



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE MASTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

DISEÑO DE UN SISTEMA PARA EL CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN POR ÓXIDOS DE NITRÓGENO BASADO EN CATALIZADORES DE HIERRO Y MANGANESO

AUTOR: Alejandro Mollá Robles

TUTOR: Antonio Eduardo Palomares Gimeno

Curso Académico: 2020-21

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecerle al Dr. Antonio Eduardo Palomares Gimeno la oportunidad de realizar este trabajo y de aprender en el campo de la catálisis y el control de emisiones. También me gustaría agradecerle a Irene López Hernández, mi tutora experimental, su guía a lo largo de este proyecto y sus valiosos consejos, sin los cuales me habría resultado muy difícil avanzar.

Querría además agradecerle al personal de investigación del laboratorio de reacción 1 del ITQ su trato cercano y amabilidad, valores que los nuevos allegados a un laboratorio aprecian mucho. También me gustaría dar mi agradecimiento a la Sociedad Española de Catálisis, que ha apoyado la realización de este trabajo con el Programa de Actividades Para el Fomento de la Catálisis 2021.

En cuanto al ámbito personal, me gustaría agradecerle a mi familia su apoyo continuo durante todas las fases importantes de mi vida, incluida mi etapa académica. Por otra parte, quiero agradecer a Juan Carlos, Carlos, Álvaro, Guille, Ester, Laura y Alba su apoyo durante estos tiempos de distanciamiento social, en los que el contacto es más difícil de mantener. Finalmente, me gustaría agradecerle a Andrea sus ánimos frente a mis quejas y su asistencia ante dudas relacionadas con interpretaciones y traducciones del inglés.

RESUMEN

El control de la contaminación atmosférica es un campo de la investigación científica que se ha estado desarrollando exhaustivamente desde la primera mitad del siglo XX, a medida que han ido aumentando las emisiones de gases contaminantes y que se han aplican regulaciones más estrictas. Entre todos los contaminantes, los óxidos de nitrógeno son de especial interés, ya que intervienen en la formación del smog fotoquímico y la lluvia ácida. En este trabajo se estudia la preparación y caracterización de catalizadores bimetálicos de manganeso y hierro para su posterior uso en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno (SCR-NO_x) haciendo uso de amoníaco como agente reductor. Los metales activos se han incorporado en diversos soportes, como son zeolitas, materiales mesoporosos, óxido de titanio y óxido de zinc. Los catalizadores han sido caracterizados con distintas técnicas como son: la espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), la adsorción volumétrica de gases, la espectroscopía UV-vis por reflectancia difusa (DRS UV-Vis) y la difracción de rayos X (DRX). Tras los análisis físico-químicos, se ha procedido a realizar ensayos catalíticos donde se ha podido observar la actividad catalítica de cada catalizador. De estos ensayos, se ha comprobado que los catalizadores soportados en óxidos metálicos comerciales y el catalizador soportado en la zeolita CHA presentan la menor actividad catalítica. También han mostrado que, en los soportados en zeolitas, la relación Si/Al y el contraíón de su estructura determinan su actividad catalítica, la cual aumenta a mayores relaciones Si/Al y al utilizar contraiones de Na⁺ en vez de H⁺. Además, se ha comprobado que el catalizador bimetálico soportado en óxido de titanio de alta superficie presenta la mayor conversión de NO_x de todos los estudiados, siendo también estable en condiciones de humedad en los gases de reacción.

Palabras clave: SCR, NO_x, contaminación atmosférica, catálisis.

RESUM

El control de la contaminación atmosférica es un campo de la investigación científica que s'ha estat desenvolupant exhaustivament des de la primera meitat del segle XX, a mesura que han anat augmentant les emissions de gasos contaminants i que s'han aplicat regulacions més estrictes. Entre tots els contaminants, els òxids de nitrogen són d'especial interès ja que intervenen en la formació del smog fotoquímic i la pluja àcida. En aquest treball s'estudia la preparació i caracterització de catalitzadors bimetàl·lics de manganés i ferro per al seu posterior ús en la reducció catalítica selectiva d'òxids de nitrogen (SCR-NO_x) fent ús d'amoniac com a agent reductor. Els metalls actius s'han incorporat en diversos suports, com són zeolites, materials mesoporosos, òxid de titani i òxid de zinc. Els catalitzadors han sigut caracteritzats amb diferents tècniques com són: la espectroscòpia d'emissió atòmica amb plasma acoblat inductivament (ICP-AES), l'adsorció volumètrica de gasos, la espectroscòpia UV-vis per reflectància difusa (DRS UV-Vis) i la difracció de raigs X (DRX). Després dels anàlisi físico-químics, s'ha procedit a realitzar assajos catalítics on s'ha pogut observar l'activitat catalítica de cada catalitzador. D'aquests assajos, s'ha comprovat que els catalitzadors suportats en òxids metàl·lics comercials i el catalitzador suportat en la zeolita CHA presenten la menor activitat catalítica. També han mostrat que, en els suportats en zeolites, la influència de la relació Si/Al i el contraïón de la seua estructura determina la seua activitat catalítica, la qual augmenta a majors relacions Si/Al i en utilitzar contraïones de Na⁺ en comptes de H⁺. A més, s'ha comprovat que el catalitzador bimetàl·lic suportat en òxid de titani d'alta superfície presenta la major conversió de NO_x de tots els catalitzadors estudiats, sent també estable en condicions d'humitat en els gasos de reacció.

Paraules clau: SCR, NO_x, contaminació atmosfèrica, catàlisi.

ABSTRACT

Air pollution control is a field of scientific research that has been exhaustively developing since the first half of the 20th century, as emissions of pollutant gases rose, and regulations became stricter. Among all the pollutants, nitrogen oxides are of special interest since they play a role in the formation of photochemical smog and acid rain. In this work, it has been studied the preparation and characterization of bimetallic catalysts of manganese and iron for its use in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides using ammonia as the reducing agent. The active metals have been supported in different frameworks such as zeolites, mesoporous materials, titanium oxide and zirconium oxide. The catalysts have been characterized through different techniques such as, atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP-AES), volumetric adsorption of gasses, UV-vis diffusive reflectance spectroscopy (UV-vis DRS) and X-ray diffraction (XRD). After the physical-chemical analysis, catalytic tests have been developed where the performance of each catalyst has been studied. From these tests it has been proved that catalysts supported on commercial metallic oxides and on zeolite CHA possess the lowest catalytic activity. Moreover, these tests have shown that, for the catalysts supported on zeolites, the Si/Al ratio and the counterion in its structure determine their catalytic activity, which increases as the Si/Al ratio is raised and the Na⁺ counterion is used instead of H⁺. Furthermore, it has also been proved that the bimetallic catalyst supported on high surface titanium oxide possessed the greatest NO_x conversion of all the studied catalysts, being also stable even when operating with a humid gas mixture.

Key words: SCR, NO_x, air pollution, catalysis.

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFM

- Memoria
- Presupuesto

ÍNDICE DE LOS DOCUMENTOS

ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPÍTULO 1: OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN	3
1. Contaminantes atmosféricos	3
2. Formación y efectos en la salud de los contaminantes atmosféricos.....	3
2.1. Monóxido de carbono (CO).....	3
2.2. Compuestos orgánicos volátiles (COVs).....	4
2.3. Materia particulada.....	4
2.4. Óxidos de azufre.....	5
3. Óxidos de nitrógeno	6
3.1. Contaminación medioambiental originada por óxidos de nitrógeno	7
3.1.1. Lluvia ácida	7
3.1.2. Smog fotoquímico	8
3.2. Regulación europea sobre los óxidos de nitrógeno.....	9
3.3. Control de la generación de óxidos de nitrógeno	11
3.3.1. Métodos primarios.....	11
3.3.2. Métodos secundarios.....	12
3.4. Mecanismos de reacción y cinética de la reducción catalítica selectiva de NO _x	15
CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	19
1. Soportes	19
1.2. Zeolitas	19
1.2.1. Zeolita faujasita	20
1.2.2. Zeolita chabazita	21
1.3. Materiales mesoporosos.....	22
1.3.1. MCM-41.....	22
1.4. Óxidos metálicos	23

1.4.1. Óxido de titanio.....	23
1.4.2. Óxido de zirconio.....	24
2. Catalizadores preparados.....	24
3. Preparación de los catalizadores.....	26
4. Técnicas de caracterización.....	27
4.1. Difracción de rayos X.....	27
4.2. Adsorción volumétrica de gases.....	28
4.3. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) ...	29
4.4. Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa.....	29
5. Ensayos catalíticos.....	30
5.1. Equipo experimental.....	30
5.2. Protocolo de operación.....	31
5.3. Sistema de detección.....	32
CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
1. Caracterización de catalizadores.....	35
1.1. Composición química y propiedades texturales.....	35
1.2. Caracterización por espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa.....	37
1.2.1. Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa de los catalizadores soportados en zeolitas FAU.....	37
1.2.2. Espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa de los catalizadores soportados en materiales mesoporosos.....	38
1.3. Caracterización por difracción de rayos X de los catalizadores.....	39
1.3.1. Difractogramas de catalizadores soportados en zeolitas FAU.....	40
1.3.2. Difractogramas de catalizadores soportados en materiales mesoporosos.....	41
1.3.3. Difractogramas de catalizadores soportados en óxidos metálicos.....	41
2. Resultados de los ensayos catalíticos.....	43
2.1. Reducción catalítica selectiva de NO _x con catalizadores Mn-Fe soportados sobre zeolitas.....	44
2.1.1. Catalizadores Mn-Fe soportados en zeolitas CHA.....	44
2.1.2. Catalizadores Mn-Fe soportados en zeolitas FAU.....	45
2.2. Reducción catalítica selectiva de NO _x con materiales mesoporosos.....	51
2.3. Reducción catalítica selectiva de NO _x con óxidos metálicos.....	54
2.3.1. Catalizadores soportados en TiO ₂	54
2.3.2. Catalizadores soportados en ZrO ₂	57
2.4. Comparación entre catalizadores.....	60
2.5. Influencia de la adición de agua a la reacción de reducción catalítica selectiva de NO _x con Mn-Fe/TiO ₂ de alta área superficial.....	61

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	65
BIBLIOGRAFÍA	67

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. Presupuestos parciales.....	1
1.1. Presupuesto de preparación y caracterización de catalizadores.....	1
1.2. Presupuesto de ensayos catalíticos	3
1.3. Presupuesto de mano de obra.....	4
2. Presupuesto final.....	4

MEMORIA

ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPÍTULO 1: OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN	3
1. Contaminantes atmosféricos	3
2. Formación y efectos en la salud de los contaminantes atmosféricos.....	3
2.1. Monóxido de carbono (CO).....	3
2.2. Compuestos orgánicos volátiles (COVs).....	4
2.3. Materia particulada.....	4
2.4. Óxidos de azufre.....	5
3. Óxidos de nitrógeno	6
3.1. Contaminación medioambiental originada por óxidos de nitrógeno	7
3.1.1. Lluvia ácida	7
3.1.2. Smog fotoquímico	8
3.2. Regulación europea sobre los óxidos de nitrógeno	9
3.3. Control de la generación de óxidos de nitrógeno	11
3.3.1. Métodos primarios.....	11
3.3.2. Métodos secundarios.....	12
3.4. Mecanismos de reacción y cinética de la reducción catalítica selectiva de NO _x	15
CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	19
1. Soportes	19
1.2. Zeolitas	19
1.2.1. Zeolita faujasita	20
1.2.2. Zeolita chabazita	21
1.3. Materiales mesoporosos.....	22
1.3.1. MCM-41.....	22
1.4. Óxidos metálicos	23
1.4.1. Óxido de titanio.....	23
1.4.2. Óxido de zirconio.....	24
2. Catalizadores preparados.....	24
3. Preparación de los catalizadores.....	26
4. Técnicas de caracterización.....	27
4.1. Difracción de rayos X.....	27
4.2. Adsorción volumétrica de gases.....	28
4.3. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) ...	29

4.4. Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa.....	29
5. Ensayos catalíticos.....	30
5.1. Equipo experimental	30
5.2. Protocolo de operación.....	31
5.3. Sistema de detección	32
CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
1. Caracterización de catalizadores.....	35
1.1. Composición química y propiedades texturales	35
1.2. Caracterización por espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa	37
1.2.1. Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa de los catalizadores soportados en zeolitas FAU.....	37
1.2.2. Espectroscopía UV-vis por reflectancia difusa de los catalizadores soportados en materiales mesoporosos.....	38
1.3. Caracterización por difracción de rayos X de los catalizadores	39
1.3.1. Difractogramas de catalizadores soportados en zeolitas FAU.....	40
1.3.2. Difractogramas de catalizadores soportados en materiales mesoporosos.....	41
1.3.3. Difractogramas de catalizadores soportados en óxidos metálicos.....	41
2. Resultados de los ensayos catalíticos.....	43
2.1. Reducción catalítica selectiva de NO _x con catalizadores Mn-Fe soportados sobre zeolitas	44
2.1.1. Catalizadores Mn-Fe soportados en zeolitas CHA	44
2.1.2. Catalizadores Mn-Fe soportados en zeolitas FAU.....	45
2.2. Reducción catalítica selectiva de NO _x con materiales mesoporosos.....	51
2.3. Reducción catalítica selectiva de NO _x con óxidos metálicos	54
2.3.1. Catalizadores soportados en TiO ₂	54
2.3.2. Catalizadores soportados en ZrO ₂	57
2.4. Comparación entre catalizadores	60
2.5. Influencia de la adición de agua a la reacción de reducción catalítica selectiva de NO _x con Mn-Fe/TiO ₂ de alta área superficial	61
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	65
BIBLIOGRAFÍA	67

CAPÍTULO 1: OBJETIVOS

OBJETIVOS

El objetivo de este Trabajo de Fin de Máster es el diseño de un catalizador para controlar las emisiones de NO_x , por ello se van a sintetizar y caracterizar diversos catalizadores bimetálicos de manganeso y hierro soportados en distintos materiales para su posterior uso en reacciones de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno (SCR- NO_x) empleando NH_3 como agente reductor. Los catalizadores se prepararán mediante impregnación a volumen de poro sobre diversos soportes con características muy diferentes: materiales microporosos (zeolitas), materiales mesoporosos y óxidos metálicos. Los catalizadores serán caracterizados por diferentes técnicas para conocer sus propiedades físico-químicas y, de esta manera, entender mejor su comportamiento en las reacciones de SCR- NO_x . Tras la preparación y la caracterización de los catalizadores, se procederá a la realización de los ensayos catalíticos en los que se comprobará la actividad catalítica de cada uno, con el fin de seleccionar el catalizador más activo y comprobar estabilidad en condiciones de reacción con presencia de agua.

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Este Trabajo de Fin de Máster trata sobre la eliminación de un contaminante de la atmósfera. Por ello, en esta introducción se discutirá sobre los problemas ocasionados por los contaminantes atmosféricos, haciendo hincapié en el contaminante objeto de este trabajo, los óxidos de nitrógeno.

1. Contaminantes atmosféricos

Los principales contaminantes atmosféricos emitidos por el ser humano son el monóxido de carbono, los compuestos orgánicos volátiles, los óxidos de azufre, la materia particulada y los óxidos de nitrógeno. Estos compuestos se emiten mayoritariamente como subproductos de reacciones de combustión. Las emisiones de estos contaminantes están relacionadas con las interacciones físicas y químicas que se dan durante la combustión entre el combustible y el comburente, produciéndose materia particulada, monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles. Por otra parte, los óxidos de nitrógeno (NO_x) se forman principalmente debido a las condiciones de alta temperatura y exceso de aire en las que se produce la reacción de combustión, que permite la combinación del O_2 y N_2 del aire [1].

2. Formación y efectos en la salud de los contaminantes atmosféricos

La formación de los principales contaminantes atmosféricos se relaciona con procesos de combustión o procesos industriales. En este apartado se desarrolla los principales problemas y efectos causados por el monóxido de carbono (CO), los compuestos orgánicos volátiles (COVs), la materia particulada y los óxidos de azufre (SO_x), haciendo un análisis más exhaustivo de los óxidos de nitrógeno (NO_x) en el siguiente apartado.

2.1. Monóxido de carbono (CO)

El monóxido de carbono es generado como un subproducto de la combustión y su formación se ve favorecida en condiciones en las que la relación entre oxígeno y combustible es inferior a la estequiométrica. Es un gas incoloro e inodoro más denso que el aire, y es capaz de entrar en el cuerpo tras ser inhalado, llegando hasta la corriente sanguínea. Esto causa graves problemas, ya que altera el transporte de O_2 por la sangre. En condiciones normales, la hemoglobina de la sangre transporta el oxígeno introducido en el cuerpo por los pulmones, el cual se consume en reacciones de oxidación bioquímicas y forma CO_2 , subproducto que también es transportado por la hemoglobina hacia los pulmones para su expulsión. Con el fin de realizar el transporte de estos compuestos, se forman complejos de hemoglobina- O_2 y hemoglobina- CO_2 . Sin embargo, la presencia de monóxido de carbono en el organismo da lugar a la formación del complejo hemoglobina-CO. Al ser este compuesto mucho más estable que los dos anteriores, el transporte de O_2 y CO_2 por el cuerpo se ve interrumpido, pudiéndose llegar a producir la asfixia [2].

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

2.2. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Los compuestos orgánicos volátiles son sustancias orgánicas cuyo punto de ebullición se sitúa entre 50 y 260 °C y su presión de vapor es superior a 133.32 Pa. Estas sustancias se encuentran en forma gaseosa a temperatura ambiente, y pueden ser desde compuestos orgánicos aromáticos y halogenados hasta hidrocarburos que contienen nitrógeno o azufre. Se emiten principalmente en determinados procesos industriales (fabricación de disolventes, pinturas, ...) o en procesos con combustión incompleta.

Debido a la variedad de sustancias que están comprendidas entre los COVs, los efectos que tienen en los seres humanos son muy variados. Pueden provocar desde irritación ocular e irritación de mucosas hasta reacciones alérgicas, cánceres y problemas respiratorios. Asimismo, su presencia en el aire tiene un papel importante en la formación del smog fotoquímico presente en muchos núcleos urbanos [3].

2.3. Materia particulada

La materia particulada en la atmósfera procedente de procesos antropogénicos se genera o bien en procesos industriales que trabajan con materiales en forma de polvo (cemento, cerámica, ...) o en procesos de combustión. Las partículas generadas en la combustión se producen debido a complejos procesos químicos y físicos que ocurren en diversas partes de los motores, como son los cilindros o el sistema de escape. La mayoría de estas partículas se generan por la oxidación de combustible y la descomposición de hidrocarburos insaturados en condiciones de exceso de combustible y a temperaturas comprendidas entre los 1400 – 2800 K. Estas partículas se denominan hollín, comienzan como partículas “semilla” de un tamaño de 2 nm que experimentan un proceso de nucleación y posteriormente de aglomeración hasta alcanzar tamaños del orden de 10 a 50 nm [4]. Una vez se expulsan por el tubo de escape, se aglomeran más aún hasta formar partículas de tamaños mínimos del orden de 1 micra. En la figura 1 se puede observar la comparación de tamaño entre la materia particulada y objetos conocidos.



Figura 1. Comparación de tamaño entre materia particulada, arena y pelo humano [5].

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

En el momento en el que las partículas entran en el sistema respiratorio de las personas, las de mayor tamaño se depositan en la región nasal al impactar en el vello. Sin embargo, las partículas más pequeñas son capaces de atravesar esta zona y depositarse en las regiones traqueobronquiales y pulmonares hasta llegar a la membrana alveolar. En la figura 2 se puede ver la fracción de partículas depositadas en las diferentes regiones en función de su diámetro. Una fracción de las partículas que llegan hasta los pulmones puede atravesar la membrana alveolar y acceder a la linfa o la corriente sanguínea donde, si el sistema inmune no las elimina, pueden favorecer el desarrollo de diversos tipos de cáncer. Además, la acumulación en las paredes de los alveolos reduce el área que tienen los gases para interactuar con el torrente sanguíneo, dificultando así su transporte [2].

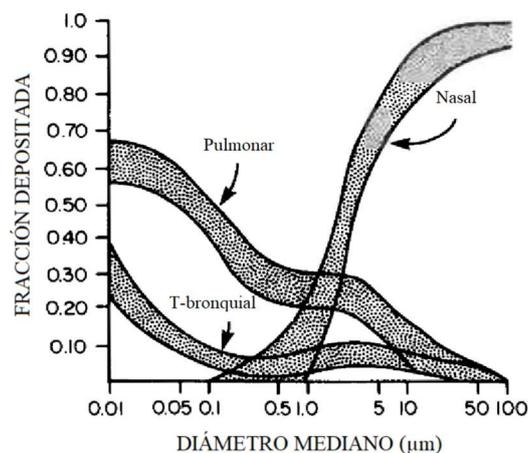


Figura 2. Fracción de partículas depositadas en función de su diámetro [2].

2.4. Óxidos de azufre

Los óxidos de azufre se forman únicamente cuando se dan reacciones de combustión en las que existe azufre en el combustible. Hace décadas era el contaminante atmosférico más habitual, sin embargo, las restricciones en el uso de carbones con azufres y los procesos químicos aplicados para separar los compuestos que contienen azufre del combustible han disminuido las emisiones de este contaminante, haciendo que el porcentaje de azufre en combustibles sea inferior al 0.5% en masa. El principal óxido de azufre generado por la oxidación de hidrocarburos sulfurados es el SO_2 , aunque en menor medida también se produce SO_3 . Al entrar estas moléculas en el sistema respiratorio, pueden llegar a producir irritación de las fosas nasales, garganta y pulmones, además de bronquitis. Sin embargo, el efecto más conocido de este tipo de gases es la formación de lluvia ácida, producida al entrar en contacto los SO_x con el agua de la atmósfera, generándose H_2SO_4 y H_2SO_3 [2].

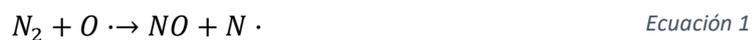
CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

3. Óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son sustancias químicas gaseosas que engloban diversos compuestos como son el monóxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2), óxido de dinitrógeno (N_2O), trióxido de dinitrógeno (N_2O_3), tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) o pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5). Prácticamente la totalidad de todos los NO_x formados en reacciones de combustión se encuentran en forma de monóxido de nitrógeno (90-95%) y dióxido de nitrógeno (5-10%) debido a que son las especies más estables en esas condiciones [6].

La generación de NO_x se puede producir por dos formas diferentes: fuel- NO_x y thermal- NO_x :

- **Fuel- NO_x :** son los óxidos de nitrógeno generados por combustibles cuyas moléculas contienen átomos de nitrógeno. Al producirse la ignición de estos combustibles, se oxidan y se generan óxidos de nitrógeno que se expulsan en el gas de escape. Normalmente los combustibles gaseosos no tienen átomos de nitrógeno, es más habitual en combustibles líquidos y sólidos. Sin embargo, en las refinerías de petróleo se hace uso de procesos químicos para reducir la cantidad de nitrógeno en los combustibles que producen. Entre un 10-15% de las emisiones globales de NO_x se producen por fuel- NO_x [7].
- **Thermal- NO_x :** son los óxidos de nitrógeno generados por la oxidación del nitrógeno atmosférico. Este proceso químico se da en reacciones de combustión en las que hay exceso de aire en relación con el combustible y a temperaturas muy altas (>1200°C). El mecanismo de Zeldovich describe su formación [8] y consiste en las reacciones descritas en la ecuación 1 y 2. La ecuación 3 engloba estas reacciones mientras que en la ecuación 4 se muestra el proceso de transformación del monóxido de nitrógeno al dióxido de nitrógeno.



Entre el 85-90% de los óxidos de nitrógeno son producidos por este mecanismo, principalmente provienen de los gases de escape generados por los procesos de combustión de vehículos de transporte [9].

La composición de estas emisiones está influenciada por la relación aire/combustible con la que operan los motores de combustión interna. En la figura 3 se puede observar la composición del

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

gas de escape en función de la relación aire/combustible, la línea vertical indica el valor de la relación aire/combustible estequiométrica para motores de combustión interna de vehículos. Normalmente los motores de gasolina presentan una relación ligeramente inferior a la indicada en la figura 3 y los motores de diésel una relación ligeramente superior, por lo que los vehículos con motores de diésel generan más NO_x [10].

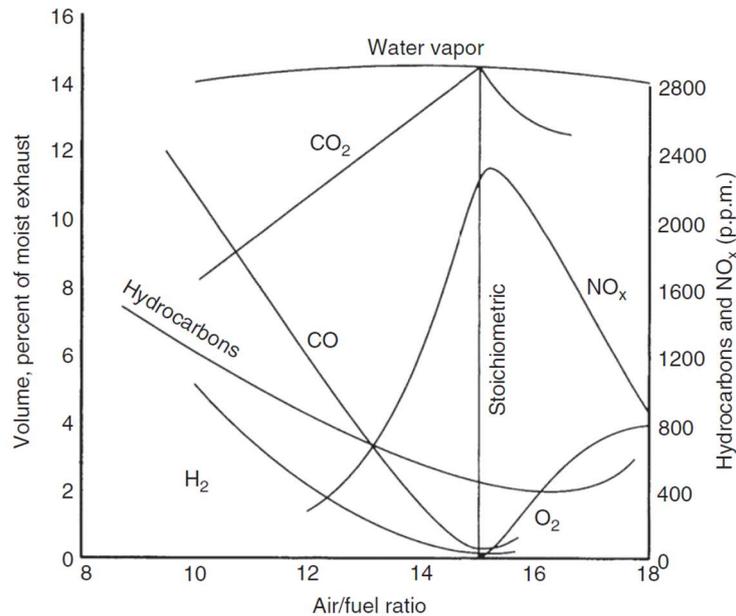


Figura 3. Relación entre emisiones de gas de escape y relación aire/combustible para motores de combustión interna [10].

3.1. Contaminación medioambiental originada por óxidos de nitrógeno

Debido a la reactividad de los NO_x, la presencia de estos compuestos en la naturaleza puede causar problemas medioambientales graves, tales como la lluvia ácida y el smog fotoquímico.

3.1.1. Lluvia ácida

La lluvia ácida más habitual se produce por la acción de los óxidos de azufre, sin embargo, otra de las vías de generación posible consiste en la reacción de NO_x gaseoso con el agua y el oxígeno presentes en el aire (ecuación 5 Ecuación 5 y 6) [11], dando lugar a la formación de ácido nítrico.



Los efectos más notables de la lluvia ácida se producen en entornos acuáticos como ríos, lagos o embalses. Aparte de la disminución del pH del agua provocada por el ácido, también puede

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

producir lixiviación de metales como el aluminio presente en terrenos arcillosos que pasaría a la cadena trófica afectando a la totalidad del ecosistema [12]. Por lo tanto, este es un fenómeno que afecta tanto a infraestructuras creadas por el ser humano, como a la vida vegetal y animal.

3.1.2. Smog fotoquímico

El smog fotoquímico es un problema medioambiental que se da especialmente en grandes ciudades en las que hay una elevada densidad de tráfico, sol y poco movimiento de aire.

Se inicia con las emisiones de NO procedentes mayoritariamente del tráfico, el NO se oxida a NO₂ (ecuación 7) y este interactúa con la radiación solar formando NO y oxígeno atómico (ecuación 8), este reacciona con el oxígeno diatómico formando ozono (ecuación 9). El ozono troposférico que se genera es altamente irritante y además puede llegar a formar otros contaminantes atmosféricos.



Uno de los contaminantes más comúnmente formados por el ozono troposférico son los peroxiacilnitratos (PAN), su ruta de formación a partir de este se representa en las ecuaciones 10 a 14 [13]. Tal y como se observa, además de ozono, este ciclo requiere la presencia de compuestos orgánicos volátiles en el aire. Tras sucesivas reacciones muy complejas se acaba formando el peroxiacilnitrato y otras moléculas muy irritantes.



CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

Estos compuestos son capaces de irritar mucosas y de reducir la capacidad respiratoria, por ello son especialmente perjudiciales para personas con enfermedades respiratorias como asma o bronquitis. Existen estudios que relacionan el aumento de la tasa de mortalidad en zonas concretas con presencia de smog, además, también se han encontrado indicios de que pueda ser causante de malformaciones en nonatos [14] e incluso demencia [15].

El smog fotoquímico también afecta a la vida vegetal, el ozono dificulta la captura de CO₂ en la fotosíntesis y las partículas suspendidas que se forman en este proceso se depositan en las hojas de las plantas, obstaculizando la captación de energía solar. También dañan la vida vegetal al decolorar las plantas, lo que reduce la cantidad de clorofila en sus hojas y dificulta el proceso de fotosíntesis. [11].



Figura 4. Smog fotoquímico visible en el cielo de Valencia [16].

3.2. Regulación europea sobre los óxidos de nitrógeno

La Unión Europea lleva años tomando medidas para regular las emisiones generadas por los vehículos de transporte. Aunque hay regulaciones impuestas desde los años 90, no es hasta el año 2000 cuando se empieza a regular específicamente los NO_x emitidos. Se comenzó con un límite de 0.5 g de NO_x/km recorrido para coches de pasajeros de diésel y 0.15 g/km para coches de gasolina (Regulación Euro 3) y, actualmente, según el reglamento de la comisión europea n°715/2007 el límite para coches diésel es 0.08 g/km y de 0.06g/kg para coches de gasolina [17].

En cuanto a la legislación española que regula la calidad del aire, el Real Decreto 102/2011 estipula que el valor límite horario (VLH) de NO₂ no podrá superar los 200 µg/m³, también impone que el valor límite anual (VLA) no podrá superar los 40 µg/m³ [18]

Analizando la evolución de las emisiones de NO_x a lo largo de los años en Europa (figura 5) y en España (figura 6), se puede ver que, independientemente de los años, las emisiones de óxidos de nitrógeno producidas por vehículos de transporte representan la mayor parte de las emisiones totales. En la Unión Europea en 2018, el 44.54% del total de estas emisiones las

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

causan los vehículos de transporte, siendo el 81.6% de estas emisiones generadas por transporte por carretera. En el caso de España, el transporte supone un 40.1% del total de emisiones de óxidos de nitrógeno, siendo el 81.4% de estas emisiones generadas por transporte por carretera [19].

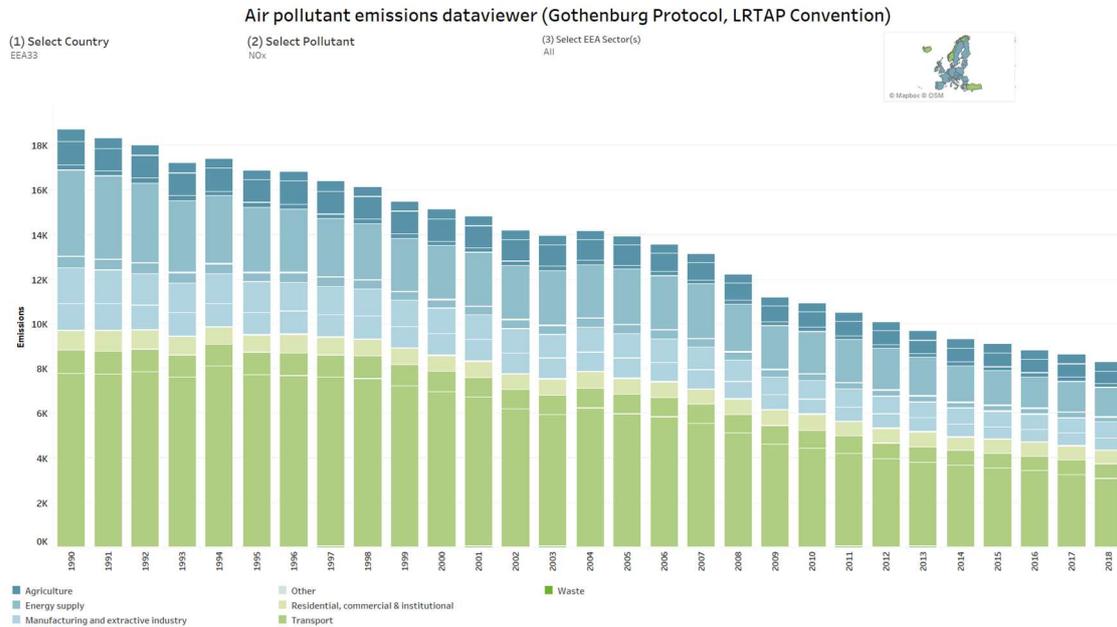


Figura 5. Evolución de las emisiones de NO_x en Europa entre 1990 y 2018 [19].

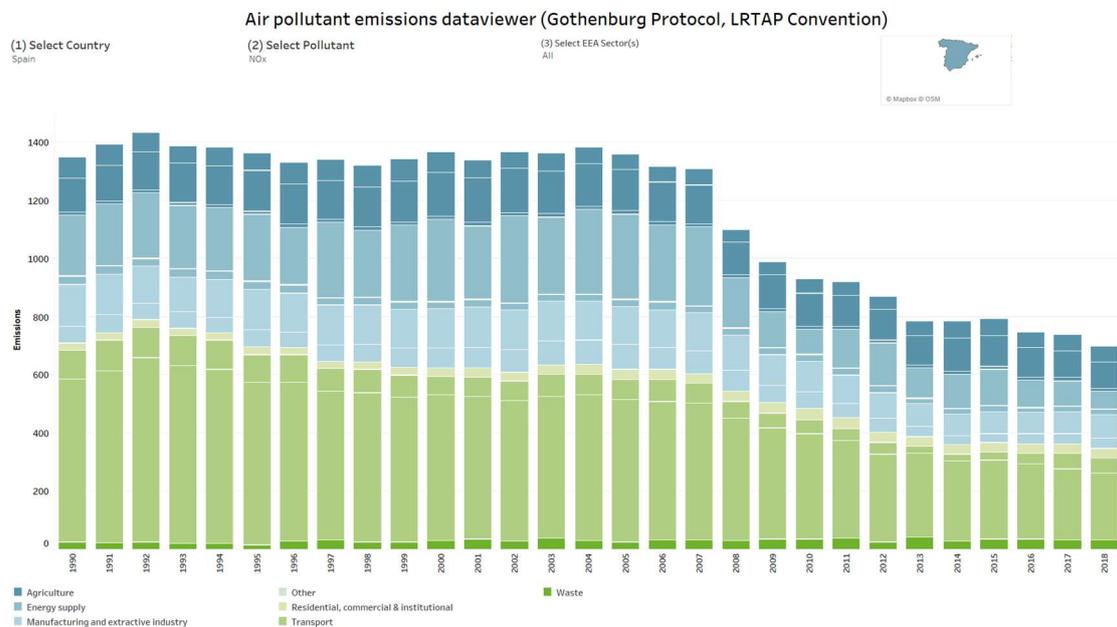


Figura 6. Evolución de las emisiones de NO_x en España entre 1990 y 2018 [19].

El aumento de las restricciones en la regulación de las emisiones límite de NO_x, tanto en Europa como en el resto de los continentes, ha hecho necesaria la investigación y la implementación de

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

procesos capaces de poder reducir la cantidad de óxidos de nitrógeno generados y emitidos a la atmósfera.

3.3. Control de la generación de óxidos de nitrógeno

Las técnicas para el control de los óxidos de nitrógeno se clasifican en métodos primarios y secundarios. Los métodos primarios modifican el proceso de combustión con el fin de generar menos NO_x , en cambio, los métodos secundarios tratan los gases de escape reduciendo su contenido en óxidos de nitrógeno.

3.3.1. Métodos primarios

Un método primario que se podría aplicar sería la disminución de la cantidad de nitrógeno presente en el propio combustible a consumir, sin embargo, esta solución solo afectaría a los óxidos de nitrógeno generados por el combustible (fuel- NO_x) y no afectaría a los generados térmicamente (thermal- NO_x).

Otros métodos primarios se basan en cambiar el diseño del propio sistema de combustión. Por ejemplo, cambios en el posicionamiento y la forma de la bujía, la duración y energía de la chispa o el tiempo que tarda en darse la chispa resultarían en cambios en las emisiones generadas. Sin embargo, estas modificaciones pueden ser contraproducentes en otros aspectos, retardar el tiempo de ignición con respecto del tiempo de mejor eficiencia reduce la generación de NO_x , pero también aumenta el consumo de combustible. Otra de las modificaciones del diseño que existe es la recirculación del gas de escape (EGR), la cual consiste en la desviación de una proporción del gas de escape hacia el colector de admisión del motor (figura 7). Esta modificación reduce los NO_x formados, ya que disminuye la temperatura máxima de combustión, por lo tanto, afectaría a los thermal- NO_x . La desventaja de este método es el aumento de los ratios de compresión, lo cual reduce la eficiencia máxima del motor [10].

Un método alternativo a estos es la utilización de motores de mezcla pobre, los cuales trabajan con un exceso de aire en la mezcla de gases que entra al motor de aproximadamente 2 veces la cantidad estequiométricamente necesaria. La formación de NO_x se produce, como se ha comentado antes, debido a los picos de temperatura que se pueden dar durante el proceso de combustión del vehículo. El exceso de aire enfría la reacción y se disminuye la temperatura, reduciendo de esta manera los puntos calientes locales que se puedan formar y, consecuentemente, también la cantidad de óxidos de nitrógeno generados. Otra opción sería trabajar en la región de mezcla rica en combustible, donde al haber menos aire se minimiza la formación de NO_x (figura 8). Una de las desventajas de este método es la necesidad de mantener un equilibrio entre la generación de CO y NO_x , ya que la disminución de la temperatura favorece la combustión incompleta y se produce monóxido de carbono [20].

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

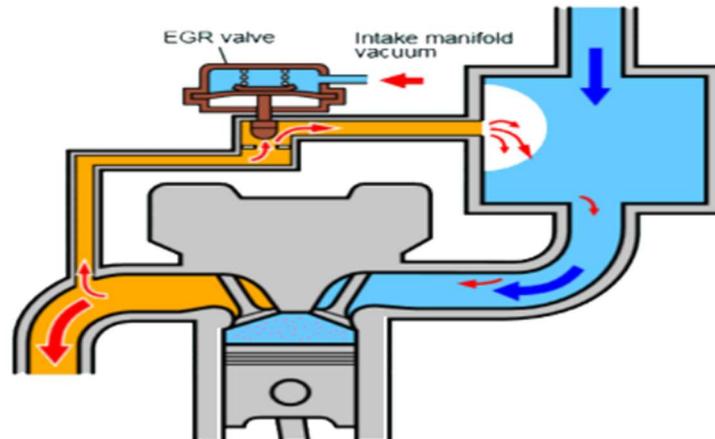


Figura 7. Esquema de funcionamiento de la recirculación del gas de escape (EGR) [10].

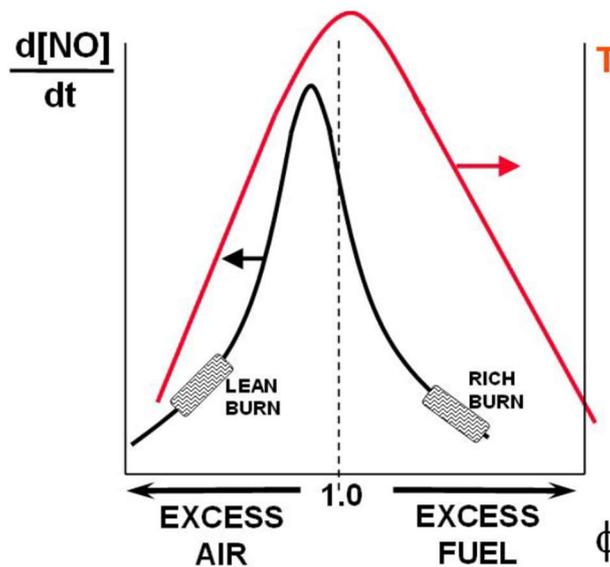


Figura 8. Diferencial de la generación de óxido de nitrógeno en función de la relación aire/combustible [20].

3.3.2. Métodos secundarios

El método secundario más utilizado para la eliminación de óxidos de nitrógeno en emisiones de vehículos es la reducción catalítica. Para los vehículos de gasolina la reducción catalítica selectiva se realiza mediante el catalizador de tres vías. El catalizador de tres vías está formado por metales activos (Platino, Rodio y Paladio) soportados en un lecho rugoso de óxido de aluminio, el cual está introducido en un monolito de cerámica refractaria (figura 9). Este catalizador, aparte de reducir los NO_x , es capaz de oxidar el CO y los COVs, de ahí el nombre de catalizador de tres vías. Las reacciones que lleva a cabo están representadas en las ecuaciones 15, 16 y 17 [21].

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

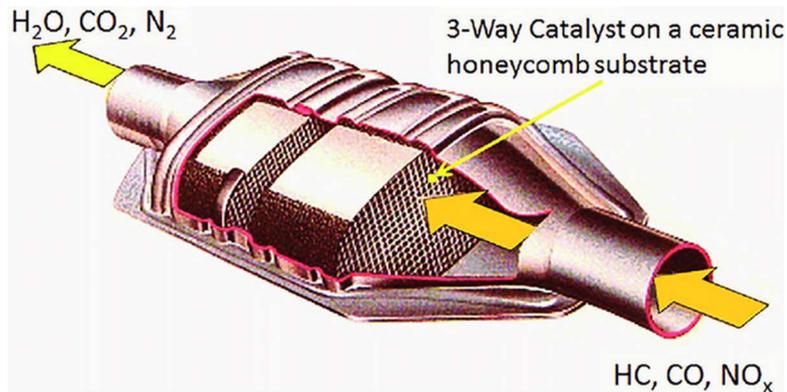
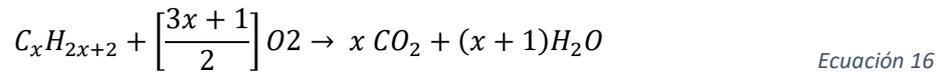


Figura 9. Esquema de un catalizador de tres vías [21].

Este tipo de catalizadores funciona muy bien en coches de gasolina, pero no es adecuado para los vehículos diésel. Esto es debido a que los vehículos diésel presentan altas relaciones aire/combustible de trabajo y este parámetro influye considerablemente en el rendimiento del catalizador de tres vías. Tal y como se observa en la figura 10, para las relaciones de aire/combustible a las que trabajan los vehículos diésel, el catalizador de tres vías no es capaz de reducir adecuadamente los óxidos de nitrógeno. Este fenómeno se debe a que en esta zona la presencia de oxígeno es significativa y, al ser este catalizador poco selectivo, el agente reductor no reacciona con el NO sino con el O₂ presente.

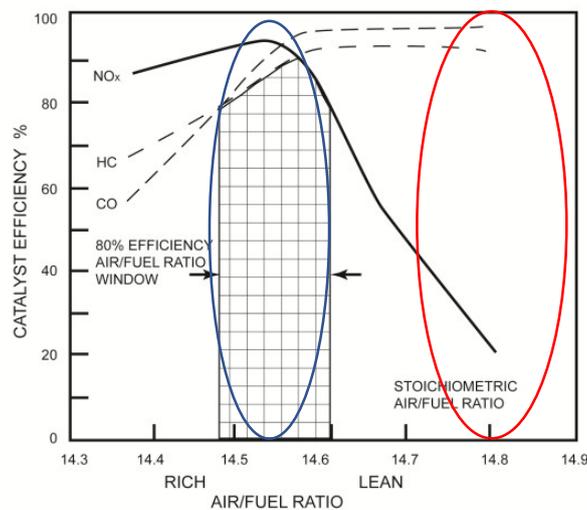


Figura 10. Actividad de un catalizador de tres vías en la eliminación de NO_x, CO e hidrocarburos en función de la relación aire/combustible. En azul está el rango de trabajo para gasolina y en rojo para diésel [22].

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

Otro método también utilizado en vehículos diésel para retener el NO_x formado son las trampas de adsorción. Su funcionamiento se basa en la oxidación de los NO_x a NO_2 y su posterior acumulación como nitrato en la capa superficial de un catalizador durante el periodo en el que el motor funciona con una alta relación aire/combustible. Cuando estas condiciones cambian a relaciones bajas de aire/combustible o con altas temperaturas, el nitrato se descompone y se forma NO , el cual en ausencia de O_2 puede ser reducido catalíticamente. El catalizador empleado suele ser de platino y rodio soportado en alúmina con una capa de carbonato de un elemento alcalino o alcalinotérreo [23]. Todo este proceso se puede observar en el esquema de la figura 11.

Este proceso resuelve el problema que el catalizador de tres vías tiene en vehículos diésel y además no es necesario el suministro de un reactivo externo para funcionar. El inconveniente de este método es que el rendimiento de la reducción de NO_x disminuye conforme mayor es la temperatura de los gases de escape.

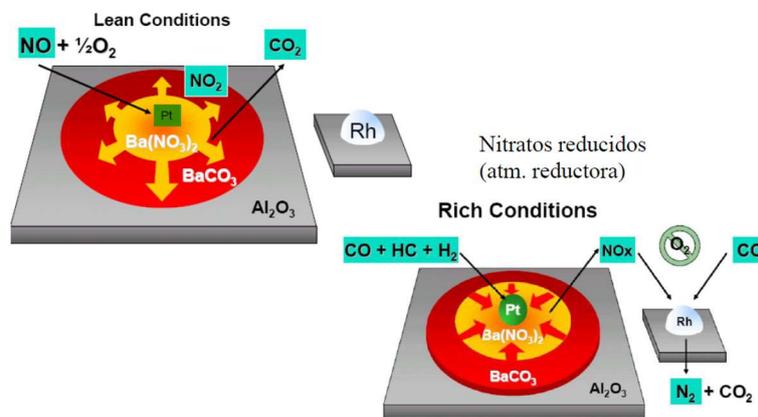
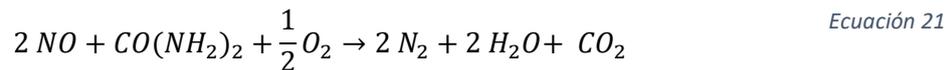
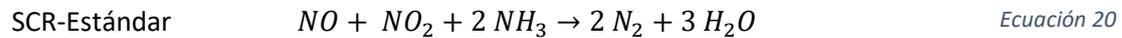
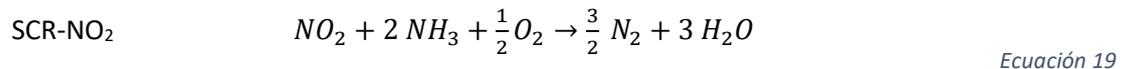
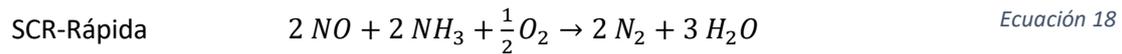


Figura 11. Descripción del funcionamiento del sistema de eliminación de NO_x mediante trampas [24].

Otra alternativa para la eliminación de óxidos de nitrógeno en vehículos diésel es la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO_x . Esta reacción es la utilizada en este trabajo y consiste en la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno en presencia de O_2 haciendo uso de amoníaco o urea como agente reductor. El pentóxido de vanadio es el catalizador utilizado para sistemas estacionarios, sin embargo, su volatilidad y toxicidad lo hacen inviable para su uso en vehículos. En 1992, se descubrió que el cobre soportado en la zeolita ZSM-5 podría ser una alternativa al de pentóxido de vanadio [25]. Las reacciones de reducción catalítica selectiva de NO_x haciendo uso de amoníaco como agente reductor están definidas en la ecuación 18 (SCR-rápida), Ecuación 19 ecuación 19 (SCR- NO_2) y en la ecuación 20 (SCR-Estándar). La reacción de SCR de NO_x haciendo uso de urea como agente reductor se puede observar en la ecuación 21 Ecuación 21 [26].

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN



En vehículos diésel, la reducción se lleva a cabo con urea como especie reductora, la cual se comercializa como Adblue. El inconveniente de este método es la necesidad de disponer continuamente de urea como reactivo en el vehículo, además es común la presencia de amoníaco no reaccionado a la salida del catalizador, un compuesto tóxico el cual se ha de eliminar mediante una reacción catalítica posterior. La presencia de todos estos procesos en un vehículo, como se puede ver en la figura 12, encarece el precio y aumenta considerablemente el peso del vehículo, incrementando su consumo.

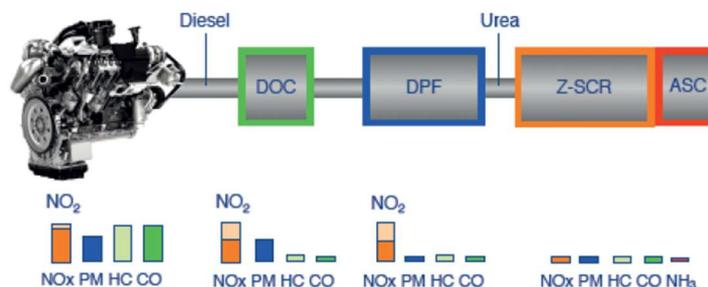


Figura 12. Esquema de un sistema de escape de un vehículo diésel (DOC: catalizador de oxidación diésel, DPF: filtro de partículas diésel, Z-SCR: catalizador de zeolita para la reducción catalítica selectiva, ASC: catalizador para amoníaco no reaccionado) [24].

3.4. Mecanismos de reacción y cinética de la reducción catalítica selectiva de NO_x

Los mecanismos de reacción para la SCR-NO_x con NH₃ han sido estudiados por diversos investigadores. Existen una gran variedad de sistemas planteados, por ello solo se mencionarán unos pocos que han sido seleccionados.

Por lo que respecta a la ruta de reacción usando catalizadores de óxidos metálicos, la mayoría de investigadores postulan que el amoníaco se adsorbe en los ácidos de Lewis del catalizador, donde reaccionan con el NO y el NO₂ presentes en los gases mediante el mecanismo Eley-Rideal, produciendo de esta manera N₂ y H₂O [27].

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

Marban *et al.* [28] propusieron un mecanismo Eley-Rideal para catalizadores de óxidos de manganeso soportados en carbón en el cual el amoniaco adsorbido en la superficie de dichos catalizadores reacciona con el NO_2 en fase gas y en menor medida con el NO . Este mecanismo se puede observar en la figura 13.

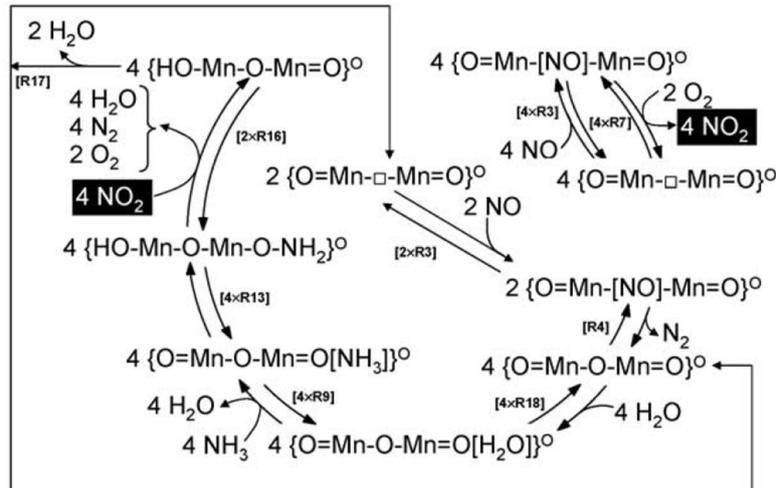


Figura 13. Mecanismo de la reacción SCR- NO_x con NH_3 mediante el uso de catalizadores de óxidos de manganeso [28].

Richter *et al.* [29] propusieron que intermedios simétricos de óxidos de nitrógeno se forman en la superficie de catalizadores de óxido de manganeso soportados en zeolita Y en contacto con el NO . El mecanismo que proponen se basa en la formación de iones amonio tras protonarse moléculas de amoniaco, los cuales interactúan con NO_2 para formar N_2 y H_2O .

Por otra parte, para catalizadores de hierro soportados en zeolitas, se considera que los iones de Fe^{3+} son los centros activos donde se produce la reacción de reducción catalítica selectiva [30], [31].

Otro mecanismo que describe la reducción de NO y NO_2 en zeolitas con contraiones de hidrógeno se puede observar en la figura 14. En esta, se ve cómo el amoniaco adsorbido se transforma en iones amonio gracias a los protones de la zeolita. Este compuesto forma un intermedio de reacción con el NO_2 del aire, el cual reacciona con NO y NO_2 consecutivamente formando así N_2 y H_2O [27].

CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

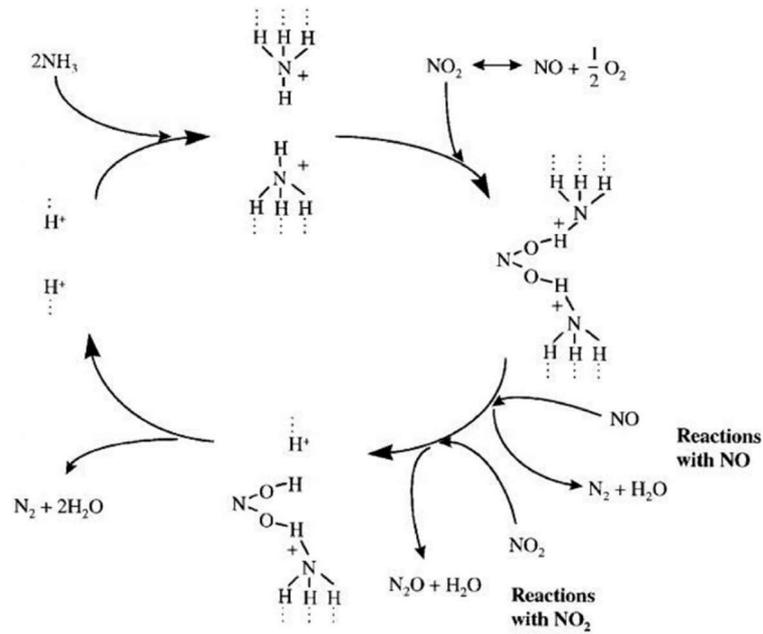


Figura 14. Mecanismo de reacción para la reducción catalítica selectiva de NOx con amoníaco en zeolitas-H [27].

Aparte de estos mecanismos de reacción, existen otros que describen el comportamiento de los reactivos en la reducción catalítica selectiva de NO_x . Los fenómenos de adsorción de los reactivos que se propone que ocurren principalmente vienen descritos por el mecanismo de Eley-Ridley y el mecanismo Langmuir-Hinshelwood. Aunque, sigue sin estar claro cuál es el orden de reacción y los mecanismos que describen la inactivación o el envenenamiento de los catalizadores por agua y SO_2 .

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La parte experimental de este proyecto comprende los procesos de preparación de catalizadores, caracterización de catalizadores y la realización de las reacciones de reducción catalítica selectiva de NO_x. Los catalizadores empleados están formados por manganeso y hierro soportados sobre distintos materiales.

1. Soportes

Los soportes empleados han sido materiales microporosos como zeolitas, materiales mesoporosos y óxidos metálicos. Algunos fueron sintetizados en el laboratorio y otros fueron adquiridos mediante casas comerciales. Sus principales características son descritas en este apartado.

1.2. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos que presentan estructuras tridimensionales térmicamente estables formadas por tetraedros de SiO₄ y AlO₄. Esta estructura es capaz de formar una red de poros de distintos diámetros. Estos poros son de un tamaño similar a algunas moléculas orgánicas pequeñas y puede permitir su separación, por lo que también se les conoce como tamices moleculares. Poseen una elevada superficie específica y volumen de microporo y, debido a la presencia del aluminio, la estructura de las zeolitas se encuentra cargada negativamente. Esta carga se compensa con iones positivos y resulta en la formación de un campo electrostático fuerte en la superficie interna de las zeolitas. Esta estructura se puede observar en la figura 15.

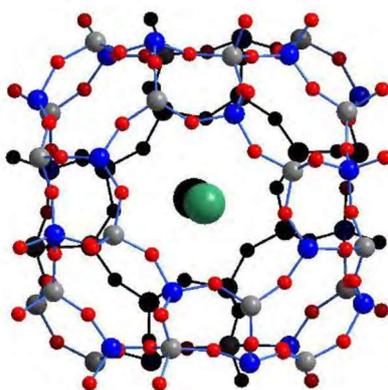


Figura 15. Estructura de una zeolita A (rojo: oxígeno, gris: silicio, azul: aluminio, verde: catión de compensación) [32].

La fórmula general que describe la composición de las zeolitas es la siguiente:



Donde Mⁿ⁺ es un catión alcalino o alcalinotérreo.

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las cavidades y los canales moleculares de las zeolitas tienen tamaños comprendidos entre 2 y 12 Å y los cationes presentes en su estructura se pueden intercambiar por otros. Por ejemplo, a una zeolita A que presente cationes sodio y un tamaño de poro de 4 Å se le puede intercambiar el ión sodio por uno de potasio. Al tener el potasio un tamaño mayor al del sodio, el diámetro de poro se reduciría a 3 Å. Por el contrario, un intercambio de iones con calcio, el cual debido a sus cargas sustituye dos iones de sodio por cada uno de calcio, supondría un aumento de tamaño de poro a 5 Å [32].

Existen más de 100 tipos diferentes de zeolitas que se clasifican según su topología. En este trabajo se han utilizado las zeolitas FAU y CHA, suministradas por Zeolyst y por los laboratorios del ITQ respectivamente.

1.2.1. Zeolita faujasita

La estructura de una zeolita tipo faujasita (FAU), se puede observar en la figura 16, la cual está formada por dobles anillos de 6 miembros y cajas de tipo sodalita (figura 17). Las aberturas de los canales interiores están formadas por 12 miembros y presenta un tamaño de 7.4x7.4 Å (figura 18). La fórmula química que le corresponde es $(Ca^{2+}, Mg^{+}, Na^{+}_2)_{29}[Al_{58}Si_{134}O_{384}] \cdot (H_2O)_{240}$. Esta zeolita presenta una densidad de red de 12.7 átomos tetraédricamente coordinados por cada 1000 Å³ [33].

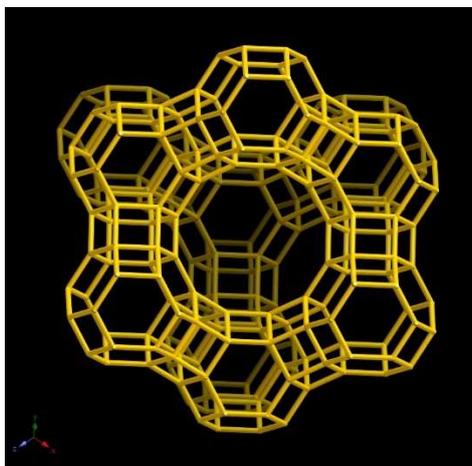


Figura 16. Estructura de una zeolita tipo faujasita vista desde el índice de Miller 111 [33].



Figura 17. Estructura de doble anillo de 6 miembros (izquierda) y caja sodalita (derecha) [33].

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

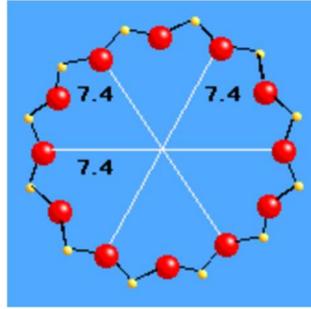


Figura 18. Apertura de los canales de la zeolita Y [33].

1.2.2. Zeolita chabazita

La estructura chabazita (CHA), la cual se puede ver en la figura 19, está formada por dobles anillos de 6 miembros y cajas de tipo chabazita (figura 20). Las aberturas de los canales interiores están formadas por 8 miembros y presenta un tamaño de 3.8×3.8 Å (figura 21). La fórmula química que le corresponde es $(\text{Ca}^{2+}_6)_{1/3} [\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]_{1/3} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{40/3}$. Presenta una densidad de red de 15.1 átomos tetraédricamente coordinados por cada 1000 Å^3 [33].

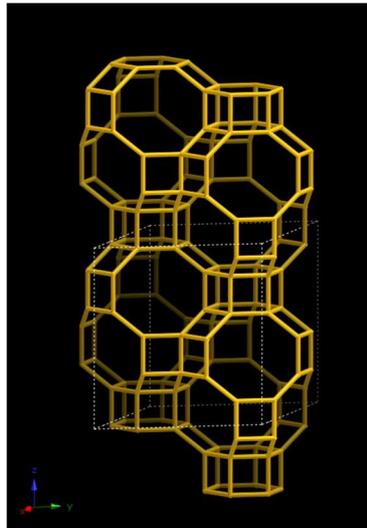


Figura 19. Estructura de una zeolita tipo chabazita vista desde el índice de Miller 001 [33].



Figura 20. Estructura de doble anillo de 6 miembros (izquierda) y caja chabazita (derecha) [33].

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

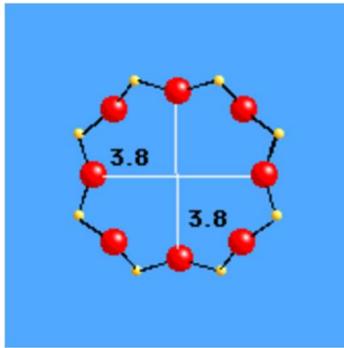


Figura 21. Apertura de los canales de la chabazita [33].

1.3. Materiales mesoporosos

Los materiales mesoporosos son compuestos que presentan estructuras porosas ordenadas cuyo diámetro de poro se encuentra entre los 20 y 500 Å, se sitúan entre el conjunto de materiales microporosos y macroporosos. Son de especial interés para aplicaciones en las que se trabaja con moléculas voluminosas, las cuales no podrían introducirse en zeolitas. Existen varios tipos de materiales mesoporosos, en este trabajo se ha utilizado únicamente el material MCM-41 proporcionado por los laboratorios del ITQ.

1.3.1. MCM-41

Los materiales MCM-41 son sólidos mesoporosos ordenados de naturaleza silícea. Poseen una estructura en forma de cilindros paralelos ordenados hexagonalmente, como se puede observar en la figura 22. El diámetro de poro de estos materiales puede variar desde los 20 hasta los 100 Å dependiendo del proceso de síntesis, aunque se suele situar entre los 30 y 40 Å. Presentan una superficie específica del orden de 700 m²/g, aunque esta se puede reducir dependiendo de las condiciones de trabajo ya que estos materiales tiene una baja estabilidad hidrotérmica [32].

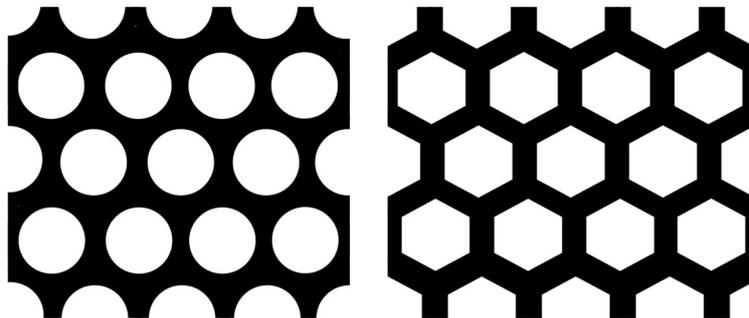


Figura 22. Representación de la sección transversal de la estructura de materiales MCM-41 [32].

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.4. Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos tienen una gran variedad de aplicaciones industriales, especialmente en la síntesis de catalizadores heterogéneos. Los óxidos metálicos pueden ser utilizados como la fase activa del catalizador o como soportes para dispersar metales catalíticamente activos. En este trabajo se ha utilizado como soportes el TiO_2 y el ZrO_2 , tanto comerciales como sintetizados en el laboratorio.

1.4.1. Óxido de titanio

El óxido de titanio (TiO_2) o titania existe más comúnmente en la naturaleza en las estructuras cristalinas de rutilo y anatasa. Las diferentes estructuras cristalinas que se forman se pueden describir según el espacio entre átomos de oxígeno.

Anatasa: presenta una estructura tetragonal, el empaquetamiento de los átomos de oxígeno se produce formando una estructura cúbica. En esta, la mitad de los espacios tetraédricos contienen átomos de titanio (figura 23) [34].

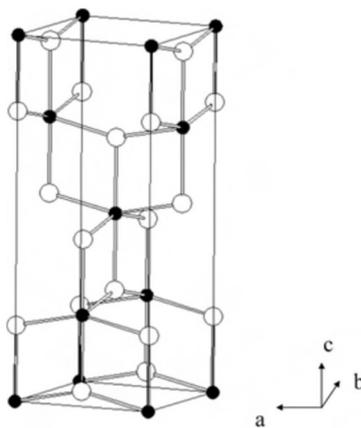


Figura 23. Celda elemental de TiO_2 con estructura anatasa. Puntos negros: átomos de titanio. Puntos blancos: átomos de oxígeno [34].

Rutilo: presenta una estructura tetragonal, el empaquetamiento de los átomos de oxígeno se produce formando una estructura hexagonal. En esta, la mitad de los espacios octaédricos contienen átomos de titanio (figura 24). La mesoporosidad de la fase anatasa otorga al soporte una buena distribución de poros y una alta superficie específica, por lo que es la fase de mayor interés para la aplicación de TiO_2 como soporte catalítico.

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

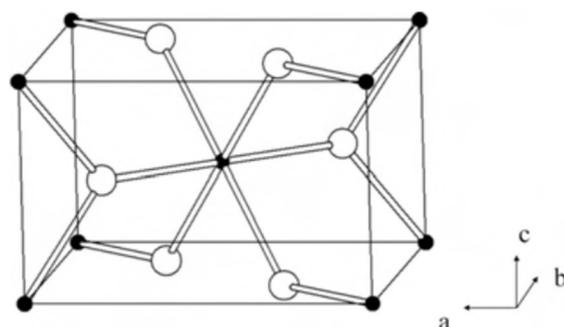


Figura 24. Celda elemental de TiO_2 con estructura rutilo. Puntos negros: átomos de titanio. Puntos blancos: átomos de oxígeno [34].

1.4.2. Óxido de zirconio

El óxido de zirconio (ZrO_2) o zirconia, se caracteriza por tener una gran estabilidad mecánica y térmica. Como se puede observar en la figura 25, tiene tres formas polimórficas: monoclínica, tetragonal y cúbica. A temperatura ambiente la zirconia se encuentra en su forma monoclínica, a los 1447 K la zirconia pasa a su forma tetragonal y por encima de 2650 K la zirconia se transforma en su forma cúbica. Como soporte catalítico, la zirconia se usa en numerosas reacciones como son la oxidación de monóxido de carbono, la reacción Water-Gas-Shift y la hidrogenación selectiva de compuestos orgánicos insaturados [35].

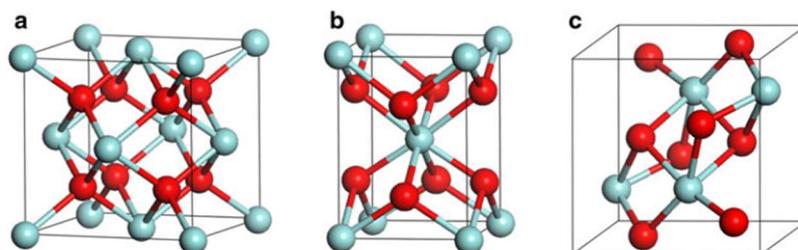


Figura 25. Estructura cristalina de ZrO_2 : (a) cúbica, (b) tetragonal y (c) monoclínica. Las esferas rojas y azules corresponden a los átomos de oxígeno y zirconio respectivamente [35].

2. Catalizadores preparados

Los catalizadores empleados para la reducción catalítica selectiva de NO_x se han seleccionado a partir de resultados de estudios anteriores obtenidos por el grupo [36]. En concreto, se han empleado catalizadores bimetalicos de manganeso y hierro soportados sobre distintos materiales: zeolitas, materiales mesoporosos y óxidos de titanio y zirconio. En la Tabla 1 se muestra la descripción de los catalizadores utilizados para los ensayos. La concentración teórica de manganeso y hierro presente en los catalizadores es de un 4% y un 2% en masa, respectivamente. Los precursores utilizados para la síntesis de catalizadores son $FeCl_2$ (98%, Sigma-Aldrich) y $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ (>99%, Sigma-Aldrich). Las zeolitas utilizadas se obtuvieron de casas comerciales (Zeolyst) a excepción de la chabazita, la cual fue suministrada por el ITQ. El óxido de titanio (99%, Sigma-Aldrich) y el de zirconio (99.8%, Sigma-Aldrich) se obtuvieron tanto

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

por casas comerciales como por síntesis en el laboratorio [37], [38]. Los materiales mesoporos MCM-41 que contienen aluminio también fueron suministrados por el ITQ [39].

Tabla 1. Listado de catalizadores utilizados.

Nombre	Descripción
Mn-Fe/TiO ₂ sint	Manganeso y hierro soportado en óxido de titanio con alta área superficial sintetizado en el laboratorio
Mn-Fe/TiO ₂ comercial	Manganeso y hierro soportado en óxido de titanio comercial
Mn-Fe/Al MCM-41 EtOH	Manganeso y hierro soportado en MCM-41. En el método de impregnación se ha utilizado etanol como disolvente de las sales precursoras.
Mn-Fe/Al MCM-41 H ₂ O	Manganeso y hierro soportado en MCM-41. En el método de impregnación se ha utilizado agua como disolvente de las sales precursoras.
Mn-Fe/FAU-30-H	Manganeso y hierro soportado en una zeolita faujasita con una relación Si/Al de 30 y con protones como contraión
Mn-Fe/FAU-2.5-H	Manganeso y hierro soportado en una zeolita faujasita con una relación Si/Al de 2,5 y con protones como contraión
Mn-Fe/FAU-2.5-Na	Manganeso y hierro soportado en una zeolita faujasita con una relación Si/Al de 2,5 y con iones de sodio como contraión
Mn-Fe/FAU-15-H	Manganeso y hierro soportado en una zeolita faujasita con una relación Si/Al de 15 y con protones como contraión
Mn-Fe/CHA sint	Manganeso y hierro soportado en una zeolita chabazita con relación Si/Al de 10 sintetizada en el laboratorio
Mn-Fe/ZrO ₂ sint	Manganeso y hierro soportado en óxido de zirconio con alta área superficial sintetizado en el laboratorio
Mn-Fe/ZrO ₂ com	Manganeso y hierro soportado en óxido de zirconio comercial

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3. Preparación de los catalizadores

La preparación de los catalizadores se ha llevado a cabo mediante el método de impregnación a volumen de poro. Este método consiste en dispersar la fase activa del catalizador (manganeso y hierro) sobre el soporte. En este proceso se puede distinguir 4 fases distintas:

- Preparación de las disoluciones con las sales precursoras de los metales: en primer lugar, se elabora una disolución acuosa de las sales precursoras de Mn y Fe (FeCl_2 y el MnCl_2), añadiendo la cantidad necesaria para obtener un 4 % de Mn y un 2 % de Fe (en peso). El volumen de agua empleado es el necesario para llenar todos los poros del soporte.
- Impregnación: a continuación, la disolución con las sales precursoras se añade gota a gota en el soporte que está en forma de polvo. Una vez las gotas entran en contacto con el soporte, se ha de mezclar el conjunto para introducir de forma homogénea los metales y repetir este proceso hasta consumir por completo la disolución.
- Secado: el catalizador preparado se introduce en una estufa a 100°C durante 24 horas con el fin de eliminar el disolvente.
- Calcinación: la muestra seca se introduce en una mufla donde es sometida a 250°C durante 1 hora y a 450°C durante 2 horas.

Para calcular la cantidad de FeCl_2 y MnCl_2 a disolver, con el objetivo de obtener el porcentaje en masa deseado en el catalizador, se hizo uso de los cálculos presentes en las ecuaciones 22, 23, 24 y 25 teniendo en cuenta que se debe impregnar 1 g de soporte.

Primero, se calcula los gramos de manganeso que debería introducirse al soporte para que este contenga una cantidad de 4% en peso de este metal.

$$g \text{ Mn} = 1 \text{ g} * 4\% = 0.04 \text{ g Mn} \quad \text{Ecuación 22}$$

Seguidamente, se procede a realizar el mismo cálculo para conocer la cantidad de hierro que se desea introducir al soporte para que este contenga una cantidad de 2% en peso de este metal.

$$g \text{ Fe} = 1 \text{ g} * 2\% = 0.02 \text{ g Fe} \quad \text{Ecuación 23}$$

Una vez se ha calculado la cantidad en peso de manganeso a introducir, mediante datos de peso molecular y atómico del metal y el precursor de manganeso, se calcula la cantidad en peso de MnCl_2 a introducir.

$$0.04 \text{ g Mn} * \frac{1 \text{ mol Mn}}{55 \text{ g Mn}} * \frac{1 \text{ mol MnCl}_2}{1 \text{ mol Mn}} * \frac{197.91 \text{ g MnCl}_2}{1 \text{ mol MnCl}_2} = 0.144 \text{ g MnCl}_2 \quad \text{Ecuación 22}$$

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Finalmente, se realiza el mismo cálculo para conocer la cantidad de $FeCl_2$ necesaria a introducir que supondría la adición de los gramos de hierro necesarios en el soporte.

$$0.02 \text{ g Fe} * \frac{1 \text{ mol Fe}}{56 \text{ g Fe}} * \frac{1 \text{ mol FeCl}_2}{1 \text{ mol Fe}} * \frac{126.75 \text{ g FeCl}_2}{1 \text{ mol FeCl}_2} = 0.045 \text{ g FeCl}_2 \quad \text{Ecuación 23}$$

Mediante este proceso fueron impregnados todos los soportes utilizados en el TFM. Como se ha indicado anteriormente, estos soportes fueron adquiridos de casas comerciales o proporcionados por los laboratorios del ITQ. La única excepción es el TiO_2 de alta superficie, que fue sintetizado durante la realización de este TFM.

Síntesis del óxido de titanio de alta superficie

La síntesis del TiO_2 de alta superficie se llevó a cabo disolviendo 3 g del copolímero polietilenglicol-polipropilenglicol-poli(etilenglicol) (M=5800, Sigma-Aldrich) junto a 0.003 moles de isopropóxido de titanio (98%, Aldrich) en 30 mL de etanol absoluto. La mezcla se mantuvo en agitación durante una hora, tiempo tras el cual la disolución cambió de ser transparente a blanca. Una vez transcurrió ese tiempo, la disolución se introdujo en una mufla para evaporar el disolvente y obtener un sólido. Tras este paso, se vio que el producto formado era un sólido en polvo de color amarillo con olor intenso. Una vez se obtuvo el polvo amarillo, el último paso consistió en calcinar a 400 °C durante 3 horas con una rampa de temperatura de 5 °C/min. Al finalizar el proceso de calcinación, se obtuvo el TiO_2 sintetizado de alta superficie en forma de polvo blanco [38].

4. Técnicas de caracterización

Una vez se han preparado los catalizadores, estos deben ser analizados con el fin de obtener información sobre sus propiedades físico-químicas. En concreto se ha determinado la composición, las fases cristalinas, la superficie específica y los estados de oxidación. Para ello, se ha hecho uso de diversas técnicas de caracterización que son descritas a continuación.

4.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es el fenómeno físico que ocurre cuando se hace interactuar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda con un compuesto cristalino. Al entrar en contacto el haz con la muestra, este se dispersa en direcciones concretas las cuales pueden determinarse mediante la Ley de Bragg, como describe la ecuación 26.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Ecuación 24}$$

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- n : número entero.
- λ : longitud de onda de los rayos X.
- d : distancia entre los planos de la red cristalina.
- θ : ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

El haz de rayos X incide sobre dos planos de átomos paralelos con índices de Miller concretos y es difractado en un ángulo θ , de tal forma que las ondas difractadas producen un pico (intensidad máxima) si llegan al detector en fase tras producirse interferencias constructivas. El valor de cada pico producido depende del espacio interplanar y es característico de cada especie cristalina, es por esto por lo que esta técnica permite identificar las fases cristalinas de las muestras analizadas. Los datos se presentan en un difractograma con el que se puede realizar un análisis cuantitativo y cualitativo. Es posible la comparación de difractogramas para identificar sustancias y fases cristalinas, ya que cada uno de estos es característico de cada muestra.

Las muestras han sido analizadas en un difractómetro CUBIX PANalytical empleando radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$).

4.2. Adsorción volumétrica de gases

Esta técnica de caracterización permite conocer la superficie específica de los materiales a estudiar y consiste en la introducción de nitrógeno gas en una muestra con el fin de que sea adsorbido sobre la superficie de esta. Se puede representar una isoterma de adsorción al expresar la cantidad de nitrógeno adsorbido en función de la presión de N₂ gas en el equilibrio a una temperatura concreta. La muestra se introduce en alto vacío a alta temperatura con el fin de desgasificar el sólido antes de comenzar el proceso de adsorción de N₂. El modelo de adsorción que se asume es el Brunauer, Emmet y Teller (BET), el cual se basa en las siguientes hipótesis:

- La superficie del adsorbente es uniforme.
- La adsorción de las moléculas sobre la superficie se produce en capas sucesivas en equilibrio dinámico entre sí y las moléculas de gas.
- Las interacciones laterales entre moléculas de adsorbato son despreciadas.

Dependiendo del comportamiento de la isoterma se puede clasificar en uno de los 5 tipos diferentes los cuales se pueden ver en la figura 26. La isoterma Tipo I converge a un valor correspondiente a la asíntota horizontal y describe la adsorción en materiales microporosos, las isotermas Tipo II y Tipo III describen la adsorción en superficies macroporosas con interacciones fuertes (Tipo II) y débiles (Tipo III) entre el adsorbato y el adsorbente, las isotermas Tipo IV y V representan la adsorción tanto monocapa como multicapa por condensación capilar, la isoterma Tipo VI describe varios pasos en el proceso de adsorción [40].

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

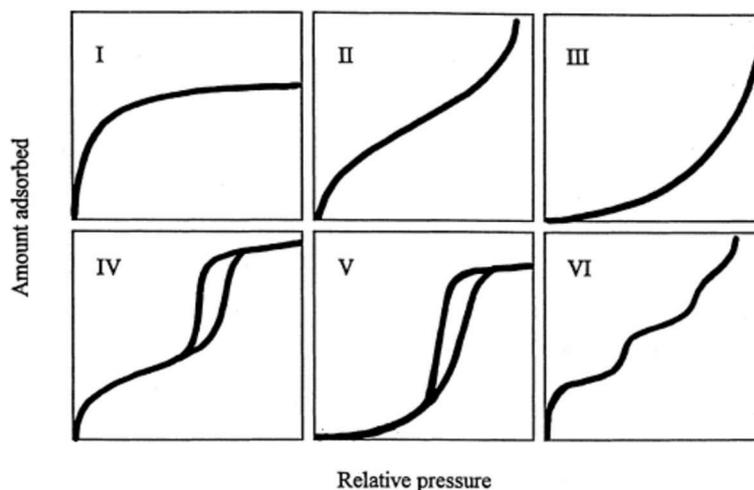


Figura 26. Tipos de isothermas de adsorción de gases en sólidos [40].

La superficie específica de un catalizador (m_2/g) es un parámetro muy importante a estudiar, especialmente en catálisis heterogénea, ya que el área útil del catalizador condiciona tanto la dispersión de los centros activos en el soporte, como la cantidad de reactivos que pueden acceder al medio en el que se produce la reacción. El equipo mediante el cual se ha llevado a cabo esta técnica es un Micromeritics ASAP 2000.

4.3. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

La espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente es una técnica de caracterización multielemental capaz de identificar y cuantificar el 90% de los elementos de la tabla periódica, además presenta un alto grado de selectividad y precisión con un límite de detección muy bajo para la mayoría de los elementos. El instrumento es capaz de nebulizar la muestra líquida introducida, esta se hace pasar por una llama de plasma generada por el ICP. Al colisionar la muestra con los electrones e iones del plasma, se rompen las moléculas en sus respectivos átomos que pierden electrones y se recombinan, generando en este proceso ondas electromagnéticas características. En la cámara óptica, las ondas generadas se miden en un fotomultiplicador o mediante dispositivos de carga acoplada. Tras esto, La intensidad de las ondas registradas, la cual es proporcional a la concentración de los elementos, se compara con la de elementos de concentraciones conocidas, pudiendo así identificar y cuantificar los componentes de la muestra [41]. El equipo empleado es un Varian 715-ES.

4.4. Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa

La espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa es una técnica no destructiva que consiste en hacer incidir un haz de una radiación electromagnética cuyas longitudes de onda se encuentran comprendidas entre 190 y 800 nm sobre la muestra. Parte de esta radiación es absorbida por las moléculas de la muestra, mientras que otra parte es reflejada en todas las direcciones. El

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

espectro resultante se obtiene como el % de radiación reflejada frente a la longitud de onda de la radiación incidente. El equipo utilizado es un Varian Cary 5000.

5. Ensayos catalíticos

Se ha estudiado la actividad de los catalizadores preparados en reacciones de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco. Para ello, se hace uso del equipo experimental que se detalla a continuación.

5.1. Equipo experimental

El equipo con el que se han llevado a cabo las reacciones cuenta con diversas partes:

- **Reactor:** reactor tubular de cuarzo de 53 cm de largo y 22 mm de diámetro que contiene una frita porosa sobre la cual se introduce el catalizador. También presenta en su interior un tubo más pequeño en el que se puede introducir un termopar tipo K cromel-alumel con el que medir la temperatura a la que está operando el reactor.
- **Caudalímetros:** instrumentos que regulan la cantidad de gases que se introduce al sistema.
- **Desecadores:** lecho de cloruro cálcico capaz de absorber la humedad presente tanto en los gases de entrada como de salida al reactor, de esta manera se elimina el agua para evitar interferencias en los detectores.
- **Detectores:** dispositivos para medir la concentración de NH_3 , N_2O y NO_x a la salida del reactor.
- **Horno:** dispositivo que rodea al reactor y cuya temperatura puede ser seleccionada y regulada por un controlador PID.
- **Bomba de succión:** provee al detector de NO de la cantidad suficiente de gas para poder realizar las medidas.

La disposición de estos elementos se puede observar en la figura 27.

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

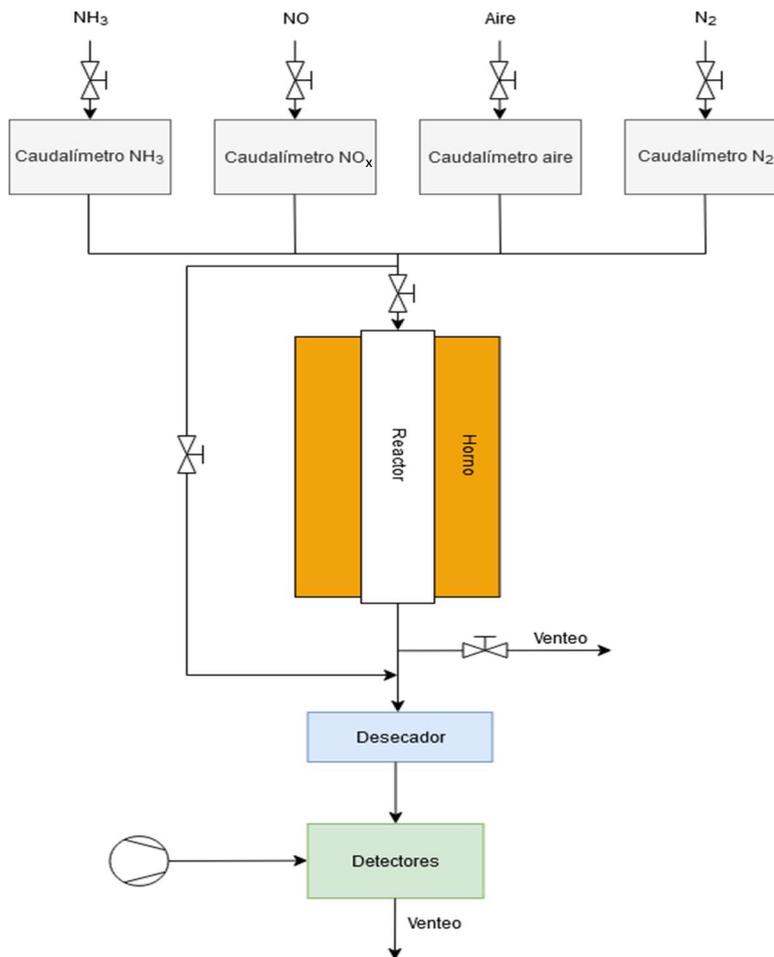


Figura 27. Diagrama del equipo utilizado en los ensayos catalíticos.

5.2. Protocolo de operación

Primero, se debe cargar el reactor con 400 mg del catalizador a utilizar con tamaños de partículas comprendidos entre 0.4 y 0.6 mm junto con 8 gramos de SiC con tamaños de partícula mayores de 0.8 mm, este ayuda a disipar mejor el calor y a evitar caminos preferenciales de los gases. Tras esto, se introduce el reactor de cuarzo en el horno, y se le coloca el termopar para monitorizar su temperatura. Tras la preparación del equipo, se realiza la activación de los catalizadores, para lo que se hace pasar un caudal de 600 mL/min de N_2 por el reactor y se aumenta la temperatura de este hasta los 550°C, manteniéndose así durante 45 minutos.

Seguidamente, se encienden los detectores y se cierra el caudal de N_2 . Tras esto, se cambia la disposición de las válvulas para hacer pasar directamente a los detectores la entrada de gas y medir la concentración del alimento. Se introduce un caudal de 600 mL/min compuesto por 500 ppm de NH_3 , 500 ppm de NO_x , 4 % de O_2 (aire) y el N_2 necesario para llegar a los 600 mL/min. En la Tabla 2, se puede observar las concentraciones de alimento deseadas y los caudales introducidos.

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tabla 2. Caudales y concentraciones del alimento de la reacción.

Gas	Concentración de la bala	Concentración del alimento	Caudal (mL/min)
Amoniaco (NH ₃)	3070 ppm	500 ppm	98
Aire (O ₂)	21%	4 %	114
Óxido de nitrógeno (NO _x)	3013 ppm	500 ppm	100
Nitrógeno (N ₂)	puro	resto	288

Tras medir las concentraciones del alimento, se cambia de nuevo la disposición de las válvulas para hacer pasar el alimento por el reactor y hacer circular los gases de salida hacia los detectores. Se recogen los datos de la concentración de NH₃, de N₂O y de NO_x a las temperaturas de 550, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150 y 100 °C.

Finalmente, al acabar la reacción se vuelve a cambiar el estado de las válvulas para medir de nuevo la concentración del alimento. Una vez se han recogido los datos, se abren todas las válvulas y se hace pasar 600 mL/min de N₂ durante 5 minutos para limpiar las conducciones y los detectores.

5.3. Sistema de detección

Los detectores que miden la concentración de las especies a analizar son los siguientes:

- **Tethys Instruments EXM400:** detector empleado para medir la concentración de NH₃. El método mediante el cual mide la presencia de NH₃ es la espectroscopía UV. Se aplica una luz con una lámpara ultravioleta a la mezcla de gases que se desea medir, de esta manera se puede conocer el espectro de absorción y consecuentemente la concentración de NH₃. Para calibrar el detector, se hace circular por este un caudal de N₂, el cual no absorbe radiación UV y representaría el cero.
- **Servomex 4900 Continuous Emissions Analyzer:** detector empleado para analizar la concentración de N₂O formado en la reacción. El método que utiliza para medir la concentración de N₂O se basa en la espectroscopía infrarroja. El detector cuenta con dos cubetas, en una hay nitrógeno gas y en la otra pasa la mezcla de gases que se desea medir. El nitrógeno actúa como la medida de referencia y se compara la absorción de radiación infrarroja entre las dos cubetas para calcular la concentración de N₂O en la mezcla de gases de salida.
- **Thermo Electron Corporation 42C NO_x analyzer:** detector empleado para analizar concentraciones de óxidos de nitrógeno. El método que utiliza para medir la concentración de NO_x es la quimioluminiscencia. El monóxido de nitrógeno, en presencia de ozono, es capaz de formar dióxido de nitrógeno excitado. Al relajarse el NO₂ formado, se generan fotones los cuales se detectan con un fotomultiplicador, de esta manera se puede relacionar la concentración de NO presente en el gas de salida con los fotones detectados. Para detectar el NO₂ presente en los gases de salida, el detector los transforma en NO y posteriormente los hace reaccionar con ozono. El

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

detector necesita un generador de ozono para poder funcionar, para poder formarlo, una bomba introduce una corriente de aire y el oxígeno de esta se transforma en ozono al ser expuesto a radiación de una longitud de onda determinada.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, se procede a presentar y discutir los resultados obtenidos tanto en las pruebas de caracterización realizadas a los catalizadores, como en los ensayos catalíticos a los que se les sometió.

1. Caracterización de catalizadores

Tras la preparación de los catalizadores, estos fueron caracterizados mediante diversas técnicas. La espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente permitió conocer la composición química de las muestras, la adsorción volumétrica de gases dio información sobre la superficie específica, la espectroscopía UV-visible por reflectancia difusa permitió identificar los estados de oxidación de los metales presentes en el catalizador y la difracción de rayos X dio información sobre la estructura cristalina de las muestras.

1.1. Composición química y propiedades texturales

En la tabla 3, se observa los resultados de la composición química obtenida mediante la espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y del área superficial medida por análisis volumétrico de gases.

Como puede observarse, el porcentaje en masa de manganeso en los catalizadores se encuentra entre los valores de 3.7-5.2 % y el de hierro entre los valores de 1.7-2.7 %, ambos situados alrededor de los valores teóricos de 4 % de Mn y 2 % de Fe. Las desviaciones con respecto al objetivo teórico se han debido a pequeños errores en el proceso de preparación de los catalizadores que se producen durante la impregnación a volumen de poro.

Por otro lado, los resultados del análisis por ICP-AES de los catalizadores soportados en zeolitas FAU comerciales muestran que estas zeolitas tienen una relación Si/Al similar a la anunciada por el fabricante (30, 15 y 2.5). La chabazita sintetizada en el ITQ también se acerca al valor objetivo de la relación Si/Al que es 2 y que según el análisis por ICP-AES es realmente de 2.3.

Los materiales mesoporosos empleados tienen una relación Si/Al de 12.5 que era el valor teórico a conseguir.

En cuanto a la superficie específica de las muestras, los catalizadores que presentan una mayor superficie específica son los soportados en materiales mesoporosos, seguidos por los catalizadores soportados en la zeolita FAU y finalmente los catalizadores soportados en óxidos metálicos. En cuanto a los en óxidos metálicos, cabe destacar que los catalizadores soportados en óxidos de metálicos sintetizados tienen una superficie específica hasta un orden de magnitud superior a los soportados en óxidos metálicos comerciales.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 3. Composición química y superficie específica de los catalizadores.

Muestra	Mn (% en masa)	Fe (% en masa)	Relación molar Si/Al	Superficie específica (m ² /g)
Mn-Fe/FAU30-H	4.7	2	25.9	616
Mn-Fe/FAU15-H	3.9	1.7	14.3	586
Mn-Fe/FAU2.5-H	4.4	1.9	2.5	461
Mn-Fe/FAU2.5-Na	4.4	1.9	2.5	602
Mn-Fe/CHA sint	3.8	1.9	2.3	-
Mn-Fe/Al-MCM-41 EtOh	5.2	2.7	12.5	745
Mn-Fe/Al-MCM-41 H ₂ O	4.8	1.7	12.5	710
Mn-Fe/TiO ₂ sint	4.1	2	-	120
Mn-Fe/TiO ₂ com	3.9	1.9	-	8.5
Mn-Fe/ZrO ₂ sint	3.7	1.7	-	38.4
Mn-Fe/ZrO ₂ com	3.9	1.7	-	4.3

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1.2. Caracterización por espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa

La espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa permite identificar bandas correspondientes a los diferentes estados de oxidación de los metales presentes en los catalizadores. Esta técnica de caracterización se ha empleado únicamente para analizar los catalizadores soportados en zeolitas y en materiales mesoporosos ya que, en el caso de los catalizadores soportados en óxidos metálicos, el propio soporte genera bandas de absorción que se solapan con las de los óxidos de los metales, dificultando el análisis de las bandas.

1.2.1. Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa de los catalizadores soportados en zeolitas FAU

En la figura 28a se pueden observar los espectros de absorción en el rango de la radiación UV y visible del catalizador Mn-Fe/FAU-30-H y de su soporte sin impregnar. En el primer caso, se puede apreciar una banda de absorción sobre los 560 nm, la cual puede ser asociada a la transición de transferencia de carga entre los ligandos O^{2-} y el Mn^{3+} . La banda de absorción presente a los 250 nm se puede relacionar con la presencia de la especie Fe^{3+} [42], [43].

Por otra parte, en la figura 28b se representa el espectro de absorción del catalizador Mn-Fe/FAU-15-H y su soporte sin impregnar. En esta gráfica, se puede observar una banda de absorción a 530 nm que podría asociarse con la transición de transferencia de carga entre los ligandos O^{2-} y el Mn^{3+} . Además, sobre los 400 nm se aprecia una banda que puede corresponder a la presencia de *clusters* oligoméricos de Fe_xO_y . También cabe destacar la presencia de una banda de absorción a los 620 nm a la especie Mn^{2+} . Por último, se puede observar una banda de absorción alrededor de 250 nm que podría relacionarse con la presencia de la especie Fe^{3+} [42]–[44].

En cuanto al catalizador Mn-Fe/FAU-2.5-H, en la figura 28c se encuentran representados tanto su espectro como el de su soporte. En esta gráfica se puede apreciar dos bandas de absorción, la primera es la situada a los 250 nm correspondiente al Fe^{3+} , la segunda se encuentra sobre los 540 nm y podría relacionarse con la presencia de la especie Mn^{3+} [42], [43]. Este espectro es muy similar al de la zeolita de relación Si/Al de 30.

El espectro del catalizador Mn-Fe/FAU-2.5-Na presenta nuevas bandas (figura 28d) a parte de las bandas de absorción a 250 y 540 nm. La nueva banda a 400 nm se asocia con la presencia de *clusters* oligoméricos de Fe_xO_y . Otra nueva banda que se puede apreciar se encuentra sobre los 615 nm y estaría relacionada con la especie Mn^{2+} . En cualquier caso, el espectro de este catalizador es bastante diferente al de los soportados en zeolitas protónicas, indicando que nuevas especies metálicas pueden estar presentes.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

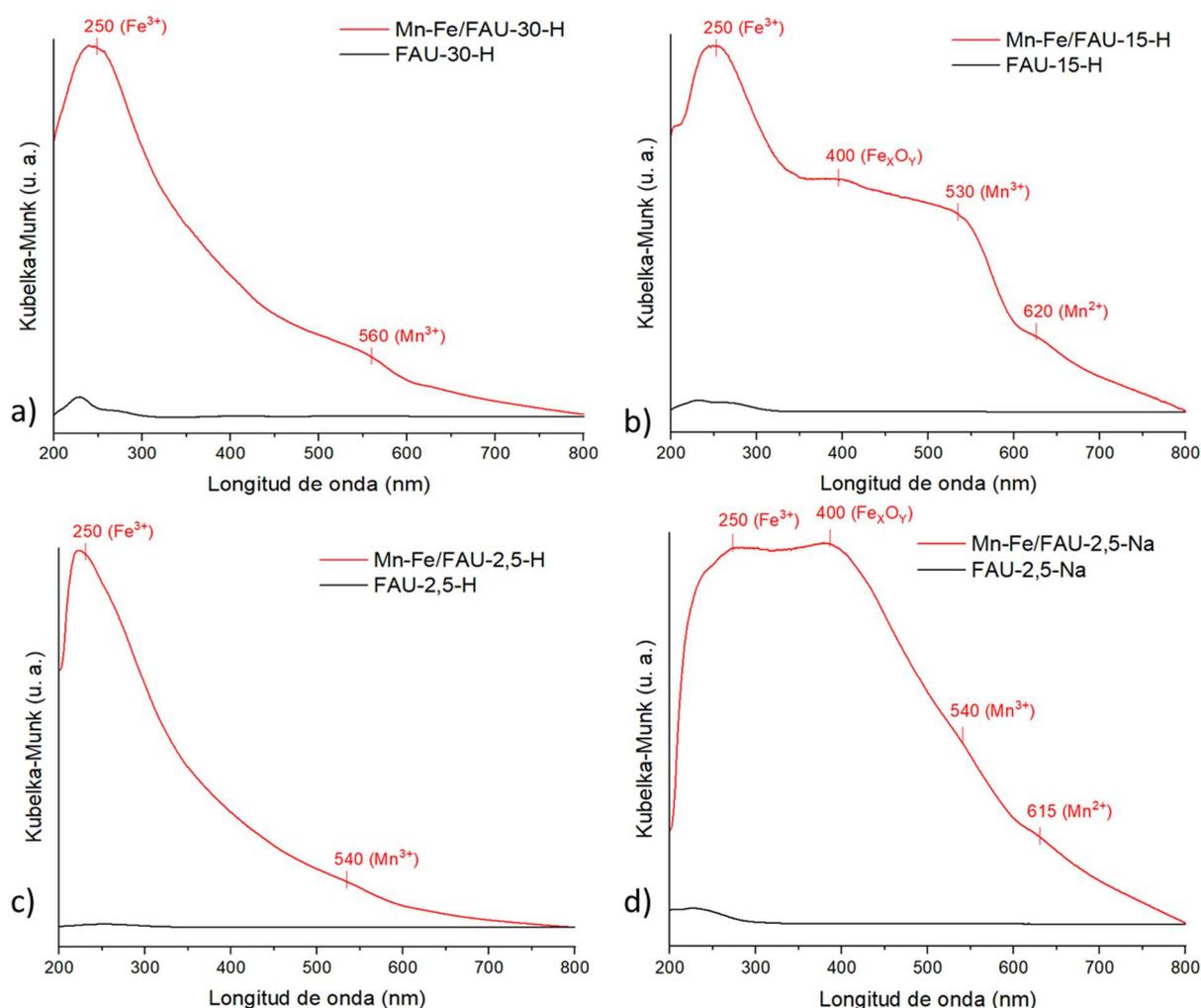


Figura 28. Espectros UV-vis DRS de los catalizadores bimetalicos soportados en zeolitas FAU comparados con sus respectivos soportes.

Estos resultados muestran que, aunque en todos los casos aparecen bandas asociadas a la presencia de hierro (III) y manganeso (III), dependiendo de la relación Si/Al y del contraíón, pueden aparecer nuevas bandas relacionadas con la formación de *clusters* oligoméricos de Fe_xO_y y con la presencia de manganeso (II).

1.2.2. Espectroscopía UV-vis por reflectancia difusa de los catalizadores soportados en materiales mesoporosos

Los espectros correspondientes a la caracterización de los catalizadores Mn-Fe/Al-MCM-41-H₂O y Mn-Fe/Al-MCM-41-EtOH se pueden observar comparados con su soporte sin impregnar en la figura 29. Las bandas de absorción relacionadas con la presencia de Fe^{3+} se pueden identificar a los 270 nm para el catalizador impregnado con etanol y a los 290 nm para el impregnado con agua. En el caso del

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

catalizador impregnado con agua, la banda de absorción a los 340 nm corresponde a la generada por la especie Mn^{4+} , mientras que la banda presente a los 490 nm corresponde a la transición de transferencia de carga entre los ligandos O^{2-} y el Mn^{3+} [45], [46].

Por otra parte, el catalizador impregnado con etanol presenta bandas de absorción a los 530 y 620 nm, correspondientes a la transferencia de carga entre los ligandos O^{2-} y el Mn^{3+} y a la presencia de Mn^{2+} , respectivamente. También presenta una banda de absorción a los 400 nm correspondiente a la presencia de *clusters* oligoméricos de Fe_xO_y [45], [46].

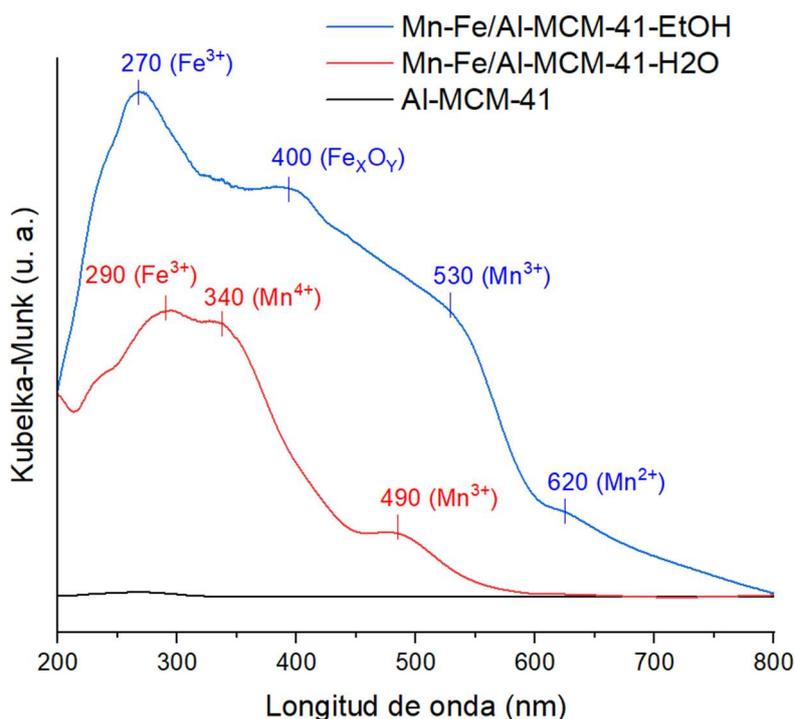


Figura 29. Espectros UV-vis DRS de los catalizadores bimetalicos soportados en materiales mesoporosos comparados con sus respectivos soportes.

La caracterización por espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa de los materiales mesoporosos ha permitido detectar la presencia de especies oxidadas de Fe en su estado de oxidación (III) y de Mn en su estado de oxidación (III). Sin embargo, aparecieron además bandas asignadas a Mn (IV) en el catalizador preparado en base acuosa y bandas asignadas a *clusters* oligoméricos de hierro y a Mn (II) en el catalizador preparado en base alcohólica.

1.3. Caracterización por difracción de rayos X de los catalizadores

La difracción de rayos X permite analizar las fases cristalinas de las estructuras de los catalizadores y los resultados son discutidos a continuación.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1.3.1. Difractogramas de catalizadores soportados en zeolitas FAU

Los difractogramas de los catalizadores bimetalicos de Mn-Fe sobre zeolita FAU aparecen en la figura 30. En todos ellos aparecen picos asociados a la zeolita FAU y no aparecen picos asociados al hierro o manganeso, lo cual indicaría que los metales se han dispersado de forma adecuada y que la estructura de los soportes no se ha visto modificada durante la impregnación.

En cuanto al catalizador Mn-Fe/FAU-2.5-H, en la figura 30c se puede observar cómo existe un desplazamiento de los picos comparado con el soporte sin impregnar (las dos rectas azules se han añadido para visualizar mejor este efecto). Los picos se desplazan ligeramente hacia la izquierda y además la intensidad relativa entre los picos del catalizador presenta variaciones respecto al soporte sin impregnar. Esto se puede deber a que los metales introducidos han modificado ligeramente la estructura cristalina. Lo que podría ser debido a que el manganeso se haya intercambiado con iones H^+ y esté actuando como contraión para equilibrar las cargas de la estructura de la zeolita.

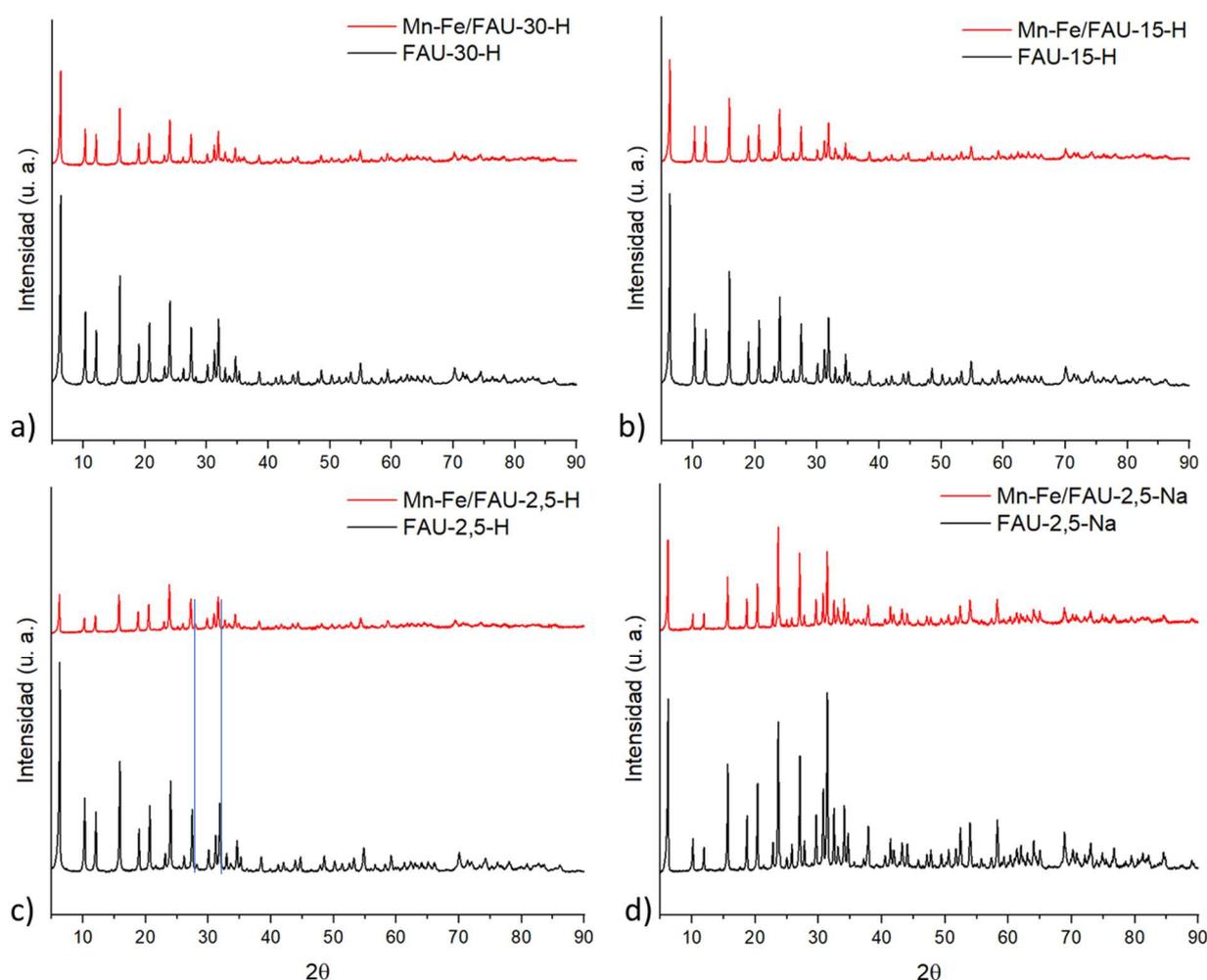


Figura 30. Difractogramas de los catalizadores bimetalicos soportados en zeolitas FAU comparados con su soporte.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1.3.2. Difractogramas de catalizadores soportados en materiales mesoporosos

Los difractogramas de los catalizadores soportados en Al-MCM-41 se han medido tanto en el rango de ángulo bajo ($2\theta = 2 - 7^\circ$) como en un rango de ángulo alto ($2\theta = 0 - 90^\circ$). Esto se hace así para observar la estructura del soporte en el rango bajo y los posibles picos de los óxidos metálicos en rango general.

En la figura 31a se puede observar los difractogramas en ángulo bajo de los catalizadores soportados en materiales mesoporosos con los cuales se ha realizado la impregnación a volumen de poro haciendo uso de agua y de etanol como disolvente. En este gráfico solo se puede observar un pico a los 2.25° presente para ambos catalizadores, el cual corresponde al plano cristalino (100) y es característico del soporte [47]. Las ligeras diferencias entre las formas de los picos no son lo suficientemente significativas como para suponer que existen diferencias entre ambas estructuras cristalinas.

Por otra parte, en la figura 31b se puede ver la comparación entre los difractogramas de los dos catalizadores soportados en materiales mesoporosos a ángulos mayores. En el caso del catalizador en Mn-Fe/Al-MCM-41 EtOH, se puede observar la presencia de picos relacionados con el manganeso ($2\theta = 33^\circ, 36^\circ$ y 65°), así como óxidos de hierro ($2\theta = 54^\circ$ y 60°) [48].

En el caso del catalizador Mn-Fe/Al-MCM-41-H₂O, son menos evidentes, apareciendo de forma más clara, únicamente el pico correspondiente a los óxidos de hierro a $2\theta = 56^\circ$ [48].

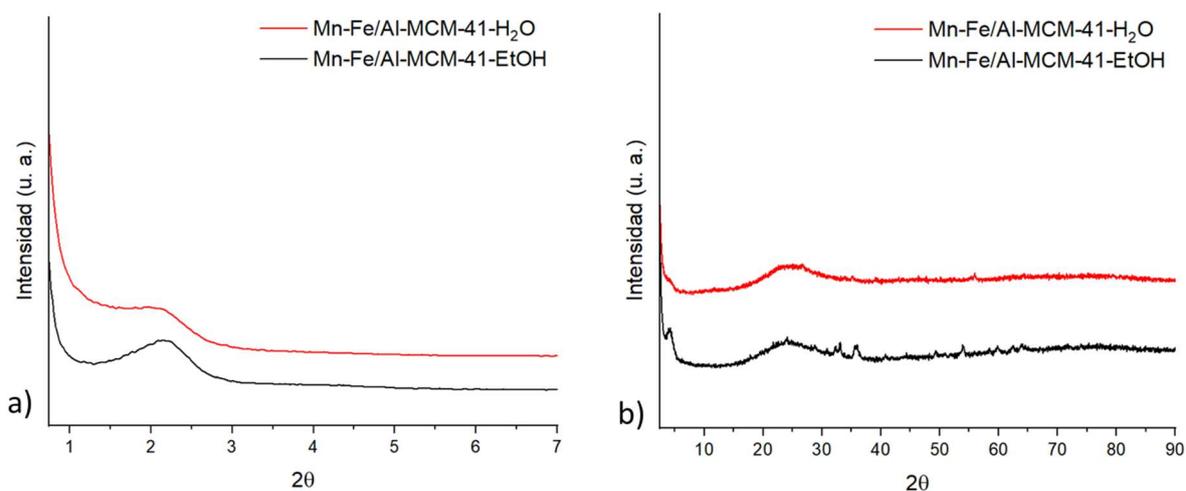


Figura 31. Difractogramas de ángulo bajo (a) y ángulo alto (b) de los catalizadores bimetálicos soportados en Al-MCM-41 impregnada con agua y etanol.

1.3.3. Difractogramas de catalizadores soportados en óxidos metálicos

En la figura 32a, se puede observar los difractogramas del catalizador bimetálico soportado sobre óxido de titanio de alta superficie y del soporte antes de impregnar. Tal y como se observa, tanto el soporte como el catalizador presentan la fase anatasa de la titania. Además, en el catalizador no aparece ningún pico adicional correspondiente a la fase metálica, lo que indicaría que los metales presentan una buena dispersión, así como que se mantiene la estructura del TiO₂ durante el proceso de preparación del catalizador.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En cuanto al catalizador Mn-Fe/ZrO₂ soportado sobre zirconia de alta superficie (figura 32b), lo primero que se aprecia es la ausencia de nuevos picos tras la adición de los metales al soporte, lo cual supone que la estructura cristalina del soporte no se ha visto modificada. Además, al igual que ocurre con el catalizador soportado en óxido de titanio de alta superficie, la adición de metales no cambia la intensidad relativa de los picos del difractograma del catalizador con respecto a la de su soporte. La figura 32b también muestra que, en el ZrO₂ de alta superficie, las fases de la estructura cristalina son una mezcla entre las fases tetragonal y monoclinica debido a la presencia de un ligero pico situado a $2\theta = 30^\circ$ [49].

La comparación entre los difractogramas correspondientes al catalizador bimetálico soportado en TiO₂ sintetizado de alta superficie y el catalizador bimetálico soportado en TiO₂ comercial aparece en la figura 32c. En esta gráfica, se puede observar cómo los picos del catalizador bimetálico soportado sobre TiO₂ de alta superficie están mucho menos definidos y son más anchos que los picos del difractograma correspondiente al catalizador bimetálico soportado en TiO₂ comercial. Esto se debe a que los cristales del TiO₂ comercial son más grandes y presentan menos imperfecciones, mientras que los cristales del TiO₂ sintetizado de alta superficie son más pequeños y presentan más defectos, lo que explicaría la mayor superficie específica que presenta este último (tabla 3).

En la figura 32d, se encuentran representados los difractogramas correspondientes a los catalizadores bimetálicos soportados en ZrO₂ de alta superficie y en ZrO₂ comercial. Se puede observar en la gráfica, que los picos del difractograma correspondientes al catalizador Mn-Fe/ZrO₂ soportado en el óxido comercial son mucho más intensos y definidos que los correspondientes al catalizador Mn-Fe/ZrO₂ soportado en el óxido de alta superficie. Al igual que ocurre con el TiO₂, esto podría deberse a que los cristales del ZrO₂ comercial son más grandes y presentan menos defectos que los del ZrO₂ sintetizado de alta superficie. Por ello, la superficie específica del ZrO₂ sintetizado de alta superficie es mucho mayor que la del ZrO₂ comercial, como se pudo ver en la tabla 3. Por último, cabe remarcar que la única fase cristalina presente en el catalizador soportado en ZrO₂ comercial es la monoclinica, ya que no hay presencia alguna del pico característico de la fase tetragonal a $2\theta = 30^\circ$.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

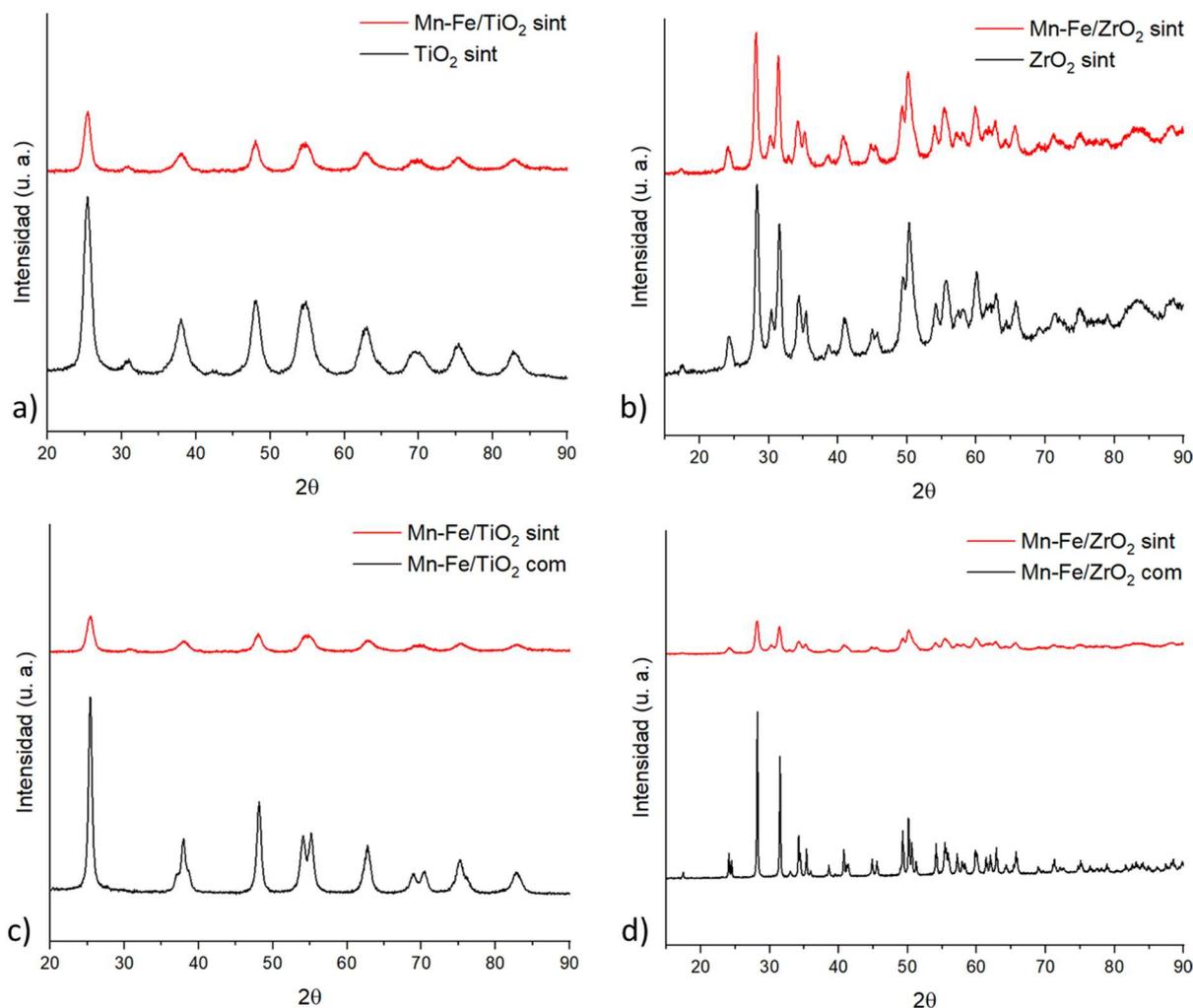


Figura 32. Difractogramas de los catalizadores bimetálicos soportados en óxidos metálicos sintetizados de alta superficie comparándolos con sus soportes y sus homólogos comerciales.

2. Resultados de los ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo tal como se describió en el procedimiento experimental, la reacción se ha seguido determinando las concentraciones de los compuestos a cada temperatura a lo largo de esta. Mediante los datos obtenidos, se ha calculado la conversión de los NO_x y la selectividad hacia N₂. Estos términos se calculan según la Ecuación 27 y 30, respectivamente.

$$\text{Conversión}_T (\%) = \frac{[NO_x]_0 - [NO_x]_T}{[NO_x]_0} * 100$$

Ecuación 25

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$N_0 = [NH_3]_0 + [NO_x]_0 \quad \text{Ecuación 26}$$

$$N_{2\text{formado}_T} = \frac{N_0 - [NH_3]_T - [N_2O]_T * 2 - [NO_x]_T}{2} \quad \text{Ecuación 29}$$

$$\text{Selectividad hacia } N_{2T} (\%) = \frac{N_{2\text{formado}_T} * 2}{N_0 - [NH_3]_T - [NO_x]_T} * 100 \quad \text{Ecuación 27}$$

Donde:

$[X]_0$ es la concentración de un compuesto a la entrada del reactor.

$[X]_T$ es la concentración de un compuesto a la salida del reactor a una temperatura concreta.

N_0 son los átomos de nitrógeno presentes en el alimento.

$N_{2\text{formado}_T}$ es el N_2 formado a una temperatura concreta.

Este estudio se ha realizado con catalizadores bimetálicos de Mn-Fe soportados en materiales microporosos (zeolitas FAU y CHA), materiales mesoporosos (MCM-41) y óxidos metálicos (TiO_2 y ZrO_2).

2.1. Reducción catalítica selectiva de NO_x con catalizadores Mn-Fe soportados sobre zeolitas

En este apartado se ha estudiado la actividad catalítica en la reducción catalítica selectiva de NO_x de catalizadores Mn-Fe soportados sobre zeolitas. Las zeolitas empleadas como soporte son las siguientes:

- Zeolita FAU con diferente relación Si/Al (30, 15 y 2.5) y diferentes contraiones (H^+ , Na^+)
- Zeolita CHA con relación Si/Al de 2.

2.1.1. Catalizadores Mn-Fe soportados en zeolitas CHA

La evolución de la reducción catalítica selectiva de NO_x con Mn-Fe/CHA como catalizador se puede observar en la figura 33. La concentración de NO_x no disminuye con respecto de la inicial a ninguna temperatura y solo a partir de los 400 °C comienza a aumentar debido a la oxidación del amoníaco. En cuanto a la concentración de NH_3 , esta comienza a disminuir a partir de los 300 °C, hasta llegar a su valor nulo a los 500 °C. A esta misma temperatura, también se observa que empieza a formarse N_2O . De esto se concluye que, durante esta reacción, el NH_3 solo se consume para reaccionar con el oxígeno introducido en el alimento y formar N_2O y NO_x . Indicando que este material no tiene interés como catalizador.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para explicar estos resultados, hay que considerar que la zeolita CHA es de poro pequeño y contiene en su estructura el contraión K^+ , el cual tiene un radio relativamente grande que provocaría el bloqueo de los poros de la zeolita. De esta manera, ni la fase activa ni los reactivos podrían difundir a través de su estructura. Esto se comprobó al medir la superficie específica de este material por la adsorción volumétrica de gases con N_2 . Al hacerse esta prueba, se obtiene un área de tan sólo $17 \text{ m}^2/\text{g}$ y esto puede explicarse por el hecho de que el N_2 no puede difundir por los canales de la zeolita y la medida no se puede realizar correctamente. Esto explicaría también la baja actividad que presenta este catalizador, pues las moléculas de NO_x tampoco podrían difundirse por la zeolita ni llegar a los centros activos. Además, cabe esperar que por estos problemas difusionales la dispersión de los metales en el soporte no se haya producido de forma adecuada.

Para solventar este problema, una modificación que se le podría realizar a esta zeolita es el aumento de su relación Si/Al ya que, al reducir la cantidad de aluminio presente en la estructura de la zeolita, la cantidad de contraiones K^+ necesarios para equilibrar las cargas del soporte disminuye, por lo que la obstrucción de los poros del catalizador se solucionaría. Sin embargo, no ha sido posible conseguir este material antes de la finalización de este TFM.

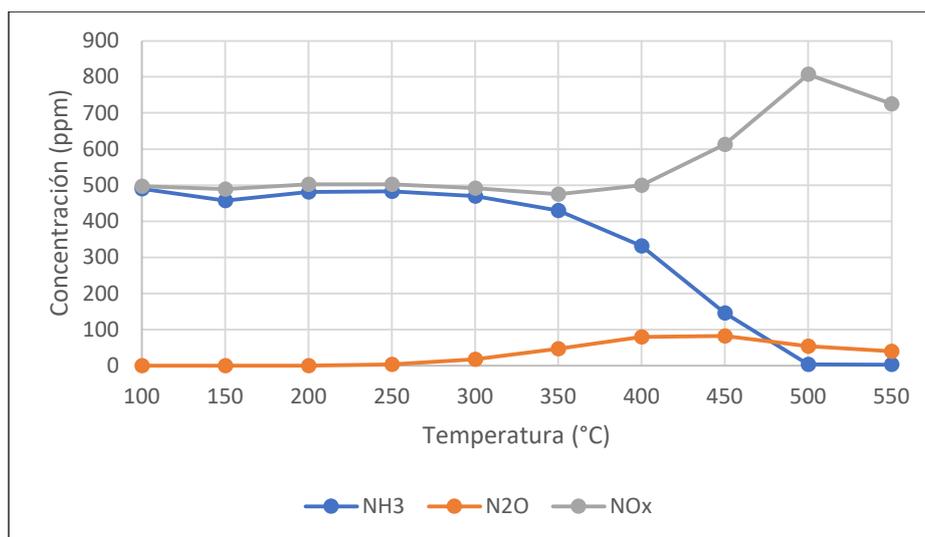


Figura 33. Evolución de las concentraciones de los compuestos de la reacción en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/CHA (500 ppm NO_x , 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 , N_2 balance, $Q = 600 \text{ mL/min}$, $m_{cat} = 400 \text{ mg}$).

2.1.2. Catalizadores Mn-Fe soportados en zeolitas FAU

Este estudio se ha realizado con catalizadores bimetálicos Mn-Fe soportados en la zeolita faujasita, con distinta relación Si/Al, y diferentes contraiones con el fin de estudiar la influencia de estas variables en la actividad catalítica.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1.2.1. Influencia de la relación Si/Al

En primer lugar, se ha estudiado la influencia de la relación Si/Al en la actividad catalítica. Para ello, se han empleado catalizadores Mn-Fe soportados sobre zeolitas FAU con relaciones Si/Al de 30, 15 y 2.5. Los resultados de la evolución de sus respectivas reacciones se muestran en la figura 34, figura 35 y figura 36. Como puede observarse en todos los catalizadores, la actividad catalítica empieza a ser significativa a partir de los 150 °C. Conforme se aumenta la temperatura, la concentración del amoníaco y los NO_x comienza a disminuir, alcanzando el mínimo de concentración de NO_x a los 400 - 450 °C. A partir de esta temperatura, la concentración de NO_x vuelve a subir y la de NH₃ se mantiene en cero. Por otro lado, con todos los catalizadores se observó que a partir de los 250 °C se forma N₂O hasta una concentración de 50 ppm a 350 °C, temperatura a partir de la cual la concentración de este subproducto empieza a descender.

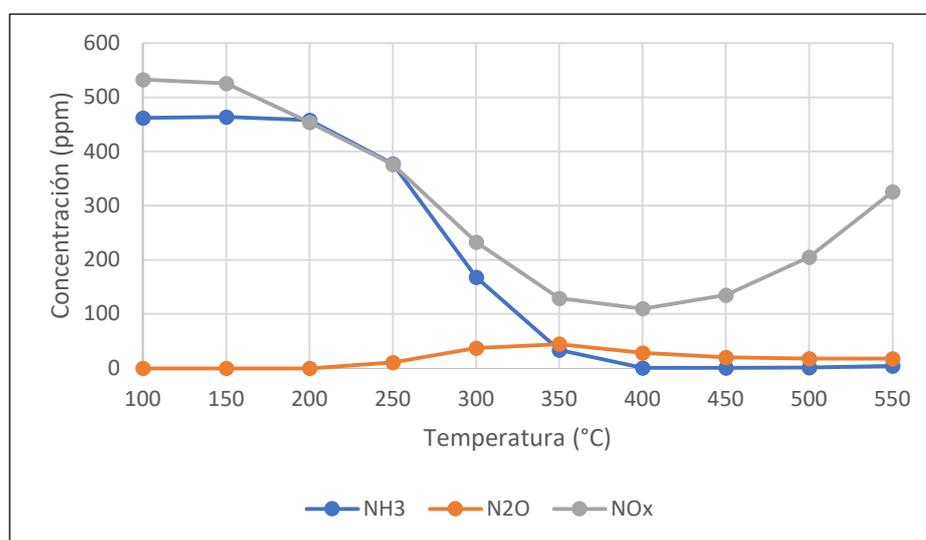


Figura 34. Evolución de las concentraciones de los compuestos de la reacción en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/FAU-30-H (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

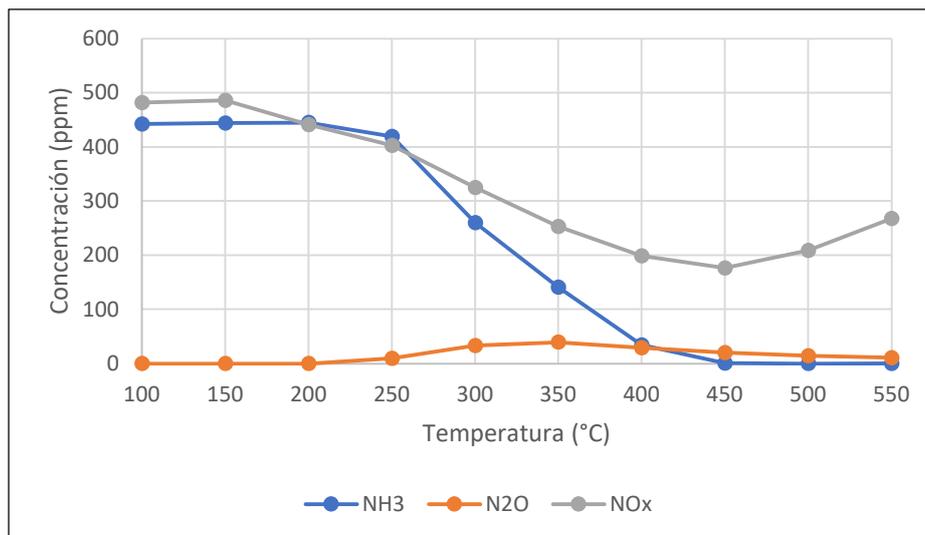


Figura 35. Evolución de las concentraciones de los compuestos de la reacción en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/FAU-15-H (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

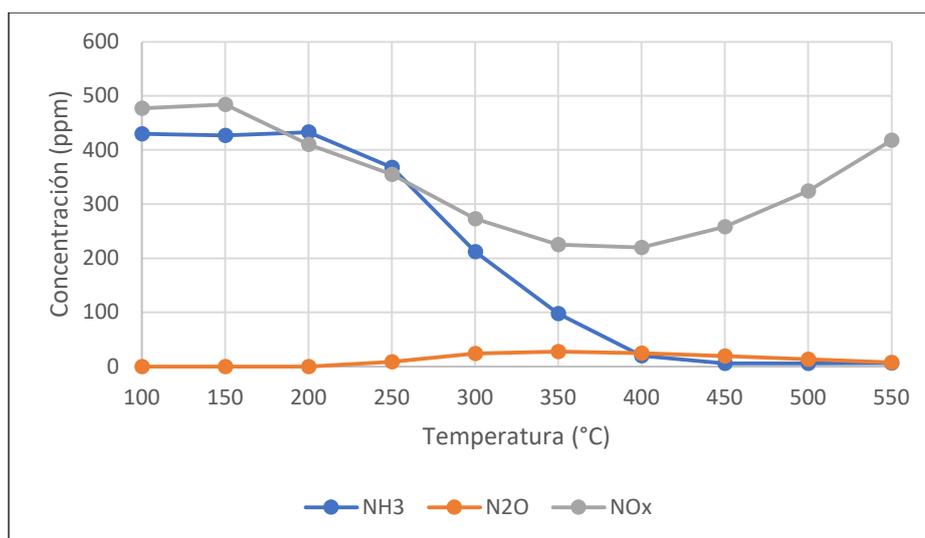


Figura 36. Evolución de las concentraciones de los compuestos de la reacción en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/FAU-2.5-H (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

Para una mejor comparación de los resultados catalíticos, la conversión de NO_x en función de la temperatura con los tres catalizadores que tienen distinta relación Si/Al se encuentra representada en la figura 37. Tal y como se observa, la mayor conversión se obtiene con el catalizador Mn-Fe/FAU-30-H, alcanzando el 78 % a 400 °C. El catalizador Mn-Fe/FAU-2.5-H presenta el máximo de conversión a esta misma temperatura, sin embargo, el valor es ligeramente inferior (54%). Por otra parte, el catalizador Mn-Fe/FAU-15-H alcanza un máximo de conversión de 63 % a 450 °C. La diferencia entre los tres catalizadores en cuanto a selectividad de la reacción hacia N₂ no es muy significativa, siendo superior al 80 % en toda la reacción para los tres catalizadores (figura 38).

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

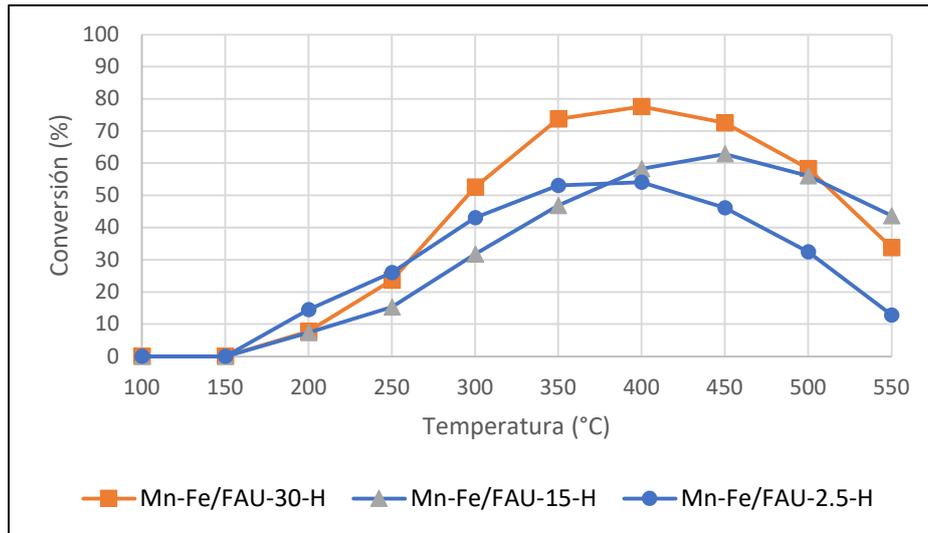


Figura 37. Comparación entre las conversiones de NO_x de la reacción haciendo uso de Mn-Fe/FAU-30-H, Mn-Fe/FAU-15-H y Mn-Fe/FAU-2.5-H (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

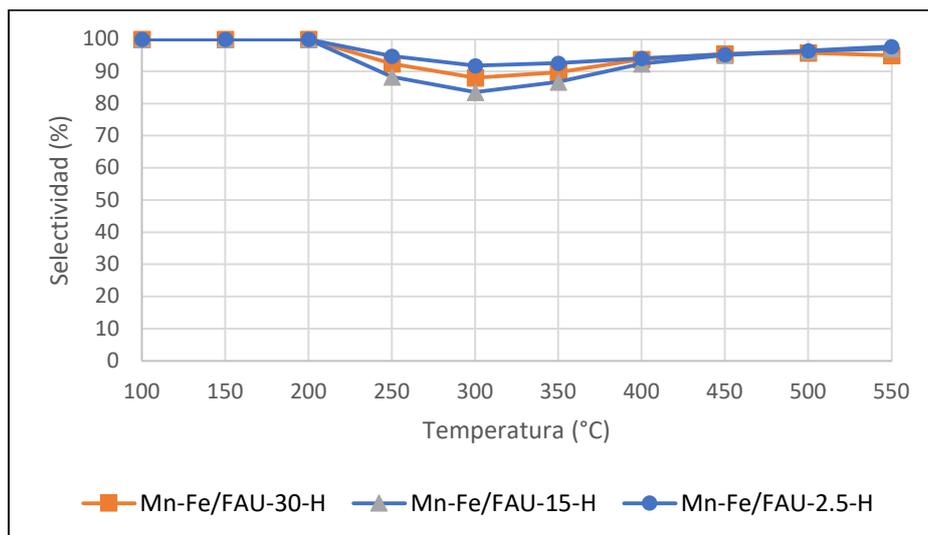


Figura 38. Selectividad hacia la formación de N₂ en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/FAU-30-H, Mn-Fe/FAU-15-H y Mn-Fe/FAU-2.5-H (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

Estos resultados parecen indicar que existe una influencia de la relación Si/Al en la actividad de los catalizadores, observándose que la actividad aumenta al incrementar el valor de la relación Si/Al. Esto se podría relacionar con las características de los centros ácidos, los cuales están íntimamente relacionados con la relación Si/Al de las zeolitas. El aluminio presente en las zeolitas da lugar a centros ácidos y, dado que el amoníaco tiene carácter básico, la presencia de estos centros en los catalizadores pueden ayudar a mejorar la adsorción de los reactivos en el catalizador, dando lugar a una mayor actividad catalítica. En general, cuanto mayor es la cantidad de aluminio (menor relación Si/Al), mayor es el número de centros ácidos. Sin embargo, la fortaleza de estos centros ácidos aumenta en sentido

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

contrario, es decir que aumenta al disminuir la cantidad de aluminio en el catalizador (mayor relación Si/Al). Una menor cantidad de aluminio da lugar a centros ácidos dispersos y aislados cuya fortaleza es mayor. Esto explicaría el aumento de la actividad catalítica observado al disminuir la cantidad de aluminio, es decir, al aumentar la relación Si/Al. Esto indicaría que se debe encontrar un equilibrio entre la cantidad de aluminio que se introduce y la fortaleza de los centros ácidos, existiendo una cantidad óptima de aluminio en el soporte. Por ello, se establece que la relación Si/Al óptima está alrededor de estos valores.

Se observa, además, un comportamiento ligeramente diferente del catalizador con una relación Si/Al de 15 frente a los otros. Con este catalizador, el máximo de actividad aparece desplazado a temperaturas mayores (450 °C en vez de 400 °C). Esto se puede relacionar con la presencia de *clusters* oligoméricos de hierro y/o de Mn^{2+} , que solo aparecen en este catalizador de los tres y que indicaría la presencia de centros activos diferentes que tendrían una mayor actividad a temperaturas superiores.

2.1.2.2. Influencia del contraíón de la zeolita

En este ensayo se ha comparado la evolución de la reacción de reducción catalítica selectiva de NO_x con los catalizadores bimetalicos haciendo uso de la zeolita FAU como soporte con una relación Si/Al de 2.5 y variando el contraíón presente en la estructura. Se ha trabajado con zeolitas que presentan un contraíón H^+ y un contraíón Na^+ .

En la figura 39, se puede ver la evolución de la reacción haciendo uso del catalizador con el contraíón de sodio. A partir de los 150 °C la concentración de NO_x comienza a disminuir, al mismo tiempo también le ocurre lo mismo a la de NH_3 , la cual llega a un valor de cero a partir de los 400 °C. Se puede observar que la concentración mínima de NO_x se alcanza a los 300 °C. Sin embargo, a partir de los 400 °C, la concentración aumenta hasta valores superiores al alimento, lo cual indica que el NH_3 se oxida a temperaturas altas, dando lugar a la formación de NO. La concentración de N_2O aumenta a partir de los 150 °C, llegando a un máximo a los 350 °C.

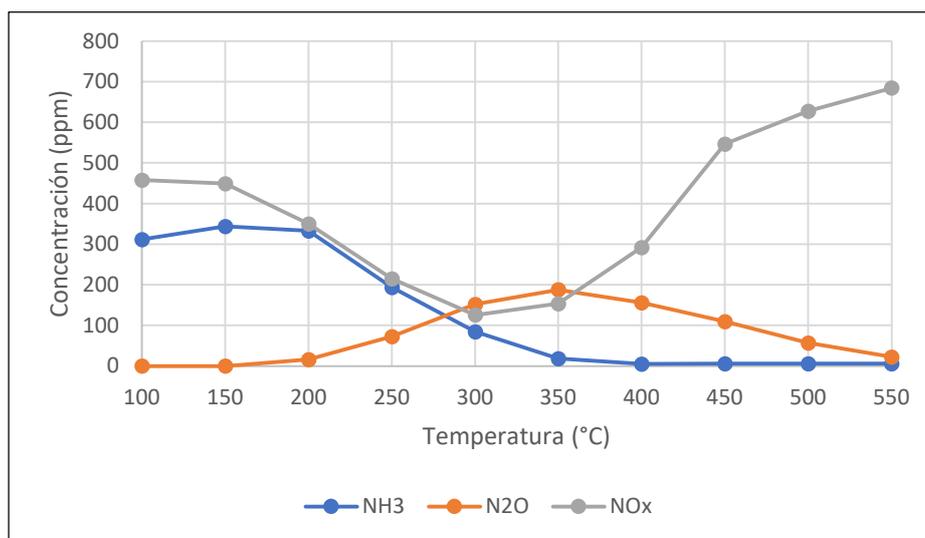


Figura 3912. Evolución de las concentraciones de los compuestos de la reacción en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/FAU-2.5-Na (500 ppm NO_x , 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 , N_2 balance, $Q = 600$ mL/min, $m_{cat} = 400$ mg).

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al comparar con el catalizador soportado sobre la zeolita FAU de relación Si/Al = 2.5 y con protones como contraiones (figura 40), se puede ver que la temperatura de conversión máxima se ha reducido de los 400 a los 300 °C, superando en 20 puntos porcentuales la conversión del catalizador con el contraión ácido. En contraposición, se puede ver en la figura 41 que la selectividad hacia N₂ del catalizador con sodio disminuye hasta un 60 % en comparación con el otro. Se concluye de esta comparación que, el catalizador con contraiones de sodio en la zeolita presenta una conversión a NO_x muy superior al catalizador con contraiones ácidos, sin embargo, la zeolita sódica tiene una selectividad inferior hacia la formación de N₂.

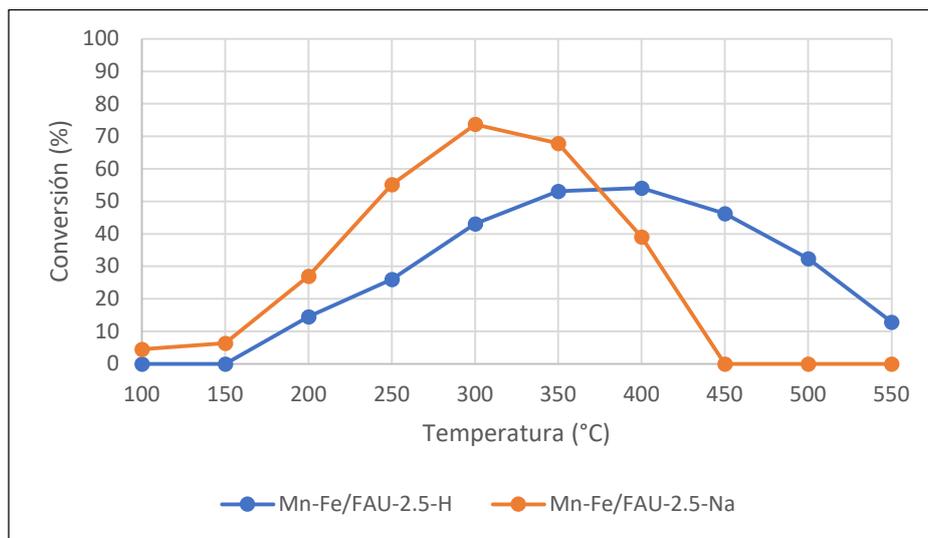


Figura 40. Comparación entre las conversiones de NO_x de la reacción haciendo uso de Mn-Fe/FAU-2.5-H y Mn-Fe/FAU-2.5-Na (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

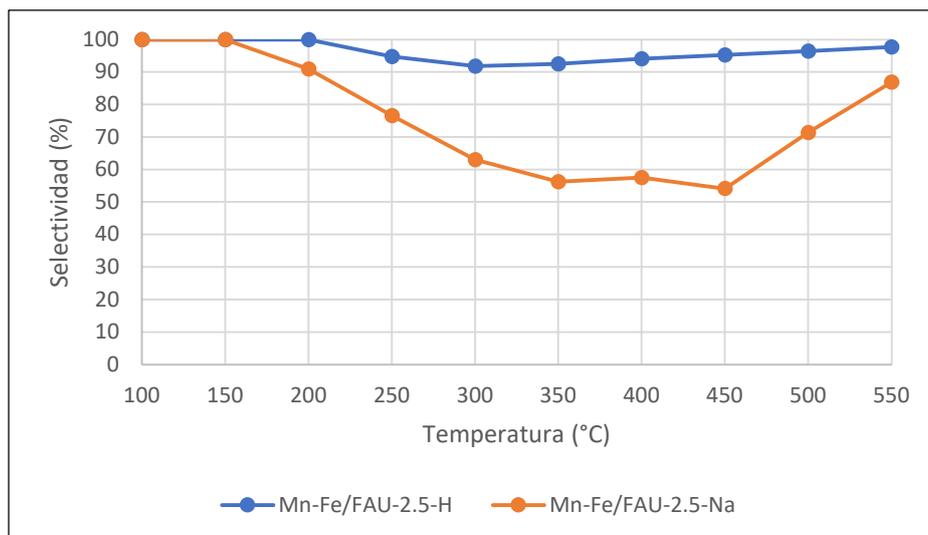


Figura 41. Selectividad hacia la formación de N₂ en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/FAU-2.5-H y Mn-Fe/FAU-2.5-Na (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La diferencia entre este material y los catalizadores soportados en zeolitas protónicas radica principalmente en los protones presentes en el catalizador Mn-Fe/FAU-2.5-H que actúan como ácidos Brønsted, aumentando el número de centros ácidos en este catalizador. Este mayor número de centros ácidos provocaría una disminución de la fortaleza ácida de los mismos, en comparación con los centros ácidos presentes en el catalizador Mn-Fe soportado sobre la zeolita FAU sódica. Esto podría explicar la mayor actividad catalítica observada con el catalizador preparado con la zeolita sódica.

Por otra parte, el contraión presente en las estructuras de las zeolitas influencia principalmente el proceso de adsorción de los reactivos en el soporte. Chao *et al* [50] estudiaron la adsorción de NO_x en zeolitas Y con estructura de faujasita variando las especies que actuaban como contraiones, de esta manera probaron que las zeolitas con contraiones de sodio adsorben mejor el NO_x que las que presentan contraiones ácidos. La capacidad de adsorción de NO_x aumenta conforme menor es el potencial electrostático del catión de la zeolita [51]. Al tener el catión sodio un potencial electrostático menor que el del protón, esto podría explicar la mayor conversión de NO_x del catalizador Mn-Fe/FAU-2.5-Na en comparación con el Mn-Fe/FAU-2.5-H. A todo lo anterior habría que añadir que, el estudio por espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa de la muestra (figura 30d) indica la existencia de distintas especies metálicas, lo que también puede influir en esta diferente actividad catalítica.

2.2. Reducción catalítica selectiva de NO_x con materiales mesoporosos

Otro de los soportes empleados para la preparación de catalizadores bimetalicos Mn-Fe ha sido el material mesoporoso Al-MCM-41. Investigaciones previas [36], así como algunos estudios anteriores del grupo, sugerían que al impregnar este tipo de materiales con agua se podría hidrolizar parcialmente la estructura mesoporosa, afectando a su estructura, por lo que en este caso se ha preparado junto al catalizador preparado por el método convencional (impregnación a volumen de poro con disolución acuosa) otro catalizador por impregnación a volumen de poro, pero utilizando etanol como disolvente.

La evolución de la reacción utilizando el catalizador Mn-Fe/Al-MCM-41 impregnado con disolución acuosa se encuentra representada en la figura 42. Tal como se observa, la concentración de NH₃ como la concentración de NO_x comienzan a reducirse a partir de los 100 °C, llegando a consumirse completamente el NH₃ a temperaturas superiores a los 450 °C. La concentración de NO_x presenta un mínimo a los 400 °C, a temperaturas superiores su valor comienza a incrementarse debido a la oxidación del NH₃. Por otra parte, el N₂O comienza a formarse a partir de los 200 °C, manteniéndose en valores inferiores a los 50 ppm en todo el rango de temperaturas estudiado.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

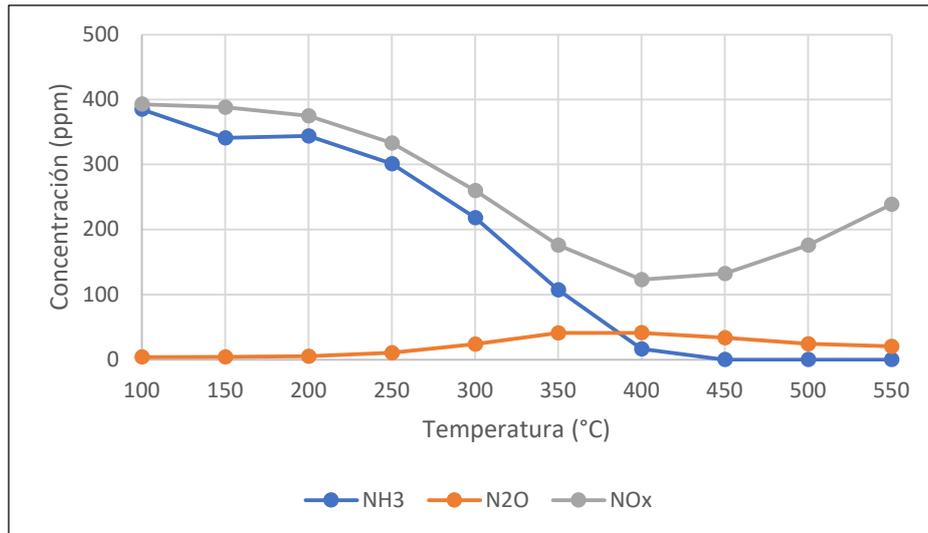


Figura 42. Evolución de las concentraciones de los compuestos de la reacción en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/Al-MCM-41-H₂O (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

Por otro lado, los resultados obtenidos en la reacción en la que se hace uso del catalizador Mn-Fe/Al-MCM-41 impregnado con solución alcohólica se pueden observar en la figura 43. La evolución de las concentraciones en función de la temperatura es muy similar a la anterior. Sin embargo, la concentración de NO_x alcanza su mínimo a una temperatura inferior de 350 °C y el NH₃ se consume completamente a partir de los 350 °C, obteniéndose concentraciones mayores de N₂O a la temperatura de máxima actividad.

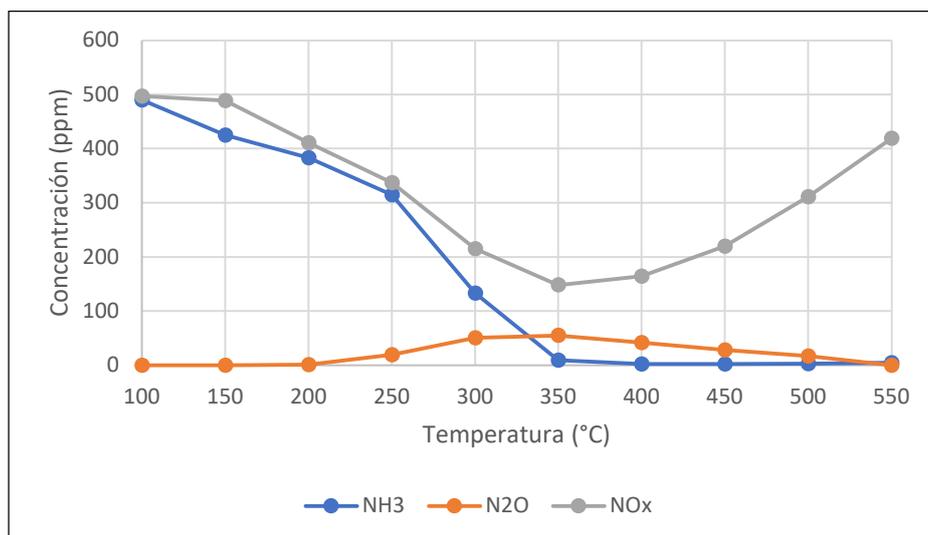


Figura 43. Evolución de las concentraciones de los compuestos de la reacción en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/Al-MCM-41-EtOH (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La comparación entre las conversiones de NO_x de ambos catalizadores se puede ver en la figura 44. Se puede observar cómo ambos catalizadores alcanzan el mismo valor de conversión máxima, 69 %. La mayor diferencia se encuentra en la temperatura en la que se producen, el catalizador impregnado con etanol llega a ese máximo a los 350 °C y el impregnado con agua lo alcanza a los 400 °C.

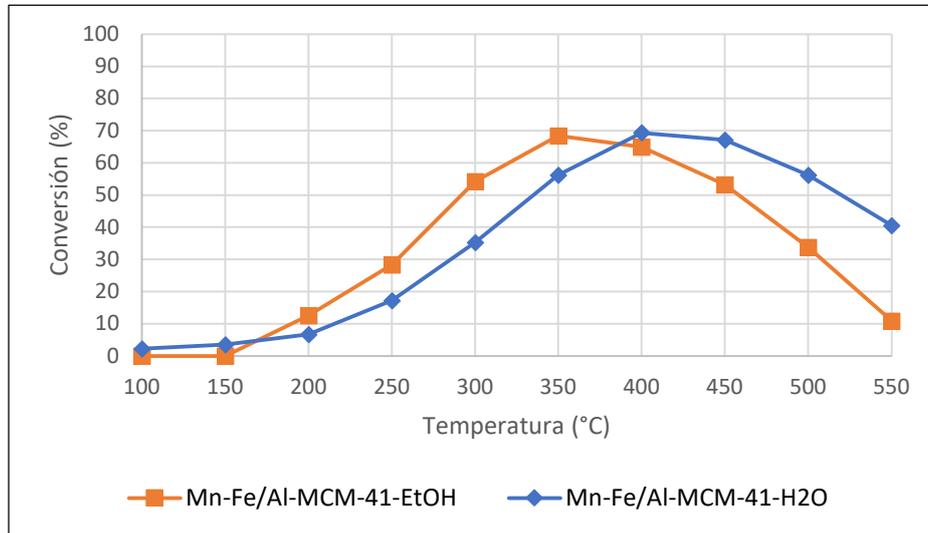


Figura 44. Comparación entre las conversiones del NO_x haciendo uso de Mn-Fe/Al-MCM-41- H_2O y Mn-Fe/Al-MCM-41-EtOH (500 ppm NO_x , 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 , N_2 balance, $Q = 600$ mL/min, $m_{\text{cat}} = 400$ mg).

En cuanto a las diferencias en selectividad, en la figura 45 se representa la selectividad hacia la formación de N_2 que tienen ambos catalizadores, pero no se aprecia prácticamente ninguna variación significativa entre los dos.

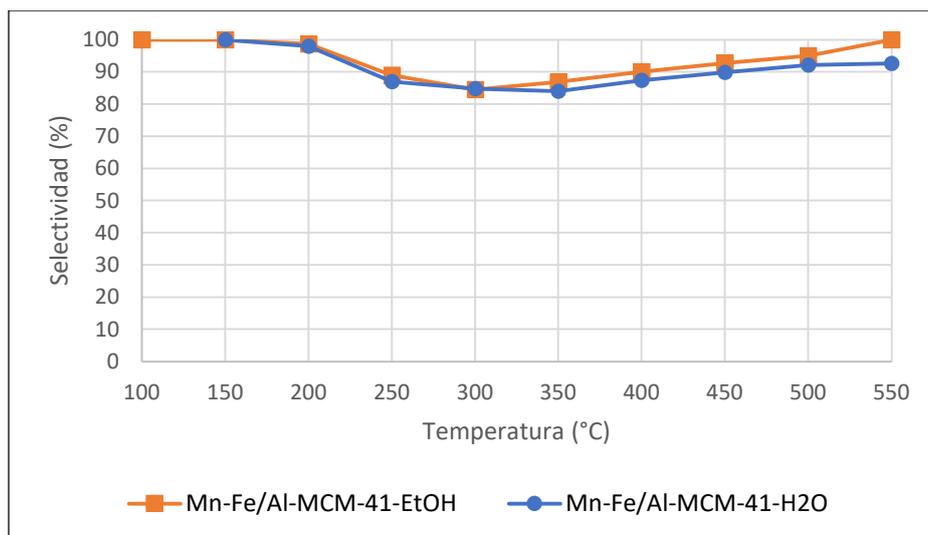


Figura 45. Selectividad hacia la formación de N_2 en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/Al-MCM-41- H_2O y Mn-Fe/Al-MCM-41-EtOH (500 ppm NO_x , 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 , N_2 balance, $Q = 600$ mL/min, $m_{\text{cat}} = 400$ mg).

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las diferencias en la actividad catalítica de ambas muestras no se pueden relacionar con las diferencias entre superficies específicas de los dos catalizadores, ya que no es significativa (Tabla 3). La superficie específica del catalizador impregnado con agua es de $710 \text{ m}^2/\text{g}$ y la del catalizador impregnado con etanol es de $745 \text{ m}^2/\text{g}$, indicando que estos materiales mesoporosos preparados con aluminio en su estructura son más estables que los mismos de pura sílice. En estos últimos, la presencia de agua hace que el área superficial disminuya drásticamente. Por ello, las diferencias en actividades habría que relacionarlas más con la naturaleza de las especies metálicas que con los soportes. De hecho, el espectro de UV-vis por reflectancia difusa de ambas muestras (figura 29) es diferente, apareciendo más bandas en el catalizador preparado en base alcohólica, lo que sugiere la presencia de otras especies metálicas que pueden ser más activas a menores temperaturas, tal como ocurría con el catalizador soportado en la faujasita sódica.

2.3. Reducción catalítica selectiva de NO_x con óxidos metálicos

Los catalizadores bimetalicos Mn-Fe soportados en óxidos metálicos se han preparado utilizando distintos tipos de TiO_2 y el ZrO_2 como soportes y se ha estudiado la actividad catalítica de todos ellos.

2.3.1. Catalizadores soportados en TiO_2

En primer lugar, se probó la actividad catalítica del catalizador soportado sobre un óxido de titanio comercial. En la figura 46 se representa la evolución de la reacción haciendo uso del catalizador Mn-Fe/ TiO_2 preparado con titania comercial. Se puede observar en esta gráfica cómo la concentración de NH_3 solo disminuye a temperaturas superiores a los $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte, la concentración de NO_x se mantiene constante hasta los $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y a temperaturas superiores a esta comienza a aumentar. También cabe destacar un ligero aumento de la concentración de N_2O a partir de los $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta evolución de concentraciones indica que el NH_3 únicamente está reaccionando con el oxígeno introducido para formar NO_x y N_2O . Por lo que la reducción catalítica selectiva de NO_x no se lleva a cabo. Por este motivo, se decidió probar la actividad del mismo catalizador soportado sobre TiO_2 preparado en el laboratorio, siguiendo un proceso que permite conseguir una mayor superficie específica.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

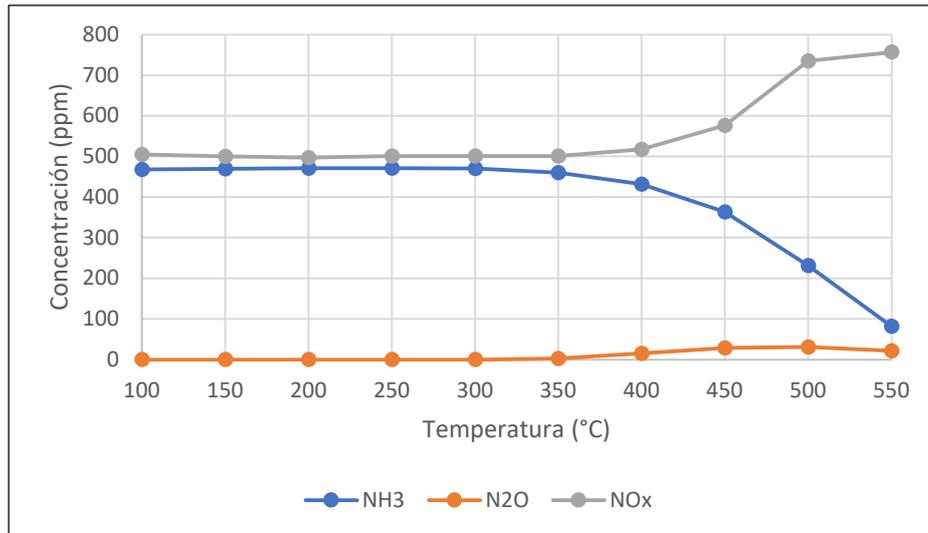


Figura 46. Evolución de las concentraciones de los compuestos de la reacción en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/TiO₂ com (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

En la figura 47, está representada la evolución de la reacción haciendo uso del catalizador Mn-Fe/TiO₂ preparado sobre titania sintetizada en el laboratorio. Tal y como se observa, la concentración de NH₃ y de NO_x comienza a disminuir a partir de los 100 °C, el amoniaco se consume completamente a temperaturas superiores a 350 °C y la concentración de NO_x alcanza su mínimo a los 300 °C. Se produce también N₂O a temperaturas superiores a los 200 °C y su máximo de concentración, a diferencia de las otras reacciones, se encuentra a temperaturas muy superiores a la temperatura a la que se alcanza la concentración mínima de NO_x.

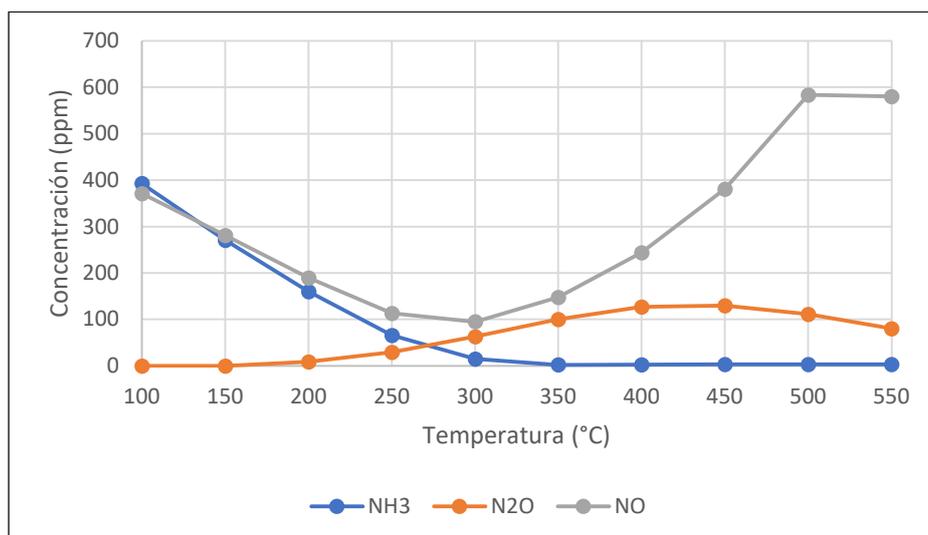


Figura 47. Evolución de las concentraciones de los compuestos de la reacción en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/TiO₂ sint (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura 48, se puede ver la conversión de NO_x de la reacción con Mn-Fe/TiO₂ soportada en óxido de titanio sintetizado en el laboratorio, alcanzando un máximo de 80 % a los 300 °C de temperatura. En la figura 49, se puede apreciar cómo la selectividad hacia la formación de N_2 disminuye conforme aumenta la temperatura de la reacción, consiguiendo a la temperatura de máxima actividad una selectividad del 86 %.

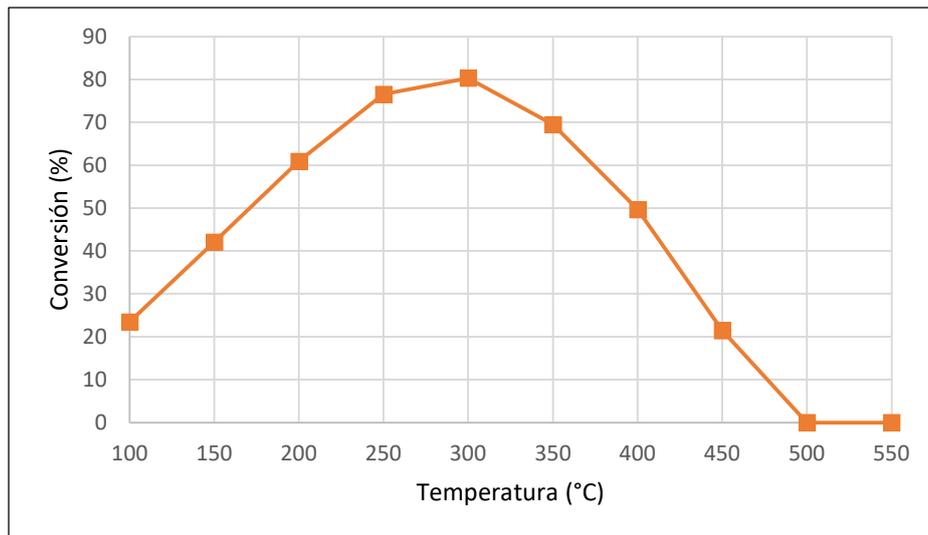


Figura 48. Conversión de NO_x en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/TiO₂ sint (500 ppm NO_x , 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 , N_2 balance, $Q = 600$ mL/min, $m_{\text{cat}} = 400$ mg).

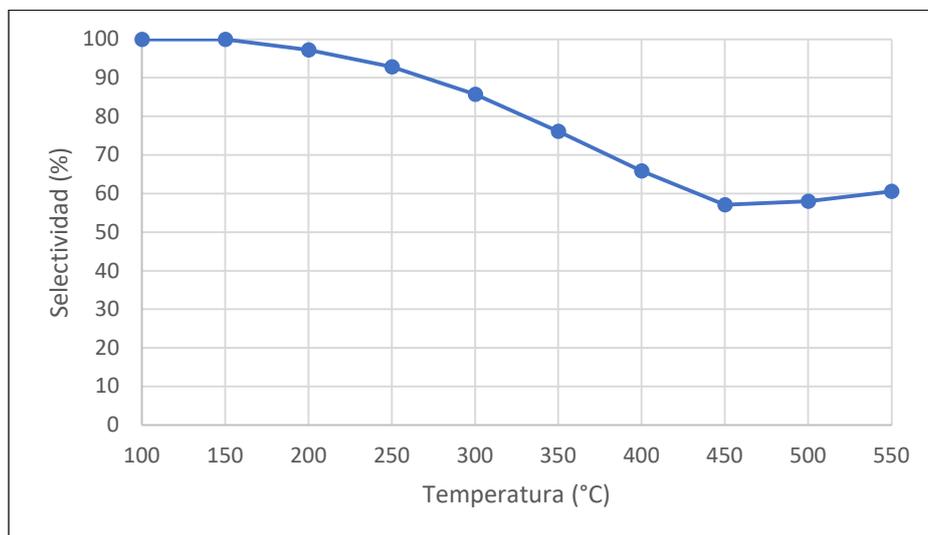


Figura 49. Selectividad hacia la formación de N_2 en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/TiO₂ sint (500 ppm NO_x , 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 , N_2 balance, $Q = 600$ mL/min, $m_{\text{cat}} = 400$ mg).

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La principal diferencia entre el catalizador preparado con TiO_2 comercial y con TiO_2 de elevada área superficial es la superficie específica que presentan ambos (tabla 3). El catalizador soportado en TiO_2 sintetizado de alta superficie presenta una superficie específica de $120 \text{ m}^2/\text{g}$ y el catalizador soportado en TiO_2 comercial presenta una superficie específica de $8.5 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta diferencia de superficie específica podría explicar la distinta actividad catalítica observada en ambos catalizadores e indicaría la existencia de una fuerte influencia del área de los soportes en la actividad catalítica de los catalizadores. Cuanto mayor es el valor de la superficie específica, existe más área sobre la cual se puede dispersar los metales activos para una misma cantidad en masa de catalizador, es por ello por lo que poseer una baja superficie específica dificulta la reacción.

2.3.2. Catalizadores soportados en ZrO_2

Por último, se ha estudiado la actividad de dos catalizadores soportados en ZrO_2 , uno soportado en zirconia sintetizada en el laboratorio y otro soportado en una zirconia comercial.

Los resultados obtenidos con el catalizador Mn-Fe/ZrO_2 soportado en zirconia comercial aparecen en la figura 50, donde se representa la evolución de esta reacción frente a la temperatura. Se puede ver cómo la concentración de NH_3 y NO_x disminuye a temperaturas superiores a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, aunque a partir de los $450 \text{ }^\circ\text{C}$ la concentración del NO_x vuelve a subir al oxidarse el amoníaco. El mínimo de concentración de NO_x se da a los $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y el N_2O comienza a generarse a partir de los $150 \text{ }^\circ\text{C}$, alcanzando un máximo a $300 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a partir de la cual vuelve a caer.

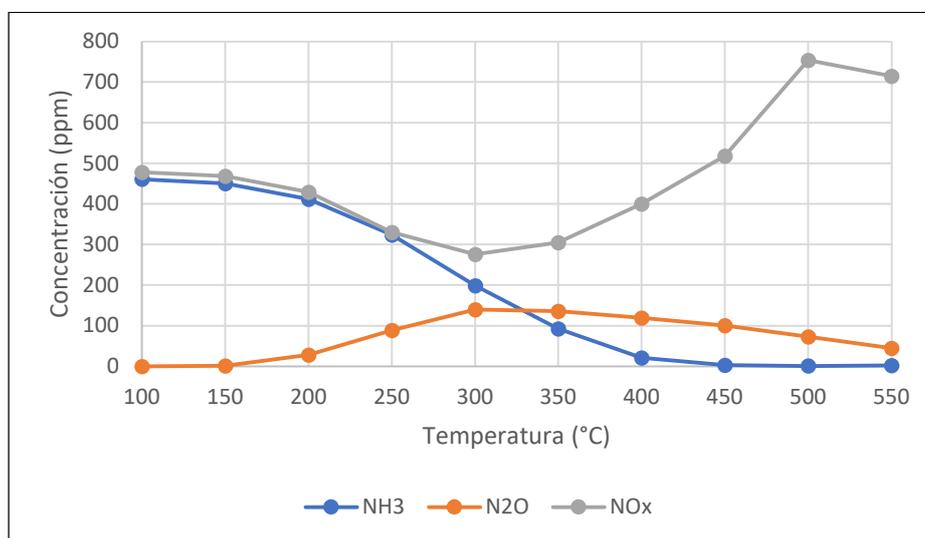


Figura 50. Evolución de las concentraciones de los compuestos de la reacción en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/ZrO_2 con (500 ppm NO_x , 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 , N_2 balance, $Q = 600 \text{ mL}/\text{min}$, $m_{\text{cat}} = 400 \text{ mg}$).

La evolución de la reacción haciendo uso del catalizador Mn-Fe/ZrO_2 soportado en zirconia sintetizada en el laboratorio está representada en la figura 51. En ella, se puede observar que la concentración de NH_3 y NO_x empieza a caer a temperaturas superiores a los $100 \text{ }^\circ\text{C}$. El amoníaco se consume

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

completamente a temperaturas superiores a los 300 °C, mientras que el mínimo de concentración de NO_x se encuentra a los 250 °C. A temperaturas superiores a los 400 °C, se comienza a formar NO_x debido a la oxidación del NH₃. Por otro lado, la concentración de N₂O aumenta a temperaturas superiores a los 100 °C, llegando a su máximo valor a los 300 °C.

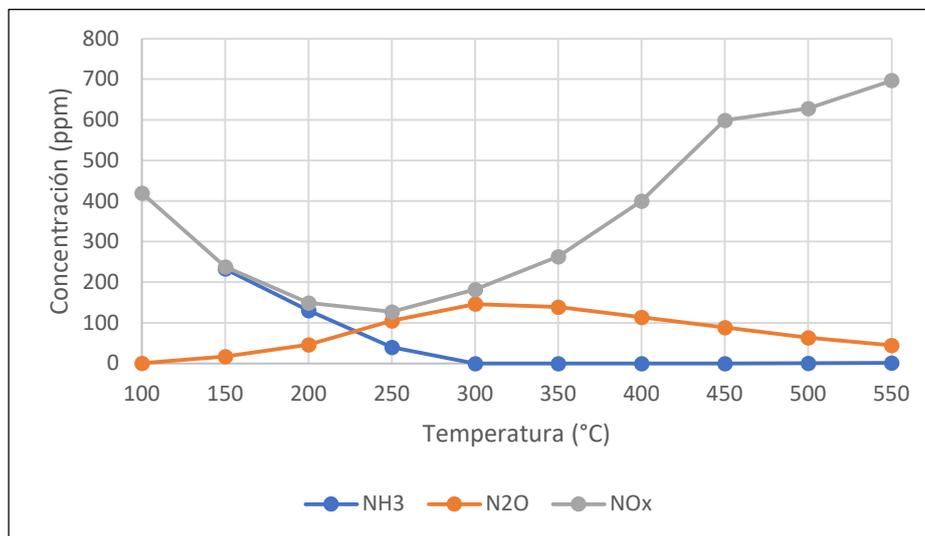


Figura 51. Evolución de las concentraciones de los compuestos de la reacción en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/ZrO₂ sint (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

La comparación entre las conversiones de NO_x frente a la temperatura para ambos catalizadores se puede observar en la figura 52. Se aprecia claramente cómo el catalizador Mn-Fe/ZrO₂ preparado sobre zirconia sintetizada en el laboratorio presenta una conversión máxima de un 74 % a los 250 °C, siendo esta superior a la de su homólogo comercial que alcanza el valor máximo de conversión de 43 % a los 300 °C.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

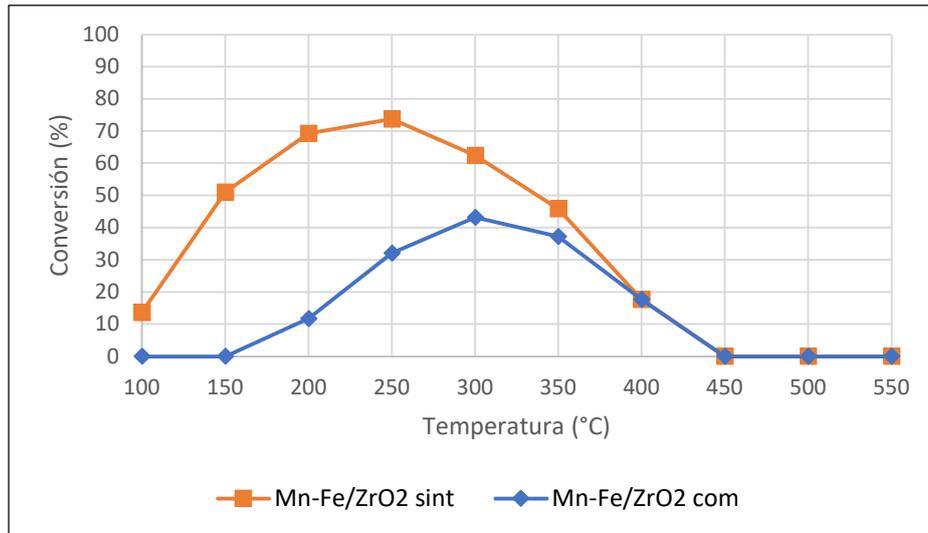


Figura 52. Comparación entre las conversiones de NO_x haciendo uso de Mn-Fe/ZrO_2 sint y Mn-Fe/ZrO_2 com (500 ppm NO_x , 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 , N_2 balance, $Q = 600$ mL/min, $m_{\text{cat}} = 400$ mg).

En cuanto a la selectividad hacia la formación de N_2 , se puede ver en la figura 53 cómo para el catalizador Mn-Fe/ZrO_2 soportado en zirconia sintetizada en el laboratorio, la selectividad disminuye con la temperatura. Sin embargo, la selectividad a temperaturas cercanas a la de conversión máxima es superior al 75 %. Mientras que en el caso del Mn-Fe/ZrO_2 preparado sobre zirconia comercial, la selectividad presenta su valor mínimo a la temperatura de máxima conversión del catalizador, llegando a un 43 %.

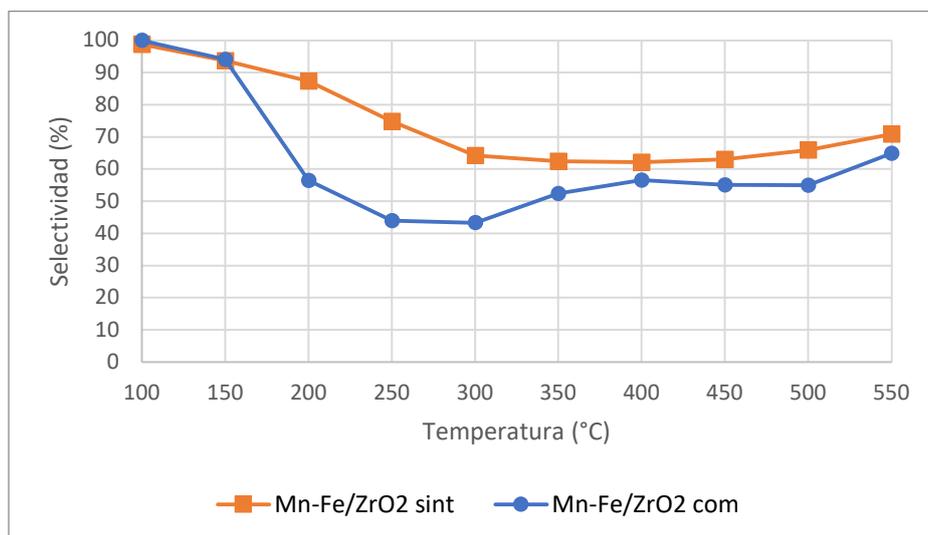


Figura 53. Selectividad hacia la formación de N_2 en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/ZrO_2 sint y Mn-Fe/ZrO_2 com (500 ppm NO_x , 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 , N_2 balance, $Q = 600$ mL/min, $m_{\text{cat}} = 400$ mg).

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tras el análisis de estos datos, se puede ver que el catalizador soportado en el ZrO_2 sintetizado de alta superficie presenta una mayor actividad catalítica que el soportado en ZrO_2 comercial. La principal característica que explicaría esta diferencia es la superficie específica, siendo el valor de esta $38.4 \text{ m}^2/\text{g}$ para el catalizador $Mn-Fe/ZrO_2$ sint y $4.3 \text{ m}^2/\text{g}$ para el catalizador $Mn-Fe/ZrO_2$ com. Al haber una diferencia de un orden de magnitud entre ambos catalizadores, la dispersión de los metales activos en el catalizador de $Mn-Fe/ZrO_2$ con zirconia de alta superficie será significativamente mayor a la cantidad que podrá tener dispersos su homólogo comercial. Lo cual justifica su superior actividad catalítica.

2.4. Comparación entre catalizadores

Tras realizar todos los ensayos catalíticos y obtener los resultados, se ha comparado la conversión máxima de los tres catalizadores que presentaban una mayor actividad catalítica. Estos son el $Mn-Fe/TiO_2$ sint, el $Mn-Fe/FAU-30-H$ y el $Mn-Fe/ZrO_2$ sint. En la figura 54, se puede observar la representación de las tres curvas de conversión en función de la temperatura. Como puede observarse, los catalizadores más activos a bajas temperaturas son los preparados sobre óxidos metálicos de alta área superficial, obteniéndose una conversión de 74 % a 250 °C para el catalizador soportado en zirconia y una conversión de 80 % a 300 °C para el soportado en titanía. Por otro lado, el catalizador preparado sobre la zeolita FAU es el más activo a temperaturas superiores a 300 °C, obteniendo una conversión de 78 % a 400 °C.

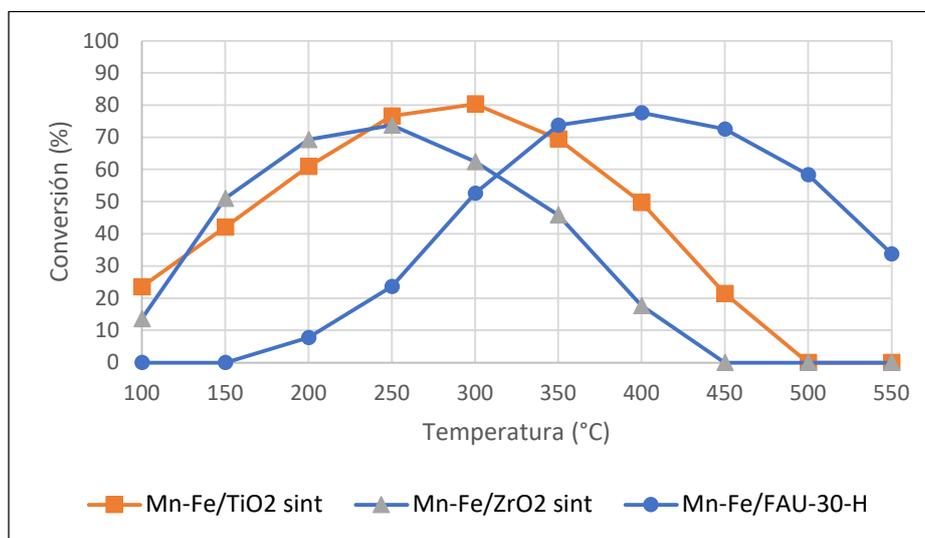


Figura 54. Comparación entre las conversiones de NO_x de los catalizadores $Mn-Fe/TiO_2$ sint, $Mn-Fe/ZrO_2$ sint y $Mn-Fe/FAU-30-H$ (500 ppm NO_x , 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 , N_2 balance, $Q = 600 \text{ mL/min}$, $m_{cat} = 400 \text{ mg}$).

Si se compara las selectividades (figura 55), se observa que el catalizador más activo a menor temperatura (el soportado en ZrO_2) es el que tiene la peor selectividad al producto deseado, el N_2 . Se obtiene unos mejores valores de selectividad con los catalizadores soportados en TiO_2 y FAU-30-H. Como la mayor conversión a temperaturas más bajas con una selectividad aceptable se ha conseguido

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

con el catalizador soportado en TiO_2 , se escoge este material como el catalizador más adecuado para esta reacción.

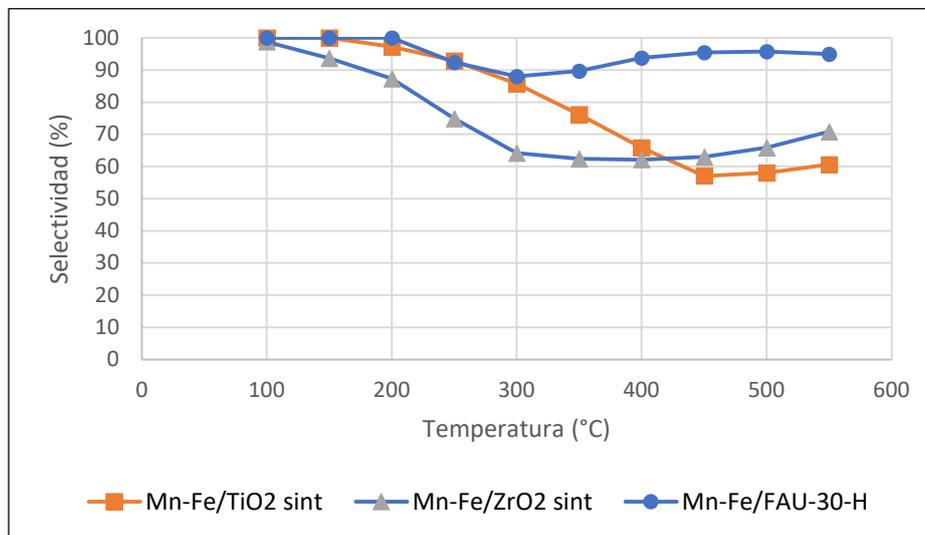


Figura 55. Comparación entre las selectividades hacia la formación de N_2 de los catalizadores Mn-Fe/ TiO_2 sint, Mn-Fe/ ZrO_2 sint y Mn-Fe/FAU-30-H (500 ppm NO_x , 500 ppm NH_3 , 4 % O_2 , N_2 balance, $Q = 600 \text{ mL/min}$, $m_{\text{cat}} = 400 \text{ mg}$).

2.5. Influencia de la adición de agua a la reacción de reducción catalítica selectiva de NO_x con Mn-Fe/ TiO_2 de alta área superficial

Tras seleccionar el catalizador más adecuado para la reacción de reducción catalítica selectiva de NO_x , se ha estudiado la actividad de este catalizador al introducir humedad a la reacción. De esta manera se intenta conocer cómo es capaz de rendir en una situación más realista, ya que el agua está presente en los procesos de generación de NO_x . Para ello, se añadió un 2.5 % de agua en el alimento de la reacción.

Con el fin de introducir agua en la reacción, lo que se hizo fue acoplar un borboteador al equipo. El sistema de válvulas que regula el paso del caudal de aire se modifica para hacer que el flujo circule por el borboteador, humedeciendo el caudal de aire e introduciendo de esta manera agua al sistema.

En la figura 56, se puede ver la evolución de la reacción en función de la temperatura haciendo uso del catalizador Mn-Fe/ TiO_2 soportado en titania de alta superficie y añadiendo humedad a los gases de entrada. Se puede observar cómo las concentraciones de NO_x y NH_3 se reducen a temperaturas mayores de 100 °C, el amoníaco se consume completamente a temperaturas superiores a los 350 °C y la concentración de NO_x presenta su mínimo a los 300 °C. A temperaturas superiores a los 450 °C, se genera NO_x debido a la oxidación que experimenta el NH_3 . En cuanto a la generación de N_2O , esta se produce a temperaturas superiores a los 200 °C y alcanza su máximo a los 400 °C. La evolución de la reacción se produce de forma prácticamente idéntica a cómo se daba en ausencia de humedad. Sin embargo, la conversión de NO_x se ve ligeramente reducida.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

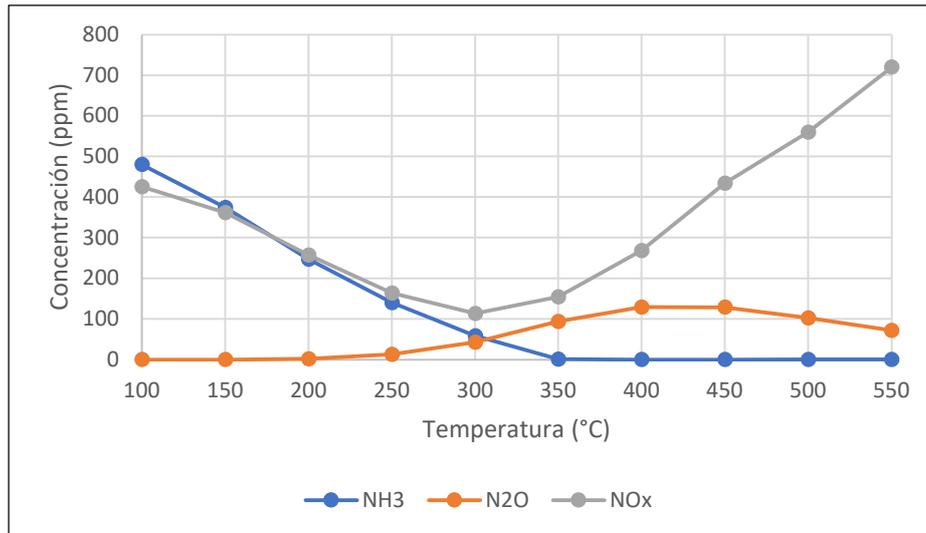


Figura 56. Evolución de las concentraciones de los compuestos de la reacción en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/TiO₂ en presencia de agua (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

La disminución de la conversión de NO_x se puede observar mejor en la figura 57, donde se encuentran representadas las conversiones de NO_x en función de la temperatura para las reacciones con el mismo catalizador, pero en ausencia o en presencia de humedad. De esta manera, se observa que la conversión máxima se da a la misma temperatura de 300 °C en ambas condiciones, pero se experimenta una reducción de un 4 % en la conversión máxima para la reacción en presencia de agua. Siendo finalmente la conversión máxima de la reacción en ausencia de agua de 80 % y de la reacción en presencia de agua de 76 %.

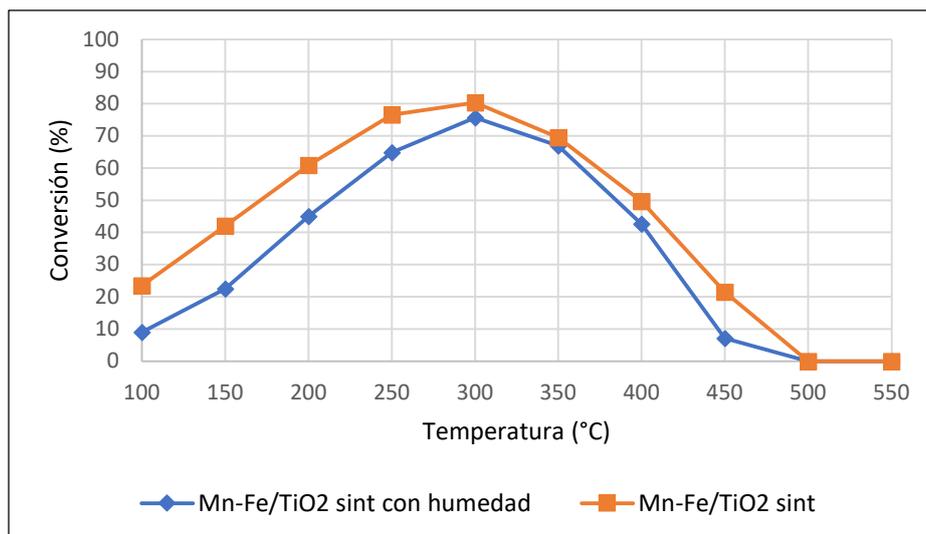


Figura 57. Comparación entre las conversiones de NO_x haciendo uso de Mn-Fe/TiO₂ sint y Mn-Fe/TiO₂ sint en presencia de agua (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura 58, se representa la selectividad hacia la formación de N_2 de la reacción en presencia y en ausencia de humedad. Se puede observar que no se aprecian cambios significativos en la selectividad de la reacción hacia N_2 .

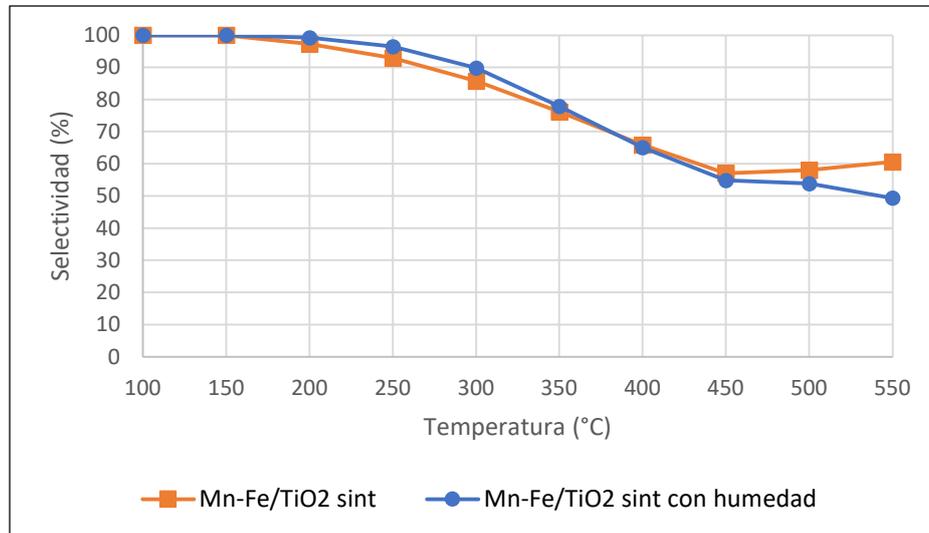


Figura 58. Selectividad hacia la formación de N_2 en función de la temperatura haciendo uso de Mn-Fe/TiO₂ sint y Mn-Fe/TiO₂ sint en presencia de agua (500 ppm NO_x, 500 ppm NH₃, 4 % O₂, N₂ balance, Q = 600 mL/min, m_{cat} = 400 mg).

A pesar de la pequeña disminución de los valores de conversión de NO_x para la reacción en presencia de humedad, se podría concluir que este catalizador es estable y no se desactiva significativamente por la presencia de agua en el medio de reacción.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Según los objetivos planteados en este Trabajo de Fin de Máster, se han preparado y caracterizado diversos catalizadores bimetalicos de manganeso y hierro en varios soportes y se ha estudiado su actividad en la reacción de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno haciendo uso de NH_3 como agente reductor. Se ha sometido a los catalizadores creados a diferentes técnicas de caracterización físico-químicas con el fin de conocer mejor sus propiedades y entender su funcionamiento. Los resultados obtenidos muestran que hay una gran influencia de la naturaleza del soporte en la actividad catalítica. Así, los mejores resultados se obtuvieron con los catalizadores bimetalicos soportados en algunos materiales microporosos (zeolitas) y en algunos óxidos metálicos.

Al estudiar los catalizadores soportados en zeolitas, se ha observado que hay una relación entre la proporción Si/Al de la zeolita y la actividad catalítica, obteniendo las actividades catalíticas mayores con los catalizadores con una relación Si/Al más alta. Estos resultados se explican por la presencia de centros ácidos fuertes y dispersos que permiten una mejor adsorción de los reactivos, favoreciendo la reacción.

Respecto a los catalizadores soportados en óxidos metálicos, se ha comprobado que es esencial conseguir óxidos con una elevada superficie específica, ya que presentan una buena dispersión de los centros activos.

Entre todos los materiales estudiados, se ha seleccionado como más adecuado el catalizador bimetalico soportado en TiO_2 de elevada superficie. Este presenta la mayor actividad catalítica a bajas temperaturas junto a una buena selectividad. También se ha comprobado que este material es estable en condiciones de reacción con presencia de agua. Por estas razones, este sería el material seleccionado para el diseño del sistema de control de emisiones de NO_x mediante la reducción catalítica selectiva haciendo uso de NH_3 como agente reductor.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. T. Bowman, *Kinetics of Pollutant Formation and Destruction in Combustion*, Student Ed. Pergamon Press Ltd, 1979.
- [2] D. A. Vallero, *Fundamentals of Air Pollution*. 2007.
- [3] M. Zang, C. Zhao, Y. Wang, and S. Chen, "A review of recent advances in catalytic combustion of VOCs on perovskite-type catalysts," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 23, no. 6, pp. 645–654, 2019.
- [4] J. Merkisz and J. Pielecha, *Nanoparticles Emissions from Combustion Engines*. Springer, 2015.
- [5] Environmental Protection Agency (EPA), "Conceptos básicos sobre el material particulado (PM)," (04/06/2021). [Online]. Available: <https://www.epa.gov/>.
- [6] D. van Velzen, *Sulphur dioxide and nitrogen oxides in industrial waste gases: Emission, legislation and abatement*, vol. 67. Springer, 1990.
- [7] D. W. Pershing and J. O. L. Wendt, "Pulverized coal combustion: the influence of flame temperature and coal composition on thermal and fuel Nox pulverized," 1977.
- [8] Y. B. Zeldovich, "The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions," *Sel. Work. Yakov Borisovich Zeldovich, Vol. I*, vol. 216, pp. 364–403, 2015.
- [9] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO), "NOx (Óxidos de nitrógeno)." (12/05/2021). [Online]. Available: <http://www.prtr-es.es/NOx-oxidos-de-nitrogeno,15595,11,2007.html>.
- [10] A. J. Martyr and M. A. Plint, *Engine Testing Theory and Practice*, Third edit., vol. 53, no. 9. Elsevier, 1995.
- [11] O. Badr and S. D. Probert, "Environmental impacts of atmospheric nitrous oxide," *Appl. Energy*, vol. 44, no. 3, pp. 197–231, 1993.
- [12] Environmental Protection Agency (EPA), "Effects of acid rain," (04/06/2021). [Online]. Available: <https://www.epa.gov/acidrain/effects-acid-rain>.
- [13] B. W. LaFranchi, G. M. Wolfe and J. A. Thornton, "Closing the peroxy acetyl nitrate budget: Observations of acyl peroxy nitrates (PAN, PPN, and MPAN) during BEARPEX 2007," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 19, pp. 7623–7641, 2009.
- [14] A. M. Padula, K. Mortimer, A. Hubbard, F. Lurmann, M. Jerrett, and I. B. Tager, "Exposure to traffic-related air pollution during pregnancy and term low birth weight: Estimation of causal associations in a semiparametric model," *Am. J. Epidemiol.*, vol. 176, no. 9, pp. 815–824, 2012.
- [15] B. A. Maher, I. M. Ahmed and V. Karloukovski, "Magnetite pollution nanoparticles in the human brain," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 113, no. 39, pp. 10797–10801, 2016.
- [16] B. Aliño, "Toda la población valenciana respiró aire contaminado en 2017," *El Mundo*, 20-Jun-2018.
- [17] European Parliament and Council of the European Union, "Regulation (EC) No 715/2007 of the european parlamente and the coincil of 20 June 2007 on type approval of motor

BIBLIOGRAFÍA

- vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance,” *Off. J. Eur. Union*, vol. L171, no. December 2006, pp. 1–16, 2007.
- [18] Real Decreto 102/2011, “Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.” *Boletín Of. del estado*, vol. 25, pp. 9574–9626, 2011.
- [19] European Environmental Agency (EEA) (EEA), “Nitrogen oxides (NO_x) emissions.” (15/05/2021). [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions-1/assessment.2010-08-19.0140149032-3>.
- [20] R. A. Dennis, *Gas Turbine Handbook*. U.S. Department of Energy, 2006.
- [21] Abhilash and A. Akcil, *Critical and Rare Earth Elements: Recovery from Secondary Resources*. CRC Press, 2020.
- [22] A. C. A.Frennet, *Catalyst and automotive pollution control*. Elsevier, 1986.
- [23] L. E. Campbell and R. Danziger, “United States Patent : 3871965 United States Patent : 3871965,” *Yeast*, no. 19, pp. 4–6, 2010.
- [24] A. E. Palomares Gimeno, “Procesos catalíticos y fotocatalíticos aplicados al medio ambiente,” *Univ. Politécnica Val.*, p. 123, 2020.
- [25] M. . Centi, G.a, Perathoner, S.a, Shioya, Y.b, Anpo, “Role of the nature of copper sites in the activity of copper-based catalysts for no conversion,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 17, no. 0922, pp. 125–135, 1992.
- [26] F. Kuternowski, M. Staszak, and K. Staszak, “Modeling of urea decomposition in selective catalytic reduction (SCR) for systems of diesel exhaust gases aftertreatment by finite volume method,” *Catalysts*, vol. 10, no. 7, pp. 1–13, 2020.
- [27] Y. F. Mengfan Fu, Caiting Li, Pei Lu, Long Qu, Mengying Zhang, Yang Zhou, Minge Yu, “A review on selective catalytic reduction of NO_x by supported catalysts at 100-300°C—catalysts, mechanism, kinetics,” *Catal. Sci. Technol.*, no. 1, pp. 10715–10722, 2014.
- [28] G. Marbán, T. Valdés-Solís, and A. B. Fuertes, “Mechanism of low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over carbon-supported Mn₃O₄ Role of surface NH₃ species: SCR mechanism,” *J. Catal.*, vol. 226, no. 1, pp. 138–155, 2004.
- [29] M. Richter, A. Trunschke, U. Bentrup, K.-W. Brzezinka, E. Schreier, M. Schneider, M.-M. Pohl, and R. Fricke “Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over egg-shell MnO_x/NaY composite catalysts,” *J. Catal.*, vol. 206, no. 1, pp. 98–113, 2002.
- [30] M. Iwasaki, K. Yamazaki, K. Banno, and H. Shinjoh, “Characterization of Fe/ZSM-5 DeNO_x catalysts prepared by different methods: Relationships between active Fe sites and NH₃-SCR performance,” *J. Catal.*, vol. 260, no. 2, pp. 205–216, 2008.
- [31] M. Schwidder, M. S. Kumar, K. Klementiev, M. M. Pohl, A. Brückner, and W. Grünert, “Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content: I. Relations between active site structure and catalytic performance,” *J. Catal.*, vol. 231, no. 2, pp. 314–330, 2005.
- [32] J. L. J. Rafael Castañeda , María José Díaz Cabañas, *Materiales porosos y de alta superficie*. Pearson, 2014.
- [33] International Zeolite Association (IZA), “Zeolite Database” (13/06/2021). [Online].

BIBLIOGRAFÍA

Available: <http://www.iza-online.org/>.

- [34] J. Winkler, *Titanium Dioxide Production, Properties and Effective Usage*. 2013.
- [35] Y. Han and J. Zhu, "Surface science studies on the zirconia-based model catalysts," *Top. Catal.*, vol. 56, no. 15–17, pp. 1525–1541, 2013.
- [36] I. López-Hernández, J. Mengual, and A. E. Palomares, "The influence of the support on the activity of Mn–Fe catalysts used for the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia," *Catalysts*, vol. 10, no. 1, 2020.
- [37] G. K. Chuah, S. H. Liu, S. Jaenicke, and J. Li, "High surface area zirconia by digestion of zirconium propoxide at different pH," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 39, no. 1–2, pp. 381–392, 2000.
- [38] J. C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, and J. Zhao, "Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 11, pp. 2280–2286, 2003.
- [39] C. Y. Chen, H. X. Li, and M. E. Davis, "Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and characterization of MCM-41," *Microporous Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 17–26, 1993.
- [40] M. D. Donohue and G. L. Aranovich, "Classification of Gibbs adsorption isotherms," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 76–77, pp. 137–152, 1998.
- [41] S. Crouch and D. Skoog, *Principles of Instrumental Analysis Seventh Edition*, Séptima. 2016.
- [42] R. Baran, L. Valentin, and S. Dzwigaj, "Incorporation of Mn into the vacant T-atom sites of a BEA zeolite as isolated, mononuclear Mn: FTIR, XPS, EPR and DR UV-Vis studies," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 17, pp. 12050–12057, 2016.
- [43] A. Wang, Y. Wangb, E. D. Walter, R. K. Kukkadapu, Y. Guo, G. Lu, R. S. Weber, Y. Wangb, C. H.F. Peden, F. Gao, "Catalytic N₂O decomposition and reduction by NH₃ over Fe/Beta and Fe/SSZ-13 catalysts," *J. Catal.*, vol. 358, pp. 199–210, 2018.
- [44] B. Qi, X.-H. Lu, D. Zhou, Q.-H. Xia, Z.-R. Tang, S.-Y. Fang, T. Pang, Y.-L. Dong, "Catalytic epoxidation of alkenes with 30% H₂O₂ over Mn²⁺-exchanged zeolites," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 322, no. 1–2, pp. 73–79, 2010.
- [45] M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, and A. Brückner, "On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts : new insights by a combined EPR and UV / VIS spectroscopic approach," vol. 227, pp. 384–397, 2004.
- [46] J. E. Sambeth, L. Lamaita, M. Andre, H. Thomas, G. Mineli, and P. Porta, "A theoretical and experimental study of manganese oxides used as catalysts for VOCs emission reduction," vol. 108, pp. 133–138, 2005.
- [47] L. Costa, R. Bessa, A. Loiola, R. Ferreira, "Al-MCM-41 synthesized from kaolin via hydrothermal route: Structural characterization and use as an efficient adsorbent of methylene blue," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 29, no. 11, pp. 2378–2386, 2018.
- [48] S. H. Mohammad and M. F. Hassan, "Preparation of Mn₃O₄-Fe₂O₃ Composite Anode via a Molten Salts Technique and Its Application in Lithium-Ion Battery," no. December 2014, 2015.
- [49] P.R. Rautaa, P. Manivasakanb, V. Rajendranb, B.B. Saha, B.K. Pandaa and P. Mohapatra, "Phase transformation of ZrO₂ nanoparticles produced from zircon," vol.

BIBLIOGRAFÍA

- 85, no. February, pp. 13–26, 2012.
- [50] C. C. Chao and J. H. Lunsford, “Infrared Studies of the Disproportionation Reaction of Nitric Oxide on Y-Type Zeolites,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, no. 1, pp. 71–77, 1971.
- [51] O. Monticelli, R. Loenders, P. A. Jacobs, and J. A. Martens, “NO_x removal from exhaust gas from lean burn internal combustion engines through adsorption on FAU type zeolites cation exchanged with alkali metals and alkaline earth metals,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 21, no. 3, pp. 215–220, 1999.

PRESUPUESTO

Índice del presupuesto

1. Presupuestos parciales.....	1
1.1. Presupuesto de preparación y caracterización de catalizadores.....	1
1.2. Presupuesto de ensayos catalíticos	3
1.3. Presupuesto de mano de obra.....	4
2. Presupuesto final.....	4

1. Presupuestos parciales

El presupuesto de este proyecto se dividirá en precios descompuestos repartidos entre diferentes capítulos. En la tabla 1 se desglosará el coste de la preparación y caracterización de catalizadores, en la tabla 2 se desglosará el coste de la realización de los ensayos catalíticos y en la tabla 3 se desglosará el coste de la mano de obra. Los precios fueron seleccionados según el registro de costes del Instituto de Tecnología Química.

1.1. Presupuesto de preparación y caracterización de catalizadores

Para la realización del presupuesto de preparación y caracterización de catalizadores, se ha tenido en cuenta el gasto generado por los materiales, los reactivos y los equipos de los que se ha hecho uso a lo largo de esta fase.

Tabla 1. Presupuesto de la preparación y caracterización de catalizadores.

Capítulo 1 Preparación y caracterización de catalizadores					
Código	Unidad	Descripción	Cantidad	Precio unitario (€/unidad)	Precio (€)
1.1	Ud.	Síntesis de catalizadores			
R.IT	Ud.	Bote de isopropóxido de titanio de 100 mL (97%, Sigma-Aldrich)	1	38.40	38.40
R.EA	Ud.	Bote de etanol absoluto de 2.5 L (Sigma-Aldrich)	1	59.60	59.60
R.AM	Ud.	Bote de agua MilliQ de 10 L	1	40.66	40.66
R.PPP	Ud.	Bote de Polietilenglicol-polipropilenglicol-polietilenglicol de 250 g (M=5800, Sigma-Aldrich)	1	81.10	81.10
R.CH	Ud.	Bote de FeCl ₂ (98%, Sigma-Aldrich) de 25 g	1	93.00	93.00
R.CM	Ud.	Bote de MnCl ₂ tetrahidratado (>99%, Sigma-Aldrich) de 50 g	1	142.00	142.00
R.F30	Ud.	Bote de la zeolita FAU-30-H de 500 g (CBV 760, Zeolyst)	1	150.00	150.00
R.F15	Ud.	Bote de la zeolita FAU-15-H de 500 g (CBV 720, Zeolyst)	1	150.00	150.00
R.F2.5H	Ud.	Bote de la zeolita FAU-2.5-H de 500 g (CBV 400, Zeolyst)	1	175.00	175.00
R.F2.5S	Ud.	Bote de la zeolita FAU-2.5-Na de 500 g (CBV 100, Zeolyst)	1	200.00	200.00
R.OT	Ud.	Bote de TiO ₂ de 100 g (99%, Sigma-Aldrich)	1	52.90	52.90

R.OZ	Ud.	Bote de ZrO ₂ de 100 g (99.8%, Sigma-Aldrich)	1	44.10	44.10
E.H	h	Horno	120	0.10	12.00
M.V250	Ud.	Vaso de precipitados de 250 mL	3	3.73	11.19
M.PP5	Ud.	Caja 500 pipetas Pasteur 5 mL	1	8.98	8.98
E.BP	h	Balanza de precisión	5	0.20	1.00
M.VA	Ud.	Varilla de agitación magnética	5	2.05	10.25
E.AMC	Ud.	Agitador magnético con calefacción	1	232.44	232.44
M.ECA	Ud.	Espátula cuchara plana de acero inoxidable	5	1.02	5.10
M.BPET	Ud.	Botella PET estéril	5	1.14	5.70
	%	Costes directos	2	1,513.40	30.27
				Total	1,543.69
1.2.					
	Ud.	Preparación de muestras			
M.T8	Ud.	Tamiz con luz de 0.8 mm	1	97.50	97.50
M.T6	Ud.	Tamiz con luz de 0.6 mm	1	97.28	97.28
M.T4	Ud.	Tamiz con luz de 0.4 mm	1	68.65	68.65
M.MA	Ud.	Mortero de ágata	1	252.46	252.46
M.MP	Ud.	Set de molde para prensado	1	169.17	169.17
E.PHM	Ud.	Prensa hidráulica manual	1	711.37	711.37
E.BP	h	Balanza de precisión	10	0.20	20
M.TE	Ud.	Caja de tubos Eppendorf	1	49.90	49.90
	%	Costes directos	2	1,448.33	28.967
				Total	1,477.30
1.3					
	Ud.	Caracterización de muestras			
E.DCP	h	Difractómetro CUBIX PANalytical	5	15.00	75
E.MA2000	h	Micrometrics ASAP 2000	20	5.00	100
E.V715	h	Varian 715-ES	15	1.50	22.50
E.VC5000	h	Varian Cary 5000	2	1.00	2.00
	%	Costes directos	2	199.50	3.99
				Total	203.49
1.4					
	Ud.	Limpieza			
R.AD	Ud.	Bote de agua desionizada de 5 L	1	1.85	1.85
R.EA	Ud.	Bote de etanol de 1 L	1	23.28	23.28
R.A	Ud.	Bote de acetona de 5 L	1	55.60	55.60
M.BPI	Ud.	Bobina de papel industrial	1	18.90	18.90
	%	Costes directos	2	99.63	1.99
				Total	101.62

1.5	Ud.	Seguridad personal			
M.BL	Ud.	Bata de laboratorio	1	10.70	10.70
M.GS	Ud.	Gafas de seguridad	1	19.10	19.1
M.MFFP2	Ud.	Mascarilla FFP2	50	3.40	170.00
M.GLM	Ud.	Caja de guantes látex talla M	1	25.10	25.10
	%	Costes directos	2	224.90	4.50
Total					229.40
Total presupuesto parcial "Preparación y caracterización de catalizadores"					3,555.50

1.2. Presupuesto de ensayos catalíticos

Para la realización del presupuesto de ensayos catalíticos, se ha tenido en cuenta el gasto generado por los reactivos y los equipos utilizados durante el desarrollo de esta fase del proyecto.

Tabla 2. Presupuesto de los ensayos catalíticos.

Capítulo 2		Ensayos catalíticos			
Código	Unidad	Descripción	Cantidad	Precio unitario (€/unidad)	Precio (€)
2.1	Ud.	Ejecución y monitorización de la reacción			
R.N2	Ud.	Bala de 20L de N ₂	1	201.43	201.43
R.NOX	Ud.	Bala de 10L de NO _x	1	487.62	487.62
R.NH3	Ud.	Bala de 10L NH ₃	1	574.20	574.20
E.C	Ud.	Caudalímetro	3	239.00	717.00
E.HT	Ud.	Horno tubular con controlador PID acoplado	1	740.00	740.00
E.TK	Ud.	Termopar tipo K cromerl-alumel	1	10.00	10.00
E.DN2O	Ud.	Detector de N ₂ O	1	1,358.43	1,358.43
E.DNH3	Ud.	Detector de NH ₃	1	1,986.70	1,986.70
E.DNOX	Ud.	Detector de NO _x	1	1,584.28	1,584.28
M.RTC	Ud.	Reactor tubular de cuarzo	2	122.29	244.58
	%	Costes directos	2	7,904.24	158.09
Total					8,062.33
Total presupuesto parcial "Ensayos catalíticos"					8,062.33

1.3. Presupuesto de mano de obra

Para la realización del presupuesto de mano de obra, se ha tenido en cuenta los honorarios que se les debe abonar tanto al ingeniero químico titulado como al técnico de laboratorio que muestra el funcionamiento de los equipos y las técnicas de síntesis y preparación de muestras.

Tabla 3. Presupuesto de la mano de obra.

Capítulo 3		Mano de obra			
Código	Unidad	Descripción	Cantidad	Precio unitario (€/unidad)	Precio (€)
3.1	Ud.	Honorarios de los trabajadores			
	h	Ingeniero Químico	300	30.00	9,000.00
	h	Técnico de laboratorio	100	10	1,000.00
	%	Costes directos	2	10,000.00	200.00
Total					10,200.00
Total presupuesto parcial "Mano de obra"					10,200.00

2. Presupuesto final

En la tabla 4 se puede ver la agrupación y suma de los presupuestos parciales para el cálculo del presupuesto final. El cálculo del presupuesto de ejecución por contrata se ha realizado teniendo en cuenta un 10% de gastos generales y el presupuesto final se ha calculado asumiendo un 21% de IVA.

Tabla 4. Presupuesto final.

Descripción	Coste (€)
Capítulo 1: Preparación y caracterización de catalizadores	3,555.5
Capítulo 2: Ensayos catalíticos	8,062.33
Capítulo 3: Mano de obra	10,200
Presupuesto de Ejecución Material	21,817.83
Presupuesto de Ejecución por Contrata	23,999.61
Presupuesto final	29,039.53