversión de NO _x	21
5.3 Efecto del lantano y el bario en la estabilidad del catalizador Pd/Co-HMOR.....	23
6. CONCLUSIONES.....	27
7. REFERENCIAS	28
8. ANEXOS.....	31
8.1 Concentración de CO ₂ a la salida del reactor.....	31
8.2 Concentración de CO a la salida del reactor.....	31

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Óxidos de nitrógeno.....	11
Tabla 2. Composición másica porcentual de los catalizadores evaluados.....	14
Tabla 3. Composición de la corriente de alimentación en las reacciones de CH ₄ -SCR de NO _x	15
Tabla 4. Condiciones experimentales.....	15
Tabla 5. Rango del espectro seleccionado para cuantificar los gases utilizando el FTIR. ..	16

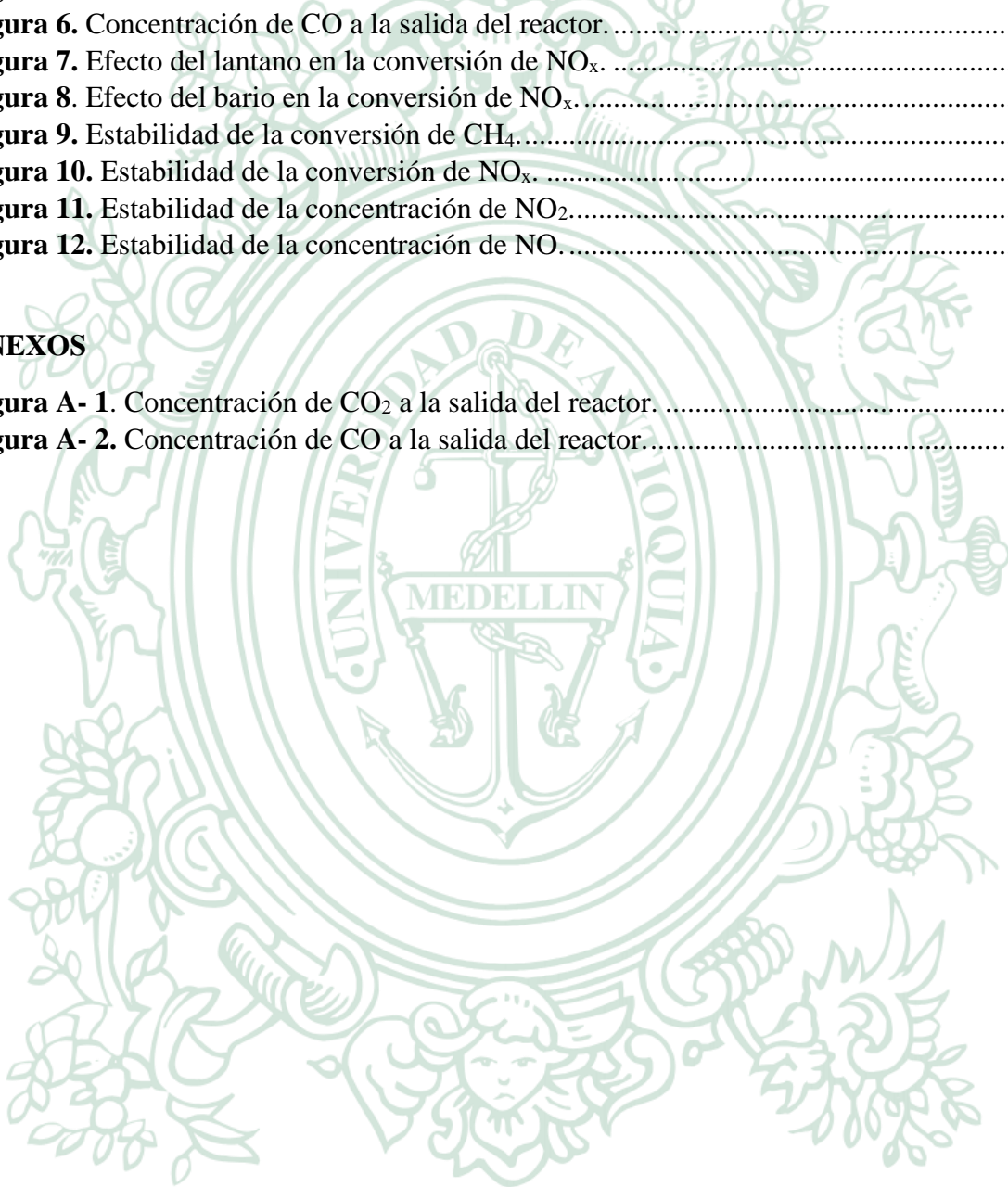


ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. FTIR Antaris TM IGS-USB.....	16
Figura 2. Sistema de reacción.....	17
Figura 3. Efecto del lantano en la conversión de CH ₄	19
Figura 4. Efecto del bario en la conversión de CH ₄	19
Figura 5. Concentración de CO ₂ a la salida del reactor.....	20
Figura 6. Concentración de CO a la salida del reactor.....	21
Figura 7. Efecto del lantano en la conversión de NO _x	21
Figura 8. Efecto del bario en la conversión de NO _x	22
Figura 9. Estabilidad de la conversión de CH ₄	23
Figura 10. Estabilidad de la conversión de NO _x	24
Figura 11. Estabilidad de la concentración de NO ₂	25
Figura 12. Estabilidad de la concentración de NO.....	26

ANEXOS

Figura A- 1. Concentración de CO ₂ a la salida del reactor.....	31
Figura A- 2. Concentración de CO a la salida del reactor.....	31



RESUMEN

La actividad y estabilidad del catalizador bimetalico de paladio y cobalto soportados en mordenita ácida (Pd/Co-HMOR) han sido estudiadas en la reducción catalítica selectiva de NO_x utilizando metano como agente reductor (CH_4 -SCR). Aunque este catalizador ha mostrado buena actividad en la reducción, se ha observado algo de desactivación. Es así que en este proyecto se estudió el efecto de la adición de lantano (La) y bario (Ba) en la actividad y estabilidad del catalizador Pd/Co-HMOR. Para todos los experimentos de actividad realizados en el rango de temperatura de 150°C a 550°C , la conversión de CH_4 aumentó con la temperatura, mientras que la conversión de NO_x exhibió un máximo entre 500°C y 525°C . Estos experimentos revelaron que el lantano no presenta un efecto significativo en la conversión de CH_4 ; sin embargo, las cargas porcentuales de bario del 0.6% y 1.0% mejoran en un 5% la conversión. En cuanto a la conversión de NO_x , a pesar de que el catalizador con 0.2% de lantano (Pd-La(0.2)/Co-HMOR) presenta una conversión similar a la del catalizador Pd/Co-HMOR (alrededor del 40% en la zona de máxima conversión), incorporar bario en un 0.6% y 1.0% reduce esta conversión aproximadamente 5%. Los ensayos de estabilidad fueron realizados a 500°C por 30 horas, a los catalizadores con los mejores resultados de conversión de CH_4 y NO_x : Pd-La(0.2)/Co-HMOR y Pd-Ba(0.6)/Co-HMOR y comparados con Pd/Co-HMOR. De acuerdo con estas pruebas, los catalizadores tienden a formar mayor cantidad de NO_2 con el tiempo. En cuanto a la conversión de CH_4 , esta decrece con el tiempo para todos los catalizadores, mientras que la conversión de NO_x mejora en un 5% para los catalizadores que contienen lantano y bario, siendo más rápido el incremento de la conversión en el caso del catalizador con bario. Adicionalmente, las pruebas de actividad y estabilidad confirmaron la no formación de N_2O y una baja producción de CO.

Palabras clave: SCR, NO_x , conversión, estabilidad, catálisis.

1. INTRODUCCIÓN

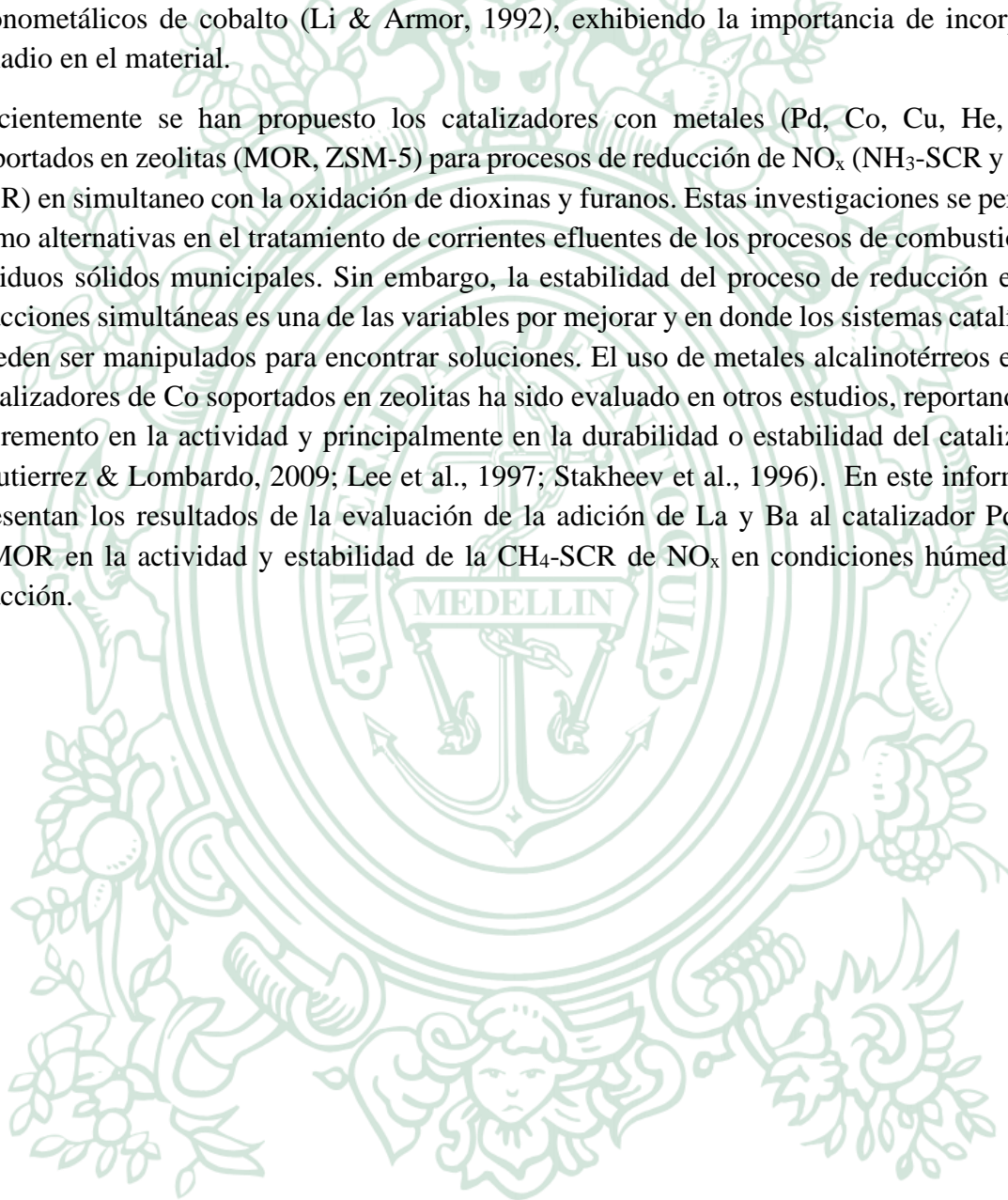
En la actualidad la protección del medio ambiente se ha convertido en una prioridad inexcusable a nivel mundial dando lugar a nuevas costumbres, productos, tecnologías y políticas ambientales cada vez más estrictas enmarcadas en la legislación de cada región. En Colombia, la contaminación atmosférica es un factor que impacta en la salud de las personas y la calidad del medio ambiente. Según lo reporta el sistema de vigilancia de calidad del aire (SVCA) del IDEAM, los materiales particulados PM_{2.5} y PM₁₀ son los contaminantes que más contribuyen con la problemática ambiental. Sin embargo, los gases de combustión (óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO₂), el monóxido de carbono (CO), entre otros), son de similar interés por sus efectos negativos en la salud de las personas y el medio ambiente (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2019).

Los NO_x, principalmente los gases NO y NO₂, poseen toxicidad propia considerable y son promotores de diferentes problemas ambientales como la lluvia ácida, el calentamiento global, el smog fotoquímico, la destrucción de la capa de ozono y la generación de ozono troposférico (Gómez-García et al., 2005; Squadrone et al., 2016). Estos problemas perjudican a las personas, animales y plantas incluyendo las infraestructuras urbanas, debido a la corrosión de los materiales. Para solucionar los problemas generados por los NO_x, existen dos técnicas: primarias y secundarias. Las primarias buscan mejorar y optimizar los procesos que generan estos contaminantes (por ejemplo, optimizando los procesos de combustión) y el segundo se centra en la búsqueda de procesos o tecnologías que permitan destruir los NO_x producidos por fuentes fijas y móviles reduciéndolos catalíticamente. Refiriéndose a las técnicas secundarias, la forma más común y aplicada a nivel industrial para mitigar los NO_x es llevar a cabo la reducción utilizando amoníaco como agente reductor (NH₃-SCR). En este proceso, el NH₃ reacciona de forma selectiva con los NO_x para producir nitrógeno y agua. Sin embargo, el uso de NH₃ presenta desventajas por su elevada toxicidad y corrosividad, además, de la generación de más NO_x como resultado de su oxidación. Adicionalmente, los catalizadores son desactivados por la presencia de sales de amonio, subproductos de la combustión incompleta y la formación de coque (Dvořák et al., 2010; Gómez-García et al., 2005; Lee et al., 1997). Como alternativa para reemplazar el NH₃ se ha estudiado el uso de hidrocarburos como el metano para llevar a cabo la reducción catalítica selectiva de NO_x (CH₄-SCR). Esta alternativa ha cobrado fuerza en los últimos años debido a que el metano es una sustancia altamente disponible, de bajo costo, fácil de transportar y almacenar, lo que permite su aplicabilidad en procesos industriales (Cheng & Bi, 2014).

Diferentes investigaciones han evaluado el comportamiento de gran variedad de sistemas catalíticos en el proceso CH₄-SCR, con el objetivo de obtener un catalizador con buenas características para el proceso, siendo de interés la actividad, selectividad y estabilidad del sistema catalítico (Azambre et al., 2011; Bustamante et al., 2002; Campa et al., 2015; Chin et al., 1999; Descorme et al., 1998; L. Gutierrez et al., 2005; Mendes et al., 2016; J. A.Z. Pieterse et al., 2004; Johannis A.Z. Pieterse & Booneveld, 2007; Pietrogiacomi et al., 2019; Ribotta et al., 1997; Xie et al., 1999). Estos estudios han demostrado que los sistemas

catalíticos soportados en zeolitas (mordenita (MOR), ferrita (FER), ZSM-5, BEA), que contienen diferentes metales, son materiales activos para el proceso CH_4 -SCR. Las zeolitas intercambiadas con cobalto presentan actividad considerable para la reducción de NO_x , sin embargo, en condiciones húmedas estos sistemas muestran una pérdida importante de la actividad y estabilidad del proceso. Los autores afirman que los catalizadores bimetalicos que utilizan paladio y cobalto soportados en zeolitas mejoran significativamente los resultados de la actividad y estabilidad, cuando son comparados con los catalizadores monometalicos de cobalto (Li & Armor, 1992), exhibiendo la importancia de incorporar paladio en el material.

Recientemente se han propuesto los catalizadores con metales (Pd, Co, Cu, Fe, Mn) soportados en zeolitas (MOR, ZSM-5) para procesos de reducción de NO_x (NH_3 -SCR y CH_4 -SCR) en simultaneo con la oxidación de dioxinas y furanos. Estas investigaciones se perfilan como alternativas en el tratamiento de corrientes efluentes de los procesos de combustión de residuos sólidos municipales. Sin embargo, la estabilidad del proceso de reducción en las reacciones simultaneas es una de las variables por mejorar y en donde los sistemas catalíticos pueden ser manipulados para encontrar soluciones. El uso de metales alcalinotérreos en los catalizadores de Co soportados en zeolitas ha sido evaluado en otros estudios, reportando un incremento en la actividad y principalmente en la durabilidad o estabilidad del catalizador (Gutierrez & Lombardo, 2009; Lee et al., 1997; Stakheev et al., 1996). En este informe se presentan los resultados de la evaluación de la adición de La y Ba al catalizador Pd/Co-HMOR en la actividad y estabilidad de la CH_4 -SCR de NO_x en condiciones húmedas de reacción.



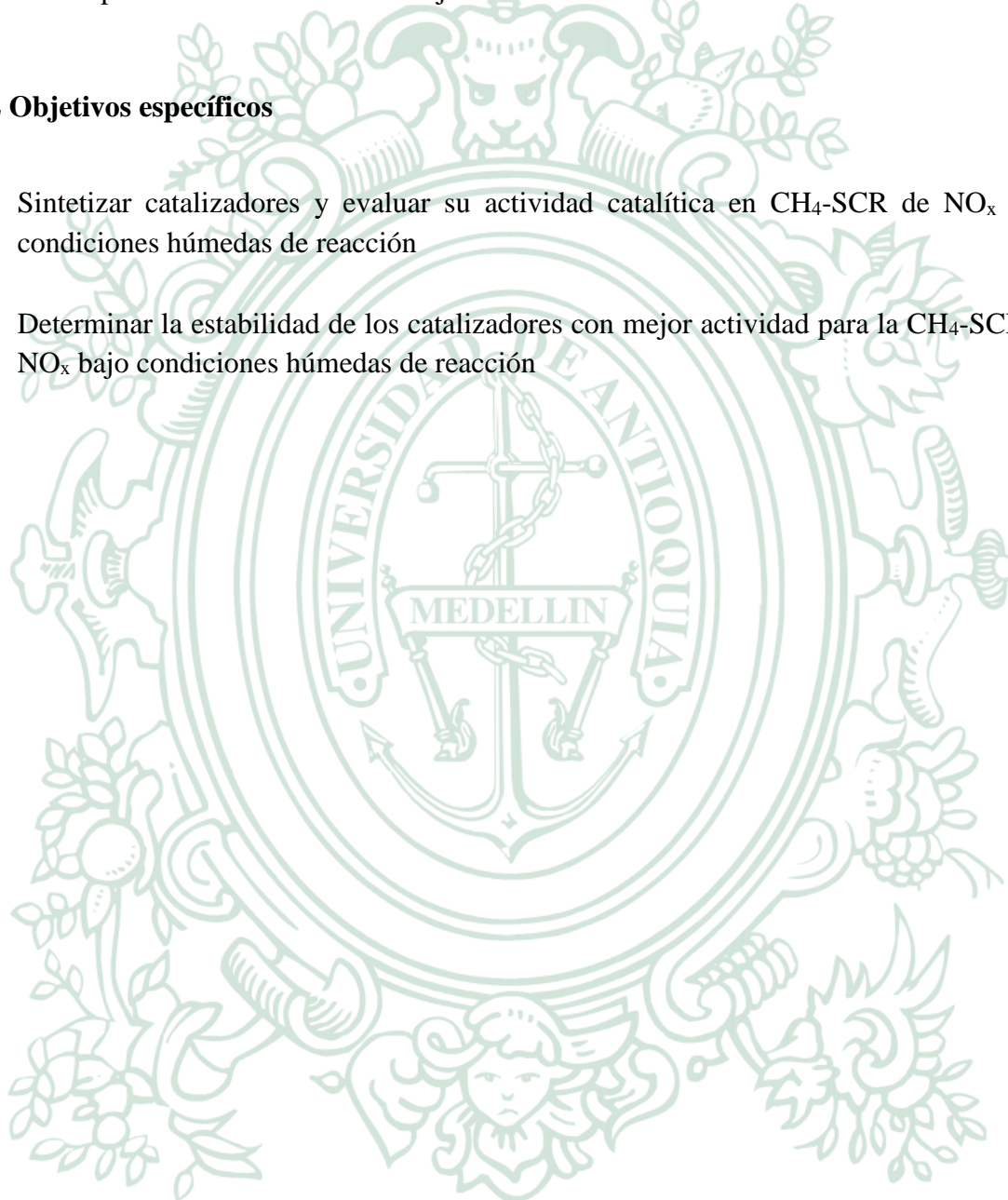
2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo principal

Evaluar el efecto de la adición de La y Ba al catalizador Pd/Co-HMOR en la actividad y estabilidad para la CH₄-SCR de NO_x bajo condiciones húmedas de reacción.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar catalizadores y evaluar su actividad catalítica en CH₄-SCR de NO_x bajo condiciones húmedas de reacción
- Determinar la estabilidad de los catalizadores con mejor actividad para la CH₄-SCR de NO_x bajo condiciones húmedas de reacción



3. MARCO TEÓRICO

3.1 Los óxidos de nitrógeno (NO_x)

Los NO_x existen como una familia de compuestos químicos responsables de la contaminación del aire. El nitrógeno en forma monoatómica, es reactivo y es capaz de formar variedades de óxidos de nitrógeno debido a sus diferentes estados de valencia que van desde +1 hasta +5. Por lo anterior, pueden existir diferentes NO_x siendo el NO, NO₂ y N₂O los óxidos que resultan en concentraciones apreciables en la atmósfera. En la tabla 1 se detallan los óxidos correspondientes a los diferentes estados de valencia del nitrógeno.

Tabla 1. Óxidos de nitrógeno.

Fórmula	Valencia del nitrógeno	Estabilidad a condiciones atmosféricas
N ₂ O	+1	Estable
NO	+2	Estable
N ₂ O ₃	+3	Inestable: $N_2O_3 \leftrightarrow NO + NO_2$
NO ₂	+4	Estable
N ₂ O ₄	+4	Inestable: $N_2O_4 \leftrightarrow N_2O_3 + 2NO_2$
N ₂ O ₅	+5	Inestable: $N_2O_5 \leftrightarrow N_2O_3 + O_2$

De acuerdo con la tabla anterior, los óxidos de nitrógeno inestables tienden a desplazar su equilibrio a favor de la disociación de estos compuestos a condiciones atmosféricas para formar NO_x estables como el NO y NO₂. Cuando estos óxidos son disueltos por el agua, forman ácido nítrico (HNO₃) o ácido nitroso (HNO₂), además, cuando son neutralizados se obtienen las sales de nitrato (NO₃⁻) y nitrito (NO₂⁻), respectivamente. De esta forma, los NO_x y sus derivados pueden reaccionar ya sea como gases en el aire, como ácidos en gotas de agua, o como sales; relacionando estas reacciones con el problema conocido como lluvia ácida. El N₂O además de ser conocido por ser un gas sedante, reacciona con el ozono de la atmósfera y también es considerado un gas de efecto invernadero por su capacidad de absorber radiación para después liberarla en forma de calor y contribuir con el calentamiento global (Environmental Protection Agency (EPA), 1999).

3.2 Reducción catalítica selectiva (SRC) de NO_x

La SCR es una tecnología bien desarrollada y efectiva para el control de emisiones de NO_x implementada en los años 70's y 80's en Japón y Alemania. Esta técnica es usada para el control de emisiones post-combustión de fuentes fijas y móviles, siendo el amoníaco (NH₃)

el agente reductor más utilizado en el proceso denominado NH₃-SCR. Sin embargo, los inconvenientes que se presentan para manejar el NH₃ debido a su toxicidad y poder corrosivo, abren las puertas a la búsqueda de nuevas y mejores tecnologías para el control de NO_x. Además, autores han reportado desactivación de los catalizadores utilizados en la NH₃-SCR por la presencia de sales de amonio, subproductos de la combustión incompleta y formación de coque (Dvořák et al., 2010; Gómez-García et al., 2005; Lee et al., 1997). Una de las variantes para la SCR es el uso de hidrocarburos como agentes reductores (HC-SCR), dentro de los cuales se destaca el metano (CH₄), debido a su gran disponibilidad y bajo costo (Cheng & Bi, 2014).

Las reacciones principales involucradas en el proceso SCR de NO_x utilizando CH₄ como agente reductor (CH₄-SCR) en condiciones húmedas son:

- Reducción de NO: $CH_4 + 2NO + O_2 \rightarrow N_2 + CO_2 + 2H_2O$ (Reacción 1)
- Reducción de NO₂: $CH_4 + 2NO_2 \rightarrow N_2 + CO_2 + 2H_2O$ (Reacción 2)
- Oxidación de CH₄: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ (Reacción 3)
- Oxidación de NO: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ (Reacción 4)

Otras reacciones que involucran el óxido nitroso (N₂O) podrían ser tenidas en cuenta, pero no son consideradas en esta investigación debido a que experimentalmente se comprobó que esta sustancia no estaba presente en los flujos de reactivos y productos de los experimentos realizados.

El paladio es el metal noble por excelencia que se ha utilizado en diferentes investigaciones para el proceso de reducción selectiva catalítica de NO_x (Bustamante et al., 2002; Chin et al., 1999; Li & Armor, 1992; Mendes et al., 2016; J. A.Z. Pieterse et al., 2004; Johannis A.Z. Pieterse & Booneveld, 2007). Además, los soportes zeolíticos debido a su capacidad de poseer sitios ácidos en su estructura son materiales atractivos para llevar a cabo la reacción, ya que estudios han confirmado que, a mayor acidez del soporte, mejor es el rendimiento del catalizador para la reducción de NO relacionando este comportamiento al hecho de que los sitios ácidos permiten el desempeño óptimo de la fase activa del paladio dispersándolo en su forma Pd²⁺ (Koyano et al., 1999; Loughran & Resasco, 1995).

El rendimiento del catalizador bajo condiciones húmedas de reacción es tema de estudio en el proceso CH₄-SCR de NO_x, debido a que en los procesos de combustión donde se generan las mayores cantidades de NO_x es inevitable la presencia de H₂O como subproducto de la reacción o por su presencia en el ambiente. Diferentes estudios sobre zeolitas como Co-ZSM5 y Co-MOR, han sido realizados en condiciones húmedas y muestran que el contenido de H₂O disminuye la actividad reductora de los NO_x y la durabilidad del catalizador. Lo anterior se relaciona con la competencia por los sitios de reducción entre el NO_x y el H₂O, debido a que ambas sustancias se comportan como bases de Lewis (Armor, 1995; Bustamante et al., 2002; Li et al., 1993).

La adición de Pd al catalizador de cobalto (Pd/Co-HMOR) mejora la actividad del catalizador hacia la CH₄-SCR (Córdoba et al., 2005; Montes De Correa & Córdoba Castrillón, 2005). Sin embargo, la conversión de NO_x disminuye con el tiempo. La formación de PdO a temperaturas de reacción superiores a 500°C sobre el catalizador, se encuentra involucrada con la desactivación catalítica hacia la CH₄-SCR. Adicionalmente, se presentan sitios ácidos fuertes de Lewis en el mismo rango de temperatura donde la actividad catalítica es más alta (300 a 600°C), relacionando la actividad catalítica del catalizador con la acidez del soporte (Cano et al., 2017).

3.3 Incorporación del lantano y bario para la SCR de NO_x

La adición de metales como Pt, La, Ba y Ca a los catalizadores de Co soportados en zeolitas afectan los resultados de la actividad y durabilidad de los materiales utilizados para la SCR que emplean hidrocarburos como agentes reductores. La adición de La en el catalizador Co-HMOR con una relación de Si/Al de 6.5, incrementa significativamente la estabilidad hidrotérmica y la durabilidad del catalizador (Laura Gutierrez & Lombardo, 2009). Los autores reportan al catalizador calcinado a 500°C, con un contenido en peso de Co y La del 1.69% y 1.22% respectivamente, como el catalizador más activo y estable. Para el catalizador anterior, la incorporación de un 10% de H₂O aumentó la conversión de NO del 30% al 40% sin observarse cambios en la actividad catalítica después de 400 horas de reacción a 500°C. Además, el uso de lantano previene la formación de óxidos de cobalto, estabilizando el Co²⁺ en las posiciones de intercambio.

Catalizadores Co-ZSM5 con diferentes relaciones de Co/Al fueron evaluados para la SCR de NO con propano (C₃H₈-SCR). La actividad general del catalizador incrementa linealmente cuando la relación Co/Al es menor de 0.5 (bajo contenido de Co). Cuando la relación es mayor de 0.5 se sospecha de la formación de óxidos de cobalto, aumentándose la combustión de C₃H₈ y disminuyendo la conversión del NO. Sin embargo, la adición de Ca y Ba a los catalizadores con Co/Al > 0.5 mejora su comportamiento al suprimir formación de los óxidos. Para el catalizador con relación de Co/Al=1.13 y un contenido de Ca del 0.44 % en peso, la conversión de NO fue del 54% a 500°C. El incremento en el rendimiento de la C₃H₈-SCR de NO utilizando catalizadores modificados con Ca y Ba se relaciona con las interacciones entre los metales alcalinotérreos y los óxidos de cobalto, para la producción de óxidos mixtos o complejos similares a la espínela que reducen la oxidación del C₃H₈ (Lee et al., 1997; Stakheev et al., 1996).

4. METODOLOGÍA

4.1 Catalizadores evaluados en las reacciones CH₄-SCR

Para identificar y diferenciar la carga del metal en los catalizadores que contienen lantano y bario, el porcentaje másico de los metales es expresado entre paréntesis. Los catalizadores Pd/Co-HMOR, Pd-La(x)/Co-HMOR y Pd-Ba(x)/Co-HMOR son preparados de acuerdo con las composiciones másicas del metal que se muestran en la tabla 2. Las relaciones másicas de silicio/aluminio y cobalto/aluminio para todos los catalizadores son: $Si/Al = 6.5$ y $Co/Al = 0.5$.

Tabla 2. Composición másica porcentual de los catalizadores evaluados

Catalizador	Porcentaje másico (%)		
	Pd	La	Ba
Co-HMOR	0.0	0.0	0.0
Pd/Co-HMOR	0.2	0.0	0.0
Pd-La(0.2)/Co-HMOR	0.2	0.2	0.0
Pd-La(0.6)/Co-HMOR	0.2	0.6	0.0
Pd-La(1.0)/Co-HMOR	0.2	1.0	0.0
Pd-Ba(0.2)/Co-HMOR	0.2	0.0	0.2
Pd-Ba(0.6)/Co-HMOR	0.2	0.0	0.6
Pd-Ba(1.0)/Co-HMOR	0.2	0.0	1.0

4.2 Síntesis del soporte Co-HMOR con una relación Co/Al de 0.5

Na-MOR es convertida a NH₄-MOR mediante intercambio iónico con 100 cm³ de una solución 1 M de NH₄Cl por gramo de zeolita a 80°C durante 24 horas de reflujo. El soporte Co-HMOR se obtiene por intercambio húmedo convencional empleando 100 cm³ de acetato de cobalto 0.09 M por gramo de zeolita a 60°C durante 24 horas de reflujo. La muestra se enjuaga con agua desionizada, se filtra y es secada por toda la noche. Finalmente, se calcina en atmósfera inerte de N₂ (50 mL/min) con una velocidad de 2°C/min hasta 500°C por 4 horas.

4.3 Síntesis de los catalizadores Pd-La(x)/Co-HMOR y Pd-Ba(x)/Co-HMOR

La incorporación de La, Ba y Pd en el Co-HMOR se lleva a cabo mediante impregnación húmeda incipiente con soluciones de Pd(NH₃)₄Cl₂.H₂O, Ba(NO₃)₂ y La(NO₃)₃.6H₂O, respectivamente, y de acuerdo con los porcentajes másicos reportados en la tabla 2.

4.4 Experimentos de actividad y estabilidad.

Cada catalizador es evaluado en la SCR de NO_x utilizando la composición de la alimentación que se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Composición de la corriente de alimentación en las reacciones de CH_4 -SCR de NO_x .

Experimento	Concentración (ppm _v)		Porcentaje volumétrico (%)	
	NO	CH ₄	O ₂	H ₂ O
CH ₄ -SCR de NO _x	1000	4000	10	6

De acuerdo con la tabla anterior, se mantiene la relación $\text{CH}_4/\text{NO} = 4$ y el exceso de oxígeno y agua en la alimentación del reactor. Las demás condiciones experimentales se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones experimentales

Tamaño del catalizador	Malla 30 - 40
Reactor	Tubo Pyrex de diámetro externo de 5/8''
Gas de arrastre	Argón
Flujo total (mL/min)	200
Rango de temperatura (°C)	150 - 550
*GHSV (h ⁻¹)	60.000
Duración de la prueba de estabilidad (h)	30

*GHSV: Gas Hourly Space Velocity calculada para una densidad del catalizador de 0.5 g/mL en todos los casos.

4.5 Técnica de cuantificación

La concentración de los gases es analizada en continuo utilizando un espectrómetro infrarrojo de gases con transformada de Fourier (FTIR) de la marca Thermofisher Scientific, modelo Antaris™ IGS-USB, figura 1. El equipo está equipado con un detector MCT, un divisor de haz de KBr, celda de gas de 200 mL de volumen y 2 m de longitud, además, de una ventana de ZnSe. La toma de datos experimentales fue realizada con una resolución espacial de 0.5 cm^{-1} y fueron recolectados 16 escaneos en cada muestra. La celda de gas fue operada a presión atmosférica y una temperatura de 150°C para evitar la condensación de agua al interior del equipo. Se debe suministrar nitrógeno líquido para mantener a baja temperatura el detector del equipo, una vez lleno el Dewar (750 mL) que almacena el nitrógeno líquido, el equipo puede operar durante 18 horas continuas, sin embargo, el manual del equipo recomienda no tener en cuenta los espectros recolectados 30 minutos después de haber llenado el Dewar debido a posibles perturbaciones en el detector.



Figura 1. FTIR Antaris™ IGS-USB.

Los métodos de cuantificación de cada uno de los gases fueron realizados en el software TQ analyst 9.4.45 (Thermo Fisher Scientific Inc.) ajustando modelos matemáticos predeterminados en el software que relacionan la concentración del analito con la absorbancia de la muestra en un determinado rango del espectro. El rango del espectro seleccionado para cada una de las sustancias se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Rango del espectro seleccionado para cuantificar los gases utilizando el FTIR.

Sustancia	Rango (cm⁻¹)
NO	1901.0 - 1899.0
NO ₂	1630.5 - 1630.1
CH ₄	2888.0 - 2872.0
CO	2170.0 - 2163.0
CO ₂	2391.0 - 2390.0
N ₂ O	2585.0 - 2572.0

4.6 Sistema de reacción

El sistema de reacción empleado para llevar a cabo los experimentos se muestra en la figura 2.

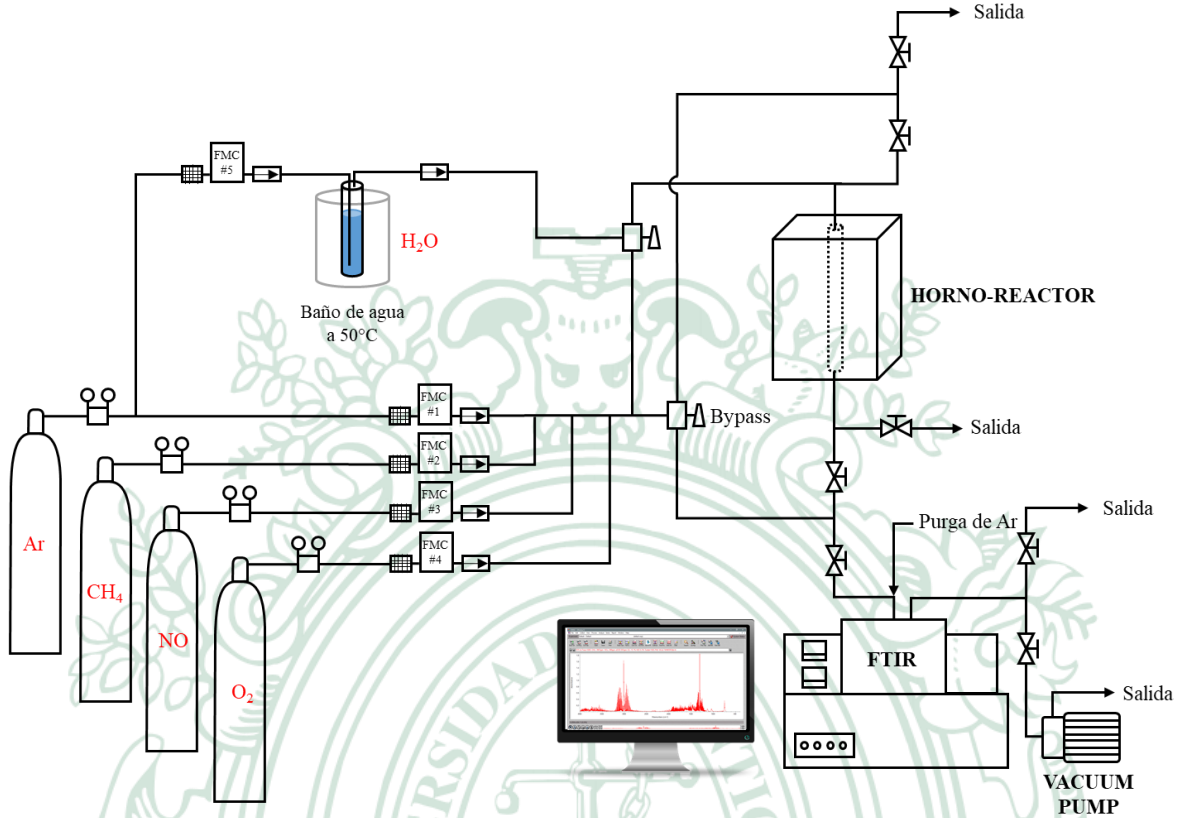


Figura 2. Sistema de reacción.

Para determinar el flujo de argón necesario en mL/min (F_{Ar}) y garantizar las condiciones húmedas de reacción (6% H_2O), se usa la ecuación (1).

$$F_{Ar} = \frac{C_{H_2O} * F_{Total} * P_{atm} * 10^{-6}}{P_{sat-H_2O}} \quad (1)$$

Donde:

C_{H_2O} : Concentración de H_2O deseada en ppm_v.

F_{Total} : Flujo total de reacción en mL/min.

P_{atm} : Presión atmosférica de Medellín en kPa (85 kPa).

P_{sat-H_2O} : Presión de saturación del H_2O en kPa, calculada con la ecuación (2) (Ludwig, 2010).

$$P_{sat-H_2O} = \frac{10^{[A + \frac{B}{T} + C \log(T) + DT + ET^2]}}{7.5006} \quad (2)$$

Donde:

T : Temperatura del baño de agua ($T=50^\circ C$).

$A = 29.8605$

$$B = -3152.2$$

$$C = -7.3037$$

$$D = 2.425E^{-9}$$

$$E = 1.809E^{-6}$$

4.7 Determinación de la conversión de CH₄ y NO_x

La conversión de CH₄ y NO_x son determinadas con las ecuaciones (3) y (4), respectivamente. Para la conversión de NO_x no se tiene en cuenta la concentración de N₂O ya que durante la experimentación del proyecto no se evidenció la existencia de esta sustancia a la entrada o salida del reactor.

$$X_{CH_4} = \frac{[CH_4]_{in} - [CH_4]_{out}}{[CH_4]_{in}} * 100\% \quad (3)$$

$$X_{NO_x} = \left(1 - \frac{[NO]_{out} + [NO_2]_{out}}{[NO]_{in} + [NO_2]_{in}} \right) * 100\% \quad (4)$$

Donde:

[CH₄]_{in-out}: Concentración a la entrada (in) y la salida (out) de CH₄ del reactor.

[NO]_{in-out}: Concentración a la entrada (in) y la salida (out) de NO del reactor.

[NO₂]_{in-out}: Concentración a la entrada (in) y la salida (out) de NO₂ del reactor.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 Efecto del lantano y el bario en la conversión de CH₄.

Los resultados de evaluar el efecto de la adición de lantano y bario al catalizador Pd/Co-HMOR en la conversión de CH₄ se muestran en las figuras 3 y 4, respectivamente.

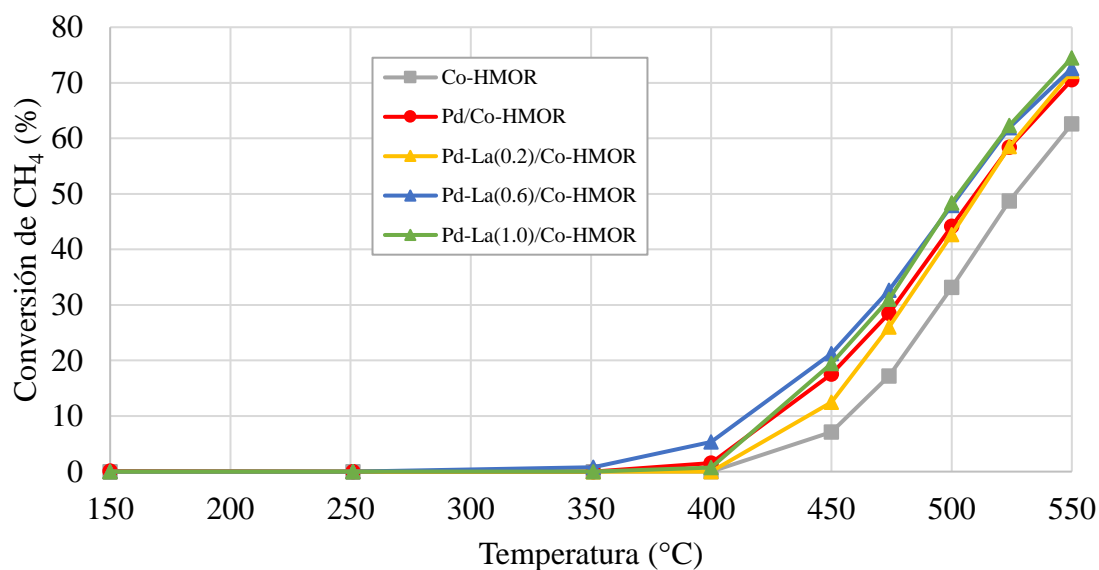


Figura 3. Efecto del lantano en la conversión de CH₄.

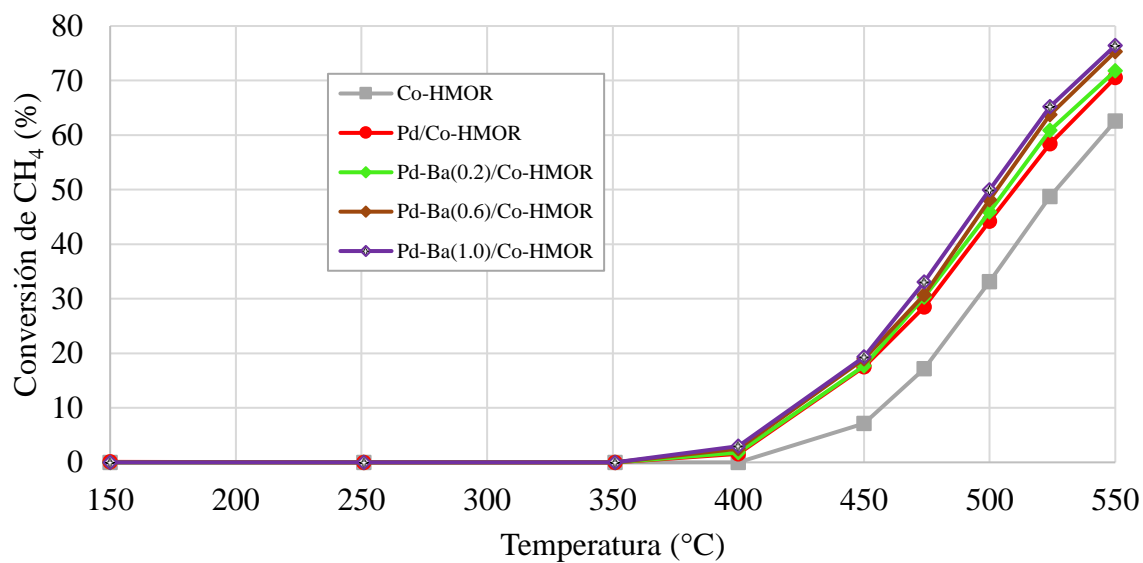


Figura 4. Efecto del bario en la conversión de CH₄.

Observando las figuras anteriores, todos los catalizadores presentan perfiles de conversión de metano similares en función de la temperatura. En el rango de temperatura de 150°C a 350°C los catalizadores presentan conversiones muy bajas, entre 350°C hasta 550°C la conversión de metano tiende a aumentar y alcanzar valores entre el 70% y 75% a 550°C.

De acuerdo con la figura 3, la carga porcentual de lantano en el catalizador Pd/Co-HMOR no afecta de manera significativa la conversión de metano, alcanzando valores similares en el rango de 500°C a 550°C. Sin embargo, cargas porcentuales de 0.6% y 1.0% de bario en el catalizador Pd/Co-HMOR logran mejorar la conversión de metano alrededor de un 5% entre 500°C y 550°C, figura 4.

Por otra parte, se observa una diferencia aproximada del 10% de conversión de metano entre los demás catalizadores y el soporte Co-HMOR a partir de 500°C para los catalizadores con lantano y 450°C en el caso de los catalizadores con bario. El hecho anterior es comprobado con el seguimiento realizado a la concentración de CO₂ a la salida del reactor, figura 5, teniendo en cuenta que el metano se oxida para formar CO₂ y H₂O (reacción 3).

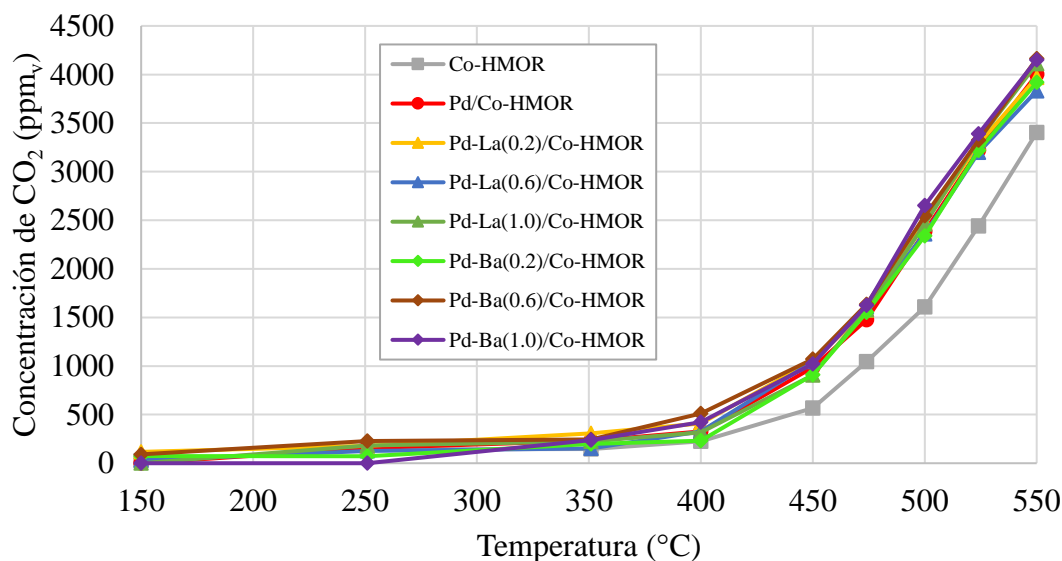


Figura 5. Concentración de CO₂ a la salida del reactor.

De acuerdo con la figura anterior, el soporte Co-HMOR presenta los valores de concentración de CO₂ más bajos entre 450°C y 500°C, en comparación con los valores obtenidos para los demás catalizadores. Además, se pudo evidenciar que el soporte pierde selectividad hacia la reacción de combustión completa de metano a partir de 400°C. Lo anterior se comprueba con el seguimiento de la concentración de CO (producto de la combustión incompleta de metano: $CH_4 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$) a la salida del reactor, figura 6. A pesar de que la formación de CO con el catalizador Pd/Co-HMOR es muy baja en comparación con la producción de CO₂, la incorporación de lantano y bario al catalizador hace que la producción de CO de estos materiales sea aún menor, siendo más notorio este comportamiento en los catalizadores que poseen bario en una composición porcentual del 0.6% y 1.0%.

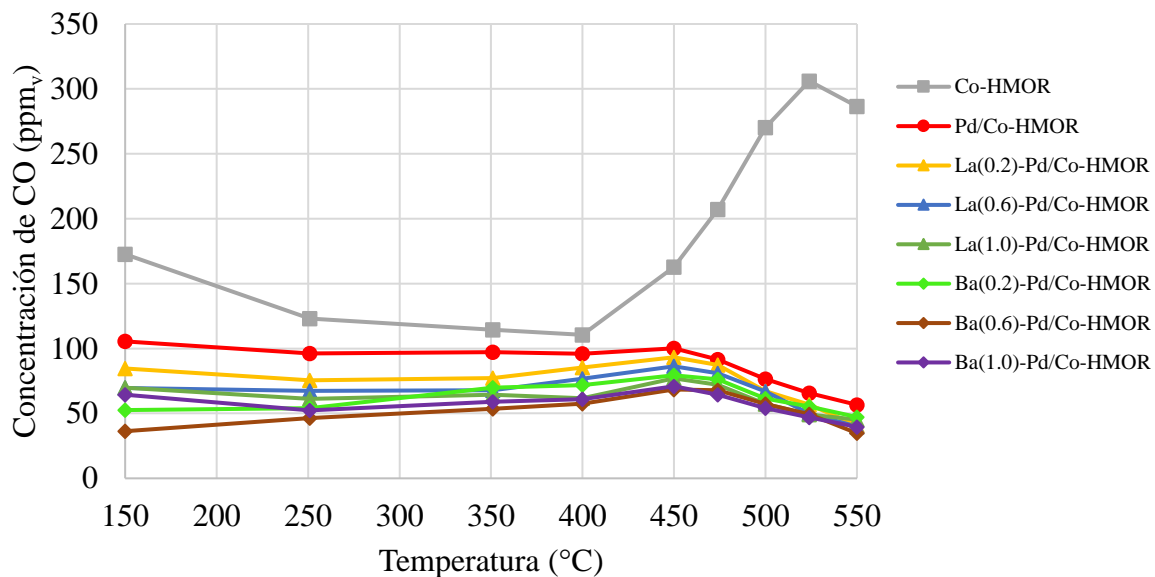


Figura 6. Concentración de CO a la salida del reactor.

5.2 Efecto del lantano y el bario en la conversión de NO_x

Los resultados de evaluar el efecto de la adición de lantano y bario al catalizador Pd/Co-HMOR en la conversión de NO_x se muestran en las figuras 7 y 8, respectivamente.

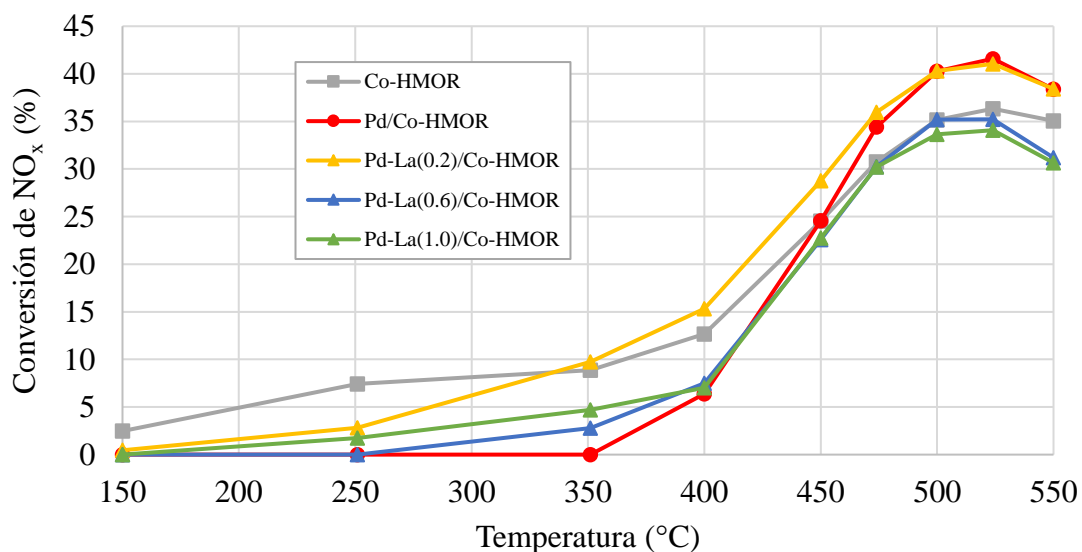


Figura 7. Efecto del lantano en la conversión de NO_x.

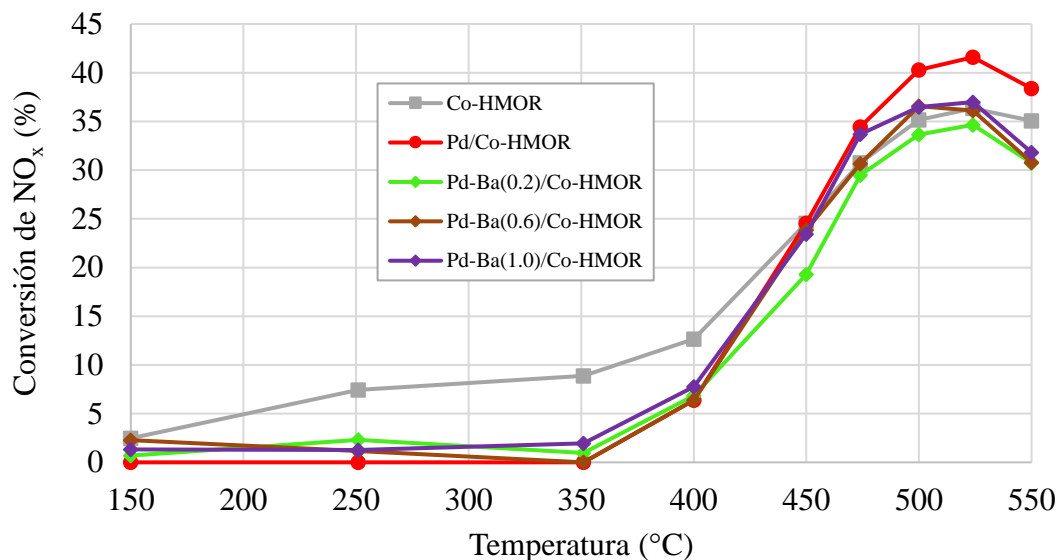


Figura 8. Efecto del bario en la conversión de NO_x .

Los perfiles de conversión de NO_x mostrados en las figuras anteriores muestran un comportamiento tipo volcán, característico de los sistemas catalíticos heterogéneos. Al igual que para la conversión de CH_4 , en el rango de temperatura entre 150°C y 350°C la conversión de NO_x es baja (inferior al 10%). Entre 350°C y 500°C la conversión de NO_x tiende a aumentar con la temperatura hasta un máximo de conversión localizado en la zona de 500°C y 525°C . Finalmente, por encima de 525°C la conversión de NO_x disminuye. El comportamiento anterior es explicado por la competencia que existe entre la CH_4 -SCR y la combustión completa de metano, esta última favorecida a temperaturas superiores a 500°C . Cuando la temperatura es mayor a 500°C , la combustión completa de CH_4 es favorecida, limitando la cantidad de agente reductor (CH_4) disponible para llevar a cabo la reducción de los NO_x . Este comportamiento fue evidenciado por diferentes autores en catalizadores que utilizan paladio como fase activa soportados en mordenita para la CH_4 -SCR de NO_x (Córdoba et al., 2005; Johannis A.Z. Pieterse & Booneveld, 2007).

De acuerdo con la figura 7, incorporar lantano en porcentajes del 0.6% y 1.0% tiene un efecto negativo en la conversión de NO_x , haciendo que estos catalizadores presenten una actividad similar a la del soporte Co-HMOR en la zona de máxima conversión (entre 500°C y 525°C). Sin embargo, el catalizador con una carga porcentual de lantano de 0.2% presenta una actividad similar a la obtenida con el catalizador Pd/Co-HMOR para la reducción de NO_x . Gutierrez y Lombardo reportan un valor de conversión de NO_x similar (entre el 30% y 40%) cuando incorporan 1.22% en peso de lantano en el catalizador CoLa-MOR bajo condiciones secas y húmedas de reacción (Laura Gutierrez & Lombardo, 2009). Por esta razón, el catalizador Pd-La(0.2)/Co-HMOR es seleccionado para llevar a cabo las pruebas de estabilidad.

Los resultados de evaluar la carga porcentual de bario en el catalizador Pd/Co-HMOR para la reducción de NO_x , figura 8, muestran una disminución en la conversión entre 500°C y 525°C . De acuerdo con estos resultados, los catalizadores con cargas porcentuales de bario del 0.6% y 1.0% son la mejor opción para llevar a cabo las pruebas de estabilidad, sin embargo, se selecciona el catalizador con 0.6% de bario debido a que las diferencias de conversión de NO_x entre 500°C y 525°C no son relevantes.

5.3 Efecto del lantano y el bario en la estabilidad del catalizador Pd/Co-HMOR.

El efecto de incorporar lantano y bario en la estabilidad de la conversión de CH_4 y NO_x se muestran en las figuras 9 y 10, respectivamente. Se seleccionó una temperatura de 500°C para llevar a cabo todos los experimentos de estabilidad debido a que a esta temperatura se puede operar en el máximo de conversión de NO_x sin tener variaciones significativas en la conversión de CH_4 para todos los catalizadores. Los picos pronunciados que se presentan en los tiempos 5h y 20h para el Pd/Co-HMOR; 0h, 7h y 19h para el Pd-La(0.2)/Co-HMOR; 7h y 20h para el Pd-Ba(0.6)/Co-HMOR, se deben a las perturbaciones que experimenta el detector del equipo FTIR. Las variaciones coinciden con la hora reposición del nitrógeno líquido para mantener refrigerado el detector durante el experimento.

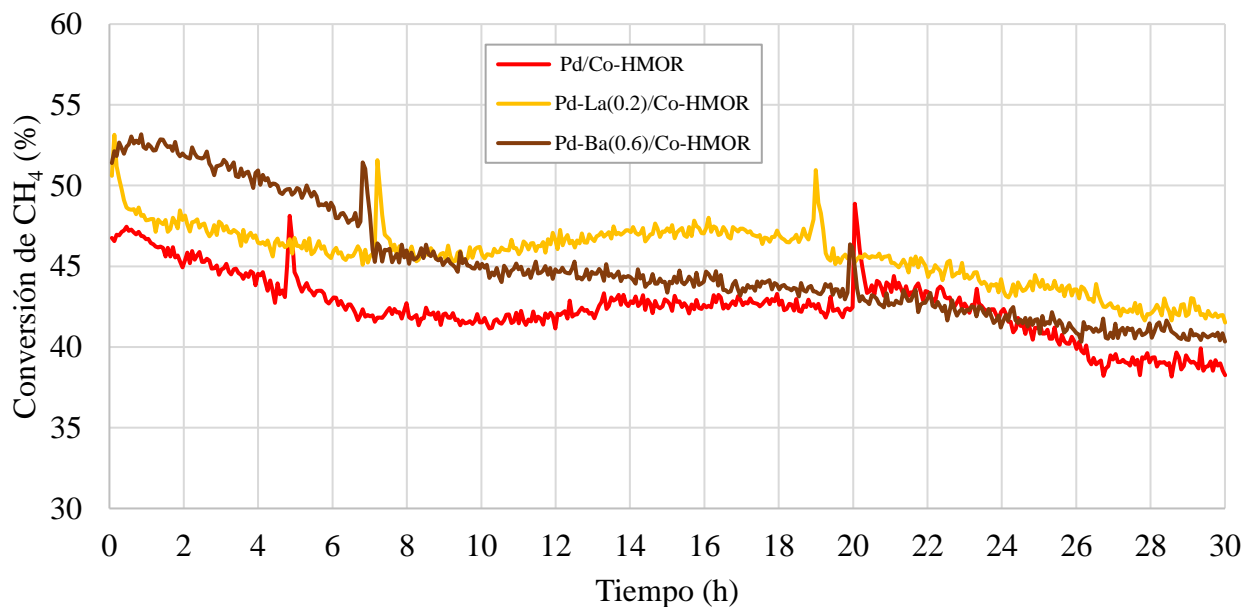


Figura 9. Estabilidad de la conversión de CH_4 .

En las 30 horas de reacción continua, todos los catalizadores presentan una disminución en la conversión de CH_4 . Sin embargo esta pérdida de conversión es razonable para el tipo de catalizador y considerablemente elevada en el caso del catalizador de bario (6% para el Pd/Co-HMOR, 8% para el Pd-La(0.2)/Co-HMOR y 12% para el Pd-Ba(0.6)/Co-HMOR).

Pieterse et al, realizaron experimentos de estabilidad durante 100 horas con catalizadores bimetálicos de cobalto y paladio soportados en zeolitas (MOR, ZSM-5, FER y BEA), una relación CH_4/NO de 5, y exceso de oxígeno y agua, ambos en del 5%. Los mejores resultados de estabilidad para la conversión de CH_4 fueron obtenidos para el catalizador que utiliza mordenita como soporte. Durante las 100 horas de reacción, la pérdida de conversión de CH_4 fue del 20% aproximadamente (J. A.Z. Pieterse et al., 2004).

La representación de las concentraciones de CO_2 y CO durante las 30 horas del experimento se encuentran en los anexos 8.1 y 8.2, respectivamente. Los resultados de estos datos confirman la alta selectividad de los catalizadores para la formación de CO_2 en comparación con la formación de CO , siendo esta última constante durante las 30 horas. La concentración de CO_2 decrece como resultado de la pérdida de conversión de CH_4 .

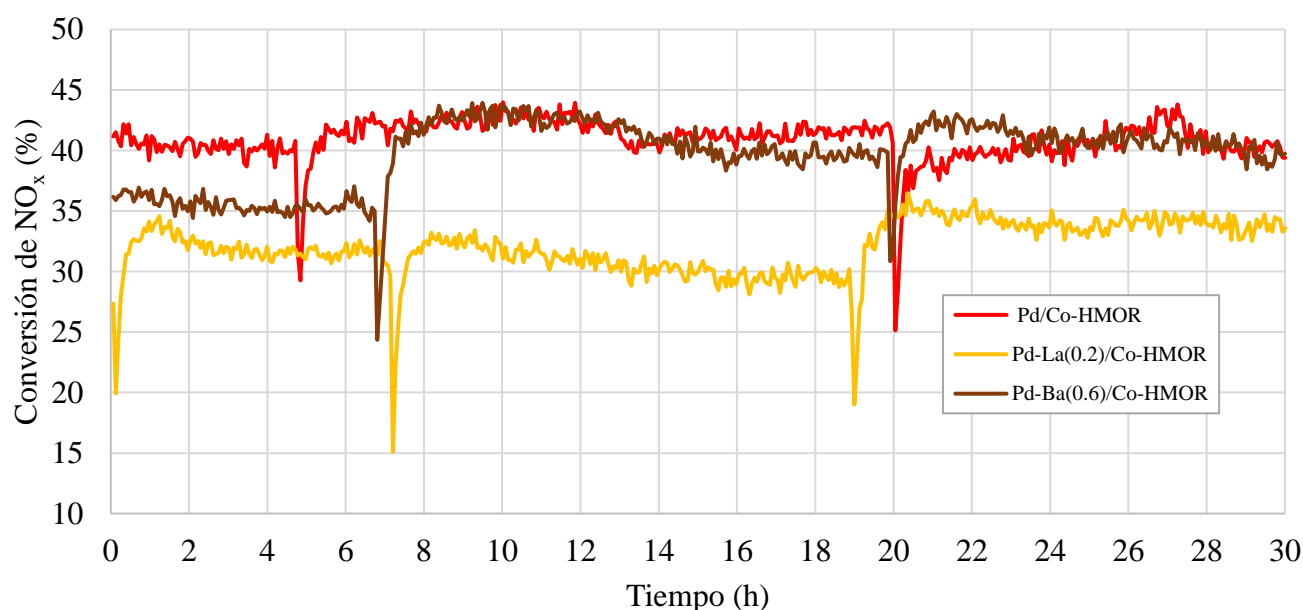


Figura 10. Estabilidad de la conversión de NO_x .

La conversión de NO_x no presenta variación significativa para el catalizador de Pd/Co-HMOR. Incorporar lantano y bario al catalizador mejora la conversión para ambos catalizadores a tiempos diferentes, en el caso del catalizador con lantano después 22 horas de reacción y en el caso del catalizador con bario a un tiempo más corto de reacción (después de las 10 primeras horas). Debido a que en los catalizadores con lantano y bario se presenta un aumento en la conversión de NO_x después de tiempo específico de reacción y la conversión de CH_4 disminuye a lo largo del análisis de estabilidad, se puede inferir que los catalizadores mejoran su selectividad hacia la SCR de NO_x . Algunos autores afirman que los cationes de paladio soportados en zeolitas pueden migrar durante la reacción y explicar los cambios de actividad, analizando los resultados de TPR para un catalizador bimetálico de cobalto y paladio soportado en mordenita. El paladio puede migrar a ubicaciones donde se

puede reducir más fácilmente y por ejemplo, mejorar su capacidad oxidativa (J. A.Z. Pieterse et al., 2004).

Por otra parte, se ha demostrado que el lantano previene la formación de óxidos de cobalto, estabilizando el catión de cobalto Co^{2+} en las posiciones de intercambio (Laura Gutierrez & Lombardo, 2009). Los óxidos de cobalto favorecen la oxidación del hidrocarburo utilizado como agente reductor, haciendo que la selectividad hacia la reducción de NO_x disminuya. De acuerdo con esto, es importante que el cobalto se encuentre en posiciones de intercambio favorables que eviten la formación de óxidos. Stakheev et al, reportaron un efecto positivo en la conversión de NO con la incorporación de bario en el catalizador bimetálico con cobalto soportado en ZSM-5. Los autores afirman que la presencia de metales alcalinotérreos puede reducir la oxidación parcial de los hidrocarburos utilizados como agentes reductores, interactuando con los óxidos de cobalto para producir óxidos mixtos o complejos similares a la espinela que podrían reducir la selectividad hacia la oxidación completa del hidrocarburo y mejorar su participación en la reducción de los NO_x (Stakheev et al., 1996).

En las figuras 11 y 12, se muestran las concentraciones de NO_2 y NO a la salida del reactor, respectivamente. Se puede observar que a pesar de que la conversión de NO_x para el catalizador Pd/Co-HMOR es constante, la capacidad de reducción de NO_2 del catalizador disminuye con el tiempo, por lo tanto, la concentración a la salida del reactor aumenta durante el experimento.

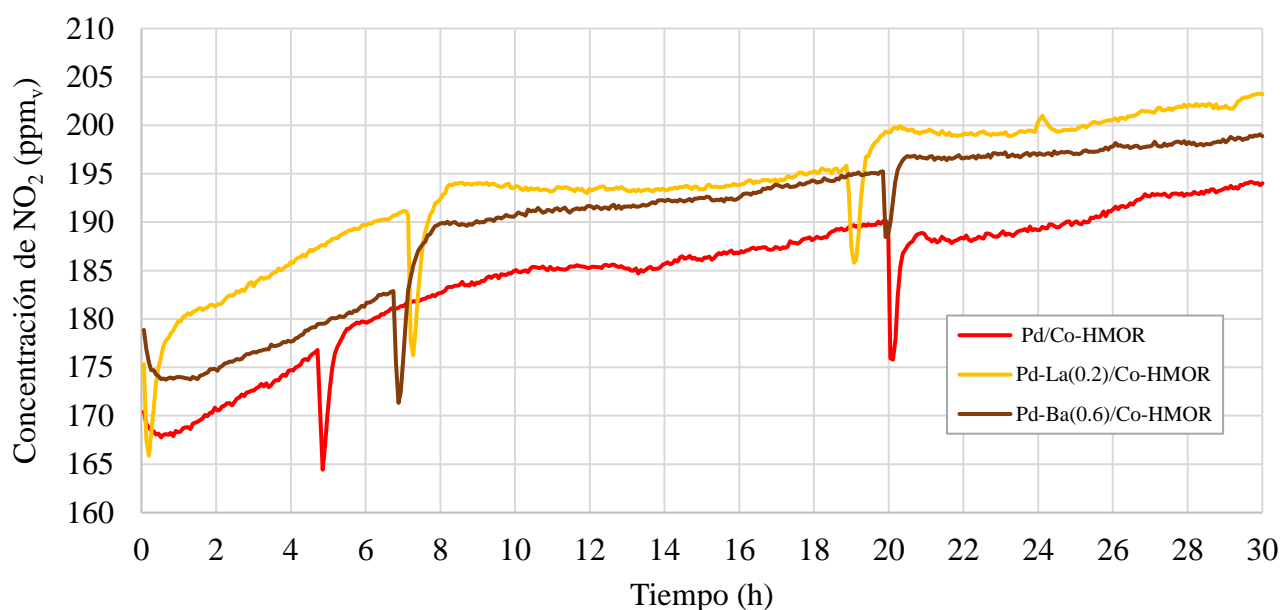


Figura 11. Estabilidad de la concentración de NO_2 .

El mismo resultado es evidenciado en los catalizadores con lantano y bario a pesar de que estos mejoran la conversión de NO_x durante el análisis de estabilidad. De acuerdo con la figura 12, reducción en la concentración de NO es mucho más significativa que la formación de NO_2 , por ende, la variación de la conversión de NO_x es más notoria cuando ocurren

cambios en la concentración de NO a pesar de que los catalizadores pierden selectividad para la reducción de NO₂.

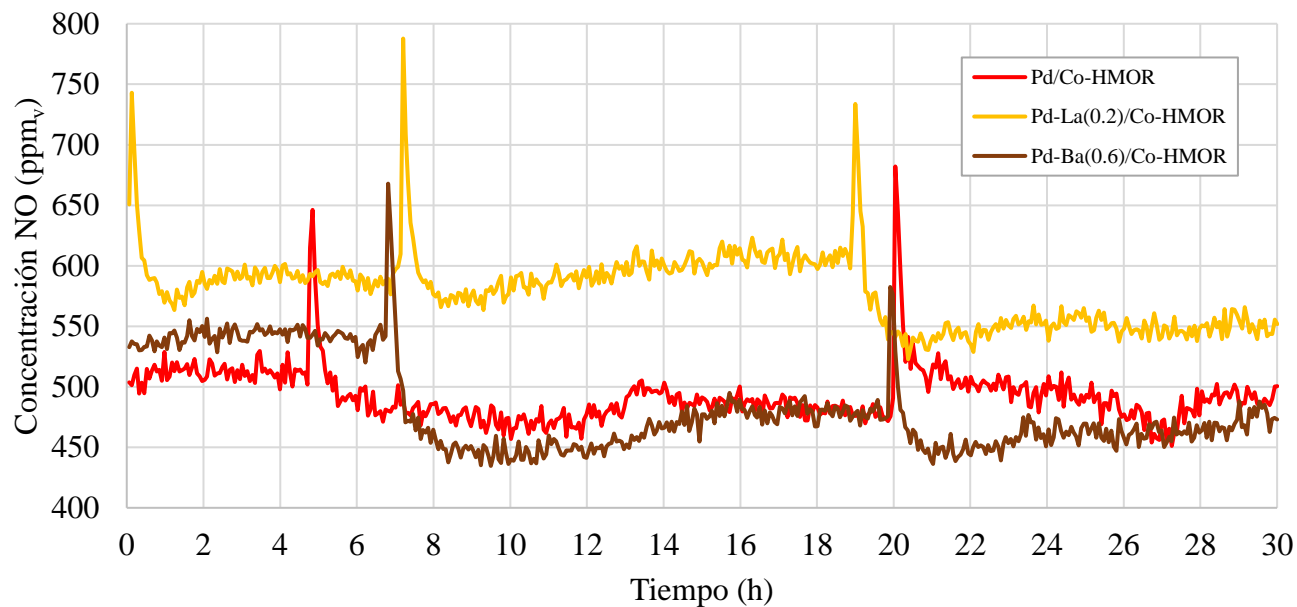
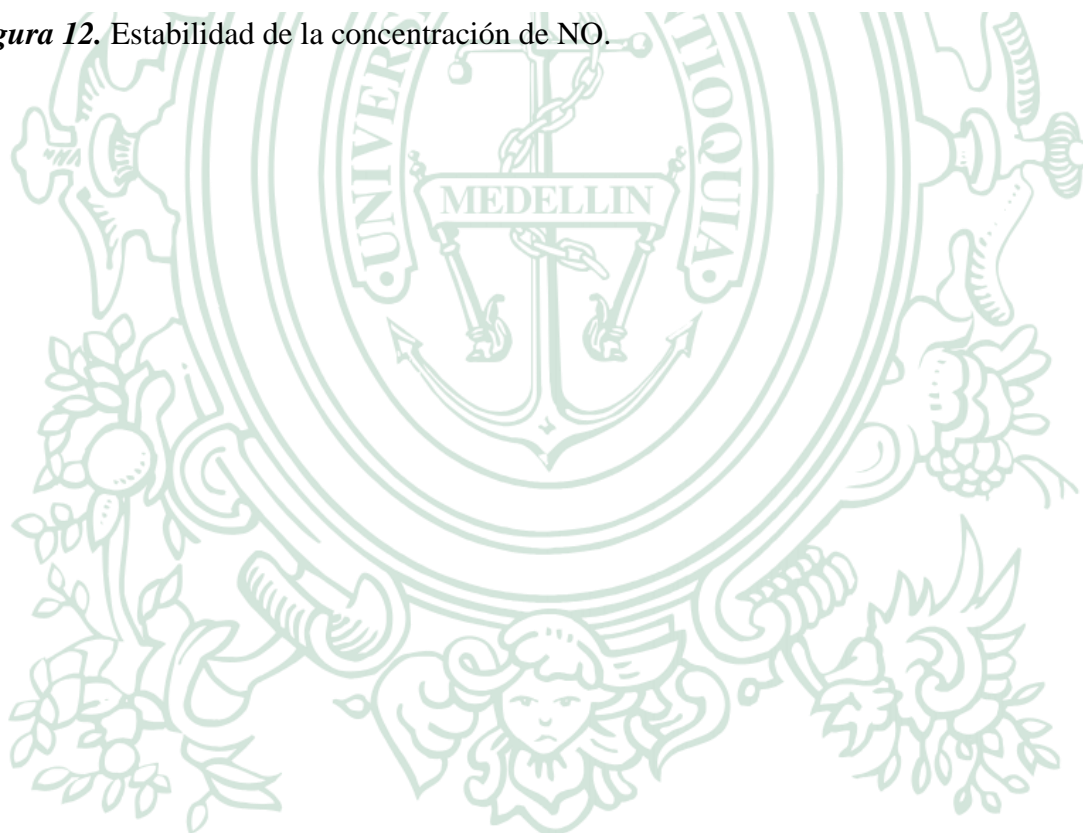


Figura 12. Estabilidad de la concentración de NO.



6. CONCLUSIONES

- Los resultados muestran que la carga porcentual de lantano en el catalizador Pd/Co-HMOR no tiene un efecto significativo en la conversión de CH₄, presentando valores similares en el rango de temperatura de 500°C y 550°C. Sin embargo, en el caso del bario las cargas porcentuales del 0.6% y 1.0% en el catalizador mejoran en un 5% la conversión de CH₄ en ese mismo rango de temperatura.
- Incorporar paladio al soporte Co-HMOR disminuye la formación de CO y con la adición de lantano y bario se reduce aún más la formación de esta sustancia, siendo más significativo este comportamiento para las cargas porcentuales de bario del 0.6% y 1.0%.
- En cuanto la conversión de NO_x, el catalizador con una carga porcentual de lantano de 0.2% presenta una actividad similar a la obtenida con el catalizador Pd/Co-HMOR para la reducción de NO_x en la zona de máxima conversión (entre 500°C y 525°C). No obstante, al adicionar lantano en porcentajes superiores (0.6% y 1.0%) la conversión se afecta, haciendo que estos catalizadores presenten una actividad similar a la del soporte Co-HMOR en la zona de máxima de conversión.
- En el caso de la adición de bario, también se observa una disminución en la conversión de NO_x entre 500°C y 550°C, siendo este efecto más significativo en el catalizador que presenta una carga porcentual de 0.2% del metal. Adicionalmente, los valores de conversión para los catalizadores con 0.6% y 1% de bario son similares al del soporte Co-HMOR.
- De acuerdo con las pruebas de estabilidad, hay un incremento en la concentración de NO₂ con el tiempo, la conversión de metano decrece a lo largo de la prueba y la conversión de NO_x mejora en un 5% para los catalizadores que contienen lantano y bario, siendo más rápido el incremento en la conversión de los NO_x en el caso del catalizador con bario.

7. REFERENCIAS

- Armor, J. N. (1995). Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen: A review. *Catalysis Today*, 26(2), 147–158. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00134-2](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00134-2)
- Azambre, B., Zenboury, L., Da Costa, P., Capela, S., Carpentier, S., & Westermann, A. (2011). Palladium catalysts supported on sulfated ceria-zirconia for the selective catalytic reduction of NO_x by methane: Catalytic performances and nature of active Pd species. *Catalysis Today*, 176(1), 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.026>
- Bustamante, F., Córdoba, F., Yates, M., & Montes de Correa, C. (2002). The promotion of cobalt mordenite by palladium for the lean CH₄-SCR of NO_x in moist streams. *Applied Catalysis A: General*, 234(1–2), 127–136. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00211-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00211-9)
- Campa, M. C., Pietrogioacomi, D., & Occhiuzzi, M. (2015). The simultaneous selective catalytic reduction of N₂O and NO_x with CH₄ on Co- and Ni-exchanged mordenite. *Applied Catalysis B: Environmental*. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.040>
- Cano, M., Guarín, F., Aristizábal, B., Villa, A. L., & González, L. M. (2017). Catalytic activity and stability of Pd/Co catalysts in simultaneous selective catalytic reduction of NO_x with methane and oxidation of o-dichlorobenzene. *Catalysis Today*, 296, 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.049>
- Cheng, X., & Bi, X. T. (2014). A review of recent advances in selective catalytic NO_x reduction reactor technologies. In *Particuology* (Vol. 16, pp. 1–18). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.01.006>
- Chin, Y. H., Pisanu, A., Serventi, L., Alvarez, W. E., & Resasco, D. E. (1999). NO reduction by CH₄ in the presence of excess O₂ over Pd/sulfated zirconia catalysts. *Catalysis Today*, 54(4), 419–429. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00205-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00205-9)
- Córdoba, L. F., Fuentes, G. A., & De Correa, C. M. (2005). Characterization of bimetallic Pd/Co-HMOR used for the CH₄-SCR of NO_x. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77(2–3), 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.09.003>
- Descorme, C., Gélin, P., Lécuyer, C., & Primet, M. (1998). Catalytic reduction of nitric oxide by methane in the presence of oxygen on palladium-exchanged mordenite zeolites. *Journal of Catalysis*, 177(2), 352–362. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2112>
- Dvořák, R., Chlápek, P., Jecha, D., Puchýř, R., & Stehlík, P. (2010). New approach to common removal of dioxins and NO_x as a contribution to environmental protection. *Journal of Cleaner Production*, 18(9), 881–888. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.01.024>
- Environmental Protection Agency (EPA). (1999). Nitrogen oxides (NO_x), why and how they are controlled. *Epa-456/F-99-006R*.
- Gómez-García, M. A., Pitchon, V., & Kiennemann, A. (2005). Pollution by nitrogen oxides:

- An approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials. In *Environment International* (Vol. 31, Issue 3, pp. 445–467). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.006>
- Gutierrez, L., Ulla, M. A., Lombardo, E. A., Kovács, A., Lónyi, F., & Valyon, J. (2005). Study of the deactivation of Co- and Pt,Co-mordenite during the SCR of NO_x with CH₄. *Applied Catalysis A: General*, 292(1–2), 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.037>
- Gutierrez, Laura, & Lombardo, E. A. (2009). Steam resistant CoLa-mordenite catalysts for the SCR of NO_x with CH₄. In *Applied Catalysis A: General* (Vol. 360, Issue 2, pp. 107–119). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.031>
- Koyano, G., Yokoyama, S., & Misono, M. (1999). States of Pd in Pd/H-ZSM-5 and Pd/Na-ZSM-5 catalysts and catalytic activity for the reduction of NO by CH₄ in the presence of O₂. *Applied Catalysis A: General*. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00222-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00222-7)
- Lee, C. W., Chong, P. J., Lee, Y. C., Chin, C. S., & Kevan, L. (1997). Wetness method preparation of catalysts for selective catalytic reduction of NO by propane. *Catalysis Letters*, 48(1–2), 129–133. <https://doi.org/10.1023/A:1019006532625>
- Li, Y., & Armor, J. N. (1992). Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen. *Applied Catalysis B, Environmental*, 1(4), L31–L40. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(92\)80050-A](https://doi.org/10.1016/0926-3373(92)80050-A)
- Li, Y., Battavio, P. J., & Armor, J. N. (1993). Effect of water vapor on the selective reduction of NO by methane over cobalt-exchanged ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 142(2), 561–571. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1231>
- Loughran, C. J., & Resasco, D. E. (1995). Bifunctionality of palladium-based catalysts used in the reduction of nitric oxide by methane in the presence of oxygen. *Applied Catalysis B, Environmental*, 7(1–2), 113–126. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(95\)00023-2](https://doi.org/10.1016/0926-3373(95)00023-2)
- Ludwig. (2010). *Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants, Volume 2 (4th Edition) - Knovel*. https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpLAPDCP02/viewerType:toc//root_slug:table-c-9-vapor-pressure-logsub10subpsubvsub--a-43-bt-43-c-logsub10subt-43-dt-43-etsup2sup/url_slug:physical-p-table-c-9-vapor?b-q=acetaldehyde vapor pressure&sort_on=default&b-sub
- Mendes, A. N., Zholobenko, V. L., Thibault-Starzyk, F., Costa, P. Da, & Henriques, C. (2016). On the enhancing effect of Ce in Pd-MOR catalysts for NO_x CH₄-SCR: A structure-reactivity study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 195, 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.004>
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2019). *Estrategia Nacional de Calidad del Aire - ENCA*. <https://www.minambiente.gov.co/index.php/estrategia-nacional-de-calidad-del-aire-enca>
- Montes De Correa, C., & Córdoba Castrillón, F. (2005). Supported bimetallic Pd-Co catalysts: Characterization and catalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A:*

- Pieterse, J. A.Z., Van Den Brink, R. W., Booneveld, S., & De Bruijn, F. A. (2004). Stability of zeolite supported (promoted-) Pd catalysts in the reduction of NO_x in gas engines using methane. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154 C, 2522–2526. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(04\)80519-6](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(04)80519-6)
- Pieterse, J. A.Z., & Booneveld, S. (2007). Catalytic reduction of NO_x with H₂/CO/CH₄ over PdMOR catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73(3), 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.01.005>
- Pietrogiacomini, D., Campa, M. C., Ardemani, L., & Occhiuzzi, M. (2019). Operando FTIR study of Fe-MOR, Co-MOR, and Ni-MOR as catalysts for simultaneous abatement of NO_x and N₂O with CH₄ in the presence of O₂. An insight on reaction pathway. *Catalysis Today*, 336, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.053>
- Ribotta, A., Lezcano, M., Kurgansky, M., Miró, E., Lombardo, E., Petunchi, J., Moreaux, C., & Dereppe, J. M. (1997). Kinetics, acid sites and deactivation of H-mordenite during the SCR of NO_x with CH₄. *Catalysis Letters*, 49(1–2), 77–85. <https://doi.org/10.1023/a:1019064112577>
- Squadrone, S., Brizio, P., Nespoli, R., Stella, C., & Abete, M. C. (2016). Erratum: Human dietary exposure and levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (DLPCBs) and non-dioxin-like polychlorinated biphenyls (NDL-PCBs) in free-range eggs close to a secondary aluminum smelter, Northern Italy (Environmental Pollution (2015) 205 (429-436)). In *Environmental Pollution* (Vol. 208, p. 875). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.048>
- Stakheev, A. Y., Lee, C. W., Park, S. J., & Chong, P. J. (1996). Selective catalytic reduction of NO with propane over CoZSM-5 containing alkaline earth cations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 9(1–4), 65–76. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(96\)90073-9](https://doi.org/10.1016/0926-3373(96)90073-9)
- Xie, S., Rosynek, M. P., & Lunsford, J. H. (1999). Catalytic reactions of NO over 0-7 mol% Ba/MgO catalysts: II. Reduction with CH₄ and CO. *Journal of Catalysis*, 188(1), 32–39. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2649>

8. ANEXOS

8.1 Concentración de CO₂ a la salida del reactor.

En la figura A-1 se presenta la concentración de CO₂ a la salida del reactor durante las 30 horas del análisis de estabilidad.

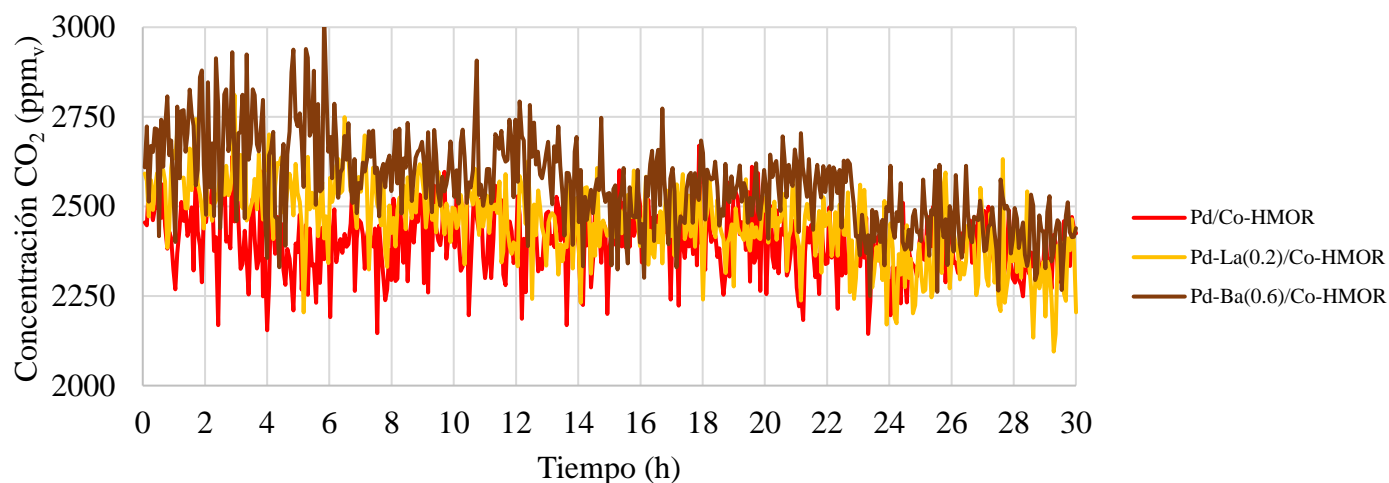


Figura A- 1. Concentración de CO₂ a la salida del reactor.

8.2 Concentración de CO a la salida del reactor.

En la figura A-2 se presenta la concentración de CO a la salida del reactor durante las 30 horas del análisis de estabilidad.

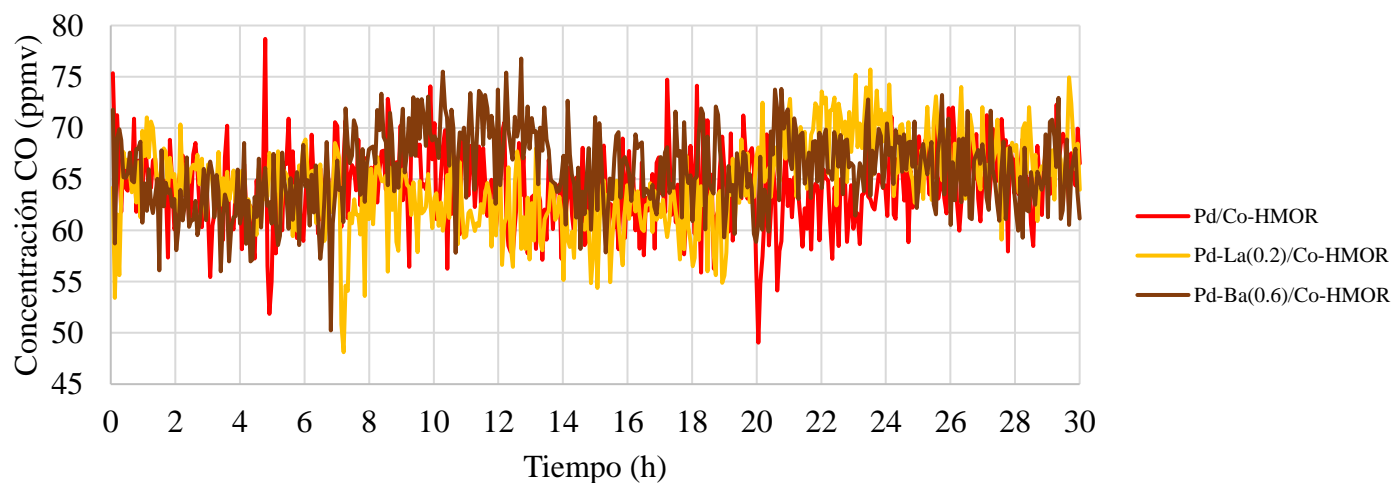


Figura A- 2. Concentración de CO a la salida del reactor.