

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

---

## Síntesis, caracterización y actividad catalítica de zeolitas de tamaño de poro medio en la reacción de reducción de NO<sub>x</sub>

---

Proyecto Fin de Máster – Química Sostenible

**AUTOR:**

Carlos Fernández Ruiz

**DIRECTORES:**

Susana Valencia Valencia

Antonio Eduardo Palomares Gimeno

*Valencia, 24 de Julio de 2015*

*Agradecer a mis jefes de proyecto, Eduardo y Susana por el tiempo y la dedicación que me han prestado a lo largo de todo el máster y de estos cortos pero intensos 10 meses en Valencia.*

*También agradecer a mis compañeros de laboratorio el trato con el que se me recibió desde el primer momento y con el que se me trató a lo largo de este período que aquí acaba.*

*A mis compañeros de máster, curtidos en mil exámenes y trabajos intensivos, por esas largas horas discutiendo sobre zeolitas, becas y por esas largas horas bebiendo cerveza y perdiéndonos en la noche.*

*En especial a mis padres José Luis y Paloma, por darme esta oportunidad tan grande, y a mi hermano Arturo por apoyarme siempre en la distancia, estuviese donde estuviese.*

*A mis amigos de toda la vida que siempre tienen un comentario de ánimo para esos momentos difíciles.*

*Gracias, a todos aquellos que han me han ayudado y a los que he conseguido sacar una sonrisa, porque ellos también lo han conseguido conmigo.*

*PD: lamento que sea en castellano, el valenciano no ha “cuajao”.*

# ÍNDICE

## **CAPÍTULO I: OBJETIVOS.....Pág.4**

1. Objetivo del proyecto

## **CAPÍTULO II: ANTECEDENTES.....Pág.6**

### **1. CONTAMINACIÓN DE LA ATMÓSFERA.....Pág.7**

- 1.1 Composición y características de la atmósfera
- 1.2 Calidad del aire
- 1.3 Clasificación y origen de los contaminantes
- 1.4 Efectos de la contaminación atmosférica
  - 1.4.1 Disminución del ozono estratosférico
  - 1.4.2 Lluvia ácida
  - 1.4.3 Contaminación o smog fotoquímico

### **2. CATÁLISIS.....Pág.12**

- 2.1 Tipos de catálisis
  - 2.1.1 Catálisis homogénea
  - 2.1.2 Catálisis heterogénea
  - 2.1.3 Otros tipos
- 2.2 Adsorción
- 2.3 Tipos de catalizadores
  - 2.3.1 Zeolitas

### **3. ÓXIDOS DE NITRÓGENO.....Pág.18**

- 3.1 Formación y tipos de NO<sub>x</sub>
- 3.2 Sistemas de control de las emisiones de NO<sub>x</sub>
  - 3.2.1 Medidas primarias para controlar las emisiones de NO<sub>x</sub>
  - 3.2.2 Medidas secundarias para controlar las emisiones de NO<sub>x</sub>

## **CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....Pág.25**

### **1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....Pág.26**

- 1.1 Síntesis de zeolitas
- 1.2 Intercambio iónico

**2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES..Pág.29**  
2.1 Análisis químico  
2.2 Difracción de rayos X  
2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

**3. ENSAYOS DE REACCIÓN CATALÍTICA.....Pág.30**  
3.1 Sistema de reacción  
3.2 Sistema de análisis  
3.3 Descripción de los experimentos

**CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....Pág.35**

**1. ZEOLITAS.....Pág.36**  
1.1 Zeolita ZSM-5 con Cu  
1.2 Zeolita ZSM-11 con Cu  
1.3 Zeolita ITQ-13 con Cu

**2. CONCLUSIONES.....Pág.50**

**BIBLIOGRAFÍA.....Pág.51**

**CAPITULO I:  
OBJETIVOS**

## 1. Objetivo del proyecto

Durante la realización del máster de química sostenible se han estudiado los distintos medios naturales que pueden verse afectados, en mayor o menor medida, por la acción del hombre. Con frecuencia esta acción concluye en una alteración del ecosistema, produciendo contaminación del aire, del agua y de la tierra.

El aire es el medio por el que se propaga con mayor facilidad aquel contaminante que se haya producido, por ello éste no solo puede afectar a distintas zonas del planeta, sino que puede haber una larga distancia entre el origen del foco emisor, y la región contaminada. Este hecho dificulta la identificación del foco contaminante y el tratamiento del problema, y obliga a que minimicen los posibles efectos que el problema pueda causar.

Entre los posibles problemas que pueden darse por la acumulación de contaminantes tenemos la lluvia ácida, el smog fotoquímico, el efecto invernadero y la disminución del espesor de la capa de ozono.

Cada uno de estos fenómenos provoca serias repercusiones, algunas de forma más intensa a corto plazo y otras más severas con el paso del tiempo, por lo que es nuestro deber intentar minimizar la probabilidad de que ocurran o, en la posible medida, minimizar sus efectos y esto se puede conseguir con el uso de nuevos materiales como catalizadores.

El objetivo de este proyecto es la síntesis y caracterización de distintas zeolitas de poro medio que pueden ser utilizadas en una reacción de interés ambiental como es la eliminación de NO<sub>x</sub>, en un proceso de reducción catalítica.

## **CAPÍTULO II: ANTECEDENTES**

## 1. Contaminación de la atmósfera

La contaminación atmosférica, según la definición del ministerio de medio ambiente de nuestro país, consiste en la “presencia en el aire de materias o formas de energía que impliquen riesgo, daño o molestia grave para las personas, medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza (1).

Cabe destacar que da igual la naturaleza del contaminante, pero un compuesto químico se considera como tal, cuando se encuentra en una concentración suficientemente alta como para producir de alguna manera daños o consecuencias negativas. Así los contaminantes del aire pueden ser gases o partículas y su origen principal se encuentra en la combustión.

Las zonas rurales eran antiguamente las principales fuentes de contaminación y de emisión de contaminantes atmosféricos, pero desde la revolución industrial y con el desarrollo de nuevas tecnologías las emisiones fueron creciendo y se hicieron cada vez más intensas, pasando a ser las zonas industriales los principales focos de contaminación.

Poco a poco las consecuencias de estas emisiones se hicieron más evidentes y se empezó a hablar de la calidad del aire en zonas industriales. Es lo que hoy en día se conoce como gestión o regulación medioambiental y esta regulación se inició en Francia, donde surgió el primer decreto que controlaba la actividad de ciertas actividades, y en el que se detallaban procedimientos concretos para la correcta regulación de nuevas instalaciones. Esta práctica con los años se extendió por Europa y se llevó a que se dejase de considerar las zonas industriales con chimeneas humeantes como un símbolo del progreso.

No obstante, con las nuevas tecnologías surgieron también nuevos métodos de medición, cada vez más precisos, que permitían un mejor seguimiento de las emisiones de los distintos contaminantes, una localización de las fuentes de contaminación y permitieron también que se desarrollasen nuevas medidas de prevención o eliminación de estos contaminantes.

Hoy en día existen leyes concretas y decretos, tanto nacionales como internacionales, que limitan las emisiones de los contaminantes atmosféricos.

### 1.1 . Composición y características de la atmósfera

Pero para hablar de contaminación atmosférica debemos empezar contestando a la pregunta ¿qué es la atmósfera? La atmósfera es una envoltura o capa gaseosa que rodea un cuerpo celeste, en este caso, la tierra. Estos gases se encuentran retenidos en ella debido a la gravedad del planeta. Su altura máxima es de 100Km y sus principales funciones son:

- Proteger la vida en el planeta, absorbiendo en la capa de ozono parte de la radiación solar ultravioleta.
- Reducir las diferencias de temperatura entre el día y la noche.
- Ejercer de escudo protector frente a meteoritos.



Su composición es muy variada, aunque sus principales componentes son el oxígeno (O<sub>2</sub> 21%) y el nitrógeno (N<sub>2</sub> 78%), los cuales suman un 99% de la composición total atmosférica.

El 1% restante está formado por un conjunto de gases como son: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub> 0.0314%), argón (Ar 0.934%), y componentes minoritarios como gases nobles, óxidos de nitrógeno, metano (CH<sub>4</sub> 0.0002), hidrógeno (H<sub>2</sub> 0.0005%), vapor de agua, etc. Esta composición es variable según la localización y la estación del año (2).

## 1.2. Calidad del aire

La calidad del aire viene determinada por la concentración de contaminantes atmosféricos que haya en ella. Estos pueden ser partículas o contaminantes gaseosos como el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y el ozono troposférico (O<sub>3</sub>).

La normativa vigente establece los niveles y límites de cada contaminante en la atmósfera, los cuales no deben sobrepasarse para la seguridad y protección de la salud y de los ecosistemas. Para ellos hay numerosas estaciones de medición de contaminación, distribuidas por toda la geografía española.

La normativa europea establece que los límites de concentración de los contaminantes principales en la atmósfera son (3):

Contaminante	Periodo de promedio	Valor límite	Umbral de alerta
SO <sub>2</sub>	Diario	125 µg/m <sup>3</sup>	500 µg/m <sup>3</sup> (en 3 horas)
NO <sub>2</sub>	Horario	200 µg/m <sup>3</sup>	400 µg/m <sup>3</sup> (en 3 horas)
Benceno	Anual	5 µg/m <sup>3</sup>	-
CO	Máximo diario medias móviles octohorarias	10 mg/m <sup>3</sup>	-
PM10	Horario	50 µg/m <sup>3</sup>	-
PM 2,5	Anual	25 µg/m <sup>3</sup>	-
Pb	Anual	0,5 µg/m <sup>3</sup>	-
Ozono	Máximo diario medias móviles octohorarias	120 µg/m <sup>3</sup>	240 µg/m <sup>3</sup> (en 3horas)

Figura 1: Valores límites de calidad del aire establecidos por el ministerio de medio ambiente

### 1.3. Clasificación y origen de los contaminantes

Los contaminantes se pueden clasificar según distintos criterios, como su naturaleza, su origen, su tiempo de residencia en la atmósfera, etc. Una de las clasificaciones más utilizadas se basa en las propiedades y consecuencias de las sustancias contaminantes y en base a ello tenemos:

- Gases acidificantes
- Gases eutrofizantes
- Gases precursores de ozono troposférico
- Partículas en suspensión
- Metales pesados
- Contaminantes orgánicos persistentes (COP)
- Sustancias que agotan la capa de ozono
- Gases fluorados

Las principales fuentes emisoras de estos contaminantes son (fig.2):

- Grandes instalaciones de combustión
- Sector del refino
- Cementeras
- Incineración y co-incineración de residuos
- Transporte

Nuestro proyecto se ha centrado en la síntesis de materiales para el control de las emisiones de NOx por en focos móviles, esto es por el transporte, los cuales son cada día más numerosos (4):

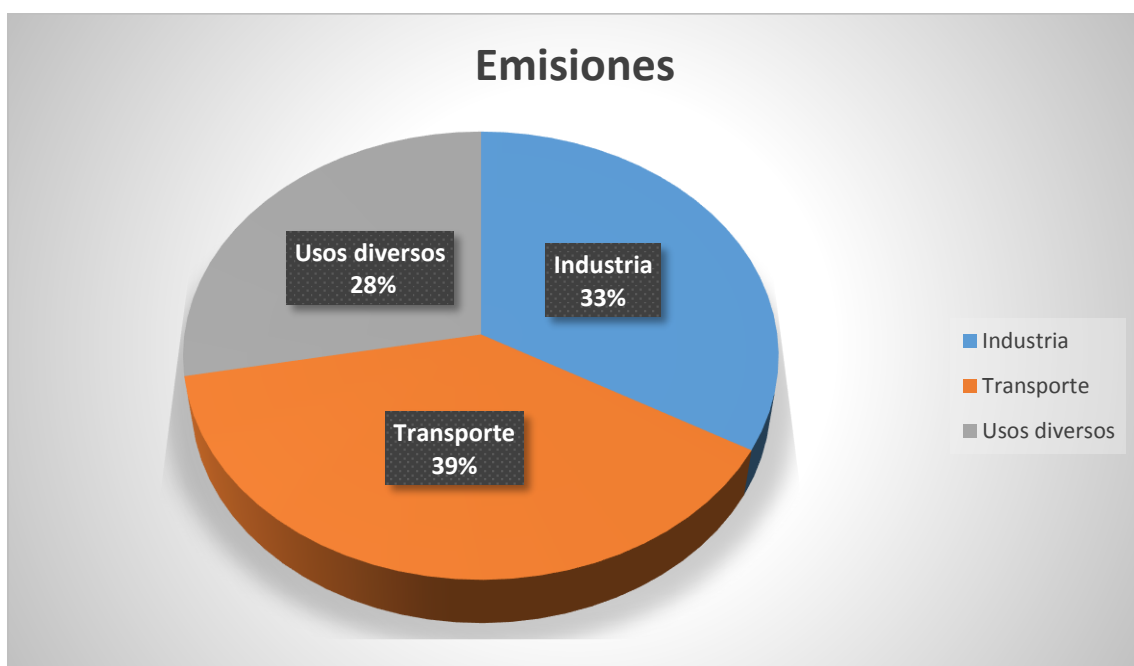


Figura 2: origen de las emisiones de contaminantes atmosféricos

#### 1.4. Efectos de la contaminación atmosférica

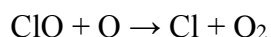
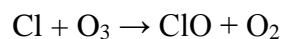
Hemos descrito hasta ahora los principales contaminantes atmosféricos y sus fuentes de emisión, pero hay que considerar también cuáles son los posibles peligros que pueden producir. En esta tesis nos vamos a centrar en aquellos relacionados con los NO<sub>x</sub>, cuya eliminación es el objetivo de la misma.

##### 1.4.1 Disminución del ozono estratosférico

La presencia de altas concentraciones de átomos de cloro en la estratosfera, a causa de los CFC o clorofluorocarburos, altera la concentración del O<sub>3</sub> en esta zona, disminuyendo el grosor de la capa de ozono, debido a la alta reactividad que tiene el cloro con el ozono.

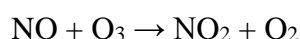
Para que esto ocurra primero tienen que sufrir un proceso de fotólisis, donde se forma el ácido clorhídrico (HCl) o el nitrato de cloro (ClONO<sub>2</sub>) en presencia de nitrógeno, moléculas que no pueden reaccionar directamente con el ozono; pero sí en cambio se descomponen posteriormente dando átomos de cloro y moléculas de monóxido de cloro (ClO) que son los agentes catalizadores que destruyen la capa de ozono.

Se trata de un proceso complejo y largo pero podemos resumirlo en:



Donde el resultado neto es la descomposición de ozono según  $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$ . Además el cloro no se consume durante la reacción, lo que permite que se destruyan miles de moléculas de ozono antes de desaparecer.

También los compuestos de óxidos de nitrógeno participan en este fenómeno según (5) esta reacción:



Es decir, el monóxido de nitrógeno descompone el ozono produciendo NO<sub>2</sub> y oxígeno molecular. Lo que también contribuye de forma progresiva se destruya la capa de ozono.

La disminución del grosor de la capa de ozono tiene consecuencias graves, ya que su función principal es la de evitar la llegada de la mayor proporción de radiación ultravioleta hacia la superficie de la tierra, por lo que si disminuye su grosor, lo hace también su eficacia protectora, lo que podría aumentar las mutaciones cancerígenas.

##### 1.4.2 Lluvia ácida

Se trata de un fenómeno meteorológico anormal debido a la presencia de humedad en el aire, combinada con óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), dióxido de azufre y trióxido de azufre, cuyos orígenes principales son la combustión de carbón y gasóleo pesado.

En presencia de lluvia, los ácidos formados como el ácido nítrico, sulfúrico y sulfuroso caen junto a otros componentes químicos, a la tierra, lo cual puede provocar graves deterioros en el medio ambiente, ya que el pH de esta lluvia es más ácido de la normal.

Esto puede afectar a la fauna acuática, donde los peces sufren los efectos de la acidificación de las aguas naturales, provocando variaciones importantes en condiciones de alimentación y reproducción. También puede afectar al terreno pues lixivia ciertos elementos de la tierra necesarios para los cultivos, además de que pueden producir daños directos en la vegetación de zonas forestales.

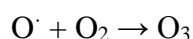
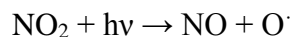
#### 1.4.3 Contaminación o smog fotoquímico

Se conoce como smog fotoquímico a la contaminación atmosférica producida en grandes ciudades como resultado de la combinación de determinadas circunstancias climatológicas y unos determinados contaminantes, como son los NO<sub>x</sub>, compuestos orgánicos volátiles (COVs), ozono, radicales hidroxilo, etc. formados por reacciones llevadas a cabo por la luz solar al incidir sobre contaminantes de origen primario (NO<sub>x</sub> y COVs).

El resultado consiste en una nube de aire de color marrón rojizo cargado de componentes muy dañinos tanto para seres vivos como para materiales. La frecuencia de producción de estos contaminantes es mayor en ciudades con alta densidad de tráfico debido a que las emisiones de los componentes que originan este fenómeno son mucho mayores.

Las inversiones térmicas agravan este fenómeno ya que el aire no se renueva y se dificulta la eliminación de contaminantes.

Las reacciones químicas principales que intervienen en el proceso de formación del smog fotoquímico son (5):



Donde es el dióxido de nitrógeno se descompone en óxido nítrico con ayuda de la radiación solar, fenómeno que forma radicales que reaccionan junto con el oxígeno molecular atmosférico originando así ozono troposférico.

Los efectos de estos contaminantes son:

- Irritación de ojos, garganta y vías respiratorias
- Reducción de visibilidad
- Deterioro en plantas, etc.



*Figura 3: smog fotoquímico en la ciudad de Madrid*

## 2. Catálisis

Se entiende por catálisis al proceso por el cual se aumenta la velocidad en una reacción química, debido a la participación de una sustancia, llamada catalizador, o la disminuye, llamada en este caso inhibidor. Durante el proceso de catálisis el catalizador no se consume en la reacción química, ya que no es un reactivo de la misma.

En teoría el catalizador se puede recuperar una vez finalizada la reacción y obtenido el producto. Sin embargo esto depende de la desactivación que haya sufrido, ya que tras una serie de ciclos de reacción, el catalizador pierde su capacidad de aceleración de la reacción. Esto es debido a que el material termina deteriorándose debido a las condiciones a las que se somete en la reacción.

El aumento de velocidad de reacción en un proceso catalítico se consigue disminuyendo la energía libre de la etapa limitante del proceso, esto quiere decir que si se requería una energía mínima para pasar de reactivos a productos en una reacción química, el catalizador permite disminuir a dicha energía facilitando la reacción.

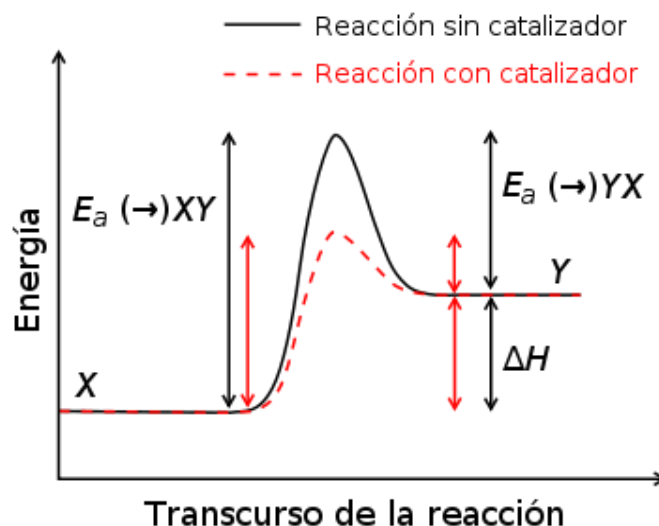


Figura 4: gráfico explicativo de actuación de un catalizador

La energía mínima necesaria de la etapa limitante se llama energía de activación. Los catalizadores permiten minimizarla proporcionando un mecanismo alternativo, que involucra lo que se conoce como estado de transición, que consiste en una configuración particular en un estado intermedio entre el reactivo y el producto.

La ecuación de Arrhenius engloba y define la energía de activación,  $E_a$ , como

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln(k)}{dT}$$

Siendo  $T$  la temperatura,  $R$  la constante de los gases y  $k$  la constante de reacción.

Con frecuencia la constante de velocidad de una reacción se expresa mediante la ecuación de Arrhenius de la forma

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Siendo la constante  $k$  la que define la velocidad de una reacción  $v = k[A]$  donde la velocidad es función a su vez de la concentración de los reactivos.

Es importante destacar que los catalizadores no cambian el rendimiento de una reacción, ya que no tienen efecto sobre el equilibrio químico, sino exclusivamente sobre la cinética. La actividad de un catalizador puede medirse por número de conversiones o TON (Turn Over Number), y su eficiencia como TOF (Turn Over Frequency).

## 2.1 Tipos de catálisis

En general se dice que existen dos tipos principales de catálisis: la homogénea y la heterogénea.

### 2.1.1 Catálisis homogénea

Se denominan procesos de catálisis homogénea aquellos en los que intervienen materiales catalíticos que se encuentran en la misma fase que los reactivos. Actúan cambiando el mecanismo de la reacción y forman un intermedio inestable con alguno de los reactivos. Este intermedio se combina a su vez con otro reactivo dando como resultado la formación de los productos y regenerándose posteriormente de nuevo el catalizador.

Suele darse en disolución líquida y se distingue la catálisis ácida y la catálisis básica. Por otra parte se encuentra la catálisis mediada por complejos metálicos solubles u organometálicos. También puede darse en fase gas.

La catálisis homogénea presenta serias ventajas frente a la catálisis heterogénea. Con normalidad la actividad suele ser mayor, al igual que la selectividad a productos deseados, pues en la catálisis heterogénea es más difícil controlar estos parámetros. En catálisis homogénea se trabaja con baja concentración de reactivos, suele ser reproducible y puede estudiarse de una forma más sencilla. Las condiciones a las que se trabaja con frecuencia son a temperatura ambiente y presión atmosférica, lo que disminuye los costes de producción. A diferencia de los catalizadores heterogéneos, que suelen ser caros debido al uso de metales preciosos como oro, platino, paladio, etc. los homogéneos son más baratos. En cambio la recuperación del catalizador, su regeneración y la separación de los productos son bastante más complicadas, que en la catálisis heterogénea.

### 2.1.2 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea es aquella en la que el catalizador está en una fase distinta a la de los reactivos y se caracteriza por el aporte de una superficie en la que se da la reacción.

Para que la reacción se pueda llevar a cabo, los reactivos deben difundir hasta la superficie del catalizador y adsorberse en él. Cuando la reacción se haya terminado los productos deben desorberse y difundir lejos de la superficie.

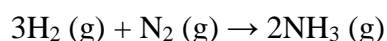
Estos pasos pueden parecer sencillos pero en ocasiones presentan etapas limitantes del proceso catalítico, pudiendo llegar a influir notablemente en la velocidad de reacción. Así la velocidad de reacción dependerá de:

1. Difusión de reactivos hasta la superficie
2. Adsorción de los reactivos en la superficie
3. Reacción
4. Desorción de los productos
5. Difusión de los productos hasta el seno de la reacción

El papel que juega la superficie del catalizador es notorio, ya que es en ella donde se encuentran los sitios activos, responsables de que la reacción se lleve a cabo, y cuanto mayor sea ésta, mayor será la dispersión de los centros activos, y mayor a su vez la probabilidad de que se produzca la reacción.

En aplicaciones industriales, la catálisis heterogénea es la que más utilizada, ya sea para la obtención de productos de interés comercial, o por la de eliminación de agentes contaminantes de gases o líquidos.

Un ejemplo de gran importancia de catálisis industrial es la producción de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno, necesario para la producción de fertilizantes, manufactura de explosivos y otras aplicaciones:



Esta reacción está catalizada mediante un catalizador de hierro (Fe) y óxidos de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Este proceso es conocido como proceso de Haber-Bosch y se da en condiciones de alta presión y temperatura para poder desplazar el equilibrio hacia los productos, siendo la reacción exotérmica.

Debido a que el nitrógeno es un gas muy inerte o con poca tendencia a reaccionar, es necesario el uso de catalizadores para que el equilibrio se pueda alcanzar con mayor rapidez. Las moléculas de hidrógeno y nitrógeno son adsorbidas sobre la superficie del catalizador que ven debilitados sus enlaces covalentes, lo que permite que los átomos de H y N, vuelven a combinarse para dar lugar a la molécula de amoníaco  $\text{NH}_3$ .

Otros procesos también importantes para la industria en la que se usa la catálisis heterogénea son los procesos de hidrogenación de aceites vegetales, en la industria alimentaria, o el craqueo, isomerización y reformado catalítico a la que se someten los hidrocarburos provenientes del petróleo, para su refinación y obtención de combustibles (6).

### 2.1.3 Otros tipos

Como tercer grupo de catalizadores encontramos los electrocatalizadores, organocatalizadores y catalizadores enzimáticos. Se trata de catalizadores más específicos, no tanto en sus características como sí en la finalidad del proceso.

Los catalizadores electroquímicos se aplican en la ingeniería de las pilas de combustible, y contienen varios metales. La organocatálisis engloba aquellos que están formados por moléculas orgánicas que contienen metales con propiedades catalíticas.

Por el contrario los catalizadores enzimáticos son catalizadores biológicos que se ven envueltos en reacciones bioquímicas, en las que aumentan considerablemente su velocidad y suelen ser específicos de cada molécula. Actúan exclusivamente en esa molécula, llamada sustrato y no lo hacen con el resto del sistema. (7,8)



## 2.2 Adsorción

El principal paso en un proceso catalítico suele ser la adsorción. Se denomina adsorción al proceso por el cual los átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. La molécula adsorbida se llama adsorbato y la superficie sólida donde ocurre adsorbente.

Hay dos tipos de adsorción:

- a) **Adsorción física:** también llamada fisisorción, debida a las fuerzas de Van der Waals. La molécula no se encuentra fija en el lugar específico de la superficie y puede trasladarse libremente en la interfase. Su naturaleza química no se ve afectada, y no se establecen enlaces fuertes de atracción con la superficie y no requiere de una alta energía para que pueda llevarse a cabo, por lo que no son necesarias altas temperaturas. Además se pueden formar sucesivas capas de adsorbato.
- b) **Adsorción química:** o quimisorción. En este caso los enlaces son más fuertes con los centros activos del adsorbente. El adsorbato sí sufre una transformación, cuya intensidad dependerá del proceso. Solo es posible la adsorción de una monocapa en la superficie. Al tratarse de un proceso que requiere una mayor energía, la transformación química requiere de una energía de activación.

Debido a que la adsorción es una etapa fundamental en la reacción catalítica, así lo es el estudio de la superficie de los catalizadores, ya que se trata de una interacción directa entre esta y los reactivos-productos en dicha superficie. Es por esto que en catálisis heterogénea, la determinación del área superficial del catalizador es fundamental. (9)

## 2.3 Tipos de catalizadores

Dependiendo del objetivo final que se tenga podemos encontrar diversos tipos de catalizadores, si bien existen algunos que comercialmente son los más utilizados:

- Zeolitas: aluminosilicatos porosos cristalinos.
- Óxidos metálicos: como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc.
- Arcillas: filosilicatos laminares que pueden intercambiar cationes.
- Hidrotalcitas: compuesto octaédrico basado en magnesio, son hidróxidos dobles laminares.

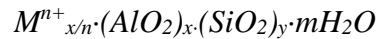
En nuestro proyecto nos vamos a centrar en las zeolitas ya que parecen tener las propiedades necesarias para la eliminación de agentes contaminantes.

### 2.3.1 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos porosos que tienen una estructura cristalina definida, constituida por tetraedros, de elementos (T, forman tetraedros) y cuatro átomos de oxígeno, es decir, unidades de  $\text{TO}_4$ , donde T puede ser silicio (Si) que es el más frecuente, aluminio (Al) o en ocasiones germanio (Ge) u otros elementos, por eso se les suele llamar aluminosilicatos.

Estas unidades tetraédricas están interconectadas entre ellas. Además cuando hay Si y Al, al tener el aluminio ( $\text{Al}^{+3}$ ) menos carga que el silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) el defecto de carga se compensa con cationes de inclusión como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , y con menos frecuencia  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ . Estos, aunque formen parte de la zeolita, están externos a la red, es decir, son cationes extrared y compensan la carga pero no construyen las unidades tetraédricas.

La fórmula general que representa una cavidad o celda unitaria de la zeolita es



donde M es el catión a intercambiar y n su estado de oxidación.

Al ser una red tridimensional de tetraedros se forman cavidades y/o poros de dimensiones moleculares, que se conectan entre ellos formando canales mayores, lo que los hace tener una baja densidad de red.

Dependiendo del tamaño de los poros y cavidades, las zeolitas pueden presentar distintas estructuras como LTA (Linde Type A), FAU (faujasita), EMT, etc. (10)

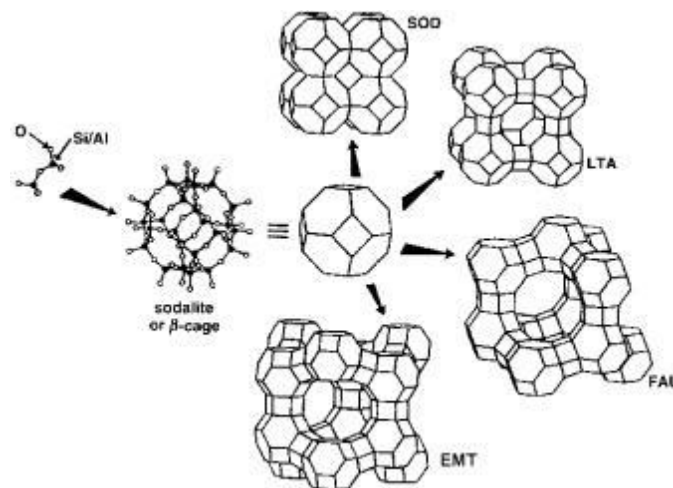


Figura 5: tipos de zeolitas según cavidades

Dependiendo de la apertura de poro, encontramos una limitación de espacio y propiedades características de tamiz molecular, pues entrarán solo en ellos las moléculas de tamaño igual o menor a dichas dimensiones (fig5) (11). El tamaño de poro a su vez está clasificado en

- i. Poro pequeño: 8MR (member ring) –  $3,8 \times 3,8 \text{ \AA}$  tipo CHA (chabacita)
- ii. Poro medio: 10MR (member ring) –  $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$  tipo MFI
- iii. Poro grande: 12MR (member ring) –  $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$  tipo FAU
- iv. Poro ultragrande:  $>12\text{MR}$  (member ring) –  $7,5 \times 7,2 \text{ \AA}$  tipo CFI

De esta forma se puede realizar una adsorción selectiva de moléculas discriminando según el tamaño. Además, el defecto de carga compensado con cationes, mencionado antes, provoca la aparición de centros ácidos en la estructura cuando éstos son protones. Por lo que la zeolita presenta numerosas ventajas como material catalítico, entre las que podemos destacar

- ✓ Selectividad de forma
- ✓ Acidez
- ✓ Posibilidades de generar otros centros activos
- ✓ Estabilidad térmica e hidrotérmica
- ✓ Posibilidad de regeneración

Una desventaja que pueden tener estos materiales es la restringida accesibilidad cuando intervienen moléculas de gran tamaño.

No obstante en la síntesis de zeolitas se pueden modificar numerosas variables lo que permite sintetizar zeolitas muy distintas unas de otras, según la reacción en la que se vaya a utilizar como catalizador. Así, la acidez del material se puede modular pues esto dependerá de la relación Si/Al que tengamos. A mayor concentración de aluminio, mayor acidez tendrá el material, pero a su vez mayor número de defectos tendrá la red y menor estabilidad presentará en condiciones severas.

Las zeolitas pueden tener un origen natural, formándose en las rocas sedimentarias, pero las que actualmente se utilizan en la industria y con mayor frecuencia, son las sintéticas, ya que se pueden modular todas sus propiedades, desde la acidez que presentan hasta qué moléculas entrarán en el espacio intracrystalino. Además se puede “diseñar” de forma que obtengamos redes con canales interconectados o no, así como canales en disposición monodimensional (1D), bidimensional (2D), o tridimensional (3D).

Debido a su propiedad como tamiz molecular, se pueden utilizar en numerosos procesos de separación. Además se usan en procesos químicos como refinado de petróleo, en el que la zeolita tipo Y juega un papel muy importante, permitiendo craquear y obtener fracciones más ligeras de petróleo. También se utilizan como catalizadores en procesos de la industria petroquímica y de química fina.

### 3. Óxidos de nitrógeno

#### 3.1 Formación y tipos de NO<sub>x</sub>

La expresión óxidos de nitrógeno (N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) es aplicada a los compuestos químicos binarios gaseosos formados al combinarse nitrógeno y oxígeno. La forma más habitual de que se formen estos compuestos inorgánicos es la combustión a altas temperaturas, donde el aire suele ser el comburente. Según la valencia del nitrógeno se pueden dar distintas formulaciones y se aplican distintas nomenclaturas:

Fórmula	Nomenclatura sistemática	Nomenclatura de Stock	Nomenclatura tradicional	Propiedades
N <sub>2</sub> O	Monóxido de dinitrógeno	Óxido de nitrógeno (I)	Óxido nitroso (anhídrido hiponitroso)	Gas incoloro, ligeramente tóxico
NO	Monóxido de nitrógeno	Óxido de nitrógeno (II)	Óxido nítrico	Gas incoloro, tóxico, inestable

$N_2O_3$	Trióxido de dinitrógeno	Óxido de nitrógeno (III)	Anhídrido nitroso	Líquido azul, inestable
$N_2O_4$	Tetraóxido de dinitrógeno	Óxido de nitrógeno (IV)	Tetraóxido de nitrógeno	Gas incoloro, muy tóxico y corrosivo
$NO_2$	Dióxido de nitrógeno	Óxido de nitrógeno (IV)	Dióxido de nitrógeno	Gas marrón-amarillo, irritante
$N_2O_5$	Pentaóxido de dinitrógeno	Óxido de nitrógeno (V)	Anhídrido nítrico	Sólido peligroso

Figura 6: tabla de óxidos de nitrógeno, valencias y principales propiedades ambientales

Los más importantes a nivel de contaminantes son el  $N_2O$ , el  $NO$  y el  $NO_2$  debido a su estabilidad a su participación en procesos contaminantes (fig.6) (12).

La formación de  $NO$  el más importante de los tres, se produce principalmente en procesos de combustión debido a las altas temperaturas y al exceso de comburente (aire) lo que permite que  $N_2$  y  $O_2$  del aire se combinen y formen dos moles de  $NO$ . También puede formarse a partir de la oxidación de los compuestos nitrogenados presentes en el combustible.

El principal proceso de generación de los óxidos de nitrógeno son los vehículos a motor, de tipo diésel y una vez liberados al aire forman mediante reacciones fotoquímicas, contaminantes secundarios, como el nitrato de peroxiacetilo (PAN), dando lugar al smog fotoquímico.

### 3.2 Sistemas de control de las emisiones de $NO_x$

#### 3.2.1 Medidas primarias para controlar las emisiones de $NO_x$

Hay una gran variedad de medidas primarias para reducir la formación de óxidos de nitrógeno en las instalaciones de combustión. Estas medidas se basan en la modificación de parámetros de operación o en el diseño de nuevos sistemas de combustión como:

- Combustión con bajo exceso de aire
- Reducción del precalentamiento del aire
- Diseño de “air staging” (aire en etapas)
- “Reburning” (recombustión)
- Quemadores de bajo  $NO_x$

Todos ellos se basan en minimizar la formación de  $NO_x$ , al disminuir los picos de temperatura, el exceso de aire y disminuir el tiempo de residencia. En el siguiente esquema (fig.7) se resumen las distintas medidas (13):

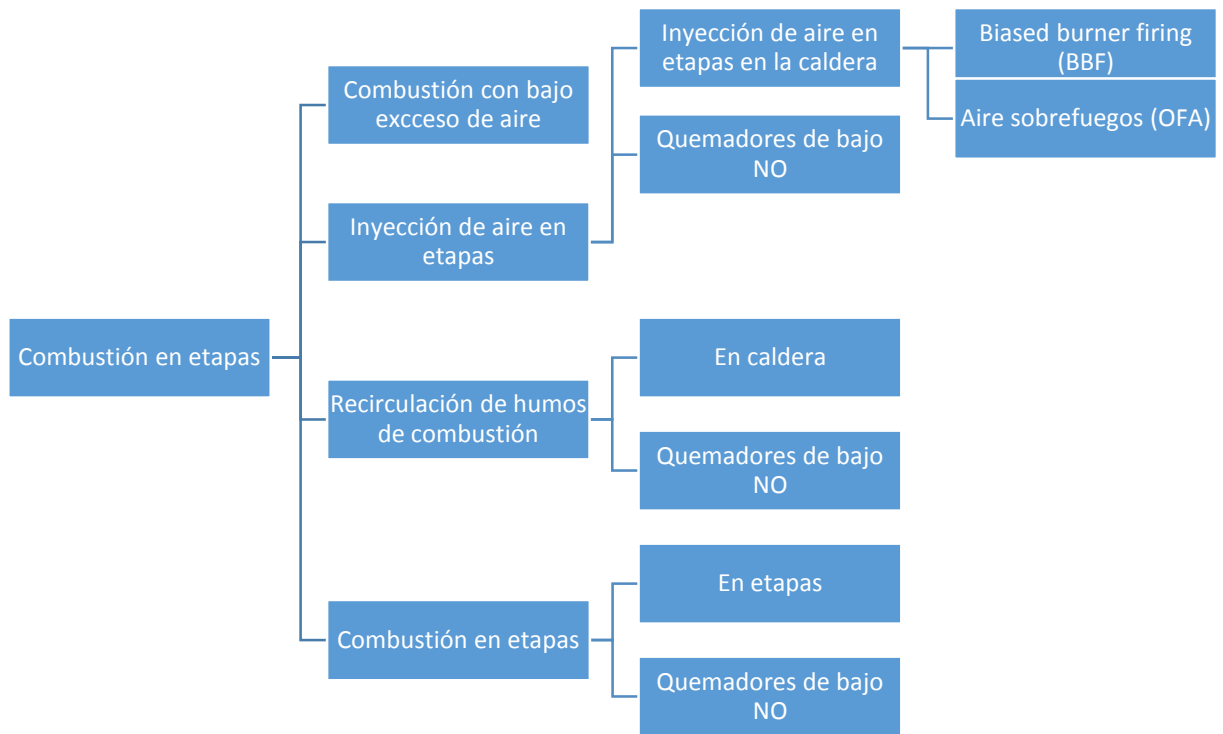


Figura 7: Esquema de las medidas primarias para la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno

### 3.2.2 Medidas secundarias para controlar las emisiones de NOx

Las medidas secundarias consisten en plantas de tratamiento de los gases de combustión para la reducción de los óxidos de nitrógeno que contienen. Pueden implementarse independientemente o junto con medidas primarias de reducción de NOx. La mayoría de estas técnicas se basan en la inyección de amoníaco, urea u otros compuestos, que reaccionan con el NOx de los gases de combustión para descomponerlo en nitrógeno molecular y agua.

Dentro de las posibles tecnologías tenemos:

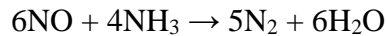
- Reducción catalítica selectiva (**SCR**)

Actualmente los sistemas SCR están operando satisfactoriamente en muchos países de Europa, como Dinamarca, Francia, Austria, Alemania, Italia, Suecia, Holanda y Luxemburgo. Representa el 90-95% del total del control de los NOx, en Europa.

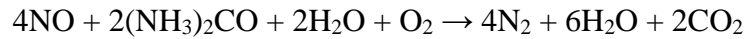
El proceso SCR es un proceso catalítico que se basa en la reducción selectiva de los óxidos de nitrógeno con amoníaco o urea, en presencia de un catalizador. El agente reductor se inyecta en la corriente de humos de aguas arriba del catalizador, la reducción del NOx se realiza sobre la superficie del catalizador a temperaturas entre 300-500°C.

Las reacciones que se llevan a cabo son:

Con NH<sub>3</sub> como agente reductor



Con urea como agente reductor



Cuando se usa amoníaco como agente reductor, generalmente éste es almacenado en disolución acuosa o en estado licuado (hidróxido amónico concentrado) a 1MPa y 20°C.

Los catalizadores que se utilizan normalmente en estos sistemas se soportan en monolitos cerámicos, con estructuras de canales paralelos o metálicos con estructura laminar, ya que esto aporta grandes ventajas frente a los catalizadores convencionales, como es la mayor superficie externa catalítica en contacto con los gases, uniformidad del flujo de gases a través de la placa, baja dispersión axial y, finalmente, minimización de las pérdidas de carga permitiendo el tratamiento de elevados volúmenes de gas.

Los materiales más usados para estos sistemas de eliminación de NO<sub>x</sub> son los óxidos metálicos, las zeolitas y el carbón activo:

- Óxidos de metales pesados: son los más utilizados con las geometrías de panel y placas. Se trata de un material activado con base de TiO<sub>2</sub> al que se le añaden componentes activos como vanadio, wolframio, molibdeno, cobre o cromo. El V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub> amplían el estrecho margen de temperaturas de aplicación de estos componentes, y pueden trabajar entre 300-450°C.
- Zeolitas intercambiadas con metales: son sólidos porosos y cristalinos, pueden trabajar entre 350-600°C, pero tienden a desactivarse debido a la desaluminación de su estructura cristalina a altas temperaturas, en presencia de vapor de agua.
- Óxidos de hierro: partículas de óxido de hierro envueltas en una capa fina cristalina de fosfato de hierro. La temperatura de trabajo oscila entre 380-430°C.
- Carbón activo: mezcla de antracita, hulla o lignito pulverizados con elementos inertes y sinterizados para formar pellets. Suelen operar a bajas temperaturas 100-220°C debido a la inestabilidad del carbono. Sólo se emplean en centrales eléctricas.

También son conocidos por su uso los metales preciosos como el platino, soportados sobre materiales de elevada superficie específica. Son más efectivos o activos que los metales de transición pero menos selectivos y mucho más caros. Además, tienden a oxidar al amoníaco y al SO<sub>2</sub> lo que causa problemas en el sistema. Los rangos de temperatura de trabajo oscilan entre 175-290°C.

Además, hay que tener en cuenta que en los procesos clásicos de SCR puede formarse como subproducto no deseado N<sub>2</sub>O, por lo que es fundamental obtener catalizadores muy selectivos hacia la formación de nitrógeno y agua, evitando la formación de óxido nitroso.

Las principales ventajas de sistemas de SCR son:

- ✓ Puede aplicarse con muchos: gas natural, fuel-oil y carbón.
- ✓ La reacción no genera residuos secundarios.
- ✓ La emisión de NO<sub>x</sub> puede llegar a reducirse en un 90%.

Sin embargo, se requiere de una importante inversión para un equipo de Reducción Catalítica Selectiva.

En los últimos años han surgido estudios de sistemas SCR basados en la reducción selectiva de NO<sub>x</sub> utilizando hidrocarburos como agente reductor, en lugar de amoníaco.

Esto permitiría disminuir los problemas asociados al manejo del amoníaco como la formación de sales de amonio o el escape de gas tóxico por el tubo de escape. Para ello se usan zeolita intercambiadas con metales de transición como Cu, Co u óxidos mixtos de Mg/Al.

Los materiales más utilizados para estas aplicaciones son las zeolitas intercambiadas con Cu. Tienen redes tridimensionales o bidimensionales de canales interconectados entre sí, que permiten, una elevada dispersión del metal y mejorar la actividad de la reacción, la reducción de óxidos de nitrógeno a nitrógeno molecular.

Actualmente no se conoce con exactitud el mecanismo de reacción de reducción de NO con hidrocarburos. Se han propuesto diferentes mecanismos, como la formación de un intermedio de reacción entre el NO y el propano, que sería activado por el Cu y permiten la descomposición del NO en nitrógeno y oxígeno (14). Otros proponen una oxidación previa del NO a NO<sub>2</sub>, el cual al ser más reactivo es reducido por los hidrocarburos o por los compuestos parcialmente quemados.

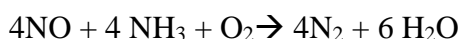
Las zeolitas más estudiadas para estas aplicaciones son MFI, MOR, FAU, BEA, MEL, etc. y los metales más frecuentes Cu y Fe. Las zeolitas con Cu son más activas y ofrecen mayores conversiones de NO, mientras que su estabilidad frente a la humedad es muy baja. Los resultados con Fe muestran una alta estabilidad hidrotermal de la zeolita intercambiada, en cambio la conversión de NO a nitrógeno no son tan altas y producen mayores cantidades de CO en el proceso (15).

- Reducción selectiva no catalítica (**SNCR**)

Se trata de otra medida secundaria para la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno. Se opera sin catalizador, a temperaturas entre 850-1100°C, donde el rango es establecido según el agente reductor usado (amoníaco, urea o amoníaco cáustico).

Suelen ser instalaciones como calderas industriales y plantas de lecho fluido las que aplican estos métodos. En instalaciones de turbinas de gas no se suele emplear debido a los rangos de temperaturas requeridos.

Las reacciones que se llevan a cabo usando amoníaco como agente reductor son las siguientes



Se suele trabajar con dos unidades operacionales, la unidad de almacenamiento del reductor incluye sistemas de refrigeración y evaporación. La unidad de inyección del aditivo en la caldera de la planta permite que tengan lugar las reacciones de descomposición de los NO<sub>x</sub> en nitrógeno molecular y agua.

La elección del reductor, entre amoníaco y urea, viene influenciada por la formación de óxido nitroso. El amoníaco causa insignificantes emisiones de N<sub>2</sub>O, mientras que con el empleo de urea, las cantidades formadas son relativamente altas.

El rango de temperatura de operación para el amoníaco oscila entre 850-1000°C, siendo la óptima 870°C, mientras que para la urea este rango es más amplio (800-1100°C) donde la óptima es de 1000°C.

A continuación se muestra una tabla donde se resumen las medidas secundarias para la eliminación de emisiones de NO<sub>x</sub> en el sector industrial:

Medida Secundaria	Índice de reducción de NO <sub>x</sub>	Parámetros de operación	
		Parámetro	Valor
Reducción catalítica selectiva (SCR)	80-95%	Temperatura de operación	320-420°C (high-dust) 260-320°C (tail-end)
		Agente reductor	Amoníaco, urea
		Relación NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub>	0,8-1,0
		NH <sub>3</sub> no reaccionado	<20mg/Nm <sup>3</sup>
		Disponibilidad	>98,5%
		Relación de conversión SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> con la catálisis	1,0-1,5% (tail-end)
		Consumo de energía como % de la producción eléctrica	0,5% (high-dust) 2% (tail-end)
		Caída de presión en el catalizador	4-10 (10 <sup>2</sup> Pa)
Reducción selectiva no catalítica (SNCR)	(80)%	Temperatura de operación	850-1050°C
		Agente reductor	Amoníaco, urea
		Relación NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub>	1,5-2,5
		Disponibilidad	>97%



		Consumo de energía como % de la producción eléctrica	0,1-0,3%
		Tiempo de respuesta dentro del rango de temperaturas	0,2-0,5 s

*Figura 8: resumen de medidas secundarias para eliminación de NOx*

**CAPÍTULO III:**  
**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

## 1. Preparación de los catalizadores

### 1.1 Síntesis de zeolitas

Se han sintetizado tres zeolitas de una relación Si/Al variable y todos ellos de tamaño de poro medio. En concreto las zeolitas que se han sintetizado son ZSM-5, ITQ-13 y ZSM-11. Posteriormente se realizaron intercambios iónicos con un metal, en nuestro caso Cu.

El procedimiento a seguir para la correcta síntesis en todas ellas es similar, si bien hay algunas diferencias entre ellas, y vamos a detallar los tres procedimientos seguidos:

#### ➤ ZSM-5

La composición que hemos tenido en cuenta para la síntesis de esta zeolita es la siguiente  $3,25 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 30\text{SiO}_2 : 3\text{TPABr} : 9,58 \text{ H}_2\text{O}$ . Para ello se pesa la cantidad adecuada de NaOH, que será la fuente de sodio y se disuelve en agua mili-q. Después se añade el bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) y se agita la mezcla vigorosamente durante 15 minutos. Posteriormente agregamos aluminato sódico ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ) como fuente de aluminio y se deja agitar 30 minutos la mezcla resultante. La fuente de silicio es sílice coloidal (Ludox AS-40) que añadiremos a la disolución directamente y dejaremos agitando otros 30 minutos.

Finalmente el gel resultante con apariencia blanquecina se vierte en dos teflones, repartiendo el peso mitad y mitad, cerrados en sus correspondientes autoclaves de acero y correctamente atornillados y sellados. Los dos autoclaves se colocan en la estufa con agitación a  $175^\circ\text{C}$  durante 3 días.

Una vez pasadas las 72h medimos el pH y filtramos el líquido resultante a vacío en embudo Büchner. Lavamos con abundante agua destilada (2L por cada teflón aproximadamente) y dejamos secar 2h el sólido que resta en estufa a  $100^\circ\text{C}$ . Una vez sacamos el sólido y se enfría, lo pesamos y lo guardamos en un vial de vidrio que etiquetamos.

Para eliminar el orgánico que nos queda en la zeolita llevaremos a cabo una calcinación hasta  $500^\circ\text{C}$  en aire con la siguiente rampa de temperatura que se programa:

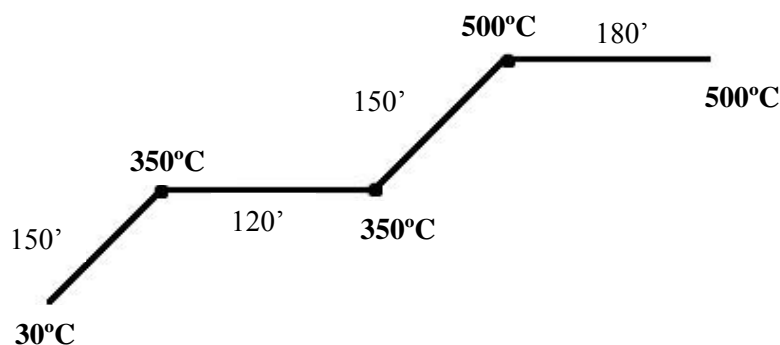


Figura 9: rampa de temperatura programada para la calcinación de la ZSM-5

### ➤ ZSM-11

De una forma similar se procede con la síntesis de esta zeolita con aluminio. Su composición es  $9\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 65\text{SiO}_2 : 0,53(\text{TBA})_2\text{O} : 1300\text{H}_2\text{O}$ . Se realiza una mezcla en disolución acuosa con agua mili-q de NaOH y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , que se deja agitar durante 30 minutos.

Después añadimos, sin detener la agitación, una disolución en agua mili-q de Ludox-AS40 y bromuro de tetrabutil amonio. La mezcla completa se deja agitar durante 2 horas. Después se vierte en 2 autoclaves donde aproximadamente esté repartida a la mitad la disolución en cada una y se intrducen en la estufa, a  $100^\circ\text{C}$  durante 2 días, y a continuación otros 2 días a  $175^\circ\text{C}$ , sin agitación.

Finalmente medimos el pH del líquido obtenido y filtramos a vacío en embudo Büchner, lavando con abundante agua destilada de nuevo (2L aproximadamente). Se deja secar en estufa a  $100^\circ\text{C}$  el sólido durante 2h.

El contenido en orgánico que queda en la zeolita se elimina calcinando la muestra en aire hasta los  $500^\circ\text{C}$  con la siguiente rampa de temperatura programada, igual a la usada en la ZSM-5 con anterioridad:

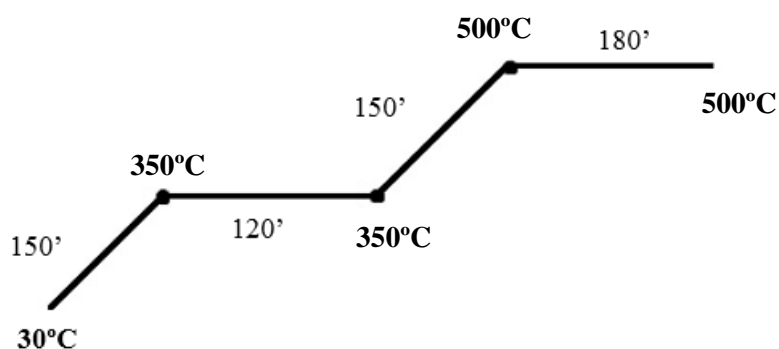


Figura 10: rampa de temperatura programada para la calcinación de la ZSM-11

### ➤ ITQ-13

La composición para esta zeolita es  $\text{SiO}_2 : 0.066 \text{GeO}_2 : 0.01\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.27 \text{R}(\text{OH})_2 : 0.54 \text{HF} : 5 \text{H}_2\text{O}$ . Esta síntesis requiere de un “template” orgánico o plantilla que permite dirigir la síntesis de la estructura de la zeolita, que después eliminaremos calcinando, quedando el esqueleto de la ITQ-13 con sus canales y cavidades vacíos.

Se hace una mezcla de TEOS (tetra etil orto silicato) que será la fuente de silicio, junto con IPA (isopropóxido de aluminio) y el “template” orgánico que es el bromuro de hexametonio, que se deja agitando 15 minutos. Se añaden  $\text{GeO}_2$  que aportará germanio, ayudando a la formación estructural, direccionando en la cristalización el desarrollo de unidades de dobles anillos de 4 miembros; y se adiciona siembra de zeolita ITQ-13 sintetizada previamente en dispersión con agua mili-q. Dejamos agitar la mezcla durante toda la noche (aproximadamente 12 horas).

Una vez obtenido el gel de color blanco y homogéneo donde ya se ha evaporado el agua y el etanol producido, añadimos ácido fluorhídrico y removemos bien manualmente, donde se aprecia la consistencia que adquiere el gel y termina siendo un sólido blanco y arenoso.

El sólido se coloca en dos autoclaves en una estufa a 175°C en continua agitación, durante 72 horas. Finalizado el tiempo de cristalización, medimos el pH de las muestras, que suele estar en torno a 10, se filtra el sólido con abundante agua destilada, en un embudo Büchner a vacío con papel de filtro, y se deja secar en una estufa a 100°C durante 2 horas aproximadamente.

Para eliminar el resto orgánico que pueda quedar en el interior de la zeolita, se calcina la muestra hasta 600°C en aire con la siguiente rampa de temperatura programada:

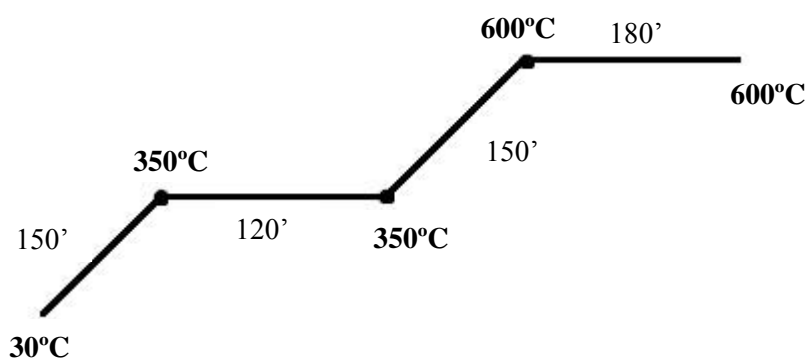


Figura 11: rampa de temperatura programada para la calcinación de la ITQ-13

## 1.2 Intercambio iónico

Para insertar un metal en la matriz sólida de nuestro catalizador llevando a cabo un intercambio iónico, el cual consiste en disolver la cantidad adecuada de acetato de cobre, sal del metal que vamos a utilizar como fuente de cobre, en agua destilada y ponerla a su vez en contacto con el catalizador.

La cantidad de acetato de cobre que se usa dependerá de la cantidad de cobre que pretendamos intercambiar, lo cual definirá el tanto por ciento de intercambio que podremos conseguir.

Para ello se prepara en un matraz de fondo redondo una disolución de agua destilada y la cantidad correspondiente de acetato de cobre, con un agitador magnético para favorecer la homogeneización de la disolución. Una vez disuelta la sal por completo, se añade el catalizador a la disolución y se deja a temperatura ambiente en continua agitación durante aproximadamente 16-20h.

Una vez pasado el tiempo de intercambio, se filtra a vacío con embudo Büchner en papel de filtro, lavando con agua destilada (2L) y se deja secar el sólido resultante en estufa durante 24h a 100°C.

## 2. Caracterización de los catalizadores

### 2.1 Análisis químico

El análisis químico de los catalizadores se llevó a cabo mediante la técnica de ICP (Plasma Acoplado Inductivamente) en un equipo VARIAN 715-ES espectrofotómetro de ICP, en el que las muestras se disgregan en medio ácido durante 24h aproximadamente.

Consiste en hacer pasar por una antorcha plasmática la muestra disgregada en la que se forma una nube atómica y se ioniza debido al campo magnético generado por el plasma. Los electrones generados en el campo magnético son acelerados perpendicularmente hacia la antorcha, donde a altas velocidades, cationes, aniones y electrones colisionarán con los átomos del gas utilizado, comúnmente argón, produciendo mayor ionización.

Estos son estudiados y analizados según la longitud de onda con la que se les incide, siendo la cantidad de luz absorbida después de pasar a través del plasma, proporcional a la cantidad de analito existente en la muestra.

Esta técnica permite conocer la relación Si/Al y confirmar y cuantificar la cantidad de cobre que ha sido correctamente introducida en los catalizadores.

### 2.2 Difracción de rayos X

Para el análisis estructural y confirmación de que los catalizadores sintetizados no contienen gran cantidad de amorfo ni impurezas, se analizan todas las muestras por esta técnica.

Los rayos X son difractados por los electrones que se encuentran alrededor de los átomos al ser su longitud de onda del orden de magnitud de la distancia interplanar del cristal. El haz de rayos X que emerge contiene información sobre la posición y tipo de átomos de la muestra.

Los cristales, al ser repeticiones periódicas, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando así un patrón de difracción característico de la muestra. La ley de Bragg describe el fenómeno de difracción con una sencilla ecuación

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta)$$

Siendo:

- n un número entero
- $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X
- d la distancia entre los planos de red cristalina
- $\theta$  el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Esta técnica es usada en después de cada síntesis, intercambio iónico y si es necesario, calcinación, para asegurar que la estructura del catalizador no ha sufrido cambios.

El equipo que se ha utilizado para el estudio de la difracción de rayos X es un difractor CUBIX PRO PANanalytical, siendo “X’Pert Highscore Plus” el software utilizado para su visualización.

### 2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó un proceso de caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), con un microscopio electrónico de barrido ZEISS modelo “ULTRA 55” de ZEISS OXFORD INSTRUMENTS.

La microscopía electrónica de barrido permite la caracterización de materiales catalíticos en este caso, mediante un estudio de la apariencia del material, estado de agregación y cristalización y otras propiedades físicas, apreciables en la superficie. Tiene una gran profundidad de campo lo que permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

Produce imágenes de alta resolución mediante un barrido de electrones sobre la muestra, que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras de forma tridimensional mediante imagen digital. La resolución suele estar entre 4-20nm.

Las muestras se recubrieron en primer lugar con una capa de carbono y después en otra experiencia con una delgada capa de oro, para permitir una medición más precisa de las imágenes del material.

## 3. Ensayos de reacción catalítica

Para determinar la actividad de los catalizadores preparados se han llevado a cabo ensayos de reacción en lecho fijo, en un reactor continuo de cuarzo, a presión atmosférica.

### 3.1 Sistema de reacción

El reactor utilizado es tubular, de cuarzo, y mide 53cm de longitud y 22mm de diámetro externo. Tiene en su interior una placa porosa de cuarzo donde se soporta el catalizador. Contiene además un tubo concéntrico que llega hasta la placa porosa, donde es colocado el termopar tipo K de cromel-alumel de 25mm de longitud y 0,5mm de diámetro, conectado a un voltímetro digital, que permite hacer un seguimiento de la temperatura en el horno. El controlador de temperatura es un modelo TLK-48.

El horno de calefacción es de tipo convencional con una zona de calentamiento, que es controlada por un regulador proporcional-diferencial-integral. Este encierra al reactor en posición vertical.



Figura 12: horno de calefacción y llaves de reactor/bypass

El funcionamiento del equipo se basa en que los gases entran al sistema de reacción a través de válvulas todo-nada y su caudal se regula mediante un sistema de control de flujo formado por cinco caudalímetros.

Después de que se mezclen los gases ( $\text{NO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{N}_2$  y aire) estos pasan a través de una llave de tres vías, que permite llevar el flujo al reactor o por el bypass, directo al sistema de análisis.



Figura 13: controladores de caudal ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  y aire)



Para evitar que el sistema de análisis pueda verse afectado, se hace pasar previamente la corriente gaseosa por un desecador de cloruro cálcico para eliminar la posible humedad, dirigiéndose después con normalidad al analizador.

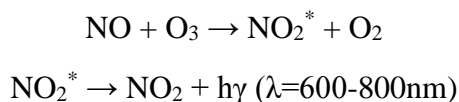
### 3.2 Sistema de análisis

Para analizar los gases se hace uso de un detector de quimioluminiscencia, modelo Thermo62c, para óxidos de nitrógeno. Los métodos luminiscentes se caracterizan por tener una alta sensibilidad por lo que se usan frecuentemente para el análisis el ozono y los óxidos de nitrógeno.



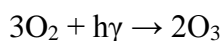
Figura 14: analizador ECO PHYSICS modelo CLD-60 por quimioluminiscencia

En el equipo se genera ozono que se hace reaccionar con el monóxido de nitrógeno, produciéndose  $\text{NO}_2^*$  estado excitado y oxígeno. El NO vuelve a su estado fundamental con la emisión de un fotón lo que permite cuantificar el NO presente de la forma



La luz emitida se mide en un tubo fotomultiplicador, siendo su valor directamente proporcional a la concentración de NO.

El ozono que se necesita se genera en una cámara por la que pasa una corriente de aire u oxígeno y se expone a una radiación UV de forma que



De esta forma se puede determinar en continuo la cantidad de NO en un rango amplio de 0-10000ppm, pudiendo fijar los rangos intermedios en cada experimento según sea necesario.

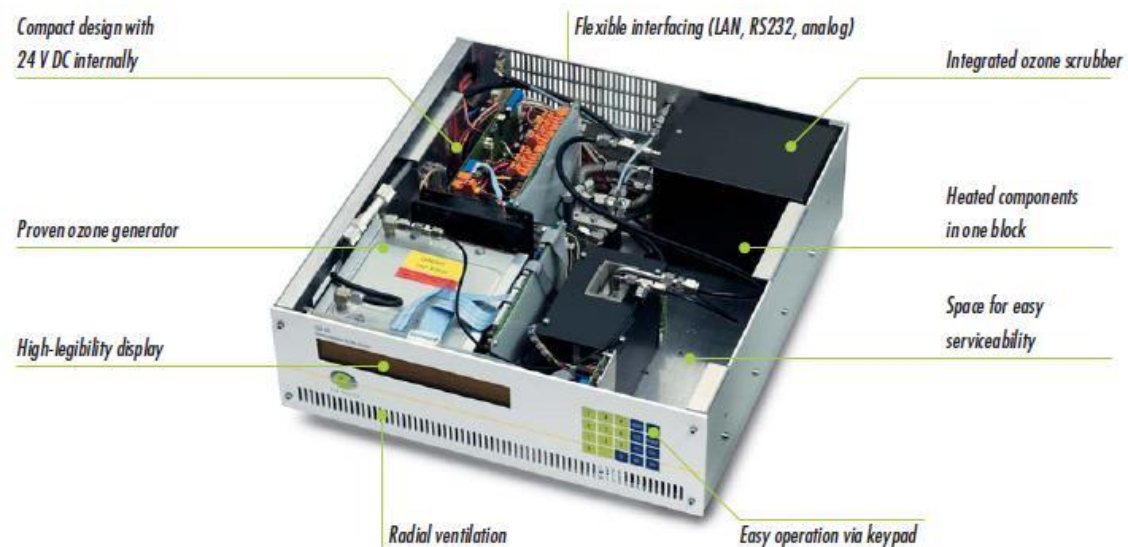


Figura 14: esquema del interior del analizador de la empresa fabricante

### 3.3 Descripción de los experimentos

Se han realizado 5 experimentos con las zeolitas sintetizadas en el sistema descrito anteriormente. El procedimiento completo que se lleva a cabo en cada una de los experimentos es el siguiente:

- 1) Se coloca el catalizador en el reactor. El catalizador ha sido tamizado previamente en un rango de 0,6-0,2mm con un peso aproximado de 400mg y la misma cantidad de CSi, sólido inerte que evita caminos preferenciales y da estabilidad térmica en el lecho del catalizador. La altura del lecho es de 4mm aproximadamente.
- 2) Se cierra y aseguran los extremos del reactor a la línea de gases. El termopar se coloca en el interior del reactor y se cierra el horno.
- 3) Se encienden en el siguiente orden: bomba, analizador y caudalímetros.
- 4) Se hace pasar un flujo de nitrógeno (200mL/min) y se abren las llaves para que pase por el reactor y vayan directamente a venteo.
- 5) Se enciende el controlador de la temperatura y se programa una temperatura de 500°C, que se alcanzará con una rampa de temperatura pre-programada de 7°C/min, y se dejará pasar otra hora más. En total 2 horas.
- 6) Se abren las balas de gases de propano y monóxido de nitrógeno. Se hace pasar por bypass una corriente exclusivamente formada por NO para medir la señal del detector del equipo. Si la señal se diferencia con notoriedad de 1994ppm es el valor de lo que la bala calibrada indica, se recalibra para dicha concentración.
- 7) Se hace pasar el alimento, la mezcla completa de gases (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, N<sub>2</sub>, aire, NO) observando que la concentración que marca el detector sea de 500ppm de NO o próxima a dicho valor.

Gas	Caudal (mL/min)
NO	225,7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	144,6
Aire	300
N <sub>2</sub>	230
Flujo total	900,3

Figura 15: caudales utilizados durante en reacción de reducción de NO

- 8) En el software del ordenador se inicia la visualización de datos (“view”) y automáticamente el cronómetro se enciende, para llevar un seguimiento paralelo del tiempo y de las mediciones.
- 9) Pasados 60 segundos desde que se inició el cronómetro, se abre la llave para que la alimentación pase por el reactor y por el analizador. 10 minutos después se anota la concentración de ppm de NO que marca el analizador y el tiempo de medida.  
Programamos en el controlador de temperatura los 450°C, que será la siguiente temperatura a medir.
- 10) Sucesivamente se irá anotando tiempo en alcanzar la temperatura, a la vez que concentración de NO, dejando 10 minutos de estabilización. Esto se repetirá hasta alcanzar los 200°C, pasando por 400°C y sus equivalentes intermedios. Una vez alcanzado la temperatura mínima de medición, se volverá a medir la temperatura que marque el pico de mayor conversión.
- 11) Por último se apaga el horno, se cierra el software de visualización, se vacían las líneas de gases, cerrando las balas y se purga el reactor y el analizador con N<sub>2</sub>, para evitar contaminación para la siguiente experiencia. La purga se realiza tanto por bypass como por reactor, hacia venteo y hacia analizador.
- 12) Finalmente se apagan caudalímetros, analizador y bomba, en este orden.

Teniendo en cuenta los caudales y concentraciones de gases utilizados para producir la mezcla de reacción, las condiciones con las que se ha trabajado son

Gas	Concentración (ppm)	Concentración bala (ppm)
NO	500	1994
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	800	5014
Concentración O <sub>2</sub> (aire)	7%	
Concentración N <sub>2</sub>	resto	

Figura 16: concentración de reactivos en la reacción de reducción de NO a nitrógeno

**CAPÍTULO IV:**  
**RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

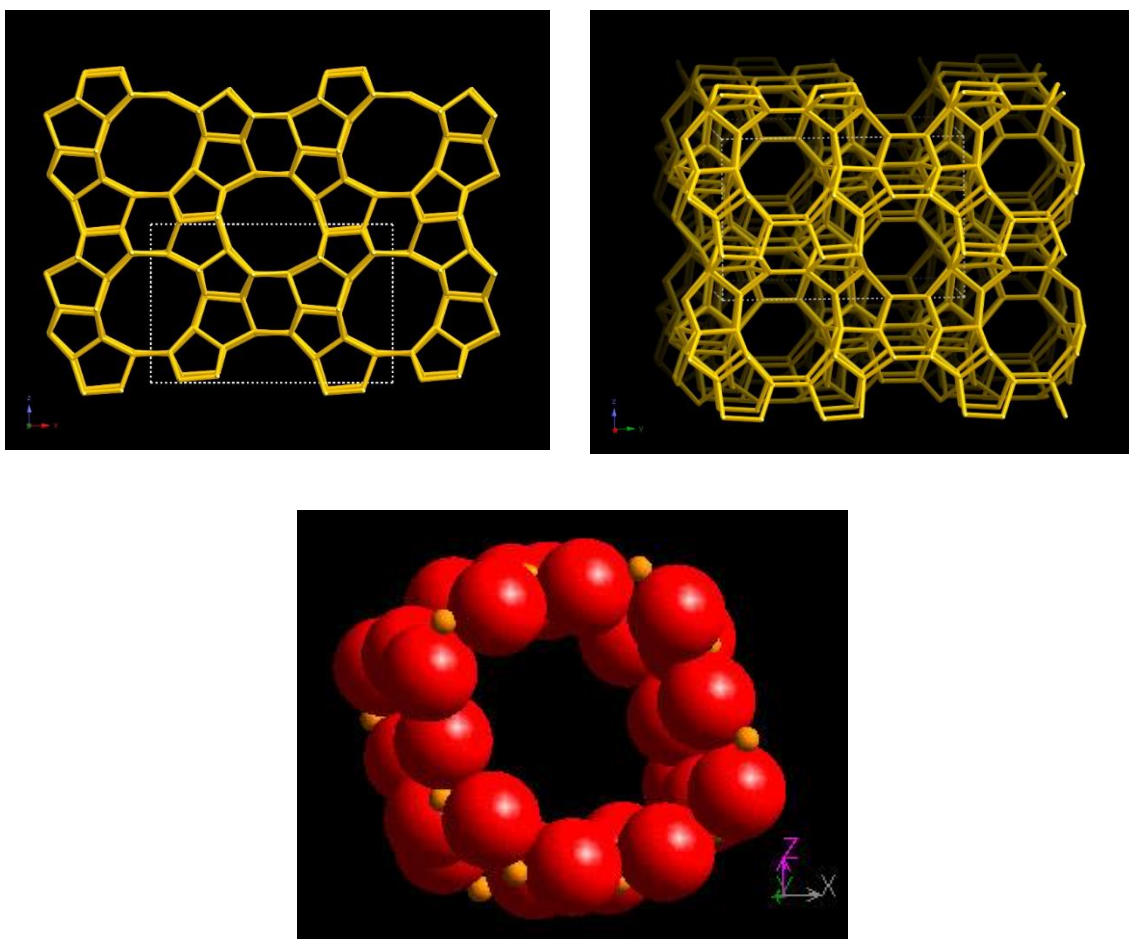
## 1. Zeolitas

### 1.1 Zeolita **ZSM-5** con Cu

La ZSM-5 es un material microporoso sintetizado con la ayuda de bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) como agente director de estructura. Tiene una disposición de canales tridimensional, con un tamaño de poro medio ( $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$ ), con un volumen accesible por celda unidad de 9,81%. La apertura de los canales está delimitada por anillos de 10 miembros (10MR, member rings).

Su composición es  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 27$ ) y su preparación es con frecuencia a alta temperatura y presión en autoclave, preparada con diferentes proporciones de Si y de Al. Su síntesis se preparó para una relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ , por lo que la relación  $\text{Si}/\text{Al} = 15$ .

Su estructura es como muestran las siguientes imágenes (fig.a, b, c) (16,17,18):



*Figuras a, b y c: representaciones de canales, poro y red tridimensional de la zeolita **ZSM-5***

➤ Preparación de las muestras

Esta zeolita servirá de referencia para comparar sus actividades en la reacción de reducción de óxidos de nitrógeno con la de la zeolita ITQ-13 y la ZSM-11 intercambiadas con cobre, que son otras dos zeolitas de poro medio.

La zeolita se sintetizó de la siguiente manera antes de realizar el intercambio iónico. Para ello se tomaron 0,322g de NaOH disueltos en 26,914g H<sub>2</sub>O destilada. Una vez disueltos se añadieron 1,481g TPABr y se dejó en continua agitación 15 minutos. Después se incorporaron 0,349g de aluminato sódico y otra agitación de 30 minutos en esta ocasión.

Se añadieron 8,345g Ludox AS-40, 30 minutos de agitación continua y se introdujo en las autoclaves a 175°C en agitación durante 72h. Al recuperar el líquido resultante, se mide el pH (11,80) se filtra a vacío en embudo Büchner, lavando con abundante agua destilada (2L). El sólido se recupera y se deja secar en estufa al aire durante 2h.

Posteriormente la zeolita se calcinó para eliminar el compuesto orgánico director de estructura, así la calcinación se llevó a cabo hasta una temperatura máxima de 500°C. Se introdujeron en la mufla 2,879g de zeolita sintetizada y se recuperó una cantidad de 2,685g de la calcinada, por lo que hubo una pérdida del 6,74%.

Para el intercambio iónico se pretende un intercambio máximo, del 100%, esto es conseguir una relación de Cu/Al=0,5. Para ello se disuelven 0,135g de acetato de cobre en 80,054g H<sub>2</sub>O (mili-q) y después de una agitación vigorosa en matraz de fondo redondo, se añaden 0,801mg de zeolita ZSM-5 sintetizada, dejándola agitar durante 20h.

Después se filtra el líquido a vacío con embudo Büchner y lavando con 2L de agua destilada. Se dejó secar finalmente 24h a 100°C en estufa, al aire. La relación líquido:sólido para el intercambio es de 100:1. Al analizar la muestra se obtuvieron los siguientes resultados:

Composición de la muestra (% en peso)						
Si	Al	Na	Cu	Si/Al	Na/Al	Cu/Al
37,151	2,968	$0,755 \cdot 10^{-4}$	2,492	12,023	$2,544 \cdot 10^{-4}$	0,356
<b>Intercambio</b>	71%					

Figura 17: resultados de caracterización ICP del intercambio iónico de ZSM-5 con Cu

El intercambio realizado se realizó para un máximo del 100%, lo que correspondería a una relación de Cu/Al = 0,5. Como se aprecia en los resultados de análisis elemental por ICP el intercambio alcanzado no superó el 71%, un poco por debajo del esperado.

En las siguientes figuras se pueden observar los resultados de la caracterización por DRX (difracción de rayos X) comparándolo con el patrón estándar de la ZSM-5, así confirmamos que la zeolita no ha sufrido cambios importantes en el proceso de calcinación y de intercambio iónico.

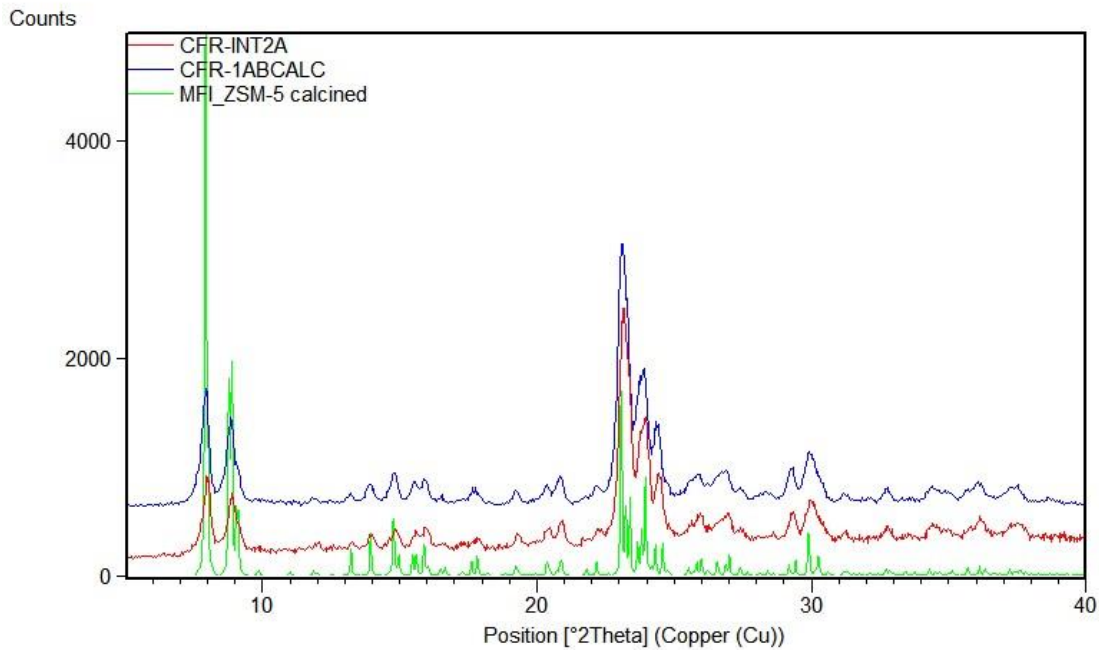


Figura 18: resultados de DRX calcinación de ZSM-5 sin Cu calcinada (CFR-1ABCALC) y con Cu (CFR-INT2A)

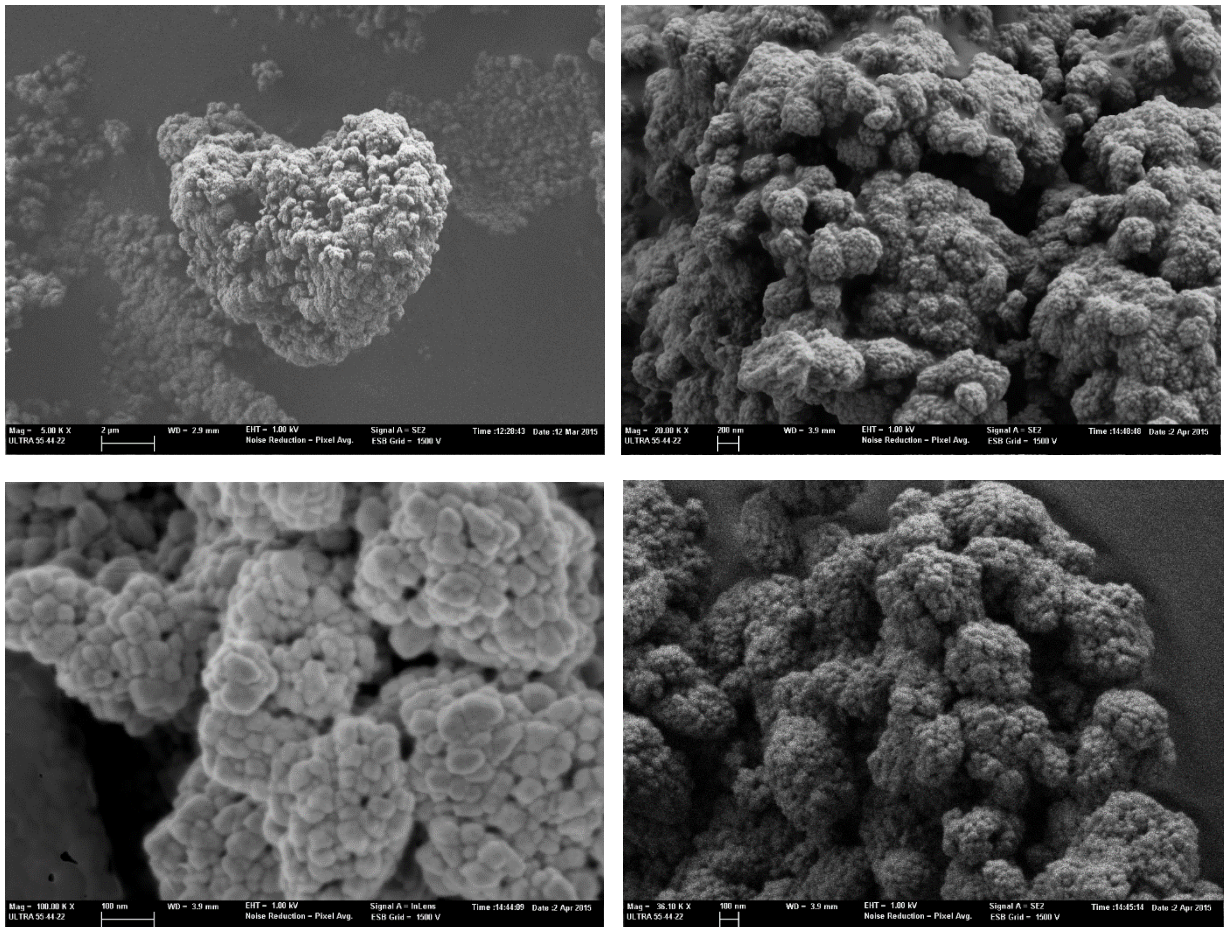
Se ha comparado con el difractograma de la zeolita ZSM-5 calcinada utilizada como patrón que se ha obtenido de la base de datos de zeolitas. Se puede observar que no parecen impurezas en cantidad apreciable y se obtienen los picos característicos de la zeolita ZSM-5, aunque se trata de picos anchos y poco definidos, lo que puede estar relacionado con el pequeño tamaño de los cristales, como se verá posteriormente mediante microscopía electrónica.

Además en la zeolita intercambiada no se aprecian cambios significativos con respecto a la zeolita calcinada sin intercambiar; por lo que se mantiene la estructura de la zeolita ZSM-5. Además, no se observan picos correspondientes a la presencia de óxido de Cu.

➤ Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La zeolita ZSM-5 se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y las imágenes obtenidas se muestran en la figura siguiente.





*Figuras d,e,f y g: imágenes obtenidas por FESEM de ZSM-5*

En las figuras se puede apreciar el estado de agregación de los cristales de la zeolita ZSM-5. Se puede observar cómo se agregan distintas agrupaciones esféricas o semi esféricas de partículas con tamaño inferior a 100nm, lo que confirma el pequeño tamaño de cristal que se podía deducir de los picos anchos observados en el difractograma de rayos X (fig.18).

### ➤ Reacción

Para la reacción se utilizaron las condiciones experimentales expuestas anteriormente. Temperatura máxima de 500°C con una activación del catalizador previa de 2h en N<sub>2</sub>, 500ppm de concentración de NO, 800ppm para el propano, 7%O<sub>2</sub> y resto de N<sub>2</sub> con un caudal total de 900mL/min en la alimentación. Se dispuso un peso de 0.436g de catalizador y la misma cantidad de CSi en el reactor.

En la siguiente figura se aprecian los resultados obtenidos durante el proceso al variar la temperatura de reacción:



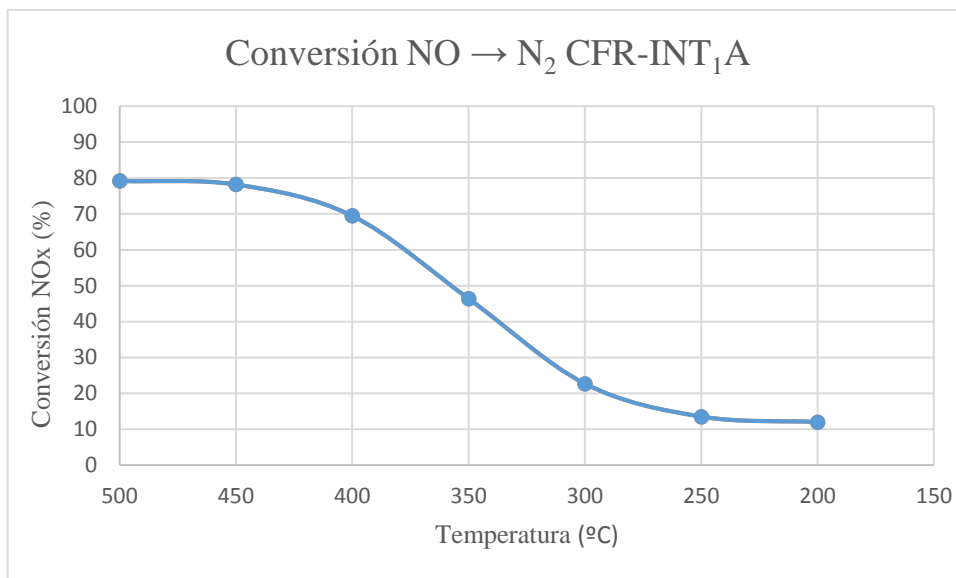


Figura 19: conversión en la reacción de reducción de NO con la zeolita **ZSM-5** no calcinada

Como se puede apreciar en el gráfico expuesto, la conversión máxima que se alcanza es a la temperatura de 500°C, alcanzando así un pico de conversión del 80%. Este máximo se mantiene hasta 450°C, temperatura en la que empieza a bajar la conversión siendo ésta prácticamente despreciable a partir de 250°C.

Estos resultados coinciden con los mostrados descritos en la literatura donde se observan el máximo de conversión a 500-450°C cayendo la misma a partir de los 450°C (19,20,21).

También se realizó la misma experiencia para un catalizador idéntico pero que se había calcinado después del intercambio iónico. Tal como se observa en la fig.20 los resultados obtenidos son similares a los obtenidos con la muestra sin calcinar, aunque la conversión a temperaturas mayores es en este caso, un poco más baja.

El resultado de la experiencia es el siguiente:

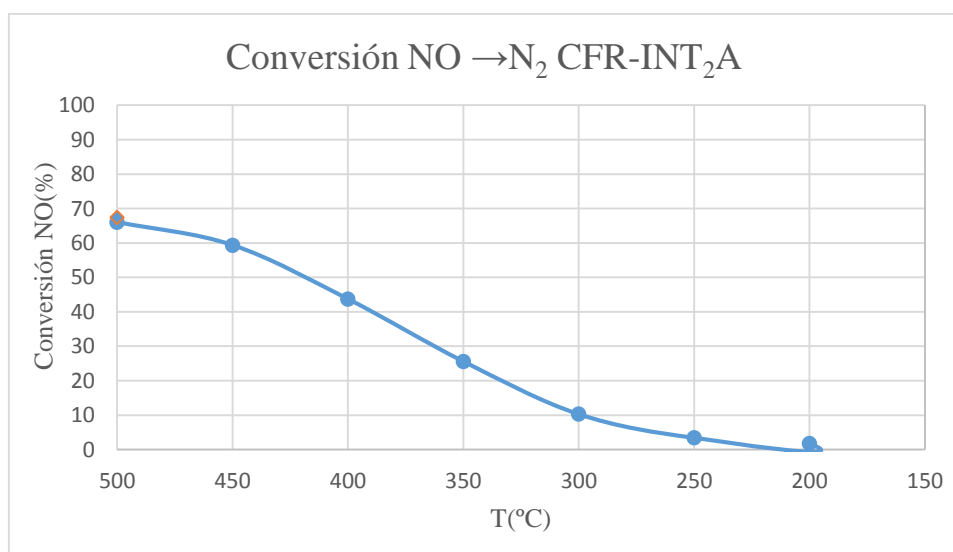


Figura 20: conversión en la reacción de reducción de NO con la zeolita **ZSM-5** calcinada. El punto naranja representa la repetición del experimento a la máxima conversión

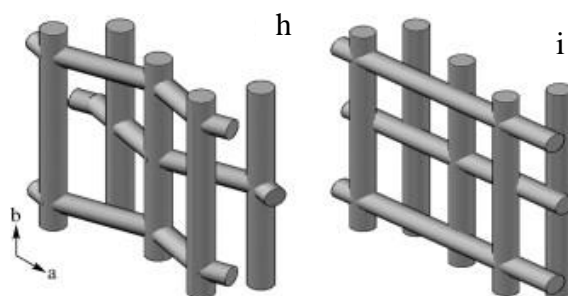
Obtuvimos en este caso una conversión de NO del 67% (frente al 80% conseguido para la zeolita no calcinada). Esto puede ser debido a que tras la calcinación se produjo una aglomeración del cobre presente en la zeolita, lo que pudo afectar a la conversión final obtenida.

Para comprobar la estabilidad del material se repitió tras todo, el punto de temperatura del experimento que había dado la máxima conversión, esto es el experimento a 500°C, observando que no se modificaba la conversión, obteniendo e indicando que no se producía una desactivación del catalizador (fig.20) (22).

## 1.2 Zeolita **ZSM-11** con Cu

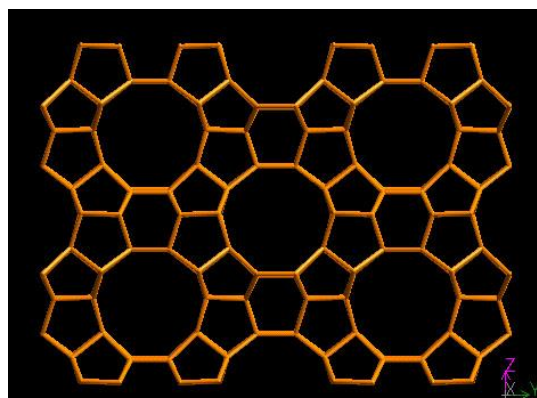
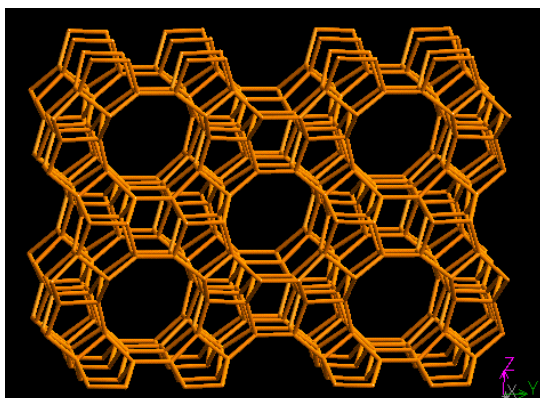
La zeolita ZSM-11 está estrechamente relacionada en cuanto a la estructura y al proceso de síntesis con la ZSM-5 que se ha explicado en el anterior punto. Se trata de un miembro más de la familia pentasil y que posee una densidad de red y tamaño de poro similar a la ZSM-5. En lugar de tener canales sinusoidales e intersecciones rectas como su compañera, la ZSM-11 tiene canales rectos, de tamaño 5,3x5,4Å.

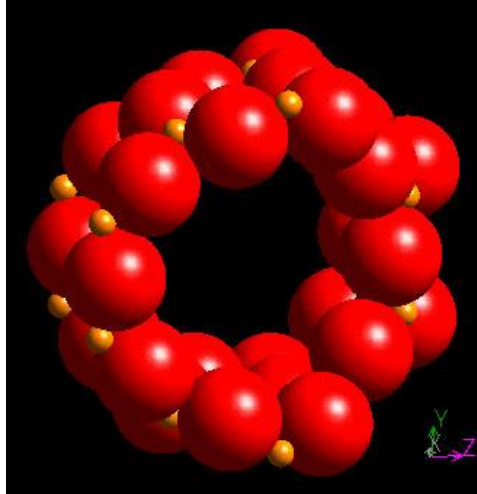
La topología tridimensional de esta zeolita distribuye canales rectos de la forma



*Figura h,i: representación de ZSM-5 y ZSM-11 respectivamente de la disposición tridimensional de los canales en la **ZSM-11***

En esta estructura se esperaría tener un acceso más limitado que en la de ZSM-5 debido a que la accesibilidad entre los poros está algo más restringida. También posee 10 unidades formando los anillos y un volumen accesible del 12.69% por unidad. La distribución de sus canales se dispone en las tres direcciones de los ejes (23). En las siguientes figuras se muestran representaciones de la estructura (fig. j, k, l) (24,25,26).





*Figuras j, k, l: representaciones de canales, poro y red tridimensional de la zeolita ZSM-11*

➤ Preparación de las muestras

Al tratarse de una zeolita de poro medio parecida estructuralmente a la ZSM-5, se estudiará su actividad catalítica para la reacción de eliminación de óxidos de nitrógeno y se compararán los resultados. También ha sido sintetizada e intercambiada iónicamente con Cu.

Se ha escogido sintetizar la zeolita con una relación Si/Al = 32,50 por lo que la relación entre los óxidos correspondientes será de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 65$ . La zeolita se ha sintetizado realizando una primera disolución de 0,965g NaOH en 7,58g H<sub>2</sub>O (mili-q) y 0,87g de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  que será la fuente de aluminio.

Una vez pasados 30 minutos en agitación continua se añadieron 12,545g Ludox AS-40, 0,443g de TBABr (bromuro de tetrabutilamonio) dispuestos previamente en otros 7,58mL de H<sub>2</sub>O (mili-q). La mezcla completa se agitó durante aproximadamente 2 horas.

En dos teflones se reparte la mezcla por igual y se introducen en autoclave de acero inoxidable a 100°C en una estufa sin agitación durante 48 horas, y posteriormente otras 48h a 175°C. Finalizado este tiempo, se midió el pH (11,58) y se filtró a vacío en embudo Büchner con papel de filtro, lavando como es habitual con 2L de agua destilada. Se dejó secar la muestra sólida al aire en estufa durante 2h al aire a 100°C y se realizó la caracterización de DRX correspondiente.

Cabe destacar que la síntesis de esta zeolita (23) se realizó partiendo de unas condiciones descritas en el artículo mencionado, habiendo estado 48h a 100°C y 24h a 175°C, y se obtuvo un sólido con demasiada cantidad de amorfo para considerarlo un sólido cristalino.

También se optó por aumentar aún más el tiempo de cristalización a 175°C durante 72h, y los resultados de DRX mostraban un difractograma similar al del cuarzo. Por lo que los resultados obtenidos para 48h a 100°C y otras 48h a 175°C fue la metodología a seguir

para la síntesis de esta zeolita, ya que se apreciaba una cristalinidad y disposición de los picos similar a la de la ZSM-11 utilizada como patrón.

Para llevar a cabo el intercambio metálico, primero se calcinó la muestra con el mismo programa de temperatura usado para la ZSM-5 con una temperatura máxima de 500°C y un programa, de tiempo total, de 10h.

En el intercambio metálico se utilizó una cantidad de 1,006g de zeolita ZSM-11, 100,077g de H<sub>2</sub>O (mili-q) y 0,062g de acetato de cobre. En continua agitación durante 18h en matraz de fondo redondo se tuvo la mezcla a temperatura ambiente. Se filtró a vacío y lavó con agua destilada, dejando secar finalmente a 100°C en estufa durante 24h. Al analizar las muestras se obtuvieron los siguientes resultados:

Composición de la muestra (% en peso)						
Si	Al	Na	Cu	Si/Al	Na/Al	Cu/Al
38,696	1,770	$1,3933 \cdot 10^{-4}$	1,714	21,862	$7,871 \cdot 10^{-5}$	0,411
<b>Intercambio</b>	82 %					

Figura 21: resultados de caracterización ICP del intercambio iónico de **ZSM-11** con Cu

En los difractogramas obtenidos mediante la caracterización realizada por DRX, se aprecian los picos característicos de la ZSM-11, sin detectarse impurezas ni cantidad apreciable de material amorfo.

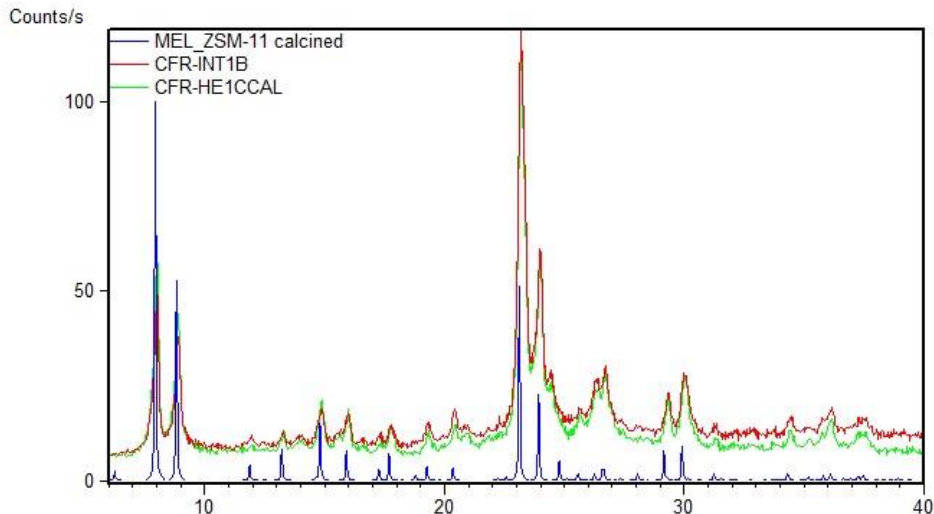


Figura 22: resultados de DRX calcinación de **ZSM-11** calcinada (CFR-HE1CCAL) y con Cu (CFR-INT1B)

En la figura se puede apreciar como la muestra sintetizada y calcinada (CFR-HE1CCAL) y la zeolita intercambiada (CFR-INT1B) muestran patrones de difracción similares entre ellos. A su vez también lo son con respecto a los de la ZSM-11 MEL calcinada utilizada como patrón, por lo que se considera que se ha conseguido sintetizar e intercambiar la zeolita ZSM-11 con Cu sin realizar cambios notables en su estructura.

➤ Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización llevada a cabo mediante microscopía electrónica de barrido aportó las siguientes imágenes, donde se aprecia la textura y estado de agregación de las muestras sintetizadas y que posteriormente se utilizaron en reacción. Se recubrieron con una fina capa de oro para facilitar la captación de imágenes mejorando la conductividad.

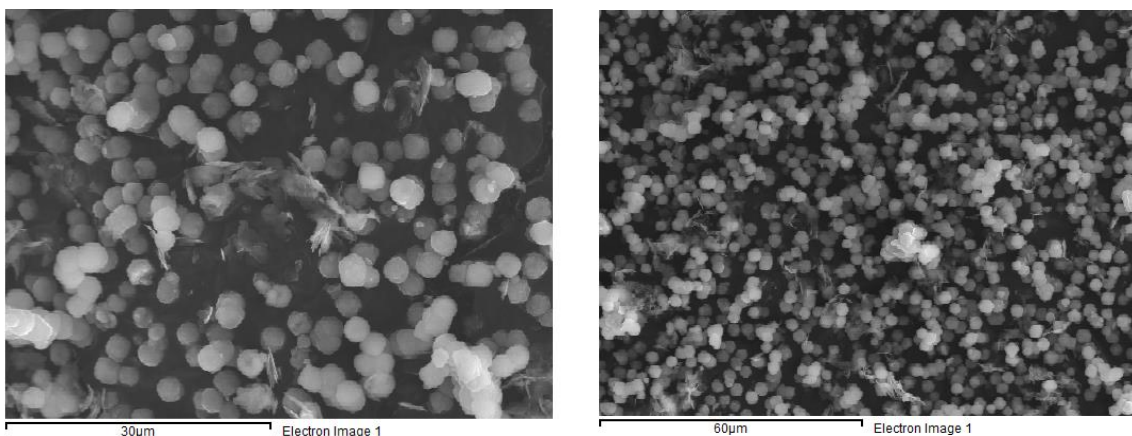


Figura 23: imágenes obtenidas por SEM de ZSM-11

En las imágenes se puede apreciar cristales en forma de pequeñas esferas de varias micras y que no se agrupan alrededor de otras, como veíamos en la ZSM-5 (fig.d,e,f,g). El tamaño de estos cristales es superior al observado en el caso de la ZSM-5 (27).

➤ Reacción

En el reactor se colocaron 0,437g de catalizador y 0,460g de CSi, a una altura de lecho 4mm como es habitual. La activación se programó para una temperatura de 500°C en flujo de N<sub>2</sub> de 200mL/min. La alimentación fue de 500ppm de concentración de NO, 800ppm para el propano y 7% O<sub>2</sub> y resto de N<sub>2</sub> dando un flujo total de alimentación de 900mL/min.

Se obtuvieron los siguientes resultados representados en el gráfico:

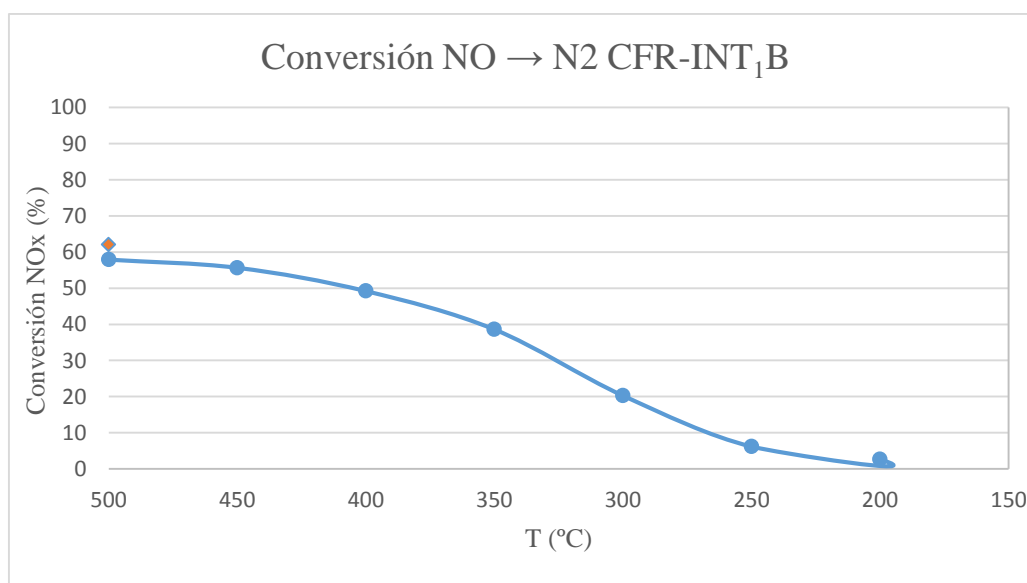


Figura 24: conversión en la reacción de reducción de NO en nitrógeno ZSM-11

Como en el caso anterior la máxima actividad se consigue a 450-500°C, observando una caída constante de la actividad hasta 350°C a partir de la cual, la conversión cae en picado, siendo la actividad finalmente nula a una temperatura menor de 250°C.

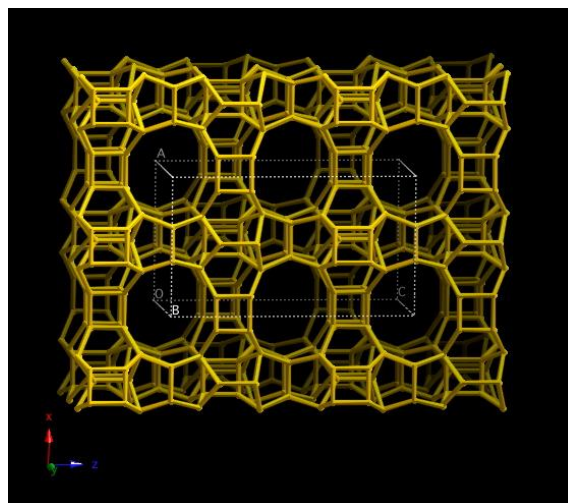
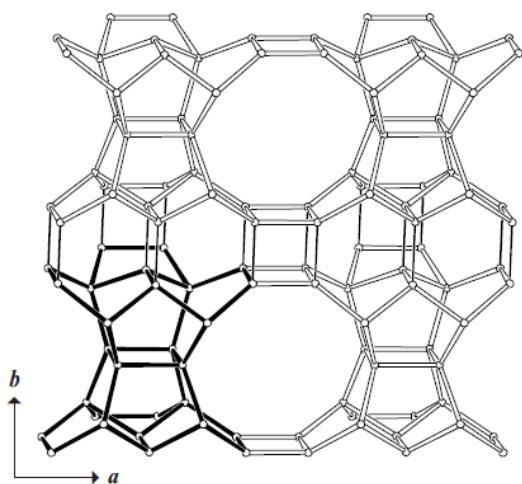
Con el fin de estudiar la actividad del material se repite el experimento que había dado la máxima actividad (el experimento a 500°C) observando que se repetían los resultados obtenidos, lo que claramente indica que no se había producido ninguna desactivación de la muestra.

Comparando la actividad de este catalizador con la de la zeolita ZSM-5 se observa que la primera presenta una mayor actividad a temperaturas altas (superior a 350°C), pero hay que tener en cuenta que esta muestra tiene un menor cantidad en cobre que la primera, lo que podría indicar que el cobre es la especie activa, aunque si se compara la actividad de esta zeolita con la de la ZSM-5 calcinada, en este caso se obtienen resultados similares. Por lo que no es únicamente el intercambio el cobre lo que determina la actividad del material, sino también su dispersión en el soporte zeolítico (28).

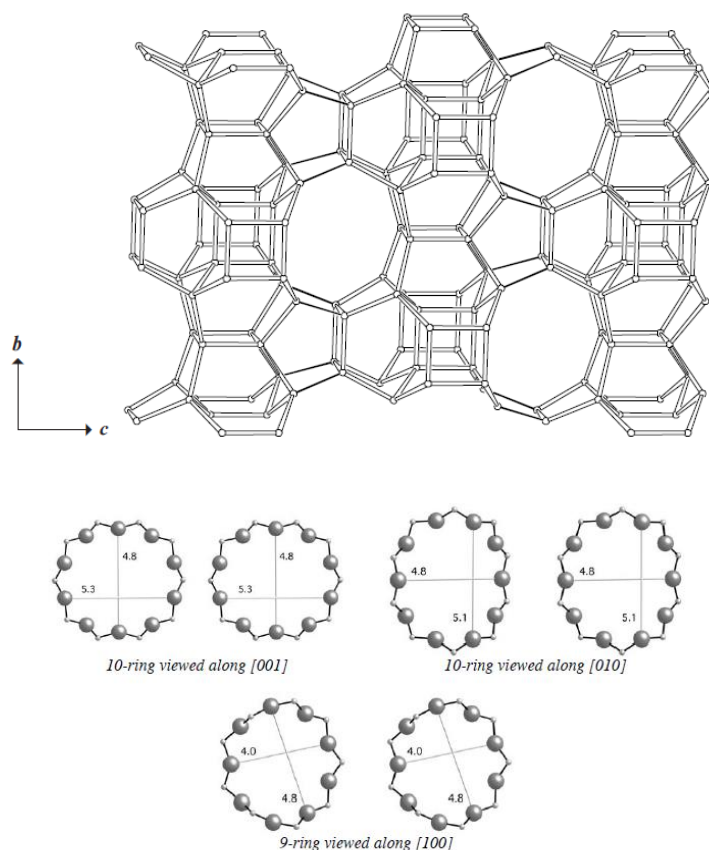
### 1.3 Zeolita ITQ-13 con Cu

Se trata de un material cristalino también de poro medio, dispone de un sistema tridimensional de canales a su vez comprendidos en otros dos conjuntos de canales, cada uno de ellos definido por anillos de 10 miembros de átomos tetraédricamente coordinados, intersectados entre sí, y un tercer conjunto de canales, definidos por anillos de 9 miembros.

Su tamaño máximo de poro es en uno de los canales de 10 miembros de 5,3x4,8Å.







*Figuras m, n, o, p: representaciones esquemáticas de poros, canales y red tridimensional de ITQ-13*

La relación de los óxidos de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  que se perseguía para esta síntesis era de 100:1 por lo que el ratio es  $\text{Si}/\text{Al}=50$ .

Se logró sintetizar mediante el uso de un “template” orgánico, el dihidróxido de hexametonio. Se preparó una mezcla de 3,215g de TEOS (tetraetil ortosilicato), 0,075g de IPA (isopropóxido de aluminio) y 14,989g de dihidróxido de hexametonio (0,61M) preparado en el laboratorio por intercambio iónico con resina. La mezcla se agitó durante 15 minutos.

Después se añadieron 0,117g de  $\text{GeO}_2$  que influye y favorece la formación de dobles anillos de cuatro miembros. El Ge al ser un catión tetravalente estabiliza y permite la formación de estas cajas. Después se añadieron 0,117g de siembra de zeolita ITQ-13 previamente sintetizada dispersos en 2,139g  $\text{H}_2\text{O}$  (mili-q) y durante 24 horas se dejó agitando al aire.

Una vez pasado el tiempo establecido de agitación, en el que se ha evaporado el agua en exceso, se añadieron 0,368g HF (50%).

El sólido resultante que ha perdido toda fluidez, de color blanco, se homogeniza bien y se dispone en dos autoclaves que estarán durante 48 horas a  $175^\circ\text{C}$  en continua agitación. Al recuperar el sólido una vez finalizada esta etapa, se midió el pH (11,00), se filtró a vacío, lavando como es frecuente con agua destilada (1,5-2L), y se dejó secar en estufa a  $100^\circ\text{C}$  para finalizar.

La zeolita resultante se calcinó con la rampa de temperatura que se aprecia en la fig.11 vista anteriormente en el capítulo de experimentación, hasta una temperatura máxima de 600°C ya que se vio que a 550°C no era suficiente temperatura como para eliminar con eficacia el resto orgánico.

El intercambio iónico se realizó de forma similar. 1,002g de catalizador en 100,690g de H<sub>2</sub>O (mili-q) y 0,040g de acetato de cobre disueltos, durante 18 horas aproximadamente en continua agitación, a temperatura ambiente.

Se consiguió recuperar después de la filtración y secado 0,972g de catalizador, un 97% del catalizador dispuesto para el intercambio. Los resultados obtenidos mediante caracterización por análisis son

Composición de la muestra (% en peso)				
Si	Al	Cu	Si/Al	Cu/Al
15,493	0,588	0,520	25,328	0,375
<b>Intercambio</b>		75%		

Figura 25: resultados de composición de **ITQ-13** intercambiada, por análisis SEM-EDX

Posteriormente también se realizó una caracterización por DRX para comprobar que la estructura de la zeolita no se había visto influida por la calcinación ni el intercambio iónico.

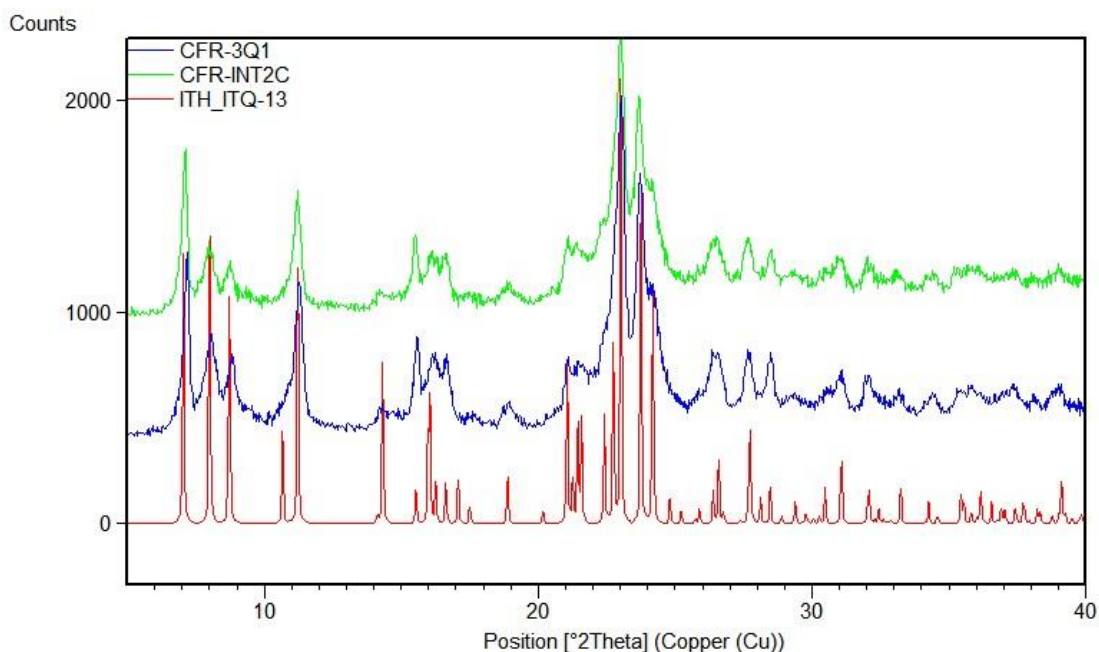


Figura 26: resultados de DRX de **ITQ-13** calcinada (CFR-3Q1) e intercambiada (CFR-INT2C)

En la fig.26 se aprecia como los picos de la zeolita calcinada e intercambiada no son muy estrechos, lo que puede dar a entender que la estructura de la zeolita posee un tamaño de cristal pequeño. Sí se aprecia sin embargo que contiene todos los picos característicos de la misma y que la zeolita sintetizada sí era la que se perseguía obtener.



➤ Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes obtenidas por FESEM para estos catalizadores se muestran en las imágenes siguientes, donde se aprecia el estado de agregación de la zeolita ITQ-13 de forma laminar y aplanada, con pequeñas unidades de forma geométrica unidas por las aristas.

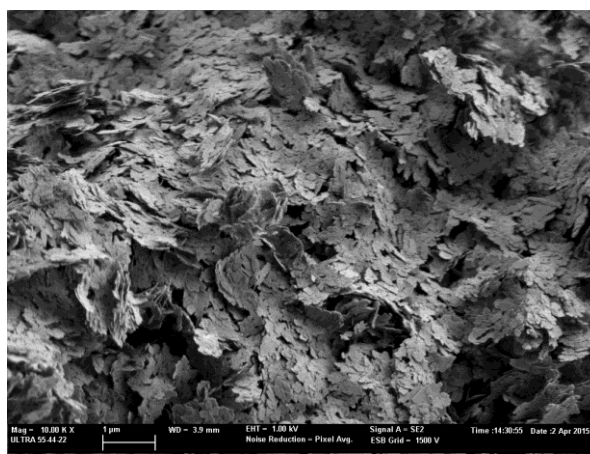
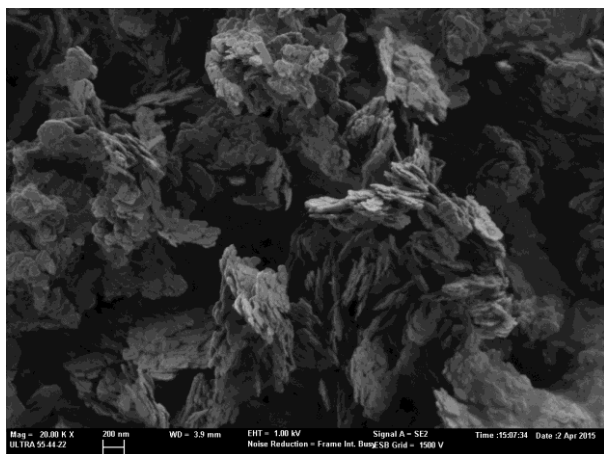
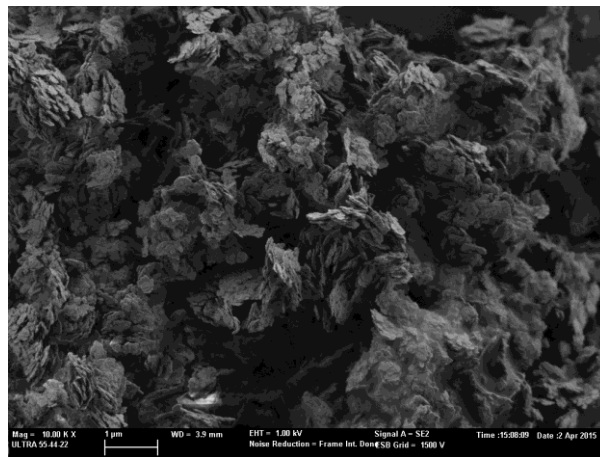
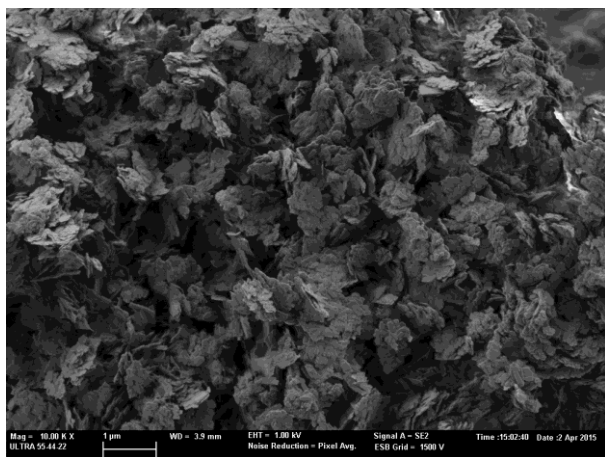


Figura ñ, o, p, q: imágenes obtenidas por FESEM de zeolita ITQ-13

En todas las imágenes se observan pequeñas y finas láminas de cristales agrupados y de acuerdo con lo sugerido mediante difracción de rayos X, tal como se reporta en el artículo (29,30).

➤ Reacción

La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que las anteriores experiencias. Se cargó el reactor con 0,417g de catalizador y 0,456g de CSi, con una altura de lecho de 4mm aproximadamente. La alimentación total dio una señal en el analizador de 494,2ppm de NO por lo que es un valor muy cercano a los 500ppm esperados, se añadieron una mezcla de alimentación de 7% O<sub>2</sub> con el resto de N<sub>2</sub> dando un total de flujo de 900mL/min.

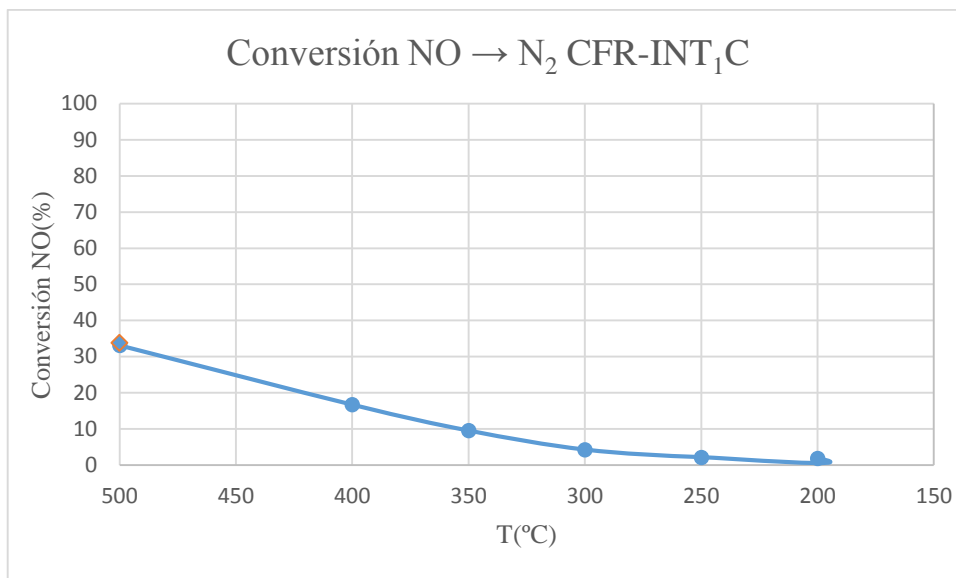


Figura 27: conversión en la reacción de reducción de NO en nitrógeno **ITQ-13** no calcinada (el punto naranja muestra el experimento a 500°C, máxima conversión repetido)

En este caso la conversión máxima alcanzada fue de un 33% a los 500°C disminuyendo paulatinamente la conversión al disminuir la temperatura. Los resultados obtenidos en este caso fueron mucho peores que los obtenidos con las otras zeolitas no superando en ningún momento el 35% de conversión final. Esto podría estar relacionado con el menor contenido en cobre de esta zeolita, la cual contiene menos aluminio y por tanto por el mismo grado de intercambio, la cantidad de cobre disponible para la reacción es mucho menor. Como en casos anteriores se comparó la estabilidad del material repitiendo el experimento que daba la máxima actividad, observando que no cambiaba, lo que indica que no había habido desactivación del catalizador.

Finalmente se estudió la actividad del catalizador tras calcinar la muestra después del intercambio, observando que en este caso los valores eran los mismos en la muestra intercambiada sin calcinar. Este resultado es lógico pues al haber menor cantidad de cobre, éste está más disperso y es más difícil que se aglomere.

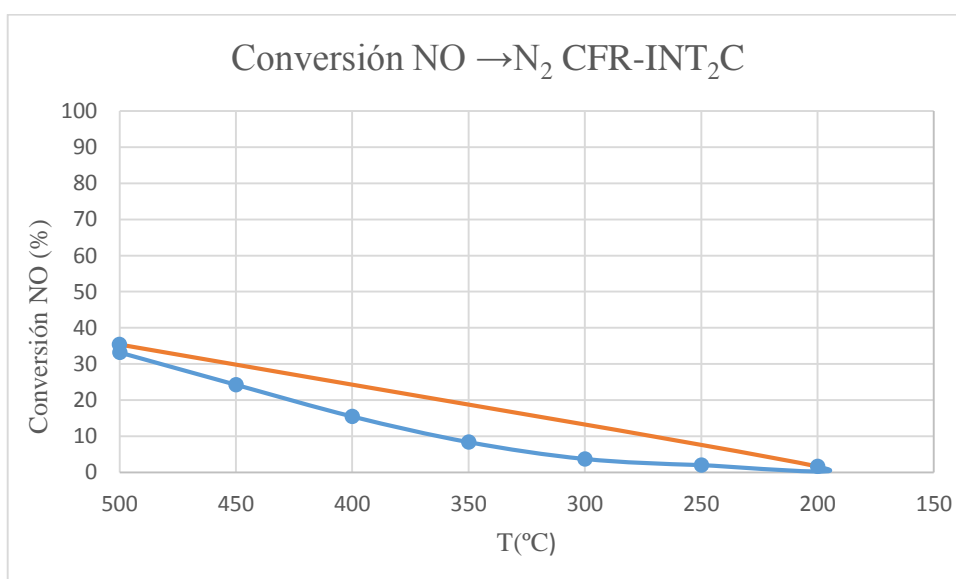


Figura 28: conversión en la reacción de reducción de NO en nitrógeno **ITQ-13** calcinada

## 2. Conclusiones

A la vista de los resultados podemos decir que ha sido la zeolita ZSM-5 la que mejores resultados ha dado. Su conversión máxima ha sido del 80% a 450-500°C en las mismas condiciones de reacción que las otras zeolitas.

En segundo lugar los mejores resultados se obtienen con la zeolita ZSM-11 ya que ha tenido una conversión cercana al 62%. Por último la zeolita ITQ-13 tiene una conversión bastante menor, del 35% en el máximo de temperatura.

No es de extrañar que las zeolitas ZSM-11 y ZSM-5 hayan tenido resultados parecidos en conversión ya que sus estructuras son similares, por ello la conversión debe ser relacionada con la cantidad de Cu que se ha logrado intercambiar y permanece en la zeolita, y con la dispersión y distribución del mismo en los canales. Esto se puede relacionar con la distribución de los canales en ambas estructuras zeolíticas.

Mientras que la zeolita ZSM-5 posee canales distribuidos tridimensionalmente, de forma sinusoidal a lo largo de la estructura, y que intersectan con otros canales; la zeolita ZSM-11 tiene canales rectos a lo largo de la estructura, y como veíamos anteriormente, podría ser decisivo para el acceso de los reactivos.

Al tener una distribución de canales más fija y compacta, menos accesible que la zeolita ZSM-5, los reactivos pueden no tener la misma facilidad para acceder al interior de la misma, encontrar los centros activos y junto con otros reactivos reaccionar. Veíamos que la adsorción era la etapa fundamental en la reacción catalítica heterogénea. Por lo que puede ser este impedimento, lo que dificulte el acceso de los reactivos, y su adsorción y por tanto su reacción, por lo que disminuye el rendimiento de conversión del material para esta reacción. Finalmente la zeolita ITQ-13 presenta una menor actividad al tener una menor cantidad de aluminio, lo que hace que la cantidad de cobre a intercambiar sea mucho menor.

En conclusión las zeolitas más activas en este caso van a ser aquellas que puedan intercambiar una mayor cantidad de cobre y en las cuales el cobre esté bien disperso y no se aglomere.

## Bibliografía

---

- (1) <http://www.magrama.gob.es>
- (2) Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguera, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Cambridge : CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2001
- (3) Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Informe Evaluación de la calidad del aire 2013
- (4) ECODES. Calidad del aire y salud. 2010. pág. 64
- (5) Baird, Colin. Química Ambiental. New York, USA : Reverté S.A, 2001
- (6) Bencic, Sandra. Ammonia Synthesis Promoted by Iron Catalyst. Michigan : s.n., 2001
- (7) Spivey, J.J. Catalysis. J.J.Spivey. Cambridge : The Royal Society of Chemistry 2005 Vol. 18
- (8) Chemistry. Jim Clark. s.l.: Longman, 2000
- (9) Thermodynamics of Adsorption. Alan L. Myers. Chemical Thermodynamics for Industry. s.l. : T.M. Letcher, 2004
- (10) Gómez José M. Síntesis, Caracterización y Aplicaciones Catalíticas de Zeolitas Básicas. s.n., 2001
- (11) Zeolites structure, W.R. Grace & Enriching Lives, Everywhere
- (12) Office of Air Quality Planning and Standards. New York : Research Triangle Park, 1999
- (13) Prieto Ismael.  
[http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/1015/mod\\_resource/content/1/1C\\_C12757\\_0910/04\\_GT17\\_Reduccin\\_de\\_NOX\\_en\\_humos.pdf](http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/1015/mod_resource/content/1/1C_C12757_0910/04_GT17_Reduccin_de_NOX_en_humos.pdf)
- (14) M. Iwamoto. Japan, Hokkai University: Catalysis Research Centre., Catalysis Today, Elsevier, 1996
- (15) Ling Zhang, Huijuan Liu, Xiujie Li, Sujuan Xie, Yuzhong Wang, Wenjie Xin, Shenglin Liu, Longya Xu. Fuel Processing Technology. China, (2010), 449-455
- (16) G. T. Kotokailo, S. L. Lawton, D. H. Olson & W. M. Meier. Nature, (1972) 437-438
- (17) G. T. Kotokailo, S. L. Lawton, D. H. Olson & W. M. Meier. J. Phys. Chem. (1981) 2238-2243
- (18) [http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&-lay=web&STC=MFI&-find](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=web&STC=MFI&-find)

- 
- (19) Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., Olson, D.H. and Meier, W.M. *Nature*, **272**, (1978) 437-438
- (20) Olson, D.H., Kokotailo, G.T., Lawton, S.L. and Meier, W.M. *J. Phys. Chem.*, **85**, (1981) 2238-2243
- (21) Z. Schay et al. / *Catalysis Today* **75** (2002) 393–399
- (22) A.Y. Stakheev, C.W. Lee, S.J. Park, P.J. Chong, *Appl. Catal. B* **9** (1996) 65–86
- (23) Qingjun Yua, Chaoyue Cuia, Qiang Zhanga, Jing Chena, Yang Lia, Jinpeng Suna, Chunyi Lia, Qiukai Cuib, Chaohe Yanga, Honghong Shan. *Journal of Energy Chemistry*. (2013) 761-768
- (24) [http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&lay=web&STC=MEL&-find](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&lay=web&STC=MEL&-find)
- (25) Kokotailo, G.T., Chu, P., Lawton, S.L. and Meier, W.M. *Nature*, **275**, (1978) 119-120
- (26) Fyfe, C.A., Gies, H., Kokotailo, G.T., Pasztor, C., Strobl, H. and Cox, D.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, (1989) 2470-2474
- (27) C.A. Fyfe, Z.S. Lin, C. Tong, R.J. Darton. *Microporous and Mesoporous Materials*. (2012) 7-13
- (28) Raya Mrada,b,c, Aissa Aissata,b, Renaud Cousina,b, Dominique Courcota,b, Stéphane Siffert. *Catalysts for NOx selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR)*. *Applied Catalysis*, (2014) 7
- (29) Liping Li, Xiaojing Cui, Shutao Xu, Junfen Li, Zhangfeng Qin, and Jianguo Wang. *Materials Express. USA* (2015) Vol 5, No. 1
- (30) Marco Conte, Bin Xu, Thomas E. Davies, Jonathan K. Bartley, Albert F. Carley, Stuart H. Taylor, Kharim Khalid, Graham J. Hutchings. *Cardiff* (2012) 207-213