

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN 3

1.1. ZEOLITAS	3
1.1.1. Definición	3
1.1.2. Clasificación.....	4
1.1.3. Propiedades.....	7
1.1.4. Aplicaciones	9
1.2. SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS	11
1.2.1. Agentes directores de estructura	13
1.2.1.1. ADE inorgánicos.....	13
1.2.1.2. ADE orgánicos	14
1.3. DISEÑO DE MATERIALES MEDIANTE INTELIGENCIA ARTIFICIAL (MACHINE LEARNING).....	16
1.4. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.....	18
1.4.1. Óxidos de nitrógeno	20
1.4.2. Eliminación de NOx en fuentes móviles	23
1.4.2.1. Reducción catalítica selectiva de NOx.....	26
1.4.2.2. Problemas de emisiones de NOx a bajas temperaturas	30
1.5. BIBLIOGRAFÍA.....	31

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS 39

CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 43

3.1. SÍNTESIS DE AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA ORGÁNICOS (ADEOs)	45
3.1.1. Síntesis de yoduro de N,N-dietil-2-6-dimetilpiperidinio (DEDMP)_ADEO 2	48
3.1.2. Síntesis de yoduro de tris-dimetilaminometil fosfonio (TDMP)_ADEO 3	49

3.1.3. Síntesis de bromuro de tetraetilfosfonio (TEP)_ADEO 4	50
3.1.4. Síntesis de yoduro de N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMP)_ADEO 5	50
3.1.5. Síntesis de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda)_ADEO 6	51
3.1.6. Síntesis de yoduro de N,N,N-trimetilciclohexanaminio (TMCH)_ADEO 7	51
3.1.7. Síntesis de yoduro N-etil-N,N-dimetilciclohexanaminio (EDMCH)_ADEO 8	52
3.1.8. Síntesis de yoduro de N,N-dietil-N-metilciclohexanaminio (DMCH)_ADEO 9	52
3.1.9. Síntesis de hidróxido de tetraetilamonio (TEA)_ADEO 10	53
3.1.10. Síntesis de hidróxido de metiltrietilamonio (MTEA)_ADEO 11	53
3.1.11. Síntesis de hidróxido de dimetildietilamonio (DMDEA)_ADEO 12	53
3.1.12. Síntesis de yoduro de N-etil-N-metil-diisopropilamonio (MDIPA)_ADEO 13	54
3.1.13. Síntesis de yoduro de 1-etil-1-isopropilpirrolidin-1-io (EIPP)_ADEO 14	54
3.1.14. Síntesis de bromuro [4.4] azaespiro (AZAESP55)_ADEO 15	56
3.1.15. Síntesis de bromuro [5.5] azaespiro (AZAESP66)_ADEO 16	56
3.1.16. Síntesis de bromuro 6-azaespiro[5.6]dodecan-6-ium (AZAESP67)_ADEO 17	57
3.1.17. Síntesis de bromuro 7-azaespiro[6.6]tridecan-7-ium (AZAESP77)_ADEO 18	58
3.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS	58
3.2.1. Reactivos utilizados	58
3.2.2. Procedimientos de síntesis	59

3.2.2.1. Síntesis de los catalizadores con estructura AEI con los ADEOs 2, 3, 4 y 5	61
3.2.2.1.1. Síntesis de la AEI utilizando N,N-dietil-2-6-dimetilpiperidinio (DEDMP_ADEO 2)	62
3.2.2.1.2. Síntesis de la AEI utilizando tris-dimetilamino-metil fosfonio (TDMP_ADEO 3)	63
3.2.2.1.3. Síntesis de la AEI utilizando tetraetilfosfonio (TEP_ADEO 4)	65
3.2.2.1.4. Síntesis de la AEI utilizando N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (DMP_ADEO 5)	66
3.2.2.2. Síntesis de los catalizadores con estructura CHA con diferentes ADEOs (ADEOs 6-9, 15-18) y con ADEOs alquilamonio (ADEOs 10-12)	67
3.2.2.2.1. Síntesis de la zeolita CHA utilizando el ADEO comercial TMAda (ADEO 6)	67
3.2.2.2.1.1. Zeolita CHA con CBV720 (CHA_TMAda)	67
3.2.2.2.2. Síntesis de la zeolita CHA utilizando los ADEOs 7, 8, 9, 15, 16, 17 y 18	68
3.2.2.2.2.1. Utilizando distintas FAU como fuentes de Si-Al	68
3.2.2.2.2.2. Utilizando FAU (CBV500) como fuente de bajo coste y una sílice amorfa como fuente complementaria	69
3.2.2.2.2.3. Utilizando fuentes amorfas de Si-Al	69
3.2.2.2.3. Síntesis de la zeolita CHA utilizando TEA (ADEO 10)	70
3.2.2.2.4. Síntesis de la zeolita CHA utilizando MTEA (ADEO 11)	71
3.2.2.2.5. Síntesis de las siembras con TMAda (ADEO 6) y la optimización de la zeolita CHA con MTEA (ADEO 11)	72
3.2.2.2.5.1. Síntesis de la siembra “tipo-gel” 1 (SG1) y siembra “tipo-gel” 2 (SG2)	72
3.2.2.2.5.2. Optimización de la zeolita CHA	73
3.2.2.2.6. Síntesis de la zeolita CHA utilizando DMDEA (ADEO 12)	80
3.2.2.3. Síntesis del intercrecimiento CHA/AEI con ADEOs 13 y 14	81
3.2.2.3.1. Utilizando ADEO 13	81
3.2.2.3.2. Utilizando ADEO 14	81
3.2.2.4. Preparación de los adsorbentes de NOx	82

3.2.3. Sustitución del sodio por iones amonio en las zeolitas sintetizadas.....	82
3.2.4. Incorporación post-sintética de cobre en las zeolitas	83
3.2.5. Incorporación post-sintética de paladio en los materiales zeolíticos	83
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	84
3.3.1. Difracción de rayos X en polvo.....	84
3.3.2. Análisis químico mediante espectroscopía de emisión atómica y plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	85
3.3.3. Análisis elemental	86
3.3.4. Análisis termogravimétrico.....	86
3.3.5. Análisis textural.....	87
3.3.6. Microscopía electrónica	87
3.3.6.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	87
3.3.6.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	89
3.3.7. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	89
3.3.8. Espectroscopía RAMAN.....	91
3.3.9. Desorción a temperatura programada de NH ₃ (NH ₃ -TPD).....	92
3.4. ENSAYOS CATALÍTICOS Y DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NO _x	93
3.4.1. Reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco (RCS-NH ₃).....	93
3.4.2. Adsorción/desorción de NO _x a bajas temperaturas	94
3.4.3. Tratamientos de envejecimiento de catalizadores	96
3.5. CÁLCULOS COMPUTACIONALES	96
3.5.1. Medidas de energías de interacción (binding energy).....	96
3.5.2. Cálculos de la teoría funcional de la densidad periódica (DFT).....	99
3.6. BIBLIOGRAFÍA.....	101

CAPÍTULO 4: MATERIALES ZEOLÍTICOS PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NOX EN APLICACIONES DE SERVICIO LIGERO “LIGHT-DUTY” 103

4.1. CONTROL “A PRIORI” DE LA COMPETICIÓN DE FASE CON AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA ORGÁNICOS.....	105
4.1.1. <i>Introducción</i>	105
4.1.2. <i>Diseño computacional de ADEOs mediante competencia de fase y análisis de forma</i>	106
4.1.2.1. Selección de ADEOs alternativos para la síntesis de la zeolita AEI	108
4.1.2.1.1. Síntesis y caracterización avanzada de las zeolitas sintetizadas con estructura AEI.....	112
4.1.2.2. Selección de ADEOs alternativos para la síntesis de la zeolita CHA	120
4.1.2.2.1. Estudio de los diferentes ADEOs tipo alquilcicloalcano para la síntesis de la zeolita CHA	127
4.1.2.2.2. Estudio de los diferentes ADEOs tipo “espiro” para la síntesis de la zeolita CHA	130
4.1.3. <i>Conclusiones</i>	135
4.2. AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA ORGÁNICOS BISELECTIVOS: CONTROL DEL ENRIQUECIMIENTO DE FASES EN EL INTERCRECIMIENTO CHA/AEI.....	137
4.2.1. <i>Introducción</i>	137
4.2.2. <i>Síntesis y caracterización estructural de los materiales sintetizados</i>	144
4.2.3. <i>Caracterización físico-química y evaluación catalítica de los intercrecimientos obtenidos para la RCS de NOx</i>	151
4.2.4. <i>Conclusiones</i>	158
4.3. BIBLIOGRAFÍA	158

CAPÍTULO 5: MATERIALES ZEOLÍTICOS PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NOX EN APLICACIONES DE SERVICIO PESADO “HEAVY-DUTY” 163

5.1. PREPARACIÓN DE ZEOLITAS CON ESTRUCTURA CHA RICAS EN AL CON AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA ORGÁNICOS DE BAJO COSTE	165
5.1.1. Introducción	165
5.1.2. Evaluación teórica de la estabilización de cationes alquilamonio sencillos como agentes directores de estructura orgánicos	168
5.1.3. Síntesis y propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados.....	171
5.1.4. Evaluación catalítica de los materiales sintetizados en la reacción de reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx.....	181
5.1.5. Conclusiones	183
5.2. MEJORA DE LA NUCLEACIÓN PARA LA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA CHA RICA EN AL CON CONTENIDO DE ADEO ULTRA-BAJO	186
5.2.1. Introducción	186
5.2.2. Estudio de la síntesis usando siembra “tipo-gel” de estructura CHA y sin FAU en el medio de síntesis	188
5.2.3. Contenidos bajos de MTEA: ajuste de las propiedades de la siembra “tipo-gel”.....	205
5.2.4. Cantidades ultra-bajas de ADEO: entendimiento de los mecanismos de nucleación-cristalización y del papel de los cationes inorgánicos en la síntesis hidrotermal.....	209
5.2.5. Conclusiones	220
5.3. BIBLIOGRAFÍA	220

CAPÍTULO 6: MATERIALES ZEOLÍTICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE NOX A BAJAS TEMPERATURAS..... 225

<i>6.1. Introducción.....</i>	<i>227</i>
<i>6.2. Caracterización de las zeolitas de poro medio ZSM-5 y MWW</i>	<i>231</i>
<i>6.3. Experimentos de adsorción/desorción de NO_x</i>	<i>239</i>
6.3.1. Influencia del CO en la reacción	242
6.3.2. Tratamientos de envejecimiento con CO a diferentes temperaturas	245
6.3.3. Tratamientos de regeneración hidrotermal a altas temperaturas junto con vapor de agua	254
<i>6.4. Conclusiones</i>	<i>259</i>
<i>6.5. Bibliografía.....</i>	<i>261</i>
CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES GENERALES	265
ANEXO I: ÍNDICE DE TABLAS	271
ANEXO II: ÍNDICE DE FIGURAS.....	275
ANEXO III: PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	285