
Resum en Valencià

La legislació per a controlar les emissions dels òxids de nitrogen (NO_x) i d'altres contaminants és cada vegada més estricta en tot el món. Els focus mòbils de combustió són uns dels principals emissors de NO_x i de partícules. Per a eliminar aquests compostos nocius són necessàries solucions catalítiques i entre elles l'ús de zeolites per a la reducció catalítica selectiva de NO_x és una de les més prometedores. Aquest es un sistema de post-tractament dels gasos emesos pel tub d'escapament dels motors dièsel i es basa en l'ús de l'amoniac com a agent reductor dels NO_x formats.

Aquesta tesi explora l'ús de zeolites intercanviades amb coure com a catalitzadors per a la reducció catalítica selectiva de NO_x amb NH_3 (NH_3 -SCR). Les zeolites són aluminosilicats cristal·lins microporosos amb diferents topologies. Per aquesta raó diferents topologies conegudes es varen utilitzar inicialment per a establir la relació entre l'activitat del catalitzador, la seva possible desactivació i l'estructura de les zeolites. En concret, quantitats similars de coure es varen introduir en zeolites tipus MFI, BEA, FAU, MOR, FER, CHA, SZR i LEV, les quals tenen un contingut similar d'alumini. Es va demostrar que les zeolites amb sistemes de porus tridimensionals eren més actives, respecte a la conversió de NO_x , però les zeolites amb porus més menuts eren més estables en condicions hidrotèrmiques. A més es va demostrar que la grandària del porus i la dimensionalitat del sistema de porus és el que dicta la formació de N_2O , que és un subproducte no desitjat en aquesta reacció, de forma que porus grans i

major grau de dimensionalitat afavoreixen la formació de N_2O .

La desactivació de les zeolites per hidrocarburs no cremats (HCs) també pot ser perjudicial per al seu ús. La influència dels HCs en el rendiment del sistema NH_3 -SCR fou estudiada amb les zeolites BEA, MFI i CHA. Es va veure que hi ha una relació entre la grandària de finestra de les zeolites i la desactivació pels HCs, de forma que la desactivació segueix el següent ordre Cu-BEA > Cu-MFI > Cu-CHA. Amb l'objectiu d'entendre millor la influència dels HCs en les zeolites de porus menut, les zeolites Cu-SSZ-13 i Cu-SAPO-34 es varen triar per a investigar l'efecte de la polaritat de ret. Els experiments d'adsorció varen mostrar que quantitats similars de propilè (i dels seus productes) són adsorbides en Cu-SSZ-13 i Cu-SAPO-34 fins a 250 °C. No obstant això, per damunt d'aquesta temperatura Cu-SAPO-34 va mostrar una menor capacitat d'adsorció que Cu-SSZ-13. Aquest fet es pot relacionar amb la diferent composició química dels catalitzadors, que produeix diferents polaritats de ret. La influència de l'enverinament de les zeolites per propilè en el rendiment catalític es va estudiar mitjançant la co-alimentació de propilè en la reacció de NH_3 -SCR entre 250 i 300 °C. Els resultats varen mostrar una major resistència del Cu-SAPO-34 front a l'enverinament per hidrocarburs a altes temperatures, tal i como calia esperar a partir dels resultats obtinguts en l'adsorció de propilè. En qualsevol cas, l'activitat catalítica dels diferents catalitzadors es recupera a altes temperatures, al voltant de 550 °C, que és una temperatura que es sol aconseguir en les condicions de funcionament del automòbil.

La zeolita de porus menut Cu-SAPO-34 és un material interessant per a futures aplicacions en sistemes NH_3 -SCR ja que presenta una elevada estabilitat hidrotèrmica i es produïda industrialment. Es va investigar el seu ús i es va determinar que una activació a 750 °C es precisa per a explotar tot el potencial d'aquest material. Es va comprovar que l'activació implica la migració del Cu des de la regió pròxima a la superfície fins als cristalls. Aquesta migració es va modelar mitjançant càlculs DFT, contribuint al descobriment de noves millores en les condicions d'activació que a posteriori varen ser verificades experimentalment. Els millor resultats es varen obtenir quan es va introduir aigua en l'atmosfera d'activació i l'activitat per àtom de coure a baixes temperatures (180 °C) en Cu-SAPO-34 activada d'aquesta forma va ser el doble que l'activitat del seu homòleg Cu-SSZ-13, confirmant que la zeolita Cu-SAPO-34 es un candidat molt prometedor per a aplicacions industrials.

Amb la finalitat de comprendre millor el mecanisme de desactivació hidrotèr-

mica de les zeolites de coure, es varen utilitzar les zeolites Cu-ZSM-5 i Cu-IM5 com a material model. Aquests materials tenen una activitat catalítica inicial molt semblant, però com l'alumini és més estable en la estructura IM-5, la influència de la estabilitat de ret i la migració catiònica pot esser separada utilitzant diverses tècniques de caracterització. Es va observar que la migració dels ions coure des de CuO a les posicions d'intercanvi de la zeolita és fàcil en les condicions típiques de SCR.

Basant-se en aquests descobriments es va proposar un mecanisme de desactivació que inclou la migració reversible del coure i la formació de la fase Cu-Al que afecta a l'estabilitat de l'alumini en la ret. A més a més aquest mecanisme pot explicar les diferències en la desactivació de les zeolites intercanviades amb ferro i coure en condicions hidrotèrmiques.