



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



MINISTERIO
DE CIENCIA
E INNOVACIÓN



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Caracterización mediante técnicas espectroscópicas in situ de catalizadores de Cu y Co sobre zeolitas utilizados en la eliminación de NOx por reducción catalítica selectiva (SCR).

Trabajo Final de Máster Química Sostenible 2010-2011

Autora: Cristina Alonso Escobar

Director: Dr. Fernando Rey García

INDICE

CAPÍTULO 1

1. OBJETIVOS.....	6
-------------------	---

CAPÍTULO 2

2. INTRODUCCIÓN.....	8
----------------------	---

2.1. OXIDOS DE NITRÓGENO	8
--------------------------------	---

2.1.1. FUENTES DE NO _x	9
---	---

2.1.2. PROBLEMAS DERIVADOS DEL NO _x ATMOSFÉRICO	10
--	----

EFECTOS MEDIOAMBIENTALES	10
--------------------------------	----

▪ Destrucción de la capa de ozono.....	10
--	----

▪ Efecto invernadero.....	12
---------------------------	----

▪ Smog fotoquímico	13
--------------------------	----

▪ Lluvia ácida.....	14
---------------------	----

EFECTOS PARA LA SALUD	15
-----------------------------	----

2.1.3. LEGISLACIÓN	16
--------------------------	----

2.1.4. TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN DE NO _x	17
---	----

2.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X.....	20
--	----

2.2.1. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	21
--------------------------------	----

2.2.2. LIMITACIONES DE LA TÉCNICA.....	22
--	----

2.3. FUENTES DE RADIACIÓN DE SINCROTRÓN: GENERALIDADES.....	22
---	----

2.3.1. CRONOLOGÍA	25
-------------------------	----

2.3.2. GENERACIONES DE SINCROTRONES	25
---	----

PRIMERA Y SEGUNDA GENERACIÓN	25
TERCERA GENERACIÓN: OPTIMIZACIÓN PARA LA MÁXIMA INTENSIDAD	26
CUARTA GENERACIÓN.....	26

CAPÍTULO 3

3. EXPERIMENTACIÓN.....	29
3.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	29
3.2. MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS ZEOLITAS INTERCAMBIADAS	32
3.2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....	32
3.3. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ABSORCIÓN DE RAYOS X	33
3.3.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....	33
3.2.2. CELDA J ITQ-ALBA CELLS	34

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS.....	38
4.1. PATRONES.....	38
4.1.1. PATRONES DE Co	38
4.1.2. PATRONES DE Cu	39
4.2. ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS INTERCAMBIADAS CON CO	40
4.2.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	40
4.2.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO	45
4.2.3. INFLUENCIA DE LA HUMEDAD	46
4.3. ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS INTERCAMBIADAS CON CU	47
4.3.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.....	47
4.3.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO	50

4.3.3. INFLUENCIA DE LA HUMEDAD	53
---------------------------------------	----

CAPÍTULO 5

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	55
---------------------------------	----

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSIONES.....	58
----------------------	----

BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA.....	60
----------------------	----

CAPÍTULO 1. OBJETIVOS

1. OBJETIVOS

El presente trabajo final de máster tiene por objeto revisar una de las múltiples técnicas presentes en las instalaciones de sincrotrón para la caracterización de materiales bajo condiciones de operación, y aplicada a un tema tan actual como es la eliminación de los óxidos de nitrógeno, compuestos de gran interés debido principalmente a la creciente utilización de los motores diesel productores de este tipo de sustancias causantes del efecto invernadero y precursores de la lluvia.

La técnica empleada en el trabajo es la espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS de las siglas en inglés, X-ray Absorption Spectroscopy) que nos facilitará información sobre el estado de oxidación y coordinación de las especies activas presentes en los catalizadores zeolíticos, objeto de este estudio, en condiciones de reacción. El fin último es comprender el comportamiento de éstas durante la eliminación de los NO_x complementando de esta manera los datos de actividad de estudios previos llevados a cabo en el Instituto de Tecnología Química.

CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. OXIDOS DE NITRÓGENO

El término óxidos de nitrógeno (N_xO_y) se aplica a varios compuestos químicos binarios gaseosos formados por la combinación de oxígeno y nitrógeno. El monóxido de nitrógeno y el dióxido de nitrógeno constituyen dos de los óxidos de nitrógeno más importantes toxicológicamente.

El monóxido de nitrógeno es un gas a temperatura ambiente de olor dulce penetrante, fácilmente oxidable a dióxido de nitrógeno. Mientras que el dióxido de nitrógeno tiene un fuerte olor desagradable. El dióxido de nitrógeno es un líquido a temperatura ambiente, pero se transforma en un gas pardo-rojizo a temperaturas sobre los 21 °C.

El proceso de formación más habitual de estos compuestos inorgánicos es la oxidación térmica de nitrógeno atmosférico a altas temperaturas en presencia de oxígeno. Los óxidos de nitrógeno son liberados al aire desde el escape de vehículos motorizados sobre todo diesel, que generalmente operan en un régimen de alta relación oxígeno/combustible (mezcla pobre con relaciones de compresión entre 12 y 24) de la combustión del carbón, petróleo o gas natural, y durante procesos tales como la soldadura por arco, y galvanoplastia, grabado de metales y detonación de dinamita (figura 1). También son producidos comercialmente al hacer reaccionar el ácido nítrico con metales o con celulosa.

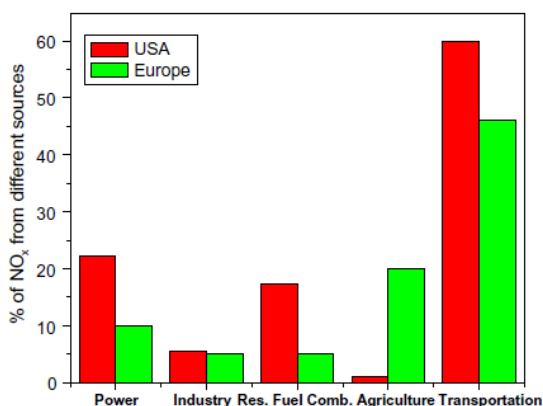


Figura 1. Comparativa de la aportación de cada uno de los sectores a la emisión de NO_x en Europa y USA

Cabe destacar también que la preocupación por estos compuestos en parte es debida a su creciente aumento en los últimos años, contrariamente a otros contaminantes que han reducido su emisión, como el SO_2 y CO , gracias a la legislación vigente estricta en materia de medio ambiente. En la figura 2 se puede observar la tendencia creciente de los óxidos de nitrógeno en las últimas décadas.



Figura2. Comparativa de evolución de emisiones de NO_x, SO_x y COVNM en los últimos años.

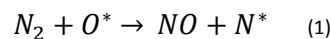
2.1.1. FUENTES DE NO_x

La fuente principal de óxidos de nitrógeno es la combustión de combustibles fósiles: es el caso de la gasolina o el diesel en los motores de los vehículos o el carbón en las plantas de producción de energía eléctrica. Los emisores de NO_x se pueden clasificar en dos grandes categorías: las fuentes estacionarias o fijas y fuentes móviles.

Motores de combustión

A temperatura ambiente, el oxígeno y el nitrógeno no reaccionan entre ellos. Sin embargo, en un motor de combustión interna, las altas temperaturas favorecen la reacción entre estos dos compuestos obteniéndose óxidos de nitrógeno. En presencia de un exceso de oxígeno, el óxido nítrico se convierte en dióxido de nitrógeno.

El NO_x de los gases de salida del motor está formado típicamente por una mezcla de 95% NO y 5% NO₂. Bosch y Janssen [1] diferencian tres tipos de NO_x formados durante el proceso de combustión. La primera categoría es el NO_x termal, formado por la oxidación de N₂ a altas temperaturas:



Esta reacción tiene lugar sobre 1000°C y sigue el mecanismo de reacciones en cadena de Zeldovich, involucrando átomos activados de N* y O*. La velocidad de formación de NO está esencialmente controlada por la etapa de reacción 2, cuya velocidad se incrementa exponencialmente con la temperatura. Por tanto, cabría esperar por tanto que la mayoría de las emisiones de NO_x del motor podrían ser controladas

disminuyendo la temperatura de combustión y operando con un exceso de aire, pero se trata de una medida poco efectiva en la realidad [2].

La segunda categoría de NO_x se denomina NO_x de combustible y está formado a partir de la oxidación del nitrógeno presente en los combustibles como el carbón y los aceites pesados. Al contrario que el NO_x termal, éste es relativamente independiente de la temperatura a temperaturas normales de combustión.

Por último, la tercera categoría de NO_x es conocido con el nombre de NO_x rápido (también llamado NO Fenimore) el cual se forma a través de la reacción de los fragmentos de hidrocarburos con el nitrógeno atmosférico para dar lugar a productos tipo HCN y H_2CN . Estos pueden ser posteriormente oxidados a NO en la zona de llama rica en oxígeno (lean combustion). La formación de este tipo de NO_x es proporcional al número de átomos de carbono presentes por unidad de volumen y es independiente del tipo de hidrocarburo. Este NO_x por tanto se puede formar a bajas temperaturas, condiciones ricas en combustible y tiempos de residencia cortos.

2.1.2. PROBLEMAS DERIVADOS DEL NO_x ATMOSFÉRICO

EFFECTOS MEDIOAMBIENTALES

- **Destrucción de la capa de ozono**

La destrucción de la capa de ozono es uno de los problemas ambientales actuales más graves que debemos enfrentar. Podría ser responsable de millones de casos de cáncer de la piel a nivel mundial y perjudicar la producción agrícola. Ya en 1987, los gobiernos de todos los países del mundo acordaron tomar las medidas necesarias para solucionar este grave problema firmando el Protocolo de Montreal relativo a las Sustancias que agotan la Capa de Ozono [3] Fue un acuerdo notable que sentó un precedente de la necesidad de una mayor cooperación internacional para encarar los problemas globales del medio ambiente. Bajo los auspicios del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), los científicos, industrias y gobiernos se implicaron en el desarrollo de una acción preventiva global. El resultado fue un acuerdo por el cual los países desarrollados se comprometieron a una acción inmediata, mientras que los países que se encuentran en vías de desarrollo aplazaban este compromiso por un plazo de diez años.

El ozono es una forma de oxígeno cuya molécula tiene tres átomos, en vez de los dos del oxígeno común. Se trata de un gas poco estable y que puede ser fácilmente destruido por otros compuestos naturales que contienen nitrógeno, hidrógeno y cloro. Por medio de procesos atmosféricos naturales, las moléculas de ozono se crean y se destruyen continuamente: las radiaciones ultravioletas del sol descomponen las moléculas de oxígeno en átomos que entonces se combinan con otras moléculas de oxígeno para formar el ozono que a su vez son disociadas por otros compuestos y así continúa el ciclo de formación- destrucción del ozono.

Cerca de la superficie de la Tierra (la troposfera), el ozono es un contaminante que causa muchos problemas; ya que forma parte del smog fotoquímico y del cóctel de contaminantes que se conoce popularmente como la lluvia ácida. Pero en la estratosfera, región comprendida entre 15-50 km sobre la superficie, el gas azulado y de olor fuerte es tan importante para la vida como el propio oxígeno ya que nos protege de las radiaciones

solares absorbiendo parte de estas cuando atraviesan la capa de ozono en el proceso de formación-destrucción del ozono.

Durante medio siglo, las sustancias químicas más perjudiciales para la capa de ozono fueron consideradas milagrosas, de una utilidad incomparable para la industria y los consumidores e inocuas para los seres humanos y el medio ambiente. Inertes, muy estables, ni inflamables ni venenosos, fáciles de almacenar y baratos de producir, los compuestos clorofluorocarbonos (CFC) parecían ideales para el mundo moderno.

No sorprende, entonces, que su uso se haya generalizado más y más. Inventados casi por casualidad en 1928, se usaron inicialmente como líquidos frigorígenos en los refrigeradores. A partir de 1950, han sido usados como gases propulsores en los aerosoles. La revolución informática permitió que se usaran como disolventes de gran eficacia, debido a que pueden limpiar los circuitos delicados sin dañar sus bases de plástico. Y la revolución de la industria alimentaria de envasado los utilizó para dar cohesión al material alveolar de los vasos y recipientes desechables. Sin embargo, son uno de los gases principales causantes de la destrucción de la capa de ozono. Sin cambio alguno, flotan lentamente hasta la estratosfera, donde la intensa radiación UV rompe los enlaces C-Cl. Así se libera el cloro, que captura un átomo de la molécula de ozono y lo convierte en oxígeno común. El cloro actúa como catalizador y provoca la destrucción del ozono sin participar de la reacción, de modo que puede repetir el proceso. En estas condiciones, cada molécula de CFC destruye miles de moléculas de ozono. Actualmente la legislación prohíbe su uso en aerosoles y líquidos refrigerantes: a pesar de ello, los efectos potencialmente destructores de su uso extensivo en las anteriores décadas seguirán estando presentes durante muchos años.

Los halones, con una estructura semejante a la de los CFC, pero que contienen átomos de bromo en vez de cloro, son aún más dañinos. Los halones se usan principalmente como extintores de incendios, y una dosis de exposición puede destruir más ozono que los CFC. Las concentraciones de halones si bien muy pequeñas, se duplican en la atmósfera cada cinco años.

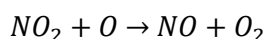
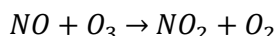
Tanto CFCs y halones tienen una vida muy larga. El CFC 11 dura en la atmósfera un promedio de setenta y cuatro años, el CFC 12 tiene una vida media de ciento once años, el CFC 113 permanece durante unos noventa años y el halón 1301 dura un promedio de ciento diez años. Esto les da tiempo suficiente para ascender a la estratosfera y permanecer allí, destruyendo el ozono.

Otros compuestos de cloro y bromo, como el tetracloruro de carbono, el metil cloroformo y el bromuro de metilo, también son dañinos para la capa de ozono. El tetracloruro de carbono, que también se usa para combatir incendios, y para los pesticidas, la limpieza en seco y los fumigantes para cereales, es algo más destructivo que el más dañino de los CFC. El metilcloroformo muy usado para la limpieza de metales, no es tan perjudicial, pero igualmente representa una gran amenaza.

Otros precursores de la destrucción del ozono estratosférico son los óxidos nitrosos, liberados por los fertilizantes nitrogenados y por la quema de combustibles fósiles, destruyen el ozono y tienen larga vida, pero sólo llegan a la estratosfera en proporciones muy pequeñas. Además, algunas de las sustancias desarrolladas para servir de sustitutos provisionales a los CFC, los HCFC (hidroclorofluorocarbonos) y los HBFC (hidrobromofluorocarbonos) también están destruyendo la capa de ozono, pero mucho menos que los CFC.

Otro compuesto causante de la desaparición de la capa de ozono es el bromuro de metilo utilizado como fumigante de múltiples aplicaciones, en algunos procesos químicos y en síntesis orgánica. A diferencia de los CFC y halones, el bromuro de metilo también tiene origen natural y se cree que alrededor del 50% del bromuro de metilo encontrado en la atmósfera es emitido por fuentes naturales.

Por todo lo comentado anteriormente, los óxidos de nitrógeno juegan un papel principal en la fotoquímica de la troposfera y estratosfera. El NO_x cataliza la destrucción de la capa de ozono siguiendo las siguientes reacciones:



Las cuales son responsables en gran parte de la desaparición del ozono en zonas de medio a alta latitudes desde primavera a otoño.

▪ Efecto invernadero

La atmósfera, por el hecho de ser muy transparente para la luz visible pero mucho menos para la radiación infrarroja, produce para la superficie terrestre el mismo efecto que el techo de cristal produce en un invernadero; la luz solar, que llega sin grandes obstáculos hasta el suelo, lo calienta, dando lugar a que emita rayos infrarrojos (ondas caloríficas), los cuales, a diferencia de los rayos de luz, son absorbidos en gran parte por el vidrio o la atmósfera. Al final la cantidad de energía emitida al espacio tiene que ser la misma que la absorbida, pero la superficie terrestre tiene que alcanzar la temperatura en que ambos flujos se equilibran, la cual es más alta en presencia de una atmósfera (en un planeta) o de techos de cristal (en un invernadero; aunque en realidad el cristal de un invernadero protege de la pérdida de calor más porque interrumpe la circulación del aire, que porque sea opaco a los rayos infrarrojos).

Es importante señalar que el efecto invernadero afecta a todos los cuerpos planetarios del sistema solar dotados de atmósfera, porque aunque no todos los gases absorben radiación infrarroja, en ninguna de esas atmósferas faltan los que sí lo hacen. En la Tierra el efecto invernadero es responsable de un exceso de 33°C de la temperatura superficial (15°C de valor medio) sobre la temperatura de emisión (-18°C), pero en Marte la diferencia es de tan sólo 3°C y en Venus la diferencia alcanza los 466°C.

El efecto invernadero es un fenómeno natural, pero la alusión frecuente a él en relación con el calentamiento global hace creer a algunos que es en sí indeseable, y una consecuencia reciente de la contaminación atmosférica. Hay que aclarar que el calentamiento no es atribuido a la simple existencia, sino al aumento del efecto invernadero por encima de sus valores anteriores. Además, la causa del clima y de su variación temporal depende de otros factores, aunque la comunidad científica general está considerando ahora que el calentamiento actual, cuya existencia misma algunos niegan, se debe en su mayor parte a esta causa.

Los Gases Efecto Invernadero (GEI) más importantes están presentes en la atmósfera de manera natural, aunque su concentración puede verse modificada por la actividad humana (origen antropogénico): es el caso del dióxido de carbono, metano, óxido nitroso y ozono. Pero también entran en este concepto algunos gases

artificiales, producto de la industria: es el caso de los hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs) y hexafluorosulfuro (SF₆).

▪ **Smog fotoquímico**

Otra de las consecuencias de la contaminación atmosférica en la que participan los óxidos de nitrógeno, es el fenómeno denominado contaminación fotoquímica, en concreto el fenómeno de smog fotoquímico, término inglés mezcla de smoke (humo) y fog (niebla) para referirse a estos episodios.

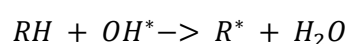
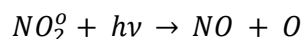
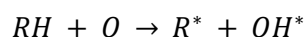
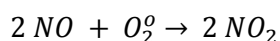
La producción de oxidantes fotoquímicos es un sistema complejo en el cual influye tanto la meteorología como las emisiones continuas de contaminantes y las reacciones que se producen entre ellas.

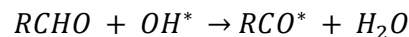
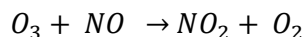
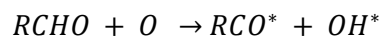
De entre los procesos de formación de oxidantes fotoquímicos se puede resaltar la formación de ozono a través del ciclo fotolítico del NO₂, la reacción del ozono y el oxígeno con hidrocarburos produciendo radicales libres y la reacción de estos radicales libres primarios entre sí, produciendo otros contaminantes fotoquímicos. La mezcla de todas estas sustancias da lugar a la contaminación fotoquímica, denominada también smog fotoquímico. Pequeñas cantidades de NO₂ son suficientes para producir la compleja serie de reacciones que supone el smog fotoquímico, el NO₂ se forma generalmente a partir del NO que se emite en los gases de combustión.

TABLA COMPUESTOS ORIGINARIOS DEL SMOG	
TIPO CONTAMINANTE	FUENTE DE CONTAMINACIÓN
Monóxido de carbono (CO)	Gases de escape de vehículos de motor. Algunos procesos industriales.
Dioxido de azufre (SO ₂)	Instalaciones generadoras de calor y electricidad que utilizan petróleo o carbón con contenido sulfuroso; plantas de ácido sulfúrico.
Partículas en suspensión	Gases de escape de vehículos de motor; procesos industriales; incineración de residuos; generación de calor y electricidad; reacción de gases contaminantes en la atmósfera.
Plomo (Pb)	Gases de escape de vehículos de motor; fundiciones de plomo; fábricas de baterías.
Óxidos de nitrógeno (NO, NO ₂)	Gases de escape de vehículos de motor; generación de calor y electricidad; explosivos; fábricas de fertilizantes.
Oxidantes fotoquímicos (fundamentalmente ozono (O ₃))	Se forman en la atmósfera como reacción a los ácidos de nitrógenos, hidrocarburos y luz solar.
Hidrocarburos (incluye etano, etileno, propano, butanos, pentanos, acetileno)	Gases de escape de vehículos de motor; evaporación de disolventes; procesos industriales; eliminación de residuos sólidos combustión de combustibles.
Dióxido de carbono (CO ₂)	Todas las fuentes de combustión.

Figura 3. Tabla de compuestos causantes de smog fotoquímico.

El smog fotoquímico, por tanto, podemos decir que se produce con la coexistencia de reactivos y productos en una atmósfera urbana, cuando tenemos óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) y otros compuestos orgánicos volátiles (COVs), en presencia de radiación solar.





La radiación que entra en juego es selectiva, con una longitud de onda umbral que provoca la reacción, y sin la cual la reacción no se produce. De la porción del espectro que alcanza la superficie terrestre, la banda ultravioleta y sus proximidades son las que intervienen en todos los procesos fotoquímicos, al ser las radiaciones más energéticas.

De entre todos los productos del smog fotoquímico se puede resaltar el ozono troposférico, los nitratos de peroxiacilo (PAN), aldehídos, cetonas, etc. Todos ellos importantes por lo que afectan en casos de afecciones asmáticas y broncopulmonares, y las lesiones foliares que originan en las plantas.

Los Peroxoacetilnitratos (PAN) junto con el ozono troposférico, son unos de los contaminantes secundarios más importantes originados en este proceso de contaminación fotoquímica.

El smog es especialmente importante en las ciudades que están en lugares con climas secos, cálidos y soleados, y en aquellos lugares en los que existen muchos vehículos. En la actualidad en los países desarrollados los combustibles que originan este tipo de polución, se queman en instalaciones con sistemas de depuración o dispersión mejores, con lo que es raro encontrarse con este efecto de la contaminación. Los efectos del smog afectan directamente a la salud de las personas, plantas y animales, además de los efectos nocivos que causan sobre la naturaleza. Los contaminantes atmosféricos son diversos y cada uno de ellos afecta de distinta manera al organismo. Irritación ocular y de la garganta, tos, fatiga, anemia y en general una sobrecarga de las vías respiratorias, son algunos de los efectos de esta contaminación.

En el año 1943, los habitantes de los Ángeles (EE.UU.), sufrieron las consecuencias del smog fotoquímico. Los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos emitidos por los tubos de escape de los vehículos reaccionaron por la acción del sol en los días calurosos formando nitrato de peroxiacetilo, PAN, y ozono. Como medida preventiva se colocaron filtros catalizadores en los tubos de escape de los automóviles y lograron que bajaran las concentraciones de ozono de 0.027 partes por millón (ppm) hasta 0.003 ppm.

▪ Lluvia ácida

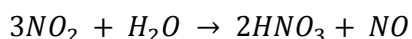
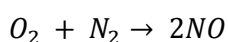
El último efecto adverso que pueden provocar estos óxidos de nitrógeno es la lluvia ácida, la cual perturba los ecosistemas y puede ocasionar muerte biológica de lagos y ríos.

La lluvia ácida se forma cuando la humedad en el aire se combina con los óxidos de nitrógeno y el dióxido de azufre emitidos por fábricas, centrales eléctricas y vehículos que queman carbón o productos derivados del petróleo. En interacción con el vapor de agua, estos gases forman ácido sulfúrico y ácido nítrico. Finalmente, estas sustancias químicas caen a la tierra acompañando a las precipitaciones, constituyendo la lluvia ácida. La lluvia normalmente presenta un pH de aproximadamente 5.65 (ligeramente ácido), debido a la presencia del CO₂ atmosférico, que forma ácido carbónico, H₂CO₃. Se considera lluvia ácida si presenta un pH de menos

de 5 y puede alcanzar el pH del vinagre (pH 3) si se presentan este tipo de ácidos que se forman a partir del dióxido de azufre, SO_2 , y el monóxido de nitrógeno.

Los contaminantes atmosféricos primarios que dan origen a la lluvia ácida pueden recorrer grandes distancias, siendo trasladados por los vientos cientos o miles de kilómetros antes de precipitarse en forma de rocío, lluvia, llovizna, granizo, nieve, niebla o neblina. Cuando la precipitación se produce, puede provocar importantes deterioros en el ambiente.

La lluvia ácida comienza por la formación del NO que, como ya se ha comentado anteriormente, se forma mediante la reacción entre el oxígeno y el nitrógeno a alta temperatura, el cual se oxida con el oxígeno atmosférico y reacciona con el agua dando ácido nítrico (HNO_3). Las reacciones por tanto son las siguientes:



La acidificación de las aguas de lagos, ríos y mares dificulta el desarrollo de vida acuática en estas aguas, lo que aumenta en gran medida la mortalidad de peces. Igualmente, afecta directamente a la vegetación, por lo que produce daños importantes en las zonas forestales, y acaba con los microorganismos fijadores de N.

También puede producir el deterioro de la superficie de los materiales: por su carácter corrosivo, corroe las construcciones y las infraestructuras. Puede disolver, por ejemplo, el carbonato de calcio, $CaCO_3$, y afectar de esta forma a los monumentos y edificaciones construidas con mármol o caliza.

Un efecto indirecto muy importante es que los protones (H^+) procedentes de la lluvia ácida arrastran ciertos iones del suelo; cationes de hierro, calcio, aluminio, plomo o zinc. Como consecuencia, se produce un empobrecimiento en ciertos nutrientes esenciales y el denominado estrés en las plantas, que las hace más vulnerables a las plagas.

Los nitratos y sulfatos, sumados a los cationes lixiviados de los suelos, contribuyen a la eutrofización de ríos y lagos, embalses y regiones costeras, lo que deteriora sus condiciones ambientales naturales y afecta negativamente a su aprovechamiento.

EFFECTOS PARA LA SALUD

Algunos estudios biológicos han demostrado que el NO es un mensajero esencial, el cual transmite la información necesaria a los glóbulos blancos con la corriente sanguínea para destruir células tumorales y a los neurotransmisores para dilatar los vasos sanguíneos. Sin embargo, el NO biológicamente activo es un producto venenoso de las transformaciones catalizadas por enzimas (in vivo) de los aminoácidos. El NO difunde a través de las células alveolares y los vasos capilares de los pulmones y daña las estructuras alveolares y sus funciones, provocando infecciones pulmonares y alergias respiratorias: bronquitis, neumonía, etc.

2.1.3. LEGISLACIÓN

Debido a los daños ecológicos y para la salud consecuencia de la presencia de NO_x en el ambiente comentados en el apartado anterior y ante su continuo crecimiento en las últimas décadas, una estricta regulación se hace indispensable para el control de las emisiones de estos compuestos. Existe una gran disparidad entre países con respecto al tipo y nivel de regulación empleado. Lo que sí está claro es que los límites de emisión de NO_x son cada vez más bajos, haciendo necesario la búsqueda de nuevos procesos para la eliminación de NO_x y convirtiéndose por tanto en un tema de gran importancia en la industria. El protocolo de Gothenburg establece la reducción de cuatro contaminantes principales para mitigar la acidificación, eutrofización y el efecto del ozono. Canada, EEUU y 29 países europeos han firmado dicho protocolo [3].

Tipo	Fecha	CO	HC	HC+NOx	NOx	PM
Diésel						
Euro I†	Julio de 1992	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	0.14 (0.18)
Euro II, IDI	Enero de 1996	1.0	-	0.7	-	0.08
Euro II, DI	Enero de ^a	1.0	-	0.9	-	0.10
Euro III	Enero de 2000	0.64	-	0.56	0.50	0.05
Euro IV	Enero de 2005	0.50	-	0.30	0.25	0.025
Euro V	Septiembre de 2009	0.50	-	0.23	0.18	0.005
Euro VI (propuesto)	Septiembre de 2014	0.50	-	0.17	0.08	0.005
Gasolina						
Euro I†	Julio de 1992	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	-
Euro II	Enero de 1996	2.2	-	0.5	-	-
Euro III	Enero de 2000	2.30	0.20	-	0.15	-
Euro IV	Enero de 2005	1.0	0.10	-	0.08	-
Euro V	Septiembre de 2009	1.0	0.10	-	0.06	0.005 ^b
Euro VI (propuesto)	Septiembre de 2014	1.0	0.10	-	0.06	0.005

* Antes de Euro V turismos > 2500 kg estaban clasificados en la categoría Vehículo industrial ligero N1 - I

Figura 4. Evolución de la normativa europea de emisiones de contaminantes atmosféricos.

En la figura 4 viene recogida la normativa europea sobre emisiones de los principales contaminantes del aire. La primera de estas normativas (Euro 0) entró en vigor en 1990 con unos límites de NO_x de 14.4 y de partículas (PM) de 1.1 (ambas cantidades expresadas en g/kWh). La Euro III de 2001 redujo estos límites hasta 5 y 0.1 respectivamente. Con la entrada en vigor de las normativas Euro IV, V y VI se regula tanto NO_x, partículas, hidrocarburos (HC) y monóxido de carbono (CO). La Euro IV se implementó desde octubre de 2005 hasta octubre de 2006, y la Euro V desde octubre de 2008 hasta octubre de 2009. La Euro IV fija el límite de emisiones de NO_x en 3.5 g/kWh, y la Euro V lo reduce hasta 2.0 g/kWh. La normativa Euro VI será implementada a partir de 2013-14 y fijará el límite de NO_x en 0.4 g/kWh.

En Estados Unidos, las emisiones de los vehículos están reguladas por la Clean Air Act. El uso de la urea con tecnología SCR para el control de NO_x está implantándose en Estados Unidos como respuesta a la normativa sobre emisiones denominada US2010, en vigor desde el 1 de enero de 2010, y que fija el límite de emisiones NO_x en 0.3 g/kWh.

2.1.4. TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN DE NO_x

Actualmente la mejor tecnología disponible para el control del NO_x está basada en la modificación de los sistemas de combustión, como los quemadores de bajo NO_x, o en el tratamiento de los gases de salida mediante sistemas catalíticos.

Las técnicas de prevención siempre son preferibles a las técnicas de mitigación, aunque las eficiencias de los sistemas nunca son superiores al 60% como es el caso de los quemadores de bajo NO_x (figura 5), equipos que admiten un amplio rango de modos de funcionamiento, que incluyen medidas primarias de control de formación de NO_x, como son el 'escalonamiento de aire' y el 'escalonamiento de combustible'. Mediante un ajuste adecuado de los parámetros del quemador, puede conseguirse implementar cualquiera de las dos estrategias que, a través del control del patrón de mezcla aire/combustible, proporcionan una emisión de NO_x notablemente baja, manteniendo en todos los casos una excelente estabilidad de llama y una mínima emisión de inquemados sólidos y gaseosos.

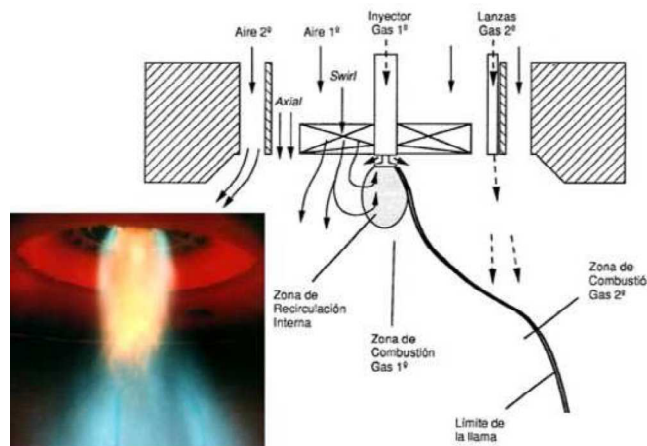


Figura 5. Esquema de funcionamiento de quemador de bajo NO_x

Estos quemadores escalonan el aire que se aporta en el quemador, retirando parte del aire del núcleo de la llama más caliente y creando una atmósfera reductora con defecto de O₂, entonces el resto de aire, llamado aire secundario, se recircula envolviendo el núcleo más caliente y produciendo una atmósfera oxidante para terminar la combustión. Al retirar O₂ de la zona más caliente se evita la combinación de N₂ con O₂, limitando la generación de NO que depende de la temperatura para su formación. Si se quiere una reducción adicional, se inyecta aire entre 2-3 m por encima de la zona de quemadores, produciendo un escalonamiento más pronunciado. De este modo se puede reducir el NO_x entre un 55% y un 70% como máximo, lo cual supone una limitación importante en la técnica [5].

Otro de los métodos estudiados ha sido la técnica de 'reburning', consistente en la inyección de un combustible secundario aguas abajo de la llama principal, con objeto de crear una zona reductora donde una fracción (que puede alcanzar el 70%) del NO_x generado es eliminado. Se ha realizado un extenso estudio de la aplicación de reburning en sistemas de carbón pulverizado, utilizando gas natural como combustible secundario [5].

Como medida de mitigación principal podemos encontrar la vía catalítica de tratamiento de los gases de salida de combustión. El sistema catalítico más importante es la reducción selectiva catalítica (SCR) de NO con NH₃ para las fuentes estacionarias o el uso de catalizadores de tres vías para las fuentes móviles. El SCR de NO con amoníaco o urea es muy efectivo pero necesita el uso de un reductor que es un contaminante y que hace que la operación de la instalación sea complicada.

La molécula de NO tiene la configuración electrónica $(\sigma_g^2)(\sigma_u^2)(\sigma_g\pi_u)(\pi_g^1)$. Debido al electrón π antienlazante desapareado, la molécula es paramagnética y parcialmente cancela el efecto de los electrones π enlazantes. El orden de enlace es de 2.5, consistente con una distancia interatómica de 1.15 Å que es intermedio entre la distancia de triple enlace en el NO* de 1.06 Å y la del doble enlace de 1.20 Å. El NO tiene un electrón desapareado en el orbital $2\pi^*$ lo cual le confiere un carácter anfotérico, consideración muy útil a la hora de establecer los enlaces. El NO puede tanto donar su electrón a una superficie (al igual que el CO) o puede aceptar densidad electrónica de una superficie en su orbital semiocupado $2\pi^*$: muestra por tanto una gran variedad en química de superficie.

El NO_x es termodinámicamente inestable. Sin embargo, no sufre descomposición debido a su alta energía de activación (364 kJ/mol). Por tanto se hace necesario la utilización de un catalizador para rebajar la energía de activación de forma que se facilite la descomposición. El estudio en este campo es extenso, y se puede dividir en 4 caminos principales de actividades de eliminación basadas en fuentes estacionarias y en automóviles.

▪ Descomposición de NO

La descomposición directa de óxido nítrico en nitrógeno y oxígeno es uno de los métodos más atractivos debido a que la reacción es termodinámicamente favorable y no se requieren reductores.



El NO es una molécula que puede ser adsorbida tanto de forma disociada como molecular dependiendo del metal. Normalmente se disocia sobre los metales y muestra adsorción molecular a temperatura ambiente sobre los metales nobles. Sin embargo, la disociación de NO generalmente depende de la temperatura, el recubrimiento, el plano cristalino y los defectos superficiales. La estructura del NO adsorbido sobre las superficies de los metales ha sido estudiada mediante el empleo de técnicas experimentales como la espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS), difracción fotoelectrónica (PED), difracción electrónica de baja energía (LEED) y mediante cálculos teóricos de densidad funcional (DFT).

El NO puede ser adsorbido en diferentes geometrías como lineal, angular, puente...etc. Las espectroscopías vibracionales indican que la energía vibracional de la estructura lineal es mayor que la angular, por lo que se deduce que la disociación de NO será más sencilla en la estructura que menor energía vibracional tiene, es decir, en la que presenta geometría angular. El NO como ya se ha comentado tiene un electrón desapareado en el orbital $2\pi^*$. En el enlace metal-NO, se genera un enlace 5σ -d con el átomo metálico como en el caso de M-CO: el enlace tiene lugar entre el orbital d del metal y el orbital $2\pi^*$ del NO. De este modo, el enlace metal-N es más fuerte que el enlace N-O que será más débil. Si el NO obtiene un electrón en su orbital antienlazante se convierte en NO⁻, el cual es isoelectrónico a O₂. La adsorción de O₂ es siempre mediante

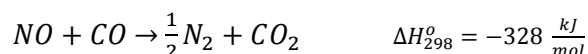
geometría “side on”, la cual se disocia para formar M=O. De forma similar, cuando la molécula adsorbida de NO angular o lineal se transforma en NO⁻, cambia su geometría a un intermedio de NO “side-on” y se disocia. Rh {1 0 0} o Ni {1 0 0} muestran este tipo de comportamiento, mientras que para superficies de Pt no se produce.

Si el orbital d del metal es activado mediante un electrón extra de un metal-alcalino o un metal alcalino-terreo, la transferencia de carga del orbital d del metal al orbital 2π* del NO se incrementaría y disociaría el NO. Lambert et al. han mostrado que el sodio o el potasio activan la superficie de Rh, disociando el NO en mayor grado que una superficie limpia. Sin embargo, el problema de usar un metal monocristal para disociar el NO es que el oxígeno disociado oxida la superficie del metal a óxidos metálicos o crea una capa de oxígeno adsorbido sobre la superficie metálica que impide el proceso de disociación.

Otra opción alternativa es la descomposición y reducción fotocatalítica de NO_x a temperatura ambiente. De igual forma, de esta descomposición fotocatalítica de NO obtenemos N₂ y O₂. Algunos de los estudios de descomposición sugieren que la utilización de TiO₂ y derivados muestran una conversión y eficiencia elevada [6,7].

▪ Reducción de NO_x con CO

Se trata de una reacción primaria sobre catalizadores de tres vías (TWC). La introducción del tratamiento catalítico de los gases de automoción se llevó a cabo inicialmente para la eliminación de los productos de combustión incompleta, CO y los HC residuales. Más adelante, la legislación y regulación impuso la eliminación de los óxidos de nitrógeno, formados en la cámara de combustión, convirtiéndose en parte esencial del tratamiento de eliminación, requiriendo de esta forma oxidación y reducción simultánea. Tras diversos estudios [8] se propuso que si se pudieran equilibrar los gases de combustión de una mezcla de combustión estequiométricamente exacta, sería termodinámicamente posible eliminar los tres contaminantes NO_x, CO y HC produciendo solamente H₂O, CO₂ y N₂. Es lo que se conoce como catálisis de tres vías y desde los 80 estos convertidores catalíticos de tres vías han estado presentes como sistemas de control de emisiones en los vehículos de automoción.



Los catalizadores de tres vías dan excelentes resultados cuando la relación aire-combustible está cerca de la relación estequiométrica, sin embargo la eficiencia disminuye drásticamente cuando hay un exceso de oxígeno. La mayor limitación de estos catalizadores es que actualmente la tendencia es a utilizar motores con mejor eficiencia de combustible, los cuales operan con un exceso de oxígeno sobre la relación estequiométrica, y esto hace imposible el uso de los tradicionales catalizadores de tres vías.

▪ Eliminación de NO_x con H₂ y NH₃

El H₂ está presente en los gases de salida de combustión por tanto, puede actuar como un reductor TWC de NO. Los principales productos de la reacción (NO+H₂) son N₂ y H₂O. Sin embargo, los productos no selectivos como N₂O y NH₃ también se pueden formar durante la reacción. La reducción de NO con H₂ sobre catalizadores soportados de Rh oxidado y reducido han sido investigados pero la selectividad de N₂ y H₂O ha

sido baja consiguiéndose una leve mejora utilizando el Rh junto con el Sn. Con otros metales del grupo VIII no se han observado cambios significativos.

La reducción de NO con H₂ así como el mecanismo de reacción completo sobre la superficie monocristal de la aleación Pt-Rh {1 0 0} ha mostrado una excelente actividad para la reducción selectiva de NO a N₂: se produce una mayor disociación de NO y una mayor probabilidad de emparejamiento de los átomos de N adsorbidos sobre la superficie de Rh. El Pt, por su parte, es más selectivo en la reducción de NO a NH₃ y N₂O bajo condiciones de reducción. Estudios realizados han demostrado que la actividad de reacción depende de la reducibilidad del catalizador y esta reducibilidad se mejora a baja temperatura y bajo potencial (estudio realizado con catalizador de TiO₂ sustituido con Rh, Ru, Pd y Pt) [9]. El N₂O se forma a partir del NO quimisorbido en el Pd metal a bajas temperaturas. Sin embargo, a temperaturas elevadas, la formación de N₂ es predominante porque la velocidad de reacción para la formación de N₂ es mayor que la de formación de N₂O indicando que las condiciones reductoras y una temperatura de reacción apropiada son factores importantes en la formación selectiva de nitrógeno a partir de la reducción de NO.

La reducción de NO con NH₃ en ausencia de oxígeno también se ha estudiado y la reacción sobre el catalizador Ce_{0.95}Cu_{0.05}O_{2-δ} obteniéndose una relación N₂/N₂O de 7.

- **Reducción catalítica selectiva (SCR) de NO con H₂, NH₃ o HC**

La eliminación de NO_x tanto de las fuentes estacionarias como móviles puede llevarse a cabo usando los procesos SCR en el que el NO es reducido usando hidrógeno, amoníaco o hidrocarburos en presencia de exceso de oxígeno. Los óxidos de tipo perovskita de fórmula general ABO₃ (donde A es generalmente una tierra rara coordinado por 12 átomos de oxígeno y B es un metal de transición rodeado de 6 oxígenos en coordinación octaédrica) se han estudiado para aplicaciones de conversión catalíticas desde los años 70. El estado de oxidación de los cationes B y los defectos estructurales pueden ser modificados mediante la sustitución parcial de A y/o B con metales de diferentes estados de oxidación.

Los materiales zeolíticos intercambiados con metales se perfilan también como catalizadores interesantes para la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO con HC (en el caso de este trabajo con propano), presentando rendimientos de eliminación muy buenos como se podrá comprobar en el presente estudio elaborado por el Instituto de Tecnología Química.

2.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TECNICAS ESPECTROSCÓPICAS. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X

Debido a la elevada penetración de los rayos X, la interacción de los rayos X con la materia ha sido utilizada de forma extensiva en el estudio estructural de sólidos. La espectroscopía de absorción de rayos X, conocida con el nombre abreviado de XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) es una de las técnicas más populares para la determinación de la estructura de materiales más bien a corta distancia. De la medida de absorción se obtienen espectros relacionados con la energía, en los que se puede diferenciar tres regiones: la región prepico o *pre-edge*, la región XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) y la región EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). La forma de la región XANES del espectro aporta información de la

estructura electrónica y de la geometría local alrededor del átomo absorbente de rayos X. Refleja la densidad de estados (DOS) o lo que es lo mismo, los estados vacíos o susceptibles de transición electrónica. La región EXAFS nos aporta la geometría de coordinación: número de átomos vecinos, longitud de enlace (con una precisión de 0.01 Å), tamaño y forma de las nanopartículas y el factor Debye-Waller.

2.2.1. FUNDAMENTO TEÓRICO

Un espectro de absorción de rayos X se origina del hecho que la probabilidad de que un electrón sea expulsado de un nivel interno electrónico es dependiente de la energía del haz incidente.

Un experimento XAS por tanto, consiste en la excitación de un electrón de un nivel interno a través de la absorción de un fotón proveniente de los rayos X. El electrón cuando tiene la suficiente energía (las energías se encuentran tabuladas en función del elemento que estemos excitando y de la capa electrónica a la que pertenezca el electrón: 1s (K), 2s (L_1), 2p ($L_{2,3}$)... etc.) es expulsado al infinito, por encima del nivel Fermi de energía, con una energía cinética igual a la diferencia entre la energía del rayos X incidente y la energía de enlace del electrón excitado. Como la energía de los rayos X se incrementa, la excitación tiene lugar, ocasionando un incremento muy pronunciado en la señal de absorción. Esta energía es conocida como borde de absorción o *absorption edge*. La técnica XAS es específica de cada elemento porque, como hemos dicho anteriormente, la energía del borde de absorción se correlaciona directamente con la energía del electrón del nivel interno que es característico de cada elemento de la tabla periódica. Como dicho electrón es excitado por encima del nivel de Fermi, XAS revela información de los DOS no ocupados.

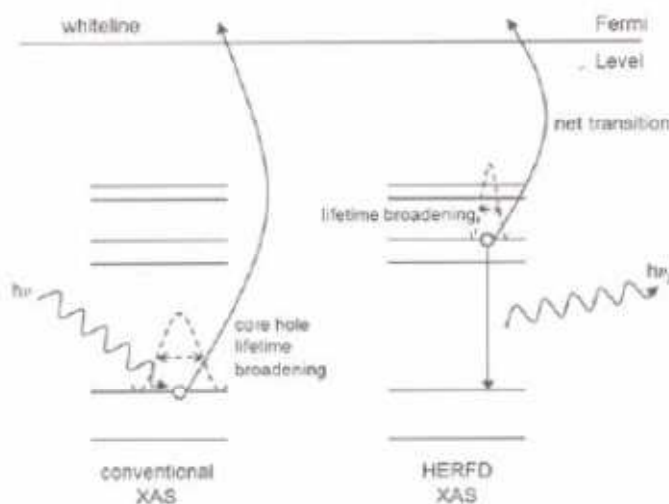


Figura 6. Transiciones electrónicas entre orbitales y tiempo de vida del estado excitado.

Ej. El borde K demuestra la transición de un electrón del nivel 1s a np y los $L_{2,3}$ la transición de los 2p a (n-1) d. Como resultado, el borde L_3 es sensible a los d DOS y demuestra directamente el estado de oxidación de un metal de transición.

El primer pico intenso, llamado comúnmente línea blanca o *whiteline* en el espectro de transición L_3 también indica el estado antienlazante que se forma después de la adsorción de los reactantes. La forma y la

intensidad proporcionan información del átomo absorbente y se puede determinar la estructura de los centros activos metálicos de un catalizador.

Existen diferentes formas de detectar la absorción. La forma más directa es la detección por transmisión, donde la absorción se obtiene por comparación de las intensidades del haz incidente (I_0) y el haz transmitido a través de la muestra (I_t). Otra forma ampliamente utilizada (sobre todo en muestras diluidas con baja concentración de elemento absorbente) es la detección por fluorescencia, en el que de igual forma se relaciona la intensidad del haz incidente (I_0) y la intensidad de fluorescencia (I_f).

2.2.2. LIMITACIONES DE LA TÉCNICA

Aunque la absorción de rayos X y especialmente la parte de EXAFS es bien entendida y ampliamente aplicada a nivel experimental con un soporte teórico completo, sigue teniendo una serie de limitaciones.

- La técnica no distingue átomos vecinos de número atómico similar como son: C, O y N.
- Ensanchamiento del tiempo de vida del hueco interno generado llevando a espectros XAS intrínsecamente anchos, dificultando la interpretación detallada de los espectros.
- Un espectro de absorción de rayos X recoge la contribución de todos los átomos de la especie atómica elegida presente en la muestra y arroja una señal promediada, es difícil de resolver en casos donde existen una gran variedad de estados geométricos y electrónicos de elemento objeto de estudio.

Esta última limitación puede ser resuelta en parte, utilizando XAS selectivo. En un experimento XAS tradicional, la absorción de rayos X es determinada como una función de la energía. Así, el hueco interno creado después de la excitación del electrón de ese nivel cercano al núcleo es llenado vía emisión Auger o fluorescencia (por “caída” de un electrón de un nivel más alto de energía y emisión de energía característica), lo cual también puede ser medido para determinar la señal de absorción. Adaptando entonces el dispositivo experimental se consigue medir XAS de valencia selectiva mediante la sintonización de la energía de fluorescencia de medición del detector a la línea de energía de fluorescencia de una valencia particular. De esta forma se ha podido distinguir satisfactoriamente la coordinación de los dos diferentes estados de oxidación Fe^{2+} y Fe^{3+} en el Prussian Blue. De una forma similar también se puede medir XAS de spin selectivo mediante sintonización del detector al estado de spin alto o spin bajo del elemento de interés.

Este tipo de espectroscopías XAS avanzadas permiten obtener una información mucho más detallada de los átomos estudiados, que en el caso de su aplicación a catálisis permitirían obtener una información muy exacta de la naturaleza de los centros activos, y de los cambios que en ellos ocurren durante el transcurso del proceso catalítico.

2.3. FUENTES DE RADIACIÓN DE SINCROTRÓN: GENERALIDADES

Un sincrotrón es un acelerador de electrones, los cuales se mantienen en una trayectoria circular de cientos de metros de perímetro mediante aplicación de campos magnéticos a velocidades cercanas a las de la luz. El cambio dirección producido por su trayectoria circular da lugar a la producción de energía en todo el

espectro de forma tangencial. Es en este lugar donde se instalan las estaciones de medida destinadas a campos tan diversos como la química, ciencia de materiales, ciencias de la vida, cristalografía molecular e industria entre otras.



Figura 7. esquema de funcionamiento de una instalación de sincrotrón

Los electrones son emitidos mediante un inyector de electrones en un acelerador lineal (linac) donde son acelerados en una trayectoria recta mediante campo eléctrico. Posteriormente, pasan a un acelerador circular (booster) donde son acelerados mediante campos magnéticos muy fuertes (del orden de 20000 veces mayor que el campo magnético terrestre) acompañado de campos eléctricos, para alcanzar niveles de energía mayores que 99.99% la velocidad de la luz. Cuando esto se consigue, estos electrones de elevada energía son inyectados en un anillo de almacenamiento (storage ring) donde circulan siguiendo una órbita circular por una tubería que se encuentra a vacío, con una velocidad constante, durante horas. Conforme los electrones van perdiendo la velocidad debido a las pérdidas de energía en forma de luz (utilizada en las estaciones de medida) se compensa mediante campos eléctricos de fuentes de radio frecuencia.

Los electrones son acelerados y desviados (con el fin de seguir la trayectoria circular) en el anillo de almacenamiento mediante diferentes componentes magnéticos:

- Electroimanes (bending magnets). Permiten desviar los electrones varios grados para poder seguir la trayectoria circular del anillo. Esta desviación resulta en una emisión de rayos X tangencial a la trayectoria de los electrones.
- Onduladores (undulators). Forma parte de los dispositivos de inserción o insertion devices que fuerzan a los electrones a seguir una trayectoria ondulatoria. Los rayos X emitidos mediante esta ondulación contribuyen a generar un haz de luz mucho más intenso que el generado por los electroimanes. La luz obtenida es policromática (blanca) muy intensa y colimada.

Con el fin de mantener el haz de electrones lo más pequeño y bien definido posible, lo que supone que los rayos X tendrán más intensidad, aumentando la resolución de las medidas, se utilizan:

- Cuadrupolos. Enfocan el haz de electrones en la órbita trazada
- Sextupolos. Disminuyen la dispersión energética (cromaticidad) de los electrones en el anillo. Estos dispositivos se colocan en las secciones rectas del anillo de almacenamiento
- Correctores. Pequeños dipolos que corrigen la trayectoria del electrón en tiempo real

Los rayos X emitidos por los electrones son dirigidos hacia las estaciones de medida situadas tangencialmente al anillo de almacenamiento. Cada línea está diseñada para un cierto uso con una técnica específica y para un tipo específico de investigaciones, por tanto, tendrán diferentes equipos en función del objetivo de estudio.

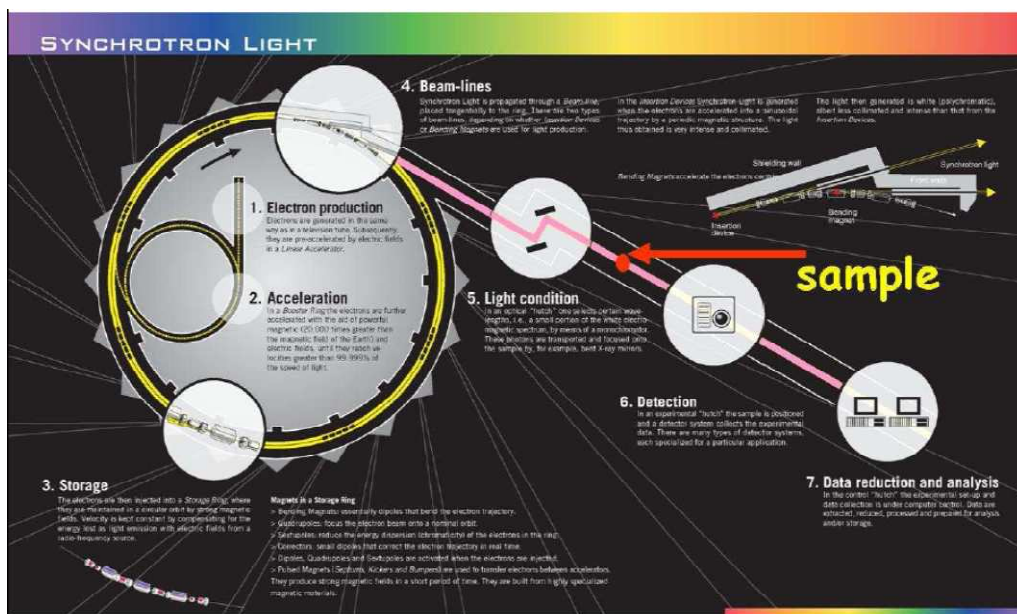


Figura 8. Partes de un sincrotrón.

Como principales ventajas de este tipo de instalaciones se pueden destacar las siguientes:

- Alto flujo/brillo/ intensidad del haz que hace que la recogida de datos sea rápida y que el tamaño de muestra pueda ser muy pequeño (gracias a que se puede localizar el haz de rayos X en un área muy pequeña sin perder intensidad de luz)
- Huella de haz pequeña , que permite estudios 2D y 3D a escala submilimétrica/micrométrica
- Modificación y ajuste de longitud de onda que permite elegir la región de energía adecuada para cada tipo de problema presentado

2.3.1. CRONOLOGÍA

1909. Barkla y Sadler descubren la radiación rayos X característicos (1917 premio Nobel para Barkla)

1912. von Laue, Friedrich y Knipping observan la difracción de rayos X (1914 premio Nobel para von Laue)

1913. Bragg, padre e hijo, construyen un espectrómetro de rayos X. (1915 premio Nobel)

1913. Moseley desarrolla la espectroscopía cuantitativa de rayos X y la ley de Moseley

1916. Siegbahn y Stenstrom observan satélites de emisión. (1924 premio Nobel para Siegbahn)

1921. Wentel observa excitaciones de dos electrones.

1922. Meitner descubre los electrones Auger.

1924. Lindh y Lundquist resuelven las variaciones químicas

1927. Coster y Druyvesteyn observan los multipletes de valencia-núcleo.

1931. Johann desarrolla la espectroscopía de cristal curvado

En los años 1920, los físicos empezaron a contemplar los aceleradores de electrones por inducción magnética (betatrones) como máquinas productoras de intensos haces de rayos X dirigiendo la aceleración del haz a un determinado objetivo. Ivanenko y Pomeranchuk en la Unión Soviética publicaron cálculos en 1944 mostrando que la energía perdida debida a la radiación de electrones limitaría la energía obtenida en un betatrón. En 1944 General Electric (GE) empieza la prueba del betatrón a 100 MeV y Blewett sugiere una investigación para las pérdidas de radiación, las cuales esperaba que fueran significantes a esta energía.

La primera observación de radiación de sincrotrón, literalmente desde que la luz fue visible, fue llevada a cabo en el laboratorio de investigación de General Electric en Schenectady, Nueva York, en abril de 1947 y no fue hasta 1961 cuando un programa experimental usando radiación de sincrotrón cuando el *National Bureau of Standards* (hoy llamado National Institute of Standards and Technology, NIST) modificó su sincrotrón de electrones de 180 MeV para permitir el acceso a la radiación.

Durante las siguientes seis décadas, la radiación de sincrotrón en el espectro de rayos X y UV se ha convertido en una herramienta primordial para el estudio de la materia en todas sus diversas manifestaciones.

2.3.2. GENERACIONES DE SINCROTRONES

PRIMERA Y SEGUNDA GENERACIÓN

Madden y Codling, empezaron las medidas en la nueva instalación NBS (SURF- Synchrotron Ultraviolet Radiation Facility) para determinar el potencial de la radiación de sincrotrón para estándares y como una fuente para la espectroscopía en el ultravioleta. Por tanto, con el establecimiento de SURF comienza la primera generación de instalaciones de radiación de sincrotrón. Mientras el número de sincrotrones iba en

aumento, el siguiente avance fue el desarrollo de los anillos de almacenamiento, la base de todas las fuentes de sincrotrón actuales. En 1971 el trabajo de radiación sincrotrón comenzó en el anillo ACO (540 MeV) en el laboratorio Orsay en Francia. NBS convirtió su sincrotrón en un anillo de almacenamiento de 250 MeV (SURF II) en 1974. Muchos otros se adaptaron y nuevas instalaciones de radiación de sincrotrón del orden de los GeV fueron surgiendo con el tiempo.

Los sincrotrones de segunda generación nacen de la demanda de los usuarios de radiación de sincrotrón separada como es el caso del NSLS (National Synchrotron Light Source) en el laboratorio nacional de Brookhaven que incluye anillos de almacenamiento separados de 700 MeV y 2.5 GeV para producción de radiación UV y rayos X respectivamente.

TERCERA GENERACIÓN: OPTIMIZACIÓN PARA LA MÁXIMA INTENSIDAD

La máxima intensidad es una cantidad invariante como la densidad de flujo en el espacio fase, de forma que ninguna técnica óptica puede mejorarla. La única solución está en el diseño de la fuente, el haz de electrones en el anillo de almacenamiento haciendo uso, por ejemplo, de onduladores y wigglers (llamados *insertion devices*).

Los usuarios de sincrotrón reconocieron que una nueva generación de anillos de almacenamiento con una menor emitancia y largas secciones rectas para los *insertion devices* permitiría conseguir incluso más alta intensidad y con un grado considerable de coherencia espacial.

Siguiendo el modelo de dos anillos del NSLS, las instalaciones de tercera generación se especializan en rayos X duros o radiación UV a vacío y rayos X blandos. El *European Synchrotron Radiation facility* (ESRF) en Grenoble fue el primer sincrotrón de tercera generación en operar, con un anillo de 6GeV. Este fue seguido del *Advanced Photon Source* en el *Argonne National Laboratory* (7 GeV) en el 1996 y *Spring-8* (8 GeV) en Japón en 1997.

Entre las fuentes de rayos X blandos se encuentran el *Advanced Light Source* en Berkeley (1.9 GeV) que comienza su programa científico en 1994, el *Synchrotrone Trieste* (2 GeV) en Italia, seguido del *Synchrotron Radiation Research Center* (1.3 GeV) en Hsinchu, Taiwan, y el *Pohang Light Source* (2 GeV) en Korea. Muchos otros están siendo construidos o remodelados para alcanzar la tercera generación, como es el caso de *HASYLAB* (Doris III), *SSRL* (Spear3), *Diamond*, *Soleil* y el sincrotrón ALBA en territorio nacional (Cerdanyola del Vallés, Barcelona) que fue inaugurado el pasado año 2010 y que estará en funcionamiento a finales de este año.

CUARTA GENERACIÓN

Los planes futuros es el desarrollo de una cuarta generación de sincrotrones, en los que se hace un salto desde los anillos de almacenamiento a los aceleradores lineales. En las regiones espectrales de rayos X y UV las tecnologías se engloban en dos amplias clases: *free electron lasers* (FELs) y *Energy Recovery Linacs* (ERLs)

La tecnología FEL puede generar luz extremadamente coherente, y puede aumentar los picos de brillantez un billón de veces más que la luz de sincrotrón ordinaria, y puede producir pulsos ultracortos de 10 fs o

menores, propiedades que facilitan las investigaciones de tiempo resuelto de procesos extremadamente rápidos.

La tecnología ERL tiene la ventaja de los avances recientes en aceleradores superconductores lineales y en fuentes de electrones de alta brillantez: tiene potencia para generar radiación de sincrotrón con una media de brillantez unas 1000 veces superior a los anillos actuales además de pulsos ultracortos, adecuados para el estudio de dinámica de materiales en escalas de tiempo extremadamente rápidas y con haces de rayos X intensos para nano-investigación de muestras que son espacialmente no homogéneas, a escala nanométrica o simplemente ultradelgadas.

Es indudable que el desarrollo de nuevas fuentes de radiación X ha abierto y seguirá abriendo nuevas vías de investigación en el área de la catálisis. Siendo hoy en día las técnicas basadas en radiación de sincrotrón las más ampliamente empleadas en estudios 'in-situ' u 'operando' de catalizadores, permitiendo un análisis muy preciso de la naturaleza de los centros activos. El desarrollo de nuevas fuentes de Rayos X más intensas y pulsadas permitirá ampliar estos estudios a procesos fotocatalíticos e incluso estudiar y aislar los estados de transición de los centros activos en los catalizadores, así como procesos de desactivación por rápidos que estos sean.

Este trabajo se centra en el estudio de los centros activos de Cu y Co localizados en distintas zeolitas en procesos catalíticos de reducción selectiva (SCR) de NO empleando propano como reductor haciendo uso de este tipo de tecnología cuyo uso se está extendiendo ampliamente en todos los ámbitos de la ciencia, incluida la catálisis.

CAPÍTULO 3. EXPERIMENTACIÓN

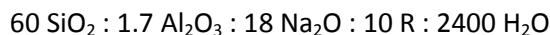
3. EXPERIMENTACIÓN

3.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La zeolita IM-5 se ha obtenido por síntesis hidrotermal en autoclave de acero inoxidable PTFE a 175°C bajo condiciones de agitación. El agente orgánico director de estructura empleado dibromuro de 1,5-bis (metilpirrolidinio) pentano (R), el cual se sintetiza a partir de 1-metilpirrolidina y 1,5 dibromopentano en acetona como disolvente bajo condiciones de reflujo.

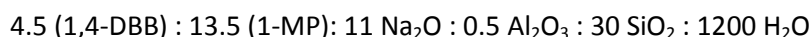
El procedimiento general de preparación del gel de síntesis se describe a continuación:

Se añaden 3.75 g de sílice (Aerosil 200, Degussa) a una disolución de 4.25 g de agente director de estructura (R) en 29.44 g de agua bajo agitación. Después de 30 minutos, se añade una solución acuosa con 0.33 g de aluminato sódico (54% Al₂O₃, 39% Na₂O, Carlo Erba) y 1.23 g de hidróxido sódico (98%) en 15.5 g de agua y la mezcla resultante se agita durante una hora. La composición química del gel de síntesis resultante es:



Después del tiempo de cristalización necesario, se enfrían los autoclaves hasta temperatura ambiente y los productos son filtrados, lavados exhaustivamente con agua desionizada y secados a 100 °C.

La zeolita TNU-9 se ha sintetizado en condiciones hidrotermales siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía [10] en el que se emplea 1,4-dibromobutano (1,4-DBB) y 1-metilpirrolidina (1-MP) como agentes orgánicos directores de estructura en un gel de la siguiente composición química molar:



La cristalización se ha llevado a cabo en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en una estufa a 160°C dotada de un sistema de rotación de los mismos (60 rpm). Tras 8 días de calentamiento, se somete la mezcla resultante a filtración, lavado con agua desionizada y posterior secado a 100°C, lo que da lugar a la obtención de la zeolita TNU-9. El sólido se calcina a 580°C durante 3 horas en aire para eliminar el material orgánico ocluido en el interior de los poros y el análisis químico del mismo determina que posee relaciones molares Si/Al de 13.6 y Na/Al de 0.06.

Las zeolitas ZSM-5 y Beta, son muestras comerciales de PQ zeolites B.V.

El intercambio metálico en ellas se ha llevado a cabo en solución acuosa conteniendo las concentraciones apropiadas de Cu(CH₃COO)₂·4H₂O o Co(CH₃COO)₂·4H₂O para lograr la cantidad deseada de metal en la zeolita, y con una relación sólido/líquido de 0.10 g/l. El intercambio se ha realizado bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente para las zeolitas de Cu, y a 80 °C para las zeolitas intercambiadas con Co. Después, la zeolita se filtra y lava y se calcina a 550 °C durante 3 horas. La composición de las muestras se ha analizado mediante ICP-OES y los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Catalizador	Si (%peso)	Al (%peso)	Na (%peso)	Cu or Co (%peso)	Si/Al (rel.molar)	Me ²⁺ /Al (rel.molar)	% intercambio
Co-Beta	35.3	3.2	0.02	3.3	11	0.48	95
Co-ZSM-5	39.3	2.4	0.01	2.4	16	0.45	89
Co-TNU-9	37.9	2.7	0.01	2.8	14	0.48	95
Cu-Beta	35.1	3.1	0.02	4.5	11	0.61	123
Cu-IM-5	38.3	3.5	0.03	4.4	11	0.53	106
Cu-TNU-9	36.5	2.45	0.54	2.1	14	0.36	73

Figura 9. Tabla de composición de las muestras de catalizador antes y después del intercambio con Co y Cu.

La caracterización del catalizador sintetizado se lleva a cabo mediante isoterma de adsorción de N₂ de las zeolitas intercambiadas con el metal en el instrumento ASAP 2010 de Micromeritics. El área superficial y el volumen de microporo del catalizador se determinaron mediante la desviación de las isotermas mediante el empleo de la ecuación BET y el formalismo t-plot, respectivamente.

Los catalizadores estudiados presentan áreas similares, sin una disminución significativa en el área después del intercambio. En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos para los volúmenes de microporo y áreas superficiales de las zeolitas antes y después del intercambio con Co y Cu.

Catalizador	Volumen de microporo (cm ³ /g)	Área superficial (m ² /g)
ZSM-5 (mother)	0.16	385
Co-ZSM-5	0.13	323
Cu-ZSM-5	0.13	330
IM-5 (mother)	0.15	353
Co-IM-5	0.12	315
Cu-IM-5	0.13	302

BETA (mother)	0.24	515
Co-BETA	0.16	402
Cu-BETA	0.20	481
TNU-9 (mother)	414	0.189
Co-TNU-9	382	0.172
Cu-TNU-9	390	-

Figura 10. Tabla de volúmenes de microporo y áreas superficiales de los catalizadores antes y después del intercambio con Co y Cu.

La integridad estructural de los catalizadores zeolíticos se ha comprobado mediante difracción de rayos X en un difractómetro X'Pert-Pro de Panalytical equipado con un detector X'celerator ultrarrápido y usando radiación de Ni filtrada CuK α .

Las muestras intercambiadas presentan cristalinidades similares con respecto a la zeolita de origen, tal y como se muestra en la figura 12. Esto indica que el catalizador prácticamente no se ha visto modificada por el intercambio metálico. Los picos de óxidos metálicos no son apreciables en el difractograma lo cual significa que las formas de metal intercambiado de la zeolita TNU-9 no incluye cristales mayores de 100 Å.

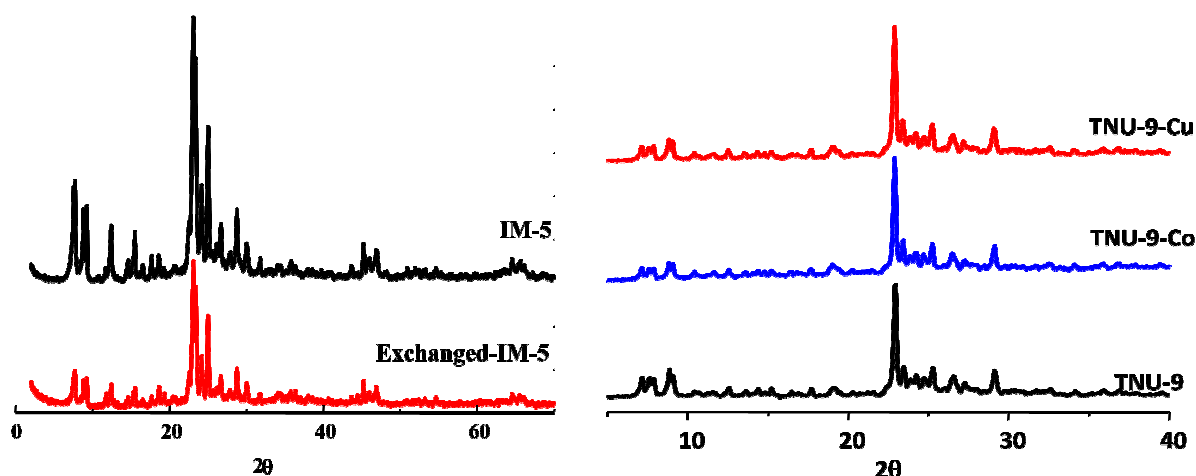


Figura 12. Difractogramas de (izq) zeolita IM-5 antes y después del intercambio; (dcha) zeolita TNU-9 antes y después del intercambio

3.2. MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS ZEOLITAS INTERCAMBIADAS

3.2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Los test de actividad fueron llevados a cabo en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo (figura 13) de 2.2 cm de diámetro y 53 cm de longitud. En un experimento estándar se usan 0.6 g de catalizador en forma de partículas de tamaño 0.25-0.59 mm y se calienta hasta 550°C en nitrógeno gas, manteniendo el flujo a esta temperatura durante 1h. Después de esto, se fija la temperatura deseada de reacción y se introduce el alimento al reactor consistente en 700 ppm de NO, 390 ppm de C₃H₈, cantidades variables de oxígeno y completado con nitrógeno. El NO_x presente en los gases de salida se analiza en continuo mediante un detector de quimiluminiscencia modelo Thermo 62c.

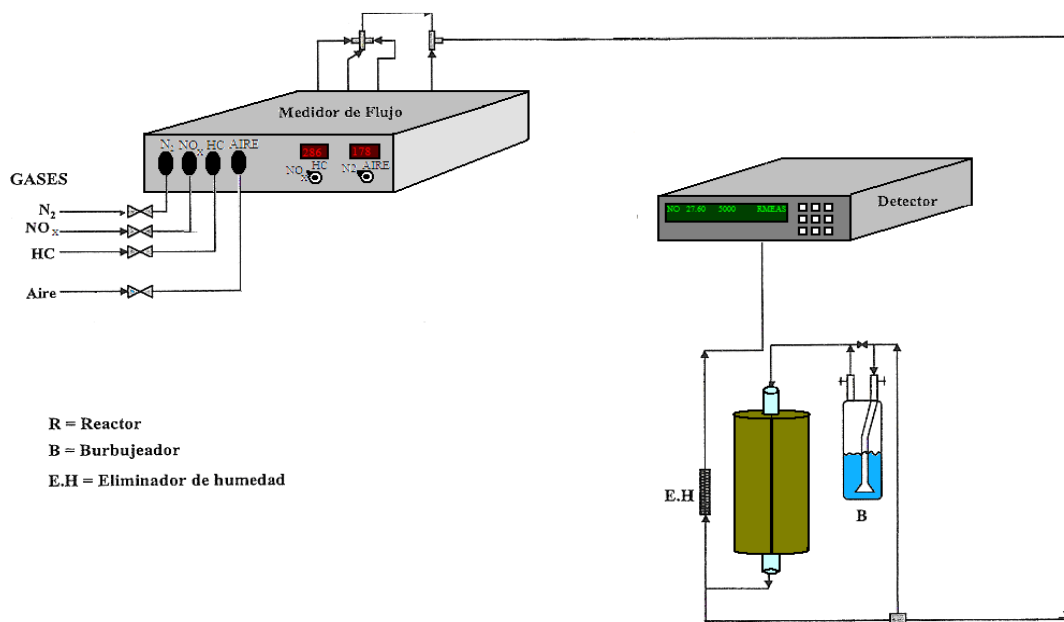


Figura 13. Esquema del dispositivo experimental

Se han llevado a cabo los siguientes experimentos para cada una de los materiales zeolíticos intercambiados con Co y Cu:

- Variación de la Temperatura en el rango [550– 250°C] con el fin de localizar la temperatura de máxima conversión de NO para cada una de las estructuras. La alimentación en todos los casos fue de 6% O₂, 700 ppm NO, 390 ppm C₃H₈, N₂ como efluente.
- Variación de la concentración de oxígeno de la mezcla en el rango [0-14.5 % O₂] manteniendo la temperatura constante a 450°C.
- Aporte de humedad en algunas de las reacciones con el fin de observar la influencia del agua en la actividad del catalizador en la reacción de eliminación de NO mediante SCR con propano.

3.3. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ABSORCIÓN DE RAYOS X

3.3.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Las medidas de XAS (XANES y EXAFS) para el Co (borde K 7709 eV) fueron llevadas a cabo en la línea Super-XAS del sincrotrón Suizo SLS (Swiss Light Source) y las muestras de Cu (borde K 8979 eV) se midieron en la línea BM25 (Spline) del sincrotrón Europeo, ESRF. En ambos casos, se utilizó un monocromador Si (1 1 1) de doble cristal para seleccionar la energía de los rayos X incidentes, orientado 50 % para rechazar los armónicos de alta energía. Las medidas se llevaron a cabo en modo transmisión y como detector se utilizaron dos cámaras de ionización para registrar la intensidad de la señal del haz de rayos X incidente y transmitido. Un detector diodo de Si fue usado para medir un patrón de referencia de Co y Cu metal para la calibración de la energía, los cuales fueron medidos en paralelo con las muestras experimentales.

Además de los patrones de metal medidos, se han hecho medida de otras muestras de referencia de manera que se tenga caracterizados correctamente los diferentes estados de oxidación del Co y el Cu, las cuales se detallan a continuación:

- CoMoO_4 y $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_{2+x} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- CuO y Cu_2O

Las muestras en forma de pellet de tamaño 13 mm de diámetro, fueron medidas in situ en una celda catalítica construida por el Instituto de Tecnología Química (ITQ-UPV) en colaboración con el Sincrotrón ALBA (ALBA-cells); los detalles de ésta se tratan en el siguiente apartado del capítulo. Los parámetros relacionados con el dispositivo experimental de la celda (temperatura, presión, circuito de refrigeración, caudales de gas y mezclas, sistema de evacuación de gases y lógica de seguridad) fueron controlados por una unidad de control diseñada y construida por los grupos citados anteriormente.

Las medidas XAS fueron llevadas a cabo a presión ambiente reproduciendo las mismas condiciones de temperatura y gas que las usadas en las medidas catalíticas de actividad. La muestra fue activada por calentamiento a 550 °C en atmósfera de He. La temperatura de reacción seleccionada fue 450 °C con composición de gas 700 ppm de NO_x y 390 ppm de C_3H_8 completado con He: posteriormente se seleccionaron diferentes cantidades de O_2 variando desde 0-14.5% O_2 para llevar a cabo la reacción. El total de flujo se mantuvo constante durante todo el experimento en 120 ml/min. Entre experimento y experimento se dejó un periodo de estabilización para las nuevas condiciones de 10 min y también para recoger los datos de absorción. Los gases de la corriente de entrada fueron suministrados por Air-Liquide y fueron: He puro, 22% O_2/He , 0.5 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$, 0.3 % NO/He y mezclas de estos.

Para el análisis de datos EXAFS se siguieron los procedimientos estándar usando el software Viper v.10.1 [11] así como Athena, ambos para Windows. El fondo de la zona prepico (pre-edge background) de los espectros que corresponde a la absorción de otros átomos que no son de nuestro interés y que por tanto ha de sustraerse para la correcta interpretación de los espectros- fue sustraído usando una función polinómica Victoriana. El borde de absorción fue normalizado a uno y la energía de absorción (E_0) se sitúa en el primer máximo de la primera derivada. La función EXAFS se extrae tras eliminar el fondo de absorción, el cual fue

estimado mediante técnica de suavizado (smoothing spline technique). Las funciones de distribución radial fueron obtenidas mediante transformadas de Fourier de las funciones EXAFS. Las amplitudes y fases para las contribuciones mono scattering y scattering múltiple se obtienen mediante aplicación del código FEFF7 a diferentes modelos clusters cristalográficos. El factor S_0^2 (factor de reducción electrónica múltiple) que aparece en la fórmula estándar de EXAFS [12] fue determinada en 0.8 con referencia al espectro de Co metálico. El ajuste de los compuestos de referencia ha sido de gran utilidad para comprobar las fases y amplitudes de scattering calculadas mediante código FEFF7 en nuestros datos experimentales. El procedimiento de ajuste ha sido logrado en el espacio R de Transformada de Fourier (espacio complejo compuesto de módulo más parte imaginaria) entre 0.92 y 2.5 Å (cuando sólo se considera una capa) o 3.18 Å (cuando se ajustan dos capas). Los resultados se han comprobado también en el espacio K (2.98-11.17 1/Å).

Los parámetros de refinamiento de EXAFS se mantuvieron como parámetros libres mientras haya sido posible siempre cumpliendo con el teorema de Nyquist para EXAFS [13]. Se fijaron ciertas restricciones para aquellos casos donde las correlaciones entre parámetros fueron muy fuertes o cuando se obtuvieron resultados sin sentido físico. Otras restricciones menos rigurosas se impusieron en el factor Debye-Waller el cual, en algunos casos, se limitó entre 0.003 y 0.019.

La parte más amplia de este estudio será la zona XANES que nos aporta información cualitativa de gran interés como son los estados de oxidación de los centros metálicos presentes en las muestras así como de los entornos de coordinación de los átomos absorbentes. Además se lleva a cabo un análisis cuantitativo para las estructuras zeolíticas intercambiadas con Cu ayudándonos de combinaciones lineales de los distintos espectros de referencia medidos como patrones.

3.2.2. CELDA J ITQ-ALBA CELLS

Como se ha comentado anteriormente, las medidas de XAS fueron llevadas a cabo en una celda catalítica mostrada en la figura 14.

La celda está construida en acero inoxidable 316L y está compuesta por dos partes diferenciadas: el cuerpo y la cabeza. El cuerpo fijo tiene 8 ventanas iguales cuatro a cuatro, 4 para usarlas de forma que la salida sea lineal y de hasta unos 6 mm de diámetro aproximadamente. Las otras cuatro permiten que el haz de salida tenga un ángulo abierto de hasta unos 44 grados aproximadamente. Las tuercas de las ventanas están fabricadas con material que minimiza el riesgo de que gripen las roscan que los fijan al cuerpo. En el cuerpo están las conexiones de gases, la conexión de arriba será para la entrada de gases que viene de la Unidad de Control y la de abajo, la salida de gases que irá a la Unidad de Control. El sistema de calefacción de la celda que puede trabajar a temperaturas elevadas de hasta 900 °C, queda integrado en el cuerpo mediante tubo flexible que facilita su manipulación por el que circula el líquido refrigerante. Dicho cuerpo va sujeto a una pieza fija en la línea de medida.

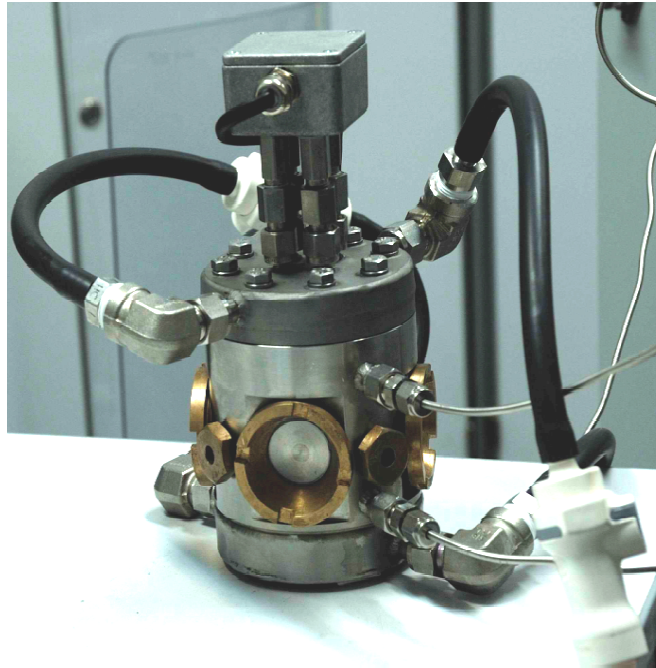
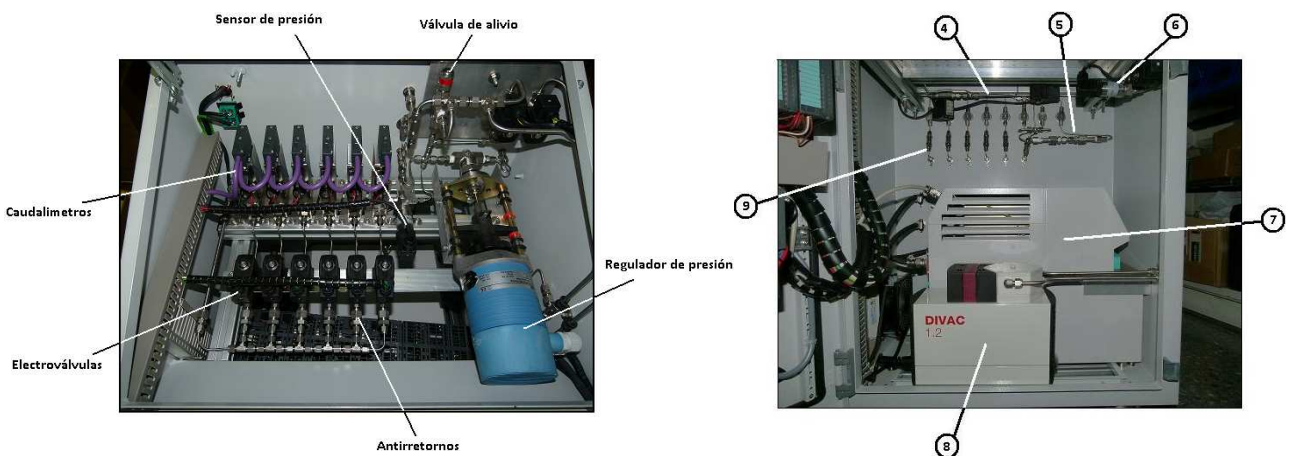


Figura 14. Celda J para gases construida por ITQ-ALBA cells.

La parte manipulable es la cabeza de la celda que dispondrá de 8 tornillos que la fijan y que permiten posicionarla de 45° en 45° para conseguir diferentes posiciones de la muestra con relación a los haces de entrada y salida (pudiendo medir en este caso, en transmisión y en fluorescencia). Irá provista en la parte superior de una caja que alberga las conexiones de calefactor y termopares. La parte circular de la tapa es un depósito por el cual circula el líquido refrigerante para estabilizar la temperatura (el cuerpo también dispone de uno soldado a la parte inferior). El líquido refrigerante sólo circula por la tapa superior y el fondo y no por el interior del cuerpo. Esto permite minimizar el tamaño de la celda y estabilizar la temperatura de las ventanas. En la parte inferior de la tapa está el portamuestras donde se colocará la pastilla de catalizador. Consta de una parte fija a la tapa, donde se sitúa el calefactor, termopares y parte extraíble. La parte extraíble está sujeta a la fija mediante una rosca y su arandela y está formado por el portamuestras donde colocamos la muestra de catalizador a medir, una arandela y una rosca.



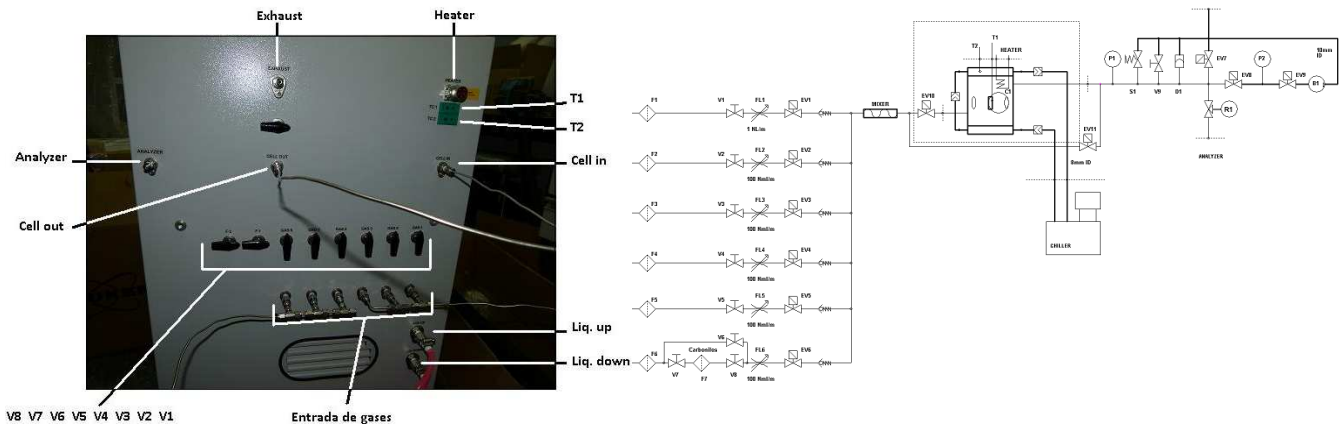


Figura 15. De arriba abajo y de izquierda a derecha: (a) parte superior UC; (b) parte inferior UC; (c) parte trasera de la UC; (d) Esquema hidráulico de la UC conectada a la celda J.

La unidad de control (UC) utilizada (figura 15), se trata de una unidad móvil y que permite su colocación en la sala de experimentos de XAS. Consta de una zona de control gases y presión, elementos de seguridad contra sobrepresión del sistema y fallos eléctricos, zona de vacío, criotermostato, sistema de recogida de datos y de control de temperatura. Con esta unidad se pretende controlar el caudal de gases de entrada a la celda y presión dentro de la misma, así como temperatura y seguridad de manejo.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1. PATRONES

Como ya se ha comentado anteriormente, es vital la correcta medición de una serie de patrones tanto de Co como de Cu para tener referencias con las que comparar y referir los resultados de nuestras medidas.

Los patrones elegidos tanto de Co como de Cu son compuestos que contienen átomos de Oxígeno como primeros vecinos. Esta elección se ha realizado para evitar en lo posible la interpretación errónea de los cambios de energía debidos a la naturaleza del ligando en vez de al estado de oxidación del centro activo [14] El oxígeno es uno de los elementos que menos absorben los rayos X de manera que su elección es acertada tal y como se ha comentado anteriormente.

4.1.1. PATRONES DE Co

Se han medido varios espectros XANES de compuestos de referencia conteniendo Co (Co, CoO, CoAl_2O_4 , Co (OAc) $_2$, Co_3O_4 , CoMoO_4) en condiciones ambiente. El borde de absorción para el Co metal es de 7709 eV. Para aquellos compuestos que solamente contienen centros Co (II), como son los casos de CoO y CoAl_2O_4 , dicho borde de absorción se desplaza hacia energías más altas (7716.2 eV). Por último para aquellos compuestos de referencia que presentan mezcla de centros con distinta valencia Co (II)/Co (III) como son Co_3O_4 , Co (CH $_3\text{COO}$) $_{2+x}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y CoMoO_4 , el borde de absorción es de 7719.6 eV.

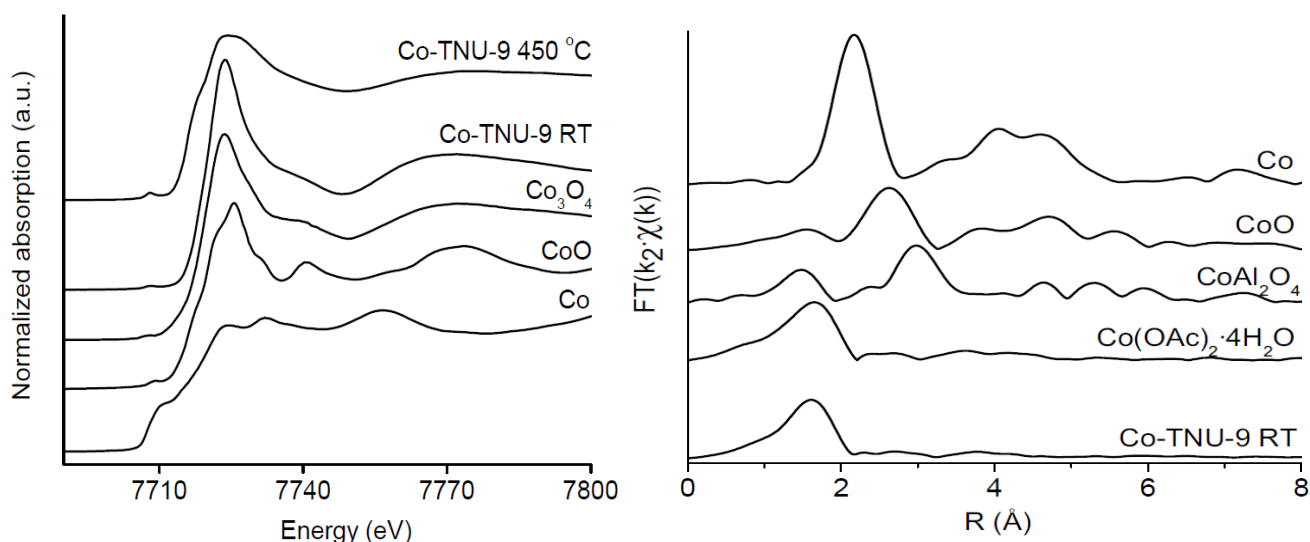


Figura 16. Espectros XANES de los patrones de referencia de Co en: (izq.) Energía; (dcha.) espacio R Transformada de Fourier

Es necesario disponer de un espectro de referencia por cada uno de los estados de oxidación por tanto la figura 16 muestra los espectros de distintos estados de oxidación del Co así como distintos entornos. Se muestran a su vez los espectros que representan dos tratamientos diferentes de la zeolita Co-TNU-9: a

temperatura ambiente en He y la zeolita a 450°C en He, los cuales son representativos de los cambios principales observados durante el experimento de absorción completo de la zeolita Co-TNU-9. Dichos cambios también son representativos de los experimentos con Co-ZSM-5 y Co-Beta que se comportan de una manera similar. La figura 16 (dcha.) muestra los mismos espectros en el espacio R de la transformada de Fourier indicando las distancias a las primeras esferas de coordinación.

4.1.2. PATRONES DE Cu

En la figura 17 se muestran los espectros XANES de tres patrones de Cu correspondientes a los tres estados de oxidación del Cu. Para su estudio y diferenciación, nos fijaremos en las posiciones y formas de pre-pico y pico de absorción.

En primer lugar, el Cu (0) presenta un prepico ancho y no excesivamente intenso y un pico estrecho y no muy pronunciado (presenta un segundo pico de la misma intensidad). Si aumentamos a un estado de oxidación mayor, como es el caso del Cu₂O, el pre-pico se desplaza a una energía mayor, estrechándose y alcanzando una mayor intensidad, dando paso a un pico desplazado también en energía más ancho y menos intenso que el anterior. Si nos fijamos en las diferencias entre el prepico y el pico, disminuye a medida que aumentamos el estado de oxidación, el pre-pico va desapareciendo mostrándose únicamente un pico en el caso del mayor estado de oxidación, caso del CuO.

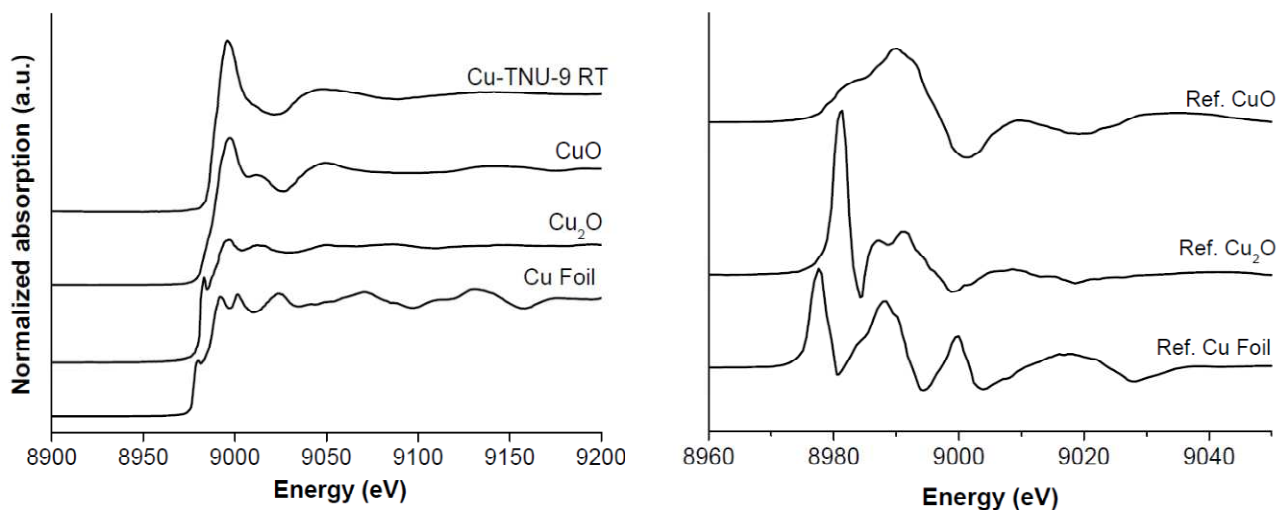


Figura 17. (a) Espectros XANES de los patrones de referencia de Cu; (b) primera derivada de los espectros XANES de los patrones de referencia de Cu

Por tanto a medida que se aumenta el estado de oxidación del Cu, el borde de absorción aparece a energías más altas: esto es normal ya que al existir una carga entorno al centro activo positiva, más difícil será arrancar el electrón de la capa interna del núcleo. Para poder establecer la energía exacta del borde de absorción, que luego utilizaremos como referencia de los estados en los análisis de las muestras, hacemos uso de la primera derivada (figura 17b), fijando el E₀ en el primer máximo de esta. De esta manera obtenemos la E₀ de cada uno de los estados de oxidación del Cu: 8977 eV para el Cu metal (Cu⁰), 8981 eV para el Cu₂O (Cu²⁺) y 8985 para el CuO (Cu²⁺) y corresponden a la esperada transición electrónica 1s→4p.

Los valores obtenidos se han comparado con los encontrados en bibliografía [15, 16] observando que existe una clara concordancia de los valores calculados con los consultados.

Dado que en las muestras en muchas ocasiones se aprecia una co-existencia de varios estados de oxidación para el Cu, se ha optado por realizar una serie de combinaciones lineales de los espectros de referencia de Cu₂O y CuO (figura 18) con el fin de poder cuantificar con mayor exactitud las especies existentes de Cu en las muestra de Cu-TNU-9 que se analizará en la siguiente etapa.

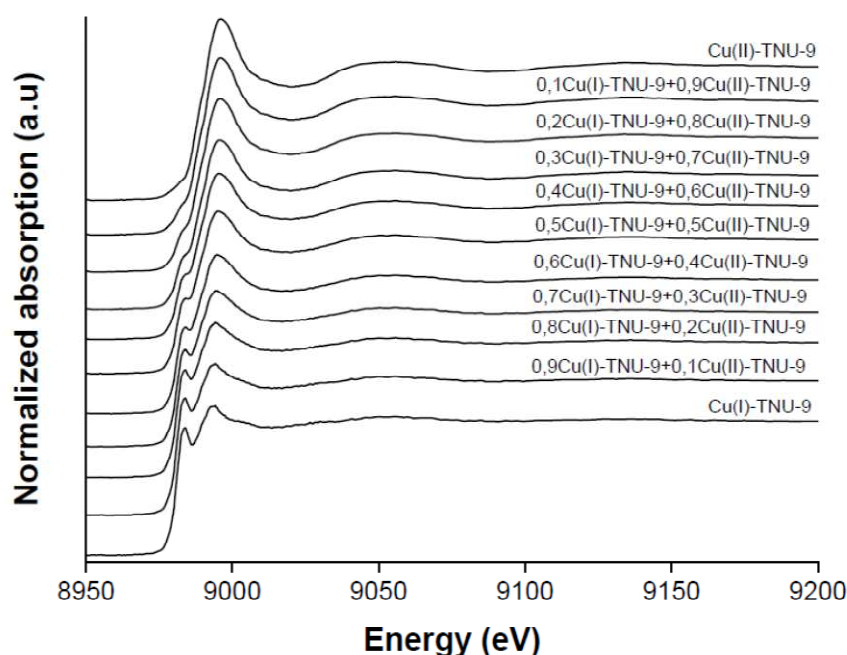


Figura 18. Espectros de absorción de rayos X de las diferentes proporciones de centros Cu (II)/Cu (III) en la Cu-TNU-9.

La transición entre el Cu₂O y CuO viene caracterizada por la desaparición del prepico característico de los menores estados de oxidación dando paso a un solo pico más ancho e intenso a energías mayores.

4.2. ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS INTERCAMBIADAS CON Co

4.2.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

El primer estudio realizado es la influencia de la temperatura en la conversión de NO mediante SCR con propano de cuatro estructuras zeolíticas diferentes intercambiadas con Co: Co-IM-5, Co-Beta, Co-ZSM-5 y Co-TNU-9. Como se puede observar de los datos obtenidos en la figura 19, las cuatro zeolitas tienen un comportamiento muy similar, aumentando el grado de conversión a medida que aumentamos la temperatura desde 250 a 450 °C, alcanzándose en este punto un máximo para las cuatro estructuras, a partir del cual un aumento de temperatura da lugar a una disminución de la conversión del NO. Sólo la zeolita Co-ZSM-5 muestra un comportamiento diferente y no alcanza un máximo claro, pero a 550 °C se podría decir

que mejora su eficacia ligeramente (de un 40% a un 45 %). Aún así, es la zeolita que peores resultados de conversión obtiene, no superando un 40-45 %. La zeolita que mejores conversiones alcanza es la Co-Beta con un valor de conversión de 80 % a 450°C, seguida por la estructura Co-TNU-9 que obtiene valores en torno a un 70 % de conversión y la zeolita Co-IM-5 con 65 % de conversión. Cabe destacar que en todas ellas, un cambio en la temperatura de reacción provoca una pérdida permanente de la actividad del catalizador y la actividad puede ser recuperada modificando las condiciones de reacción.

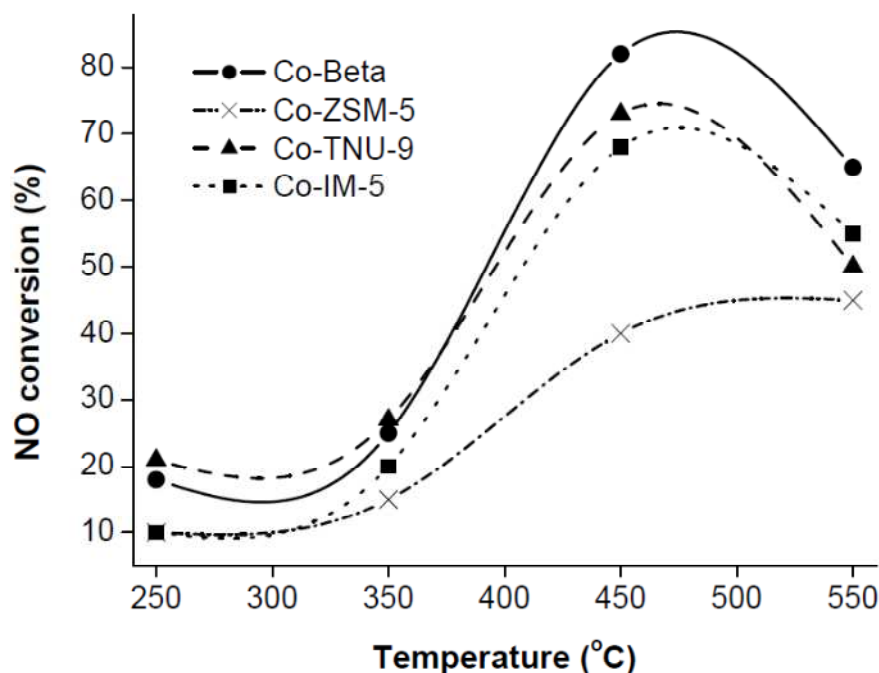


Figure 19. Influencia de la temperatura en el SCR de NO con propano. Condiciones: 6% O₂, 700 ppm NO, 390 ppm C₃H₈, N₂ como efluente.

Se realizaron medidas de absorción de rayos X in situ para cada una de las zeolitas intercambiadas con Co. El borde de absorción de estas zeolitas (TNU-9, Beta y ZSM-5) a temperatura ambiente aparece a 7720 eV, lo cual coincide con los patrones de referencia de Co₃O₄, Co(OAc)_{2+x}.4H₂O o CoMoO₄ sin ningún tipo de duda, indicando la presencia de una mezcla de especies de Co con valencias Co(II)/Co(III) de los centros activos de Co. A pesar de que el espectro de Co₃O₄ tiene 1/3 de centros Co(II) y 2/3 de centros Co(III) [17], no podemos extrapolar esta proporción a nuestras muestras por simple analogía de las posiciones del pico de absorción, porque este parámetro estará influenciado por las variaciones de distancia a los primeros vecinos. Sin embargo, dando por supuesto que la naturaleza de los primeros ligandos vecinos es la misma que las muestras de referencia, se podría asumir que la posición del pico indica que las muestras tienen un estado de valencia mixto Co(II)/Co(III) con mayoría de centros Co como Co(III). El entorno alrededor de los centros Co de estas zeolitas a temperatura ambiente parece aproximarse mucho al mostrado por el compuesto de referencia Co(CH₃COO)_{2+x}.4H₂O [18]. Se observa esto en la similitud de las señales de absorción de la figura 20. Esta observación junto con la ausencia del típico hombro asociado a la presencia de especies en coordinación tetraédrica, indica la presencia de entornos octaédricos alrededor de los átomos de Co en las zeolitas intercambiadas con Co estudiadas a temperatura ambiente.

Después de que las muestras fueron calentadas a 450°C se observa un desplazamiento del borde de absorción hacia energías más bajas (7716 eV). Esto indica que la mayoría de los átomos de Co se reducen a Co (II). No obstante, la presencia de una pequeña señal a 7719.6 eV en la primera derivada del espectro de absorción parece indicar que una pequeña cantidad de Co (III) se encuentra todavía presente en el catalizador. Parece ser que las partículas de Co metal no se forman en el proceso de calentamiento o, que la cantidad es pequeña e indetectable por las medidas de absorción de rayos X.

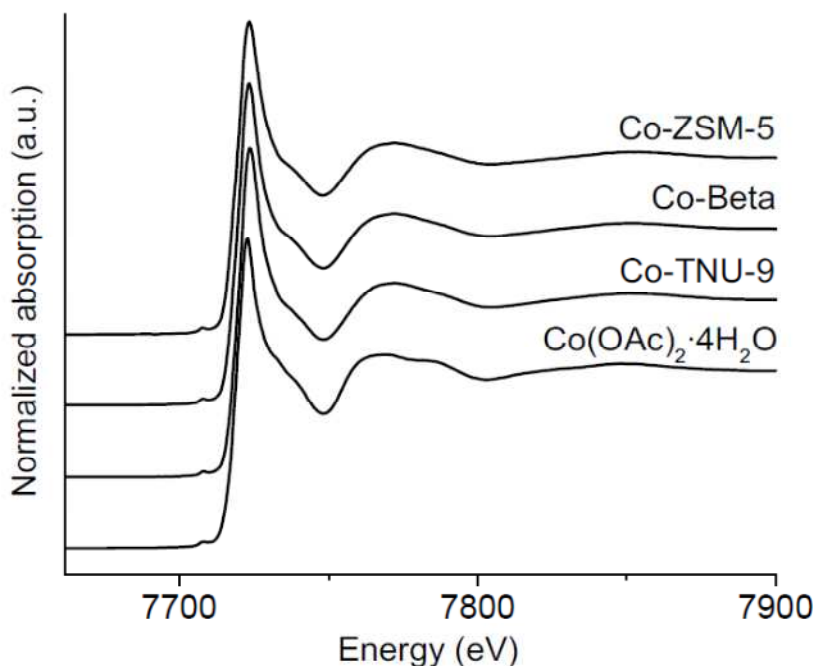


Figure 20. Espectros XAS de las zeolitas intercambiadas con Co: Co-ZSM-5; Co-BETA y Co-TNU-9.

La intensidad de la línea blanca de absorción disminuye conforme el estado electrónico del Co se reduce, y empieza aparecer un hombro pronunciado, indicando la presencia de un entorno de coordinación tetraédrico [19]. Este hombro puede ser observado, por ejemplo, en el patrón de referencia de CoAl_2O_4 , donde la mayor parte de los átomos de Co ocupan huecos Tetraédricos [20]. El pre-pico de las zeolitas a 450°C es más pronunciado que el que aparecía a temperatura ambiente (43% en altura) y aparece a la misma energía (7707.8 eV). Este comportamiento es típico de un entorno tetraédrico porque la simetría permite la mezcla parcial de los orbitales p/d, aunque es generalmente débil en los compuestos de Co [21]. Por tanto podríamos decir que la mayor parte de los átomos Co (II) de las zeolitas a 450°C ocupan huecos Tetraédricos, o al menos centros tetracoordinados (tetraédricos fuertemente distorsionados) [22].

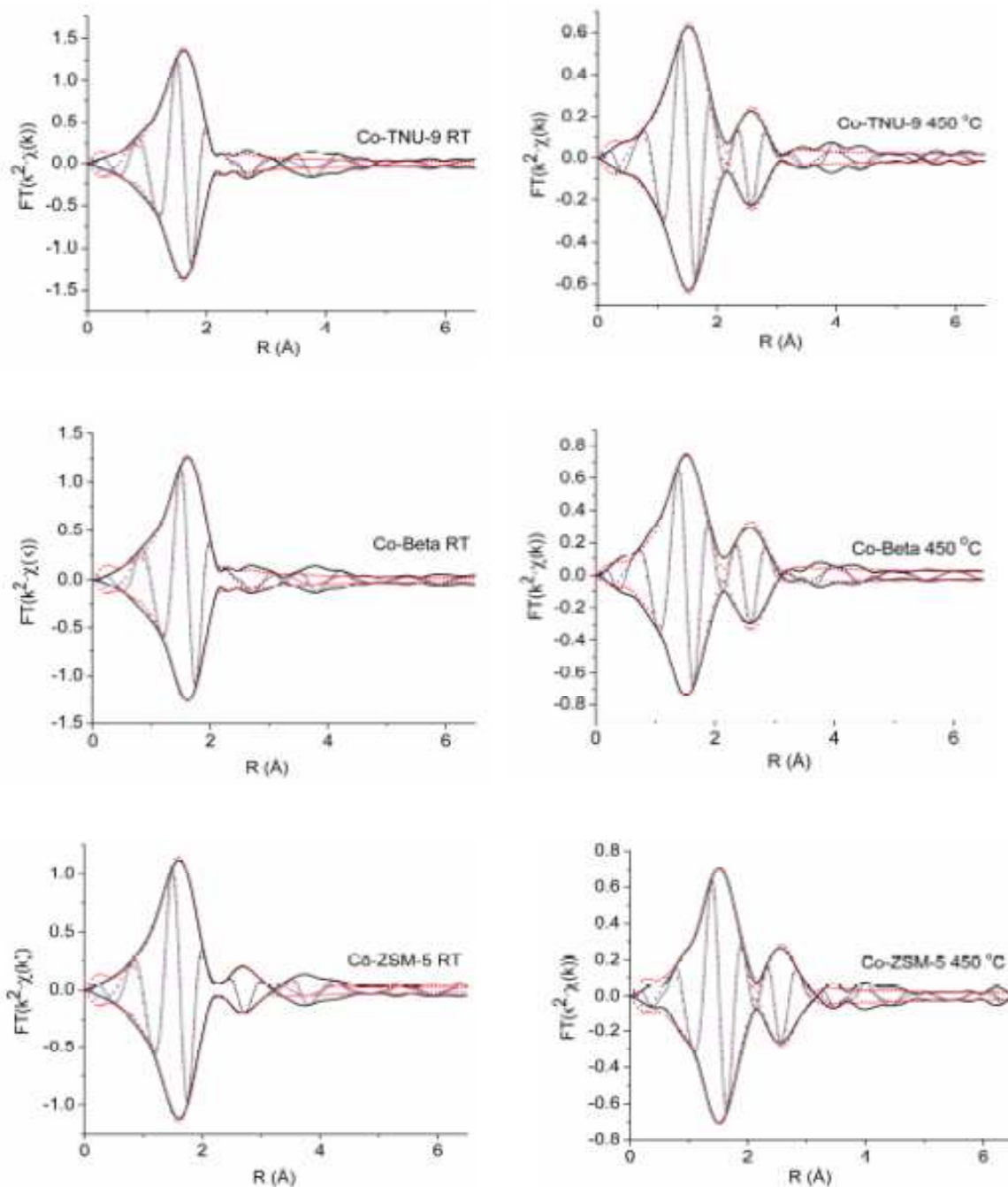


Figure 21. Transformadas de Fourier de los espectros EXAFS a RT y 450°C de: (a) Co-TNU-9; (b) Co-Beta; (c) Co-ZSM-5

La amplitud del patrón de interferencia de onda de la señal EXAFS de las muestras de zeolitas decaen rápidamente al aumentar k (número de onda). Por tanto, ningún orden puede ser detectado por encima de los 3.5 Å (sin corrección) en el espectro de Transformada de Fourier (FT) para las muestras de zeolita del estudio. Esto indica que las partículas de Co son muy pequeñas y se encuentran muy dispersadas en la estructura zeolítica. Este tamaño extremadamente pequeño de las partículas de Co impiden la obtención de información complementaria y significativa mediante las técnicas TEM y XRD. La ausencia de especies Co en los patrones de XRD sugiere que las partículas tipo Co de la zeolita miden menos de 4nm [23]. Debido a este

tamaño pequeño de partícula, la alta dispersión y el alto desorden de los centros de Co, el ajuste de EXAFS sólo es posible para la primera esfera de coordinación a temperatura ambiente, excepto para la muestra de Co-ZSM-5, y llegaremos sólo a la segunda esfera de coordinación a temperaturas más elevadas.

Las distancias y números de coordinación extraídos del análisis de EXAFS aportan los mismos resultados para todas las muestras. A temperatura ambiente los centros presentan distancias a los primeros átomos vecinos de O de 2.073 Å en una coordinación octaédrica, resultados en concordancia con el examen de XANES descrito anteriormente. Teniendo en cuenta lo demostrado anteriormente de que los átomos de Co se encuentran como Co (II)/Co (III) y en entorno Octaédrico, la distancia Co-O parece ser bastante larga si la comparamos por ejemplo con las distancias Co (III)-O de Co_2O_3 o $\text{Co}(\text{OAc})_{2+x}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la cual se encuentra en el rango 1.88-1.95 Å [24]. Ajustando los datos con las dos distintas distancias para cuantificar los centros Co(II) y Co(III) se llega a un resultado que no tiene sentido físico, lo que corrobora de nuevo que se tratan de sistemas altamente desordenados. Además con los diferentes modelos empleados como base de inicio para ajustar los datos se obtienen las mismas distancias en todos los casos. Ajustando la segunda esfera de coordinación tampoco se llega a un resultado aceptable. Se ha intentado incluso ajustar los datos teniendo en cuenta las contribuciones de los átomos de Al o Si para la segunda esfera de coordinación a través de los parámetros extraídos de la estructura de ortosilicato (Co_2SiO_4), así como la del filosilicato ($\text{Co}_3\text{Si}_5\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) y CoAl_2O_4 sin obtener ningún resultado de interés. Esto contrasta con el estudio presentado por Mhamdi et al., en el que los autores identificaron una fase de Co (II)-filosilicato fuera de la estructura zeolítica [25] en sistemas Co-ZSM-5.

En nuestro estudio, solo en el caso de la muestra de Co-ZSM-5 se ha podido ajustar una contribución Co-Co muy tenue para la segunda esfera de coordinación con valores de parámetros estructurales aceptables. El valor tan bajo del número de coordinación indica el estado quasi-aislado de los centros de Co. De nuevo, las amplitudes y fases del Si y Al extraído de los modelos estructurales previamente mencionados han resultado en ajustes sin sentido físico, especialmente la Co-TNU-9 y la Co-Beta, que contienen centros de Co(II)/Co(III) aislados, altamente desordenados, y que se encuentran altamente dispersos en los canales de las zeolitas. No existe otra fase de Co en las muestras que sea observable mediante EXAFS. Por ejemplo, la estructura normal de la espinela (Co_3O_4) ha sido detectada en otras ocasiones o muestras similares de Co-ZSM-5 preparadas mediante procedimiento de intercambio en estado sólido o por método de impregnación [26]. En nuestro caso, la existencia de una fase de Co_3O_4 extrared (funciones radiales a 2.3 Å y 2.9 Å sin corregir) en Co-TNU-9 puede ser excluida directamente tal y como se observa en la figura. Lo mismo ocurre con las otras muestras de zeolitas del estudio.

Las distancias Co-O de los primeros vecinos (2.073 Å), aunque como se ha comentado son muy largas en comparación con las distancias de Co_3O_4 o el acetato de cobalto, coinciden con aquellas encontradas en otras zeolitas Co-ZSM-5 preparadas de forma similar a las de este trabajo y medidas a temperatura ambiente [24,25]. En este caso, los centros de Co están también presentes en un entorno Octaédrico, pero los autores los identifican como centros aislados Co (II). Contrariamente, en nuestro trabajo se ha observado la presencia de un par redox Co (II)/Co (III). Estas distancias Co-O son del mismo orden que aquellas encontradas para los iones Co embebidos en una estructura del tipo filosilicato [27], pero más cortas que la estructura de ortosilicato (2.09 Å).

J. Janas et al. por su parte, han reportado resultados EXAFS de $\text{Co}_{0.8}\text{SiBETA}$ y $\text{Co}_{11}\text{SiBETA}$ [28], encontrando las mismas distancias Co-O que nuestras muestras y que el entorno de estas dos zeolitas presenta un entorno Tetraédrico Co (II) totalmente aislado o parcialmente aislado respectivamente, a pesar de las distancias Co (II)-O Tetraédricas eran atípicamente largas.

Después de calentar las muestras de zeolitas hasta alcanzar la temperatura de 450 °C, los resultados del ajuste muestran una disminución en el número de coordinación de 6 a 4, lo cual indica un cambio de entorno de Octaédrico a Tetraédrico. Este cambio se debe probablemente al proceso de deshidratación de las dos moléculas de agua coordinadas a los átomos de Co. Al mismo tiempo, las distancias a los primeros átomos de O se acortan (ca. 1.972 Å), como era de esperar resultado de la reducción de simetría del nuevo entorno. Simultáneamente a este acortamiento de la distancia Co-O podría estar asociado un cambio pequeño en la posición del borde de absorción a energías mayores; sin embargo, el borde de absorción se desplaza hacia energías menores. Esto es un claro indicativo de la reducción (al menos parcialmente) del estado de oxidación de Co (III) a Co (II), tal y como ya se había observado en XANES. Lo que no podemos discernir mediante la técnica EXAFS es si el cambio en el estado de oxidación viene también asociado a la reorganización de los centros Co en posiciones que permiten minimizar la energía total de la estructura.

La segunda esfera de coordinación, dominada por la contribución del scattering entre Co-Co, arroja distancias y números de coordinación (CN) ligeramente mayores para la Co-Beta ($d_{\text{Co-Co}}=2.947\text{Å}$, $\text{CN}=2.4$) que la Co-TNU-9 ($d_{\text{Co-Co}}=2.940\text{Å}$, $\text{CN}=1.2$) y la Co-ZSM-5 ($d_{\text{Co-Co}}=2.931\text{Å}$, $\text{CN}=1.7$). Estas distancias Co-O y Co-Co son más cortas que aquellas encontradas en CoO ($d_{\text{Co-O}}=2.127\text{Å}$, $d_{\text{Co-Co}}=3.008\text{Å}$) [29]. Los parámetros de scattering de Co-Al o Co-Si extraídos a partir de los modelos de ortosilicato, filosilicato y CoAl_2O_4 resultaron ser inapropiados para describir la segunda esfera de coordinación del espectro de la Transformada de Fourier. Solo las contribuciones Co-Co se ajustaban bien a los datos. Los valores del Número de Coordinación extremadamente bajos obtenidos para esta segunda esfera de coordinación indican que las especies de Co en la estructura zeolítica son centros Co (II) aislados (cationes Co^{2+}), coexistiendo con un número pequeño de agregados u oligómeros $(\text{CoO}_x)_n$ de baja nucleación, ej. $n=1-3$. Al igual que ocurría con las muestras a temperatura ambiente, ninguna otra fase (Co_3O_4 , fase filosilicato o CoAl_2O_4) ha podido ser observada.

4.2.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO

Todas las zeolitas estudiadas son prácticamente inactivas en la reducción selectiva de NO en ausencia de Oxígeno, siendo necesario la presencia de concentraciones comprendidas entre 0.3 y 2 % de Oxígeno para alcanzar el máximo de conversión de NO en estos materiales. A partir de este máximo todos los catalizadores menos la zeolita Co-ZSM-5 disminuyen su actividad al aumentar la concentración de oxígeno. Los mejores resultados se obtienen con la Co-Beta (85 %) y la Co-TNU-9 (75%) seguidas de la Co-IM-5 (60%) y por último la Co-ZSM-5 (<40%).

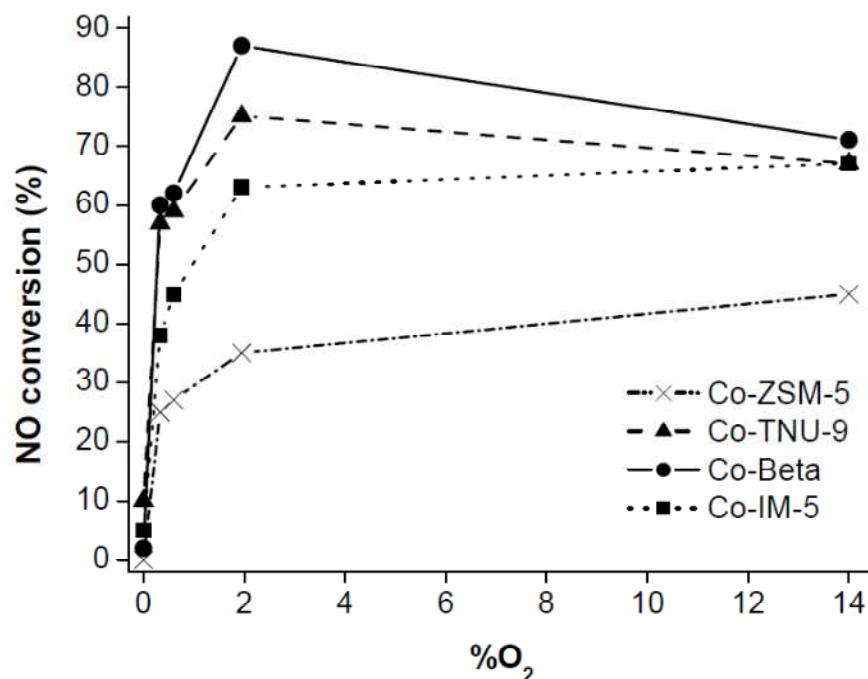


Figure 22. Influencia de la concentración de oxígeno en la SCR de NO con propano con las Co-zeolitas. Condiciones: 700 ppm NO, 390 ppm C₃H₈, N₂ como efluente, O₂ variable, T=450°C.

El estudio XAS de la variación de los centros de Co no se presenta en este trabajo ya que aparentemente las muestras no muestran ninguna variación respecto de los materiales Co-zeolita tratados a temperatura en atmósfera de He, de forma análoga a lo observado por W.Li et al. para la zeolita Co-ZSM-5 con Co/Al<0.22 [30].

4.2.3. INFLUENCIA DE LA HUMEDAD

Por último se ha llevado a cabo un estudio de estabilidad hidrotérmica de la zeolita Co-TNU-9 durante la reacción de SCR de NO, con el fin de comprender la posible desactivación de la zeolita con presencia de humedad. Así, se ha hecho un ensayo de actividad en ausencia total de agua y luego adicionando un 2.5 % en volumen.

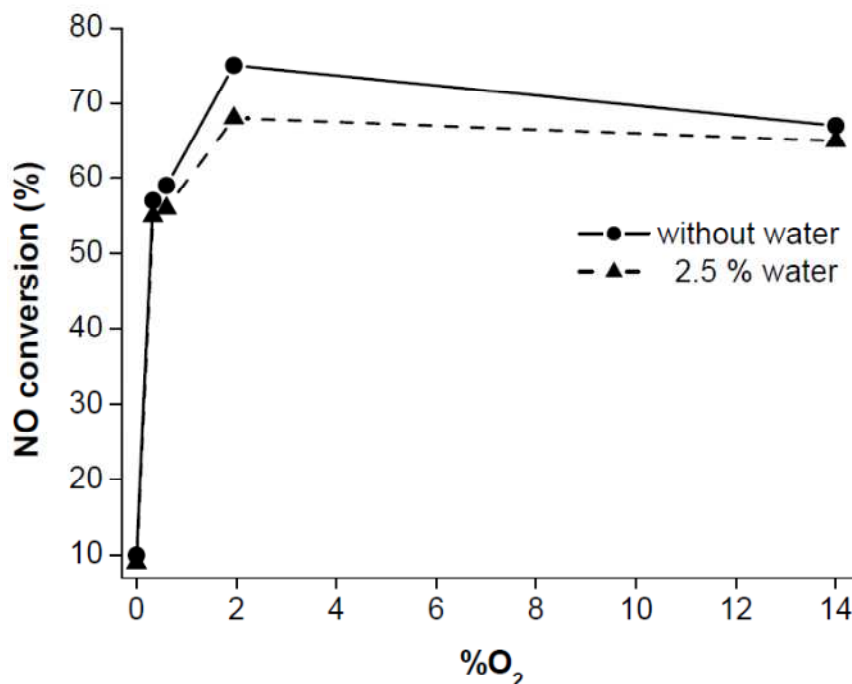


Figure 23. Influencia de la presencia de agua en SCR de NO con propano

Se puede observar de los datos experimentales -figura 23- que la actividad catalítica se mantiene en el rango de concentraciones de O₂ en presencia de H₂O. Por tanto podemos decir que el agua no desactiva el catalizador Co-TNU-9 durante el SCR de NO_x. Desgraciadamente, el estudio XAS no pudo realizarse ya que el agua a elevada temperatura puede dañar la celda de reacción, necesitándose una celda resistente al vapor de agua a elevada temperatura construida a tal efecto.

4.3. ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS INTERCAMBIADAS CON Cu

4.3.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

En un primer estudio se ha comprobado la estabilidad de los catalizadores frente a la temperatura y tiempo de reacción, llevando a cabo la reducción del NO_x en presencia de 6% de oxígeno a 450°C. En primer lugar, no se observaron cambios significativos en la actividad del catalizador durante las dos horas de duración del experimento. Mientras que sí aparecen importantes cambios de actividad con la temperatura de reacción.

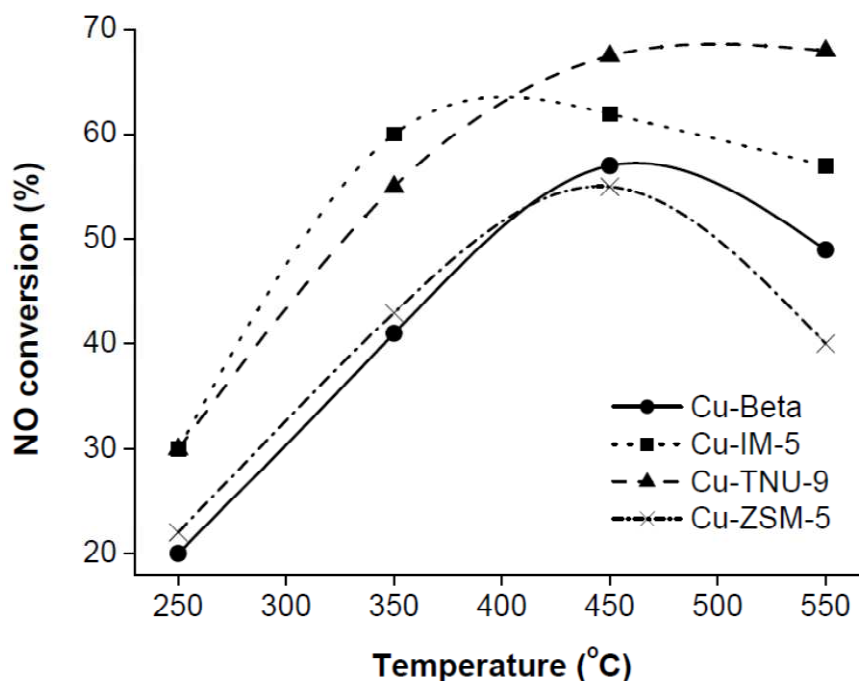


Figure 24. Influencia de la temperatura en el SCR de NO con propano. Condiciones: 6% O₂, 700 ppm NO, 390 ppm C₃H₈, N₂ como efluente.

La figura 24 muestra la evolución de la conversión de las cuatro zeolitas- Cu-IM-5, Cu-Beta, Cu-ZSM-5 y Cu-TNU-9 (todas ellas con la misma cantidad de intercambio de Cu) a medida que se aumenta la temperatura de reacción. El comportamiento es muy similar al presentado por las mismas zeolitas intercambiadas Co (figura 19), existiendo una menor diferencia en las conversiones alcanzadas sobre los distintos catalizadores basados en Cu-zeolitas que en los análogos basados en Co. La máxima actividad para todas ellas en estas condiciones de reacción se obtiene a 450°C. Si seguimos incrementando la temperatura (550 °C), el nivel de conversión de NO empieza a disminuir. Cabe destacar que una modificación en la temperatura de reacción no causa pérdida permanente en la actividad del catalizador, ya que al restaurar la temperatura de reacción a 450°C se recupera el máximo grado de conversión. La zeolita Cu-TNU-9 muestra una mayor resistencia frente a la temperatura ya que no presenta pérdidas en la eficacia de conversión de NO, mostrando conversiones muy similares tanto a 450°C como a 550 °C, lo que permite ampliar el rango de temperatura de trabajo de esta zeolita respecto a otros catalizadores como Cu-IM-5, Cu-Beta y Cu-ZSM5. Los mejores resultados de conversión en esta ocasión se obtienen con la Cu-TNU-9 que alcanza un grado de conversión del NO máximo de aproximadamente un 70 %, seguido de la zeolita Cu-IM-5 y Cu-Beta con 61 y 55 % de conversión máxima, respectivamente, Los valores más bajos de conversión de NO, pero aún así no muy alejados de las anteriores (53% aproximadamente), se obtienen sobre la zeolita Cu-ZSM-5.

Por tanto se realizó un estudio de la naturaleza de la especie activa de Cu empleando XANES en condiciones 'in-situ' y a la temperatura óptima de reacción (450°C) para caracterizar los catalizadores durante la etapa de activación. Los correspondientes espectros XANES se muestran en la Figura 25.

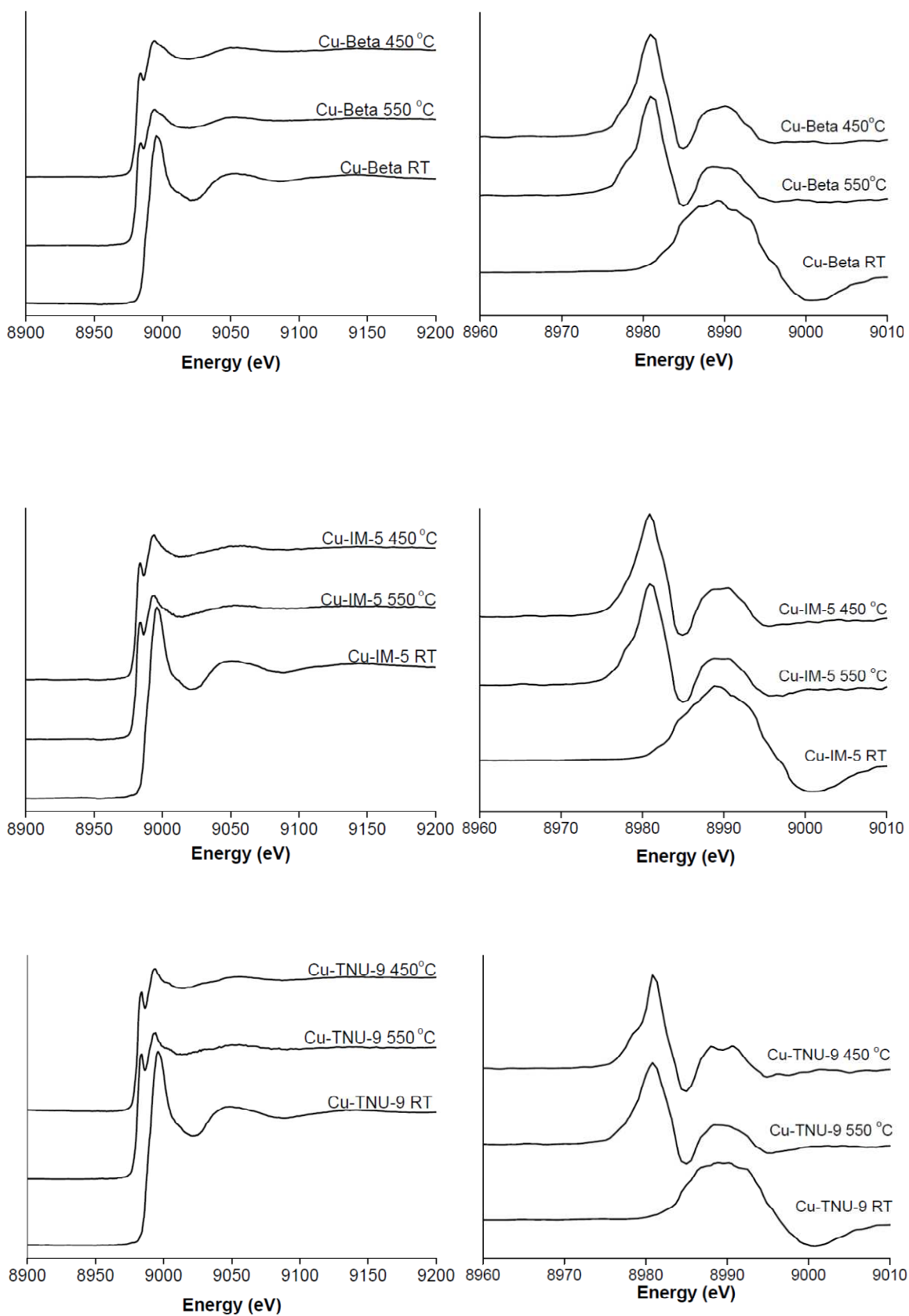


Figure 25. Espectros XANES durante la etapa de activación de las zeolitas: (a) Cu-Beta; (b) Cu-IM-5; (c) Cu-TNU-9

Es evidente que las tres zeolitas intercambiadas con Cu se comportan de una forma similar durante la etapa de activación aplicando temperatura, tal y como se aprecia en la figura 25. En el instante inicial cuando la zeolita se encuentra a temperatura ambiente antes de ser activada, los centros Cu se presentan en su estado más oxidado como Cu (II) tal y como se puede apreciar en los valores de las primeras derivadas de las que se obtiene un valor de E_0 de aproximadamente 8989 eV (acorde con el valor del patrón de CuO y con los valores bibliográficos encontrados) pasando a un estado reducido de Cu (I) tras someter la muestra a calentamiento (550°C) en atmósfera de He.

4.3.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE OXIGENO

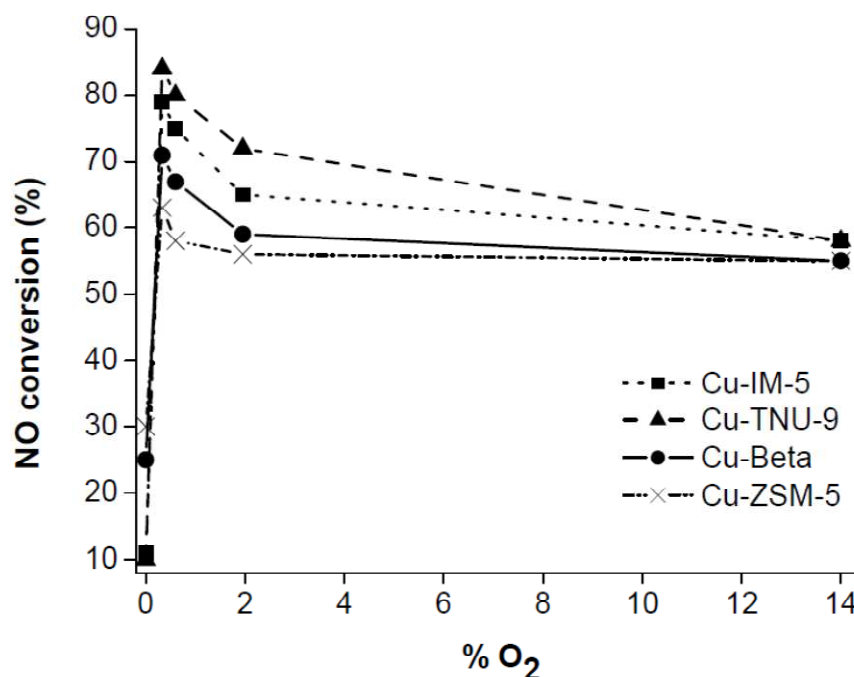


Figure 26. Influencia de la concentración de oxígeno en la SCR de NO con propano. Condiciones: 700 ppm NO, 390 ppm C₃H₈, N₂ como efluente, O₂ variable, T=450°C.

El comportamiento catalítico de los catalizadores de Cu-zeolitas frente a la concentración de Oxígeno en la reacción de reducción de NO es muy similar al observado en las zeolitas intercambiadas con Co. En ausencia de oxígeno, se observa una conversión de NO muy baja o nula, siendo esta conversión apreciable en las zeolitas Cu-Beta y Cu-ZSM-5, que alcanzan valores de un 25 y 30 %, respectivamente. A medida que se aumenta la concentración de Oxígeno en la mezcla de reacción, se observa que existe un máximo de conversión en las cuatro estructuras zeolíticas estudiadas en torno a 0.33-0.6 % de O₂, obteniéndose la conversión más alta sobre la zeolita Cu-TNU-9 -85% de conversión- seguido muy de cerca de un 80 % con la Cu-IM-5 y un 70 % con la Cu-Beta. De nuevo la estructura que peores resultados obtiene es la Cu-ZSM-5 con un 63 % de conversión, aunque hay que destacar que la diferencia no es tan notable respecto a las otras estructuras zeolíticas como en el caso de las zeolitas intercambiadas con Co, donde la diferencia era mucho mayor. Con concentraciones más elevadas de O₂, la conversión disminuye en los cuatro casos de estudio.

Para poder entender la actividad catalítica de estas zeolitas intercambiadas con Cu desde un punto de vista de la naturaleza de las especies activas de Cu se han realizado medidas in situ de absorción de rayos X en la región XANES. Los resultados para las cuatro estructuras zeolíticas se muestran en la figura 27.

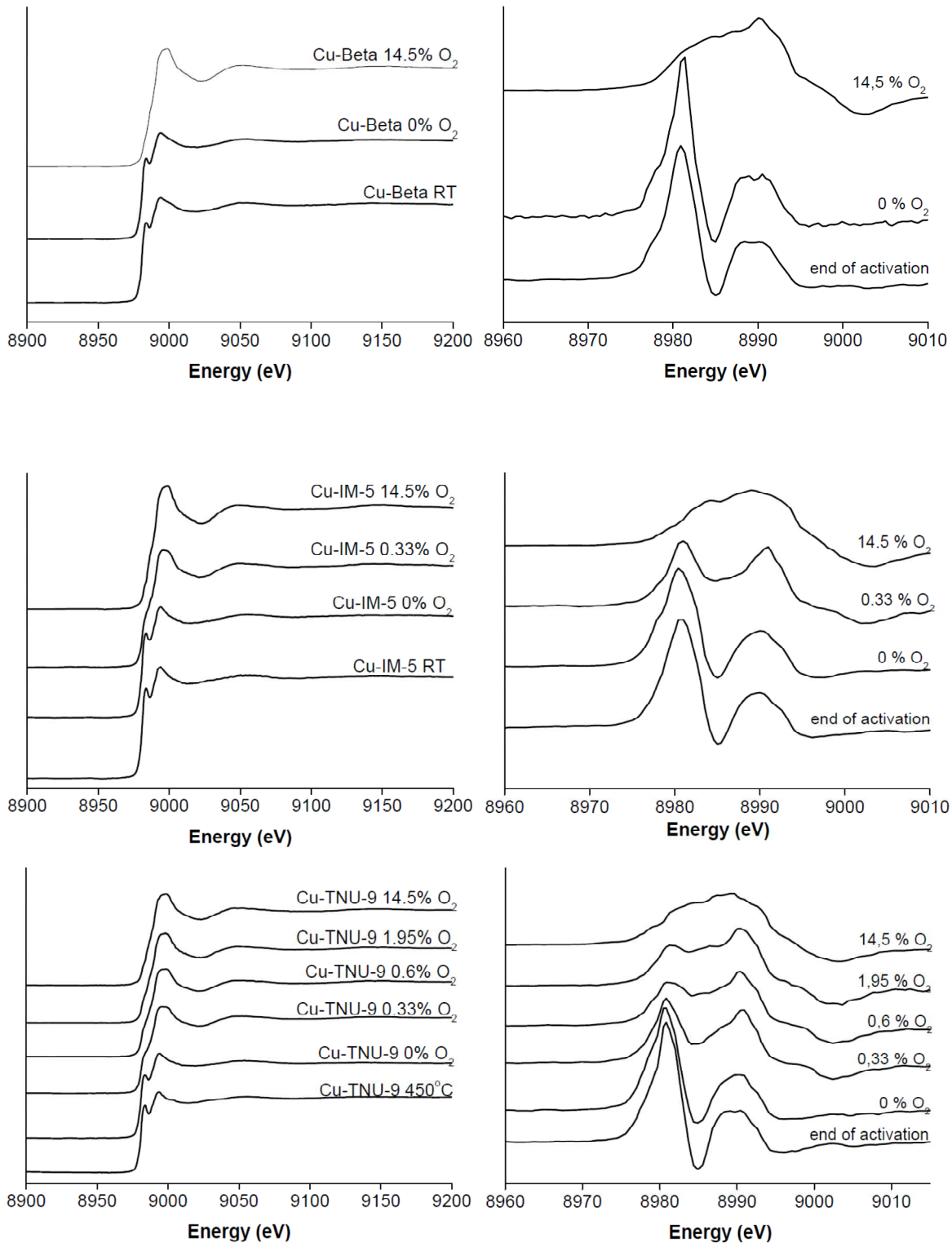


Figura 27. Espectro XANES (izquierda) y primera derivada (derecha) de: (sup) Cu-Beta ;(medio) Cu-IM-5; (inf) Cu-TNU-9.

Todas las muestras de Cu-zeolita tratadas a 550°C en flujo de He, y en ausencia de cualquier otro reactivo, muestran como especie de Cu predominante centros de Cu (I) (fin de la activación, figura 27). En una siguiente etapa, se hizo circular la corriente de propano y NO sobre el catalizador en ausencia de oxígeno, observándose que prácticamente todo el Cu sigue presentándose mayoritariamente como Cu (I); no existe desplazamiento alguno en energía pero si en intensidad de pre-pico y pico, este dato está en buen acuerdo con la nula o baja actividad observada en la reducción de NO en ausencia de O₂ en todos los catalizadores basados en Cu-zeolita (Figura 27). Al introducir O₂ en la corriente de reacción en forma creciente (0.33, 0.6, 1.95 y 14.5 %) se observa, en el caso particular de la Cu-TNU-9 (figura 27c), una clara transición del borde de absorción hacia energías mayores a medida que aumentamos la concentración de oxígeno. Esto evidencia que a medida que aumenta la concentración de oxígeno se incrementa la fracción de centros Cu (II) en el catalizador. Si este dato lo comparamos con el de máxima actividad se encuentran centros de Cu (I) y Cu (II) en el catalizador. Así, podemos hacer una estimación cuantitativa de la proporción de centros Cu (I) y Cu (II) para cada uno de las concentraciones de oxígeno probadas con la zeolita Cu-TNU-9 bajo las condiciones de reacción mencionados en el apartado experimental que se recogen en la tabla mostrada a continuación:

	% Cu (I)	% Cu(II)
Cu-TNU-9 450°C	100%	0%
Cu-TNU-9 0% O₂	100%	0%
Cu-TNU-9 0.33 % O₂	20-30%	70-80 %
Cu-TNU-9 0.6 % O₂	5-10%	90-95 %
Cu-TNU-9 1.95 % O₂	>5%	>95 %
Cu-TNU-9 14.5 % O₂	0%	100 %

Figure 28. Tabla de proporciones de Cu (I) y Cu (II) presentes en la zeolita Cu-TNU-9 a diferentes concentraciones de oxígeno durante la reacción

Se observa un comportamiento Redox similar de los centros activos Cu en las otras zeolitas objeto del presente estudio (figura 27 superior y medio). Por tanto, se puede concluir que el máximo de actividad catalítica en sistemas zeolíticos basados en catalizadores de Cu, el máximo de actividad se observa cuando coexisten especies de Cu (I) y Cu (II) en proporciones comprendidas entre 1:3 y 1:4. El aumento o la disminución de esta relación da lugar a una disminución del comportamiento catalítico de los sistemas estudiados.

4.3.3. INFLUENCIA DE LA HUMEDAD

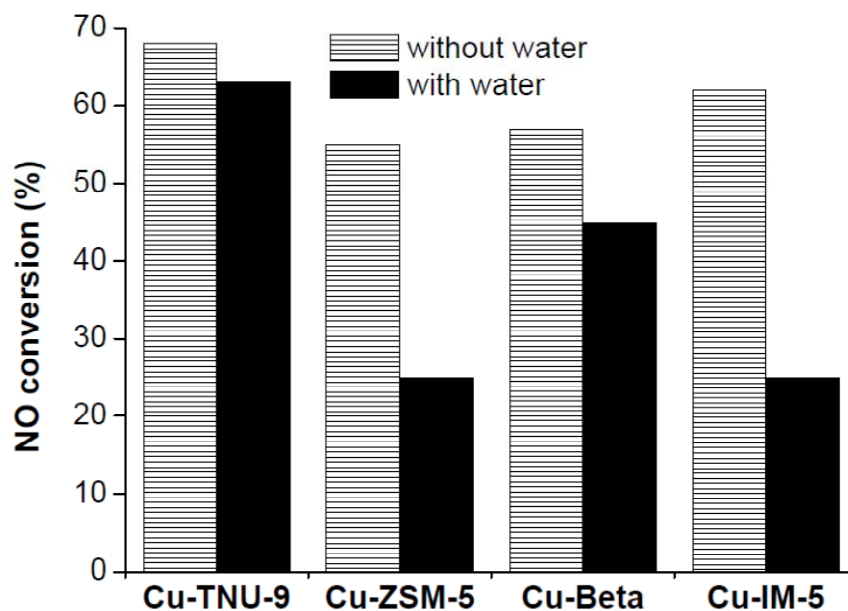


Figura 29. Influencia de la presencia de H₂O en las diferentes estructuras zeolíticas intercambiadas con Cu.

El caso del estudio de la influencia del agua en la actividad del catalizador se ha realizado para las cuatro zeolitas intercambiadas con Cu. Se pueden observar que la actividad no se ve muy afectada por la presencia/ausencia de agua. Es el caso de la Cu-TNU-9, que con la adicción de un 2.5 % de agua sólo pierde un 5% de conversión; mientras que la Cu-Beta por su parte, pierde un 10 % de conversión. ZSM-5 e IM-5 son fuertemente afectadas por la presencia de agua disminuyendo su actividad catalítica en más de un 50%.

CAPÍTULO 5.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La zeolita TNU-9, cuando se intercambia con Cu o Co, muestra una elevada actividad para la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO_x utilizando C_3H_8 como agente reductor, con conversiones máximas de NO de 85% y selectividades hacia N_2 muy próximas al 100%. Además hay que destacar la gran estabilidad hidrotérmica y resistencia frente al O_2 de esta zeolita especialmente cuando es intercambiada con el ión Co.

La información XANES y EXAFS obtenida in situ de la zeolita TNU-9 intercambiada con Cu y Co aporta una visión detallada del comportamiento estructural y naturaleza de los centros activos de estos catalizadores en condiciones catalíticas reales.

Como se ha podido comprobar, en condiciones catalíticas de reacción (450°C , presión atmosférica, 700 ppm de NO, 390 ppm de C_3H_8) los centros de Cu en la Cu-TNU-9 progresivamente se oxidan a medida que se aumenta la concentración de O_2 desde 0 a 14.5%. Los resultados catalíticos muestran que cuando no hay O_2 en la corriente de entrada, la Cu-TNU-9 no es activa y la máxima actividad se obtiene en torno a un 0.33 % de O_2 que coincide con una proporción estimativa de 25% de centros Cu (I) y 75% de centros Cu (II).

En la zeolita Co-TNU-9 el estado de oxidación medio de Co en la muestra no cambia con la concentración de O_2 en la mezcla de alimentación. A 450°C y bajo condiciones catalíticas, la mayoría de centros Co se presentan como Co (II) aunque una pequeña cantidad de Co (III), y esta se mantiene presente, tal y como muestra la primera derivada del espectro XANES. Sin embargo, tal y como ocurría con la zeolita Cu-TNU-9, la zeolita Co-TNU-9 no es activa en ausencia de O_2 y presenta la máxima actividad cuando se suministra un 2-3 % de O_2 . Además, cuando el espectro de absorción de Rayos X de Cu y Co-TNU-9 es comparado con la actividad de otras zeolitas menos activas, se puede observar que todas ellas presentan un comportamiento catalítico y redox muy similar al de la zeolita TNU-9. Estos resultados indican que la actividad de todas las zeolitas estudiadas debe de estar muy influenciada por la estructura de la zeolita y que la variabilidad del comportamiento redox de los centros metálicos no es un pre-requisito para que la zeolita sea muy activa en la reducción de NO. Por otro lado, se ha evidenciado mediante este estudio que un requerimiento esencial para obtener un buen comportamiento catalítico en zeolitas Cu y la Co-TNU-9, es la presencia de los pares iónicos Cu (I)/Cu (II) o Co (II)/Co (III).

También parece fundamental que el tamaño de las especies activas tanto de Cu como de Co ha de ser de tamaños inferiores a 4nm. De hecho la ausencia de picos en la transformada de Fourier de la señal EXAFS de Co en el espectro XAS de la zeolita Co-TNU-9 a distancias interatómicas por encima de 3.5 \AA (no corregidas) indica que los centros Co (II) están altamente dispersos en la estructura zeolítica y se presentan como entidades aisladas o quasi-aisladas, localizándose dentro de los canales de las zeolitas.

La interpretación y evaluación cuantitativa de los resultados EXAFS para las zeolitas intercambiadas con Co nos permiten proponer que la actividad es determinada por la propia estructura zeolítica, siendo el tamaño de poro de gran importancia, ya que éste limitará el tamaño de nanopartícula de CoO_x que pueda formarse en el interior de los canales de las zeolitas. Así, la zeolita Beta presenta un tamaño de poro mayor que la TNU-9 y la ZSM-5, permitiendo la formación de nanopartículas de óxido de Co (II) de mayor tamaño que en

zeolitas de poro medio como la zeolita TNU-9 o IM-5, mientras que la zeolita ZSM-5 permite la formación de nanopartículas de CoO_x más pequeñas que en las otras zeolitas estudiadas ya que posee un sistema bidireccional de poros con cruces de menor tamaño de que las zeolitas TNU-9 o IM-5. Por tanto, parece de vital importancia para la actividad en la reducción selectiva de los NO_x , el equilibrio entre el tamaño de poro de las zeolitas y los óxidos de Co nanométricos formados en su interior. Parece ser que el tamaño de los óxidos de Cobalto más activos es del orden del tamaño de poro de la zeolita Beta. Esta es la razón por la que dicha zeolita se presenta como la zeolita más activa, seguida de cerca por la TNU-9 y la IM-5 y por último la menos activa sería la Co-ZSM-5 que presenta el menor tamaño de poro. Además, la ausencia total o parcial de fases de Co reducido como Co metálico o Co en una fase filosilicato, podría tener influencia en la actividad de estos catalizadores, sugiriendo que, las fases activas de Co deberían de encontrarse en los canales de la estructura de la zeolita y no fuera de esta.

En el caso del Cu se podría aplicar la misma interpretación; sin embargo, el óxido de cobre (de tamaño nanométrico) más activo corresponde a aquellas zeolitas que presentan un tamaño de poro menor como son la TNU-9 y la IM-5. La explicación de la menor actividad en este caso de la Beta puede ser debido a que al disponer de un poro mayor, permite la mayor formación de $(\text{CuO})_n$ oligomérico de alta nucleación. En cuanto a la baja actividad de la Cu-ZSM-5 se debe al igual que la Co-ZSM-5 a la presencia de los óxidos de Cu confinados en un poro demasiado pequeño para ser activos. Por tanto, se concluye que el tamaño óptimo de nanopartícula para la reducción de NO depende de forma muy importante del óxido metálico que se forme, así el diámetro de partícula óptimo para óxidos nanoparticulados de Co es mayor que el de óxidos de Cu.

Como consecuencia, se deduce que el método sintético y la cantidad de metal intercambiado de una zeolita de Cu o Co altamente activa deberán de estar muy bien controlados para obtener una mayor proporción de óxidos metálicos con diámetros adecuados, evitándose en todo caso la segregación de estos óxidos al exterior de la superficie de la zeolita.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

Las zeolitas Cu-TNU-9 y Co-TNU-9 han sido preparadas con un contenido en metal del 2-3 % y grado de intercambio sobre 70%. La actividad catalítica para la reducción selectiva catalítica (SCR) de NO_x usando C_3H_8 como agente reductor ha sido estudiada para diferentes aportes de O_2 y comparada con otras zeolitas intercambiadas con los mismos cationes metálicos Cu y Co: Beta, IM-5 y ZSM-5. Tanto la zeolita Cu-TNU-9 como la Co-TNU-9 muestran altas conversiones de NO (85% máximo) a temperatura 450°C y con una concentración de O_2 en la corriente de entrada entre 0.33-3 %. Además de esta alta conversión, presentan una estabilidad hidrotermal excelente, especialmente aquella que ha sido intercambiada con iones Co.

Se llevaron a cabo medidas in situ de absorción de rayos X (XAS) para lograr entender el comportamiento estructural y electrónico de estos catalizadores bajo condiciones reales de reacción y para identificar qué parámetros son importantes en la actividad para el SCR de NO_x .

Como conclusiones más relevantes de este estudio podemos destacar:

- Los iones metálicos deben estar muy dispersos en los poros de las estructuras zeolíticas y se presentan como entidades aisladas o quasi-aisladas, como se ha podido deducir de los resultados de XAS y XRD.
- Durante la activación a 550°C en He, los centros Cu y Co se reducen completamente a Cu (I) y mayoritariamente a Co (II). Sin embargo, es absolutamente necesario la presencia del par iónico Cu (I)/Cu (II) y Co (II)/Co (III) para que las zeolitas intercambiadas con Cu y Co sean activas.
- La actividad catalítica depende principalmente de la topología, siendo la más adecuada la de la zeolita TNU-9, siendo el tamaño de poro factor de vital importancia. Por ello, es muy importante tener un equilibrio entre el tamaño de poro de la zeolita y el tamaño de los óxidos metálicos de tamaños nanométricos formados en el interior de las zeolitas. Se ha concluido que el CuO nanométrico más activo es más pequeño que el correspondiente CoO más activo. Esta es la razón por la que las zeolitas TNU-9 y la IM-5 intercambiadas con Cu, con tamaño de poro prácticamente similar, son las más activas, seguidas por la Beta y la ZSM-5. Por el contrario, en las zeolitas de intercambio con Co, la más activa sería la Beta, seguida de la TNU-9 y ZSM-5, y finalmente ZSM-5 que sería en ambos casos la menos activa.

BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Bosch H, Janssen F. Formation and control of nitrogen oxides. *Catal Today* 1988;2:369–79.
2. Garin F. Mechanism of NO_x decomposition. *Appl Catal A: Gen* 2001; 222:183–219.
3. 88/540/CEE: Decisión del Consejo de 14 de octubre de 1988 relativa a la celebración del Convenio de Viena para la protección de la capa de ozono y del Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono y enmiendas posteriores.
4. 2003/507/CE: Decisión del Consejo, de 13 de junio de 2003, relativa a la adhesión de la Comunidad Europea al Protocolo del Convenio de 1979 sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia para luchar contra la acidificación, la eutrofización y el ozono troposférico
5. Estrategias de reducción de emisiones contaminantes e inquemados. Línea de investigación de la Universidad de Zaragoza (http://www.unizar.es/lci/lineas/estr_reduccion_emisiones.htm)
6. Lim TH, Jeong SM, Kim SD, Gyenis J. Photocatalytic decomposition of NO by TiO₂ particles. *J Photochem Photobio A: Chem* 2000;134:209–17.
7. Bowering N, Walker GS, Harrison PG. Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25. *Appl Catal B: Environ* 2006;62:208–16.
8. Gross H. US patent 3,370,914
9. Roy S, Hegde MS, Sharma S, Lalla NP, Marimuthu A, Madras G. *Appl Catal B: Environ* 2008;84:341–50.
10. S.B. Hong, H.K. Min, C.H. Shin, P.A. Cox, S.J. Warrender, P.A. Wright, *J. Am. Chem. Soc* 2007, 129, 10870.
11. K. V. Klementiev, VIPER for Windows, freeware; K. V. Klementiev, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 209.
12. J. J. Rehr; R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000) 621.
13. E. A. Stern, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 9825.
14. M. Tromp, J. Moulin, G.Reid, J.Evans, *AIP Conference Proceedings*, XAFS-13, 882, 669 (2006)
15. C. Lamberti, S. Bordiga, F. Bonino, C. Prestipino, G. Berlier, L. Capello, F. D'Acapito, F. X. Llabrés i Xamena and A. Zecchina. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5, 4502–4509.
16. Cu K absorption edge study of cuprate superconductors. G. Sankar, G U Kulkarni and K.R. Kannan. *J. Phys*, Vol 32 n°5, may 1989. Pp L717-L719.
17. W. L. Smith, A. D. Hobson, *Acta Cryst.* B29, 362 (1973)

18. J.N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.* 6, 609 (1953)
19. C. Maurizio, N. El Habra, G. Rossetto, M. Merlini, E. Cattaruzza, L. Pandolfo, M. Casarin, *Chem. Mater.* 22, 1933 (2010)
20. A. Nakatsuka, Y. Ikeda, Y. Yamasaki, N. Nakayama, T. Mizota, *Solid State Communications* 128, 85 (2003)
21. S. Thomson, V. Luca, R. Howe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 615.
22. P. A. Barrett, G. Sankar, R. H. Jones, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9555.
23. A. E. Palomares, J. G. Prato, A. Corma, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 1538.
24. (a) W. L. Smith, A. D. Hobson, *Acta Cryst.* B29 (1973) 362; (b) J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.* 6 (1953) 609.
25. M. Mhamdi, E. Marceau, S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, M. Che, Y. Ben Taarit, F. Villain *Catalysis Letters* 98 (2004) 135.
26. H. Ben Boubaker, M. Mhamdi, Eric Marceau, S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, M. Che, Y. Ben Taarit, F. Villain, *Microporous and Mesoporous Materials* 93 (2006) 62.
27. A. Manceau, G. Calas, *Clay Miner.* 21 (1986) 241.
28. J. Janas, T. Shishido, M. Che, S. Dzwigaj, *Appl. Catal. B. Env.* 89 (2009) 196.
29. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* 1 (1963) 85.
30. W. Li, S. Y. Yu, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1176.
31. (a) B. Modem, P. Da Costa, D.K. Lee, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9633; (b) J. Dedecek, L. Capek, B. Wichterlova, *Appl. Catal. A* 307 (2006) 156.
32. (a) M. H. Groothaert, J. A. Van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7629; (b) M. H. Groothaert, P. J. Smeets, B. F. Sels, P. A. Jacobs, R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 1394; (c) S. Dzwigaj, J. Janas, J. Gurgul, R. P. Socha, T. Shishido, M. Che, *Appl. Catal. B Env.* 85 (2009)1
33. Catalysis for NO_x abatement. Sounak Roy, M.S Hegde, Giridhar Madras. *Applied Energy* 86 (2009) 2283–2297
34. History of synchrotron radiation. Arthur L. Robinson. X-Ray Data Booklet. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California. October 2009

- 35.** Advanced X-ray absorption and emission spectroscopy: in situ catalytic studies. Jagdeep Singh, Carlo Lamberti y Jeroen A. van Bokhoven. *Chem. Soc.Rev*, 2010, 39, 4754-4766.
- 36.** Determining the characteristics of a Co-zeolite to be active for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons. A.E. Palomares, C.Franch, A.Corma. *Catalysis Today* (2011)

