



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA



DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TECNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

AUTOR: Álvaro Peinado Terol

TUTOR: Antonio Eduardo Palomares

COTUTOR:  Joaquín Martínez Ortigosa

Curso Académico: 2015-16 

**DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE
ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA**

AGRADECIMIENTOS

Primero darle las gracias a mi tutor Antonio Eduardo Palomares y a mi cotutor Joaquín Martínez Ortigosa por todo el apoyo y la ayuda proporcionada para realizar este Trabajo Final de Grado.

Además agradecer a toda mi familia el apoyo recibido y su esfuerzo, a mi padre Francisco a mi madre Susana y a mi hermana Aitana. También agradecer a todos mis amigos, en especial a Bella, Carles, Alejandro, Raquel y a Román.

RESUMEN

En este trabajo de fin de grado se ha optimizado el proceso de síntesis y se han estudiado las características físico-químicas de unos catalizadores basados en zeolitas con plata y/o cobre para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x). Este gas es un contaminante atmosférico que provoca procesos contaminantes muy importantes como el smog fotoquímico o la lluvia ácida y por ello es necesario el control de este compuesto. Esto se pretende conseguir empleando la técnica de reducción catalítica selectiva (SCR) utilizando propano como agente reductor.

Para realizar este trabajo se han preparado distintos catalizadores basados en la zeolita ZSM5 intercambiada con plata y con cobre en diferentes proporciones. Los catalizadores se han caracterizado por distintas técnicas para conocer sus diferentes propiedades físico-químicas y relacionarlos con su actividad catalítica. Las técnicas que se han utilizado son: la espectroscopia de reflectancia difusa en la zona UV-visible, la reducción a temperatura programada, la espectroscopia de emisión atómica por plasma inducido acoplado (ICP-AES) y la difracción de rayos X. La caracterización de los catalizadores ha permitido determinar la composición química de las muestras, su naturaleza, estructura y la dispersión de los elementos intercambiados. Los catalizadores preparados se han estudiado en distintos ensayos catalíticos con el fin de establecer su actividad en la reducción catalítica selectiva de NO_x .

Este estudio ha permitido establecer que para conseguir un elevado intercambio de plata con la zeolita ZSM5 es necesario utilizar el método de intercambios iónicos sucesivos, mientras que para introducir cobre en la zeolita es suficiente con un intercambio iónico único con la cantidad estequiométrica de precursor y trabajando a temperatura y presión ambiente. La caracterización de las muestras ha determinado que el metal se encuentra muy disperso en la superficie de la zeolita en forma de iones intercambiados, pero al aumentar el contenido en plata se pueden formar clusters de plata, lo que parece afecta a la actividad catalítica del material. Los ensayos de reacción han permitido establecer la temperatura óptima de trabajo, consiguiendo conversiones interesantes con una cantidad de metal muy baja.

Por último se realizó un estudio económico de esta investigación.

Palabras Clave: Contaminación atmosférica, NO_x , zeolitas, catálisis, SCR.

ABSTRACT

This work intends to synthesize and study the characteristics of some catalysts to reduce the emissions of nitrous oxide (NO_x), an atmospheric pollutant that provokes pollutant processes such as photochemical smog or acid rain. This is to be achieved with the selective catalytic reduction of the NO_x using propane as a reducing agent.

To perform this study catalysts have been prepared based on zeolitic materials exchanged with silver and copper in different quantities. These catalysts have been characterized by different techniques to meet its different physio-chemical properties. The techniques that have been used are: spectroscopy of diffuse reflectance in the UV-visible zone, reduction to programmed temperature, spectroscopy of atomic emission by coupled plasma induced and defraction of X-rays. The characterization of the catalysts has shown the chemical composition of the examples, its nature, structure and dispersion of the exchanged elements. The catalysts prepared have been tested in different catalytic trials to establish its activity in selective catalytically reduced of NO_x.

Finally, an economic study was performed in this investigation.

Key words: Atmospheric contamination, NO_x, zeolites,...

RESUM

Aquest treball de fi de grau, pretén sintetitzar i estudiar les característiques d'uns catalitzadors, amb l'objectiu de reduir les emissions d'òxids de Nitrogen (NO_x), un contaminant atmosfèric que provoca processos contaminants com l'*smog fotoquímic*, o la pluja àcida. Açò es pretén aconseguir amb la reducció catalítica selectiva (SCR) dels (NO_x), utilitzant propà com agent reductor.

Per a realitzar aquest estudi, s'han preparat catalitzadors basats en materials zeolítics intercanviats amb plata i coure en diferents quantitats. Aquests catalitzadors s'han caracteritzat per diferents tècniques per tal de conèixer les seves diferents propietats físico-químiques. Les tècniques emprades són: espectroscopia de reflectància difusa en la zona UV-visible, reducció a temperatura programada, espectroscopia de emissió atòmica per plasma induït acoplat (ICP-AES) i difracció de raig X. La caracterització dels catalitzadors ha mostrat la composició química de les mostres, la seva naturalesa, estructura i la dispersió dels elements intercanviats. Els catalitzadors preparats s'han provat en diferents assajos catalítics per establir la seva activitat en la reducció catalítica selectiva de NO_x .

Aquest estudi, ha permès establir que per aconseguir un elevat intercanvi de plata amb la zeolita ZSM5, és necessari utilitzar el mètode d'intercanvis iònics successius, mentre que per a introduir coure a la zeolita, és suficient amb un intercanvi iònic únic amb la quantitat estequiomètrica de precursor i treballant a la temperatura i pressió ambientals. La caracterització de les mostres ha determinat que el metall es troba molt dispers en la superfície de la zeolita en forma d'ions intercanviats, però al augmentar el contingut en plata es poden formar clusters de plata, els quals semblen afectar a l'activitat catalítica del material. Els assajos de reacció han permès establir la temperatura òptima de treball, aconseguint conversions interessants amb una quantitat de metall molt baixa. Finalment es realitzà un estudi econòmic d'aquesta investigació.

Paraules Clau: Contaminació atmosfèrica, NO_x , zeolites, catàlisis, SCR.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPITULO 1. OBJETIVO.....	12
CAPITULO 2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.....	13
2.1 LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA por Óxidos de nitrógeno	13
2.1.1 Los óxidos de nitrógeno.....	14
2.1.2 Origen de los NO _x	15
2.1.3 Termodinámica y cinética en la formación de los NO _x	16
2.1.4 Legislación de los NO _x	17
2.1.5 Efectos nocivos de los NO _x	19
2.2 CONTROL DE LAS EMISIONES DE LOS NO _x	22
2.2.1 Medidas de control primarias	22
2.2.2 Medidas de control secundarias	23
2.3 LAS ZEOLITAS	26
2.4 LAS ZEOLITAS PARA EL CONTROL DE LOS NO _x	28
2.4.1 Reducción catalítica selectiva de NO _x con NH ₃	29
2.4.2 Reducción catalítica selectiva de NO _x con hidrocarburos	29
CAPITULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	31
3.1 REACTIVOS Y MATERIALES UTILIZADOS	31
3.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	32
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	33
3.3.1 Plasma acoplado por inducción (ICP-AES)	33
3.3.2 Difracción de rayos X (DRX)	34
3.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta visible.....	34
3.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	35
3.4 ENSAYOS CATALÍTICOS	35
3.4.1 Sistema de reacción.....	35
3.4.2 Analizador de gases	37
3.4.3 Ensayos catalíticos.....	38
CAPITULO 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43
4.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	43
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	48

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

4.2.1 Caracterización por ICP-AES.....	48
4.2.2 Caracterización por DRX	51
4.2.3 Caracterización por UV-visible	56
4.2.4 Caracterización por reducción a temperatura programada	58
4.3 ENSAYOS CATALÍTICOS	61
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	64
CAPITULO 6. BIBLIOGRAFIA	65
ANEXOS	67

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. INTRODUCCIÓN.....	72
2. CUADRO DE COSTES DESCOMPUESTOS	73
2.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	73
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	74
2.3. ENSAYOS CATALÍTICOS	75
3. CUADRO DE COSTES TOTALES	76

ÍNDICE DE LAS FIGURAS

Figura 1. Smog fotoquímico en ciudad de México	20
Figura 2. Emisión de los contaminantes frente a la relación aire/combustible	22
Figura 3. Funcionamiento del catalizador de tres vías.....	25
Figura 4. Estructura cristalina de las zeolitas	27
Figura 5. Clasificación de las zeolitas según su tamaño de poro	28
Figura 6. Celda unidad de la zeolita ZMS-5	31
Figura 7. Subunidades estructurales de la zeolita ZSM-5	32
Figura 8. Rampa de calcinación utilizada en la preparación de las muestras	33
Figura 9. Equipo para la realización de los ensayos catalíticos	36
Figura 10. Esquema del sistema de reacción	37
Figura 11. Recta de calibrado del N ₂	39
Figura 12. Recta de calibrado del NO	39
Figura 13. Recta de calibrado del C ₃ H ₈	40
Figura 14. Recta de calibrado del O ₂	40

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Figura 15. Comparación de los difractogramas de la ZSM5 pura y la muestra 14 AgZSM5 calcinada y sin calcinar	52
Figura 16. Difractogramas de las zeolitas ZSM5 con distintas cantidades de plata	53
Figura 17. Difractogramas de la zeolita con plata, con cobre y con cobre y plata	54
Figura 18. Difractogramas de las muestras de plata antes y después de los ensayos catalíticos	55
Figura 19. Difractogramas de las muestras de cobre y de cobre y plata antes y después de los ensayos catalíticos	56
Figura 20. Espectros UV-visible de las tres muestras de plata probadas en reacción	57
Figura 21. Espectros UV-visible de la muestra de cobre, de cobre y plata y de plata	58
Figura 22. Reducción a temperatura programada de los catalizadores de plata	59
Figura 23. Reducción a temperatura programada de la muestra de cobre, con plata y cobre y con plata	60
Figura 24. Reacción de eliminación de NO con las muestras de AgZSM5	61
Figura 25. Reacción de eliminación de NO con la muestra de cobre, de plata y de cobre y plata	62

INDICE DE LAS TABLAS

Tabla 1. Composición de la atmósfera terrestre.	13
Tabla 2. Valores límite de inmisión de NO ₂	18
Tabla 3. Concentraciones en la bala y deseadas para la reacción	41
Tabla 4. Caudales parciales y concentraciones de la reacción	41
Tabla 5. Preparación primera serie de catalizadores	45
Tabla 6. Preparación de AgZSM-5 a 75°C	45
Tabla 7. Preparación del catalizador por intercambios sucesivos	46
Tabla 8. Preparación catalizador con cobre	47
Tabla 9. Preparación de zeolita mixta	47
Tabla 10. Resultados ICP-AES de la primera serie de catalizadores	48
Tabla 11. Resultados ICP-AES de la muestra intercambiada con temperatura	49
Tabla 12. Resultados ICP-AES de la muestra preparada por intercambios sucesivos	49
Tabla 13. Resultados ICP-AES de la zeolita 2CuZSM-5	50
Tabla 14. Resultados ICP-AES de la muestra mixta	50
Tabla 15. Características de los catalizadores probados en reacción	51
Tabla 16. Cuadro de costes descompuestos de la preparación de los catalizadores	73
Tabla 17. Cuadro de costes descompuestos de la caracterización de los catalizadores	74

**DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE
ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA**

Tabla 18. Cuadro de costes descompuestos de los ensayos catalíticos	75
Tabla 19. Cuadro de costes totales	76

DOCUMENTO I: MEMORIA

CAPÍTULO 1. OBJETIVO

Los principales objetivos de este trabajo de fin de grado son tres:

- Optimizar el proceso de preparación de catalizadores zeolíticos con plata y cobre. Para ello se utilizará la zeolita ZSM5 que tiene una estructura con poros de tamaño medio y a la misma se le añadirá plata y/o cobre en distintas concentraciones utilizando distintas variantes del método de intercambio iónico.
- Caracterizar los catalizadores preparados para conocer sus propiedades físico-químicas de forma detallada. Para ello se utilizarán las técnicas de espectroscopia de reflectancia difusa en la zona UV-visible, reducción a temperatura programada, espectroscopia de emisión atómica por plasma inducido acoplado (ICP-AES) y difracción de rayos X.
- Estudiar la actividad catalítica de las muestras en la reacción de reducción catalítica selectiva de los NO_x con hidrocarburos utilizando propano como gas reductor.

CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2.1 LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA POR ÓXIDOS DE NITRÓGENO

La atmósfera es una capa gaseosa que envuelve la Tierra, aislándola y protegiéndola del exterior. Gracias a ella se mantiene constante la temperatura de la Tierra, absorbe la mayor parte de la radiación ultravioleta que llega procedente del Sol y impide que los rayos cósmicos lleguen a la superficie del planeta. Es un componente básico del ciclo del agua y es fuente de varios componentes imprescindibles para la vida en la Tierra, tales como el oxígeno, el dióxido de carbono o el nitrógeno.

La atmósfera está formada principalmente por nitrógeno y oxígeno además de muchos otros gases como se puede ver en la tabla 1.

Tabla 1. Composición de la atmósfera terrestre.

SUSTANCIA	%VOLUMEN	SUSTANCIA	%VOLUMEN
Nitrógeno (N ₂)	78,08	Óxido nitroso (N ₂ O)	2,5·10 ⁻⁵
Oxígeno (O ₂)	20,95	Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	-10 ⁻⁶
Argón (Ar)	9,34·10 ⁻¹	Monóxido de carbono (CO)	-10 ⁻⁶
Dióxido de carbono (CO ₂)	3,14·10 ⁻²	Xenón (Xe)	8,7·10 ⁻⁶
Neón (Ne)	1,82·10 ⁻³	Amoníaco (NH ₃)	-10 ⁻⁶
Helio (He)	5,24·10 ⁻⁴	Dióxido de azufre (SO ₂)	-2·10 ⁻⁶
Metano (CH ₄)	2,00·10 ⁻⁴	Ozono (O ₃)	Trazas
Kriptón (Kr)	1,14·10 ⁻⁴	Yodo (I)	Trazas
Hidrógeno (H ₂)	5,00·10 ⁻⁵	Otros hidrocarburos	Trazas

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

La atmósfera se puede contaminar por la presencia de materias y sustancias que provocan molestias, riesgo o daño en la seguridad y salud de las personas, del medio ambiente o de otros bienes en general.

Esta contaminación puede ser producida por distintas sustancias que se pueden clasificar atendiendo a diferentes propiedades como:

- Tiempo de residencia

Según su tiempo de residencia en la atmósfera, se distinguen contaminantes de ciclo corto, los cuales tienen un tiempo de vida muy pequeño del orden de 25 días como máximo, y de ciclo largo que permanecen en la atmósfera durante varios años.

- Origen

También se pueden clasificar los contaminantes según su origen, de este modo se diferencian los contaminantes primarios y los secundarios. Los contaminantes primarios son sustancias que son liberadas a la atmósfera directamente por causas naturales o antropogénicas modificando la composición de ésta. Mientras que los contaminantes secundarios son los que aparecen a partir de los contaminantes primarios por reacciones químicas y fotoquímicas. Los contaminantes secundarios pueden ser más peligrosos que los primarios ya que provocan efectos adversos en la atmósfera y en el propio medio terrestre, como por ejemplo el smog fotoquímico, la lluvia ácida, la degradación de la capa de ozono y el efecto invernadero.

Los contaminantes atmosféricos, más significativos son: los óxidos de azufre (SO_x), los óxidos de nitrógeno (NO_x), los óxidos de carbono, las partículas en suspensión, los contaminantes orgánicos volátiles (COVs), los compuestos oxidantes (ozono) y las sustancias radioactivas. Todas estas sustancias perjudican gravemente el medio ambiente y los bienes materiales y son un problema muy serio que se debe intentar paliar o reducir sin escatimar en gastos y recursos.

2.1.1 Los óxidos de nitrógeno

Entre los contaminantes de la atmósfera descritos anteriormente los óxidos de nitrógeno son uno de los más difíciles de controlar.

Existen cinco compuestos que forman la familia de los óxidos de nitrógeno: el N_2O (óxido nitroso), el NO (monóxido de nitrógeno), el N_2O_3 (trióxido de nitrógeno), el NO_2 (dióxido de nitrógeno) y el N_2O_5 (pentóxido de nitrógeno). Sólo tres de ellos son estables y tienen un tiempo de vida suficientemente largo como para permanecer en la atmósfera y ser perjudiciales, el resto se descomponen rápidamente en otras sustancias. Estos son el NO , el NO_2 y el N_2O . Los tres son contaminantes primarios que aparecen tanto a partir de fuentes naturales como de fuentes antropogénicas.

Sin embargo entre estos tres hay diferencias importantes, así el N_2O es un contaminante de ciclo largo, que procede sobretodo de procesos de fermentación anaerobia y se relaciona con el efecto invernadero y la destrucción de la capa de ozono. Por contra el NO y el NO_2 son contaminantes de ciclo corto, y se agrupan bajo la nomenclatura de NO_x . Estos se forman principalmente en zonas urbanas debido a las reacciones de combustión a altas temperaturas que se dan en los motores de vehículos y la aparición de los mismos favorece la formación de lluvia ácida y del ozono troposférico, el cual contribuye a la formación del smog fotoquímico.

Además, el NO es un gas tóxico que provoca una reducción del transporte de oxígeno por parte de la hemoglobina lo que conlleva problemas respiratorios. El NO₂ es también nocivo y en concentraciones entre 50 y 100 ppm puede provocar inflamaciones en el tejido pulmonar, a concentraciones más elevadas, entre 150 y 200 ppm, puede incluso provocar la muerte por fallo respiratorio. Además, los NO_x producen también irritación ocular y a todos estos efectos dañinos, se puede añadir el hecho de que los NO_x en unas condiciones ambientales determinadas favorecen la formación del smog fotoquímico, el cual puede provocar problemas respiratorios y cardiovasculares.

2.1.2 Origen de los NO_x

Los óxidos de nitrógeno pueden proceder, como se ha dicho antes, de emisiones naturales o causadas por el hombre. Las emisiones producidas de forma natural no son muy importantes debido a que se producen de forma ocasional, en concentraciones no muy altas y se dispersan rápidamente en la atmósfera. Por contra las emisiones antropogénicas son mucho más dañinas y peligrosas, ya que se producen en lugares concretos, de forma regular y en concentraciones mucho más altas.

La principal fuente antropogénica de emisiones de NO_x son las combustiones a temperaturas altas y con aire en exceso. Se distinguen cuatro procesos que conducen a la formación de NO_x y se conocen como: NO_x térmico, NO_x del combustible, NO_x instantáneo y el generado a partir del óxido nitroso.

- NO_x térmico

Es el proceso predominante en la formación de óxidos de nitrógeno, se producen por la reacción entre el N₂ y el O₂ a altas temperaturas.

Las semi-reacciones por las que se generan estos óxidos son las siguientes:

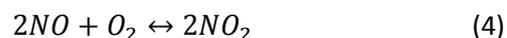


Por lo que la reacción global sería:



Para que se produzca esta reacción se necesita un aporte muy grande de energía y apenas se produce NO cuando la temperatura de la reacción es menor de 1200 °C. Su rendimiento aumenta en exceso de aire, debido a que hay una concentración superior de moléculas de oxígeno.

Además el NO formado al disminuir la temperatura puede seguir reaccionando con el O₂ para formar NO₂ según esta reacción:



DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

- NO_x del combustible

Este óxido de nitrógeno se genera por a la presencia de moléculas y compuestos nitrogenados en el combustible, que al quemarse dan lugar a la formación del NO_x. La reacción se produce fácilmente incluso a bajas temperaturas y las emisiones producidas solo serán significativas si el combustible no ha sido tratado previamente para eliminar los compuestos nitrogenados. Si se han eliminado estos componentes del combustible, la contribución de este proceso a las emisiones de NO_x será mínima.

- NO_x instantáneo

Este proceso consiste en la formación de NO_x debido a la presencia de cadenas de hidrocarburos con radicales CHⁿ que se generan en la combustión. Estos compuestos reaccionan con el nitrógeno, para formar otras especies como HCN o H₂CN, los cuales se oxidan a su vez en la combustión generando NO. Sin embargo la cantidad de NO producido por esta vía no es muy elevada.

- Descomposición del óxido nitroso

Los NO_x también pueden aparecer a partir del N₂O, pues éste compuesto puede reaccionar con un átomo de oxígeno para formar dos moléculas de NO:



Esta reacción apenas se produce en condiciones normales debido a la estabilidad del N₂O, por lo que podemos considerar este proceso de formación de NO despreciable en comparación con los otros tres.

2.1.3 Termodinámica y cinética en la formación de los NO_x

Como se ha descrito anteriormente, los óxidos de nitrógeno se forman principalmente de dos formas: mediante la oxidación del nitrógeno del aire en la combustión o por la oxidación de compuestos con nitrógeno de los combustibles. La mayor parte de las emisiones se producen por el primer método, es decir, en el proceso de NO_x térmico. Este proceso genera principalmente NO y no NO₂, por lo que las emisiones producidas en procesos de combustión contendrán una cantidad de NO mucho mayor que de NO₂, aproximadamente la composición de un gas que contenga NO_x será del 95% de NO y el 5% de NO₂.

Atendiendo a las reacciones 3 y 4, se pone de manifiesto que el NO aparece por la oxidación del nitrógeno en el aire, mientras que el NO₂ se forma a partir de la oxidación del NO. Ambas reacciones son equilibrios químicos que dependen principalmente de la temperatura. La primera reacción es muy endotérmica y necesita altas temperaturas para producirse, por otra parte la segunda reacción es exotérmica y se producirá a temperaturas bajas. En base a esto, se puede decir que las emisiones mayoritarias de NO_x en procesos de combustión son emisiones de NO, ya que existe un aporte energético elevado en ellos. Una vez haya acabado el proceso de combustión, la temperatura disminuye y el equilibrio de la reacción (4) se

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

desplazara hacia la derecha generándose NO_2 . Por tanto el principal contaminante en el momento de la emisión es el NO , pero cuando estos gases se dispersan por la atmósfera y desciende la temperatura se transforman de forma espontánea en NO_2 .

2.1.4 Legislación de los NO_x

En España, las normativas y reglamentos para el control de la contaminación atmosférica distinguen los niveles de emisión y de inmisión. Para ambos existen límites y se definen del siguiente modo:

- Emisión: Cantidad máxima de contaminante vertida a la atmósfera en un periodo de tiempo determinado.
- Inmisión: Límites máximos tolerables de presencia en la atmósfera de cada contaminante, aislado o asociado con otros.

En el año 2003, la resolución del 11 de septiembre de la Secretaría General de Medio Ambiente hizo público el acuerdo del Consejo de Ministros, por el cual se aprobaba el programa nacional de reducción progresiva de emisiones nacionales de SO_2 , NO_x , COVS y NH_3 . Se estableció que la cantidad de NO_x emitida no debía superar las 847 kilotoneladas/año. Existen además resoluciones (Real decreto 430/2004) donde se establecen normas para limitar las emisiones de SO_2 , NO_x y partículas de grandes instalaciones de combustión, y se fijan también condiciones para el control de las emisiones de estos contaminantes en las refinerías de petróleo.

Por otra parte los valores de inmisión están regulados por la directiva de la Comunidad Europea 2008/50/CE donde se especifica que el NO y el NO_2 , se expresan como valor total de NO_2 , medido a 293 K y 101,3 KPa.

El Real Decreto 102/2011, traspone dicha Directiva Europea 2008/50/CE y fija unos valores límites de inmisión para la protección de la salud humana. Los valores límites son los de la tabla que se muestra a continuación.

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Tabla 2. Valores límite de inmisión de NO₂.

	Periodo	Valor límite (µg/m³ de NO₂)	Margen tolerancia	Fecha cumplimiento
Valor límite horario	1 hora	200	50%	En vigor desde 1-1-10
Valor límite anual	1 año	40	50%	En vigor desde 1-1-10
Nivel crítico (protección vegetación)	1 año	30		11-6-08
Umbral de alerta	3 horas (consecutivas en lugares representativos de calidad del aire)	400		1-1-2000

Según el Real Decreto, el valor límite para una hora no podrá superarse más de 18 veces en un año. El valor para el umbral de alerta del dióxido de nitrógeno se establece en 400 µg/m³ registrados durante tres horas seguidas en lugares representativos de la calidad del aire en un área de al menos 100 km².

Sin embargo, a pesar de la legislación existente la contaminación atmosférica continúa siendo motivo de preocupación en España y en Europa. Las evaluaciones ambientales realizadas muestran que pese a las medidas para reducir la contaminación, aún hay niveles de contaminación muy elevados que tienen efectos adversos para la salud humana y el medio ambiente. Además, las últimas evaluaciones sugieren que si no se toman nuevas medidas para reducir las emisiones, los problemas medioambientales y de salud aumentarán en los próximos años.

No obstante hay que destacar que las emisiones de los óxidos de nitrógeno han sufrido una disminución en los últimos años, aunque cada año 30 millones de toneladas de NO_x son emitidas a la atmósfera. En el siguiente gráfico se muestra la evolución de las emisiones en España de los distintos contaminantes atmosféricos.

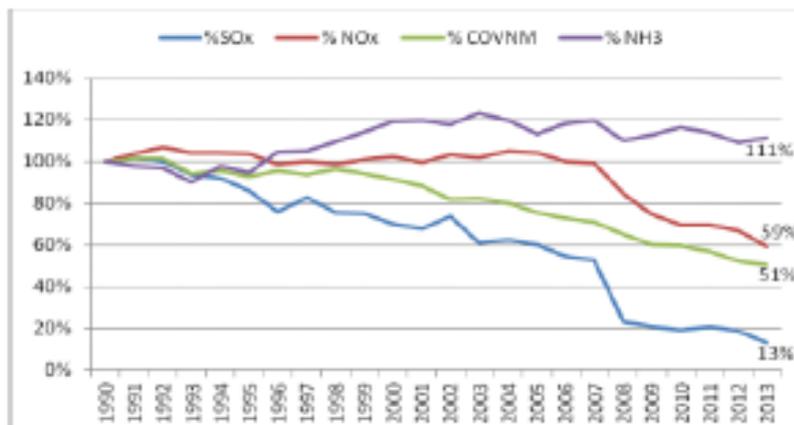


Gráfico 1. Evolución de las emisiones en España de SO_x, NO_x, COVNM y NH₃ (tomando como referencia el primer año de la serie).

2.1.5 Efectos nocivos de los NO_x

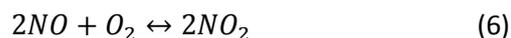
Como se ha comentado anteriormente, los óxidos de nitrógeno son responsables de diversos procesos de contaminación del medio ambiente. Los más importantes son: el smog fotoquímico, la lluvia ácida y la destrucción de la capa de ozono.

- El smog fotoquímico

Este tipo de contaminación se enmarca dentro de la contaminación fotoquímica. El smog fotoquímico consiste en la aparición de sustancias orgánicas fuertemente oxidantes e irritantes que tienen su origen al reaccionar entre sí los NO_x, los compuestos orgánicos volátiles (COVS) y el oxígeno en presencia de radiación ultravioleta. Estas reacciones se ven favorecidas por altas presiones, fuerte insolación y vientos débiles.

El proceso se inicia con la oxidación del NO por acción del oxígeno atmosférico formándose NO₂, el cual se vuelve a descomponer por la acción de la luz ultravioleta, formándose de nuevo NO y un átomo de oxígeno activado, que se une al oxígeno del aire generando el ozono troposférico.

El mecanismo de reacción de formación del ozono troposférico se muestra a continuación:

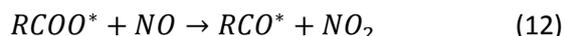
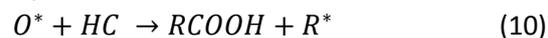
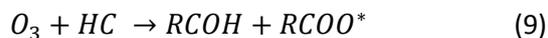


El ozono es un oxidante muy fuerte, que es capaz de reaccionar con los COVS. Al oxidarse los COVS se producen cetonas y aldehídos que condensan formando aerosoles muy irritantes, además estos COVS pueden reaccionar con los NO_x en

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

presencia de luz formando una serie de compuestos conocidos como PAN (nitratos de peroxiacilo). Los PAN son unos compuestos aún más irritantes que los aldehídos y las cetonas, muy perjudiciales para la salud de los seres vivos.

En las siguientes reacciones químicas se ilustra el mecanismo de formación de los aerosoles y de los nitratos de peroxiacilo:



La coexistencia de todos estos compuestos químicos: NO_x , COV, O_3 , aerosoles, aldehídos, cetonas y PAN, en zonas urbanas, soleadas y con vientos débiles provocan el smog fotoquímico. Este fenómeno es un tipo de contaminación del aire, y se caracteriza por la presencia de una neblina de color plomo (Figura 1).

El ozono troposférico causa irritación de ojos y bronquios, estropea el tejido de plantas y animales, provoca calcificación acelerada de las arterias y produce lesiones en el sistema nervioso central. También causa daños en los bienes materiales oxidándolos. El smog causa irritación de ojos, garganta y vías respiratorias, dificultad respiratoria, reducción de la visibilidad y daños en las hojas de las plantas. Además algunos de las moléculas que lo componen son cancerígenas.



Figura 1. Smog fotoquímico en ciudad de México.

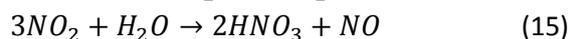
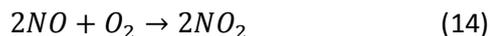
- Lluvia ácida

La lluvia ácida es un grave problema que provoca efectos adversos tanto sobre el medio ambiente como sobre los seres vivos y sobre los bienes materiales. La lluvia ácida es una consecuencia directa de la emisión de óxidos de nitrógeno y azufre a la atmósfera. Consiste en la formación de ácidos fuertes como el HNO_3 y el H_2SO_4 en la

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

atmósfera, estos ácidos se forman por la oxidación y posterior hidratación de los NO_x y los SO_x . El conjunto de estos ácidos mezclados con el agua de lluvia es lo que se conoce como lluvia ácida. La acción del ácido nítrico y sulfúrico provoca un descenso del pH en el agua de lluvia, considerándose un agua de lluvia ácida cuando el pH es menor de 5,5. La lluvia ácida está formada principalmente por ácido sulfúrico con un porcentaje del 60-70% pero además contiene un 30% de HNO_3 proveniente de los NO_x .

Las reacciones por las cuales se forma el HNO_3 son las siguientes:



La lluvia ácida tiene efectos muy perjudiciales para todo el medio. Así tiene efectos nocivos en el suelo, aumentando su acidez y cambiando la composición del mismo; en el agua, disminuyendo el pH de los ríos y lagos causando alteraciones en la vida acuática y aumentando la solubilidad de los metales y de las sales; sobre las plantas, ya que provoca la muerte de tallos y hojas jóvenes y en situaciones muy desfavorables puede provocar la muerte de bosques enteros [1].

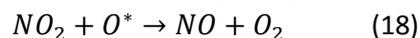
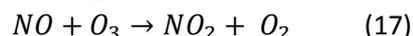
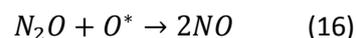
También produce daños sobre los bienes y equipos materiales, causando la corrosión de materiales metálicos o el ataque a materiales básicos como mármoles.

- Degradación de la capa de ozono

La existencia de la capa de ozono es de vital importancia para la supervivencia de los seres vivos, ya que absorbe gran parte de los rayos ultravioleta que llegan a la tierra.

Desde hace años se está observando una disminución del espesor de la capa de ozono, causada principalmente por la utilización de algunos refrigerantes, conocidos como CFCs o compuestos clorofluorocarbonados. Sin embargo, existen otros contaminantes primarios que también provocan la disminución del espesor de la capa de ozono, entre los que se encuentran los NO_x . Los NO_x son contaminantes de ciclo corto y normalmente no suelen llegar a la estratosfera porque se descomponen antes. Sin embargo hay que tener en cuenta las emisiones de NO_x de los aviones que sí que pueden llegar a la estratosfera y por otro lado los NO_x en la estratosfera se pueden formar a partir del N_2O un contaminante de ciclo largo que en la estratosfera se transforma en NO , él cual reacciona con el ozono estratosférico.

El mecanismo de reacción por el cual se degrada el ozono es el siguiente:



La disminución del espesor de la capa de ozono es un grave problema medioambiental, ya que tiene como consecuencia la llegada a la superficie de la tierra de una proporción mayor de radiación UV. La exposición a este aumento de radiación puede tener consecuencias como cáncer de piel, cataratas o disminución de la eficacia del sistema inmunológico en los seres humanos [1].

2.2 CONTROL DE LAS EMISIONES DE LOS NO_x

Las emisiones de NO_x son producidas principalmente por los vehículos en las grandes ciudades, especialmente los vehículos que tienen motores diesel o que trabajan con mezclas pobres en combustible. Esto se debe a que cuanto mayor es la relación aire-combustible mayor es la temperatura y se producen cada vez más NO_x hasta llegar a un máximo. Una vez superado ese máximo, la temperatura comienza a disminuir por lo que los niveles de NO_x disminuyen de forma progresiva. Las emisiones de NO_x no son tan importantes en coches con motor de gasolina debido a que hay una mayor proporción de combustible respecto al aire, lo que provoca que la concentración de O₂ disminuya y que la temperatura sea más baja, impidiendo que se generen los NO_x. En la siguiente figura se observa la relación entre las emisiones de los distintos contaminantes y la relación aire/ combustible.

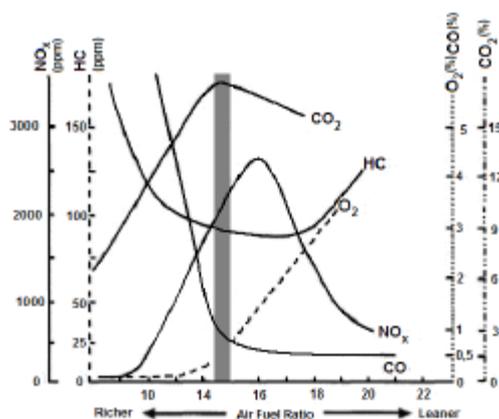


Figura 2. Emisiones de contaminantes frente a la relación aire/combustible. (La línea gruesa indica el punto estequiométrico).

Teniendo en cuenta estas premisas la reducción de las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera se puede combatir desde 3 perspectivas: actuar sobre el proceso de combustión, actuar sobre el combustible o actuar sobre los productos de combustión. Las dos primeras son medidas de control primario y la tercera es una medida de control secundario.

2.2.1 Medidas de control primarias

Las medidas de control primario son acciones preventivas controlando el combustible que se va a utilizar actuando sobre el proceso de combustión.

Algunas de las técnicas primarias que se utilizan para el control de los NO_x son:

- Quemadores de baja emisión de NO_x
Están basados en conseguir una disminución de la temperatura de combustión y la relación estequiométrica de la llama, consiguiendo reducciones hasta del 40% en la generación de NO_x.

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

- Inyección de agua o vapor
Esta técnica consiste en inyectar agua o vapor durante la combustión, puede hacerse con el combustible o justo antes de la llama. Gracias a esta técnica se consigue una disminución de la temperatura obteniendo una reducción en la formación de los NO_x de hasta el 60%, sin embargo el introducir agua supone una disminución en el rendimiento de la combustión.
- Recombustión
Se basa en realizar una combustión en tres fases, para ello el combustible se separa en dos flujos. En la primera fase se produce la combustión con un pequeño exceso de aire, obteniendo así una cantidad pequeña de NO_x . En la segunda fase hay un exceso de combustible que se utiliza para reducir los NO_x formados a N_2 . En la tercera fase se quema el combustible que no se ha quemado en la fase anterior a 1300°C , produciendo una combustión en etapas que permite minimizar la formación de NO_x .
- Sistema de recirculación de gas
Este sistema funciona mezclando los gases salientes, procedentes de la combustión, con el aire de combustión para disminuir la temperatura de la llama reduciendo la concentración de O_2 . Esta técnica se suele combinar con la de inyección de agua [2].

2.2.2 Medidas de control secundarias

Estas medidas tratan de eliminar los NO_x ya generados tras el proceso de combustión y son más eficaces que las primarias consiguiendo eliminar un porcentaje mucho mayor de NO_x . Los procesos de eliminación secundarios se clasifican en procesos catalíticos y no catalíticos. Los catalíticos consisten en descomponer o reducir los óxidos de nitrógeno y se pueden subdividir a su vez en procesos con reducción selectiva o no selectiva.

Los procesos no catalíticos consisten en absorber el contaminante con otro compuesto, esto conlleva que una vez absorbido el gas se forma un residuo que hay que eliminar o tratar, por lo que no suelen ser los procesos escogidos. Algunos ejemplos de procesos no catalíticos de eliminación son: la absorción con NaOH y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y la absorción con carbón activo o con óxido de manganeso.

Los procesos catalíticos de eliminación de NO_x son:

- Reducción no catalítica selectiva
La reducción no catalítica selectiva es un proceso homogéneo de reducción en fase gas, donde los NO_x se reducen selectivamente a N_2 . Para ello se utiliza NH_3 como reductor. El NH_3 sobrante se descompone reaccionando con el oxígeno. Utilizando esta técnica se pueden conseguir rendimientos de eliminación del 50%. Este proceso se puede combinar con los quemadores de baja emisión comentados anteriormente para alcanzar rendimientos de eliminación de hasta el 75%.
Esta técnica tiene algunos inconvenientes, uno de ellos es que se necesita una temperatura muy alta además de una relación NH_3/NO_x superior a 1 para conseguir eliminar por completo el NO_x , esto supone un problema ya que el exceso de amoníaco debe ser eliminado antes de salir por chimenea. Además la formación de sales de

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

amonio puede obstruir o corroer el sistema de reacción. Otro inconveniente es el óxido nitroso que se forma como subproducto en la reducción de los NO_x .

- Descomposición catalítica de los NO_x

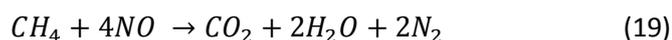
Esta técnica consiste en descomponer los NO_x en N_2 y O_2 . Este proceso tiene dos ventajas: no sería necesario utilizar un reductor y termodinámicamente el proceso es favorable ya que el NO es inestable y tiende a descomponerse. A pesar de esto, los ensayos realizados han mostrado que la energía de activación para la descomposición del NO es bastante alta, por lo tanto es necesario utilizar un catalizador que reduzca esta energía de activación.

Hasta ahora se han utilizado catalizadores compuestos por metales y también óxidos metálicos. Sin embargo, ninguno de estos catalizadores se puede utilizar en la industria o en los vehículos, ya que para que funcionen se necesitan temperaturas muy altas y ausencia de oxígeno. En los últimos años, se ha propuesto el uso de catalizadores basados en zeolitas intercambiadas con cobre que podían utilizarse como catalizadores en la descomposición del NO_x , en presencia de oxígeno. Sin embargo se comprobó que en condiciones de trabajo reales es decir, con una concentración de oxígeno alta y en presencia de vapor de agua el catalizador se desactiva.

- Reducción catalítica no selectiva

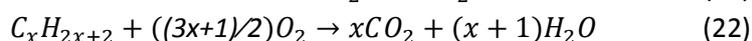
La reducción catalítica no selectiva consiste en la reducción del NO_x con un reductor no selectivo que puede ser HC, CO o metano a temperaturas en torno a 800°C , o H_2 a temperaturas más bajas, en torno a 450°C . Esta reacción debe producirse en ausencia de O_2 y se utilizan metales nobles como catalizadores (Pd, Pt, Rh). Esta técnica se aplica actualmente en plantas de ácido nítrico y en algunos vehículos a motor.

En la siguiente expresión podemos ver un ejemplo de la reacción que se produce al utilizar esta técnica.



- Catalizador de tres vías

El catalizador de tres vías es el método principal para controlar las emisiones de los vehículos con motor de combustión de gasolina. Consiste en una malla cerámica de canales longitudinales revestidos con metales nobles como Platino, Rhodio y Paladio. Está situado en el escape justo antes del silenciador. Este catalizador consigue al mismo tiempo eliminar el monóxido de carbono, oxidar los hidrocarburos a dióxido de carbono y agua, y reducir los NO_x a N_2 . En las siguientes ecuaciones se pueden ver las tres reacciones que se producen:



En los motores de gasolina donde la relación aire/combustible se sitúa alrededor del punto estequiométrico, el catalizador consigue unos valores de conversión excelentes para los tres contaminantes. En cambio, en los motores diesel donde la relación

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

aire/combustible es mayor que la estequiométrica, la conversión de hidrocarburos y CO se mantiene pero la conversión del NO_x desciende considerablemente. La relación entre la conversión de los contaminantes y la relación aire/combustible se puede apreciar mejor en la siguiente figura:

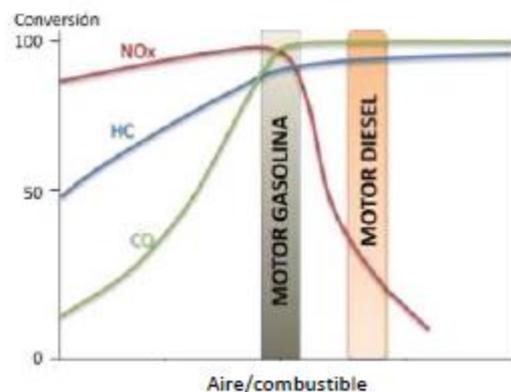
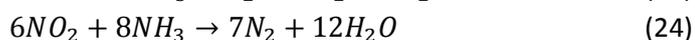
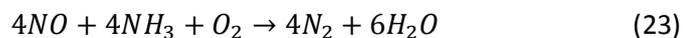


Figura 3. Conversiones obtenidas para la disminución de distintos contaminantes con un catalizador de tres vías.

- Reducción catalítica selectiva (SCR)

Este proceso es el más efectivo y por lo tanto el más aplicado en la eliminación de NO_x. Consiste en la reducción de los NO_x utilizando: un catalizador para disminuir la energía de activación y aumentar la selectividad; el reductor es normalmente amoníaco o urea, aunque también se han estado estudiando el uso de hidrocarburos. Esta reacción se produce en presencia de oxígeno, esto supone una gran ventaja ya que la mayoría de aplicaciones en las que se deben controlar las emisiones de NO_x se deben hacer en presencia de oxígeno. Los catalizadores más utilizados son combinaciones de pentóxido de vanadio (V₂O₅) y óxido de titanio (TiO₂) con promotores de WO₃ o MoO₃. Las reacciones de reducción que tienen lugar en este proceso cuando se usa amoníaco como reductor son:



La utilización de éste como reductor es muy ventajosa ya que existe una selectividad muy alta de la reducción del NO hacia N₂ en presencia de oxígeno. Como contrapartida cabe señalar que la reacción solo tiene un buen rendimiento en un rango pequeño de temperaturas y por ello se están desarrollando catalizadores que trabajen en un rango mayor de temperaturas.

Además de esto, el principal inconveniente de esta reacción es el uso del NH₃, ya que éste es un gas contaminante y dañino para la salud y su presencia en la corriente de los gases de salida, su almacenamiento y su transporte supone un problema que convendría evitar. Otro factor a tener en cuenta es que la presencia de un depósito de

amoniaco en forma de urea en los vehículos, tendría como consecuencia un mayor consumo de combustible, además del hecho de tener que instalar un depósito adicional para almacenar esta sustancia.

Debido a estos inconvenientes, se intenta sustituir el NH_3 como reductor por otros agentes reductores como los hidrocarburos. Se estudió el uso de distintas zeolitas intercambiadas con diferentes iones metálicos que resultan ser buenos catalizadores en la reducción selectiva de los NO_x utilizando el eteno, propano, propeno o butano como reductores en presencia de aire. La sustitución del amoniaco por hidrocarburos ligeros supondría una gran ventaja ya que estos gases están presentes en los gases de combustión lo que permitiría evitar el uso de NH_3 .

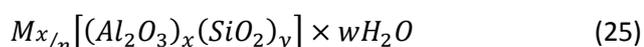
El desarrollo de catalizadores tipo zeolita intercambiadas con iones de metales de transición para la reducción catalítica selectiva de NO con hidrocarburos es el objetivo principal de este trabajo [3].

2.3 LAS ZEOLITAS

Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos compuestos por tetraedros TO_4 que se extienden en las tres dimensiones, conformando un entramado de cavidades y canales que dotan a la zeolita de una versatilidad y permiten su aplicación como catalizadores en un sinnúmero de reacciones químicas. Generalmente el átomo que conforma el tetraedro (átomo T) es silicio o aluminio, por lo tanto se dice que las zeolitas son silicatos, cuando la composición es SiO_2 , o aluminosilicatos cuando la composición de la misma es $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Dichos tetraedros confieren a las zeolitas las cavidades y canales, que antes se mencionaban, lo que les permite albergar y/o almacenar moléculas o iones que puedan ser requeridos para una aplicación concreta.

Además hay que tener en cuenta que cuando un átomo de silicio es sustituido en la red zeolítica por un átomo de aluminio, se genera una carga negativa que necesita ser compensada por una carga positiva. Por este motivo, es habitual que las zeolitas contengan cationes de compensación para así garantizar la neutralidad de la estructura, así como su propia estabilidad.

La fórmula estequiométrica genérica de las zeolitas es:



Donde M es el catión de compensación, n es la valencia de este catión, w el número de moléculas de agua y (x+y) es el número de tetraedros por celda unidad.

La cantidad de aluminio en la zeolita se expresa como la relación Si/Al. Esta relación puede tomar valores desde uno hasta infinito. Este valor no puede ser nunca inferior a 1 según la regla de Lowenstein, la cual estipula que no puede haber dos tetraedros de aluminio contiguos ya que la repulsión electrostática entre ellos sería tan grande que la estructura se desestabilizaría.

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Las zeolitas se construyen ensamblando un patrón periódico que utiliza el tetraedro como una unidad de construcción básica. El silicio o el aluminio se sitúan en el centro del tetraedro mientras que los aniones de oxígeno se sitúan en las esquinas de éste compartiéndose a su vez con el tetraedro contiguo. Una vez formados los tetraedros se crean otras unidades de construcción básica, el anillo es la más común. Los anillos zeolíticos más comunes poseen desde 4 hasta 12 tetraedros. En la figura 4, se puede ver como se sitúan los átomos de oxígeno alrededor de los átomos de silicio o aluminio y donde se sitúan los cationes de compensación.

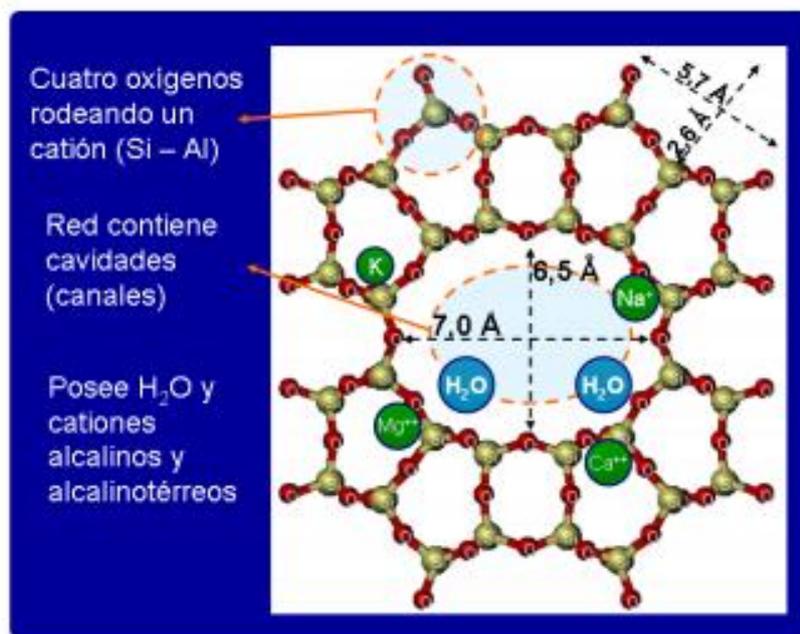


Figura 4. Estructura cristalina de las zeolitas.

Normalmente para sintetizar la zeolita se utiliza un gel que contiene aluminio, silicio y un agente mineralizante como OH⁻ o F⁻, además se utilizan moléculas orgánicas como agentes directores de la estructura. Este gel se somete a un proceso hidrotermal para conseguir la cristalización de la zeolita, esto se hace en autoclaves cerrados a la presión autógena que genera el sistema.

Las zeolitas constituyen un tipo singular de materiales nanoestructurados. Se consideran materiales microporosos son compuestos con un diámetro de poro menor a 20Å. El tamaño de los canales depende del número de tetraedros que lo forman y pueden ser monodireccionales, bidireccionales o tridireccionales según estén interconectados en las direcciones del espacio. Este sistema de canales proporciona una superficie interna muy elevada llegando a tener hasta cientos de metros cuadrados por gramo de zeolita

Las zeolitas pueden ser clasificadas según su tamaño de poro tal como se puede ver en la figura 5:

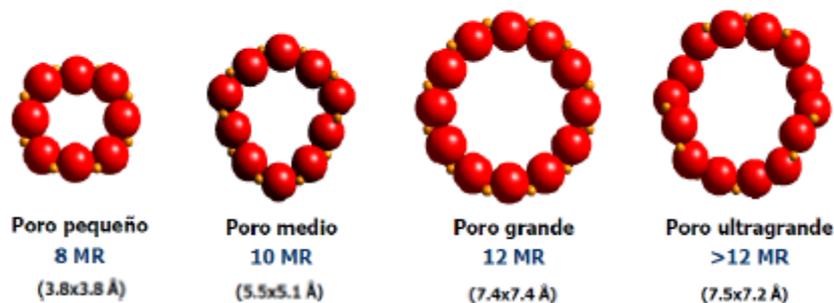


Figura 5. Clasificación de las zeolitas según su tamaño de poro.

Así hay zeolitas de poro pequeño, mediano, grande o ultra grande, abarcando desde los 3,5Å hasta los 7.5Å. La clasificación a partir del diámetro de poro depende del número de átomos que constituyen los anillos del poro. Según esto, los poros pequeños estarán formados por anillos de 6, 8 o 9 átomos de oxígeno, los medianos formados por 10 átomos, los grandes por 12 átomos y los extragrandes por 14, 18 o 20.

Además las zeolitas poseen una gran variedad estructural y de composición, esto permite modificar sus propiedades, y utilizarlas como catalizadores o intercambiadores iónicos, aunque también tienen otras aplicaciones como por ejemplo en la agricultura, en la acuicultura y en alimentación del ganado. En agricultura se utilizan como acondicionadores de suelo, mientras que en acuicultura se usa como ablandador de aguas debido a su capacidad de intercambiar iones. También se utiliza como suplemento alimenticio para el ganado ya que provoca que los animales retengan durante más tiempo los nutrientes en el cuerpo con lo que aprovechan más los nutrientes y engordan más. En el caso de las aplicaciones catalíticas de las zeolitas el principal uso industrial es el refinado del petróleo en la industria petroquímica aunque también se usa como catalizador en muchas otras reacciones químicas; sin embargo el principal uso de las zeolitas es el de intercambio de iones para el ablandamiento de aguas.

La zeolita que se ha utilizado en este TFG es la zeolita ZSM5, cuya nomenclatura en la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA), es MFI [5]. Esta zeolita es un aluminosilicato sintetizado en laboratorio y su unidad estructural está formada por doce unidades de SiO_4 y AlO_4^- enlazadas por oxígenos. Los tetraedros se unen por aristas formando planos estructurales que se unen formando la estructura tridimensional final. Esta zeolita tiene dos sistemas de canales que se cruzan uno lineal de 5,7 Å x 5,1 Å y otro en zigzag de 5,4 Å x 5,6 Å.

Al tener aluminio en su estructura se crea un defecto de carga negativa que debe ser compensado por iones positivos para que la estructura sea estable. Los cationes de compensación, suelen ser sodio o amonio.

2.4 LAS ZEOLITAS PARA EL CONTROL DE LOS NO_x

Como se ha comentado anteriormente, uno de los métodos más efectivos para la eliminación de los NO_x es la reducción catalítica selectiva o SCR. Este método consiste en utilizar un

reductor para convertir los NO_x en nitrógeno gas utilizando un catalizador para aumentar la selectividad de la reacción y conseguir una conversión mayor.

Para realizar esta reacción se pueden utilizar dos reductores distintos: amoníaco o hidrocarburos. En ambos casos se pueden usar zeolitas intercambiadas con metales como catalizadores.

2.4.1 Reducción catalítica selectiva de NO_x con NH_3

Para esta reacción se han utilizado catalizadores muy diferentes, como óxidos mixtos de tungsteno y hierro, óxidos metálicos soportados por TiO_2 o materiales silíceos intercambiados con iones de metales de transición. Sin embargo recientemente se ha descrito el uso de zeolitas intercambiadas con cationes de metales de transición como catalizadores muy activos y estables para esta reacción. Las zeolitas utilizadas han sido SSZ-13, la zeolita Y y la zeolita ZSM-5 y como cationes de intercambio se han utilizado el Cu, el Fe, el Co o el Ni. La presencia de metales de transición en zeolitas permite obtener actividades catalíticas más altas y una gran selectividad hacia la reacción deseada. Los mejores resultados se han obtenido con zeolitas de cobre, en concreto con la zeolita SSZ-13, con la que se consigue una selectividad muy buena y unas conversiones de NO cercanas al 100% en un amplio rango de temperaturas [6]. Otros autores han descrito el uso de la zeolita ZSM-5 intercambiada con Cu para esta reacción logrando una buena actividad catalítica. También se ha propuesto el uso de otros metales como la plata intercambiados en la zeolita. Así se han realizado ensayos variando la incorporación de Ag consiguiendo conversiones cercanas al 80%, cuando el contenido en plata de estos catalizadores era del 5% en peso. Otros ensayos catalíticos descritos, han estudiado el uso de fases mixtas de Fe-Ag, Mn-Ag, Ni-Ag consiguiendo también valores de conversión del NO elevados [7]. Además existen estudios con otros iones de metales, como hierro manganeso cobalto o níquel, obteniéndose con todos ellos unas buenas conversiones.

2.4.2 Reducción catalítica selectiva de NO_x con hidrocarburos

A pesar de que el método más utilizado para la reacción de SCR es el que utiliza amoníaco como reductor, no deja de tener interés la utilización de hidrocarburos como reductores para esta reacción. Por este motivo, en los últimos años se han estado estudiando las zeolitas intercambiadas con metales de transición, como Cu, Fe, Mn como catalizadores para esta reacción.

Entre estos estudios aparece la posibilidad de obtener unas buenas conversiones de NO al utilizar catalizadores conteniendo Ag [8-10].

Se ha descrito que al usar propano como reductor se obtienen conversiones de NO_x cercanas al 60% a 600K, observándose que la cantidad de plata influye en la reacción. Así la conversión aumenta cuanto mayor porcentaje de plata hay en la zeolita. Sin embargo se observa también que solo se consiguen conversiones considerables al introducir en la reacción hidrógeno gas junto con el propano, mientras que en las reacciones sin hidrogeno la conversión de NO_x solo alcanza el diez por ciento [8].

Otros autores describen la reacción de SCR utilizando propeno y zeolitas con plata con diferentes relaciones Si/Al y distintos porcentajes en peso de plata. En estos estudios se observa que las zeolitas de relación Si/Al igual a 11 presentan dos máximos de conversión, uno

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

alrededor de 400°C y otro mayor sobre 600°C. Se comprueba también que al aumentar el porcentaje de plata en la zeolita aumenta la conversión, alcanzando la conversión máxima a 600°C con la zeolita que tenía un 6% de Ag, con esta zeolita se llega a un 45% de conversión a dicha temperatura. Las zeolitas de relación Si/Al=20 con los mismos porcentajes de plata, presentan también dos máximos uno alrededor de 400°C y otro alrededor de 600°C y como en el caso anterior al aumentar el porcentaje de plata se aumenta la conversión. Sin embargo en este caso el máximo conversión se consigue a 400°C con un catalizador con un porcentaje de plata del 6% llegando hasta una conversión del 54%, lo que podría deberse a la existencia de diferentes especies de plata al cambiar la relación Si/Al [9]. Hay que tener en cuenta que en este trabajo no se utilizó hidrógeno como reductor, sino solamente propano.

Otros investigadores han estudiado la reacción de SCR con propano, preparando catalizadores con plata y con Ag y Mg. Se observa que con estos catalizadores la actividad se inicia a partir de los 275°C llegando al máximo alrededor de 325°C. La conversión máxima que se obtiene en este caso se sitúa en torno a un 80% y la zeolita utilizada es la BEA, una zeolita de poro grande [10].

Se ha estudiado también la influencia de la utilización de diferentes hidrocarburos como reductores, en la actividad de catalizadores basados en la zeolita BEA con Ag. Se ha comprobado que cuando se usa etanol como agente reductor la conversión máxima alcanzada está entre el 30 y 40% dándose en torno a 600K el máximo de conversión [11].

Los resultados obtenidos tras realizar una búsqueda bibliográfica, ponen de manifiesto que es posible utilizar hidrocarburos como reductores en la reacción de SCR de NO_x. Sin embargo, queda claro que este método necesita mejoras y se encuentra aún en fase de investigación. Esto se debe, en parte, a que no se sabe a ciencia cierta cuál es el mecanismo de reacción de la reducción con hidrocarburos. En la actualidad, existen tres posibles hipótesis sobre el mecanismo de esta reacción. La primera sostiene que se produce una oxidación parcial de los hidrocarburos y luego se reducen los NO_x. La segunda afirma que hay primero una oxidación de los NO_x a nitritos o nitratos para posteriormente ser reducidos por los hidrocarburos. La última de las teorías consiste en una reacción de los hidrocarburos con los NO_x para dar un compuesto en el que se encontrarían los dos unidos, para luego reaccionar con el oxígeno, originando los productos deseados. En cualquier caso éste es un tema aún abierto y el presente TFG pretende profundizar en el mismo.

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS Y MATERIALES UTILIZADOS

Para la preparación de los catalizadores se ha utilizado:

- Zeolita ZSM-5
La zeolita ZSM-5 es un aluminosilicato cristalino microporoso, posee un sistema de canales tridimensionales con aperturas de poro de 10 miembros. El diámetro de poro es de $5.6 \times 5 \text{ \AA}$ siendo la ZSM-5 una zeolita de tamaño de poro medio. Generalmente la estructura zeolítica se basa en la interconexión de tetraedros de Si y Al (unidades de SiO_4 y AlO_4^-). La disposición de estos tetraedros le confiere a la zeolita una estructura tridimensional que le proporciona una gran área superficial (tanto interna como externa), capacidad de adsorción y una elevada estabilidad térmica. Como se puede ver en las figuras 6 y 7 las subunidades que componen la zeolita se agrupan formando anillos en distintas disposiciones espaciales.
- La zeolita utilizada para llevar a cabo la preparación de los catalizadores es, la CBV-3024E proporcionada por Zeolyst. Posee una relación Si/Al=15 y se encuentra en forma amónica, es decir, contiene NH_4^+ como cationes de compensación.

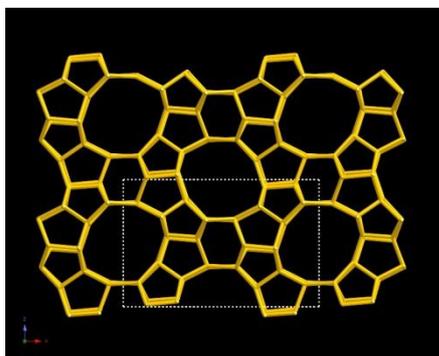


Figura 6. Celda unidad de la zeolita ZMS-5.

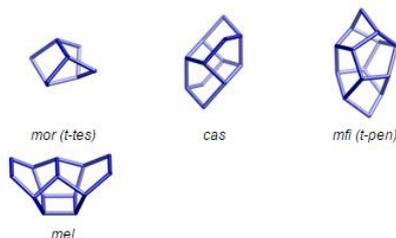


Figura 7. Subunidades estructurales de la zeolita ZSM-5.

- Nitrato de plata

El nitrato de plata o AgNO_3 es una sal inorgánica mixta que se va a utilizar en la preparación de los catalizadores. Éste reactivo va a ser el precursor de plata, ya que proporcionará los cationes de Ag^+ que se van a intercambiar en la zeolita

Es un compuesto tóxico con varias características de peligrosidad, tal como se puede ver en la ficha de seguridad que se encuentra en el anexo 1. Para manejar este reactivo es necesario llevar equipos de protección individual como bata, guantes desechables y gafas de seguridad.

- Nitrato de cobre (II)

El nitrato de cobre o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ es una sal ternaria u oxisal, este reactivo se utiliza como precursor de cobre en la preparación de catalizadores que van a contener este metal.

Este compuesto, al igual que el nitrato de plata es tóxico y puede ser nocivo para la salud, por lo que se debe manejar con bata, guantes y gafas de seguridad. En el anexo 2 se encuentra la ficha de seguridad correspondiente a este reactivo.

3.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La preparación de los catalizadores para los ensayos catalíticos se basa en introducir cationes de metales de transición en la estructura tridimensional de la zeolita ZSM-5.

Para llevarlo a cabo, se realiza el intercambio iónico en fase líquida. Este proceso consiste en poner en contacto la zeolita con un precursor que contiene el catión metálico. Para ello se disuelve una cantidad determinada de la sal precursora en agua Milli-Q y se introduce la zeolita en esta disolución en un matraz de fondo redondo. En general se añaden 100ml de agua Milli-Q por gramo de zeolita en el matraz. Las cantidades de agua, zeolita y precursor son establecidas en función del porcentaje de intercambio deseado y de la cantidad de catalizador a preparar. La disolución permanece en agitación durante 24 horas. Cuando se utilizan precursores de plata la preparación del catalizador se realiza en ausencia de luz, ya que los

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

cationes de plata son fotosensibles y en contacto con la luz se reducen a plata metálica. La preparación de los catalizadores se realiza siempre con guantes, bata y gafas de seguridad, ya que los precursores utilizados son compuestos con varias características de peligrosidad.

Una vez han pasado 24 horas se filtra la muestra a vacío utilizando un matraz kitasatos junto con una bomba de vacío y un embudo de filtrado. La muestra obtenida se seca en una estufa a 100°C durante toda la noche. Tras el secado, la muestra se calcina en una mufla a 550°C y presión atmosférica siguiendo la rampa de calcinación que aparece en la figura 8.

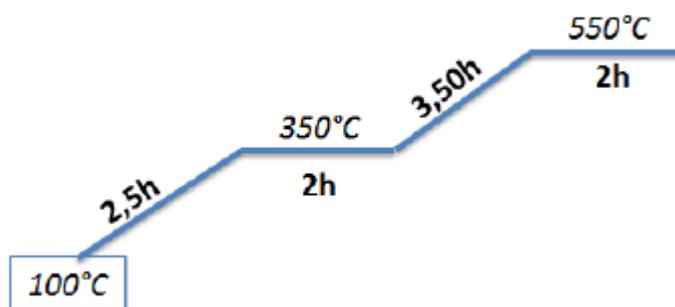


Figura 8. Rampa de calcinación utilizada en la preparación de las muestras

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras preparadas se caracterizaron por diversas técnicas: (plasma acoplado por inducción, difracción de rayos X, espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta visible y reducción a temperatura programada).

3.3.1 Plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

El análisis mediante plasma acoplado por inducción es una técnica de caracterización que se utiliza para analizar muestras inorgánicas. Este método está basado en medir la radiación emitida cuando un átomo o ion excitado al absorber energía de una fuente de calor, se relaja a su estado fundamental. La cantidad de energía emitida depende de la concentración de átomos del analito que se encuentran en la disolución que se desea caracterizar. Para determinar la concentración del elemento de interés, se necesita un nebulizador que consigue un aerosol de partículas, y un atomizador que mediante calentamiento de Ar a 1000K produce átomos o iones excitados.

Antes del análisis se deben realizar las curvas de calibración para cada metal en el intervalo de concentración entre 0 y 10 mg/L. Para cada elemento se fijan cuatro puntos de calibración. Las disoluciones se preparan a partir de disoluciones patrón certificadas para análisis de emisión atómica de 1000 mg/L en medio ácido nítrico. Así a partir de la relación que existe entre la concentración de cada elemento y la intensidad de la radiación que emite se pueden conocer las cantidades exactas de cada metal en la muestra estudiada.

Esta técnica se utiliza para conocer las concentraciones de los elementos de interés tras los intercambios realizados. En nuestro caso, se usó para determinar la relación Si/Al y para determinar el porcentaje de intercambio de plata o cobre en el catalizador.

El equipo empleado para los análisis de ICP-AES es un Varian 715-E.

3.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para estudiar la estructura cristalina de las muestras. Mediante esta técnica se puede analizar la evolución de la estructura del catalizador a lo largo del proceso de preparación y de reacción. Está basado en la difracción que sufren los rayos X al chocar con un sólido cristalino. La técnica consiste en dirigir un haz de rayos con una longitud de onda fija sobre una muestra sólida, una parte de los rayos son dispersados con un ángulo θ , mientras que el resto la atraviesa y choca con una segunda capa de átomos donde una fracción del haz vuelve a ser dispersada, mientras que el resto pasa a una tercera capa de átomos, esto ocurre sucesivamente hasta que el haz ha colisionado con todas las capas de átomos o planos cristalográficos de la muestra. La difracción se produce como consecuencia del efecto acumulativo de estas dispersiones del haz de rayos X, producida por el ordenamiento de los átomos del cristal, ya que las distancias entre átomos son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda incidente. Si el ángulo de incidencia sobre los planos de los átomos del cristal cumple la ley de Bragg (ecuación 26) se produce la difracción de rayos X.

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (26)$$

Para utilizar el equipo de difracción de rayos X, las muestras se introducen en un portamuestras metálico para rayos X. La preparación de las muestras conlleva un prensado y compactado con ayuda de un portamuestras de vidrio lo cual garantiza que no se depositará muestra en el difractor.

El equipo utilizado para la realización de las medidas fue un difractor PANalytical CUBIX, equipado con un detector X'Celerator utilizando radiación de un ánodo de Cu.

3.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta visible

La región ultravioleta visible comprende longitudes de onda que van desde 160 hasta 780 nanómetros. Los iones de los metales de transición normalmente absorben energía en la región ultravioleta visible (UV-Vis) del espectro, esto provoca transiciones electrónicas de los electrones 3d o 4d entre los diferentes niveles de energía de los orbitales d. De esta forma el espectro de UV-Vis de un compuesto de metales de transición depende de las energías de sus correspondientes orbitales d, de su degeneración y del número de electrones distribuidos en ellos. Estos factores dependen a su vez del estado de oxidación del metal y de la geometría del compuesto.

Las muestras a analizar son sólidos en polvo, por lo que se utiliza la técnica de reflexión o reflectancia no especular. Ésta ocurre en todas las direcciones del espacio debido a los

procesos de absorción y dispersión que sufre la muestra al ser irradiada por un haz de radiación UV-Vis. Esta reflexión es conocida como reflectancia difusa y la intensidad del haz difuso reflejado por las partículas de la muestra será menor que la del haz incidente. Midiendo la diferencia entre los dos haces para cada longitud de onda irradiada obtenemos la misma información que en un experimento de absorción, el cual no podemos realizar debido a que nuestras muestras son sólidos opacos o poco transparentes.

Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR marca Varian, modelo Cary 5000.

3.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica se suele utilizar en la caracterización de óxidos metálicos o metales dispersados sobre un soporte. Mediante este método de caracterización se puede obtener información sobre la capacidad de reducción de los compuestos que se encuentran en la muestra, y por tanto del estado de oxidación.

La técnica se basa en hacer pasar una mezcla reductora de gases (normalmente hidrógeno, diluido en argón o nitrógeno) por la muestra mientras se aumenta progresivamente la temperatura. Se miden los cambios de conductividad de la corriente gaseosa con un detector de conductividad térmica (TCD). La señal del TCD se convierte en concentración de gas mediante unas rectas de calibrado y de esta manera se obtiene la cantidad total de gas consumida para reducir la especie. Por tanto, la técnica consiste en calentar el catalizador usando una rampa lineal en un flujo de hidrógeno mientras se monitorea su consumo.

Los análisis se han realizado en un equipo ThermoFinnigan TPDR01110 empleando un detector de conductividad térmica (TCD).

Para realizar esta prueba las muestras se tamizan previamente. El tamizado se realiza con un troquel y un tamiz con una luz entre 0,2 mm y 0,4 mm.

3.4 ENSAYOS CATALÍTICOS

Para conocer la actividad catalítica de cada uno de los diferentes catalizadores preparados, se realizaron ensayos catalíticos en el equipo de reacción que se describe a continuación.

3.4.1 Sistema de reacción

El sistema de reacción se compone de un reactor tubular continuo de lecho fijo, un horno cilíndrico que contiene al reactor, un caudalímetro, un analizador de gases y un desecador. Las pruebas se realizaron a presión atmosférica.

El equipo utilizado para llevar a cabo la reacción se muestra en la figura 9.



Figura 9. Equipo para la realización de los ensayos catalíticos.

El equipo de reacción consta de las siguientes partes:

- **Reactor:** es un reactor tubular de cristal de cuarzo de 53 cm de longitud y 22 mm de diámetro interno. En su interior tiene una placa de cuarzo porosa, donde se colocará el catalizador durante la reacción, esta placa se encuentra en la mitad de la longitud del reactor aproximadamente. Contiene también un tubo interno concéntrico al reactor que se extiende hasta la placa de cuarzo porosa, en él se introduce un termopar tipo K cromel-alumel que permite medir y controlar la temperatura del catalizador.
- **Caudalímetros:** gracias a este dispositivo se pueden regular y controlar los gases que entran en el reactor. Dispone de varios caudalímetros, uno para cada gas utilizado en la reacción.
- **Horno:** el horno es un dispositivo de metal cilíndrico, con un hueco en su interior donde se coloca el reactor tubular.
- **Desecador:** este dispositivo se encarga de evitar que entre agua al detector, evitando así problemas de funcionamiento. Es una pieza tubular de cristal con un lecho fijo por donde pasan los gases, en sus dos extremos se le inserta lana de cuarzo para que no puedan entrar partículas al analizador. Se sitúa entre la salida del reactor y la entrada al detector.
- **Detector:** la función de este equipo es analizar la corriente gaseosa y determinar la concentración de NO. Es un dispositivo muy preciso y exacto que nos informa de la concentración de NO de forma continua.
- **Bomba:** este elemento se encuentra conectado al detector de gases para permitir que este succione todo el gas necesario para realizar las mediciones de NO.

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

En el siguiente esquema se pueden ver todos los componentes que forman el sistema de reacción, como se sitúan y como interaccionan entre sí.

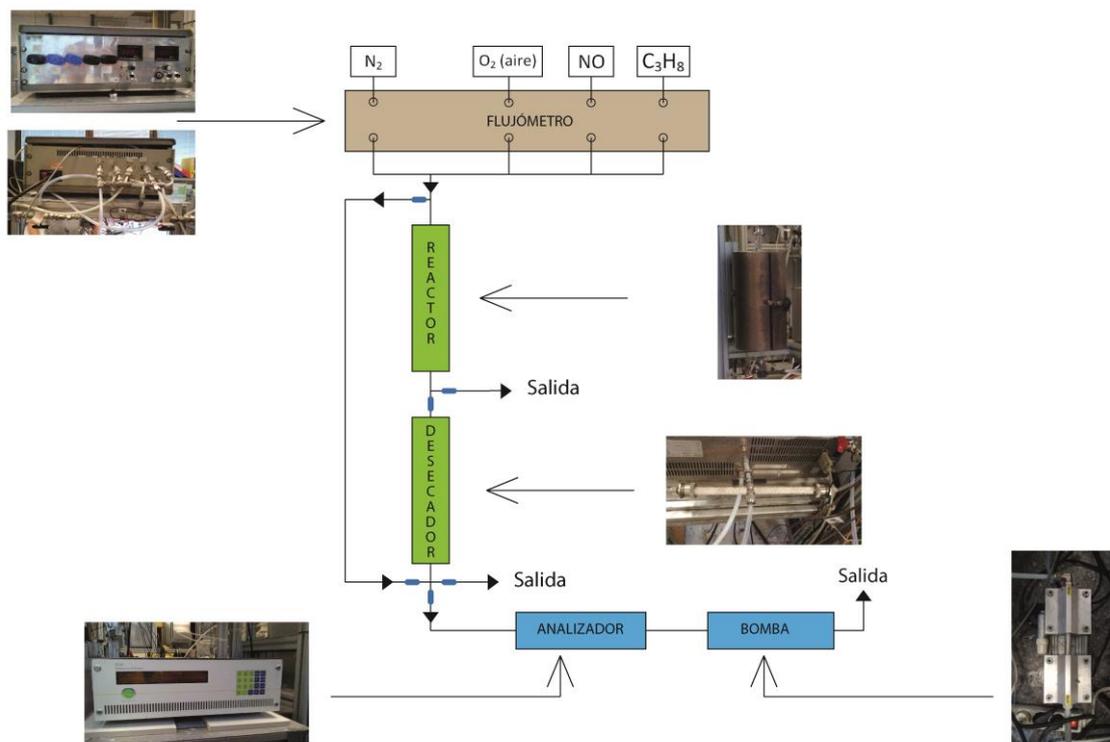


Figura 10. Esquema del sistema de reacción.

Tal como se observa en la figura 10, el sistema funciona del siguiente modo: los distintos flujos de gases, controlados por los caudalímetros, pasan a una válvula de tres vías, la cual permite mediante dos llaves todo-nada que el alimento pase por el reactor o pase al detector. Cuando el flujo pasa a través del reactor, en la salida se encuentran dos llaves todo-nada que permiten volver a seleccionar dos nuevos caminos. Uno de ellos conduce directamente al sistema de eliminación de gases (permitiendo una etapa previa de activación del catalizador) y el otro conduce la corriente de gas al analizador para poder obtener la medida continua de la concentración de NO. El analizador solo necesita una pequeña cantidad del flujo gaseoso para medir la concentración de NO, el resto de la corriente pasa directamente al sistema de eliminación. Una vez medida, esta pequeña corriente gaseosa sale del detector para ir también a venteo.

3.4.2 Analizador de gases

El NO se analiza con un detector de quimioluminiscencia, pues con estos equipos se consiguen unas mediciones muy precisas y exactas, ya que estos detectores tienen una sensibilidad muy alta para el análisis de contaminantes de este tipo.

El equipo utilizado para las mediciones es un modelo Eco Physics 62c.

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Los detectores de quimioluminiscencia determinan la cantidad de NO a partir de la reacción del monóxido de nitrógeno con el ozono. Esta reacción genera NO_2 y O_2 como productos, tras esta reacción las moléculas de NO_2 se encuentran en un estado excitado y al volver a su estado fundamental emiten un fotón de luz. Este fotón es detectado por el fotomultiplicador, lo cual permite relacionar la emisión directamente esta señal con la concentración de NO.

Las reacciones que se producen son:



Este dispositivo posee también un generador de ozono necesario para la reacción. Para ello, dentro del equipo se somete un flujo de aire a radiación ultravioleta, dando lugar a la generación de ozono a partir del oxígeno presente.



3.4.3 Ensayos catalíticos

Para realizar los ensayos de reacción primero se calibraron los caudalímetros de cada gas. Para realizar este calibrado se utiliza un burbujómetro que se conecta al caudalímetro, de tal manera que al pasar los gases, se forman burbujas cuya velocidad depende del caudal de gas que recorre el sistema. Se mide el tiempo que la burbuja tarda en recorrer un volumen conocido del burbujómetro (10ml) y a partir de estos tiempos medidos, se representan los caudales experimentales frente a los medidos en los caudalímetros, obteniéndose una recta de calibrado.

Las figuras 11, 12, 13 y 14 muestran las rectas de calibrado obtenidas para cada uno de los gases:

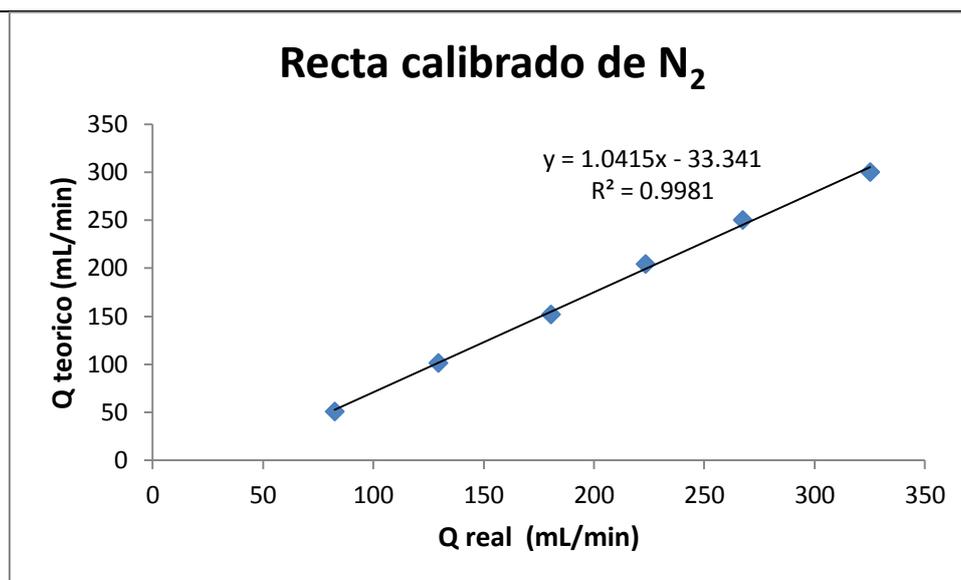


Figura 11. Recta de calibrado del N₂.

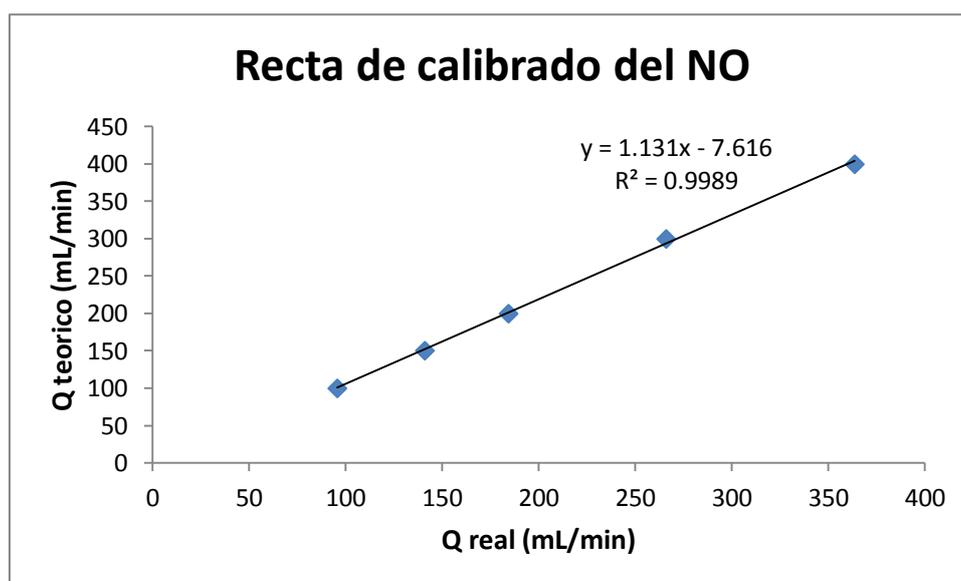


Figura 12. Recta de calibrado del NO.

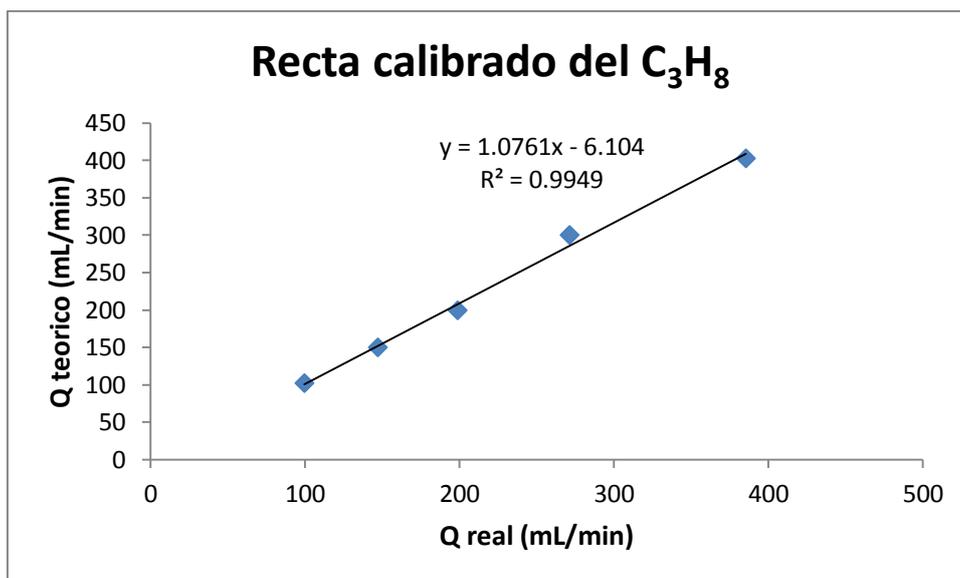


Figura 13. Recta de calibrado del C₃H₈.

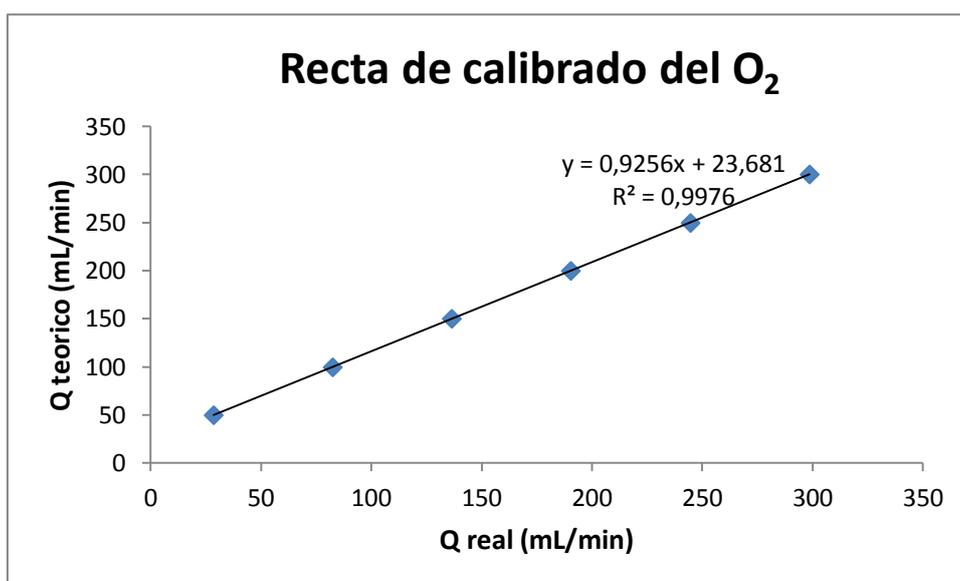


Figura 14. Recta de calibrado del O₂.

Mediante estas rectas de calibrado se halla el caudal que hay que introducir en los caudalímetros para que pase por el reactor el caudal real en cada caso.

Una vez calibrado se calcula el caudal de gases necesarios para conseguir la concentración deseada.

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

En la tabla 3 se reflejan las características de gases con las que se han realizado las reacciones y las concentraciones de las balas usadas en la expresión.

Tabla 3. Concentraciones en la bala y deseadas para la reacción.

Gas	Concentración en la bala	Concentración en la reacción
NO	1994 ppm	1000 ppm
C ₃ H ₈	5024 ppm	1000 ppm
O ₂	21 %	5%
N ₂	100 %	balance
Q Total		700 ml/min

A partir de las concentraciones de las balas de cada gas, podemos calcular los flujos de cada componente para obtener la concentración deseada de cada gas en nuestra mezcla.

Haciendo uso de la ecuación que se muestra a continuación calculamos el caudal para que la concentración de cada componente sea la adecuada:

$$Q_{deseado} \times [NO]_{bala} = Q_{Total} \times [NO]_{Reacción} \quad (30)$$

En la tabla 4 se pueden ver los caudales parciales resultantes a partir de la concentración de cada una de las balas:

Tabla 4. Caudales parciales y concentraciones de la reacción.

Gas	Concentración	Caudales parciales (ml/min)
NO	1000 ppm	351,00
C ₃ H ₈	1000 ppm	139,60
O ₂	5%	166,66
N ₂	balance	42,73
Total	-	700,00

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Todas las pruebas catalíticas se realizan con estos caudales, lo que permite obtener la concentración de gases deseada. La masa de catalizador que se utiliza es 0,5 gramos en cada test catalítico.

Una vez fijadas las condiciones de reacción se siguen los siguientes pasos para realizar el experimento:

- Preparación del catalizador: previamente al comienzo del test catalítico, se tamiza el catalizador en granos de tamaño entre 0,2 y 0,4 mm. Esto se debe a que no se puede colocar la zeolita como sólido en polvo dentro del reactor, ya que, podrían aparecer caminos preferenciales de paso del gas o producirse problemas por pérdidas de carga. Para conseguir la granulación del catalizador se preparan pastillas de éste en un troquel a presión, para luego molturarlas en un mortero y tamizarlas utilizando un tamiz con la luz deseada, en nuestro caso entre 0,2 y 0,4 mm. Una vez tamizado el catalizador se puede introducir en el reactor.
- Activación del catalizador: La activación consiste en pasar un flujo de N_2 de unos 700 ml/min por el interior del reactor (conteniendo el catalizador), se deja que pase durante una hora a una temperatura de 700°C.
- Calibrado del detector: el siguiente paso será calibrar el detector, para ello se hace pasar un caudal de NO por el analizador y se corrige dicha lectura al valor analítico conocido y proporcionado en las especificaciones de la bala de NO.
- Ensayo catalítico: la reacción comienza midiendo la concentración de NO en el alimento de gases, bypaseando el sistema de reacción. Una vez medida la concentración inicial de NO, se cierra el bypass y se deja que el flujo de gases avance por el reactor. El rango de temperaturas estudiado varía de 700°C a 300°C, empezando la reacción a la temperatura máxima. Se mide la concentración de NO a la salida del reactor y se modifica la temperatura de 50 en 50°C hasta llegar a 300°C. Una vez terminada la reacción, se vuelve a la temperatura donde se haya producido la máxima conversión para corroborar este valor y comprobar que el catalizador no se desactiva durante la reacción y su actividad catalítica es la misma. Una vez finalizada la reacción, se pasa el alimento directamente por el analizador sin pasar por el reactor para volver a medir la concentración de NO del alimento, y así comprobar que no ha habido ninguna alteración en él durante el transcurso de la reacción.
- Limpieza del equipo: por último se ponen todos los caudales a cero excepto el de nitrógeno, que se utiliza para limpiar todo el sistema. Se limpian todos los caminos por los que ha pasado la mezcla de gases, manteniendo el analizador de NO encendido. Cuando éste marca una concentración nula, se puede cerrar también la corriente de nitrógeno y apagar todo el sistema de reacción.

CAPITULO 4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

El principal objetivo de este TFG era optimizar el proceso de preparación de los catalizadores basados en zeolitas intercambiadas con metales de transición. Para ello se prepararon diversas muestras por el método de intercambios iónicos intentando conseguir zeolitas con distintos porcentajes de intercambio.

Se prepararon 3 tipos de muestras unas con Ag, otras con Cu y otras con Ag y Cu.

- Zeolitas intercambiadas con plata

Para las muestras de plata se pretendía conseguir un 2%, 6% y 10% en peso de Ag, lo equivale a un 20%, 50% y 90% de intercambio respectivamente. Para preparar el intercambio iónico deseado se hicieron las siguientes consideraciones.

Se puede considerar que la zeolita está formada por óxidos de Si y Al, por tanto en un gramo de zeolita se cumplirá:

$$moles_{Al_2O_3} \times Mr_{Al_2O_3} + moles_{SiO_2} \times Mr_{SiO_2} = 1 \quad (31)$$

Por otro lado la zeolita ha sido suministrada por zeolyst y se sabe que la relación Si/Al=15 por lo que:

$$\frac{moles_{SiO_2}}{moles_{Al_2O_3}} = 30 \quad (32)$$

Teniendo en cuenta los pesos moleculares:

$$Mr_{Al_2O_3} = 102 \text{ g/mol}$$

$$Mr_{SiO_2} = 60 \text{ g/mol}$$

Y a partir de estas relaciones se deducen los moles de alúmina y de sílice.

Además se sabe que si se produce un 100% de intercambio la relación entre el aluminio y la plata debe ser uno pues la valencia de la plata (+) compensa la carga

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

negativa del AlO_4^- . Por lo tanto si el objetivo fuese conseguir un intercambio del 100%, la relación entre los moles de ambos elementos sería:

$$\frac{\text{moles}_{\text{Ag}}}{\text{moles}_{\text{Al}}} = 1 \quad (33)$$

Según el porcentaje de intercambio deseado se tiene una relación distinta entre los moles de plata y los de aluminio.

- Para la primera muestra (20% intercambio); 2AgZSM5

$$\frac{\text{moles}_{\text{Ag}}}{\text{moles}_{\text{Al}}} = 0,2 \quad (34)$$

- Para la segunda muestra (50% intercambio); 6AgZSM5

$$\frac{\text{moles}_{\text{Ag}}}{\text{moles}_{\text{Al}}} = 0,5 \quad (35)$$

- Para la tercera muestra (90% intercambio); 10AgZSM5

$$\frac{\text{moles}_{\text{Ag}}}{\text{moles}_{\text{Al}}} = 0,9 \quad (36)$$

Una vez calculados los moles necesarios de plata para cada muestra, se determinan los moles de nitrato de plata, pues es éste el reactivo que se utilizará como precursor y se calcula la masa necesaria para intercambiar un gramo de zeolita de muestra.

Una vez se conoce la cantidad necesaria de precursor, se prepararon los tres catalizadores. Si se quiere preparar una cantidad distinta de zeolita hay que aumentar proporcionalmente la masa de nitrato de plata calculada. En general se prepararon los catalizadores con una relación masa zeolita/ masa de agua de 0,01.

En la tabla se pueden ver las distintas cantidades de reactivos usados para los 3 catalizadores preparados

Tabla 5. Preparación primera serie de catalizadores.

Muestra	2AgZSM-5	6AgZSM-5	10AgZSM-5
ZSM-5 (gramos)	3,09	1,99	2,05
Temperatura (°C)	25	25	25
Agua Milli-Q (gramos)	100	200,45	199,52
Nitrato de plata (gramos)	0,09	0,18	0,34
Catalizador tras filtrado (gramos)	2,45	1,53	1,49

Una vez realizado el intercambio se filtran y secan las tres muestras en la estufa, observándose que siempre hay una pérdida de catalizador en el proceso de filtrado. Tras ello se calcinan y se tamizan las muestras para poder estudiarlas en reacción. Sin embargo al caracterizar las muestras por ICP, se observó que con el método convencional de intercambio iónico no se intercambiaba la totalidad de plata teórica en la zeolita. Por ello se procedió a estudiar modificaciones de este proceso con el fin de aumentar el contenido en plata de la zeolita. Así se hizo un segundo experimento tomando las cantidades de precursor y de zeolita calculados para conseguir un intercambio del 90%. Pero el intercambio se realizó a una temperatura de 75°C, en vez de hacerlo a temperatura ambiente. Esto permitía comprobar si un aumento de la temperatura durante el intercambio favorece la entrada de cationes plata en la zeolita. La muestra se preparó disolviendo el precursor en 200 mililitros de agua Milli-Q e introduciendo la zeolita y la disolución en un matraz de fondo redondo que se mantenía en un baño de silicona a 75°C y que se dejaba agitando 24 horas. El matraz se envuelve con papel de aluminio ya que, como se ha mencionado antes los cationes de plata son fotosensibles. Las condiciones usadas en este experimento aparecen reflejadas en la tabla 6.

Tabla 6. Preparación de catalizador a 75°C.

Muestra	10AgZSM-5-T
Temperatura (°C)	75
ZSM-5 (gramos)	2,001
Agua Milli-Q (gramos)	201,913
Nitrato de plata (gramos)	0,370
Catalizador tras filtrado (gramos)	0,890

Tras analizar la plata intercambiada se observó que aunque se mejoraba la cantidad de plata introducida respecto de la muestra equivalente de la primera serie, el resultado obtenido no era el deseado. Por ello se propuso un nuevo método de intercambio,

basado en hacer intercambios iónicos sucesivos. Para ello, se preparó un primer intercambio, como el descrito anteriormente en la tabla 5 para preparar la zeolita 10AgZSM5, y tras filtrar y secar el catalizador la muestra, se vuelve a introducir en un matraz de fondo redondo con la disolución de nitrato de plata, tras otras 24 horas el catalizador se filtra se seca y de esta forma se obtiene el catalizador. Además en este caso se añade una cantidad de nitrato de plata superior a la calculada mediante las expresiones 31-36 que corresponden a la cantidad estequiométrica (las condiciones de preparación aparecen en la tabla 7). Una vez realizados los dos intercambios se calcina la muestra en la mufla con la misma rampa de calentamiento que en los experimentos anteriores.

Tabla 7. Preparación catalizador por intercambios sucesivos (10AgZSM5)

Intercambio	1er intercambio	2do intercambio iónico
Temperatura (°C)	25	25
ZSM-5 (gramos)	1,84	0,95
Agua Milli-Q (gramos)	202,62	200,00
Nitrato de plata (gramos)	0,53	0,51
Catalizador tras filtrado (gramos)	0,95	0,78

En este caso la cantidad de plata introducida fue próxima a la deseada por lo que esto se considero como el método más adecuado para preparar zeolitas intercambiadas con un elevado contenido en plata.

- Zeolitas intercambiadas con cobre

La preparación de la zeolita con cobre se realizó siguiendo los cálculos descritos para preparar las zeolitas intercambiadas con plata, pero teniendo en cuenta que en este intercambio se utiliza como precursor el nitrato de cobre. Además, debido a que el cobre se intercambia como iones Cu^{2+} , la relación máxima del aluminio con el cobre que se puede conseguir en un intercambio completo al 100% es de 2:1, es decir que por cada mol de Cu^{+2} introducido se necesitaran dos moles de AlO_4^- .

$$\frac{moles_{Cu}}{moles_{Al}} = 0,5 \quad (37)$$

Así, si se conoce esta relación, y la relación entre el aluminio y el silicio de la zeolita ZMS-5 (que es 15) descrita en el primer apartado, se pueden conocer los moles necesarios de cobre para realizar el intercambio, tal como se ha descrito en el punto anterior. Esta zeolita se preparó para un conseguir un porcentaje de intercambio del 20%

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Una vez preparada la mezcla de precursor, zeolita y agua se deja agitando durante 24 horas y cuando haya pasado este tiempo se filtra y se seca la muestra, posteriormente se calcina hasta 550°C y tras esto se procede a realizar el ensayo catalítico.

Tabla 8. Preparación catalizador con cobre.

Muestra	2CuZSM-5
Temperatura (°C)	25
ZSM-5 (gramos)	1,99
Agua Milli-Q (gramos)	102,23
Nitrato de cobre (gramos)	0,063
Catalizador tras filtrado (gramos)	1,853

En este caso la cantidad de cobre incorporado fue la deseada.

- Zeolitas con plata y cobre

Por último, se procedió a la preparación de un catalizador conteniendo ambos metales (Cu y Ag). Para ello se añadió cobre a una zeolita con plata preparada anteriormente, concretamente al catalizador 2AgZSM-5. El procedimiento usado fue el mismo que se ha descrito anteriormente. Para ello, se mezcla en un matraz aforado la zeolita con plata y el precursor (nitrato de cobre en este caso) disuelto en una cantidad de agua determinada, esta mezcla se dejó agitar durante 24 horas y pasado ese tiempo, la muestra se filtró a vacío y se secó, posteriormente se calcinó y se preparó para efectuar el test catalítico.

En este caso se pretendía obtener un porcentaje de intercambio al 20% de cobre en la zeolita que contenía un 20% de intercambio de plata. La cantidad de precursor de Cu que se añadió a la zeolita 2AgZSM5 aparece en la tabla 9.

Tabla 9. Preparación de zeolita con plata y cobre.

Muestra	2Cu2AgZSM-5
Temperatura (°C)	25
ZSM-5 (gramos)	0,685
Agua Milli-Q (gramos)	70,718
Nitrato de cobre (gramos)	0,023
Catalizador tras filtrado (gramos)	0,52

Como en el caso anterior la cantidad de cobre introducida en la zeolita con plata fue próxima a la deseada.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

El segundo objetivo de este TFG era la caracterización de los catalizadores obtenidos para poder determinar sus principales propiedades físico-químicas. Para ello se utilizaron varias técnicas:

4.2.1 Caracterización por ICP-AES

En la tabla 10 se pueden ver los resultados obtenidos al caracterizar por ICP la primera serie de catalizadores preparados (los descritos en la tabla 5). Esta técnica nos permite determinar: la relación Si/Al, el porcentaje en peso de plata en la zeolita, la relación Ag/Al y el porcentaje de intercambio real de las muestras. Como se puede observar ni el porcentaje de intercambio ni el porcentaje en peso de plata es el deseado en el caso de las muestras 6AgZSM5 y 10AgZSM5 ya que en el primer caso se pretendía conseguir un 60% de intercambio lo que equivaldría a un 6% en peso y en el segundo caso se quería obtener un 90% de intercambio que equivaldría a un 10% en peso. Tal como se refleja en la tabla esto no se consiguió y el porcentaje de intercambio obtenido fue menor al 30% en ambos casos. Solo con la primera muestra en la que se deseaba un intercambio del 20% es decir un 2% en peso se consigue un intercambio próximo al deseado.

Estos resultados indican claramente que el intercambio con cationes de plata no es sencillo y que es necesario buscar alternativas cuando se desean intercambios mayores del 20%.

Tabla 10. Resultados ICP-AES de la primera serie de catalizadores. (Descritos en la tabla 5).

Muestras calcinadas			
	2AgZSM5	6AgZSM5	10AgZSM5
Relación Si/Al	13,34	13,48	13,34
% peso Ag	1,5	2,2	2,72
Relación Ag/Al	0,14	0,19	0,23
% intercambio real	14	19	23
% intercambio deseado	20	60	90

Los resultados mostrados en la tabla 10 se corresponden con las zeolitas sin calcinar. Se estudiaron también por ICP las muestras calcinadas y los resultados obtenidos han mostrado que tal como se esperaba no existen cambios tras la calcinación de las muestras. Por ello sólo se mostrarán los resultados de ICP de las muestras ya calcinadas.

Tal como se ha discutido en el apartado anterior al no conseguir introducir la cantidad de Ag deseada en la zeolita, se modificó el proceso de intercambio trabajando a 75°C (tabla 6) para intentar introducir más plata en la zeolita. En la tabla 11 se pueden ver los resultados del ICP de la muestra preparada de este modo. Como se observa aunque mejora el resultado si se compara con el experimento anterior pues pasa del 23 al 33% de intercambio, el porcentaje de peso en plata y el porcentaje de intercambio siguen siendo menores de lo esperado.

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Por lo tanto se puede afirmar que un incremento de la temperatura durante el intercambio iónico favorece la entrada de plata en la zeolita, pero sigue sin conseguirse el porcentaje de intercambio del 90% que es el que se esperaba conseguir.

Tabla 11. Resultados ICP-AES de la muestra intercambiada con temperatura. (Condiciones descritas en tabla 6).

	10AgZSM5-T
Relación Si/Al	14,09
% peso Ag	1,73
Relación Ag/Al	0,33
% intercambio	33
% intercambio deseado	90

Por último se analizaron las zeolitas con plata preparadas utilizando la técnica de intercambios sucesivos (condiciones descritas en la tabla 7). Gracias a este procedimiento se aumentó el porcentaje de plata en la muestra tal como se observa en la tabla 12, consiguiendo llegar a un porcentaje de intercambio próximo al 60%.

Tabla 12. Resultados ICP-AES de la muestra preparada por intercambios sucesivos. (Descritos en la tabla 7)

	10AgZSM5-IS
Relación Si/Al	14,48
% peso Ag	3,09
Relación Ag/Al	0,59
% intercambio	59
% intercambio deseado	90

En cuanto a los catalizadores con cobre, en la tabla 13 se muestran los resultados de ICP-AES obtenidos.

Se puede observar que el intercambio con este metal es mucho más fácil que con la plata, ya que con un intercambio único a temperatura ambiente y utilizando la cantidad estequiométrica de precursor se consiguió el intercambio iónico deseado.

Estos resultados corroboran lo que describen algunos autores sobre las diferencias que hay en el intercambio iónico en función del metal utilizado. Así no todos los metales se intercambian con la misma facilidad. En nuestro caso resulta mucho más difícil intercambiar la plata que el cobre con la misma zeolita.

Tabla 13. Resultados ICP-AES del catalizador con cobre (Descrito en la tabla 8).

	2CuZSM5
Relación Si/Al	14,45
% peso Cu	0,71
Relación Cu/Al	0,22
% intercambio	22

Se analizó también por ICP-AES el catalizador con plata y cobre con un 20% de intercambio de cobre y de plata. En la tabla 14 se pueden observar los resultados obtenidos comprobando que el porcentaje de intercambio del cobre es el deseado. Mientras que la cantidad de plata introducida en la muestra es la misma que había antes de intercambiar el cobre. Por lo tanto se ha comprobado que el cobre no sustituye a la plata al intercambiarse, es decir, los dos metales pueden estar simultáneamente en la zeolita ocupando diferentes posiciones.

Tabla 14. Resultados ICP-AES del catalizador con plata y cobre. (Descrito en la tabla 9)

	2Cu2AgZSM5
Relación Si/Al	13,56
% peso Cu	0,72
Relación Cu/Al	0,23
% intercambio Cu	23
% peso Ag	1,5
Relación Ag/Al	0,14
% intercambio Ag	14

A partir de los resultados obtenidos se decidió trabajar con tres muestras que contenían distintas cantidades de plata: 2AgZSM5, 10AgZSM5-T y la muestra 10AgZSM5-IS y con la muestra que contenía Cu: 2CuZSM5 y con la muestra con ambos metales: 2Cu2AgZSM5.

La elección de estas muestras, permite relacionar la actividad de los catalizadores con la cantidad de plata presente en el catalizador y establece la influencia del tipo de metal en la actividad del catalizador

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

En la tabla 15 aparecen las principales características de los catalizadores utilizados.

Tabla 15. Características de los catalizadores estudiados en reacción.

Catalizador utilizado	Porcentaje de intercambio del metal	Si/Al	Porcentaje en peso de metal
2AgZSM5	14%	13,34	1,5%
10AgZSM5-T	33%	14,09	1,73%
10AgZSM5-IS	60%	14,48	3,09%
2CuZSM5	22%	14,45	0,71%
2Ag2CuZSM5	22% Cu y 14% Ag	13,56	1,5%Ag y 0,7%Cu

4.2.2 Caracterización por DRX

En la figura 15 se muestran los difractogramas de la: zeolita ZSM5, de la zeolita con plata sin calcinar (2AgZSM5) y de la zeolita con plata calcinada (2AgZSM5_C).

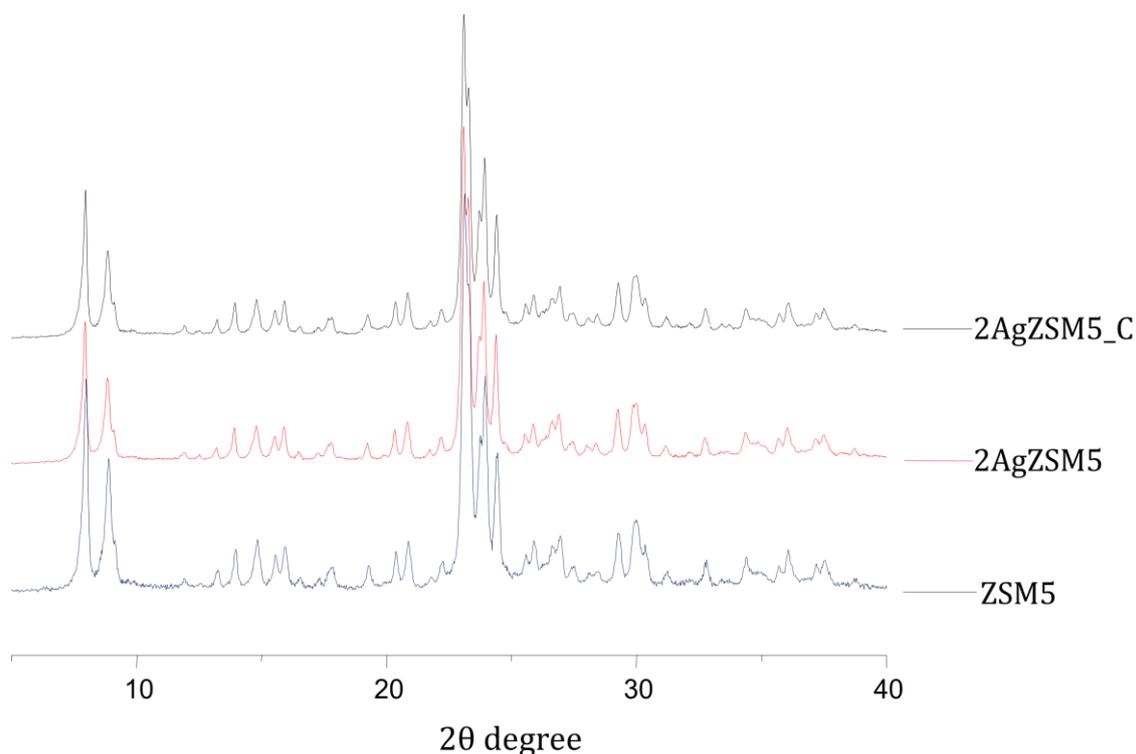


Figura 15. Comparación de los difractogramas de la ZSM5 y de la muestra 2AgZSM5 calcinada y sin calcinar.

Como se puede ver en la figura 15 no hay diferencias importantes entre el difractograma de la zeolita intercambiada y de la ZSM5 sin intercambiar, y tampoco se ven diferencias entre el difractograma de la muestra sin calcinar y calcinada. En todos los casos se observa únicamente los picos asociados a la zeolita ZSM5. Por lo tanto se puede afirmar que no existen cambios en la estructura cristalina de la zeolita después del intercambio ni tampoco tras la calcinación. Tampoco se observan picos adicionales en el difractograma de las muestras intercambiadas, esto supone que no han aparecido óxidos de plata durante la calcinación, mostrando que la zeolita posee una gran estabilidad y que la plata se encuentra bien dispersa sobre la misma.

En la figura 16 se comparan los difractogramas de las tres muestras intercambiadas con plata con 14, un 33 y un 60% de porcentaje de intercambio con el fin de analizar si la incorporación de una mayor cantidad de plata supone una alteración en la estructura del catalizador.

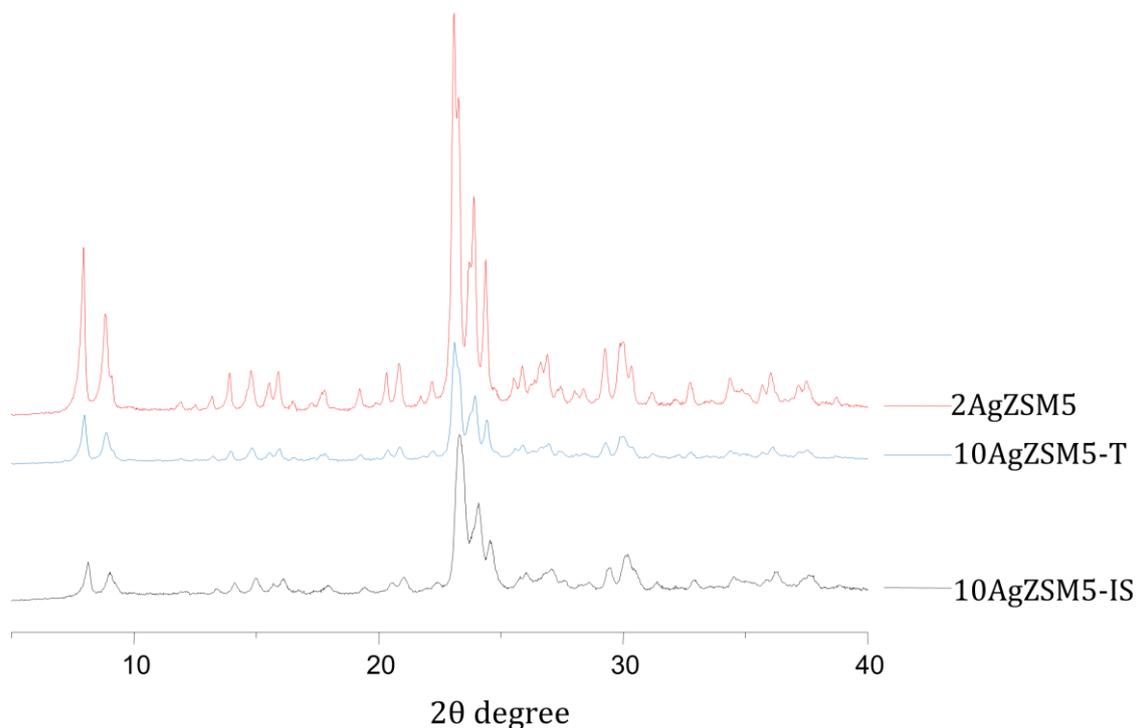


Figura 16. Difractogramas de las zeolitas ZSM5 con distintas cantidades de plata.

Tal como se observa en esta figura la posición de los picos de difracción no varía, y no hay picos nuevos, lo cual, nos indica que la estructura cristalina de todas las muestras no se ve modificada al introducir una mayor o menor cantidad de plata. Si que se observa un cambio en la intensidad de los picos en los difractogramas, dependiendo de la cantidad de plata intercambiada y cuanto más plata existe en el catalizador más anchos son los picos y menos intensos. Esta variación de la intensidad se puede explicar por un aumento de la densidad electrónica en la estructura del material, debido a la presencia de la plata, lo que produce una alteración en la intensidad de los picos asociados a la ZSM5 en el difractograma.

La figura 17 muestra los difractogramas de la zeolita intercambiada con cobre (2CuZSM5), la muestra con ambos metales (2Cu2AgZSM5) y de la muestra de plata con un intercambio del 20% (2AgZSM5) con fines comparativos.

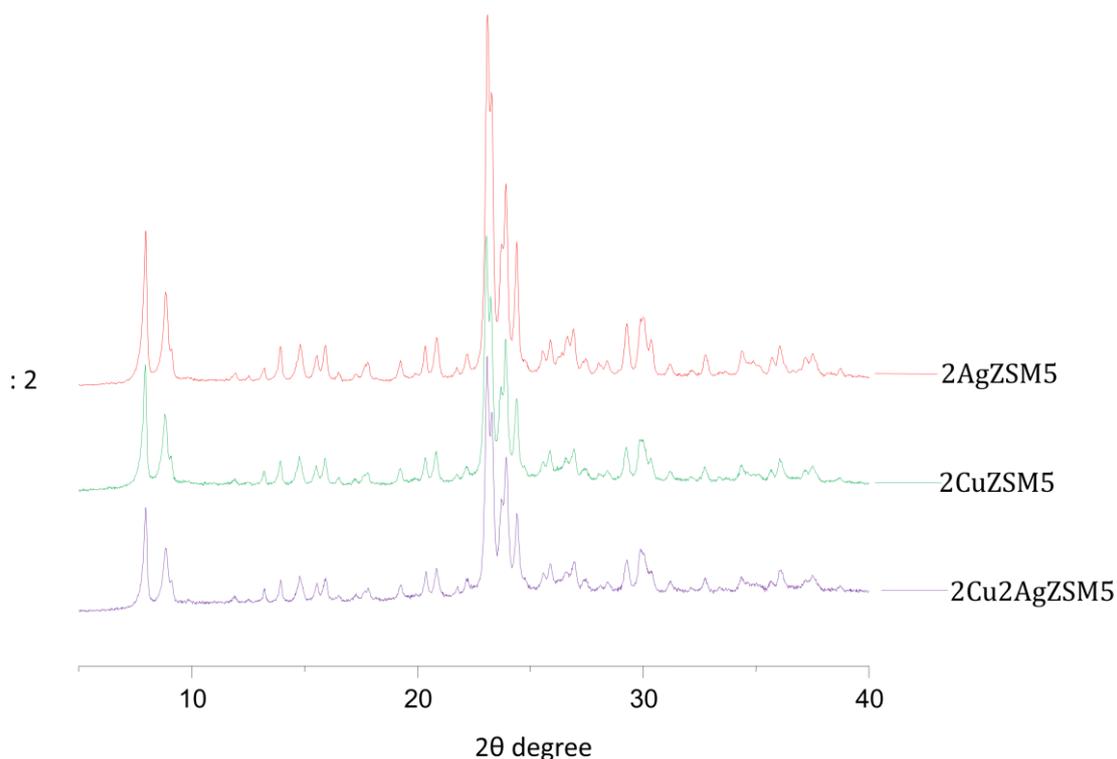


Figura 17. Difractogramas de la zeolita con plata, con cobre y con cobre y plata

En esta figura se ve que los difractogramas de la muestra de cobre, de la muestra de Cu y Ag y de la muestra de plata presentan los picos en el mismo lugar y no presentan picos adicionales, esto nos indica que la estructura cristalina de la zeolita no cambia al introducir plata, cobre o ambos metales en ella. Sin embargo se puede ver, al igual que se observa en la figura 16, que la intensidad de los picos varía dependiendo de los cationes intercambiados en la muestra. De tal forma que la intensidad de los picos de la zeolita disminuyen de forma considerable al introducir cationes de cobre en las muestras.

Se realizó también un estudio por difracción de rayos X de las muestras antes y después del test catalítico, para determinar si la estructura cristalina de la zeolita se ve afectada por la reacción catalítica.

En la figura 18 se muestran los difractogramas de las muestras de plata probadas en ensayos catalíticos. La línea sólida muestra el difractograma antes del ensayo catalítico (AR) y la línea punteada muestra el difractograma de la muestra tras el test catalítico (DR).

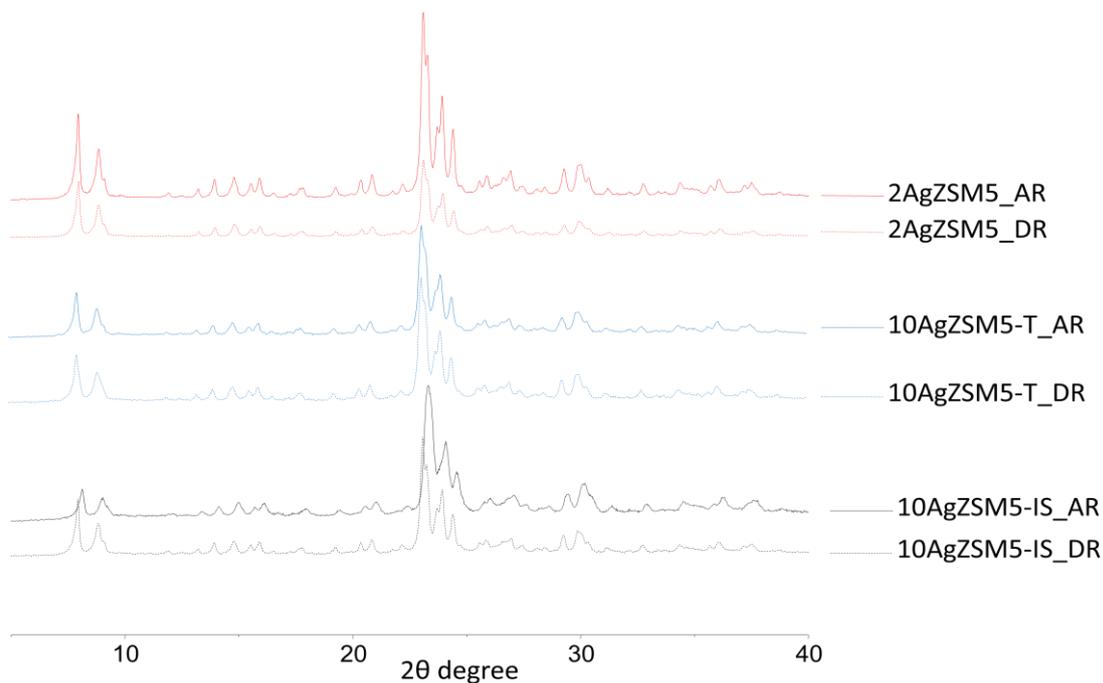


Figura 18. Difractogramas de las muestras de plata antes y después de los ensayos catalíticos.

Como se puede ver, basándonos en la posición y el número de picos de los difractogramas, la estructura cristalina de las muestras no se ve afectada por la reacción, ya que los picos de las muestras analizadas antes y después de la reacción son los mismos. Tampoco aparecen nuevos picos por lo que podemos afirmar que no se forman óxidos de plata durante el ensayo. Por otro lado se observa que tras la reacción hay una disminución en la intensidad de los difractogramas, lo que podría indicar una pérdida de cristalinidad en las muestras durante los ensayos catalíticos.

Análogamente, la figura 19 muestra los difractogramas de los catalizadores con cobre y con cobre y plata, antes y después de la reacción.

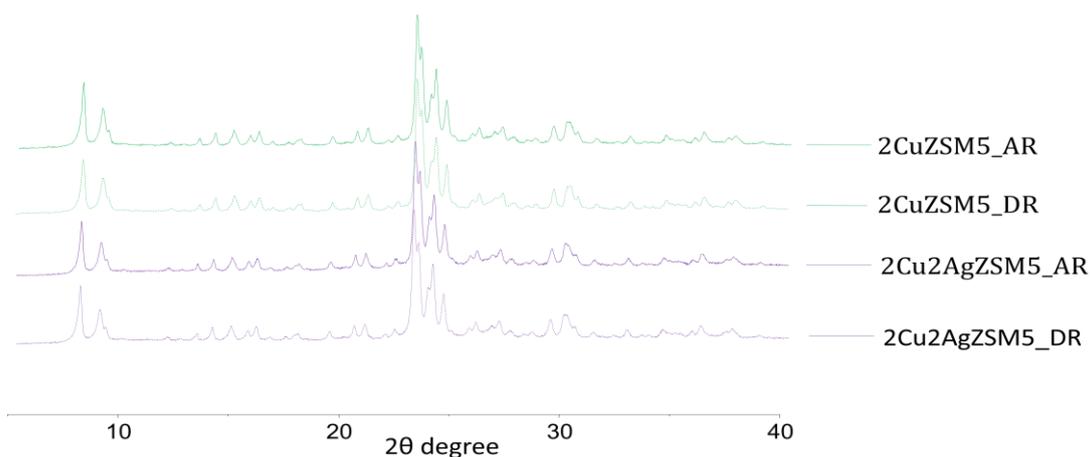


Figura 19. Difractogramas de las muestras de cobre y de cobre y plata antes y después de los ensayos catalíticos.

Como en el caso anterior se observa que la estructura de las muestras no se ve afectada por la reacción. Así no se ven picos nuevos por lo tanto se puede afirmar que no se forman óxidos de los metales intercambiados, tampoco aparecen picos desplazados lo que indica que la estructura cristalina no cambia. Sin embargo y contrariamente a lo que ocurriría con las muestras de plata la intensidad de los picos en la muestra de cobre y en la muestra de cobre y plata no varían tras la reacción, lo que podría indicar una mayor estabilidad de las muestras preparadas.

Por tanto, del estudio realizado por difracción de rayos X, se concluye que los catalizadores son estables y que los metales se encuentran bien dispersos en la zeolita y que durante la reacción no se producen modificaciones significativas en los catalizadores preparados aunque parece que la presencia de cobre confiere una mayor estabilidad a los catalizadores.

4.2.3 Caracterización por UV-visible

La técnica de espectroscopia de reflectancia difusa de UV-visible se aplica para identificar las distintas especies metálicas presentes en las muestras catalíticas.

En la figura 20 se pueden ver los espectros UV-visible de las tres muestras de plata 2AgZSM5, 10AgZSM5-T, 10AgZSM5-IS. Los tres espectros están normalizados con el fin de poder comparar mejor los espectros obtenidos

En las tres muestras se puede observar un perfil parecido: tres bandas, más o menos diferenciadas, que aparecen a la misma longitud de onda pero con intensidades diferentes dependiendo de la muestra analizada.

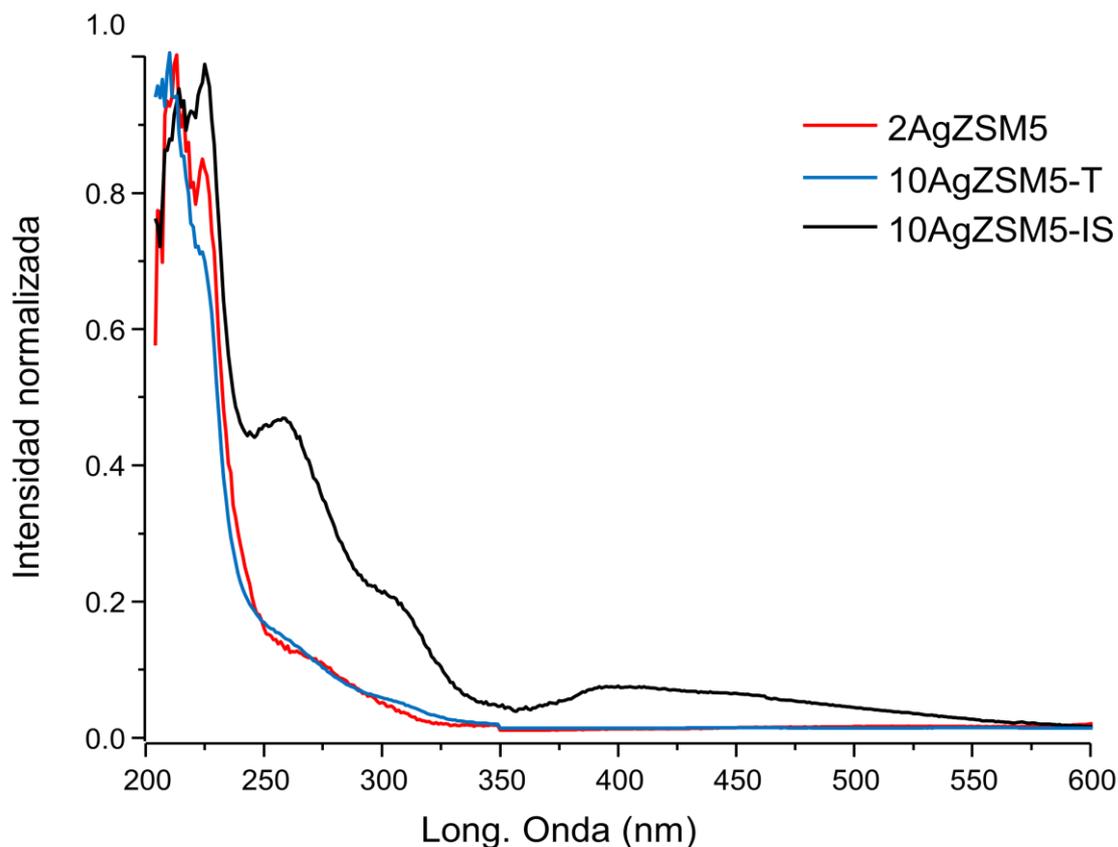


Figura 20. Espectros UV-visible de las tres muestras de plata probadas en reacción.

Como se puede observar, las tres muestras presentan tres bandas diferentes que nos indican que hay diferentes especies de plata. La primera banda se encuentra entre los 200 y los 240 nm de longitud de onda, y es atribuida a los cationes de plata (Ag^+) que ocupan posiciones de intercambio, son cationes de plata contiguos a cationes aluminio de la zeolita. En torno a una longitud de onda de 270 nm se puede ver una segunda banda que se corresponde a agrupaciones de plata metálica con densidad de carga positiva denominados clusters, este pico es mucho mayor en la muestra 10AgZSM5-IS. Esta diferencia se debe a que se ha intercambiado una cantidad de plata mayor, por lo que cabe esperar que haya más clusters que en las otras dos muestras. Por último se puede ver una tercera banda que se sitúa entre 315 y 405 nm con una intensidad mucho más pequeña que las otras dos. Ésta se corresponde con agrupaciones de plata metálica o clusters metálicos y con nanopartículas de este metal sin carga. Los resultados obtenidos por UV-visible obtenidos se corresponden con los descritos por Schuricht F., et al en zeolitas con plata [9].

En la figura 21, se observan los espectros UV-visible de la muestra de cobre (2CuZSM5), del catalizador que contiene ambos metales (2Cu2AgZSM5) y de la zeolita con plata con un intercambio similar al de la muestra que solo contiene Cu (2AgZSM5).

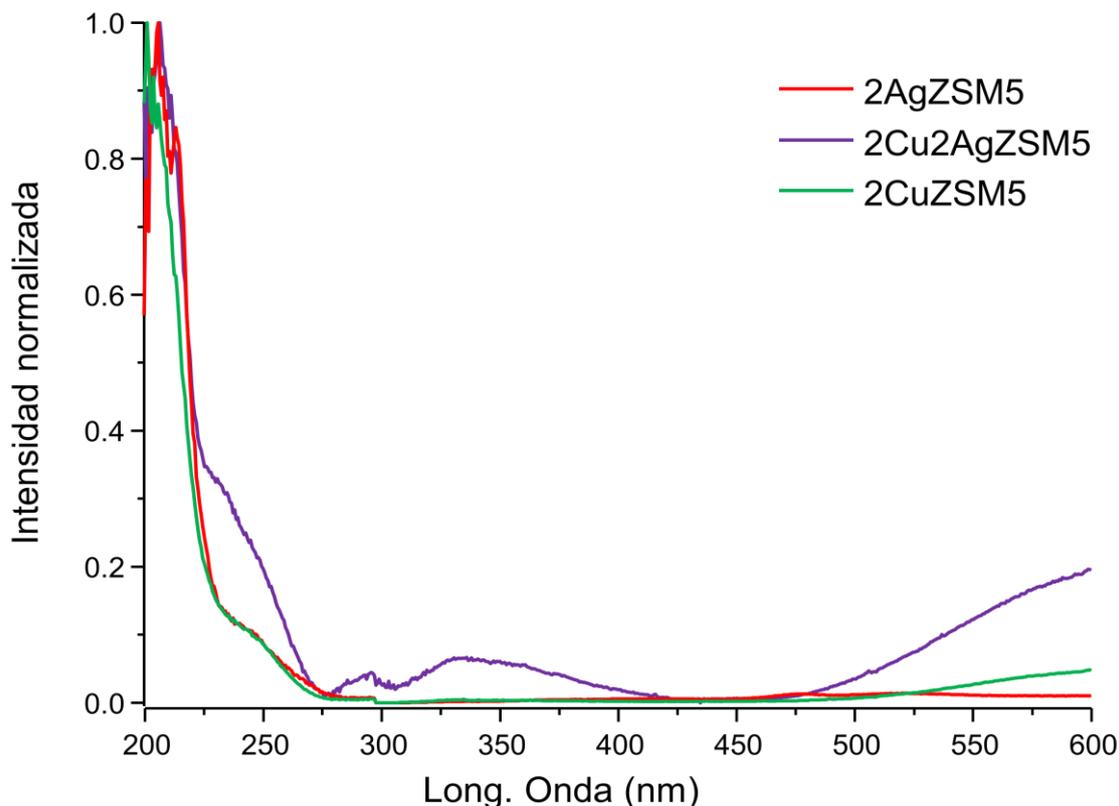


Figura 21. Espectros UV-visible de la muestra de cobre, de cobre y plata y de plata.

Tal como se observa en este caso aparece una banda en torno a 220 nm para las muestras de cobre, que indica la presencia de las especies de Cu^{2+} aisladas, es decir, como cationes de intercambio. Por otro lado, la banda que se extiende desde los 450 hasta los 600 nm indica la presencia, de nuevo, de cationes Cu^{2+} , pero en este caso en forma de pequeñas partículas de CuO [6]. En la muestra que contiene ambos metales, aparece una combinación de las bandas asociada, tanto a las especies de plata como a las de cobre.

4.2.4 Caracterización por reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada (TPR) se aplica para estudiar la reducibilidad de los metales presentes en los catalizadores. Para lograrlo, se hace pasar una mezcla reductora (en nuestro caso, H_2) a través de las muestras y se registra el consumo de esta mezcla reductora por parte de los catalizadores.

La figura 22 muestra los diagramas de TPR de los catalizadores de plata: 2AgZSM5, 10AgZSM5-T y 10AgZSM5-IS.

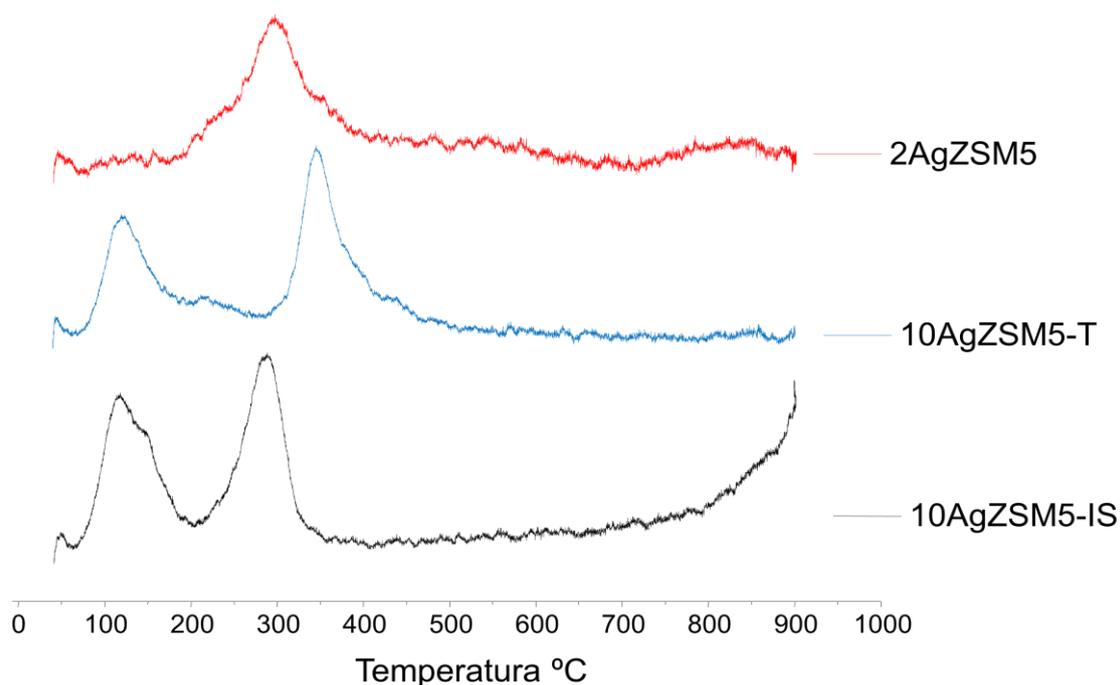


Figura 22. Reducción a temperatura programada de los catalizadores de plata

La muestra 2AgZSM5, con un contenido menor en plata, sólo presenta un pico de consumo de H_2 a 300°C. Este pico se atribuye necesariamente a la reducción de los cationes de plata (Ag^+) a plata metálica.

En la muestra 10AgZSM5-T se pueden ver dos picos de consumo de hidrógeno, el primero en torno a 120°C y el segundo situado hacia los 350°C. El primer pico está atribuido a la reducción de los iones de plata positivos (Ag^+), este consumo de hidrógeno tiene lugar a menor temperatura que en la muestra anterior debido a que hay mayor cantidad de plata en el catalizador y la estabilidad de estos cationes en el interior de la zeolita no será tan alta lo que permite que se reduzca más fácilmente. El segundo pico, que se observa entorno a los 350°C, se atribuye a la reducción de las agrupaciones de plata metálica con densidad de carga positiva ($Ag_n^{+\delta}$) [12].

El último perfil de TPR, que corresponde a la muestra con mayor cantidad de plata, muestra dos picos de consumo de hidrógeno igual que en la muestra 10AgZSM5-T. Estos picos se corresponden con las mismas especies que se han descrito anteriormente pero al ser mayor la cantidad de plata en el catalizador, el segundo pico de reducción se desplaza a temperaturas menores, lo que indica una menor estabilidad, o lo que es lo mismo, una mayor facilidad para la reducción de las especies de plata, efecto observado al incrementar la cantidad de metal en el catalizador [13].

Los resultados de TPR obtenidos son similares a los descritos en bibliografía, para zeolitas con Ag [12-14].

La figura 23 recoge los diagramas de TPR de las muestras: 2CuZSM5, que sólo contiene cobre; la muestra con ambos metales, 2Cu2AgZSM5, y la muestra 2AgZSM5, la cual solo incorpora Ag.

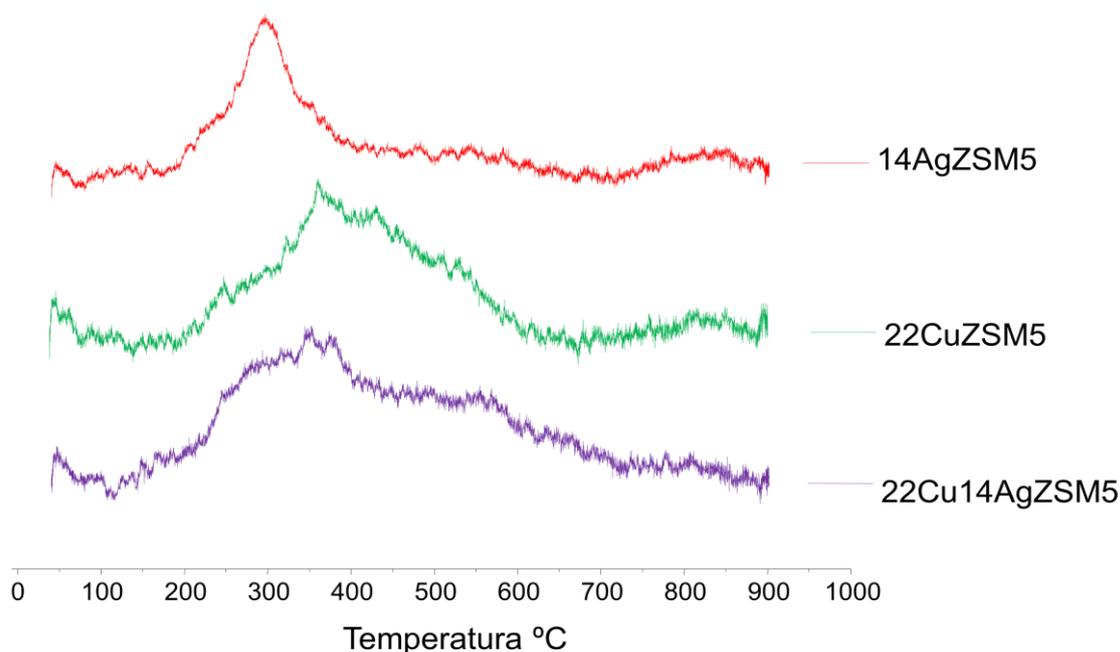


Figura 23. Reducción a temperatura programada de la muestra de cobre, con plata y cobre y con plata.

La muestra 2AgZSM5, presenta un único pico atribuido a la reducción de los cationes de Ag^+ a plata metal. La muestra con cobre presenta una banda muy ancha y poco definida. Este resultado contrasta con los descritos en bibliografía que indican que deberían aparecer dos picos: el primero, sobre 250°C atribuido a la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ y, un segundo pico que debido a la reducción de Cu^+ a Cu^0 sobre los 350°C [15]. Esta diferencia se puede explicar por la poca cantidad de cobre que contiene la muestra, que hace que ambos picos aparezcan solapados en una banda muy ancha que se extiende desde los 200°C hasta 500°C .

Por último se muestra el perfil de TPR correspondiente al catalizador con plata y cobre. Debido a la complejidad del sistema, ya que contiene dos metales, y a las múltiples combinaciones de procesos de reducción que pueden aparecer, se observa en el termograma una única banda poco definida que se extiende desde los 150°C hasta los 700°C y que solapa las bandas descritas anteriormente, lo cual indicaría, que esta banda se corresponde con los tres procesos de reducción descritos anteriormente.

Los resultados obtenidos por TPR mostraron que cuando la cantidad de Ag^+ añadida es menor las especies formadas son más estables. Por contra a mayor cantidad de plata en el catalizador las especies de Ag que se forman son más fácilmente reducibles. Asimismo se observó en las muestras con cobre que el cobre está como Cu^{2+} que se reduce a Cu^0 y en las muestras con

cobre y plata aparecen combinadas las especies de las muestras que solo contienen cobre o plata.

4.3 ENSAYOS CATALÍTICOS

Los ensayos catalíticos se realizaron con un flujo total de gases de 700 mL/min y una velocidad espacial de 84000 mL/g_{cat}·h, este valor de velocidad espacial es el que se usó para simular las condiciones de formación del contaminante.

En la figura 25 se representan los resultados obtenidos con las zeolitas ZSM5 intercambiadas con diferentes cantidades de plata.

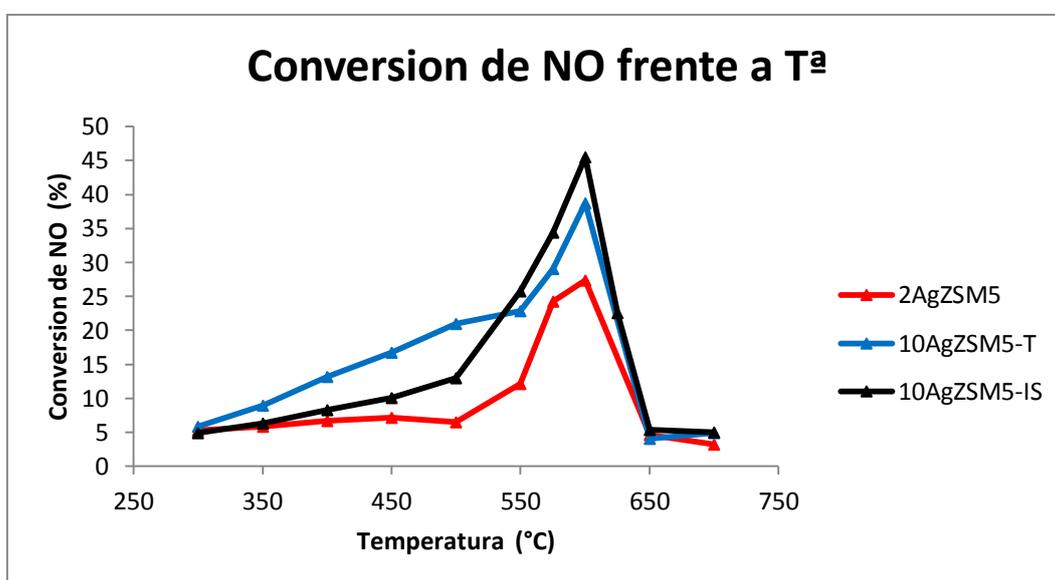


Figura 24. Reacción de eliminación de NO con las muestras de AgZSM5.

Tal como se observa la máxima conversión se obtiene alrededor de 600°C con todos los catalizadores, una vez se llega a este máximo la conversión desciende bruscamente al incrementar la temperatura, probablemente porque hay una reacción competitiva del propano con el oxígeno del aire. La conversión máxima es mayor cuanto mayor es la cantidad de plata en el catalizador, de tal forma que la muestra con mayor cantidad de plata alcanza un máximo de conversión del 45%. A temperaturas menores se observan diferencias y la muestra con el porcentaje de Ag intermedio, es la que consigue una mejor conversión de NO en el rango de 300 a 500°C. Esto podría relacionarse con el hecho de que aunque la cantidad de plata es menor, existe una mejor dispersión del metal. Al disminuir el contenido en plata la actividad baja, ya que aunque la plata está dispersa, la cantidad de centros activos es menor con lo que la conversión obtenida también es más baja.

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

Estos resultados muestran que la conversión de NO depende de la cantidad de plata presente en el catalizador.

Se estudió también la actividad de los catalizadores con cobre, ya que se sabe que este metal presenta una elevada actividad catalítica en la misma reacción cuando se utiliza amoníaco como reductor. Para ello se prepararon dos catalizadores uno que contuviese cobre y otro con cobre y plata.

En la figura 26 se muestran los resultados obtenidos.

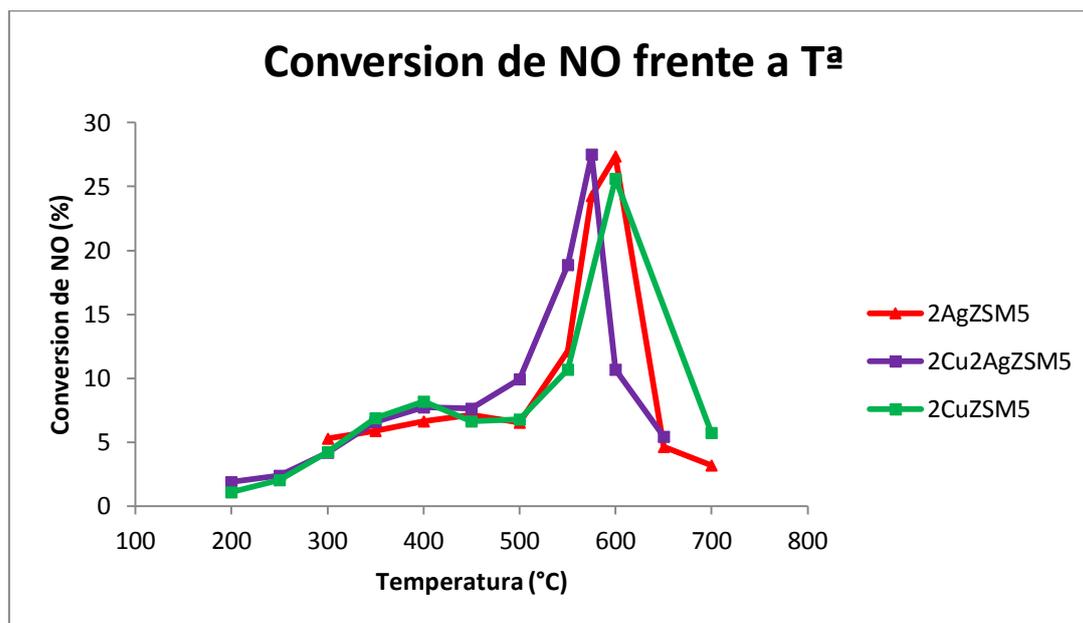


Figura 25. Reacción de eliminación de NO con la muestra de cobre, de plata y de cobre y plata.

Se observa que con todos los catalizadores comienza a haber conversión de NO a partir de 250°C, y esta aumenta hasta llegar a un máximo en 600°C en las muestras que contienen únicamente cobre o plata, mientras que en la muestra con cobre y plata alcanza la máxima conversión a temperaturas más bajas, en torno a 550°C. También se observa la aparición de otro pequeño máximo de conversión alrededor de 400°C que sólo se presenta en las muestras que contienen Cu, lo que se indicaría que la presencia del Cu favorece la actividad a temperaturas más bajas.

Asimismo los resultados parecen indicar la existencia de un efecto sinérgico Cobre-Plata que favorece la reducción de NO a temperaturas más bajas, lo que resulta muy interesante desde el punto de vista de su aplicación comercial. Asimismo cabe destacar que en estos experimentos el nivel de intercambio de los metales está en torno al 20%, lo que indica que en estos materiales, con una cantidad más pequeña de metal en el catalizador es posible conseguir actividad catalítica en esta reacción.

Por último, hay que resaltar que en todos los test catalíticos realizados tras hacer el barrido de temperaturas, se volvió a medir el punto de máxima conversión de la reacción para comprobar

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

que el catalizador no se desactivaba durante el proceso. Se vio que la repetición de las reacciones daba lugar a resultados similares a los obtenidos en la primera reacción, por lo que se puede afirmar que los catalizadores no se desactivan durante la reacción.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

En este TFG se ha comprobado que era necesario optimizar la preparación de los catalizadores de Ag, ya que el proceso de intercambio es más complejo con este metal que cuando se utiliza el cobre para la preparación de los catalizadores. En este trabajo, se ha determinado que para lograr una incorporación de Ag mayor en las zeolitas, es necesario someter a la zeolita a varios intercambios sucesivos con un exceso de precursor mientras que si se desea intercambiar cobre es suficiente con un único intercambio a temperatura y presión ambiente con la cantidad estequiométrica de precursor.

Los catalizadores, preparados se han caracterizado en todas las etapas de síntesis observando que este proceso no afecta a la estructura cristalina del material, resultados evidenciados en el estudio realizado por difracción de rayos X. Asimismo se ha comprobado que a niveles de intercambio bajos de plata, los resultados de TPR y de UV ponen de manifiesto la existencia de una sola especie de plata, que son los cationes de Ag^+ que se encuentran en posiciones de intercambio. Cuando se incrementa la cantidad de plata en el catalizador, los resultados obtenidos por TRP y UV ponen de manifiesto la existencia de más de una especie de plata. Probablemente se forman clusters de Ag con densidad de carga positiva. Por otro lado, los resultados obtenidos para la zeolita con Cu, indican que este metal se encuentra como cationes Cu^{2+} dispersos en el interior de la zeolita.

Los resultados catalíticos, muestran una dependencia de la actividad catalítica con la concentración de Ag que contiene el catalizador, así cuanto mayor es la cantidad de Ag, mayor es la actividad. La actividad máxima de conversión se obtiene a $600^{\circ}C$, con la zeolita que contiene un 60% de intercambio.

En cuanto a la influencia del tipo de metal el estudio comparativo realizado frente a catalizadores con Cu muestra que tanto la plata como el cobre presentan una actividad catalítica parecida para la reacción de SCR con propano, aunque la presencia del cobre mejora la actividad a temperaturas bajas. También se ha comprobado que la presencia de Cu en la muestra con Ag y Cu, desplaza el máximo de conversión a menor temperatura y que se observa una mejora de la actividad a temperaturas bajas, lo que indica la existencia de un efecto sinérgico entre la plata y el cobre.

CAPÍTULO 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Blasco; Ingeniería química, Tecnología del medio ambiente, UD.2 Contaminación atmosférica
- [2] Elisa García Hurtado; Eliminación de NO_x por reducción catalítica selectiva mediante el empleo de catalizadores zeolíticos.
- [3] Universidad de castilla la mancha, Ingeniería química Tema 2 eliminación de NO_x
- [4] Joaquín Martínez Ortigosa; Fe-Zeolitas como catalizadores para la reducción catalítica selectiva de NO_x con hidrocarburos.
- [5] International Zeolite Association; www.iza-online.org
- [6] J.Liu et al; RSC Adv, 2015, 5,104923
- [7] P.Nakhostin et al; Kinetics and Catalysis, 2015, Vol.56, No.5, pp.617-624
- [8] A.Satsuma et al; Ag clusters as active species for HC-SCR
- [9] F. Schuricht, W.Reschetilowski; Microporous and Mesoporous Materials 164 (2012) 135-144
- [10] J.Shibata et al; Applied Catalysis B: Environmental 54 (2004) 137-144
- [11] R.Bartolomeu et al; Applied Catalysis B: Environmental 150-151(2014) 204-217
- [12] T.Nanba et al; Journal of Catalysis 259 (2008) 250-259
- [13] J.Shibata et al; Journal of Catalysis 227 (2004) 367-374
- [14] R.Bartolomeu, A.Mendes, A.Fernandes, C.Henriques, P.da Costa, M.Ribeiro Catalysis Science and Technology (2015)
- [15] A.Sultana et al; Applied Catalysis B: Environmental 101 (2010) 61-67
- [16] S.Dzwigaj et al; Microporous and Mesoporous Materials 182 (2013) 16-24
- [17] B.Wichterolvá; Selective catalytic reduction of NO_x
- [18] K.Sawabe et al; Catalysis Today 153 (2010) 90-94
- [19] V.Houel et al; Journal of Catalysis 230 (2005) 150-157
- [20] J.Li et al; Catalysis Today 126 (2007) 272-278
- [21] K.Shimizu et al; Unique catalytic features of Ag nanoclusters for selective NO_x reduction and green chemical reactions

[22] K.Mathisen et al; Irreversible Silver (I) Interconversion in Ag: ZSM-5 and Ag: SAPO-5 by Propene and Hydrogen

[23] E.Kolobova et al; Fuel 138 (2014) 65-71

[24] S.A.Yashnik et al; Low-Temperature Activation of Nitrogen Oxide on Cu-ZSM-5 Catalysts

[25] F.Giordanino et al; Dalton Transactions, 2013, 42,12741-12761

[26] <http://www.sigma-aldrich.com>

ANEXOS

En este apartado se muestra un resumen de las fichas de seguridad que hacen referencia a los reactivos que se han utilizado en este TFG. Las fichas de seguridad se han obtenido de la empresa de la que se obtienen los reactivos, la cual es Sigma-Aldrich.

- Nitrato de plata:
No.CAS 7761-88-8.
Pictogramas de peligrosidad.



Indicaciones de peligro:

- | | |
|------|---|
| H272 | Puede agravar un incendio: comburente. |
| H290 | Puede ser corrosivo para los metales. |
| H314 | Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. |
| H410 | Muy tóxico para los organismos acuáticos con efectos nocivos duraderos. |

Declaraciones de prudencia:

- | | |
|----------------------|--|
| P210 | Mantener alejado del calor de superficies calientes, de chispas, de llamas abiertas y de cualquier otra fuente de ignición. No fumar. |
| P220 | Mantener o almacenar alejado de la ropa/materiales combustibles. |
| P260 | No respirar el polvo/ el humo/ el gas/ la niebla/ los vapores/ el aerosol. |
| P280 | Llevar guantes/ prendas/ gafas/ máscara de protección. |
| P305 + P351+
P338 | En caso de contacto con los ojos: aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando. |
| P370 + P378 | En caso de incendio: Utilizar polvo seco o arena seca para la extinción. |

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

- Nitrato de cobre
No.CAS 7761-88-8.
Pictogramas de peligrosidad.



Indicaciones de peligro:

- | | |
|------|--|
| H272 | Puede agravar un incendio |
| H302 | Nocivo en caso de ingestión |
| H315 | Provoca irritación cutánea |
| H318 | Provoca lesiones oculares graves |
| H400 | Muy tóxico para los organismos acuáticos |

Declaraciones de prudencia:

- | | |
|--------------------|---|
| P210 | Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. No fumar. |
| P220 | Mantener o almacenar alejado de la ropa/materiales combustibles. |
| P221 | Tomar todas las precauciones necesarias para no mezclar con materiales combustibles |
| P280 | Llevar guantes/ prendas/ gafas/ máscara de protección |
| P305 + P351 + P338 | En caso de contacto con los ojos aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos |
| P370 + P378 | En caso de incendio: Utilizar polvo seco o arena seca para la extinción. |

DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

PRESUPUESTO

1 INTRODUCCIÓN

Este apartado tiene como objetivo estimar el coste exacto de este Trabajo de fin de grado, teniendo en cuenta el coste de los materiales y equipos utilizados así como la mano de obra para realizar este trabajo.

Este presupuesto consta de un primer apartado de cuadros de precios descompuestos en el que se distinguen tres subapartados y un segundo apartado donde se describen los costes totales de realización a partir de los cuadros de precios descompuestos.

El precio del uso de cada equipo utilizado está fijado por el instituto de tecnología química (ITQ) el cual marca el precio que corresponda. Los costes de estos equipos están definidos en las tablas de instrumentación analítica.

Por último hay que añadir que se ha añadido a los costes totales un porcentaje del 15% como concepto de gastos generales, así como un porcentaje del 21% correspondiente al IVA. No se han tenido en cuenta costes directos complementarios ni tampoco costes indirectos.

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA

2 CUADRO DE COSTES DESCOMPUESTOS

En este apartado se diferencian tres capítulos correspondientes a los tres objetivos principales de este trabajo.

2.1 Preparación de los catalizadores

Tabla 16. Cuadro de costes descompuestos de la preparación de los catalizadores.

Materiales				
Unidades	Descripción	Precio Unitario (€/Ud)	Cantidad	Importe
Ud	Matraz fondo redondo 500mL	150,00	3	450
Ud	Imán agitador	1,88	3	5,64
Ud	Espátula de metal	2,97	1	2,97
Ud	Vaso de precipitados 100mL	2,47	3	7,41
Ud	Matraz Kitasatos 500 mL	202,00	3	606
Ud	Gomas de filtrado	4,35	3	13,05
Ud	Papel de filtrado	0,23	7	1,61
Ud	Viales de vidrio de 30mL	0,35	7	2,45
Ud	Bata blanca	15,75	1	15,75
Ud	Caja de guantes de látex	5,28	1	5,28
Ud	Mascarilla de sólidos	13,85	1	13,85
Ud	Gafas de seguridad	2,80	1	2,8
Ud	Rotulador	3,20	1	3,2
Ud	Rollo de papel de aluminio	1,56	1	1,56
Ud	Pinza de sujeción	5,30	3	15,9
Ud	Embudo de filtración	28,74	3	86,22
Importe total				1233,69

Reactivos				
Unidades	Descripción	Precio unitario (€/ud)	Cantidad	Importe (€)
gramos	Bote Zeolita CBV 3024 500 g	0,18	12,96	2,33
gramos	Nitrato de plata	2,36	2,02	4,77
gramos	Nitrato de cobre	0,09	0,09	0,01
litros	Agua Milli-Q	2,60	0,50	1,30
litros	Agua desionizada	1,45	2,00	2,90
litros	Acetona	0,70	3,00	2,10
litros	Agua destilada	0,50	4,00	2,00
Importe total				15,41

**DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE
ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN AIRE POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA**
