

Universidad Politécnica de Valencia
Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV)



PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN Ag-ZEOLITAS PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN CATALÍTICA DE AMONIACO

Trabajo Fin de Máster

Máster en Química Sostenible

Curso 2016-2017

Presentado por:

Irene López Hernández

Dirigido por:

Dr. Antonio Eduardo Palomares Gimeno

Dr. Jesús Mengual Cuquerella

Tutor experimental:

Joaquín Martínez Ortigosa

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1. Emisiones de amoniaco	
1.1. Origen y producción	1
1.2. Problemática de las emisiones.....	2
1.3. Amoniaco como agente reductor para la eliminación de NO _x	4
1.4. Marco legislativo.....	5
1.5. Métodos para el control de las emisiones de amoniaco	6
2. Reacción de oxidación catalítica de amoniaco (NH ₃ -SCO).....	8
2.1. Termodinámica de la reacción NH ₃ -SCO	9
2.2. Mecanismos propuestos para el proceso de oxidación catalítica de amoniaco	9
2.3. Catalizadores empleados en la reacción NH ₃ -SCO.....	11
3. Zeolitas	13

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS 15

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1. Materiales	17
2. Caracterización de catalizadores	18
2.1. Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente	18
2.2. Espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X	19
2.3. Difracción de Rayos X.....	19
2.4. Espectroscopia UV-Vis por Reflectancia Difusa	20
3. Ensayos catalíticos.....	20

3.1. Equipo de reacción	20
3.2. Detectores	22
3.3. Ensayos catalíticos	24
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
1. Síntesis y preparación de catalizadores	25
2. Estudios de actividad catalítica y caracterización de los materiales	29
2.1. Zeolita Y	29
2.1.1. Estudio del método de activación.....	30
2.1.2. Estudio del nivel de intercambio de plata.....	33
2.1.3. Influencia del co-cación de intercambio	35
2.2. Zeolitas CHA y RHO	39
2.3. Selectividad hacia los productos.....	45
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	49
REFERENCIAS	51

INTRODUCCIÓN

1. EMISIONES DE AMONIACO

1.1. Origen y producción

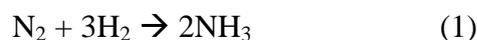
El amoníaco (NH_3) es un gas incoloro, tóxico, reactivo y corrosivo con un olor muy penetrante e irritante. Tras la invención del proceso Haber-Bosch para la síntesis de amoníaco (1920), ha sido posible la producción de este gas en grandes cantidades, de hecho, es uno de los productos químicos más producidos en el mundo [1] siendo ampliamente utilizado en fertilizantes, como agente reductor, como agente de limpieza, y como materia prima para numerosos productos químicos.

La industria productora de amoníaco ha experimentado un rápido desarrollo desde sus comienzos hasta la fecha. Según estadísticas de la Organización de las Naciones Unidas (ONU), los fertilizantes, los cuales están en su mayoría fabricados a partir de amoníaco, contribuyen a más del 40% de la producción de alimentos, posibilitando la alimentación de buena parte de la población. Así, la síntesis de amoníaco ha sido un pilar de la industria química y alimentaria, y ha supuesto un hito para la humanidad [2].

Durante el desarrollo del proceso de síntesis de este compuesto, fueron apareciendo varias dificultades cuyas soluciones han servido después en el desarrollo de otros muchos procesos. C. L. Berthollet propuso, por primera vez en 1787, que el amoníaco consistía en la combinación de nitrógeno e hidrógeno elemental. A partir de entonces, numerosos químicos destacados como W. H. Nernst, W. Ostward, F. Haber, etc. comenzaron a investigar sobre la síntesis de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno. Sin embargo, la ley de acción de masas y la ley del equilibrio químico no estaban descritas por aquel entonces, con lo que la concentración de amoníaco en el equilibrio no se podía predecir. Además, se comprobó que a presión atmosférica, el amoníaco era generado sólo a muy bajas temperaturas, mientras que se descomponía a altas temperaturas.

F. Haber fue el primero en proponer la utilización de una reacción a alta presión para producir el NH_3 , abandonando el punto de vista estático de las reacciones e introduciendo un concepto importante, la velocidad de reacción, utilizando el concepto de rendimiento espacio-tiempo en sustitución del rendimiento de reacción. Basado en este concepto, Haber desarrolló una tecnología de flujo cerrado para la producción de amoníaco, siendo el primer proceso catalítico presurizado de la historia industrial y sirviendo como base para otros procesos como la síntesis de metanol y la síntesis Fischer-Tropsch entre otros. En 1908 Haber firmó un acuerdo con Baden Aniline and Soda Company (BASF), quedándole asignada a Carl Bosch la labor del desarrollo industrial: diseño de métodos económicos para la producción

de hidrógeno y nitrógeno, búsqueda de catalizadores estables y eficientes para el proceso y desarrollo de materiales y equipamiento adecuados para la síntesis de amoníaco a alta presión conocido como el proceso de Haber-Bosch, el cual consiste en la reacción directa de hidrógeno y nitrógeno elemental (Ec. 1).



Después de un siglo desde el desarrollo del proceso, la síntesis catalítica de amoníaco ha experimentado numerosos avances. La capacidad de producción de una unidad ha sido aumentada desde las 5 toneladas diarias de amoníaco a las 2200 toneladas por día actuales. Además, la presión empleada en la reacción ha disminuido a 10-15 MPa desde los 100 MPa de los que se partía al principio. El consumo energético ha bajado de 78 GJ a 27.2 GJ. Sin embargo, al ser uno de los productos químicos más producidos mundialmente, sigue consumiendo un 2% del suministro energético mundial y en su producción se emiten más de 400 Mt de CO₂, lo que conlleva un 1.6% de las emisiones totales de CO₂, gas que contribuye al efecto invernadero del planeta [2].

1.2. Problemática de las emisiones

El NH₃ es un compuesto reactivo y tiene un importante impacto en la atmósfera y en los ecosistemas terrestres. Así, como es un gas alcalino, puede neutralizar fácilmente sulfatos y ácido nítrico para formar sulfato de amonio y nitrato de amonio, los cuales son los mayores constituyentes de los aerosoles inorgánicos secundarios encontrados en la atmósfera, teniendo un papel importante en la formación de partículas. Además, la deposición del NH₃ atmosférico sobre ecosistemas terrestres y acuáticos puede causar directa o indirectamente serios problemas medioambientales como la eutrofización o incluso puede alterar la diversidad biológica. La sobreexposición a concentraciones mayores a 300 ppm puede causar enfermedades en los pulmones como bronquitis y otras dolencias severas. La exposición a bajas concentraciones puede provocar irritaciones dermatológicas y oculares. Además, el amoníaco cuando es oxidado en procesos como la gasificación de biomasa, puede ser convertido en óxidos de nitrógeno los cuales son importantes contaminantes del aire [3].

Las emisiones de este gas a la atmósfera constituyen un grave problema de contaminación atmosférica. Sus emisiones tienen origen en diversas fuentes como actividades agrícolas (uso de fertilizantes), quema de biomasa, combustión de combustibles fósiles y procesos industriales.

Tras la concienciación sobre la problemática, varias son las normativas que se han publicado tanto a nivel europeo como a nivel nacional en un intento de frenar y disminuir las emisiones de este contaminante y muchos otros.

En la Fig. 1 se representa las tendencias de las emisiones de los principales contaminantes atmosféricos en Europa, entre ellos el amoniaco.

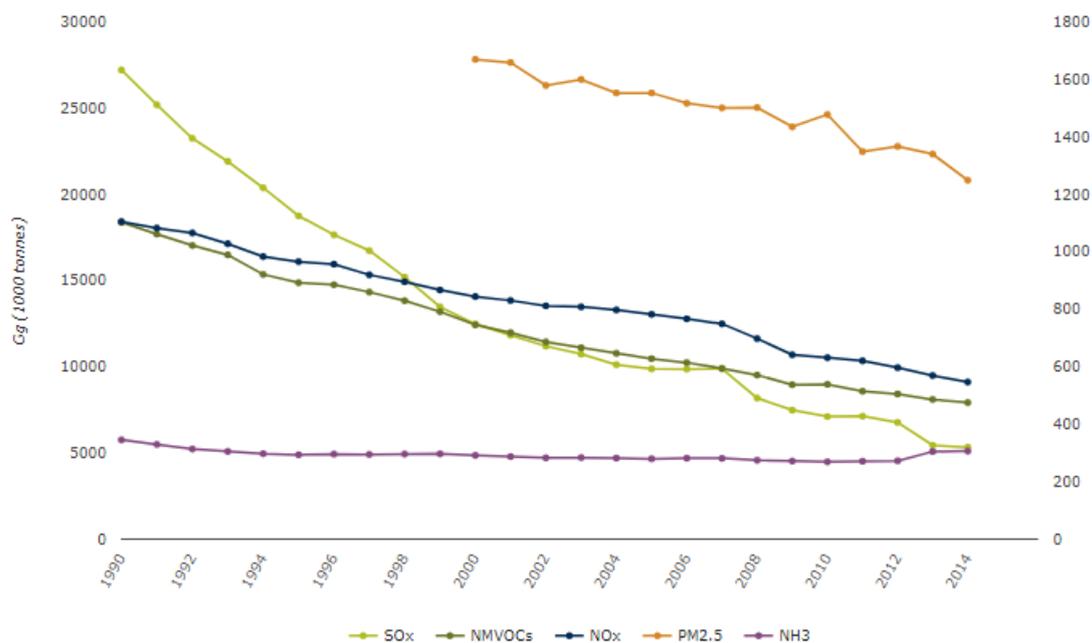


Figura 1. Emisiones de los principales contaminantes en Europa [4].

Los datos de la Fig. 1 reflejan que comparando con niveles de 1990, las emisiones de NH_3 se han reducido un 25% en los países miembros del grupo EU-28 y un 11% en los países miembros de la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA). Esta tendencia es la misma que la de los otros contaminantes, debido a las medidas legislativas sobre las emisiones que se han ido tomando paulatinamente en la Unión Europea (UE). El grupo de países EU-28 continúa en la obligación de mantener las emisiones de estos contaminantes por debajo de los límites propuestos por la Directiva de Techos Nacionales de Emisión (NECD). Pero esto no es suficiente, y se debe seguir trabajando en ello, ya que se estima que las emisiones de NH_3 aumentarán en un futuro cercano, no solo al incrementar el uso de fertilizantes, sino también por otros motivos como su uso en la automoción y en la industria como agente reductor para la conversión de NO_x a N_2 [5].

En la Fig. 2 se recoge la variación en la contribución de las emisiones de amoniaco en los distintos sectores que las generan en la UE. Los valores negativos indican que el sector ha contribuido a la reducción de las emisiones, mientras que los valores positivos indican un aumento de las emisiones en el sector y por lo tanto, un efecto negativo en la reducción de las emisiones de amoniaco.

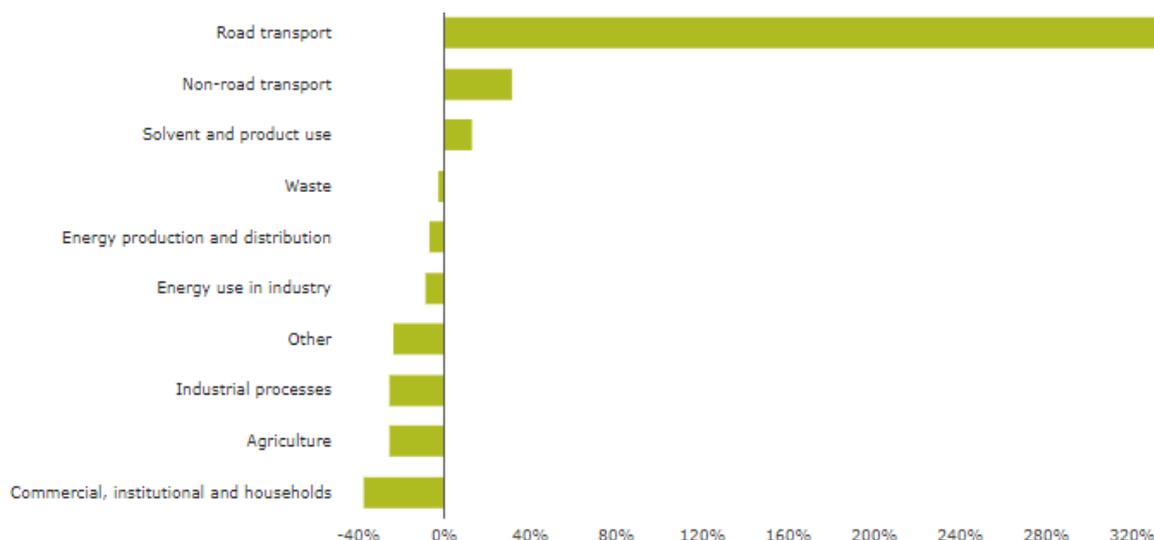


Figura 2. Porcentaje de cambio en las emisiones de NH_3 en los distintos sectores (1990-2011) en la UE [4].

Como puede verse en la Fig. 2, las reducciones de las emisiones de amoníaco conseguidas en sectores como la agricultura debido a cambios como el manejo de abonos orgánicos y a la disminución de fertilizantes nitrogenados, se ven contrarrestadas por el gran aumento en las emisiones que son producidas en el sector del transporte como ya se indicó anteriormente, debido al uso del amoníaco como agente reductor para la eliminación de NO_x en los gases de escape de los vehículos.

1.3. Amoníaco como agente reductor para la eliminación de NO_x

En el apartado anterior se ha puesto de manifiesto la relación entre las emisiones de amoníaco y el transporte por carretera. Esto se debe a que los coches diesel son la principal fuente de emisión de NO_x en atmósferas urbanas [6] y es necesario el control de este contaminante. Para ello, se suele utilizar una tecnología basada en el uso de una disolución de urea que es hidrolizada térmica o catalíticamente para producir amoníaco y dióxido de carbono (Ec. 2). El amoníaco generado es usado como agente reductor para la conversión catalítica de NO_x a N_2 (Ec. 3 y 4).



Pero el amoníaco que queda sin reaccionar en las reacciones (3) y (4) puede salir junto con los gases emitidos por el coche, lo que obliga también a controlar las emisiones de amoníaco.

El amoníaco, además se emplea para controlar las emisiones de NO_x de fuentes estacionarias como las calderas de combustión industriales. Esto puede llevarse a cabo mediante dos vías: i) reducción catalítica no-selectiva (SNCR) de NO_x con amoníaco, y ii) reducción catalítica selectiva de NO_x con amoníaco (SCR). En la tecnología SCNR la reacción del NO_x (Ec. 3 y 4) y el NH_3 es inducida térmicamente y tiene lugar a altas temperaturas (1073-1373 K), mientras que el proceso SCR es llevado a cabo en presencia de un catalizador y los NO_x pueden ser reducidos por el NH_3 a N_2 y H_2O (Ec. 3 y 4) rápida y efectivamente a temperaturas moderadas (520-680 K). En ambos casos hay que controlar el amoníaco residual que queda sin reaccionar. El proceso SCR tiene asociada una cantidad de amoníaco residual 5 veces menor que la tecnología SNCR, pero en ambos casos hay que controlar las emisiones de este otro contaminante [5].

1.4. Marco legislativo

La Unión Europea (UE) tiene el compromiso de velar por que la población esté protegida frente a los riesgos para la salud derivados de la contaminación atmosférica y para que los niveles de contaminación ya existentes no perjudiquen al medio ambiente.

En los últimos veinte años se han logrado grandes avances en la Unión Europea en relación con las emisiones atmosféricas antropogénicas y la calidad del aire, en particular gracias a una política en pro de las reducciones de los gases nocivos. La Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo [7] ha sido decisiva a este respecto al fijar límites máximos para las emisiones anuales totales de los Estados miembros a partir de 2010 correspondientes al dióxido de azufre (SO_2), los óxidos de nitrógeno (NO_x), los compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNM) y el amoníaco (NH_3). A causa de ello, entre 1990 y 2010 las emisiones de dióxido de azufre se redujeron en un 82 %, las de óxidos de nitrógeno en un 47 %, las de compuestos orgánicos volátiles no metánicos en un 56 % y las de amoníaco en un 28 % en la Unión Europea (Fig. 1). No obstante, como se indica en la Comunicación de la Comisión, de 18 de diciembre de 2013, titulada «Aire Puro para Europa», sigue habiendo importantes efectos negativos y riesgos para la salud humana y el medio ambiente.

Para seguir avanzando y con el fin de cumplir con los objetivos establecidos en esta materia, se ha publicado la Directiva 2016/2284 [8] relativa a la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes, modificando la Directiva 2003/35 por la que se establecen medidas para la participación del público en la elaboración de determinados planes y programas relacionados con el medio ambiente y derogando por entero la Directiva 2001/81 sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos.

En dicha Directiva se establece los compromisos de reducción de emisiones de los Estados miembros para las emisiones atmosféricas antropogénicas de dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNM), amoníaco (NH₃) y partículas finas (PM_{2,5}) e impone la elaboración, adopción y aplicación de programas nacionales de control de la contaminación atmosférica y el seguimiento de las emisiones y los efectos de éstos contaminantes.

El compromiso de reducción de las emisiones de NH₃ para España (tomando como año de referencia el 2005) son del 3% entre 2020 y 2029 y del 16% para cualquier año a partir de 2030 [8].

1.5. Métodos para el control de las emisiones de amoníaco

La creciente preocupación sobre la contaminación ocasionada por las emisiones de amoníaco ha provocado el desarrollo de diversas técnicas de eliminación de este contaminante.

Existen varios métodos para la eliminación del amoníaco de los gases residuales de distintas fuentes. Desafortunadamente, ninguno de los métodos desarrollados es una solución universal debido a que cada uno tiene sus limitaciones técnicas y económicas [5,9]. Los métodos más empleados son los siguientes:

- Oxidación térmica:

Esta técnica se basa en la oxidación térmica del amoníaco a nitrógeno y vapor de agua a temperaturas superiores a 1473-1523 K. Este proceso es utilizado en refinerías de petróleo, donde el amoníaco tras ser formado en operaciones como el hidrocrackeo es dirigido hacia la unidad de recuperación de azufre (Proceso Claus) donde es oxidado a altas temperaturas produciendo nitrógeno y vapor de agua [10].

- Condensación:

El amoníaco puede ser separado de otros gases no-condensables aumentando la presión, disminuyendo la temperatura o combinando estos dos parámetros.

La condensación de amoníaco es usada principalmente en las plantas de síntesis de amoníaco para su separación del resto de flujo de gases circulantes. Para ello se aprovecha que el punto de ebullición del amoníaco es de 240 K a 1 atm, mientras que si quiere la licuefacción del amoníaco a 298 K es necesaria una presión de 10 atm [5].

- Absorción:

Este proceso es usado para eliminar amoníaco de una fase gas a través de su transferencia a una fase líquida no-volátil.

El amoníaco es altamente soluble en agua pura y en disoluciones de ácidos inorgánicos como HCl, HNO₃, H₃PO₄ y H₂SO₄. De esta manera, durante este proceso, el amoníaco es absorbido en una disolución ácida diluida y es convertido a NH₄⁺. Esto posibilitaría además la obtención de productos como sulfato de amonio o fosfato de amonio que tras su recuperación y purificación pueden ser empleados como fertilizantes [5].

- Adsorción:

La adsorción de amoníaco puede ser llevada a cabo por fisisorción y por quimisorción, siendo el último proceso mucho más selectivo. La adsorción puede ser aplicada a una mezcla que contenga amoníaco y otros gases no-adsorbibles como H₂, N₂, Ar y CH₄. Debido a la naturaleza polar y básica de las moléculas de amoníaco, éstas pueden ser fuertemente adsorbidas en condiciones ambientales por adsorbentes con poros muy pequeños y con superficie ácida [5]. Los adsorbentes más comúnmente usados son carbón activo, zeolitas, alúmina y sílice [9].

- Biofiltración:

Los biofiltros son reactores biológicos que contienen un medio poroso colonizado por microorganismos para descomponer contaminantes del aire [5]. El aire contaminado se hace pasar a través de estos biofiltros y el amoníaco quedaría retenido por adsorción eliminándose del flujo de aire. Los microorganismos permiten que el amoníaco retenido sea oxidado a nitrito y nitrato a través de procesos nitrificación microbiana. Por último, el nitrito y el nitrato formados por procesos de desnitrificación biológica se transforman en NO, N₂O y sobre todo en N₂ [11].

- Descomposición catalítica:

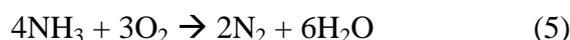
El amoníaco puede ser descompuesto catalíticamente en nitrógeno e hidrógeno a presión ambiente y a 600-800 K. Este proceso se utiliza sobre todo para la eliminación de amoníaco en gases reductores a altas temperaturas, evitando gastos energéticos. Sin embargo, esta técnica no es aplicable en gases que contengan oxígeno [9], lo que limita mucho su uso.

- Oxidación catalítica selectiva (NH₃-SCO):

Proceso usado principalmente para la eliminación de amoníaco en gases residuales que contienen oxígeno, por ejemplo en los efluentes de fuentes estacionarias y móviles en los que se utiliza el proceso de reducción catalítica selectiva (SCR) con NH₃ para eliminar los NO_x. Se basa en la oxidación de NH₃ a N₂ y H₂O empleando un catalizador selectivo [5]. Al ser la técnica empleada en este trabajo de fin de máster se desarrollará más ampliamente en el siguiente apartado.

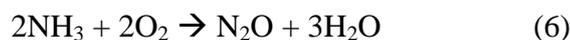
2. REACCIÓN DE OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE AMONIACO (NH₃-SCO)

La reacción de oxidación catalítica selectiva de amoníaco a nitrógeno es un método eficiente para el control de las emisiones a la atmósfera de este contaminante. Esta reacción se usa en diversas áreas, como en el tratamiento de efluentes gaseosos de distintos procesos industriales que contienen amoníaco, para el tratamiento del amoníaco residual del proceso NH₃-SCR y en la gasificación de biomasa, proceso en el que también se genera NH₃ que debe ser eliminado. La reacción (Ec. 5) se basa en la oxidación del NH₃ por el O₂ de la corriente gaseosa para dar nitrógeno y agua.



En general, los gases que se quieren tratar por este proceso van a contener oxígeno, que actuará como agente oxidante y no será necesario la introducción de ningún reactivo adicional en el flujo de gases de la reacción.

En esta reacción es muy importante la selectividad del catalizador, pues nitrógeno y vapor de agua son los productos deseados y se debe evitar la formación de otros subproductos contaminantes como óxido nitroso (N₂O) (Ec. 6) y óxido nítrico (NO) (Ec. 7).



2.1. Termodinámica de la reacción NH₃-SCO

El equilibrio termodinámico es fundamental en cualquier reacción química, por ello, en la Fig. 3 se muestra la dependencia con la temperatura de la energía libre de Gibbs y las constantes de equilibrio para las reacciones que tienen lugar durante la oxidación de catalítica de amoníaco.

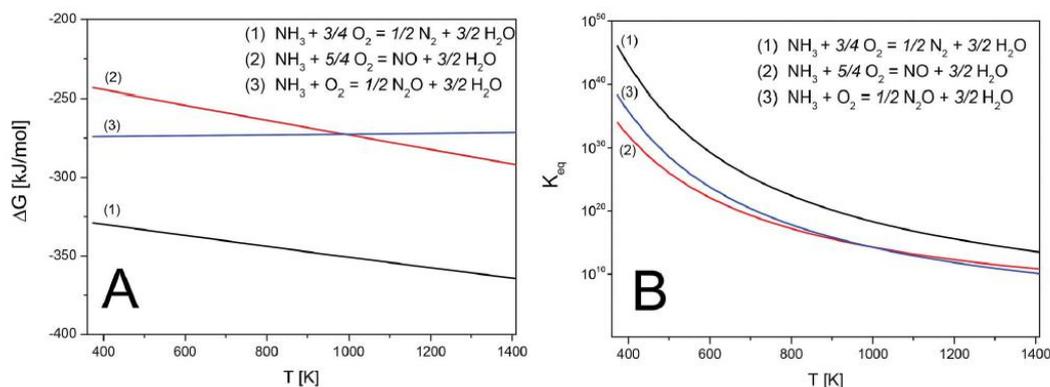


Figura 3. Dependencia con la temperatura de la energía libre de Gibbs (ΔG) (A) y de las constantes de equilibrio (K_{eq}) para las reacciones de oxidación de amoníaco [5].

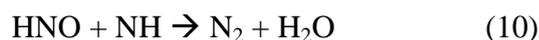
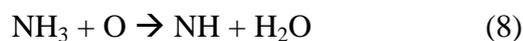
Como la condición de espontaneidad de un proceso es que $\Delta G < 0$, puede observarse claramente en la Fig. 3A, que la formación de nitrógeno es mucho más favorable termodinámicamente que la oxidación de amoníaco a NO o N₂O. Asimismo, la formación de N₂O es más favorable termodinámicamente que la formación de NO a temperaturas por debajo de 1000 K, mientras que a temperaturas más altas la formación de NO es más favorable que la formación de N₂O. La Fig. 3B muestra que los valores de K_{eq} son relativamente altos para las reacciones formuladas en un amplio rango de temperatura, por lo que no sólo la formación de N₂, sino que también la formación de óxidos de nitrógeno es posible. Por ello, además de la alta eficiencia de la conversión de amoníaco, la selectividad va a ser un factor muy importante que debe ser controlado en las condiciones de reacción empleando un sistema catalítico adecuado [5].

2.2. Mecanismos propuestos para el proceso de oxidación catalítica de amoníaco

El mecanismo de la oxidación de amoníaco ha sido estudiado por numerosos investigadores desde hace años. Han sido propuestos varios mecanismos los cuales dependen del tipo de catalizador empleado y de las condiciones de reacción.

Zawadzki [12] propuso un mecanismo para catalizadores con metales nobles que implica la formación de especies imida a través de la reacción con oxígeno atómico (Ec. 8). En el siguiente paso las especies imida son oxidadas por el oxígeno atómico

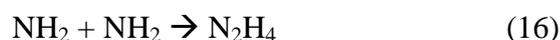
formando nitroxilo (Ec. 9). La reacción entre nitroxilo y la especie imida produce N_2 y H_2O (Ec. 10). Otros productos como NO , N_2O y H_2O se forman con reacciones que involucran a los compuestos intermedios de la reacción: HNO , NH , HNO_2 y O_2 (Ec. 11, 12a y 12b).

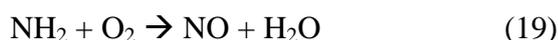


Tal como se ve, la formación de oxígeno atómico es crucial en este mecanismo y éste puede ser producido por la recombinación de especies OH (Ec. 13) y/o por la disociación de O_2 catalizada por el metal noble (Ec. 14). Este último mecanismo es el que ha sido propuesto para metales nobles como Pt y Rh .



Williamson *et al.* [13] propusieron otro mecanismo cuando se utilizaban óxidos de metales de transición como catalizadores. En este caso el oxígeno que reacciona es el oxígeno superficial de los óxidos (O^{2-}). En primer lugar se forman especies amida debido a la extracción de un átomo de hidrógeno de las moléculas de amoniaco adsorbidas por el oxígeno superficial (Ec. 15). Luego se produce la recombinación de estas especies amida para formar hidracina (N_2H_4) (Ec. 16) la cual es oxidada a N_2 por O_2 (Ec. 17) y/o a N_2O (Ec. 18). El NO es formado por la reacción entre amida y O_2 (Ec. 19).





Otro mecanismo propuesto para la oxidación selectiva de amoníaco es la reducción catalítica selectiva interna (i-SCR) consistente en dos pasos (Fig. 4). En el primer paso, parte del amoníaco es oxidado a NO (Ec. 7). En el segundo paso, el NO es reducido por el amoníaco que no ha reaccionado en el primer paso (Ec. 3). Los productos principales son N_2 y H_2O . En este último paso también es posible la formación de N_2O (Ec. 20).

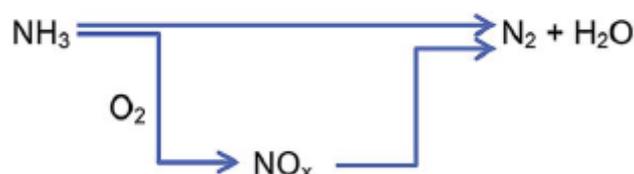


Figura 4. Esquema del mecanismo i-SCR [2].



2.3. Catalizadores empleados en la reacción NH_3 -SCO

Los catalizadores para la oxidación catalítica selectiva de amoníaco han de operar en un rango de temperaturas relativamente bajo para reducir los costes adicionales del calentamiento de los gases a tratar. Además, estos catalizadores han de ser estables en presencia del vapor de agua producido en la reacción y de otros componentes que puedan estar presentes en los gases que vayan a ser sometidos a reacción (CO_x , SO_x) [3].

Se han estudiado catalizadores de distintos tipos para esta reacción pudiéndose dividir en tres grupos principales: i) catalizadores basados en metales nobles, ii) catalizadores basados en óxidos de metales de transición y iii) zeolitas modificadas [5].

Chmielarz *et al.* estudiaron catalizadores de metales nobles (Pt, Pd y Rh) soportados sobre la hidrotalcita Mg-Al [14]. La mayor conversión de amoníaco se consiguió en presencia del catalizador de Pt (98% a 573 K), sin embargo la selectividad a N_2 era relativamente baja (48% a 573 K). Los catalizadores de Pd y Rh era menos activos (89 y 66% de conversión de amoníaco, respectivamente) pero más selectivos a nitrógeno (58 y 72% a 573 K, respectivamente).

Gang *et al.* han estudiado catalizadores de CuO soportado sobre alúmina obtenidos por el método de impregnación empleando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como precursor de cobre y preparando una serie de tres catalizadores con 5, 10 y 15 %wt de cobre [15]. Los mejores resultados catalíticos para la reacción NH_3 -SCO se obtuvieron con la muestra que contenía un 10%wt de cobre (90% de conversión de amoníaco con un 97% de selectividad a nitrógeno a 573 K). Los catalizadores con cantidades más altas y más bajas de cobre fueron significativamente menos activos en la reacción.

Long y Yang [16] han mostrado que la zeolita ZSM-5 dopada con paladio tiene una alta actividad catalítica en esta reacción, obteniendo a 573 K una conversión de amoníaco del 80% pero con una selectividad a nitrógeno relativamente baja (73%). Mejores fueron los resultados obtenidos cuando el paladio fue introducido en distintas cantidades en la zeolita Y [17]. Se observó que la actividad catalítica de estas zeolitas modificadas aumentaba conforme aumentaba el contenido de metal noble. La selectividad a nitrógeno tenía el comportamiento opuesto.

Recientemente, se han publicado varios trabajos que describen la utilización de catalizadores basados en zeolitas intercambias con diferentes metales de transición para la reacción de NH_3 -SCO [5], siendo uno de los metales utilizado la plata.

Diversos autores [18,19] proponen el uso de catalizadores basados zeolitas con que dan lugar a unos buenos resultados en cuanto a actividad catalítica y selectividad hacia los productos. Los catalizadores utilizados son la zeolita con estructura tipo faujasita en su forma sódica o amónica. Los resultados publicados muestran que la zeolita tipo Y conteniendo sodio permite obtener una conversión del 100% a 200°C, pero presenta una selectividad hacia la formación de N_2O ligeramente alta [18]. La caracterización de este material revela la existencia de clústers con densidad de carga positiva y partículas de Ag metálica que son las especies responsables de la conversión catalítica del amoníaco a bajas temperturas. Por otro lado, los resultados publicados para la zeolita Y en su forma amónica reflejan una actividad catalítica elevada consiguiendo que la formación de N_2O esté menos favorecida que en el caso anterior [19].

En este trabajo se pretende utilizar zeolitas con plata como catalizadores para la oxidación del NH_3 , por ello en el siguiente apartado se amplía la información sobre estos materiales.

3. ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos que presentan una distribución regular de poros y/o cavidades de dimensiones moleculares. Se trata de una red de tetraedros (TO_4) unidos entre sí a través de los átomos de oxígeno. El átomo T, de los tetraedros, es habitualmente Si y Al. En su estructura se generan redes ordenadas que contienen canales y cavidades de dimensiones moleculares que no superan los 20 Å de diámetro (materiales microporosos). Son materiales con baja densidad de red ($<19\text{-}21 \text{ T}/1000\text{Å}^3$) [20]. Actualmente existen 232 estructuras zeolíticas conocidas [21].

La fórmula estequiométrica que define a las zeolitas es $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O}$ donde:

- M = catión intercambiable (H^+ , catión orgánico o inorgánico)
- n = valencia del catión
- w = número de moléculas de agua
- (x+y) = número de tetraedros por celda unidad

Si la zeolita es totalmente silíceo, la combinación de los tetraedros de silicio da lugar a una zeolita sin carga cuya composición es SiO_2 . La sustitución de un átomo de silicio por uno de aluminio dota a la red de un defecto de carga que debe ser compensada por protones o cationes (orgánicos o inorgánicos) que se alojan en los canales, manteniendo así la electroneutralidad de la estructura (Fig. 5)

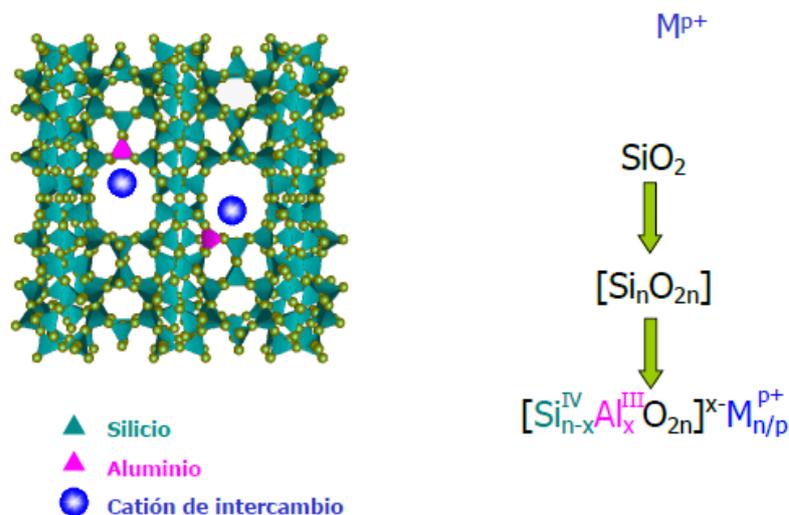


Figura 5. Representación de una estructura zeolítica con catión de intercambio [20].

La relación Si/Al define la cantidad de aluminio que tiene la zeolita y de esta dependen muchas de sus propiedades. La relación Si/Al es variable en un amplio rango, con valores comprendidos entre 1 e infinito. Cuando una zeolita presenta una relación $\text{Si}/\text{Al} = \infty$, es una zeolita pura sílice.

Los canales pueden ser mono-, bi- o tri- dimensionales según estén interconectados en una, dos o tres direcciones del espacio. Este sistema de canales aporta a las zeolitas una superficie interna muy elevada, lo que unido a la superficie externa puede hacer que la superficie de la zeolita alcance varios cientos de metros cuadrados por gramo de zeolita.

Las zeolitas pueden ser clasificadas según el tamaño de poro (Fig. 6), pudiendo ser de tamaño de poro pequeño (8 átomos de oxígeno), medio (10 átomos de oxígeno), grande (12 átomos de oxígeno) o ultragrande (>12 átomos de oxígeno).

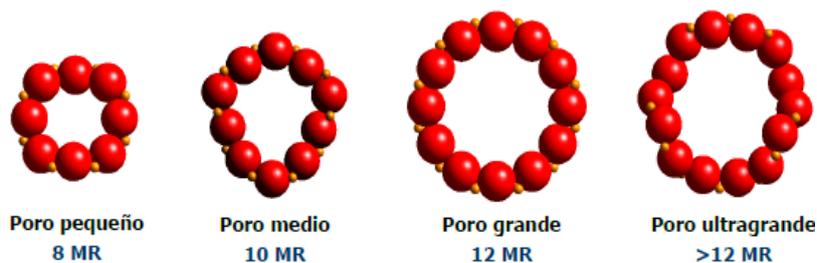


Figura 6. Clasificación de las zeolitas por tamaño de poro [11].

Las zeolitas son materiales muy versátiles debido a la gran variedad de estructuras y composición que permiten modificar sus propiedades lo que implica que tienen un gran número de aplicaciones. Son empleadas principalmente como intercambiadores iónicos (en detergentes, ablandamiento del agua o eliminación de metales pesados del agua), adsorbentes (en separaciones y purificaciones de gases actuando como tamiz molecular para adsorciones selectivas) y catalizadores (en los campos de refinado de petróleo, síntesis orgánica y en petroquímica presentando selectividad de forma hacia los productos y reactivos).

En este trabajo se van a utilizar tres tipos de zeolitas intercambiadas con plata como catalizadores para la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCO}$. Estas zeolitas son la faujasita (Y), la zeolita RHO y la chabazita (CHA), las cuales presentan distintas topologías y pueden ser preparadas con diferente relación Si/Al.

OBJETIVOS

La Química Sostenible tiene como objetivo el desarrollo de nuevos procesos y productos químicos que reduzcan o eliminen el uso y la emisión de sustancias nocivas para el Medio Ambiente. En ese amplio concepto se engloba el trabajo de este Trabajo de Fin de Máster cuyo objetivo es estudiar la eliminación de un contaminante atmosférico, el amoníaco, haciendo uso de una técnica catalítica, esto es, siguiendo uno de los 12 principios esenciales de la Química Sostenible: “Empleo y utilización de catalizadores siempre que sea posible”. Para ello se estudiará el uso de materiales zeolíticos con plata para ser empleados como catalizadores en la oxidación de NH_3 a N_2 .

Por ello, el objetivo principal de este trabajo es estudiar la actividad catalítica e identificar las especies activas de las zeolitas intercambiadas con plata para la reacción de oxidación catalítica de amoníaco. Para conseguir este objetivo se van a preparar catalizadores basados en las zeolitas Y, CHA y RHO. Se estudiará la influencia del nivel de intercambio de plata y de la relación Si/Al en la actividad y selectividad de los materiales y, se estudiará el método más adecuado de activación, así como la influencia de la especiación de la plata en la actividad catalítica.

Para conseguir este último objetivo, las zeolitas Ag-Y, Ag-CHA y Ag-RHO se caracterizarán utilizando varias técnicas como DRX y UV-Vis DRS, para tratar de dilucidar las especies de plata presentes en las estructuras zeolíticas tanto antes como después de la activación, y tras la reacción.

Se espera que la correlación de los resultados catalíticos en la reacción NH_3 -SCO con la información obtenida en la caracterización estructural y química de las Ag-zeolitas, permita un mejor conocimiento de los catalizadores y de la reacción estudiada.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**1. MATERIALES****• Zeolita Y**

La zeolita Y posee una estructura tipo faujasita (FAU) (Fig. 7A), cuya celda unidad está compuesta por dos tipos de unidades de construcción secundaria: los dobles anillos de 6 miembros (d6r) y las cajas tipo sodalita (sod) (Fig. 7B), alternándose ambas en las tres direcciones del espacio. Se trata de una zeolita de canales tridimensionales interconectados con aperturas de 12 miembros (7.4x7.4Å) (Fig. 7C) y de tamaño de poro grande. Esta zeolita tiene una densidad de red de 12.7 T/1000Å³. [21]

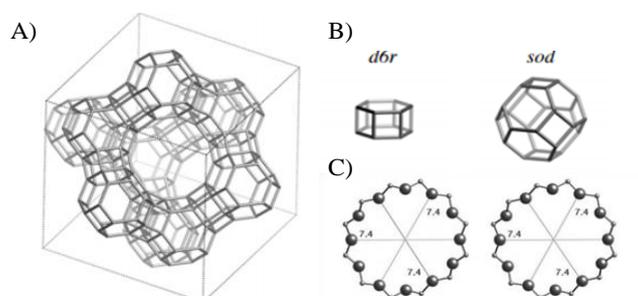


Figura 7. A) Estructura tipo faujasita. B) Unidades de construcción secundaria d6r y sod. C) Vista transversal de los canales de 12 miembros.

• Zeolita CHA

La estructura de la zeolita CHA (Fig. 8A) presenta dos tipos de unidades de construcción secundaria en su celda unidad: los dobles anillos de 6 miembros (d6r) y las cajas tipo chabazita (cha) (Fig. 8B). La unidad de construcción cha comprende seis anillos de 8 miembros (3.8x3.8Å) (Fig. 8C), y una supercavidad central elipsoidal (6.7x10Å). Se trata de una zeolita de poro pequeño y tiene una densidad de red de 14.5 T/1000 Å³. [21]

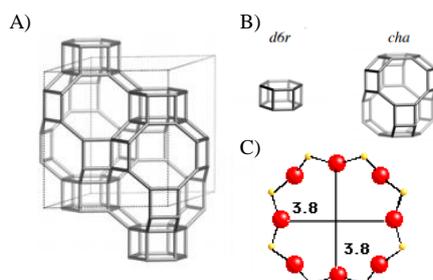


Figura 8. A) Estructura tipo chabazita. B) Unidades de construcción secundaria d6r y cha. C) Vista transversal de los canales de 8 miembros.

• Zeolita RHO

La zeolita RHO (Fig. 9A) presenta dos unidades de construcción secundaria: las cavidades *lta* y los dobles anillos de 8 miembros (*d8r*) que unen las cavidades (Fig. 9B). Se trata de una zeolita de poro pequeño con canales tridimensionales interconectados con aperturas de 8 miembros ($3.6 \times 3.6 \text{ \AA}$) (Fig. 9C). Tiene una densidad de red de $14.1 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$. [21]

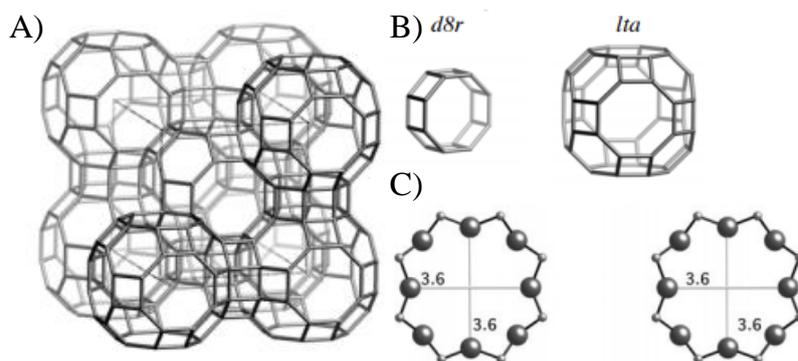


Figura 9. A) Estructura tipo RHO. B) Unidades de construcción secundaria *d8r* y *lta*. C) Vista transversal de los canales de 8 miembros.

2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores preparados se han analizado por diversas técnicas con el fin de determinar sus principales propiedades físico-químicas. Las principales técnicas utilizadas han sido espectrometría de emisión atómica, la difracción de Rayos X, el microanálisis por energía dispersiva de Rayos X y la espectroscopia de UV-Vis mediante reflectancia difusa.

2.1. Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente

La espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) es una técnica ampliamente empleada en el análisis de material inorgánico. Dicha técnica está basada en la medida de la intensidad de la radiación emitida cuando se produce la relajación desde el estado excitado de un electrón de la capa interna hacia el estado fundamental. La radiación emitida tiene una longitud de onda característica para cada elemento, y su intensidad es proporcional a la concentración del elemento medido en la muestra, siendo esta relación definida por la Ley de Lambert-Beer (Ec. 21).

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (21)$$

Donde A es la absorbancia, ϵ el coeficiente de absorptividad, l la longitud de paso óptico y c la concentración del analito en la muestra.

La excitación de los átomos de la muestra se realiza con un plasma de argón a altas temperaturas (8000-10000 K). Las medidas de las muestras fueron llevadas a cabo en un equipo Varian 715-ES.

2.2. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

Un microscopio electrónico es un tipo de microscopio que utiliza un haz de electrones para crear una imagen de la muestra a analizar. La interacción de los electrones incidentes con la muestra produce una serie de radiaciones secundarias: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, radiación X, electrones Auger, catodoluminiscencia, mientras que parte de la energía es absorbida por la muestra. El análisis de una u otra de estas interacciones permite obtener distinta información sobre la muestra.

Entre ellas, la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) detecta los rayos X emitidos por la muestra tras el bombardeo del haz de electrones, y permite determinar la composición elemental de la muestra analizada. Cuando la muestra es bombardeada por el haz de electrones de alta energía, arranca electrones de capas internas de los átomos generando huecos donde puede producirse el proceso de relajación y con ello la emisión de rayos X. La energía de estos rayos X es característica de cada átomo, lo que permite la determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos que componen una muestra.

Los análisis se han realizado empleando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300 LINK ISIS, equipado con un emisor termoiónico convencional, trabajando a 10kV. Dicho microscopio tiene incorporado un sistema de microanálisis Oxford KINK ISIS System.

2.3. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica muy versátil para el análisis de compuestos cristalinos. La información obtenida incluye tipos de fases cristalinas, estructura de las mismas, grado de cristalinidad, cantidad de contenido amorfo, tamaño y orientación de cristales, etc. Esta técnica se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X. Cuando el haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal con un ángulo θ , parte del haz es dispersado por la primera capa de átomos, y la otra parte penetra hasta la segunda capa de átomos, donde parte del haz es dispersado por los átomos de esta capa, y parte vuelve a penetrar, y así sucesivamente con el resto de planos cristalográficos.

Si los haces dispersados no están en fase, ocurre una interferencia destructiva y se anulan los unos a los otros; pero si los haces salen en fase, se genera una interferencia constructiva, dando lugar a la difracción y entonces el haz es detectable. La difracción de rayos X tiene lugar cuando se satisface la Ley de Bragg (Ec. 22). El patrón de difracción se obtiene variando el ángulo de incidencia de los rayos X.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (22)$$

Los términos de la ecuación corresponden a:

n: número entero que representa el orden de difracción

λ : longitud de onda de los rayos X

d: distancia interplanar

θ : ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

2.4. Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa

La espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) se fundamenta en la absorción de la radiación electromagnética correspondiente al rango de longitudes de onda entre 190 y 800 nm cuando ésta interacciona con la materia. En este trabajo, las muestras a analizar se encuentran en estado sólido, por lo que es necesario hacer uso de la técnica UV-Vis DRS. En este caso, lo que se mide es la reflectancia difusa que se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado. Las medidas fueron llevadas a cabo en un equipo Varian Cary 5000.

3. ENSAYOS CATALÍTICOS

Con el fin de determinar la actividad catalítica en la oxidación de amoníaco de los distintos catalizadores preparados y caracterizados se han realizado diversos ensayos catalíticos en el equipo de reacción.

3.1. Equipo de reacción

Los ensayos catalíticos se han realizado en un reactor continuo de lecho fijo de cuarzo y a presión próxima a la atmosférica. El equipo consta de las siguientes partes:

- **Reactor:** el reactor es de cuarzo de forma tubular de 53 cm de longitud y 22 mm de diámetro interno. En su interior, contiene una placa porosa sobre la cual se depositará una mezcla de catalizador y de carburo de silicio que actuará como diluyente. Asimismo, el reactor tiene un tubo interno concéntrico de cuarzo, en el que es posible introducir el termopar tipo K de cromel-alumel de 25 cm de longitud y 0.5 mm de diámetro, con el cual es posible medir la temperatura del lecho catalítico y controlar la temperatura del horno en el que se encuentra el reactor.
- **Horno:** dispositivo cilíndrico que alberga al reactor cuya temperatura puede ser seleccionada y que es controlada por el termopar.
- **Sistema de control de flujo:** dispositivos que regulan la entrada de gases hacia el equipo de reacción. Consta de tres caudalímetros, uno para cada uno de los gases empleados en reacción. Dichos caudalímetros han de ser calibrados antes de comenzar los ensayos catalíticos. Para ello, se hace uso de un flujómetro que se conecta a la salida de los gases, y cronometrando el tiempo que tarda una burbuja en recorrer un volumen fijado, se puede conocer el caudal real de cada uno de los caudalímetros para luego adecuarlos a los caudales necesarios en la reacción.
- **Detector:** el equipo de reacción consta de tres detectores conectados en serie para medir las concentraciones de NH_3 , N_2O y NO que salen del reactor durante la reacción.
- **Desecador:** consiste en un lecho de CaCl_2 que se encuentra antes de la entrada de los gases a los detectores para eliminar cualquier resto de agua que pueda haber en la corriente y/o que se forme durante la reacción.
- **Bomba:** la bomba está conectada al detector y su función es succionar la cantidad de gases necesaria para que los detectores puedan realizar la medida.

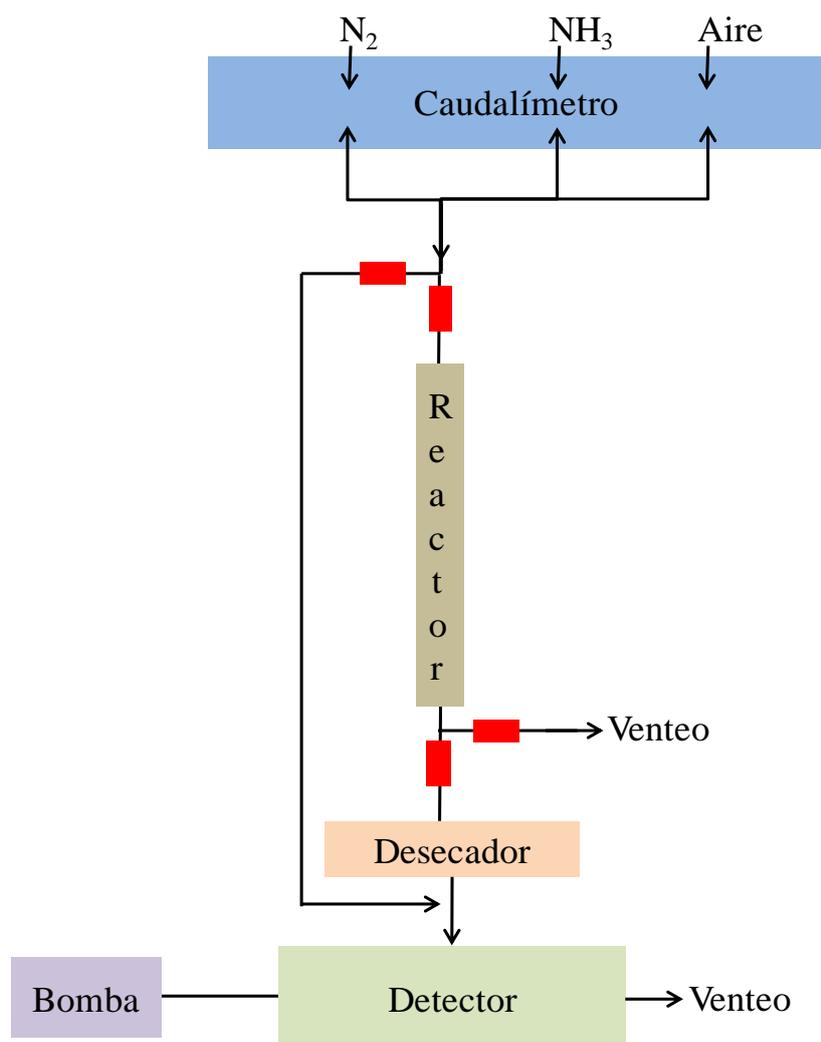


Figura 10. Esquema del equipo de reacción.

En la Fig. 10 aparece un esquema del sistema de reacción empleado. En él se observa que los gases controlados por el sistema de control de flujo pueden pasar a través del reactor, o bien dirigirse directamente hacia los analizadores mediante *bypass*. Además, el equipo posee esta división para que cuando se haga pasar el flujo por el reactor, la corriente de gases pueda ser enviada hacia los analizadores o pueda ir directamente al venteo (sistema de eliminación de gases).

3.2. Detectores

Como ya se ha mencionado antes, el equipo dispone de tres detectores conectados en serie para la monitorización de las concentraciones de NH_3 , N_2O y NO .

Para el análisis del amoníaco se ha utilizado un detector de la marca Tethys Instruments modelo EXM400. El método que usa para el análisis de NH_3 está basado en la espectroscopía UV (Fig. 11). En primer lugar, se realiza un blanco midiendo la emisión de una lámpara de xenón en presencia de un gas que no

absorba, en este caso nitrógeno, y se toma este valor como referencia para el cero. A continuación, cuando el amoniaco circula a través de la celda del detector, el analizador mide la luz transmitida para determinar el espectro de absorción y calcula la concentración del amoniaco, todo ello basado en la Ley de Lambert-Beer (Ec. 21):

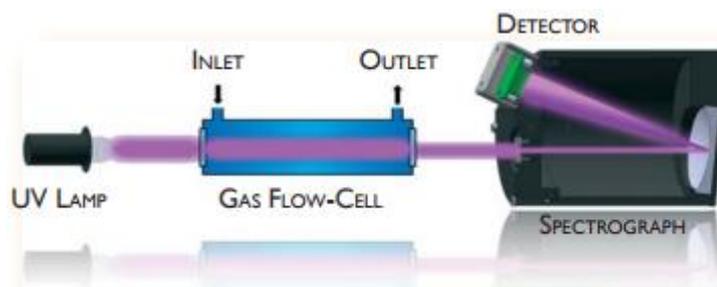
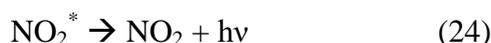
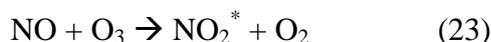


Figura 11. Detector Tethys Instruments EXM400 para la monitorización de amoniaco.

El detector empleado para el análisis de N_2O es un modelo ServoPro 4000 Series de la marca Servomex. El funcionamiento del detector está basado en la capacidad de los gases para absorber determinadas longitudes de onda, en este caso se emplea la radiación infrarroja. Consta de dos cubetas, las cuales son irradiadas con el haz de radiación alternativamente. Una de las cubetas está rellena con nitrógeno (cubeta de medida), mientras que la otra está rellena con una muestra del gas a analizar (cubeta de referencia). La diferencia entre las absorbancias de estas dos cubetas y la mezcla de gases problema da lugar a una lectura de concentración del gas monitorizado.

Para la monitorización de NO se emplea un detector de la marca Thermo Electron Corporation modelo 42C. Se trata de un detector de quimioluminiscencia. Está basado en la reacción del monóxido de nitrógeno con el ozono para producir dióxido de nitrógeno y oxígeno (Ec. 23). Algunas de las moléculas que se forman de NO_2 se encuentran en estado excitado, y al volver al estado fundamental emiten un fotón que es detectado en un tubo fotomultiplicador, de modo que la concentración de NO queda relacionada con la emisión de los fotones (Ec. 24).



El equipo dispone también de un generador del ozono necesario para la reacción de quimioluminiscencia. Se trata de una cámara donde una corriente de aire u oxígeno es expuesta a una radiación que transforma el oxígeno en ozono (Ec. 25).



Periódicamente, durante el desarrollo de los ensayos catalíticos ha de procederse a la calibración de los detectores.

3.3. Ensayos catalíticos

Se ha estudiado la reacción de oxidación de NH_3 con los distintos catalizadores preparados y caracterizados. Para ello, se ha utilizado un caudal total de 800 mL/min, con 500 ppm de NH_3 y un 7% de O_2 , siendo el N_2 el gas portador. Para preparar esta mezcla se ha partido de unas balas de aire puro, otra de nitrógeno puro y una de amoníaco (3024 ppm) disuelto en nitrógeno. Para conseguir las concentraciones y caudal deseado se han utilizado los caudales parciales que aparecen reflejados en la Tabla 1. El rango de temperatura estudiado es de 100°C a 650°C dependiendo del catalizador.

Tabla 1. Composición del caudal de gases de reacción.

Gas	Concentración de la bala	Concentración deseada	Caudales parciales (mL/min)
NH_3	3024 ppm	500 ppm	132
O_2	21%	7%	267
N_2	puro	Balance	401

Para evitar que se produzcan pérdidas de carga importantes, el catalizador ha de prepararse antes de ser introducido en el reactor. Para ello, se pastilla y se tamiza seleccionando los granos de tamaño comprendido entre 0.4 mm y 0.6 mm, lo que además permite evitar la formación de caminos preferenciales y la obturación de la placa porosa del reactor. Normalmente, para cada reacción se utilizan 0.3 g de catalizador que son mezclados con 8.5 g de carburo de silicio (SiC), un inerte que ayudará a evitar puntos calientes. La mezcla de SiC y catalizador se introduce en el reactor y se hace pasar una corriente de 800 mL/min de N_2 a 400°C durante unos 20 min sobre la misma para la activación del catalizador. Una vez el catalizador esté activado, se baja la temperatura a 100°C en flujo de N_2 para comenzar la reacción. Ésta empieza al hacer pasar la mezcla de reacción por el reactor, analizando en continuo las concentraciones de NH_3 , N_2O y NO a la salida del reactor. Normalmente, para cada temperatura se toman medidas durante 10 minutos, transcurridos los cuales se modifica la temperatura del reactor y se mide la actividad catalítica a otra temperatura.

Tras la reacción, se limpian todos los conductos por donde ha pasado la mezcla de gases haciendo fluir una corriente de 800 mL/min de N_2 hasta que las concentraciones de los gases analizados sean nulas en el detector y se comprueba que las concentraciones del gas de reacción que se hace pasar por el catalizador, no se ha modificado en el transcurso de la misma.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se han preparado varias zeolitas que se han caracterizado por diversas técnicas, y se ha estudiado su actividad catalítica en la oxidación catalítica del NH_3 .

1. SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores estudiados en este Trabajo de Fin de Máster han sido tres tipos de zeolitas con Ag: zeolita faujasita (Y), la chabazita y la RHO.

• Zeolita Y

Las zeolitas con estructura tipo faujasita empleadas en el trabajo fueron comerciales. Se utilizaron las zeolitas CVB-100 y CBV-500 cuyos co-cationes son Na^+ y NH_4^+ , respectivamente, teniendo ambas una relación $\text{Si}/\text{Al} = 2.5$.

• Síntesis de las Zeolitas CHA y RHO

La síntesis de las zeolitas empleadas en este trabajo se realizó utilizando el proceso habitual de síntesis hidrotermal de zeolitas que se lleva a cabo trabajando con autoclaves, agitación y temperatura durante un periodo de tiempo. Para ello, se prepara un gel de composición conocida en función de la relación Si/Al deseada y de la estructura a sintetizar. Con este gel se rellenan los autoclaves y se cierran herméticamente, ya que la síntesis hidrotermal va a provocar un aumento de la presión autógena en el sistema. Los autoclaves son introducidos en la estufa a la temperatura deseada durante un tiempo determinado. Transcurrido esto se procede a sacar los autoclaves, se filtra su contenido, el cual se deja secar en la estufa, obteniendo así el sólido deseado. Esto se comprueba mediante DRX, ya que esta técnica nos permite determinar rápidamente las fases formadas en el proceso de síntesis.

En este trabajo, se han preparado dos zeolitas con estructura tipo CHA en las que la diferencia radica en la relación Si/Al del material final. Para la obtención de la zeolita CHA con la relación $\text{Si}/\text{Al}=2$ se empleó un gel con la siguiente composición: $0.17 \text{ Na}_2\text{O} : 2 \text{ K}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5.18 \text{ SiO}_2 : 244 \text{ H}_2\text{O}$ y una temperatura de 135°C ; por otro lado, para la síntesis de la zeolita CHA4 con una relación $\text{Si}/\text{Al}\approx 4$ se preparó un gel con la siguiente composición: $0.63 \text{ NaOH} : 0.0088 \text{ TMA}$ (trimetil adamantamonio) : $0.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ SiO}_2 : 28.25 \text{ H}_2\text{O}$ y una temperatura de 135°C .

Para la preparación de la zeolita RHO se utilizó el siguiente gel de síntesis: $1.8 \text{ Na}_2\text{O} : 0.3 \text{ Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ SiO}_2 : 0.5 \text{ 18-C-6} : 100 \text{ H}_2\text{O}$ y una temperatura de 150°C .

La técnica ICP-AES se empleó para la determinación de la composición química de las zeolitas Y, CHA y RHO utilizadas. Los resultados obtenidos y presentados como relaciones molares se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química de las zeolitas Y, CHA y RHO obtenida por ICP-AES.

Zeolita	Si/Al	K/Al	Na/Al	Cs/Al
NaY	2.30	-	0.87	-
NH ₄ Y	2.45	-	-	-
CHA	2.31	0.98	-	-
CHA4	3.80	0.78	-	-
RHO	4.04	-	-	0.30

Como se observa en la Tabla 2, las dos zeolitas Y empleadas en este trabajo presentan una relación Si/Al próxima a 2.5, que es la facilitada por el fabricante. Además, la zeolita Y en forma sódica tiene una relación Na/Al=0.85, próxima al valor máximo posible que es de 1. La zeolita CHA tiene una relación Si/Al similar (2.31); mientras que la otra zeolita CHA sintetizada posee una relación Si/Al=3.8, próxima al valor deseado (4). La zeolita RHO se sintetizó también con una relación Si/Al de 4 de acuerdo a la composición del gel de síntesis.

Los difractogramas de las zeolitas sintetizadas aparecen en la Fig. 12, donde se observa claramente que la única fase presente en cada una de ellas es la de la zeolita deseada.

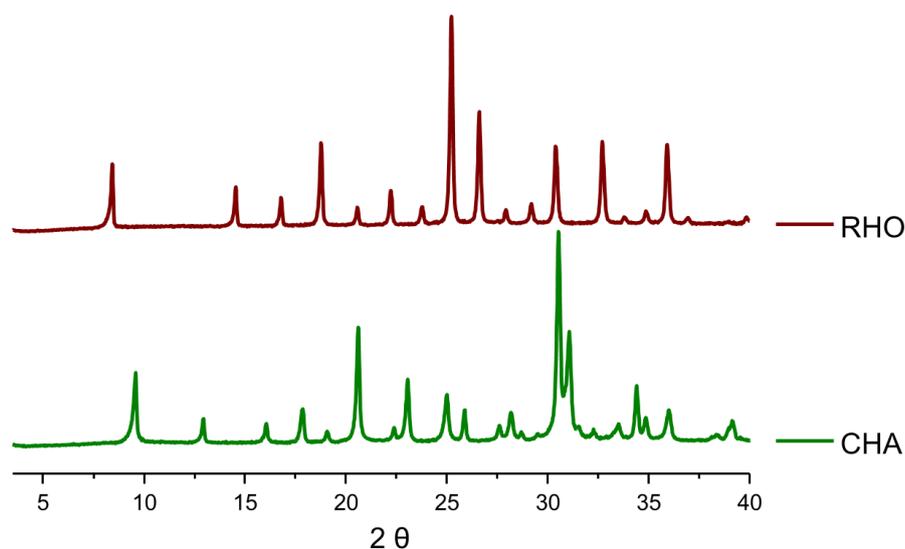


Figura 12. Difractogramas de las zeolitas CHA y RHO sintetizadas.

Sin embargo, para los estudios de reacción estas zeolitas deben ser intercambiadas con plata. Esto es posible pues la sustitución de un átomo de silicio de la red cristalina de las zeolitas por un átomo de aluminio genera una carga negativa que es compensada por cationes (K^+ en la zeolita CHA, Cs^+ en la zeolita RHO y Na^+ o NH_4^+ en la zeolita Y) y estos cationes se pueden intercambiar por otros como Ag^+ . Dicha sustitución hace que los nuevos cationes introducidos, en este caso Ag^+ , se ubicarán en posiciones de intercambio dentro de los canales y/o cavidades de las zeolitas. Al ser la plata intercambiada un catión monovalente, habrá un intercambio al 100% cuando exista un catión de plata por cada átomo de aluminio, es decir, para la relación $Ag/Al=1$.

Para preparar los catalizadores elegidos con plata se ha hecho uso en todos los casos de un método estándar de intercambio iónico en fase líquida. Para ello, se suspende la zeolita en una disolución acuosa que contiene al precursor de plata. En este caso, el precursor usado es nitrato de plata ($AgNO_3$ 99.9%, proporcionado por abcr GmbH). Se trabaja con una relación zeolita/agua = 0.01 g/mL, y el intercambio se realiza durante 24h manteniendo una agitación magnética constante. Las disoluciones del precursor de plata se prepararán a distintas concentraciones para obtener materiales con distintos niveles de intercambio. Tras el intercambio, se filtra a vacío, se lava con agua desionizada y se seca a $100^\circ C$ en la estufa durante toda la noche.

Previamente a los ensayos catalíticos, se procederá a la activación de las zeolitas preparadas sometiéndolas a un flujo de hidrógeno, nitrógeno u oxígeno de 100 mL/min durante 3 h a $400^\circ C$.

Los diferentes catalizadores intercambiados con plata que se han preparado aparecen en la Tabla 3. La zeolita Y se preparó con diversos niveles de intercambio y se estudió con la misma la influencia del co-catión de intercambio. Las zeolitas CHA y RHO se prepararon con un único nivel de intercambio.

Las zeolitas intercambiadas con plata no pudieron ser analizadas por ICP-AES debido a que no es posible disgregarlas adecuadamente. Por ello, la composición de las zeolitas intercambiadas se determinó con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. Los resultados obtenidos y el porcentaje de intercambio se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición química (relaciones molares) de las zeolitas Ag-Y, Ag-CHA y Ag-RHO obtenida por EDX.

Zeolita	Si/Al	K/Al	Na/Al	Cs/Al	Ag/Al	% de intercambio
Ag-NaY(95%)	2.56	-	0.18	-	0.95	95
Ag-NaY(80%)	2.70	-	0.25	-	0.85	85
Ag-NaY(50%)	2.74	-	0.53	-	0.56	56
Ag-NaY(30%)	2.69	-	0.82	-	0.30	30
Ag-NH ₄ Y	2.76	-	-	-	0.31	31
Ag-CHA	2.34	0.33	-	-	0.79	79
Ag-CHA4	4.23	0.33	-	-	0.53	53
Ag-RHO	4.01	-	-	0.42	0.69	69

Tal como se observa, las relaciones Si/Al de las zeolitas Y sódicas intercambiadas difieren levemente de la zeolita sin intercambiar (ver Tabla 2) y presentan algunas diferencias entre ellas. En principio, si no hubiera habido un proceso de desaluminización, esto no debería ocurrir y la relación Si/Al debería permanecer constante en todas ellas. Sin embargo, estas diferencias se consideran significativas y pueden estar relacionadas con el hecho de que el análisis por EDX es un análisis puntual (no *bulk*) que puede introducir algún error en la medida. Por otro lado, si nos centramos en el grado de intercambio dado por la relación Ag/Al se observa que la zeolita Y sódica permite realizar los intercambios con más facilidad y los porcentajes de intercambio conseguidos son muy similares a los teóricos (los indicados entre paréntesis).

Al analizar los resultados de la zeolita Y amónica se observa de nuevo una ligera diferencia entre la relación Si/Al de la zeolita comercial y de la intercambiada, pero en este caso sólo se consigue una incorporación parcial de la plata, con un nivel de intercambio del 31%, lo que se puede relacionar con la mayor dificultad que suele presentar el intercambio de iones NH₄⁺ frente al intercambio de iones Na⁺.

Los resultados obtenidos con las zeolitas CHA y RHO muestran una ligera diferencia entre la relación Si/Al de las zeolitas originales y las intercambiadas, pero como se ha comentado anteriormente no son significativas y son menores que con la zeolita Y. Estas zeolitas se intercambian con una disolución de Ag⁺ que permitirá obtener un nivel de intercambio del 100%. Sin embargo, los intercambios en estos materiales no son tan fáciles como los conseguidos para la zeolita Y sódica, obteniendo un máximo de 80% de intercambio para la zeolita CHA de relación Si/Al de 2.34, un 53% para la CHA de relación Si/Al=4.23 y un 69% para la RHO. Esto puede relacionarse con el menor tamaño de poro de estas zeolitas, lo que tal vez dificulta el proceso de intercambio, o bien, con la existencia de otros cationes de

intercambio (K^+ en CHA y Cs^+ en RHO) que pueden ser más difíciles de intercambiar que el Na^+ de la zeolita Y sódica.

2. ESTUDIOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los catalizadores preparados han sido estudiados en la reacción de oxidación catalítica de NH_3 y se han caracterizado mediante DRX y espectroscopía UV-Vis DRS antes y después de la de activación y tras los ensayos catalíticos.

En la caracterización por DRX, los difractogramas obtenidos se han comparado con los patrones de difracción de las zeolitas empleadas, recogidos en la *International Zeolite Association (IZA)* [21] para garantizar que se está trabajando con el material correcto. La caracterización por UV-Vis DRS se ha empleado para el estudio de la presencia de distintas especies de plata en las muestras.

2.1. Zeolita Y

Se han preparado varios catalizadores de Ag sobre la zeolita Y con los que se han estudiado: i) la influencia del método de activación sobre las especies formadas y su actividad catalítica, ii) la influencia del nivel de intercambio y iii) la influencia del co-cation de intercambio.

Los difractogramas de todas las zeolitas Y antes y después del intercambio no varían, lo que indicaría que la incorporación de Ag^+ en todas las zeolitas no modifica la estructura de la zeolita original ni favorece la aparición de nuevas fases. Como ejemplo, en la Fig. 13 se muestran los DRX de la zeolita Y amónica antes y después del intercambio con Ag^+ , comprobando que ambos son iguales. Resultados similares se obtuvieron con el resto de zeolitas.

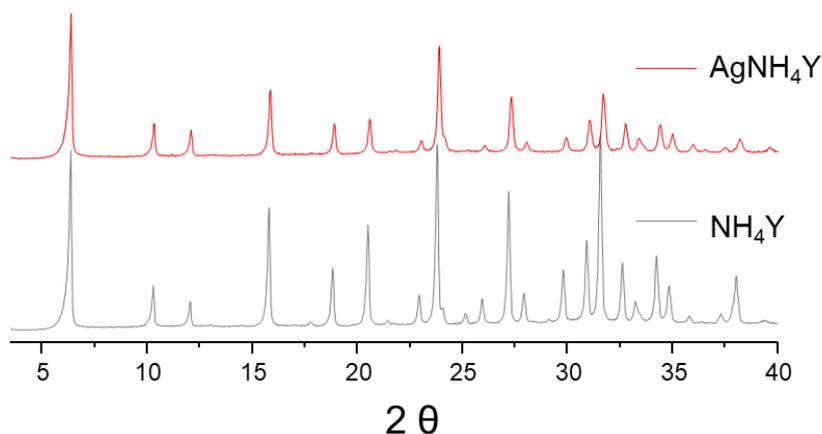


Figura 13. Difractogramas de la zeolita NH_4^+Y antes y después del intercambio.

2.1.1. Estudio del método de activación

Para estudiar la influencia del método de activación en la actividad del catalizador se ha utilizado la zeolita Ag-NaY(95%). Una porción de la misma se activa durante 3h a 400°C con nitrógeno, otra con oxígeno y una tercera con hidrógeno.

A continuación, en la Fig. 14 se muestran los resultados obtenidos con las diferentes activaciones. Además, en dicha figura se representa la reacción de descomposición térmica del amoníaco.

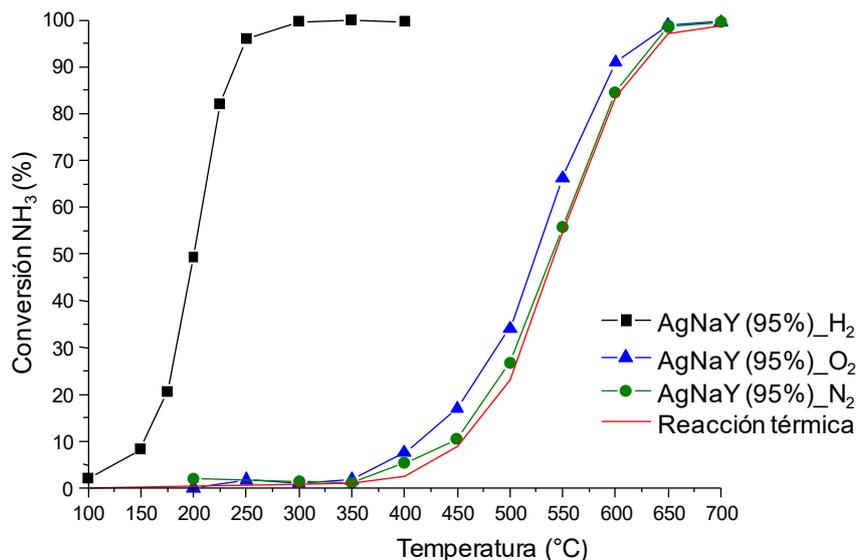


Figura 14. Actividad catalítica del catalizador Ag-Na(95%) tras distintos métodos de activación.

Tal como se observa, los resultados obtenidos con las muestras activadas con O_2 o con N_2 son prácticamente los mismos que los obtenidos con la reacción térmica (sin catalizador) lo que indica que es necesario una reducción previa del catalizador para obtener las especies activas. Así, cuando la muestra ha sido sometida a una activación mediante hidrogenación se consigue una conversión de amoníaco del 100% a 250°C; mientras que si la muestra se ha activado con oxígeno o nitrógeno, hace falta llegar hasta 650-700°C para llegar a la máxima conversión, igual que en el proceso de oxidación térmica.

Para estudiar ésto, se analizaron las muestras tras su activación y tras reacción mediante DRX y UV-Vis DRS.

En la Fig. 15 aparece el difractograma de la muestra antes de la activación en el que únicamente aparecen los picos característicos de la zeolita Y sin aparecer ningún pico asociado a especies de plata. Tras su activación con N_2 u O_2 no se observa ningún cambio significativo en los difractogramas, siendo éstos iguales al de la muestra sin activar. Sin embargo, al activar con H_2 se observa la aparición de varios picos adicionales muy intensos asignados a la presencia de plata metálica.

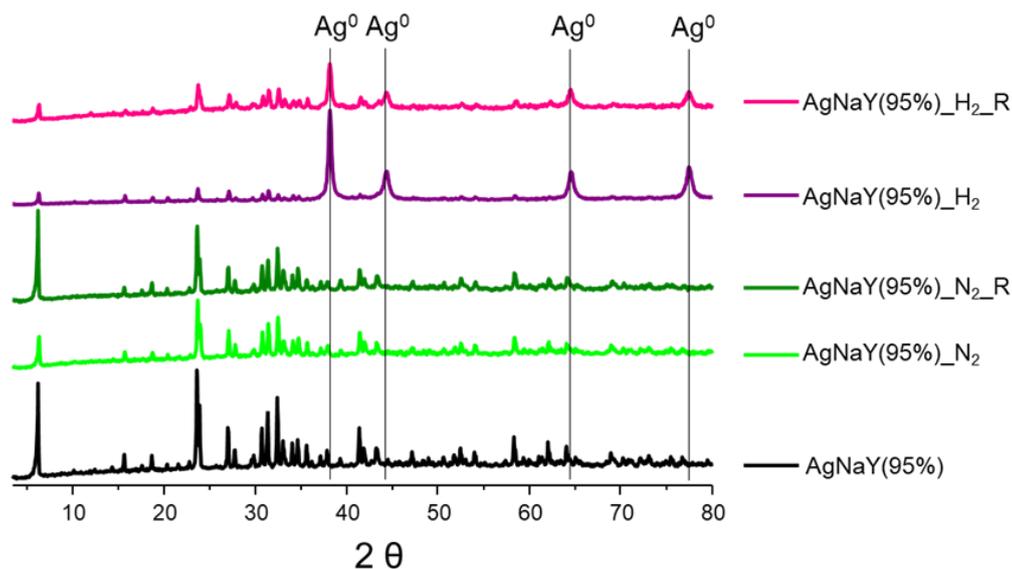


Figura 15. Difractogramas de la zeolita Ag-NaY(95%) antes y después de su activación con H_2 y N_2 y tras reacción ($_R$).

En esta figura también se incluyen los difractogramas de los catalizadores tras la reacción de NH_3 -SCO, mostrándose que para la muestra activada con N_2 no hay diferencias en los difractogramas antes y después de reacción. En la muestra activada con H_2 también aparecen los mismos picos que antes de reacción (los de la zeolita y la Ag^0). Sin embargo, los de la Ag^0 han disminuido respecto a los de la zeolita, lo que tal vez podría indicar una reoxidación parcial de la Ag o una redispersión de la misma. Es también interesante resaltar que la estructura zeolítica se mantiene inalterada tras las activaciones y tras la reacción, lo que indica que la misma es estable y no se observa amorfización.

Un estudio similar al anterior se ha llevado a cabo con espectroscopía UV-Vis DRS. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 16.

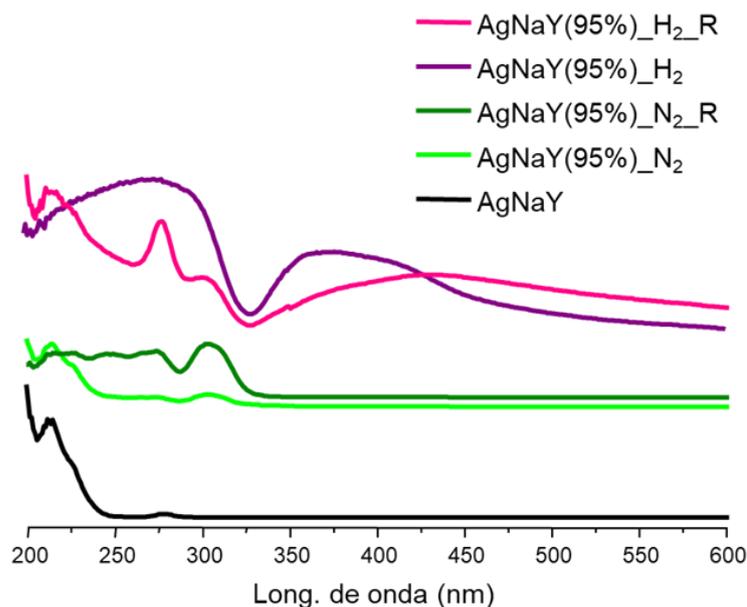


Figura 16. Espectros UV-Vis DRS de la zeolita Ag-NaY(95%) antes y después de su activación con H_2 y N_2 y tras reacción (_R).

Como puede observarse en la Fig. 16, antes de la activación, el catalizador muestra una banda intensa a 215 nm que es atribuida a la transición $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s^1$ de los iones Ag^+ altamente dispersados [18,22-24]. Tras la activación con nitrógeno, las muestras no experimentan cambios significativos, aunque se observa la presencia de una pequeña banda alrededor de 300 nm. Sin embargo, cuando la activación que se realiza es la hidrogenación, el espectro se modifica completamente y aparecen dos nuevas bandas muy anchas cuyos máximos se sitúan en 270 nm y 350-400 nm. Estas bandas han sido identificadas, acorde con la bibliografía, como bandas de transferencia de carga de clústers de plata con densidad de carga positiva ($Ag_n^{\delta+}$) y con la presencia de plata metálica, respectivamente [23,25-27]. Se observa asimismo, que la banda asociada a Ag^+ (215 nm) desaparece, lo que indicaría la reducción de esta especie a plata metálica o a clústers de plata.

Los catalizadores también fueron analizados por esta técnica tras reacción observando que los catalizadores activados con N_2 no presentaban cambios relevantes, salvo el aumento de la banda a 300 nm y la aparición de otra banda no identificada entre 250 – 275 nm, que tal vez puede indicar la formación de nuevos clústers de Ag. Sin embargo, las diferencias más importantes aparecen con el catalizador activado en atmósfera de H_2 tras la reacción de NH_3 -SCO. En este caso, la banda correspondiente a clústers de Ag (270 nm) disminuye y se transforma en un pico más definido. Además, vuelve a aparecer la banda a 215 nm, lo que parece indicar una reoxidación de dichas especies que evolucionan hacia especies de Ag^+ durante la reacción.

Por todo ello, puede concluirse que para que el catalizador sea activo en la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCO}$ es necesario que éste se encuentre reducido, y que tal y como indican los resultados de UV-Vis DRS y de DRX existan especies de Ag metálica o clústers de nanopartículas de plata.

2.1.2. Estudio del nivel de intercambio de plata

Una vez establecido que la activación mediante hidrógeno es necesaria para conseguir un catalizador activo, se utilizó este método de activación para todos los catalizadores estudiados y se procedió a un estudio de la influencia de la cantidad de plata incorporada en la zeolita sobre su actividad catalítica. Para ello, se prepararon cuatro catalizadores con niveles de intercambio variables entre 95% - 30%.

En la Fig. 17 se muestran los resultados de la actividad catalítica de las zeolitas Ag-NaY con distintos niveles de intercambio con plata (95%, 80%, 50% y 30%). También está representada la reacción de descomposición térmica del amoniaco.

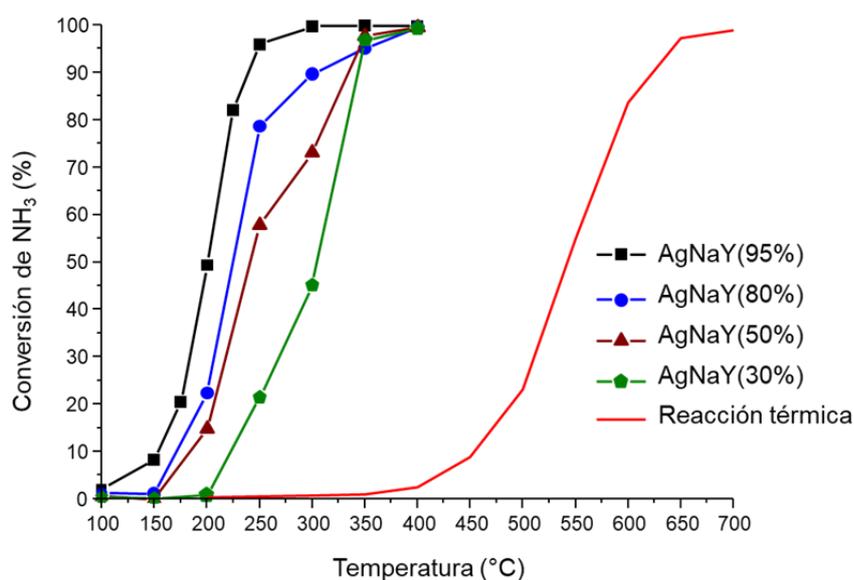


Figura 17. Actividad catalítica de la zeolita Ag-NaY con distintos niveles de intercambio de plata.

En los resultados de la actividad catalítica que se muestra en la Fig. 17 se puede ver que tal como cabe esperar, la actividad catalítica disminuye progresivamente conforme disminuye la cantidad de plata intercambiada en los catalizadores. Así, mientras que a 250 °C se consigue una conversión de amoniaco del 100% para la zeolita Ag-NaY(95%), para la zeolita Ag-NaY(80%) se consigue una conversión de 80% y de 55% y 20% para Ag-NaY(50%) y Ag-NaY(30%), respectivamente a esta misma temperatura. Esta proporcionalidad parece indicar que en todas ellas las especies de plata son similares y están bien dispersas.

Para un mejor análisis de los resultados, las muestras se caracterizaron por DRX y por espectroscopia UV-Vis DRS. En la Fig. 18 se muestran los difractogramas de las zeolitas intercambiadas con distintas cantidades de Ag antes y después de su activación con H₂ y tras ser sometidas a la reacción.

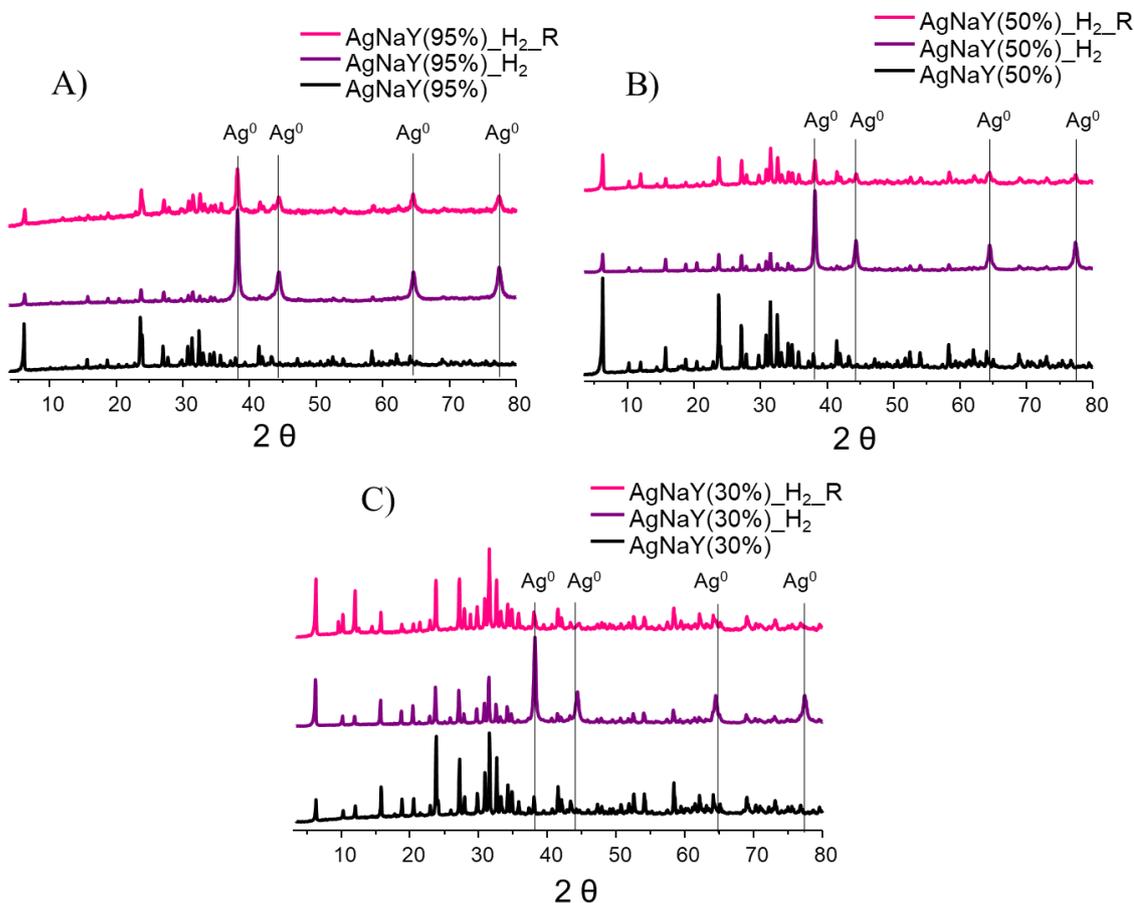


Figura 18. Difractogramas de la zeolita Ag-NaY con distintos niveles de intercambio de plata: A) Ag-NaY(95%), B) Ag-NaY(50%) y C) Ag-NaY(30%). Tras la activación y después de reacción (_R).

Tal como se observa en la Fig. 18 en todos los casos, los difractogramas muestran los picos asociados a la zeolita y la aparición de picos asociados a Ag⁰ tras su activación con H₂. Como cabe esperar, la intensidad relativa de los picos Ag⁰/zeolita aumenta al aumentar el grado de intercambio y la misma disminuye en todos los casos tras la reacción, lo que parece indicar una reoxidación o redispersión de la Ag metálica. Además, como en el caso anterior, tanto tras la activación como después de la reacción se mantienen los picos asociados a la zeolita, lo que indica la estabilidad de la misma.

La Fig. 19 muestra los espectros de UV-Vis DRS obtenidos tras el intercambio, la reducción con H₂ y tras la reacción catalítica.

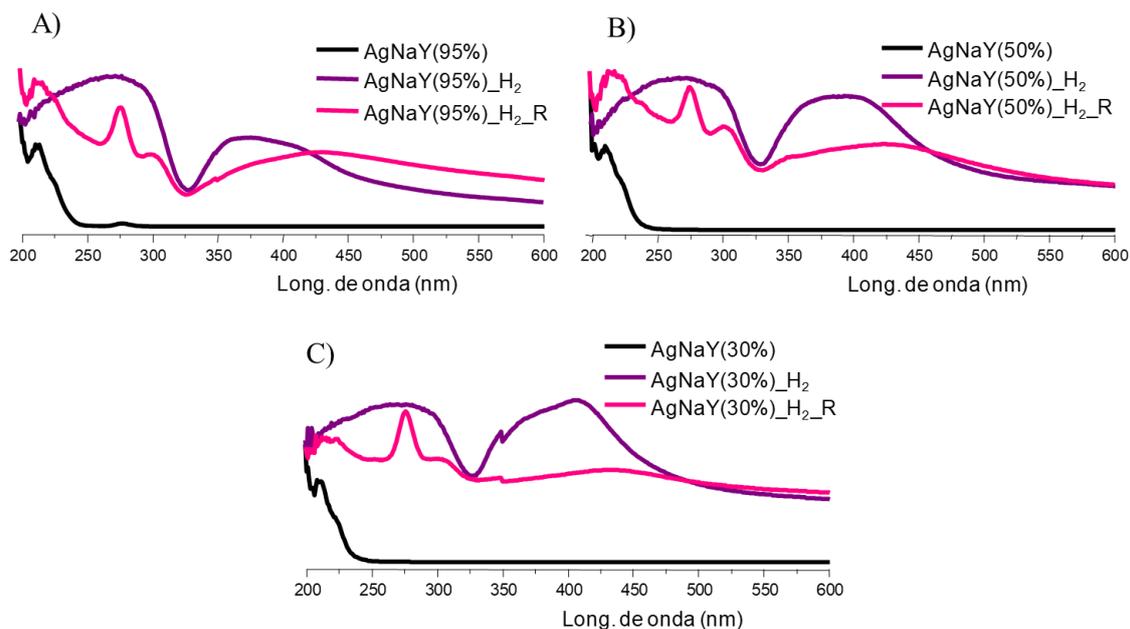


Figura 19. Espectros UV-Vis DRS de la zeolita Ag-NaY con distintos niveles de intercambio de plata: A) Ag-NaY(95%), B) Ag-NaY(50%) y C) Ag-NaY(30%). Tras la activación y después de la reacción (_R).

Los espectros UV-Vis DRS (Fig. 19) muestran el mismo comportamiento que el descrito en el punto anterior para el catalizador Ag-NaY(95%), observando la aparición de dos nuevas bandas, una de ellas entre 200 – 300 nm y la otra entre 350 – 450 nm tras la activación con hidrógeno asociadas a clústers y Ag metálica respectivamente. Estas bandas tras reacción se suavizan apareciendo en su lugar dos picos a 275 y 300 nm asociados a clústers de Ag presumiblemente, y un desplazamiento de la banda centrada en 400 nm a un número de longitud de onda superior. No se aprecian diferencias significativas entre los catalizadores con diferente grado de intercambio, lo que está de acuerdo con los resultados catalíticos obtenidos, indicando independientemente de la cantidad de Ag intercambiada en el catalizador, las especies que se forman son prácticamente las mismas.

2.1.3. Influencia del co-cación de intercambio

Por último, con la zeolita Y se estudió la influencia del co-cación de intercambio. Para ello, se utilizó la zeolita Y amónica. Sin embargo, como con esta zeolita sólo se consiguió un intercambio del 30%, tal y como se ha discutido en el apartado 1 del presente capítulo, se comparan los resultados obtenidos entre las zeolitas Y con un similar contenido en Ag. Además, hay que tener en cuenta que tras la activación de la zeolita los iones NH_4^+ descomponen quedando en forma de protones (H^+), con lo que se compara la influencia de la presencia de Na^+ con la de H^+ . Este estudio nos

permitirá establecer el papel que juega la presencia de metales alcalinos en los catalizadores utilizados para la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCO}$.

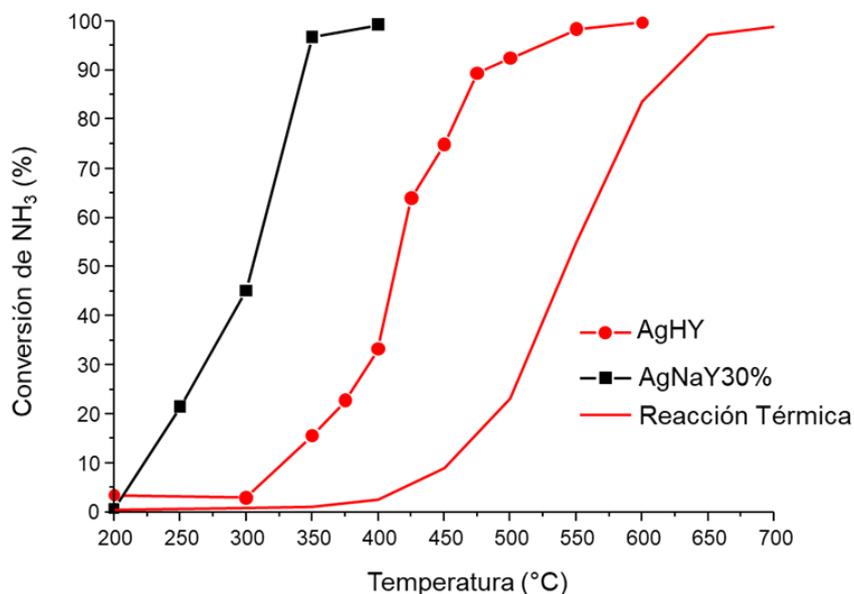


Figura 20. Estudio de la actividad catalítica de la zeolita de la zeolita Ag-HY y la zeolita Ag-NaY con mismo nivel de intercambio de plata.

En la Fig. 20 se representan los resultados obtenidos en el estudio de la actividad catalítica para los catalizadores Ag-HY y Ag-NaY(30%). Se observa que la actividad de la zeolita Y sódica es mucho mayor a la de la ácida al mismo nivel de intercambio de plata, obteniéndose la máxima conversión a 350°C para la zeolita sódica, mientras que es necesario llegar a 550°C para la zeolita ácida. Dado que las zeolitas han sido preparadas de igual forma, es decir, tienen el mismo nivel de intercambio de plata, y sólo se diferencian en el co-catión, estos resultados indican que la presencia de metales alcalinos en la estructura zeolítica puede jugar un papel importante en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCO}$ o en las especies activas que se forman.

Como en los casos anteriores, las muestras se caracterizaron por DRX y espectroscopia UV-Vis DRS. La caracterización por DRX del catalizador Ag-HY se muestra en la Fig. 21. En ella se muestran los resultados obtenidos para la zeolita intercambiada, tras ser sometida a la activación y después de la reacción.

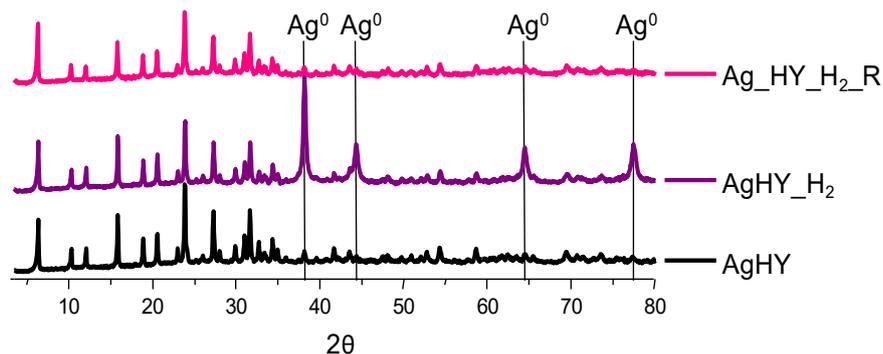


Figura 21. Difractograma de la zeolita Ag-HY antes y después de su activación con H_2 y tras reacción (_R)

Al igual que se observó al analizar los difractogramas del catalizador Ag-NaY(30%) (Fig. 18C), los picos asociados a la zeolita Y ácida no se ven modificados tras la activación y tras la pruebas catalíticas, lo que indicaría la estabilidad del material. Como en el caso anterior, tras la activación con H_2 aparecen nuevos picos asociados a la Ag metálica, cuyas intensidades disminuyen tras la reacción. Si se comparan las intensidades relativas de los picos de Ag^0 y la zeolita tras la reacción del catalizador ácido con la del catalizador sódico (Fig. 18B), parece que en el primer catalizador esta relación disminuye más, y de hecho tras reacción los picos de Ag^0 son casi imperceptibles. Esto parece indicar una menor estabilidad de las especies de Ag^0 presentes en el catalizador ácido, lo que podría explicar una menor actividad.

Lo anterior se confirma con los resultados de la Fig. 22 que presenta la caracterización por espectroscopía UV-Vis DRS del catalizador Ag-HY. Como ocurre con la zeolita sódica, tras la hidrogenación se observa que la banda que aparecía inicialmente por debajo de los 250 nm se transforma en dos bandas anchas atribuidas a la presencia de clústers de Ag con densidad de carga positiva (alrededor de 275 nm) y Ag metálica entorno a los 400 nm. Sin embargo, contrariamente a lo que ocurría con la zeolita sódica tras reacción se recupera casi completamente el espectro de la muestra antes de ser hidrogenada y no aparece el pico a 275 nm que se observaba en la zeolita sódica, lo que indicaría una menor estabilidad de las especies reducidas que son las especies activas en esta reacción y esto podría explicar la menor actividad de este catalizador.

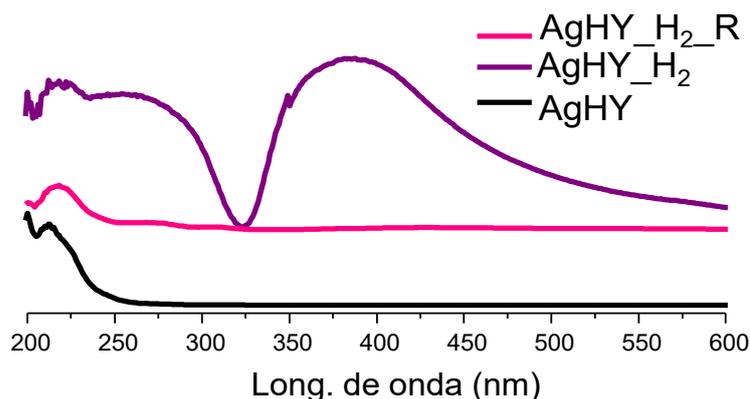


Figura 22. Espectro UV-Vis DRS de la zeolita Ag-HY. Tras la activación y después de la reacción (_R).

Así pues, se puede afirmar que tras someter al catalizador Ag-HY a reacción, tanto la caracterización por DRX (Fig. 21) como por UV-Vis DRS (Fig. 22) muestran que las especies asignadas a partículas de plata metálica y a clústers cargados positivamente [22,24,26] desaparecen, volviendo a aparecer las especies Ag^+ [18,22-24], a diferencia con lo que ocurre con el catalizador Ag-NaY(30%) en cuya caracterización (Fig. 18C y 19C) se observa que las especies reducidas de Ag permanecen tras la reacción. Este fenómeno pudo evidenciarse de manera visual ya que el catalizador Ag-HY introducido en el reactor tenía un color verde oscuro, pero cuando se procedió a la recuperación del mismo, el catalizador era completamente blanco al igual que la muestra simplemente intercambiada.

Sin embargo, no está claro si esta oxidación se produce en el transcurso de la reacción por la formación de algún intermedio de reacción que oxida a la Ag, o sí se produce al aumentar la temperatura con la mezcla de gases antes de que se produzca la reacción. Por ello se realizó un experimento adicional en el que se introdujo el catalizador para realizar el experimento como habitualmente, pero se paró la reacción a 300°C antes de que hubiera conversión, y se analizó el catalizador por UV-Vis DRS (Fig. 23). Como se observa a 300°C, la plata se encuentra como Ag^+ , lo que indica que las especies formadas en la zeolita ácida tras la activación son menos estables que las formadas en la sódica y se desactiva parcialmente al aumentar la temperatura en presencia de los gases de reacción.

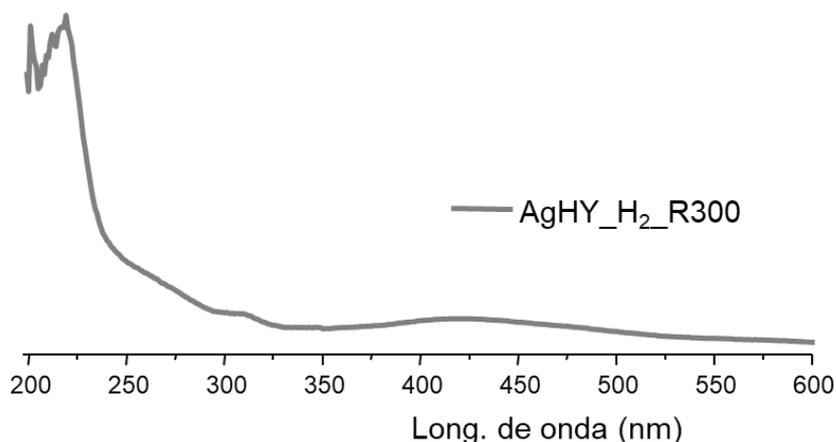


Figura 23. Espectro de UV-Vis DRS de la muestra AgHY (reacción parada a 300°C).

Estas diferencias entre la zeolita Y sódica y ácida, tanto en la caracterización como en los resultados de la reacción, apuntan a que la presencia del co-catión (Na^+ o H^+) en la zeolita tiene un papel importante en la distribución, y sobre todo en la estabilización de las especies de plata, siendo en este caso el co-catión Na^+ el que mejor estabiliza [25] las especies activas para la reacción de $\text{NH}_3\text{-SCO}$.

De esta manera, se puede afirmar de este estudio que el catión Na^+ estabiliza las partículas Ag^0 en la zeolita Ag-NaY(30%) permitiendo una actividad mayor a bajas temperaturas; mientras que en la zeolita Ag-HY esto no se produce y las especies Ag^0 se oxidan más fácilmente a Ag^+ con lo que la actividad catalítica disminuye.

2.2. Zeolitas chabazita y RHO

Con el fin de estudiar la influencia de la topología zeolítica en la reacción, se estudió el comportamiento de otros dos tipos de zeolitas: CHA y RHO. Para ello, se prepararon dos catalizadores con estructura tipo CHA pero con relaciones Si/Al distintas, una igual a la zeolita Y y otra de $\text{Si/Al} = 4.2$, esta última se utilizará para compararla con la zeolita RHO que también tiene una relación Si/Al de 4.

La Fig. 24 muestra los resultados en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCO}$ de los catalizadores Ag-NaY(95%) y Ag-CHA y también la reacción térmica como referencia.

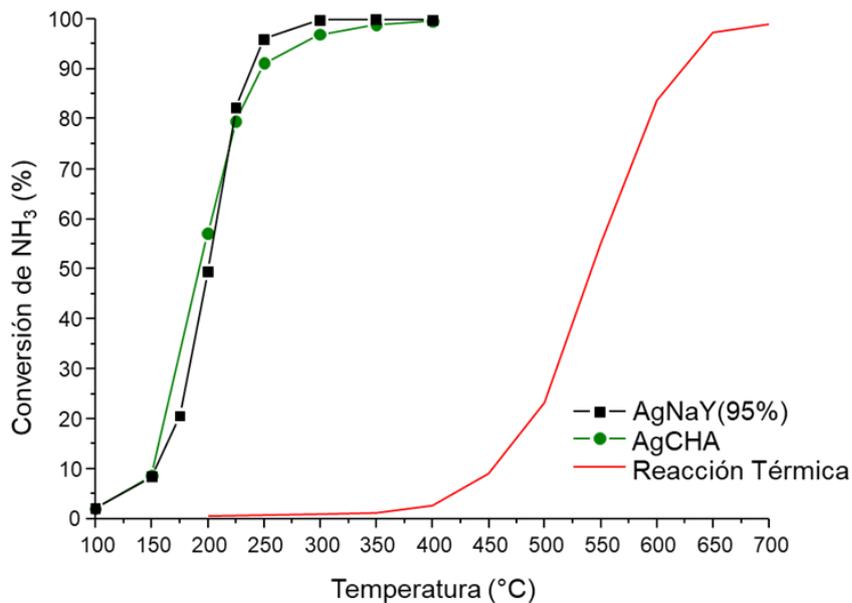


Figura 24. Actividad catalítica de las zeolitas Ag-NaY(95%) y Ag-CHA en la reacción NH_3 -SCO.

Como puede observarse en la Fig. 24, la actividad catalítica de ambos catalizadores es muy similar, alcanzando los dos más del 90% de conversión de amoníaco a 250°C. Las temperaturas a las que son activos estos dos catalizadores son mucho más bajas que las de la reacción térmica, lo que les convierte en catalizadores apropiados para la reacción que se está estudiando.

En la Fig. 25 se muestra la caracterización por DRX de la zeolita CHA al ser intercambiada, tras la activación con H_2 y después de la reacción.

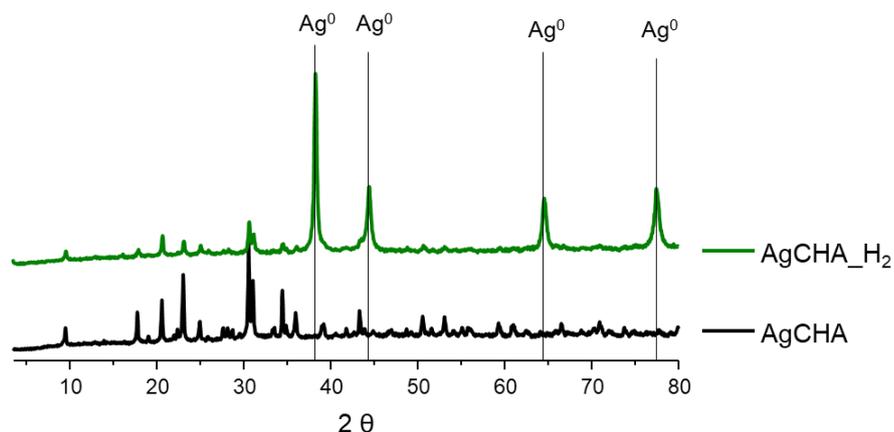


Figura 25. Difractograma de la zeolita Ag-CHA antes y después de la activación y tras reacción (_R).

Como ocurría en la zeolita Ag-Y, los difractogramas de la Fig. 25 indican que en el catalizador Ag-CHA aparecen los picos correspondientes a la Ag metálica, la cual es formada en la etapa de reducción con hidrógeno. También, como se ha visto con las otras zeolitas, los picos asociados a la zeolita CHA se mantienen en todos los casos inalterados, y tras la reacción, los picos de Ag⁰ disminuyen en comparación con los de la zeolita.

Este catalizador también fue caracterizado por espectroscopía UV-Vis DRS tras la activación del mismo y tras la reacción catalítica. Los espectros resultantes se muestran en la Fig. 26 y se comparan con los del catalizador Ag-NaY(95%).

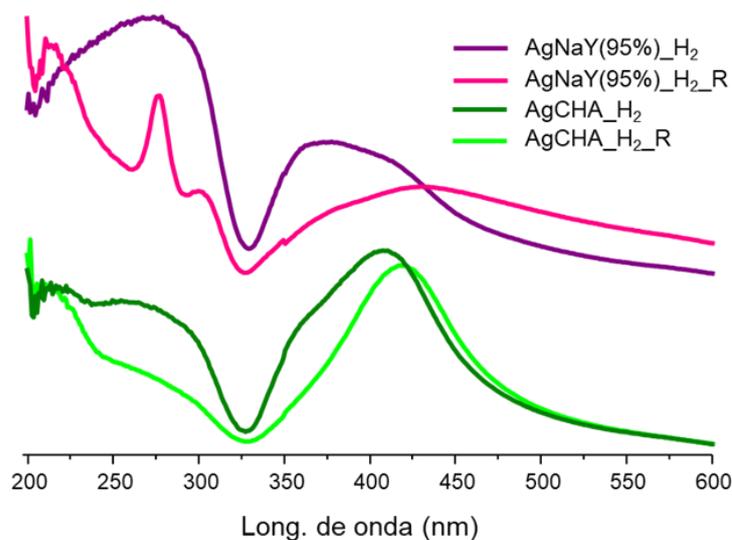


Figura 26. Espectro UV-Vis DRS de los catalizadores Ag-NaY(95%) y Ag-CHA antes y después de la activación, y tras reacción (_R).

La caracterización realizada por UV-Vis DRS indica que en ambos catalizadores, tras la hidrogenación, aparecen las mismas bandas que ya se describieron anteriormente para la zeolita Y atribuidas a la presencia de clústers con densidad de carga positiva y partículas de plata metálica [22], lo que indica que la topología de la zeolita no juega un papel demasiado importante en la formación de dichas especies, dado que dos estructuras zeolíticas tan diferentes presentan una distribución de especies de Ag muy parecida. Sin embargo, los espectros tras reacción son más diferentes y parece que la banda ancha a 250 – 300 nm que se transforma en un pico en la zeolita Y se mantiene en el caso de la CHA, lo que podría indicar una mayor estabilidad de estas especies, que se consideran que también podrían ser activas, en la zeolita CHA.

Esto se podría corresponder con los resultados de la actividad catalítica, que aunque son similares en ambos casos, hay que tener en cuenta que el nivel de intercambio de la zeolita Ag-CHA es algo inferior al de zeolita Ag-NaY(95)%, 79% y 95% respectivamente, por lo que cabría esperar una menor actividad de la CHA. Esto indicaría que la topología, aunque no parece influir en las especies de Ag formadas, sí que influye en su estabilidad por lo que se puede finalmente afirmar que la

topología juega un papel importante también en la actividad del catalizador para la reacción $\text{NH}_3\text{-SCO}$, ya que la zeolita Ag-CHA, aún teniendo menor cantidad de plata proporciona un resultado parecido a la zeolita Ag-NaY(95%).

Con el objetivo de comparar otras topologías, se han preparado las zeolitas RHO y CHA4 cuyas relaciones Si/Al están en torno a 4 y ambas tienen contenidos similares de Ag. La Fig. 27 muestra los resultados obtenidos en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCO}$ con estos catalizadores junto con la reacción térmica.

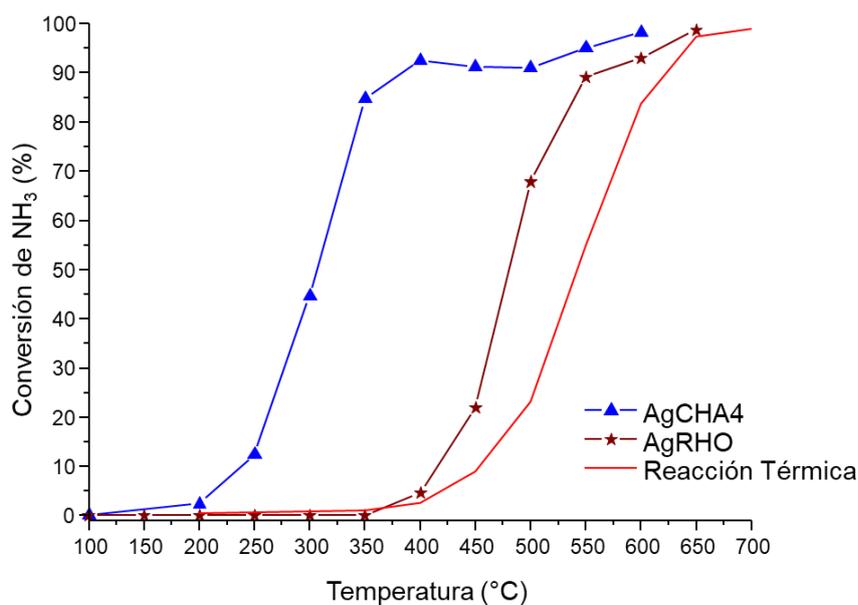


Figura 27. Actividad catalítica de las zeolitas Ag-CHA4 y Ag-RHO en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCO}$.

Como se observa en la Fig. 27, al comparar la actividad catalítica de Ag-RHO con la de Ag-CHA4, observamos que esta última presenta una actividad mucho mayor obteniendo a 300°C una conversión del 50% mientras que para la zeolita Ag-RHO es necesario llegar a los 500°C para conseguir esta misma conversión, lo que indica que la zeolita Ag-RHO no es el catalizador más adecuado para la reacción estudiada.

La zeolita Ag-RHO fue caracterizada por DRX al ser intercambiada, tras su activación con hidrógeno y después de haberse testado en la reacción. Los resultados se muestran en la Fig. 28.

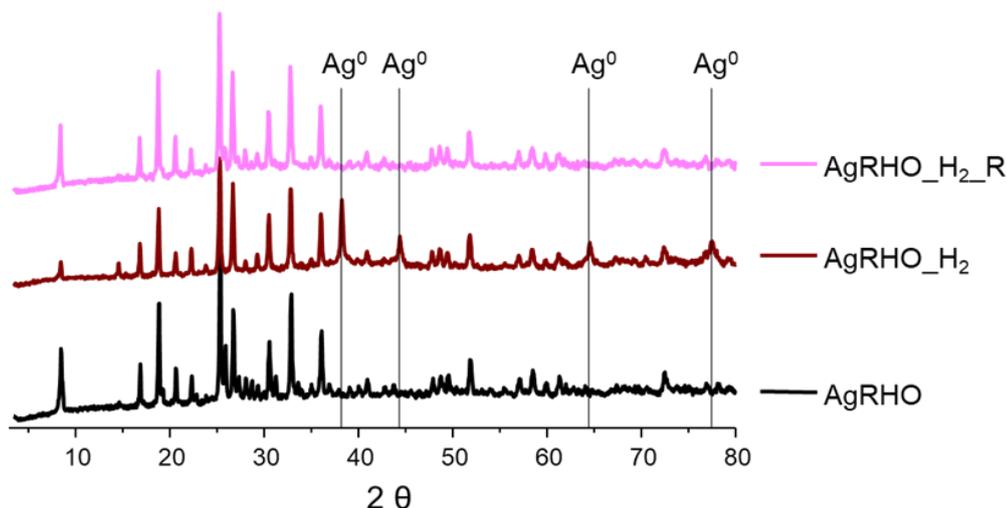


Figura 28. Difractogramas de Ag-RHO antes y después de la activación y tras reacción (_R).

En los difractogramas de la Fig. 28 se observa que, como para el resto de catalizadores, los picos asociados a la zeolita no se modifican ni tras la activación ni tras la reacción, mientras que tras las hidrogenación aparecen picos adicionales asociados a Ag metálica, los cuales desaparecen tras reacción.

Por otro lado, la zeolita Ag-CHA4 también fue caracterizada por DRX antes y después de la activación, y tras la reacción. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Fig. 29.

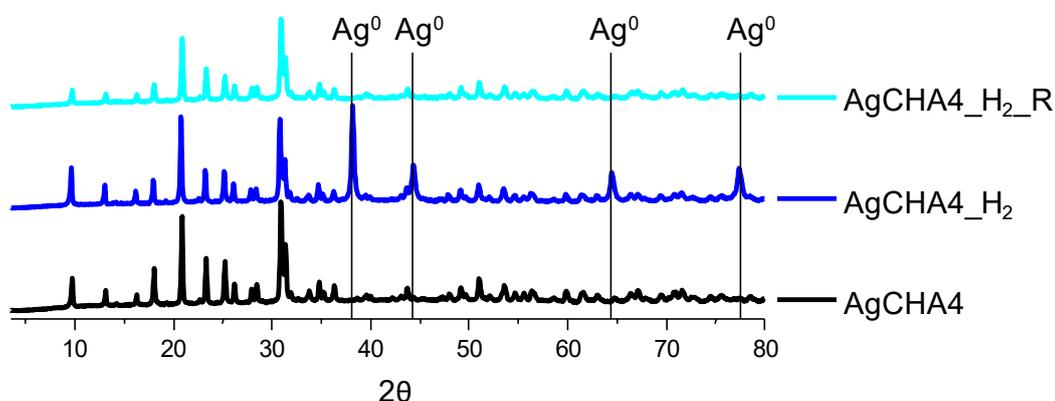


Figura 29. Difractogramas de Ag-CHA4 antes y después de la activación y tras reacción (_R).

Los difractogramas de la Fig. 29 indican un comportamiento similar y no hay cambios en los picos asociados a la zeolita ni tras la activación ni tras la reacción. Se observan también tras la hidrogenación picos asociados a la difracción de Ag⁰, que no desaparecen totalmente tras reacción.

Además, las muestras Ag-RHO y Ag-CHA4 se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis DRS tras ser hidrogenadas y tras la reacción y los espectros correspondientes se muestran en la Fig. 30.

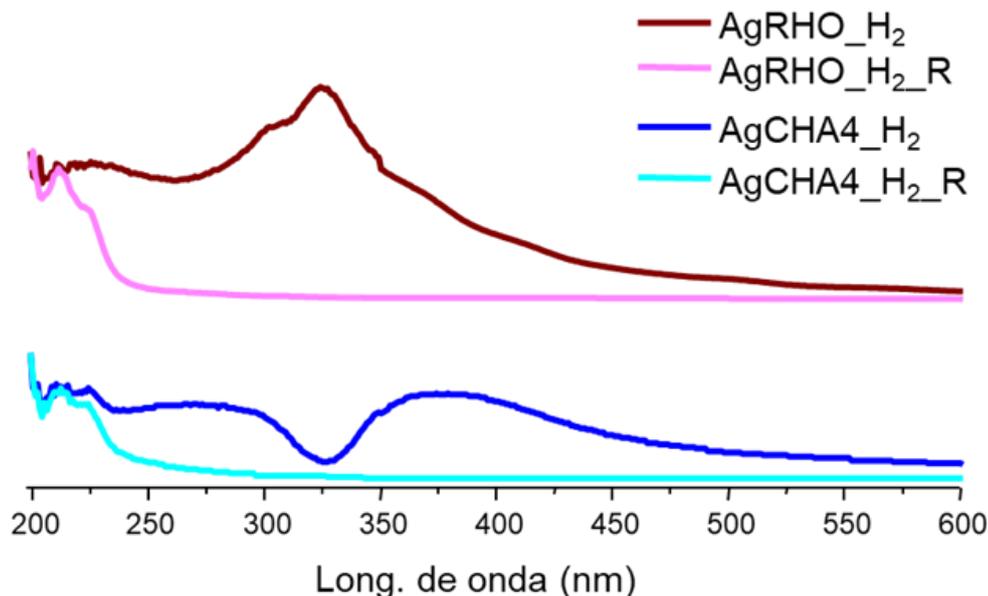


Figura 30. Espectros UV-Vis DRS de las muestras Ag-RHO y Ag-CHA4. Tras la activación y después de la reacción (_R).

Los espectros UV-Vis DRS de la Fig. 30 muestran que las especies de plata formadas tras la hidrogenación del catalizador Ag-RHO son totalmente distintas a las formadas en el resto de catalizadores estudiados. No existen muchos estudios en bibliografía que se centren en el estudio de esa zona pero apuntan a que sean diferentes tipos de clústers de plata con carga positiva, o pequeños agregados de algunos pocos átomos, estas especies además desaparecen tras reacción. Por contra, para la zeolita Ag-CHA4 se observan las mismas bandas que las descritas anteriormente para las zeolitas Y y Ag-CHA correspondiéndose éstas con la presencia de clústers con densidad de carga positiva y Ag^0 , las cuales desaparecen tras reacción también. Estos resultados indican, que la topología de la zeolita RHO influye en la formación de las especies activas de Ag impidiendo la formación de las mismas.

Como ocurrió con los catalizadores menos activos, los estudios de caracterización de los catalizadores Ag-CHA4 y Ag-RHO indican que las partículas de plata metálica formadas en ambos casos tras la hidrogenación se redispersan o se re-oxidan al someter a estos catalizadores a reacción, ya que las bandas asociadas a éstas desaparecen en los espectros UV-Vis DRS tras la reacción, apareciendo la banda asociada a los cationes de Ag en posición de intercambio (Fig. 30), así como también desaparecen los picos asociados a Ag^0 en los DRX tras reacción (Fig. 28 y 29),

Se puede concluir que, las diferencias en cuanto a actividad catalítica de Ag-CHA y Ag-RHO pueden explicarse teniendo en cuenta las especies formadas en la etapa de hidrogenación, siendo las especies formadas en el catalizador Ag-CHA4 (las

mismas que para Ag-NaY y Ag-CHA) las especies activas para esta reacción, mientras que éstas no se forman en la zeolita RHO.

2.3. Selectividad hacia los productos

En la Fig. 31 se comparan las actividades catalíticas de los diferentes catalizadores empleados en el trabajo. Esta gráfica es necesaria para comparar las selectividades de los distintos catalizadores.

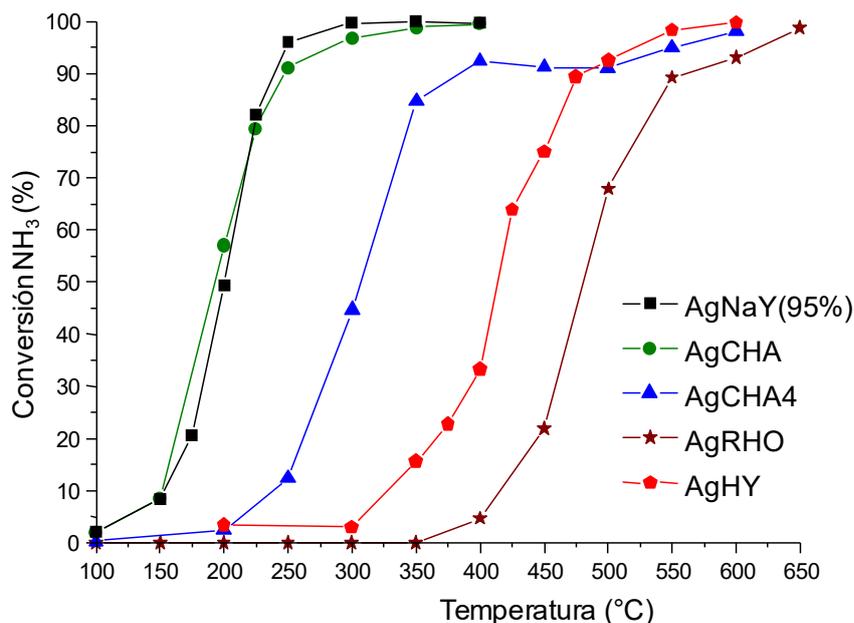


Figura 31. Comparativa de los catalizadores estudiados en este trabajo.

A la hora de interpretar los resultados de esta gráfica, hay que tener en cuenta el distinto contenido en plata de los catalizadores, pero se puede afirmar que los mejores resultados de actividad de los catalizadores estudiados los presentan los catalizadores Ag-NaY(95%) y Ag-CHA, cuyas actividades son casi idénticas obteniendo máximos de conversión en torno a 250°C, aunque este último tiene un menor %wt de Ag. El peor resultado de actividad catalítica lo tiene el catalizador Ag-RHO (prácticamente superponible a la curva de descomposición térmica de NH₃) cuyas especies de plata formadas tras la hidrogenación son totalmente distintas al resto de catalizadores, por lo que puede concluirse que estas especies formadas en la zeolita RHO no son activas para la reacción estudiada. Cabe destacar también, que un perfil de UV-Vis DRS como el que poseen las zeolitas CHA e Y conducen a catalizadores activos en la reacción, aunque hay que tener en cuenta también que hay otros efectos que influyen, como el nivel de intercambio en el catalizador o la topología.

Hay que tener en cuenta también que para la reacción $\text{NH}_3\text{-SCO}$, los catalizadores que se diseñen no sólo han de operar a temperaturas relativamente bajas sino que han de ser selectivos a la formación de N_2 evitando subproductos como N_2O y NO .

Para comparar correctamente las selectividades de los catalizadores empleados hacia los productos, sólo puede hacerse a iguales porcentajes de conversión (ver Fig. 31) La Fig. 32 muestra una comparativa de los resultados de selectividad en la reacción $\text{NH}_3\text{-SCO}$ obtenidos para todos los catalizadores empleados en este trabajo.

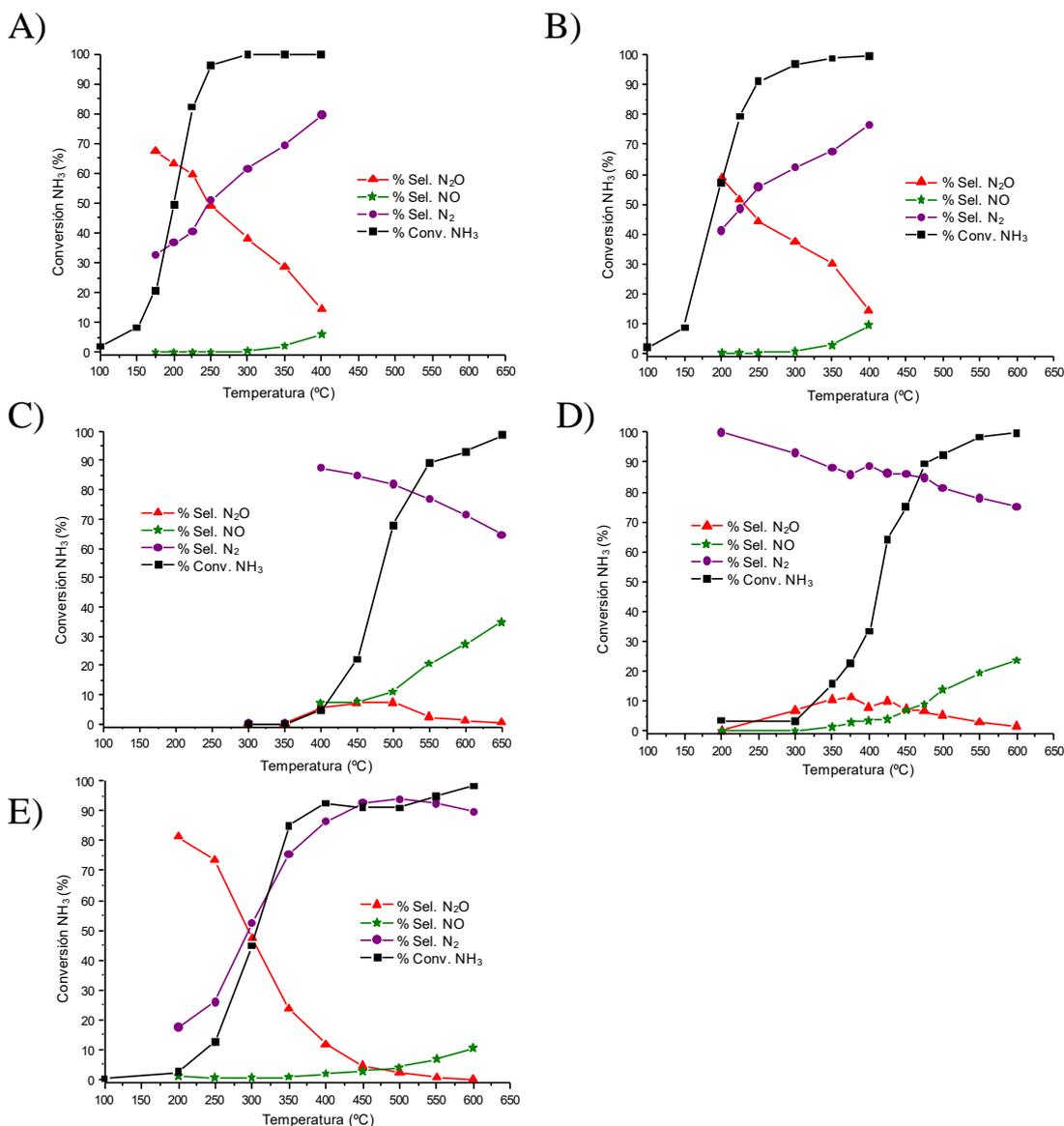


Figura 32. Selectividades hacia la formación de NO , N_2O y N_2 de los catalizadores: A) Ag-NaY(95%), B) Ag-CHA, C) Ag-HY, D) Ag-RHO y E) Ag-CHA4.

Se observa que los catalizadores Ag-NaY(95%) y Ag-CHA (los cuales se pueden comparar directamente pues tienen las mismas conversiones) muestran el mismo comportamiento con respecto a las selectividades de los productos de reacción presentando una alta selectividad a N_2O a bajas temperaturas, y aumentando la selectividad a N_2 a medida que aumenta la temperatura de reacción. Esta

selectividad hacia N_2O se debe a que la formación de este producto, como ya se explicó anteriormente en este trabajo, está más favorecida termodinámicamente que la formación de NO , en el rango de temperaturas en el que operan estos catalizadores (Fig. 3).

Por otra parte, los catalizadores Ag-HY y Ag-RHO muestran mayor selectividad hacia NO y N_2 como consecuencia de las altas temperaturas necesarias para que el catalizador sea activo, ya que la formación de NO está más favorecida termodinámicamente a estas temperaturas que la formación de N_2O (Fig. 3). Esto permite afirmar que la selectividad no va a depender tanto del catalizador utilizado sino de la temperatura de reacción.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos propuestos en este Trabajo Fin de Máster se han preparado varios catalizadores basados en zeolitas con Ag para la reacción de oxidación catalítica de NH_3 . Los catalizadores se han caracterizado por varias técnicas y se ha estudiado su actividad catalítica en reacción.

Se ha comprobado que el proceso de activación influye en la especiación de la plata y en la actividad catalítica, consiguiendo los mejores resultados de actividad cuando el catalizador se activa con hidrógeno. El proceso de activación con N_2 u O_2 no conduce a una modificación significativa del catalizador, lo que indica que las especies activas son las especies de Ag reducidas.

Se ha analizado el efecto del co-catión presente en la zeolita Y comprobándose que éste afecta a la distribución, estabilidad y especiación de la plata, siendo el catión Na^+ el que da lugar a una mayor estabilización de las especies activas para la reacción NH_3 -SCO, manteniéndose dichas especies tras la reacción.

Como cabe esperar, la cantidad de plata en el catalizador Ag-NaY influye en la actividad catalítica, disminuyendo ésta a medida que disminuye la cantidad de plata, pero no parece influir en el tipo de especies de Ag formadas.

La espectroscopía UV-Vis DRS muestra que las especies de plata formadas tras la hidrogenación son las mismas para los catalizadores preparados con las zeolitas Y y CHA. Dichas especies han sido asignadas a partículas de plata metálica y a clústers de plata con carga positiva. Estas especies permanecen en el catalizador tras la reacción en los catalizadores Ag-NaY y Ag-CHA, mientras que desaparecen en los catalizadores Ag-HY y Ag-CHA4, presentando mejores resultados de actividad catalítica los primeros, indicando que son estas las especies activas en la reacción NH_3 -SCO. Este hecho está confirmado mediante la caracterización por UV-Vis DRS del catalizador Ag-RHO cuyas especies tras la hidrogenación son totalmente distintas, siendo la actividad de este catalizador la peor de los catalizadores estudiados.

A baja temperatura, los catalizadores conducen a la formación de altas cantidades de N_2O como subproducto de reacción. La selectividad a N_2 aumenta al aumentar la temperatura de reacción.

En resumen, se han estudiado tres zeolitas, con niveles de intercambio y relaciones Si/Al comparables, para la reacción de NH_3 -SCO y las conclusiones más importantes son:

- Ni la estructura zeolítica, ni la presencia de co-cation de intercambio son los responsables de las especies de Ag formadas en el catalizador, dado que tanto la zeolita Y como la CHA poseen las mismas especies pero co-cationes y una estructura zeolítica muy diferente.
- La estabilidad de dichas especies viene gobernada por dos factores: la topología zeolítica y la presencia de alcalinos como co-cationes de intercambio.
- La reacción de $\text{NH}_3\text{-SCO}$ se ha llevado a cabo con éxito a temperaturas bajas, con altos niveles de conversión y una velocidad espacial muy elevada.
- La selectividad no depende tanto del catalizador utilizado sino de la temperatura de reacción.

REFERENCIAS

- [1] Sutton, M. A.; Erisman, J. W.; Dentener, F.; Möller, D. *Environmental Pollution*. **2008**, 156, 583-604.
- [2] Liu, H. *Chinese Journal of Catalysis*. **2014**, 35, 1619-1640.
- [3] Sung Kim, M.; Won Lee, D.; Ho Chung, S.; Ki Hong, Y.; Ho Lee, S.; Honn Oh, S.; Hyoung Cho, I.; Young Lee, K. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 237-238, 153-160.
- [4] Agencia Europea Medioambiental (EEA): <https://www.eea.europa.eu/>
- [5] Chmielarz, L.; Jablonska, M. *RSC Advances*. **2015**, 5, 43408-43431.
- [6] Franco, V.; Zacharopoulou, T.; Hammer, J.; Schmidt, H.; Mock, P.; Weiss, M.; Samaras, Z. *Environmental Science and Technology*. **2016**, 50, 13151-13159.
- [7] Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos (DO L 309 de 27.11.2001, p. 22).
- [8] Directiva (UE) 2016/2284 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 14 de diciembre de 2016 relativa a la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos, por la que se modifica la Directiva 2003/35/CE y se deroga la Directiva 2001/81/CE (DO L 344 de 17.12.2016, p. 1).
- [9] Busca, G.; Pistarino, C. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. **2003**, 16, 157-163.
- [10] Monnery, W. D.; Hawboldt, K. A.; Pollock, A. E.; Svrcek, W. Y. *Industrial Engineering Chemical Research*. **2001**, 40, 144-151.
- [11] Maia, G. D. N.; Day V, G. B.; Gates, R. S.; Taraba, J., L. *Atmospheric Environment*. **2012**, 46, 659-664.
- [12] Zawadzki, J. *Discussions of the Faraday Society*. **1950**, 8, 140-152.
- [13] Williamson, W. B.; Flentge, D. R.; Lunsford, J. H. *Journal of Catalysis*. **1975**, 37, 258-266.
- [14] Chmielarz, L.; Jablonska, M.; Struminski, A.; Piwowarska, Z.; Wegrzyn, A.; Witkowski, S.; Michalik, M. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2013**, 130-131, 152-162.

REFERENCIAS

- [15] Gang, L.; van Grondelle, J.; Anderson, B. G.; Santen, R.A. *Journal of Catalysis*. **1999**, 186, 100-109.
- [16] Long, R. Q.; Yang, R. T. *Chemical Communications*. **2000**, 1651-1652.
- [17] Jablonska, M.; Król, A.; Kukulska-Zajac, E.; Tarach, K., Chmielarz, L.; Góra-Marek, K. *Journal of Catalysis*. **2014**, 316, 36-46.
- [18] Qu, Z.; Wang, H.; Wang, S.; Cheng, H.; Qin, Y.; Wang, Z. *Applied Surface Science*. **2014**, 316, 373-379.
- [19] Góra-Marek, K.; Tarach, K. A.; Piwowarska, Z.; Laniecki, M.; Chmielarz, L. *Catalysis Science and Technology*. **2016**, 1651-1660.
- [20] Rey, F.; Valencia, S.; Máster en Química Sostenible. **2016**.
- [21] Asociación Internacional de Zeolitas (IZA): <http://www.iza-online.org/>
- [22] Popovych, N. O.; Kyriienko, P. I.; Soloviev, S. O.; Orlyk, S. M.; Dzwigaj, S. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2016**, 226, 10-18.
- [23] Chen, D.; Qu, Z.; Shen, S.; Li, X.; Shi, Y.; Wang, Y.; Fu, Q.; Wu, J. *Catalysis Today*. **2011**, 175, 338-345.
- [24] Yamamoto, T.; Takenaka, S.; Tanaka, T.; Baba, T. *Journal of Physics: Conference Series*. **2009**, 190, 012171.
- [25] Kolobova, E.; Pestryakov, A.; Mamontov, G.; Kotolevich, Y.; Bogdanchikova, N.; Farias, M.; Vosmerikov, L.; Cortes Corberan, V. *Fuel*. **2017**, 188, 121-131.
- [26] Schuricht, F.; Reschetilowski, W. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2012**, 164, 135-144.
- [27] Zhang, L.; Zhang, C.; He, H. *Journal of Catalysis*. **2009**, 261, 101-109.

