
Resumen en Español

La legislación para eliminar los óxidos de nitrógeno (NO_x) y otros contaminantes es cada vez más estricta en todo el mundo. Las fuentes móviles son uno de los mayores contribuyentes generando emisiones de NO_x y material particulado durante la combustión. Con el fin de eliminar estos compuestos nocivos se necesitan soluciones catalíticas, y son especialmente los sistemas basados en zeolitas, los candidatos más prometedores para la reducción catalítica selectiva de NO_x . Estos sistemas emplean amoníaco como agente reductor en sistemas de post-tratamiento de los gases de escape en motores diésel.

Esta tesis explora el uso de zeolitas intercambiadas con cobre en la reducción catalítica selectiva de NO_x mediante el uso de NH_3 (NH_3 -SCR). Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con distintas topologías, muchas de las cuales ya han sido descubiertas. Por esta razón, distintas topologías ya conocidas se emplearon inicialmente para establecer la relación entre la actividad, la desactivación y la estructura de las mismas. Concretamente, cantidades similares de cobre se introdujeron en zeolitas tipo MFI, BEA, FAU, MOR, FER, CHA, SZR y LEV, cuyo contenido en aluminio era similar. Se demostró que las zeolitas con sistemas de poros tridimensionales eran más activas con respecto a la conversión de NO_x , mientras que la actividad de las zeolitas con poros más pequeños resultó más estable bajo condiciones hidrotermales. Además, se demostró que el tamaño de poro y la dimensionalidad del sistema de poros dictan la formación de N_2O no deseado durante el proceso SCR con amoníaco,

de manera que grandes poros y un mayor grado de dimensionalidad mejoran la formación de N_2O .

La desactivación de las zeolitas por parte de hidrocarburos no quemados (HCs) también puede ser perjudicial para su uso. La influencia de los HCs en el rendimiento del sistema NH_3 -SCR fue estudiada con las zeolitas BEA, MFI y CHA, mostrando un efecto del tamaño de la ventana. De esta manera, el grado de desactivación de los HCs siguió el siguiente orden $Cu-BEA > Cu-MFI > Cu-CHA$. Con el objetivo de entender mejor la influencia de los HCs en zeolitas de poro pequeño, Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34, se eligieron para investigar el efecto de la polaridad en su estructura. Experimentos de adsorción mostraron que cantidades similares de propileno (y sus productos) son adsorbidas en Cu-SSZ-13 y Cu-SAPO-34 hasta 250 °C. Sin embargo, por encima de esa temperatura Cu-SAPO-34 mostró una menor capacidad de adsorción que Cu-SSZ-13. Este hecho se atribuyó a las diferencias en la composición química de los dos catalizadores, lo que conlleva diferentes polaridades en su estructura. La influencia del envenenamiento de las zeolitas por propileno en el rendimiento catalítico se estudió mediante la co-alimentación de propileno durante la reacción de NH_3 -SCR entre 250 y 300 °C. Los resultados mostraron una mayor resistencia para Cu-SAPO-34 con respecto al envenenamiento por hidrocarburos a altas temperaturas que para Cu-SSZ-13, tal y como se esperaba a partir de las diferencias en la adsorción de propileno. A pesar de la distinta resistencia al envenenamiento por HCs de las zeolitas investigadas, la actividad catalítica de todas ellas se recuperó tras un tratamiento a altas temperaturas, en torno a 550 °C, que son perfectamente alcanzables en condiciones de funcionamiento de los automóviles.

La zeolita de poros pequeños Cu-SAPO-34 es un material interesante para su futura aplicación en sistemas NH_3 -SCR puesto que exhibe una alta estabilidad hidrotermal y su producción industrial ya se encuentra disponible. Se investigó su uso y se determinó que una activación a 750 °C es necesaria a fin de explotar todo el potencial de este material. Se probó que la activación involucra la migración de Cu de la región cercana a la superficie hacia los cristales. Dicha migración también se modeló mediante cálculos DFT, contribuyendo al descubrimiento de nuevas mejoras en la atmósfera de activación que posteriormente fueron verificadas experimentalmente. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se incluyó agua en la atmósfera de activación. De hecho, la actividad por átomo de cobre a bajas temperaturas (180 °C) en Cu-SAPO-34 activado resultó ser aproximadamente el doble que la actividad de su homólogo, Cu-SSZ-13, confirmando que la zeolita Cu-SAPO-34 es un candidato muy

prometedor para aplicaciones industriales.

Con el fin de comprender mejor el mecanismo de desactivación hidrotermal de zeolitas basadas en cobre, Cu-ZSM-5 y Cu-IM-5, fueron empleadas como materiales modelo. Estos materiales exhibieron una actividad catalítica muy similar en estado fresco, sin embargo, debido a que el aluminio es más estable en la estructura IM-5, la influencia de la estabilidad de esta topología y la migración de cationes pudieron ser separadas gracias al uso de diversas técnicas de caracterización. Particularmente, se observó que la migración de los iones de cobre de CuO hacia las posiciones de la zeolita de intercambio iónico era facilitada en las condiciones típicas de SCR.

De acuerdo con los hallazgos, se propuso un mecanismo de desactivación para razonar los resultados, teniendo en cuenta la migración reversible de cobre y la formación irreversible de una fase Cu-Al, relacionada con la estabilidad del aluminio en la estructura. Además, este mecanismo también podría explicar las diferencias en la desactivación de zeolitas intercambiadas con hierro y cobre bajo condiciones hidrotermales.