



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

INTERCAMBIO IÓNICO EN ESTADO SÓLIDO DE COBRE SOBRE ZEOLITAS.

Alumno *Lorente de Pablo, Jon.*

Fecha *Septiembre 2015*

Director
Dr. Beñat Pereda Ayo

Codirector
*Dr. Juan R.
González Velasco*

Referencia

Curso académico
2014/2015



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

INTERCAMBIO IÓNICO EN ESTADO SÓLIDO DE COBRE SOBRE ZEOLITAS.

Alumno *Lorente de Pablo, Jon.*

Fecha *Septiembre 2015*

Director
Dr. Beñat Pereda Ayo

Codirector
*Dr. Juan R.
González Velasco*

Referencia

Curso académico
2014/2015

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. CARACTERÍSTICAS, FUENTES Y EFECTOS PERJUDICIALES DE LOS NO _x	3
1.1.1. Características y fuentes de los NO _x	3
1.1.2. Efectos perjudiciales de los NO _x sobre la salud y el medio ambiente.	4
1.1.3. Legislación para el control del NO _x ambiental.	5
1.2. TÉCNICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE LOS NO _x PRESENTES EN GASES DE ESCAPE DE MOTORES DIÉSEL.	6
1.2.1. Almacenamiento y reducción de los NO _x (NSR).	6
1.2.2. Reducción catalítica selectiva de los NO _x (SCR).	7
1.2.3. Sistema combinado NSR – SCR.	8
1.3. PRINCIPALES MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES PARA SCR MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO ENTRE METALES DE TRANSICIÓN Y ZEOLITAS.	8
1.3.1. Intercambio iónico en estado líquido (IE).	9
1.3.2. Intercambio iónico en estado sólido (SSIE).	9
2. OBJETIVOS.....	10
3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS.....	12
3.1. MATERIALES Y REACTIVOS.	12
3.2. MÉTODOS Y EQUIPOS DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	13
3.2.1. Método y equipo de preparación de los catalizadores elaborados con flujo de aire.	13
3.2.2. Método y equipo de preparación de los catalizadores elaborados con flujo de NO y NH ₃	15
3.2.3. Método y equipo de preparación del catalizador elaborado mediante intercambio iónico convencional.	16
3.3. MÉTODOS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	17
3.3.1. Adsorción física de gases.	17
3.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR).	20
3.3.3. Difracción de rayos X (XRD).	21
3.4. SISTEMAS Y EQUIPOS DE REACCIÓN.....	22
3.5. PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN Y METODOLOGÍA PARA LA EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.....	23
3.5.1. Procedimiento de reacción.	23
3.5.2. Metodología para la evaluación de los resultados obtenidos.	24
4. RESULTADOS.....	25

4.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA MÁXIMA DEL INTERCAMBIO IÓNICO EN ESTADO SÓLIDO SOBRE LOS CATALIZADORES.	25
4.1.1. Caracterización de los catalizadores.....	25
4.1.2. Actividad SCR de los catalizadores.	30
4.2. INFLUENCIA DEL CONTENIDO METÁLICO DE LOS CATALIZADORES.	32
4.2.1. Caracterización de los catalizadores.....	32
4.2.2. Actividad SCR de los catalizadores.	36
4.3. EFECTO DE LA ATMÓSFERA UTILIZADA EN EL INTERCAMBIO IÓNICO EN ESTADO SÓLIDO DE LOS CATALIZADORES.....	37
4.3.1. Caracterización de los catalizadores.....	37
4.3.2. Actividad SCR de los catalizadores.	39
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	42
5.1. RESUMEN.	42
5.2. CONCLUSIONES.....	43
6. NOMENCLATURA.	44
7. BIBLIOGRAFÍA.....	46

1. INTRODUCCIÓN.

Los motores de combustión interna son las fuentes de energía más fiables y eficientes para los automóviles y la maquinaria pesada, empleando motores de gasolina y diésel los primeros y motores diésel los segundos. Además, se espera que los motores diésel sigan siendo utilizados ampliamente hasta que la escasez de combustibles fósiles o su precio sea un problema grave, o se desarrollen nuevas tecnologías más eficientes y más respetuosas con el medio ambiente.

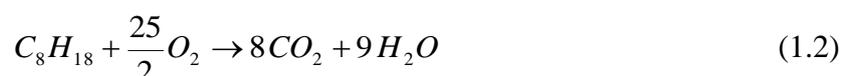
Desde la década de 1970, con el comienzo de la concienciación de los fabricantes y la población en general en reducir la contaminación y proteger el medio ambiente, se han desarrollado tecnologías catalíticas para el control de las emisiones de diferentes compuestos contaminantes, como son el CO, los NO_x e hidrocarburos (HC) inquemados. Hoy en día, también se han establecido normas de emisiones para la materia particulada (MP), además de los citados contaminantes. Las normas que regulan los niveles de concentración en la atmósfera de los diferentes contaminantes dependen del lugar geográfico y las políticas de los gobiernos, aunque se actualizan periódicamente añadiendo nuevos contaminantes y rebajando su nivel permitido, siendo cada vez más restrictivas.

Los primeros catalizadores utilizados para el control de emisiones de vehículos con motores de gasolina durante la década de 1970 eran relativamente simples. Estaban compuestos por un metal precioso, como puede ser el platino, soportado sobre un soporte de catalizador, como por ejemplo la alúmina de alta superficie específica. A su vez, estos recubrían *pellets* de catalizador que se introducían en un contenedor de metal que se alojaba en el sistema de escape del vehículo. Para llevar a cabo la oxidación tanto de los hidrocarburos inquemados en el motor como del CO, se necesitaba una atmósfera oxidante. Para ello, se inyectaba aire en el gas de escape.

Oxidación del CO:



Oxidación de los HC inquemados, por ejemplo el octano:



Después de esto, los catalizadores se introdujeron en soportes monolíticos, los cuales siguen utilizándose en casi la totalidad de los convertidores catalíticos. Por lo común, los monolitos están fabricados con cordierita (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), ya que ésta posee un coeficiente de expansión térmico bajo, por lo que es perfecta para aguantar las altas temperaturas que se dan en los gases de escape cuando el motor arranca.

El siguiente avance tecnológico se centró en la eliminación de los NO_x. Se disponían dos catalizadores en serie, donde el primero se ocupaba de la conversión de los NO_x a N₂ bajo condiciones reductoras, aprovechando la presencia de agentes reductores como el CO, y el segundo catalizador se ocupaba de la oxidación del CO sobrante y los hidrocarburos inquemados. Más tarde, en la década de 1980, estos catalizadores fueron reemplazados por los catalizadores de tres vías (TWC), capaces de convertir simultáneamente los tres contaminantes cuando la relación aire/combustible (A/C) es cercana a la estequiométrica

(York y Tsolakis, 2010). El rango de actividad óptima del catalizador se ilustra en la Figura 1.1. :

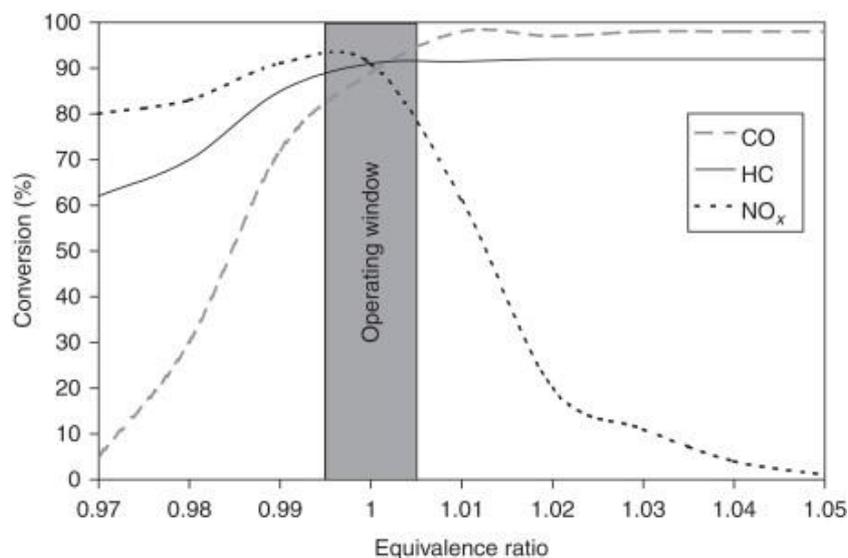


Figura 1.1. Conversiones de CO, HC y NO_x en un catalizador TWC respecto de la relación A/C utilizada.

Por otro lado, la preocupación por reducir las emisiones de CO₂, responsable entre otros del efecto invernadero, ha promovido el desarrollo de vehículos de bajo consumo de combustible, como son los vehículos ligeros, híbridos y vehículos con motores diésel. Los motores diésel tienen varias ventajas sobre los motores de gasolina, como por ejemplo: menor consumo de combustible (menor producción de CO₂), mayor par motor, mayor durabilidad y posibilidad de utilizar un mayor rango de combustibles. Sin embargo, estos motores funcionan con exceso de aire ($A/C = 20 - 60$), por lo que los catalizadores TWC, que basan su efectividad en una relación A/C cercana a la estequiométrica, no pueden utilizarse. Por lo tanto, los vehículos con motores diésel utilizan tres tipos de catalizadores dispuestos en serie:

1. Catalizadores para la oxidación de los HC inquemados y el CO.
2. Filtros para la eliminación de la materia particulada.
3. Catalizadores para la eliminación de los NO_x.

Primero, el catalizador de oxidación para motores diésel o DOC en inglés, emplea el oxígeno presente en los gases de escape para eliminar tanto el CO como los HC. Incluso, oxidan el NO presente a NO₂, lo cual resulta beneficioso a la hora de regenerar el filtro de partículas que se aloja a la salida del catalizador DOC. Estos catalizadores, al igual que los TWC, se encuentran incrustados en monolitos cerámicos. Además, pueden incluirse zeolitas, que mejoran el funcionamiento del catalizador en cuanto a eliminación de los HC se refiere. Éstas adsorben los hidrocarburos cuando la temperatura es baja, y los desorben a medida que la temperatura aumenta para que ocurra su oxidación.

Después de pasar por el catalizador DOC, los gases de escape pasan por el filtro de partículas. Comúnmente, estos filtros son de cordierita, carburo de silicio (SiC) o tianato de aluminio (Al₂TiO₅), y cuando se fuerza al gas a pasar a través de ellos las partículas quedan atrapadas dentro de su estructura porosa. En ocasiones estos filtros se revisten de catalizador para mejorar el nivel de eliminación obtenido por el catalizador DOC.

Además, para mantener su eficacia, es necesario regenerar los filtros eliminando las partículas acumuladas. Por lo general, se realiza una regeneración pasiva, donde el NO_2 proveniente de la salida del catalizador DOC se utiliza para oxidar las partículas a CO_2 (sistema CRT), pudiendo mejorar la eficacia de la regeneración añadiendo Pt al catalizador del filtro.

El último de los catalizadores dispuestos en serie corresponde al catalizador utilizado para la eliminación de los NO_x . Estos catalizadores se basan en dos procesos, la reducción catalítica selectiva o SCR o el almacenamiento y reducción de los NO_x o NSR.

En el caso del proceso SCR, los NO_x se reducen selectivamente con NH_3 , el cual suele introducirse en forma de disolución acuosa de urea (*Adblue*, solución acuosa al 32,5%) que se mezcla con los gases de escape. Los catalizadores típicos de este tipo están formados por óxido de vanadio (V_2O_5) y hierro o cobre sobre una zeolita, que después se fija en un monolito. Las reacciones entre el NH_3 y los NO_x se dan a temperaturas de 200-350 °C, temperaturas comunes en los gases de escape de motores diésel.

El proceso NSR, en cambio, utiliza catalizadores parecidos a los de TWC, con Pt o Rh sobre un soporte de gran superficie específica como la alúmina y un componente que almacene los NO_x , como pueden ser los óxidos de bario, estroncio, cesio o potasio. El proceso se basa en oxidar el NO a NO_2 y después almacenar este último durante el ciclo pobre en forma de nitratos, que después, durante el ciclo rico, se reducen a NO y posteriormente a N_2 .

1.1. CARACTERÍSTICAS, FUENTES Y EFECTOS PERJUDICIALES DE LOS NO_x .

Como se ha citado durante la introducción, los principales contaminantes que aparecen en los gases de escape de los automóviles son el CO, los NO_x y los hidrocarburos inquemados. Aunque se ha logrado disminuir en gran medida los niveles de CO y HC gracias a las grandes conversiones obtenidas en la oxidación catalítica de los mismos, la tecnología para reducir completamente los NO_x a N_2 no ha sido perfeccionada de la misma manera. En este apartado se exponen las características y las fuentes de los NO_x , así como sus principales efectos perjudiciales tanto en la salud de las personas como en el medio ambiente.

1.1.1. Características y fuentes de los NO_x .

Entre los óxidos de nitrógeno se incluyen el NO, NO_2 , N_2O , NO_3 y N_2O_5 , aunque por NO_x entendemos los dos primeros. Además, en ocasiones también se incluyen sus ácidos, HNO_2 y HNO_3 .

Los NO_x se producen de dos maneras diferentes. Por un lado, los llamados NO_x de carburantes, se forman por la oxidación del nitrógeno presente en los combustibles fósiles cuando éstos se queman. Aunque el gas natural contiene cantidades despreciables de nitrógeno, el petróleo o el carbón pueden contener hasta un 3% en peso de nitrógeno, y los combustibles líquidos entre un 1-2% en peso. Los compuestos nitrogenados más comunes en la composición de los combustibles fósiles son del tipo piridinas, quinoleínas y aminas. Además, se estima que entre el 80 y el 90% del NO_x total se forma de esta manera (Kiely, 1999). La mayoría de las emisiones de NO_x se encuentran en forma de NO, que se oxida fácilmente a NO_2 mediante las siguientes reacciones:



Por otro lado, están los NO_x térmicos, que se forman por la oxidación del N_2 atmosférico cuando se utiliza aire en procesos que se dan a altas temperaturas. Este caso viene dado por la siguiente ecuación:



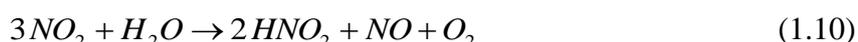
Esta reacción ocurre por encima de los 1300 K y sigue el mecanismo propuesto por Zeldovich a través del cual ocurren dos reacciones en cadena, implicando la participación de los átomos N^* y O^* activados:



La velocidad de formación de NO está fundamentalmente controlada por la ecuación (1.8) y aumenta exponencialmente con la temperatura. Para disminuir las emisiones de NO_x , se trabaja con relaciones de exceso de aire menores y temperaturas de llama más bajas. También es aconsejable un enfriamiento lento de los gases de combustión, ya que un enfriamiento rápido no permite la descomposición de los NO_x y se vierten directamente a la atmósfera.

1.1.2. Efectos perjudiciales de los NO_x sobre la salud y el medio ambiente.

Como se ha dicho anteriormente, la mayoría de emisiones de NO_x se encuentran en forma de NO que se oxida rápidamente a NO_2 siguiendo las Ecuaciones (1.4) y (1.5). Uno de los efectos perjudiciales que ocasiona este contaminante en el medio ambiente se produce cuando reacciona con las moléculas de agua presentes en la atmósfera, formando ácidos que después precipitan junto a la lluvia dando lugar al fenómeno conocido como lluvia ácida. Las reacciones que se dan durante este proceso son las que siguen:



Además, el NO_2 puede reaccionar con compuestos orgánicos volátiles que se hallen en la atmósfera para producir nitratos de peroxiacetilo (NPA) o con hidrocarburos en presencia de radiación solar para producir nieblas (*smog fotoquímico*) (Kiely, 1999). En el *smog fotoquímico*, el NO_2 se disocia en NO y radicales de oxígeno con la ayuda de la radiación solar. Los radicales de oxígeno reaccionan con el oxígeno molecular presente en el aire formando ozono, que en ausencia de compuestos orgánicos volátiles reacciona con el NO produciendo otra vez NO_2 y oxígeno molecular. En cambio, cuando existe presencia de compuestos orgánicos volátiles, éstos se transforman en radicales peroxi que oxidan el NO, de manera que este último no reacciona con el ozono, que se acumula en la atmósfera.

En cuanto a los problemas de salud que ocasionan los NO_x , principalmente se deben destacar los problemas respiratorios. Además, el NO y NO_2 pueden producir niebla, que provoca enfermedades en pulmones y bronquios. Por otro lado, el ozono que se acumula en la atmósfera como producto de las interacciones de los NO_x con los otros contaminantes del aire daña las cosechas, reduciendo el rendimiento de las mismas.

1.1.3. Legislación para el control del NO_x ambiental.

La regulación de la cantidad de NO_x emitida a la atmósfera es de gran importancia tanto para disminuir el daño medioambiental consecuentemente causado, como para minimizar los peligros para la salud. Durante décadas ha existido siempre una gran variación entre los países respecto al tipo y nivel de regulación empleado, aunque en 1999, se fijó el protocolo de Gotemburgo que estableció los niveles máximos de 4 contaminantes principales para reducir la acidificación, eutrofización y el efecto del ozono. Este protocolo fue firmado por 29 países europeos. No fue firmado por Canadá y EEUU que posteriormente estarían implicados en la actualización de fecha 10/05/2012, donde se reconoció el vínculo de la contaminación atmosférica y el cambio climático.

Tabla 1.1. Límites de emisión de contaminantes para automóviles ligeros, y su evolución con las diferentes legislaciones Euro.

Motores de combustión pobre						
Etapa	Fecha	CO	HC	HC+NO_x	NO_x	MP
Euro 1	Jul-92	2,72	-	0,97	-	0,14
Euro 2	Ene-96	1	-	0,7	-	0,08
Euro 3	Ene-00	0,64	-	0,56	0,5	0,05
Euro 4	Ene-05	0,5	-	0,3	0,25	0,025
Euro 5	Sep-09	0,5	-	0,23	0,18	0,005
Euro 6	Sep-10	0,5	-	0,17	0,08	0,005
Motores de combustión rica						
Etapa	Fecha	CO	HC	HC+NO_x	NO_x	MP
Euro 1	Jul-92	2,72	-	0,97	-	-
Euro 2	Ene-96	2,2	-	0,5	-	-
Euro 3	Ene-00	2,3	0,2	-	0,15	-
Euro 4	Ene-05	1	0,1	-	0,08	-
Euro 5	Sep-09	1	0,1	-	0,06	0,005
Euro 6	Sep-10	1	0,1	-	0,06	0,005

En la Tabla 1.1 se pueden observar los ajustes más importantes que se han realizado en la normativa europea de medio ambiente en las últimas dos décadas. En la normativa se indican los límites de emisión (g/km) de CO, NO_x, HC y MP para los turismos de motor diésel y

motor de gasolina. Cabe destacar que con la normativa actual (Euro 6), las emisiones de NO_x se reducen a 0,08 g/km en los vehículos de combustión pobre o diésel.

1.2. TÉCNICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE LOS NO_x PRESENTES EN GASES DE ESCAPE DE MOTORES DIÉSEL.

Las principales técnicas para la eliminación de los NO_x presentes en los gases de escape de motores diésel son el almacenamiento y reducción de los NO_x (NSR) y la reducción catalítica de los NO_x (SCR). También se utiliza un sistema combinado entre ambas, con la idea de paliar los inconvenientes asociados a cada una de ellas.

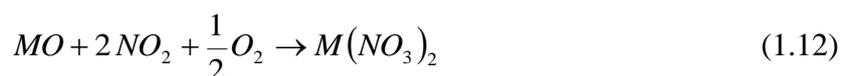
1.2.1. Almacenamiento y reducción de los NO_x (NSR).

La técnica de almacenamiento y reducción de los NO_x o NSR (*NO_x Storage and Reduction*) reduce los NO_x mediante un proceso cíclico que consta de cinco etapas, que son las que se describen a continuación:

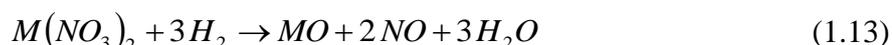
1. Oxidación del NO a NO_2 (fase pobre): durante esta fase el NO se oxida a NO_2 de manera que resulta más fácil que quede atrapado en las zonas de almacenamiento del catalizador, que son óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos como el Sr o el Ba. La reacción que ocurre en esta etapa es:



2. Almacenamiento de los NO_x en forma de nitritos y nitratos: el NO y NO_2 obtenidos en la etapa anterior se almacenan sobre los óxidos metálicos en forma de nitritos y nitratos, hasta que el catalizador queda saturado. Cuando el catalizador se satura, la concentración de NO_2 a la salida del mismo aumenta, y entonces es cuando deben alternarse los ciclos, de pobre a rico. Un ejemplo de las reacciones que ocurren en esta etapa es la que sigue, poniendo como ejemplo la fijación del NO_2 en forma de nitrato (*MO* hace referencia a un óxido de un metal alcalinotérreo):



3. Inyección de un agente reductor (fase rica): para conseguir un entorno reductor, el motor puede funcionar con una mezcla rica de combustible o introducir combustible parcialmente oxidado (CO , H_2 , HC de bajo peso molecular) en los gases de escape. Esta fase ocurre cuando el catalizador está ampliamente o totalmente saturado.
4. Liberación de los NO_x de sus zonas de almacenamiento: sometidos a un entorno rico, los nitratos formados en la etapa 2 se reducen liberando el NO almacenado, de manera que pueda ser finalmente reducido en la última etapa. La reacción que gobierna esta etapa es la siguiente:



5. Reducción del NO a N_2 : en esta última etapa el NO se reduce a N_2 y los gases de escape se emiten a la atmósfera. De la misma manera que se ha expuesto en la etapa 2, cuando la concentración de NO_x queda por debajo de un nivel fijado, comienza de

nuevo la fase pobre, iniciando así un nuevo ciclo. La reacción de reducción del NO es la siguiente:



Para conseguir llevar a cabo las cinco etapas expuestas, los catalizadores de NSR requieren diferentes componentes. Por una parte requieren un óxido de un metal alcalino o alcalinotérreo para el almacenamiento de los NO_x, y por otra parte, un metal precioso como el Pt para catalizar las reacciones de oxidación y reducción. Después, estos componentes se añaden sobre un soporte de un material refractario y de alta superficie específica. Así, la formulación más estudiada de este tipo es la designada como Pt/Ba/Al₂O₃ (Epling y cols., 2004).

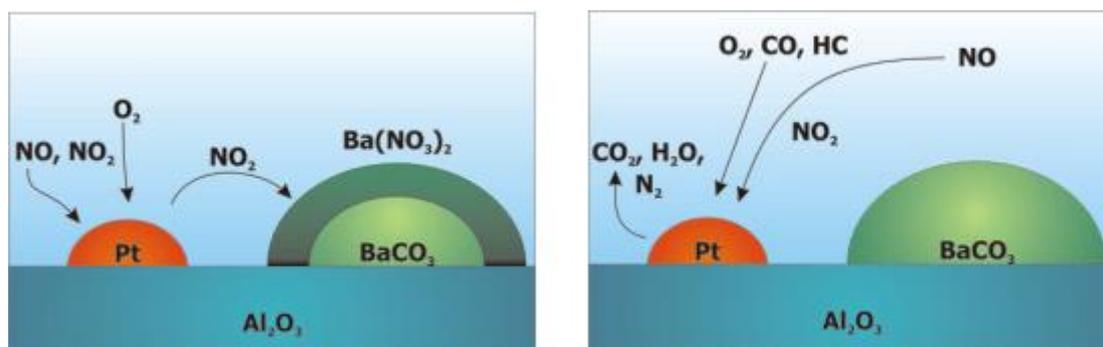


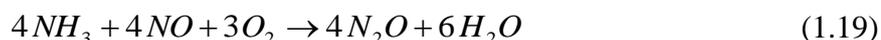
Figura 1.2. Esquema representativo sobre la tecnología NSR. A la izquierda se muestra el ciclo pobre y a la derecha el ciclo rico.

1.2.2. Reducción catalítica selectiva de los NO_x (SCR).

La técnica de reducción catalítica selectiva de los NO_x o SCR (*Selective Catalytic Reduction*), utiliza amoníaco como agente reductor para reducir las emisiones de NO_x de los gases de escape de los motores diésel. En Europa, esta técnica es la principal elección de la industria del motor para cumplir las normas Euro IV y Euro V para vehículos pesados (Forzatti y cols., 2010). Como se requiere amoníaco, los vehículos llevan instalados unos tanques de urea de donde se obtiene el mismo. La descomposición de la urea viene dada por las dos reacciones que siguen:



Una vez obtenido el amoníaco, este se inyecta junto a los gases de escape. Mientras los gases recorren el catalizador se dan las siguientes reacciones: reacción estándar SCR (1.17), *Low SCR* o SCR NO₂ (1.18), formación de N₂O (1.19), un producto indeseado que se da en mucha menor medida, y la reacción rápida SCR o *Fast SCR* (1.20):





En el tratamiento de los gases de escape de motores diésel por medio de la tecnología SCR, se emplean mayoritariamente dos tipos de catalizadores. El primero es del tipo $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, que lleva comercializándose durante muchos años, debido a su resistencia al SO_2 y al H_2O (Zhang y Zhong, 2015). El otro tipo de catalizador se basa en zeolitas intercambiadas con metales de transición, como el Cu o el Fe. Desde 1991, se han publicado numerosos artículos acerca de este tipo de catalizadores, debido a que presentan una muy buena relación entre conversión de los NO_x y estabilidad a altas temperaturas (Valdez y cols., 2015).

En el presente Trabajo de Fin de Grado, se estudiarán catalizadores de este último tipo, intercambiando una zeolita de tipo CHA, concretamente la zeolita SAPO-34, con Cu. Esta zeolita presenta una gran estabilidad hidrotérmica, debido al tamaño reducido de sus poros (0.38 nm de diámetro), que previenen el proceso de desaluminización evitando que el $Al(OH)_3$ (0.5 nm) salga de la estructura (Wang y cols., 2013).

1.2.3. Sistema combinado NSR – SCR.

El sistema combinado NSR – SCR busca reducir las emisiones de los NO_x presentes en los gases de escape de motores diésel involucrando las tecnologías NSR y SCR, intentando minimizar sus desventajas. De esta manera, se pretende por un lado evitar la necesidad de añadir a los vehículos un tanque para el almacenamiento de urea y por otro reducir la carga de metales preciosos en el catalizador.

Una posibilidad para conseguir este sistema NSR – SCR radica en colocar en serie dos catalizadores monolíticos. El primero, el catalizador NSR, se encarga de reducir la mayor parte de los NO_x que portan los gases de escape, produciendo N_2 y NH_3 . Después, el segundo monolito, mediante la tecnología SCR, emplea el NH_3 proveniente del primer monolito para reducir selectivamente los NO_x que no han sido convertidos mediante NSR. De esta manera, no es necesario que el vehículo incorpore un tanque de almacenamiento de urea.

La otra posibilidad estudiada para este sistema es la utilización de un solo monolito de doble capa. En este caso, el catalizador se compone por una capa de zeolita ácida sobre una capa de catalizador NSR, el cual recubre el monolito que proporciona la estructura al catalizador. Los NO_x se almacenan en la capa NSR durante el ciclo pobre, y durante el ciclo rico se produce NH_3 . Este NH_3 se almacena en la capa de zeolita ácida durante el ciclo rico, a medida que se va produciendo, de manera que cuando llega de nuevo el ciclo pobre reduce parcialmente los NO_x .

1.3. PRINCIPALES MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES PARA SCR MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO ENTRE METALES DE TRANSICIÓN Y ZEOLITAS.

Como ya se ha comentado, los catalizadores consistentes en zeolitas intercambiadas con metales de transición son muy interesantes para su aplicación en la tecnología SCR, debido a que presentan una buena relación entre la conversión de los NO_x y estabilidad a alta temperatura. Para realizar el intercambio entre estos metales y las zeolitas se utilizan, de forma generalizada, dos métodos: intercambio iónico en estado líquido, también llamado intercambio iónico convencional (Mihályi y cols., 2009) e intercambio iónico en estado sólido. Ambos métodos se describen en este apartado.

1.3.1. Intercambio iónico en estado líquido (IE).

El intercambio iónico en estado líquido (IE, *Ion Exchange*) se basa en realizar el intercambio entre los metales de transición (p.ej.: Cu) y las zeolitas en una solución acuosa. Para ello, se procede a la inmersión de las zeolitas en su forma protónica, sódica o amónica (p.ej.: H-SAPO-34, Na-SAPO-34 o NH₄-SAPO-34) en una solución acuosa de acetato, nitrato, clorato o sulfato de cobre. Este intercambio iónico dura, por lo común, entre 12 y 48 horas. (Yashnik y Ismagilov, 2015). Tras el intercambio, las muestras se filtran, lavan y se secan, y posteriormente se les realiza un tratamiento de temperatura.

Según Mihályi y cols. (2009), este método presenta ciertas desventajas, ya que el grado del intercambio depende de: (i) el tamaño y valencia de los cationes entrantes y salientes, (ii) la estructura de la zeolita y (iii) la presencia o ausencia de moléculas de ligando (p.ej., ciertos cationes muy voluminosos no son capaces de penetrar en las zeolitas cuyo tamaño de poro es pequeño, debido a restricciones geométricas). Además, en muchos casos, el intercambio iónico sólo se produce parcialmente, por lo que el proceso de intercambio debe repetirse varias veces para que el grado de intercambio alcance el nivel deseado. Así mismo, en el caso de zeolitas con estructura tipo CHA, la estrechez de sus poros (0.38 nm de diámetro) impide aún más la introducción del cobre desde la solución acuosa, especialmente en la zeolita SAPO-34, debido a su estructura polar (Shwan y cols., 2014). Por lo tanto, el procedimiento de intercambio iónico convencional es un procedimiento tedioso, que consume una cantidad considerable de tiempo y materias primas, además de producir una gran cantidad de soluciones de desecho.

1.3.2. Intercambio iónico en estado sólido (SSIE).

En contraposición con el intercambio iónico convencional, se encuentra el intercambio iónico en estado sólido o SSIE (*Solid State Ion Exchange*), donde no existe la necesidad de realizar ninguna solución acuosa que contenga el precursor de los iones metálicos. En este método, una mezcla seca en forma de polvo de una sal u óxido metálico y zeolita, en forma protónica o amónica, se calienta hasta altas temperaturas, típicamente entre 700 y 800 °C, lo que resulta en una difusión de los iones metálicos hacia la estructura de la zeolita.

Este método no requiere de consecutivos lavados, filtrados y secados, lo que lo convierte en un método sencillo comparado con el intercambio iónico convencional, además de ser más rápido y producir menor cantidad de desechos. Sin embargo, su principal desventaja radica en que este método solamente es eficaz cuando se utilizan zeolitas térmicamente estables, debido a las altas temperaturas necesarias para producir la correcta difusión de los iones metálicos hacia la estructura de la zeolita. No obstante, incluso la estructura CHA, que tiene una buena estabilidad térmica, presenta cierta degradación estructural tras realizar el intercambio iónico en estado sólido a temperaturas de 800 °C (Shwan y cols., 2014). Además, estos autores han demostrado que controlando la atmósfera donde se lleva a cabo el intercambio iónico en estado sólido, pueden conseguirse niveles de intercambio similares a los conseguidos realizando el intercambio en aire, a temperaturas significativamente más bajas.

2. OBJETIVOS.

La necesidad del transporte y el crecimiento exponencial de la población en los últimos años han incrementado el número de automóviles de forma masiva. Como consecuencia, la contaminación del aire se ha hecho cada vez más evidente, y se ha convertido en un grave problema a nivel global.

Gracias al desarrollo tecnológico, los niveles de emisión de varios contaminantes principales, como son el CO y los hidrocarburos inquemados que aparecen en los gases de escape de los motores de combustión, han disminuido significativamente, en particular en los vehículos con motores de gasolina, ya que los catalizadores TWC que incorporan estos vehículos son de gran eficacia cuando trabajan en relaciones A/C cercanas a la estequiométrica. Sin embargo, la creciente tendencia de la población a utilizar vehículos diésel debido a la necesidad del ahorro en combustibles fósiles, incrementa el nivel de emisiones de NO_x. En el caso de este tipo de automóviles, los catalizadores mencionados anteriormente no pueden utilizarse, debido a que los motores diésel trabajan en condiciones de exceso de aire en la mezcla aire-combustible. Esto requiere investigación en nuevos catalizadores y tecnologías que sean capaces de eliminar las emisiones de los NO_x en estos vehículos.

Para el control de estas emisiones se han desarrollado tecnologías como la basada en el almacenamiento y reducción de los NO_x (NSR) o la reducción catalítica selectiva (SCR). La tecnología NSR requiere catalizadores con metales preciosos, como el Pt, que resultan muy caros. En cambio, para la tecnología SCR, llevan estudiándose desde hace años un tipo de catalizadores diferentes, compuestos por metales de transición como el Cu o el Fe intercambiados con zeolitas. Estos catalizadores resultan muy interesantes, debido a que presentan una muy buena relación entre conversión de los NO_x y estabilidad a altas temperaturas, además de que los metales de transición resultan más baratos que los metales preciosos.

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado radica en estudiar este tipo de catalizadores para la tecnología SCR, concretamente el catalizador compuesto por Cu intercambiado en estado sólido con la zeolita SAPO-34, de estructura CHA, a la que su tamaño de poro menor le confiere gran estabilidad hidrotérmica.

El objetivo principal del TFG puede desglosarse en varios objetivos secundarios:

1. Analizar el efecto de la temperatura máxima de calcinación en los catalizadores, de manera que se pueda proponer una temperatura óptima, que logre un buen intercambio del Cu en la zeolita y obtenga el mejor rendimiento en la reacción SCR, evitando daños en la estructura de la zeolita.
2. Estudiar la influencia de la carga de Cu en los catalizadores Cu/SAPO-34, mediante su caracterización y medida de actividad en la reducción catalítica selectiva de los NO_x, tratando de determinar el contenido óptimo de Cu.
3. Estudiar la influencia de la atmósfera en la que se lleva a cabo la calcinación de los catalizadores sobre la reacción SCR, y determinar las diferencias entre estos catalizadores y los anteriores, calcinados en aire.

Además, como objetivo adicional se incluye el siguiente: preparar un catalizador Cu/SAPO-34 mediante intercambio iónico convencional, con la intención de comparar los resultados

obtenidos por éste con los resultados proporcionados por los catalizadores preparados mediante intercambio iónico en estado sólido.

3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS.

A lo largo de este capítulo se especifican los materiales, métodos y equipos empleados en este Trabajo Fin de Grado. En primer lugar, se detallan los materiales reactivos utilizados para la fabricación de los catalizadores. Después, se describe la forma de preparación de los mismos, así como los equipos empleados para su obtención. Una vez preparados los catalizadores, se realiza una descripción de las técnicas y equipos de caracterización utilizados para determinar las propiedades más relevantes. Finalmente, se explica el sistema de reacción a través del cual se estudia la actividad SCR de los catalizadores.

3.1. MATERIALES Y REACTIVOS.

Los materiales y reactivos utilizados en la preparación de los catalizadores mediante intercambio iónico en estado sólido han sido los siguientes:

- El material utilizado como soporte del catalizador ha sido la zeolita SAPO-34, en su forma protónica, proporcionada por la casa *ACS Material*. Está dispuesta en forma de polvo, con un tamaño medio de partícula de alrededor de 2 μm . Tiene una superficie específica por encima de 550 m^2/g , y un volumen de poros por encima de 0,27 cm^3/g , según el fabricante. Tiene un diámetro de poro de 3,8 Å, aproximadamente.
- Como precursor de Cu, se ha utilizado óxido cúprico, CuO, proporcionado por la casa *Sigma – Aldrich*. El CuO se encuentra en forma de polvo, en partículas con tamaño inferior a 50 nm, según el fabricante.

Los materiales y reactivos utilizados en la preparación del catalizador mediante intercambio iónico convencional han sido los siguientes:

- La zeolita SAPO-34, descrita anteriormente.
- La sal precursora para la incorporación del cobre (fase activa) en la zeolita ha sido el acetato de cobre hidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), de la casa *Panreac*, la cual presenta una pureza del 98% y un contenido en cobre del 32% en peso.

Los gases utilizados en la preparación de los catalizadores, técnicas de caracterización y ensayos de reacción han sido los siguientes:

- Por un lado, en la preparación de los catalizadores se ha utilizado aire comprimido puro sintético, de calidad 3X, proporcionado por *Praxair*, NO del 99,9% de pureza proporcionado por *Air Liquide* y NH_3 del 99,999% de pureza suministrado por *Praxair*.
- Por otro lado, los gases empleados para las técnicas de caracterización han sido el H_2 y N_2 de calidad 5.0 suministrados por *Praxair*.
- Por último, para los ensayos de reacción los gases empleados han sido Ar del 99,8% y NO del 99,9% de pureza proporcionado por *Air Liquide*, NH_3 del 99,999% y O_2 del 99,999% de pureza suministrado por *Praxair*.

3.2. MÉTODOS Y EQUIPOS DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

En este apartado se describen los métodos, equipos y procedimiento experimental seguido para la preparación de los diferentes catalizadores sintetizados a lo largo de este Trabajo Fin de Grado. Primero se describen los métodos, equipos y procedimiento experimental seguido para la preparación de los catalizadores calcinados en flujo de aire, y después, para los catalizadores calcinados con flujo de NO y NH₃.

3.2.1. Método y equipo de preparación de los catalizadores elaborados con flujo de aire.

Método de preparación.

Para la preparación de los catalizadores Cu/SAPO-34, se pesan por un lado 5 g de zeolita H-SAPO-34, y por el otro, la cantidad necesaria de CuO, que se calcula a partir del porcentaje en peso de Cu requerido en los catalizadores. La zeolita SAPO-34 se ha calcinado previamente a 500 °C durante 4 h, en una rampa de temperatura de 1 °C/min. Esta calcinación se realiza para asegurarnos de que la zeolita se encuentra limpia y libre de impurezas.

Las masas de zeolita y CuO a pesar según el porcentaje en peso de Cu requerido se muestran en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Masas de zeolita y precursor de cobre necesarias según la carga de Cu requerida en los catalizadores.

Porcentaje en peso de Cu requerido, %	Masa de H-SAPO-34, mg	Masa de CuO, mg
2	5000	127,8
4	5000	261,0
6	5000	399,8
8	5000	544,7
10	5000	696,0

Una vez pesadas las cantidades necesarias de zeolita y de CuO, se introducen en un mortero y se machacan y mezclan correctamente. Es muy importante realizar una buena homogenización en esta mezcla, por lo que el CuO se machaca numerosas veces con la ayuda del mortero y se va mezclando poco a poco con la zeolita. Si la homogenización se ha realizado de manera correcta, la mezcla debe tener un color gris uniforme, más oscuro cuanto más cantidad de CuO contenga (mayor porcentaje de Cu).

Después, la mezcla homogénea se prensa en forma de pastilla y se machaca en un mortero, haciendo pasar los pedazos de catalizador a través de un tamiz, separando las partículas cuyo tamaño esté comprendido entre 0,3 y 0,5 mm de diámetro. Este tamaño de partícula es el apropiado para disponer el catalizador en forma de lecho, ya que si el catalizador estuviese en forma de polvo, la pérdida de carga en el lecho sería muy elevada.

Tanto a los catalizadores Cu/SAPO-34 en los que se ha estudiado la temperatura óptima a la que realizar el intercambio iónico en estado sólido, como a los catalizadores Cu/SAPO-34 en los que se ha estudiado la carga de Cu óptima, se les ha realizado el intercambio iónico en una corriente de aire. Para los primeros, se han preparado 3 catalizadores, variando en cada uno de ellos la temperatura máxima del intercambio iónico, eligiendo 700, 750 y 800 °C. En el caso de los segundos, el intercambio iónico se realiza después de haber llevado a cabo el intercambio iónico de los primeros, por lo que los 5 catalizadores preparados (2, 4, 6, 8 y 10 % en peso de Cu) se intercambian a la misma temperatura máxima, siendo esta temperatura la óptima de entre las estudiadas previamente.

El método que se ha seguido para realizar el intercambio iónico en estado sólido de los catalizadores se ha basado en el propuesto por Wang y cols. (2014). Se introducen 4 g de la mezcla física preparada anteriormente (tamaño de partícula comprendido entre 0,3 y 0,5 mm) en el horno horizontal, dispuestos en forma de lecho. Primero, la temperatura del horno se mantiene a 120 °C durante 4 h y después se aumenta siguiendo una rampa de 2 °C/min hasta 600 °C, donde se mantiene durante 5 h. Después, la temperatura se aumenta hasta 700 °C (en el caso de los catalizadores preparados a diferentes temperaturas, con el objetivo de encontrar la temperatura óptima de intercambio, estos 700 °C se reemplazan por 750 o 800 °C), y se mantiene durante 12 h. Por último, se deja enfriar el horno hasta temperatura ambiente. El tratamiento de 12 h permite que los iones de Cu migren al interior de los poros de la zeolita y se intercambien con los protones de la misma.

El protocolo seguido en el intercambio iónico en estado sólido se ilustra en la Figura 3.1. En el caso de los catalizadores intercambiados a temperaturas máximas de 750 y 800 °C, el protocolo es el mismo, cambiando la temperatura de 700 °C por las citadas.

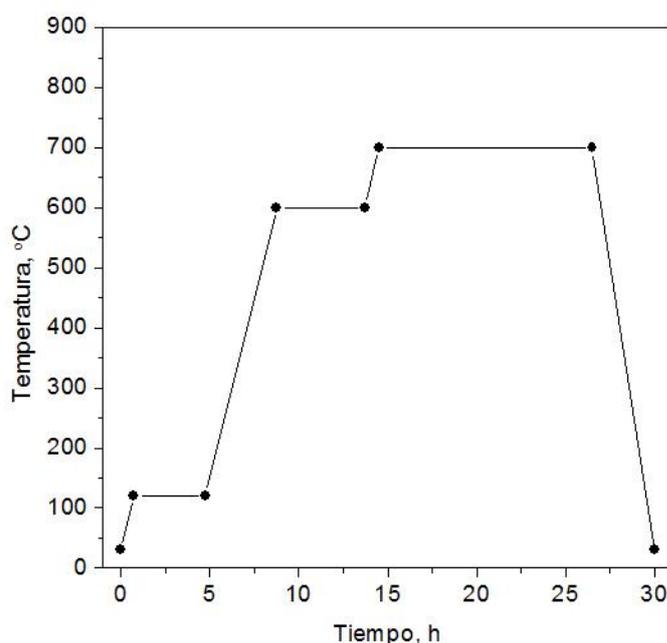


Figura 3.1. Protocolo para el intercambio iónico en estado sólido (SSIE) para el caso de temperatura máxima de intercambio de 700 °C.

Equipo.

El equipo utilizado en el intercambio iónico en estado sólido de los catalizadores intercambiados en flujo de aire ha sido el siguiente, en orden del sentido del flujo:

- Controlador másico de la casa *Bronkhorst*, que se ocupa de mantener el caudal de aire alimentado en el valor fijado.
- Reactor de cuarzo, donde se introduce el catalizador tamizado entre 0,3 y 0,5 mm en forma de lecho.
- Horno horizontal de la casa *Útiles y Máquinas Industriales S.A.* equipado con controladores de temperatura, donde se introduce el protocolo a seguir.
- Un termopar alojado en el lecho de catalizador, para tener información acerca de la temperatura a la que se encuentra el catalizador.

La corriente de aire a la salida del lecho de catalizador se envía a venteo. El tipo de aire utilizado en el intercambio iónico está citado en el apartado 3.1.

3.2.2. Método y equipo de preparación de los catalizadores elaborados con flujo de NO y NH₃.

Método de preparación.

En el caso de los catalizadores en los que el intercambio iónico en estado sólido se lleva a cabo en un flujo de NO y NH₃, el método de preparación de los catalizadores es el mismo que el explicado en el apartado 3.2.1, en lo que respecta a los pasos anteriores al propio intercambio. Primero, se pesan 5000 mg de H-SAPO-34 y 261,0 mg de CuO, ya que todos los catalizadores preparados de este modo contienen un 4% en peso de Cu. Después, esta mezcla física se homogeniza con la ayuda de un mortero, hasta que el color de la mezcla sea uniformemente gris.

En estos catalizadores, el intercambio iónico se realiza a 3 temperaturas máximas diferentes: 300, 600 y 700 °C. En el caso del catalizador en el que la temperatura máxima de intercambio es de 700 °C, el protocolo seguido para su intercambio ha sido el mismo que el seguido en el catalizador intercambiado en flujo de aire a la misma temperatura (4 h a 120 °C, 5 h a 600 °C, 12 h a 700 °C). Para el catalizador intercambiado a temperatura máxima de 600 °C, se ha utilizado un protocolo lo más parecido al anterior posible: 4 h a 120 °C, 5 h a 500 °C y 12 h a 600 °C. En el caso del catalizador intercambiado a temperatura máxima de 300 °C, el protocolo utilizado ha sido diferente, ya que la temperatura máxima de intercambio es relativamente baja. El protocolo utilizado en este caso ha sido una rampa de temperatura de 2 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 300 °C, permaneciendo en esta temperatura durante 12 h. Después, se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Al igual que en el caso de los catalizadores intercambiados en flujo de aire, se introducen 4 g de catalizador en el reactor de cuarzo. Sin embargo, por razones de operabilidad, la corriente gaseosa de alimentación es la misma que la utilizada en los ensayos de reacción, la cual está descrita más adelante en el apartado 3.5.1.

Equipo.

El equipo utilizado en el intercambio iónico en estado sólido de los catalizadores intercambiados en flujo de NO y NH₃ es prácticamente idéntico al utilizado en el caso de los catalizadores intercambiados en flujo de aire, el cual está descrito en el apartado anterior. La diferencia principal está en que la alimentación es una mezcla de gases (NO y NH₃, además de Ar como *carrier*), en vez de aire. Debido a esto, para la alimentación de la corriente gaseosa se utiliza el sistema de alimentación de la bancada de reacción, explicado en el apartado 3.4, y después esa corriente gaseosa se lleva al reactor donde está el lecho de catalizador, en el interior del horno horizontal. De la misma manera que antes, los gases a la salida del horno van a venteo.

3.2.3. Método y equipo de preparación del catalizador elaborado mediante intercambio iónico convencional.

Método de preparación.

Como se ha explicado anteriormente, el método más común para el intercambio de zeolitas con metales de transición es el de intercambio iónico en estado líquido. En el intercambio iónico en solución, la incorporación del metal se logra formando centros activos en la zeolita que ha sido previamente activada, de forma que cuando la disolución del precursor metálico atraviesa los poros de la zeolita los iones metálicos son atrapados e intercambiados por otros que modifican el pH de la disolución.

A partir de los resultados obtenidos por Pereda-Ayo y cols. (2014), se conoce que partiendo de una concentración inicial de 320 ppm de Cu se obtiene un catalizador con un contenido aproximado del 2% en peso de Cu, que resulta ser el más activo en términos de *turn over frequency* (TOF).

Para la preparación del catalizador comentado mediante intercambio iónico (IE) se ha seguido un procedimiento similar al utilizado por De la Torre y cols. (2012), que se explica a continuación:

- Primero, se calculan y pesan las cantidades necesarias de zeolita H-SAPO-34 y nitrato sódico para obtener una concentración de 8 g/L y 0,1 M respectivamente, teniendo en cuenta que el volumen de la disolución será de 1,5 L. Los valores obtenidos son 12 g de zeolita H-SAPO-34 y 12,81 g de nitrato sódico.
- Después, se realiza el intercambio inicial de la zeolita H-SAPO-34 con nitrato sódico, de manera que la zeolita quede en forma sódica (Na-SAPO-34). Primero, se prepara una solución acuosa de 0,5 L a partir de los 12,81 g de nitrato sódico. Después, esta solución se añade a los 12 g de zeolita H-SAPO-34, que se han introducido previamente en un balón, y se añade agua hasta llegar a 1,5 L de disolución. Después se le añaden unas gotas de NH₃ para alcanzar pH = 6, y se deja intercambiando con agitación durante un día.
- Una vez finalizado el intercambio, la zeolita intercambiada se filtra, se lava dos veces con agua desionizada y se deja secar durante toda la noche en la estufa a 110 °C. Para asegurarnos de que el intercambio se realiza correctamente, se repite el procedimiento anterior. Tras repetirlo, la torta conseguida se calcina a 550 °C durante 5 h, con una rampa de 1 °C/min.
- Una vez calcinada la torta anterior, se procede a realizar el intercambio con el precursor de cobre. Para ello, en primer lugar se calcula la cantidad de acetato de cobre

necesario para obtener 320 ppm de Cu, lo que resulta en $m(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,51$ g. Después, se realiza el intercambio entre el acetato de cobre y la zeolita en forma sódica, en una solución de 1,5 L. De la misma manera que antes, se le añaden unas gotas de NH_3 para alcanzar $\text{pH} = 6$, y se deja intercambiando durante 24 h, con agitación constante. En este caso, el intercambio se realiza a 60°C , y no a temperatura ambiente como las anteriores.

- Cuando termina el intercambio, la zeolita intercambiada se filtra, se lava dos veces con agua desionizada y se deja secar durante toda la noche en la estufa a 110°C , siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de los intercambios con nitrato sódico.
- Por último, la zeolita intercambiada con Cu se calcina en una mufla a 500°C durante 4 h, con una rampa de temperatura de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Equipo.

El equipo empleado para realizar el proceso de intercambio entre la zeolita SAPO-34 y el Cu^{2+} consta de los siguientes elementos:

- Un balón de fondo plano con 3 bocas de 2 L de capacidad, utilizado para contener la disolución donde se produce el intercambio iónico.
- Una manta calefactora con sistema de agitación, para mantener la disolución a la temperatura deseada y correctamente homogenizada.
- Un controlador de temperatura, para que el intercambio se realice a temperatura constante.
- Un serpentín y corriente de refrigeración para que los vapores que se produzcan en la disolución retornen al balón.
- Dos tapones esmerilados.
- Un peachímetro para la indicación del pH de la disolución.

3.3. MÉTODOS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

En esta sección se describen las técnicas utilizadas para la caracterización del catalizador, así como los equipos empleados para ello. A través de estas técnicas se obtiene información sobre las propiedades más relevantes de los catalizadores. Las técnicas realizadas son las siguientes:

- Adsorción física de gases.
- Reducción a temperatura programa (TPR).
- Difracción de rayos X (XRD).

3.3.1. Adsorción física de gases.

La zeolita empleada como soporte catalítico de los catalizadores elaborados en el presente Trabajo Fin de Grado se considera un material poroso, es decir, un material que contiene canales, cavidades o intersticios en su estructura. La gran cantidad de poros y cavidades interconectados en este tipo de soportes hace que posean una elevada superficie específica, lo

cual es indispensable para una buena dispersión de los centros activos, que posibilitan las reacciones catalíticas y la adsorción y eliminación de los contaminantes.

El método más extendido para el estudio de la superficie específica de los catalizadores o de cualquier otro sólido poroso es la adsorción física de gases, también llamada fisisorción de gases. Además de proporcionar información acerca de la superficie específica de los materiales, esta técnica también proporciona información relativa a la estructura de los poros (volumen de poros y distribución de tamaño de poro).

Los sólidos presentan fuerzas a escala molecular sin compensar en los átomos o iones que componen la superficie exterior, lo que resulta en la formación de enlaces de Van der Waals entre éstos y ciertas moléculas gaseosas, que reciben el nombre de adsorbato. Las moléculas de adsorbato se acumulan sobre la superficie del sólido formando una monocapa, que a medida que aumenta la adsorción, va quedando cubierta por capas sucesivas, formando una multicapa. El adsorbato más comúnmente utilizado es el N_2 , cuya área de la sección transversal es de $0,162 \text{ nm}^2$.

La representación de la cantidad de volumen de gas adsorbido una vez alcanzado el equilibrio, en función de la presión relativa del gas a adsorber, recibe el nombre de isoterma. De su análisis matemático se obtiene el volumen necesario para lograr un recubrimiento del sólido en forma de monocapa y, por lo tanto, la superficie accesible del sólido. Los seis tipos de isoterma más comunes según la IUPAC, son los siguientes:

- Isoterma tipo I: Ocurre cuando la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es característica de sólidos microporosos (tamaño de poro $< 2 \text{ nm}$).
- Isoterma tipo II: Es característica de sólidos macroporosos (tamaño de poro $> 50 \text{ nm}$) o no porosos.
- Isoterma tipo III: Ocurre cuando la interacción adsorbato – adsorbente es baja.
- Isoterma tipo IV: Ocurre cuando se adsorbe mucha cantidad de gas a presiones relativas intermedias con un llenado en multicapas y es característica de sólidos mesoporosos (tamaño de poro comprendido entre 2 y 50 nm).
- Isoterma tipo V: Ocurre cuando las interacciones adsorbato – adsorbente son débiles, pero se diferencia de la isoterma tipo III en que el tramo final no es asintótico.
- Isoterma tipo VI: Ocurre sólo para sólido con una superficie no porosa muy uniforme y es poco frecuente.

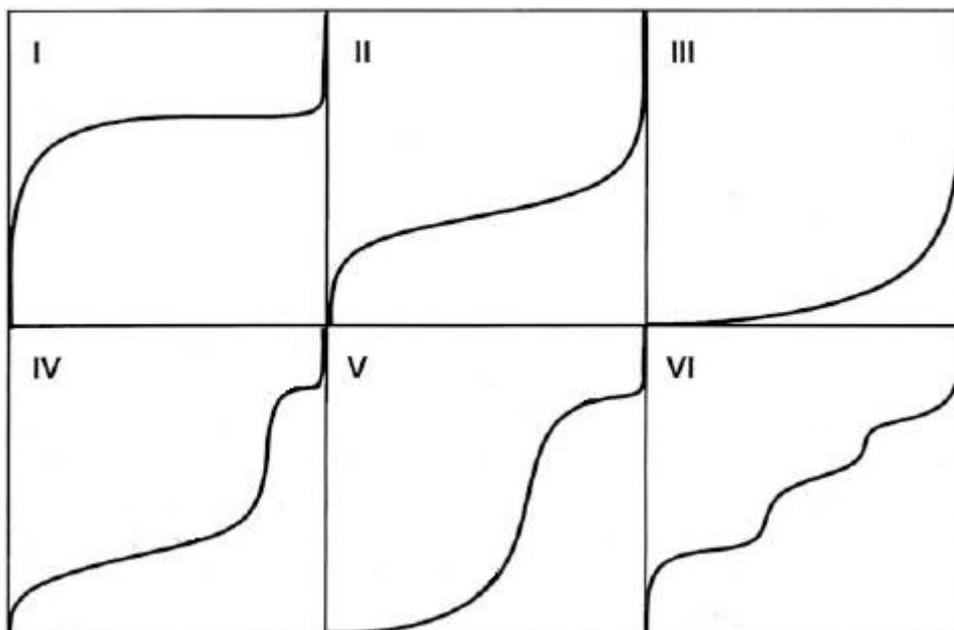


Figura 3.2. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas más comunes según la clasificación de la IUPAC.

Para el cálculo del área superficial se emplea el ajuste que representa la ecuación BET, cuya forma linealizada y simplificada viene representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.1)$$

Donde:

V_{ads} : volumen de gas adsorbido por unidad de masa en equilibrio (cm^3/g).

V_m : volumen de gas adsorbido en la monocapa (cm^3/g).

P : presión (kPa).

P_0 : presión de saturación del adsorbato (kPa).

C : parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.

El ajuste de los datos de la isoterma a la Ecuación (3.1), entre presiones relativas desde 0,05 a 0,2 permite el cálculo de los parámetros V_m y C a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Una vez determinado el parámetro V_m , el cálculo de la superficie específica S_{BET} del sólido se realiza a través de la expresión:

$$S_{BET} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{mol}} A_m \quad (3.2)$$

Donde:

N_A : número de Avogadro.

V_{mol} : volumen molar del adsorbato (cm^3/mol).

A_m : área de la sección transversal del adsorbato (nm^2).

m : masa de la muestra (g).

En un sólido poroso, es muy posible que las ramas de adsorción y desorción de la isoterma no sean iguales, es decir, la cantidad de gas adsorbido a una temperatura y presión relativa específicos no es la misma que la cantidad desorbida a la misma presión y temperatura. Esto es debido al fenómeno denominado como histéresis. La histéresis está asociada a la condensación capilar que ocurre en el interior de los poros, dificultando la desorción del gas adsorbido. Este fenómeno ofrece una idea de la microporosidad de la muestra: cuanto menor sea la histéresis o el área comprendida entre las dos curvas, mayor será la microporosidad del sólido.

Equipo y protocolo

El equipo empleado para medir la superficie específica de las muestras de catalizador es el *Tri Star II* de la casa *Micromeritics*. Este equipo mide el volumen de gas adsorbido a presiones relativas menores a 1, pero no es muy preciso para presiones relativas extremadamente bajas. Es capaz de medir superficies entre 20 y 50 m^2 , por lo que la masa de muestra adecuada a analizar se debe estimar consultando datos de superficie específica bibliográficos. Dispone de un sistema de desgasificación de las muestras para la eliminar las impurezas y un reactor de cuarzo donde se deposita la muestra.

El protocolo para medir la superficie BET y el tamaño de poro de las muestras es el siguiente:

- En primer lugar, se limpian los reactores de cuarzo con agua destilada, y después se someten a un baño en ultrasonidos con acetona. Una vez terminado el baño, los reactores se introducen a la estufa a 110 °C para su secado.
- Después, tras sacar los reactores de la estufa y dejar que se enfríen hasta temperatura ambiente, se pesan en torno a 0,20 g de muestra y se dejan en desgasificación con nitrógeno durante al menos 5h, para eliminar las posibles impurezas adsorbidas.
- Tras terminar la desgasificación de las muestras, se vuelven a pesar para medir la pérdida de masa. Luego, los reactores se colocan en el equipo de fisisorción.
- Por último, se coloca el recipiente isoterma con nitrógeno líquido en el elevador del equipo y se inicia el programa de fisisorción. El equipo mide el valor de volumen de gas adsorbido para una presión relativa a temperatura constante (temperatura de ebullición del N_2). Cuando alcanza el estado estacionario, el equipo anota el valor e introduce nitrógeno aumentando la presión relativa. Las curvas de fisisorción se generan repitiendo este procedimiento numerosas veces.

3.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR).

Los sólidos porosos son capaces de admitir una gran diversidad de especies metálicas o agregados. Estas especies conceden a los catalizadores la actividad necesaria para llevar a cabo las reacciones catalíticas deseadas.

La reducción a temperatura programada o TPR (*Temperature Programmed Reduction*) se emplea para investigar la reducibilidad de las diferentes especies presentes en la muestra del catalizador, utilizando un agente reductor, como puede ser el hidrógeno (H_2 – TPR). Esta técnica aporta información sobre la cantidad de especies reducibles en el catalizador y su naturaleza, así como las posibles interacciones entre ellas.

El ensayo TPR consiste en hacer pasar una corriente gaseosa constante de agente reductor a través de la muestra de catalizador, la cual se encuentra en un reactor de cuarzo de lecho fijo, mientras que la temperatura aumenta linealmente. Se graban datos de consumo de agente reductor para cada temperatura y se obtienen gráficas con una serie de picos de reducción a ciertas temperaturas. Estos picos corresponden a las diferentes especies presentes en el catalizador.

El equipo empleado para medir la reducibilidad de las diferentes especies de los catalizadores ha sido el *Autochem II* de la casa *Micromeritics*. Este equipo utiliza H_2 diluido en Ar como agente reductor, además de otros gases nobles para el pretratamiento y limpieza de la muestra. Dispone de un reactor de lecho fijo en forma de U donde se deposita la muestra y un detector TCD.

El protocolo para medir la reducibilidad de las especies de la muestra es el siguiente:

- En primer lugar, se hace pasar una corriente de He para arrastrar las posibles impurezas presentes en el catalizador.
- Después, se deja que el sistema se estabilice y se coloca una trampa que atrape y condense el agua que se pueda formar para que el medidor no se vea dañado. La trampa consiste en un recipiente isoterma que contiene alcohol isopropílico congelado. Para lograr esto, se parte de alcohol isopropílico a temperatura ambiente al que se le adiciona nitrógeno líquido poco a poco con agitación constante hasta que se logra que el alcohol isopropílico quede en forma de hielo picado.
- Finalmente, se introduce una corriente de 5% H_2 /Ar a través de la muestra, mientras se calienta desde temperatura ambiente hasta 900 °C. Como se ha comentado anteriormente, el equipo graba el consumo de hidrógeno para cada temperatura. Como resultado se obtienen gráficas donde se aprecian picos de reducibilidad de las diferentes especies contenidas en la muestra, en aquellas temperaturas donde el consumo de hidrógeno resulta máximo.

3.3.3. Difracción de rayos X (XRD).

Esta técnica se emplea para estudiar la estructura interna de los sólidos cristalinos a través de una radiación electromagnética específica conocida como rayos X. Cuando estos rayos atraviesan la muestra, su radiación puede ser transmitida a través del medio, transformada en calor, re-irradiada o dispersada. La radiación dispersada es la empleada por la técnica de difracción de rayos X. Cada familia de planos cristalinos difracta la radiación con un ángulo de incidencia θ concreto. Según la ley de Bragg, este ángulo se puede obtener con la siguiente expresión:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.3)$$

Donde:

λ : longitud de onda (nm).

n : múltiplo de la longitud de onda.

d : espaciado entre los planos cristalinos de una misma familia.

θ : ángulo de incidencia ($^{\circ}$).

Para llevar a cabo el análisis, el método más extendido es el de muestras en polvo, a través del cual, la dispersión al azar de las partículas finas permite que todas las orientaciones queden representadas en la superficie. La muestra en polvo se somete a un movimiento giratorio provocando un cambio en el ángulo de incidencia, mientras que el detector realiza un barrido girando en un ángulo 2θ , recogiendo un fondo continuo de radiación con una serie de máximos que corresponden a los rayos X difractados. Así, se origina un espectro llamado difractograma. Para la identificación de las fases presentes en la muestra, se comparan los picos obtenidos en el difractograma con los propios de cada fase cristalina, los cuales están recogidos en bases de datos.

Equipo y protocolo

El equipo empleado para medir la estructura cristalina del catalizador ha sido el difractómetro *PANalytical Xpert PRO*, equipado con tubo de cobre ($\lambda_{\text{Cu}_{K\alpha\text{media}}}$ = 1,5418 Å, $\lambda_{\text{Cu}_{K\alpha1}}$ = 1,54060 Å y $\lambda_{\text{Cu}_{K\alpha2}}$ = 1,5443 Å), goniómetro vertical (geometría Bragg – Brentano), rendija programable de divergencia, intercambiador automático de muestras, monocromador secundario de grafito y detector *PixCel*.

El protocolo es el siguiente:

- En primer lugar, se muele y homogeniza una parte representativa de la muestra manualmente, con la ayuda de un mortero de ágata.
- Después, se llevan las muestras a la Unidad de Análisis de Rocas y Minerales del Servicio General de Rayos X de la Universidad del País Vasco. La medida de las muestras se han llevado a las siguientes condiciones de operación:
 - 40 KV y 40 mA con un barrido comprendido entre 5 y 70 $^{\circ}$ 2θ .
 - Tamaño de paso de 0,02 $^{\circ}$ en 2θ .
- Finalmente, se recogen los difractogramas en los que aparecen los picos característicos de los compuestos presentes en las muestras analizadas.

3.4. SISTEMAS Y EQUIPOS DE REACCIÓN.

A continuación se detallan los elementos principales (sistemas de alimentación, reacción y análisis) de la bancada de reacción utilizada en el estudio de la actividad SCR de los catalizadores. La bancada de reacción está en los laboratorios de investigación del grupo TQSA - *Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental* - (Departamento de Ingeniería Química, UPV-EHU, Leioa).

El equipo ha sido diseñado y construido por el grupo de investigación, y puede tratar un caudal máximo de 6 L/min. Como se ha mencionado anteriormente, el equipo consta de 3 elementos principales: sistema de alimentación, sistema de reacción y sistema de análisis.

En primer lugar se encuentra el sistema de alimentación. Éste posibilita realizar una simulación de los gases de escape que entran a los convertidores catalíticos de un vehículo diésel. Consta de 11 líneas por las cuales se pueden introducir al sistema de reacción los siguientes gases: N₂, Ar, CO, CO₂, SO₂, C₃H₆, NO, O₂ y H₂. Los gases, antes de ir al reactor o a venteo mediante bypass, pasan por una serie de válvulas y controladores de flujo másico, los cuales están controlados mediante software informático especializado. En este Trabajo Fin de Grado sólo se llevan a cabo reacciones del tipo SCR, por lo que los gases alimentados son: NO, O₂, NH₃ y Ar. Se alimentan de forma constante y sin cambiar la proporción de cada gas durante los ensayos.

Después se halla el sistema de reacción. Consiste en un reactor tubular de acero inoxidable con flujo de gases en sentido descendente, donde el catalizador se introduce tamizado, en partículas de diámetro de 0,3 – 0,5 mm. El reactor tubular se introduce en el interior de un horno de geometría cilíndrica, que contiene 3 resistencias espaciadas y recubiertas por un material aislante, las cuales se encargan de calentar el medio de reacción. Además, el sistema cuenta con un termopar que se aloja en el lecho catalítico, para un mejor control de la temperatura de reacción.

Por último, el sistema de análisis de la bancada de reacción es un sistema en serie FTIR – QMS, montado en un armario *Tempered* de la casa *RETEX*. El primer elemento del sistema de análisis es el analizador FTIR, aunque para que su funcionamiento sea correcto, existe un sistema de toma de muestra aguas arriba, ya que las muestras deben estar a 190 °C. Después, aguas abajo del espectrómetro FTIR, se encuentra el analizador QMS. Este analizador se basa en la separación de núcleos atómicos de elementos químicos en función de su relación masa/carga, por lo que resulta útil para la detección del O₂, H₂ y N₂, ya que éstos no pueden ser detectados por el FTIR.

3.5. PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN Y METODOLOGÍA PARA LA EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

En este apartado se abordan, por un lado, el procedimiento a seguir en reacción y, por el otro, la metodología que se sigue para la evaluación de los resultados obtenidos en los ensayos de reacción.

3.5.1. Procedimiento de reacción.

Para llevar a cabo los ensayos de reacción SCR de los catalizadores, primero se pesan 0,8 g de catalizador y se introducen en el tubo de reacción en un lecho catalítico, con la ayuda de lana de cuarzo. Además, se introducen partículas de cuarzo de diferentes tamaños y formas para que el gas se disperse y se mezcle correctamente antes de penetrar en el lecho. Después, el tubo de reacción se introduce en el horno y se sujeta correctamente mediante las bridas y juntas disponibles. Una vez hecho esto, se procede a realizar el ensayo de reacción.

Se introduce una corriente gaseosa de alimentación, que contiene 660 ppm de NO y 660 ppm de NH₃ (relación 1:1 necesaria en la reacción SCR), además de un 6% de O₂, utilizando Ar como *carrier*. El caudal de cada gas está gobernado por controladores másicos, que proporcionan al sistema un caudal total de 2877 mL/min ($v = 86400 \text{ h}^{-1}$).

La temperatura se mide con un termopar situado en el seno del lecho catalítico, y se varía desde 150 hasta 500 °C. Cada 50 °C, se graban los datos de concentración proporcionados por el sistema de análisis de NO, NO₂, N₂O y NH₃ a la salida del reactor, tras esperar a que el sistema alcance el estado estacionario.

3.5.2. Metodología para la evaluación de los resultados obtenidos.

Para la evaluación de los resultados obtenidos en los ensayos de reacción SCR de los catalizadores preparados, se han definido varios parámetros, como son la conversión de los reactivos (NO, NO_x y NH₃) y la selectividad hacia los productos (NO₂, N₂O y N₂). Los valores de estos parámetros se obtienen a partir de los perfiles de concentración a la salida del reactor, grabados a diferentes temperaturas.

La conversión o la relación de reactivo convertido por reactivo alimentado de NO (X_{NO}), NO_x (X_{NO_x}) y NH₃ (X_{NH_3}) se calcula a partir de las siguientes expresiones:

$$X_{NO} = \frac{F_{NO}^{entra} - F_{NO}^{sale}}{F_{NO}^{entra}} 100 \quad (3.4)$$

$$X_{NO_x} = \frac{F_{NO_x}^{entra} - F_{NO_x}^{sale}}{F_{NO_x}^{entra}} 100 \quad (3.5)$$

$$X_{NH_3} = \frac{F_{NH_3}^{entra} - F_{NH_3}^{sale}}{F_{NH_3}^{entra}} 100 \quad (3.6)$$

Y las selectividades hacia NO₂ (S_{NO_2}) y N₂O (S_{N_2O}) y se calculan como:

$$S_{NO_2} = \frac{F_{NO_2}^{sale}}{F_{NO}^{entra} X_{NO} + F_{NH_3}^{entra} X_{NH_3}} 100 \quad (3.7)$$

$$S_{N_2O} = \frac{2F_{N_2O}^{sale}}{F_{NO}^{entra} X_{NO} + F_{NH_3}^{entra} X_{NH_3}} 100 \quad (3.8)$$

Donde F_i representa la concentración media medida a la entrada o a la salida del reactor en estado estacionario a la temperatura de reacción deseada.

Por otro lado, la selectividad hacia N₂ (S_{N_2}) se obtiene por diferencia respecto a las selectividades hacia los demás productos de reacción:

$$S_{N_2} = 100 - S_{NO_2} - S_{N_2O} \quad (3.9)$$

4. RESULTADOS.

Este capítulo está dividido en tres secciones principales. En la primera sección se ha llevado a cabo un estudio sobre la influencia de la temperatura máxima de calcinación sobre los catalizadores Cu/SAPO-34 preparados, determinando así la temperatura óptima de calcinación de los catalizadores.

En la segunda sección, se ha realizado un estudio de la influencia de la carga metálica de los catalizadores. De esta manera se define el contenido de Cu óptimo para los catalizadores Cu/SAPO-34 preparados mediante intercambio iónico en estado sólido, llevando el proceso de intercambio a la temperatura óptima determinada en la sección anterior.

En la última sección, se estudia el efecto de llevar a cabo el intercambio iónico en una atmósfera de NO y NH₃, a diferencia de las anteriores secciones, donde el intercambio iónico en estado sólido se realizaba de manera convencional, utilizando una atmósfera de aire.

Para determinar el óptimo de cada variable estudiada en las diferentes secciones, se han realizado los ensayos correspondientes de caracterización y actividad catalítica en el reactor para cada catalizador.

4.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA MÁXIMA DEL INTERCAMBIO IÓNICO EN ESTADO SÓLIDO SOBRE LOS CATALIZADORES.

En primer lugar, para estudiar la influencia de la temperatura máxima a la que se lleva a cabo el intercambio iónico en estado sólido, se han preparado 3 catalizadores Cu/SAPO-34 y se han intercambiado a temperaturas máximas de 700, 750 y 800 °C, de acuerdo al método de preparación descrito en el apartado 3.2.1.

Después, se ha procedido a la caracterización de los catalizadores mediante las técnicas mostradas en el apartado 3.3.

Por último, se ha llevado a cabo el estudio de la actividad SCR de los catalizadores en el sistema de reacción definido en el apartado 3.4, con el fin de determinar la temperatura óptima a la que debe realizarse el intercambio iónico sobre los mismos.

4.1.1. Caracterización de los catalizadores.

En esta sección se muestran las características físico-químicas más relevantes de los 3 catalizadores preparados a diferentes temperaturas máximas de intercambio iónico en estado sólido, determinadas a partir de diferentes técnicas de caracterización.

4.1.1.1. Difracción de rayos X (XRD).

En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas de rayos X de los 3 catalizadores preparados a diferente temperatura máxima de intercambio, así como el difractograma correspondiente a la zeolita H-SAPO-34, con el objetivo de compararlos entre sí.

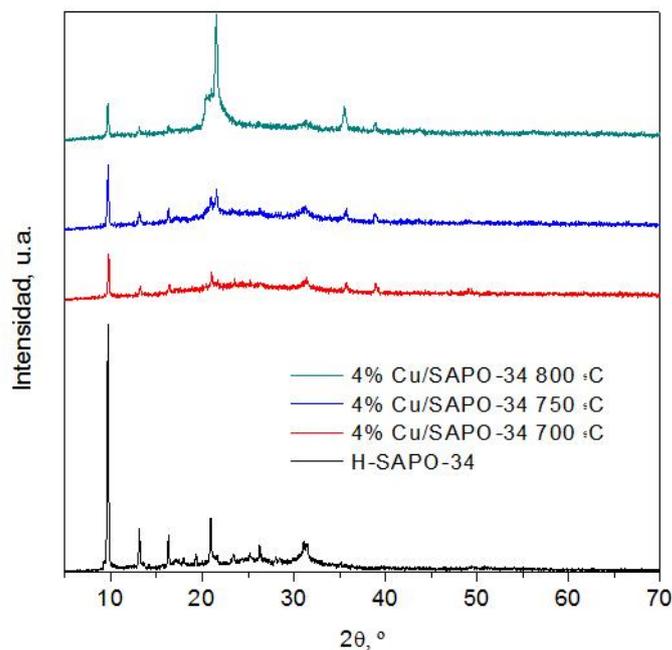


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados a diferente temperatura máxima de intercambio y de la zeolita H-SAPO-34.

Al comparar el difractograma obtenido para la muestra de zeolita H-SAPO-34 y los catalizadores preparados, lo primero que se advierte es que en los difractogramas de los catalizadores preparados los picos correspondientes a la zeolita proporcionan una intensidad de señal mucho menor (menor cristalinidad). Esto indica, claramente, que a las altas temperaturas a las que se ha llevado el intercambio iónico en estado sólido (700 – 800 °C) la estructura de la zeolita se ha degradado en cierta medida, lo que se traduce en una pérdida de cristalinidad. Tal y como puede verse, el proceso de intercambio iónico en estado sólido resulta en un compromiso entre una temperatura lo suficientemente alta para promover la difusión de los iones de Cu hacia el interior de los poros de la zeolita y una temperatura en la que los daños ocasionados a la estructura de la misma sean aceptables.

Por otro lado, en los catalizadores preparados, se observan dos picos que no aparecen en el difractograma de la zeolita H-SAPO-34, para ángulos 2θ de 36 y 38°. Estos picos corresponden al CuO, y proporcionan prácticamente la misma intensidad de señal en los 3 catalizadores. Esto ocurre porque los catalizadores parten de la misma cantidad de CuO en su preparación, ya que se busca que los 3 tengan la misma carga de Cu, 4%.

Por último, es importante comentar que en los catalizadores preparados se observa un nuevo pico para un ángulo de 21° 2θ , principalmente en los catalizadores intercambiados a temperaturas máximas de 750 y 800 °C, que además proporciona una mayor intensidad (mayor cristalinidad) a medida que aumenta la temperatura máxima a la que se realiza el intercambio iónico. Este pico corresponde a la cristobalita, SiO₂. La cristobalita aparece como resultado de una degradación severa de la estructura de la zeolita, cuando el Si sale de la estructura y reacciona con el oxígeno, formando una fase diferente. Tal y como se aprecia en los difractogramas, una mayor temperatura de intercambio ocasiona mayores daños en la estructura del catalizador, y por tanto, mayor segregación de Si y mayor formación de cristobalita.

4.1.1.2. Área específica.

En la Figura 4.2 se muestran las isotermas de fisisorción de los 3 catalizadores preparados a diferentes temperaturas máximas de intercambio iónico:

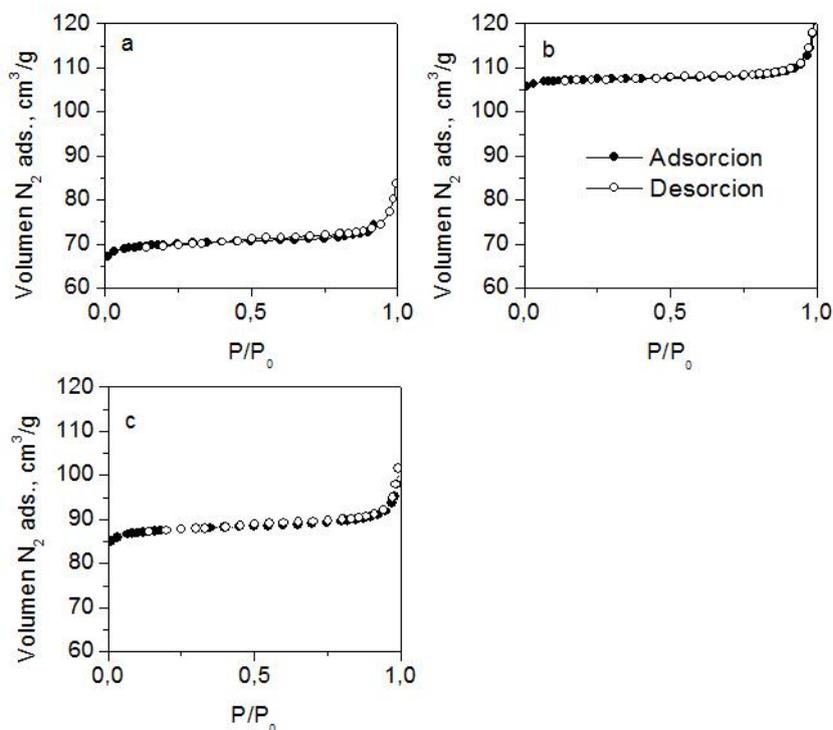


Figura 4.2. Isotermas de fisisorción de los catalizadores intercambiados a temperaturas máximas de 700 (a), 750 (b) y 800 °C (c).

Según la clasificación de isotermas de adsorción de la IUPAC, la zeolita SAPO-34 pertenece a la familia de los sólidos microporosos, ya que la forma de su isoterma de adsorción es muy parecida a la isoterma de tipo I, que ocurre cuando se adsorbe mucha cantidad de gas a bajas presiones relativas. Tal y como se comprueba mediante la Figura 4.2, los catalizadores preparados muestran isotermas de fisisorción de forma similar a la isoterma tipo I según la clasificación de la IUPAC, por lo que se consideran sólidos microporosos. Además, en las isotermas se aprecia un pequeño grado de histéresis, la cual se debe a la condensación del nitrógeno a presiones cercanas a las de saturación. Esta histéresis indica cierto grado de mesoporosidad en los catalizadores.

La superficie específica de los catalizadores, medida como superficie BET, junto con la superficie específica del soporte, se indica en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1. Superficie específica de la zeolita H-SAPO-34 y los catalizadores preparados a diferente temperatura máxima de intercambio.

Muestra	Superficie específica, m²/g
SAPO-34	550,0
4% Cu 700 °C	243,4
4% Cu 750 °C	373,6
4% Cu 800 °C	304,6

Tal y como se ve en la Tabla 4.1, los valores de superficie específica de los catalizadores están muy por debajo del valor que presenta el soporte. Estos resultados son lógicos, ya que la preparación de los catalizadores se realiza mediante una mezcla física entre el soporte y el precursor de Cu (CuO), por lo que es muy probable que el precursor se establezca sobre la superficie de la zeolita obstruyendo y tapando los poros de la misma, lo que resulta en una superficie específica mucho menor.

Por otro lado, aunque los catalizadores presentan una superficie específica reducida comparada con la del soporte, existen diferencias notables entre ellos. El catalizador en el que se realiza el intercambio iónico a temperatura máxima de 700 °C es el que tiene un valor más pequeño de superficie específica. Como se ha comentado antes, la reducción de ésta respecto de la del soporte se debe a que el precursor se establece en la superficie de la zeolita, de manera que obstruye y taponan ciertos poros de la misma. Sin embargo, en el catalizador intercambiado a temperatura máxima de 750 °C, la superficie específica es significativamente mayor que en el catalizador anterior. Esta diferencia se atribuye a que al llevar el intercambio a mayor temperatura, los iones de Cu tienen mayor movilidad, y resulta más fácil que éstos penetren en los poros hacia el interior de la estructura de la zeolita. Así, una parte de los poros que pudieran haber quedado taponados por los agregados de cobre, se liberan cuando los iones de Cu se mueven hacia el interior de la zeolita.

Por el contrario, si se aumenta la temperatura en gran medida, comienza a hacerse notorio el proceso de destrucción de la estructura de la zeolita, lo cual influye negativamente en la superficie específica del catalizador. Este efecto se aprecia en mayor medida en el catalizador intercambiado a temperatura máxima de 800 °C. En este caso, la temperatura de 800 °C asegura que los iones de Cu tienen una buena movilidad hacia el interior de los poros de la zeolita, por lo que la obstrucción de éstos por la deposición del precursor de Cu en los mismos es muy reducida. De esta manera, se logra un catalizador con mayor superficie específica que el catalizador intercambiado a temperatura máxima de 700 °C. Por el contrario, la temperatura de 800 °C es muy elevada, y como se ha comentado anteriormente, la destrucción de la estructura de la zeolita se hace notoria. El Si presente en la estructura de la zeolita se segrega, y tras reaccionar con el oxígeno, se forma la cristobalita, SiO₂, tal y como muestran los resultados obtenidos en el difractograma de rayos X de este catalizador expuesto en el apartado anterior. Debido a este efecto, la estructura de la zeolita se deforma apreciablemente, por lo que el catalizador intercambiado a temperatura máxima de 800 °C presenta una superficie específica menor que el intercambiado a temperatura máxima de 750 °C.

4.1.1.3. Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR).

Para estudiar la naturaleza y cantidad de las especies de cobre presentes en los catalizadores de Cu/SAPO-34 preparados a 3 temperaturas máximas diferentes de intercambio iónico, se realizó una reducción a temperatura programada con hidrógeno. La estructura de la zeolita no presenta iones reducibles, por lo que la cantidad de hidrogeno consumida por la muestra del catalizador se atribuye a la reducción de los cationes de cobre. Además, la reducción a temperatura programada es una técnica cuantitativa, cuanto más hidrogeno consume la muestra mayor es la cantidad de cobre que se ha incorporado al catalizador.

Estudios previos realizados por Pereda-Ayo y cols. (2014) afirman que las especies de cobre presentes en el catalizador de zeolita son el CuO en forma de aglomerados y los iones intercambiados Cu (II) y Cu (I), estando esta última especie en mucha menor proporción. Las reacciones de reducción de las diversas especies son las siguientes:



En la Figura 4.3 se muestran los perfiles TPR de los catalizadores estudiados en este apartado:

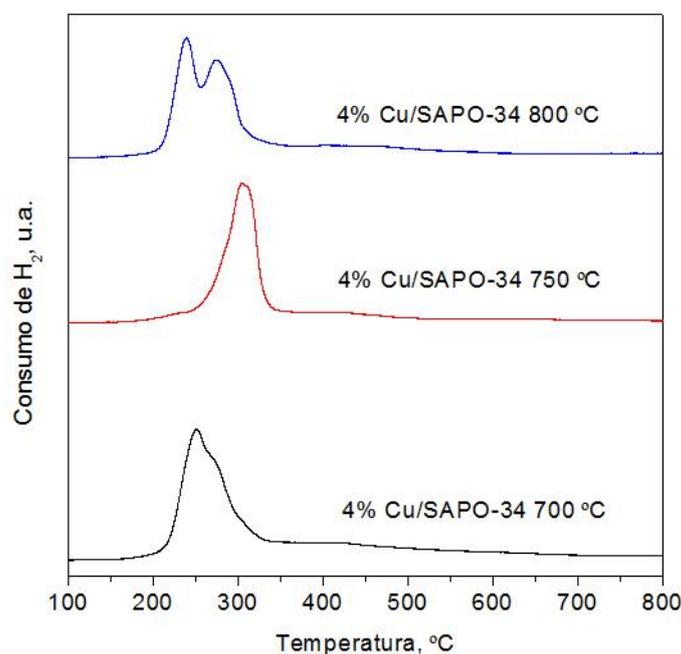


Figura 4.3. Perfiles TPR de los catalizadores Cu/SAPO-34 intercambiados a diferentes temperaturas máximas.

Los picos de consumo de hidrogeno que se pueden observar en la Figura 4.3 indican la presencia de especies de cobre con diferente reducibilidad e identifican la temperatura a la que el consumo de hidrogeno es máximo. El máximo que aparece a una temperatura cercana a 250 °C en los 3 catalizadores corresponde a las especies de CuO. Estudios previos como los de

Wang y cols. (2013) lo demuestran: tras realizar un experimento de H₂-TPR sobre una muestra de CuO puro, obtuvieron como resultado que la reducción de éste se produce a una temperatura entorno a los 260 °C. Por lo tanto, resulta razonable atribuir este pico a la reducción del CuO presente en los catalizadores.

Por encima de 250 - 260 °C, a unos 280 °C, se observa otro pico de consumo de H₂, el cual se atribuye a la reducción de las especies de cobre, tanto Cu (II) como Cu (I), que son más difícilmente reducibles que el CuO, ya que están adheridas por un enlace químico, a diferencia de este último que está adherido físicamente (Zhou y cols., 2004). Así, y tal como se observa en la Figura 4.3, aparecen más especies iónicas en los catalizadores calcinados a temperaturas de 750 y 800 °C que en el catalizador calcinado a 700 °C. En el caso del catalizador calcinado a 750 °C, el pico queda desplazado un poco hacia la derecha en comparación con los otros catalizadores, lo cual puede deberse a que las especies de cobre presentes en este catalizador sean mayoritariamente octaédricas, que son más estables y tienen una mayor interacción con la estructura zeolítica.

Por último, se observa un pico de consumo a una temperatura ligeramente superior a los 300 °C, en el caso de los dos catalizadores intercambiados a temperaturas superiores a 700 °C. Al igual que Gao y cols. (2014), este pico se atribuye a la reducción de aluminatos de cobre formados durante la descomposición parcial de la estructura de la zeolita, lo que concuerda con los resultados obtenidos en los experimentos de difracción de rayos X. En estos experimentos puede apreciarse que para los catalizadores intercambiados a temperaturas máximas de 750 y 800 °C, existe una destrucción parcial de la estructura de la zeolita, con la consiguiente formación una fase de cristobalita, SiO₂ (Figura 4.1). Además, la presencia de estos aluminatos puede hacer que los consumos de H₂ se desplacen hacia temperaturas mayores.

4.1.2. Actividad SCR de los catalizadores.

El comportamiento de los catalizadores Cu/SAPO-34 es cualitativamente similar a los logrados anteriormente por Wang y cols. (2014). En la región de baja temperatura (150 - 350 °C), tanto las conversiones de NO_x como las de NH₃ aumentan a medida que lo hace la temperatura, llegando a un máximo de conversión de NO_x a 350 °C. A partir de este punto, comienza a descender la conversión de los NO_x significativamente, en tanto que la conversión de NH₃ llega a ser total y permanece de esta manera hasta los 500 °C. Esto ocurre debido a que a partir de 350 °C comienza a predominar la oxidación del NH₃ sobre la reducción catalítica selectiva de los NO_x.

Como se ha expuesto, en la región de alta temperatura predomina la oxidación del NH₃, de manera que éste no está disponible para la reducción del NO como en la región de baja temperatura. Así, el NO se oxida y comienza a aparecer NO₂ como producto de reacción, que junto a la pequeña cantidad de N₂O que se forma, hacen que la selectividad a N₂ disminuya. Sin embargo, siempre se mantienen valores de selectividad a N₂ por encima del 80%.

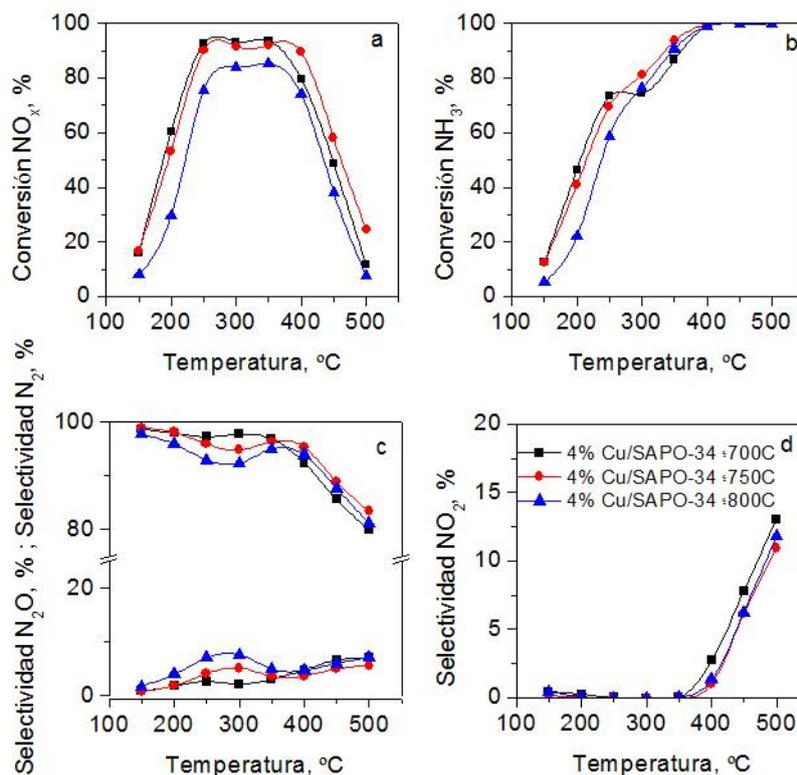
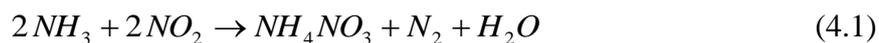


Figura 4.4. Conversiones de NO_x y NH_3 (a, b) y Selectividades a N_2 , N_2O y NO_2 (c, d) de los catalizadores intercambiados a temperaturas máximas de 700, 750 y 800 °C.

Las Figuras 4.4 a y b muestran las conversiones de NO_x y NH_3 en función de la temperatura. Los catalizadores calcinados a 700 y 750 °C, alcanzan conversiones de NO_x máximas cercanas al 95%, en tanto que el catalizador calcinado a 800 °C alcanza conversiones máximas menores, ligeramente superiores al 80%, lo cual se atribuye a que la estructura de este catalizador tiene daños significativos. El rango de conversiones cercanas a la máxima queda entre 250 y 350 °C en todos los catalizadores. Por otro lado, el catalizador calcinado a 700 °C muestra conversiones de NO_x más altas que el catalizador calcinado a 750 °C durante toda la región de baja temperatura (150-350 °C), mientras que este último mantiene mejores conversiones a partir de los 350 °C. Además, ambos catalizadores presentan una ventana de operación similar, para un grado de conversión superior al 70%.

Tal y como ya se ha mencionado, la conversión de NO_x aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo y después decrece debido a la oxidación del NH_3 con O_2 . La oxidación del NH_3 comienza a partir de 350 °C y predomina aproximadamente a partir de los 400 °C (Figura 4.4 b). A partir de esta temperatura, la reducción catalítica selectiva de los NO_x se da cada vez en menor proporción, de manera que el NO se oxida a NO_2 . Este efecto se ve claramente en la Figura 4.4 d, donde se aprecia como la selectividad a NO_2 aumenta rápidamente con la temperatura a partir de los 400 °C.

La Figura 4.4 c muestra la selectividad a N_2O a diferentes temperaturas. La selectividad a N_2O aumenta a temperaturas bajas, luego disminuye a temperaturas intermedias y vuelve a aumentar a temperaturas elevadas. Tal y como afirman Colombo y cols. (2010), el aumento de la formación de N_2O a temperaturas bajas se debe a la descomposición de NH_4NO_3 , un producto intermedio que se forma en el catalizador cuando el NH_3 reacciona con los grupos nitrato presentes en su superficie. Las reacciones que ilustran este proceso son las siguientes:



A temperaturas intermedias, entre 250 y 400 °C, el nitrato amónico es inestable, lo cual explica un descenso en la selectividad y en la concentración de N₂O a la salida del reactor. Finalmente, a temperaturas por encima de los 350-400 °C, Chen y cols. (2015) afirman que la oxidación del NH₃ reduce la relación NH₃/NO_x por debajo del punto estequiométrico (1:1) necesario para la reacción SCR, lo cual afecta en la selectividad de la reacción SCR y promueve la formación de N₂O.

Una vez comparados los resultados obtenidos, se lleva a cabo la determinación de la temperatura óptima de calcinación de los catalizadores. Se escoge como temperatura óptima 700 °C, ya que el catalizador calcinado a esta temperatura obtiene las conversiones más altas en el intervalo de baja temperatura, lo cual es preferible en el caso de los motores diésel. Este catalizador también proporciona conversiones altas en un intervalo de temperatura más amplio que los demás (intervalo de 200 °C). Además, otros parámetros como la ventana de operación para conversiones de NO_x superiores al 70% y la selectividad a N₂, son muy similares al catalizador calcinado a 750 °C. El rendimiento del catalizador calcinado a 800 °C, sin embargo, es claramente inferior.

4.2. INFLUENCIA DEL CONTENIDO METÁLICO DE LOS CATALIZADORES.

Una vez determinada la temperatura óptima del intercambio iónico, se preparan 5 catalizadores con contenidos diferentes de Cu, tal y como se describe en el apartado 3.2.1, y se intercambian a temperatura máxima de 700 °C. Estos 5 catalizadores contienen un 2, 4, 6, 8 y 10% de Cu en peso, respectivamente. Además, también se prepara un catalizador mediante intercambio iónico convencional o en estado líquido, con el fin de comparar los resultados obtenidos entre los catalizadores preparados por ambos métodos.

Tras llevar a cabo la preparación de los catalizadores, se procede a realizar la caracterización de los mismos.

Por último, se lleva a cabo un estudio de la actividad SCR de los catalizadores en el sistema de reacción mostrado en el apartado 3.4, donde se determina el contenido de cobre óptimo de los mismos.

4.2.1. Caracterización de los catalizadores.

En esta sección se muestran las características físico-químicas más relevantes de los catalizadores preparados con diferentes cargas de Cu (2, 4, 6, 8 y 10%), determinadas a partir de diferentes técnicas de caracterización. También se añaden los datos de superficie BET del catalizador preparado mediante intercambio iónico en estado líquido, que contiene una cantidad de Cu ligeramente superior al 2% en peso. Pereda-Ayo y cols. (2014) demostraron que este catalizador resulta ser el más activo en términos de TOF (*Turn Over Frequency*).

4.2.1.1. Difracción de rayos X (XRD).

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados con diferente carga de Cu se muestran a continuación:

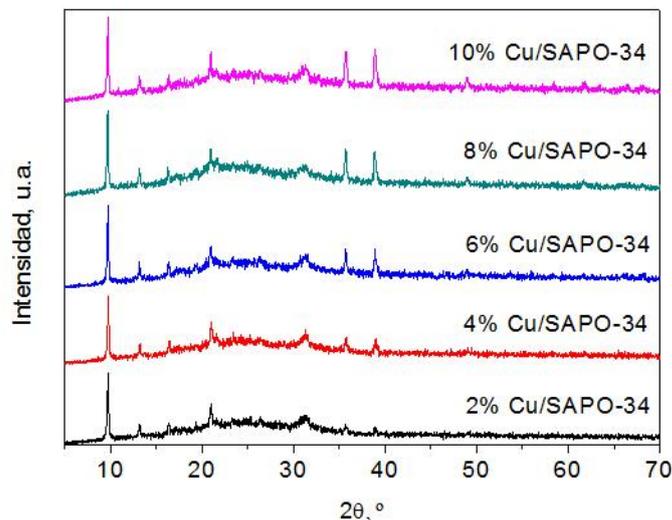


Figura 4.5. Difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados con diferente contenido de Cu.

Al igual que en los difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados a diferente temperatura máxima de intercambio iónico (Figura 4.1), los difractogramas mostrados en la Figura 4.5 muestran menor intensidad en los picos asociados a la zeolita SAPO-34 que la propia zeolita, de donde se deduce que la estructura sufre algún tipo de descomposición parcial a temperaturas de 700 °C. Sin embargo, no se aprecia en ninguno de los difractogramas la aparición de una fase de cristobalita (SiO_2), a diferencia de los catalizadores intercambiados a mayores temperaturas, donde se observaba un pico asociado a ésta a $21^\circ 2\theta$. Además, los resultados expuestos en la Figura 4.5 muestran que el contenido de CuO no tiene una influencia significativa en la descomposición parcial de la estructura de la zeolita, ya que los picos asociados a ésta muestran una intensidad muy similar en todos los catalizadores.

Por otro lado, se encuentran los picos asociados al CuO, para ángulos 2θ de 36° y 38° . Estos picos muestran una intensidad de señal creciente a medida que aumenta el contenido de Cu de las muestras. Este resultado es totalmente esperado, ya que a mayor contenido en Cu, mayor es la cantidad de CuO requerida en la mezcla física de la que parte el catalizador.

4.2.1.2. Área específica.

En esta ocasión, no se incluyen las isothermas de fisisorción de los catalizadores, ya que muestran resultados muy similares a los expuestos en la Figura 4.2 del apartado 4.1.1.2. Tanto los catalizadores preparados mediante intercambio iónico en estado sólido con diferente carga de Cu como el catalizador preparado mediante intercambio iónico en estado líquido presentan isothermas tipo I según la clasificación de la IUPAC, por lo que se consideran sólidos microporosos.

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de superficie específica del soporte y de los diferentes catalizadores:

Tabla 4.2. Superficie específica de la zeolita SAPO-34, de los catalizadores preparados mediante SSIE con diferentes cargas de Cu y del catalizador preparado mediante IE.

Muestra	Superficie específica, m²/g
SAPO-34	550,0
2% Cu/SAPO-34	277,6
4% Cu/SAPO-34	243,4
6% Cu/SAPO-34	239,5
8% Cu/SAPO-34	251,3
10% Cu/SAPO-34	296,5
Cu/SAPO-34 Líquido	468,9

En la Tabla anterior se aprecia que los catalizadores preparados por el método de intercambio iónico en estado sólido tienen una superficie específica mucho menor que la del soporte. Como la preparación de los catalizadores se realiza mediante una mezcla física entre el soporte y el precursor de Cu (CuO), que el precursor se establece sobre la superficie de la zeolita obstruyendo y taponando ciertos poros de la misma, lo que resulta en una superficie específica mucho menor. Además, no se observan grandes diferencias en la superficie específica de los catalizadores preparados con diferente contenido de Cu, a diferencia de los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas (Tabla 4.1). Por esta razón, se puede concluir que la temperatura a la que se realiza la calcinación de los catalizadores tiene una mayor importancia sobre la superficie específica final que presenta el catalizador que la carga de Cu del mismo.

A diferencia de los catalizadores anteriores, el catalizador sintetizado mediante intercambio iónico convencional conserva una superficie específica mucho mayor. En este catalizador se utiliza acetato de cobre como precursor. El acetato de cobre se disuelve formando una solución acuosa, de manera que los iones de cobre quedan suspendidos en la disolución y penetran en los poros de la zeolita de una manera más sencilla que en el caso del intercambio iónico en estado sólido. Además, como el precursor está disuelto, no taponan y obstruyen los poros de la zeolita como ocurre en el otro método y los catalizadores presentan superficies específicas mucho mayores, cercanas a las del soporte original. A pesar de esto, el intercambio iónico convencional resulta mucho más tedioso, ya que el procedimiento de intercambio debe realizarse varias veces para lograr el grado de intercambio requerido.

4.2.1.3. Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR).

Los perfiles TPR de los catalizadores preparados con diferente carga de Cu se muestran a continuación:

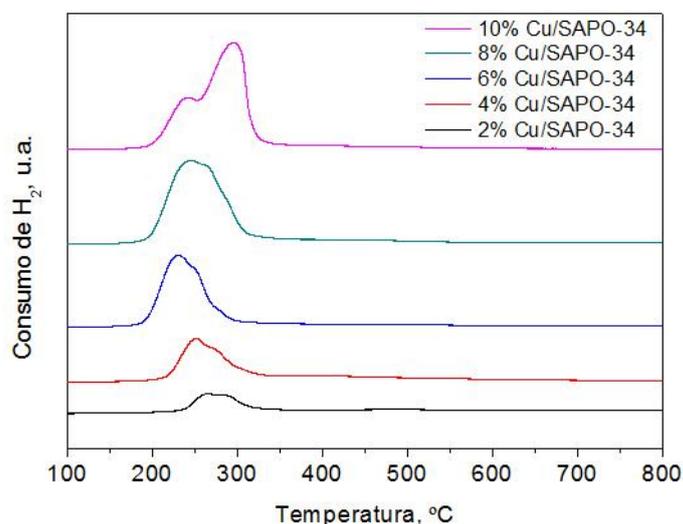


Figura 4.6. Perfiles TPR de los catalizadores Cu/SAPO-34 intercambiados a 700 °C con diferente contenido de Cu.

Todos los catalizadores que se exponen en la Figura 4.6 muestran 2 picos de consumo de H_2 , al igual que el catalizador al que se le realiza el intercambio iónico a temperatura máxima de 700 °C en el apartado 4.1.1.3. Estos catalizadores no presentan una fase de cristobalita (SiO_2) en sus ensayos de difracción de rayos X, a diferencia de los catalizadores tratados a mayor temperatura, lo que informa de que los daños en la estructura de la zeolita no son de la misma magnitud. Como se ha explicado con anterioridad, el tercer pico aparece por la reducción de aluminatos de cobre formados durante la descomposición parcial de la estructura de la zeolita, que en el caso de los catalizadores representados en la Figura 4.6 no existen.

El primer máximo de consumo, situado entre 245 y 250 °C, se atribuye a los aglomerados de Cu. Ensayos previos de TPR con muestras de CuO puro realizadas por Wang y cols. (2013) confirman que la reducción de éste se produce a una temperatura entorno a los 250 °C. El consumo asociado a este pico crece a medida que aumenta el contenido de Cu, por lo que se puede afirmar que la cantidad de CuO que se encuentra en las muestras aumenta con el contenido de Cu.

El segundo pico, situado a unos 265 °C, corresponde a la reducción de las especies de cobre (II) y cobre (I). De acuerdo con los resultados obtenidos por Pereda-Ayo y cols. (2014), la intensidad del pico asignado a estas especies de cobre aumenta a medida que crece el contenido de Cu de los catalizadores. Lo mismo ocurre en el caso del pico asignado al CuO, a menor temperatura.

4.2.2. Actividad SCR de los catalizadores.

En la reacción SCR, tanto las conversiones de NO_x como las de NH_3 aumentan a medida que lo hace la temperatura, llegando a un máximo de conversión de NO_x a 350 °C. A partir de este punto, comienza a descender la conversión de los NO_x significativamente, en tanto que la conversión de NH_3 llega a ser total y permanece de esta manera hasta los 500 °C. Esto ocurre debido a que a partir de 350 °C comienza a predominar la oxidación del NH_3 sobre la reducción catalítica selectiva de los NO_x . Esto resulta visible en la Figura 4.7:

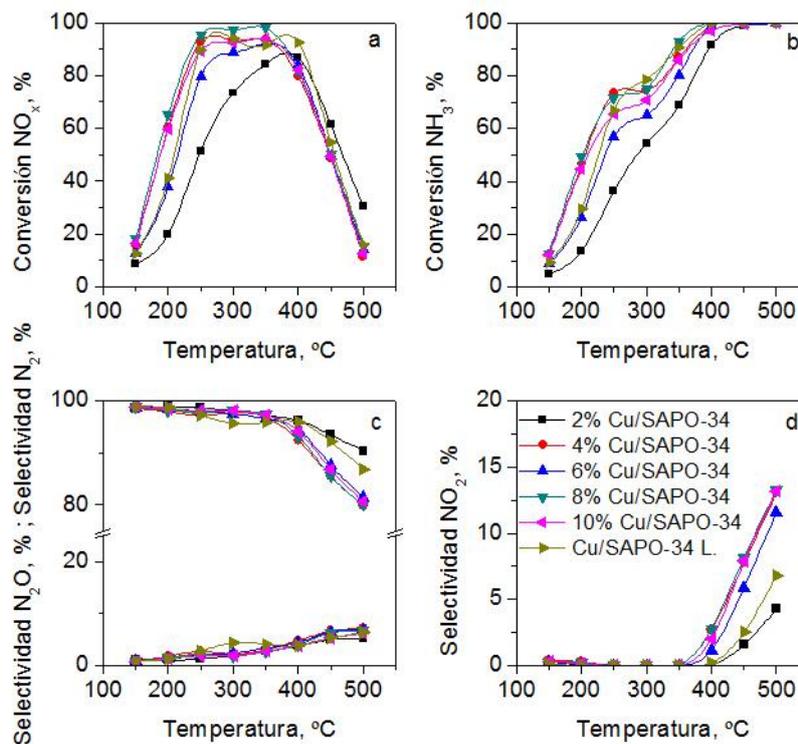


Figura 4.7. Conversiones de NO_x y NH_3 (a, b) y Selectividades a N_2 , N_2O y NO_2 (c, d) de los catalizadores con diferentes cantidades de Cu y del catalizador preparado mediante IE.

La Figura 4.7 a muestra las conversiones de NO_x en función de la temperatura. Los catalizadores preparados mediante SSIE alcanzan conversiones de NO_x máximas más altas a medida que aumenta su contenido en Cu, hasta alcanzar un máximo en el 8%. Los catalizadores preparados por encima de este valor, proporcionan conversiones de NO_x cada vez más bajas, como demuestra el catalizador con el contenido del 10%. Por otro lado, el catalizador preparado mediante intercambio iónico convencional (2,3% Cu) obtuvo unas conversiones de NO_x ligeramente inferiores al catalizador preparado con el 4% de Cu mediante SSIE.

El rango de conversiones cercanas a la máxima queda entre 250 y 350 °C en todos los catalizadores. Además, el catalizador preparado con un contenido del 4% de Cu obtiene unas conversiones cercanas a las conseguidas por el catalizador del 8%, habiéndose utilizado una cantidad de precursor de Cu mucho menor en la preparación del mismo. Además, ambos catalizadores presentan una ventana de operación similar, para un grado de conversión superior al 70%.

Como se ha expuesto anteriormente, en la región de alta temperatura predomina la oxidación del NH_3 (Figura 4.7 b), de manera que éste no está disponible para la reducción del NO como en la

región de baja temperatura. Así, el NO se oxida y comienza a aparecer NO₂ como producto de reacción. Además, cuanto mayor es la cantidad de CuO de los catalizadores, mayor es el consumo de NH₃, y por consiguiente, mayor es la producción de NO₂. Este NO₂, junto a la pequeña cantidad de N₂O que se forma, hace que la selectividad a N₂ disminuya. Sin embargo, siempre se mantienen valores de selectividad a N₂ por encima del 80%.

También se debe comentar que la producción de N₂O aumenta en la región de alta temperatura, y no se encuentran diferencias significativas entre los catalizadores.

Finalmente, se procede a elegir el contenido óptimo de Cu en los catalizadores. Como contenido óptimo se ha escogido el 4%, ya que el catalizador preparado con este contenido de Cu alcanza conversiones de NO_x muy similares a las conseguidas por catalizadores con mayores cargas de Cu, requiriéndose mucha menor cantidad de precursor de Cu en su preparación. También proporcionan valores parecidos de selectividad hacia N₂ y conversión de NH₃, siendo un poco mejores los obtenidos en el caso del catalizador del 4%. Además, se demuestra que el intercambio iónico en estado sólido es un método viable para la preparación de este tipo de catalizadores, ya que se ha conseguido mejorar los resultados del catalizador estándar preparado por intercambio iónico convencional.

4.3. EFECTO DE LA ATMÓSFERA UTILIZADA EN EL INTERCAMBIO IÓNICO EN ESTADO SÓLIDO DE LOS CATALIZADORES.

En este apartado, el intercambio iónico en estado sólido de Cu sobre la zeolita se realiza en un flujo de NO y NH₃, a diferencia de los catalizadores anteriores, en los que el intercambio se realiza en un flujo de aire. El procedimiento empleado para la preparación de estos catalizadores se detalla en el apartado 3.2.2. La utilización de éste tipo de atmósfera en la calcinación viene motivada por los resultados obtenidos por Shwan y cols., (2014). Sus resultados muestran que mediante la calcinación de los catalizadores en este tipo de atmósfera pueden conseguirse resultados SCR muy similares a los obtenidos con la calcinación en aire, pero a temperaturas de calcinación inferiores.

De la misma manera que en apartados anteriores, los catalizadores preparados se caracterizan y se introducen en el equipo de reacción, con el objeto de estudiar su actividad.

4.3.1. Caracterización de los catalizadores.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos tras realizar los ensayos de difracción de rayos X y fisisorción de los catalizadores intercambiados en flujo de NO y NH₃, a temperaturas máximas de 300, 600 y 700 °C.

4.3.1.1. Difracción de rayos X (XRD).

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados en flujo de NO y NH₃ se muestran a continuación:

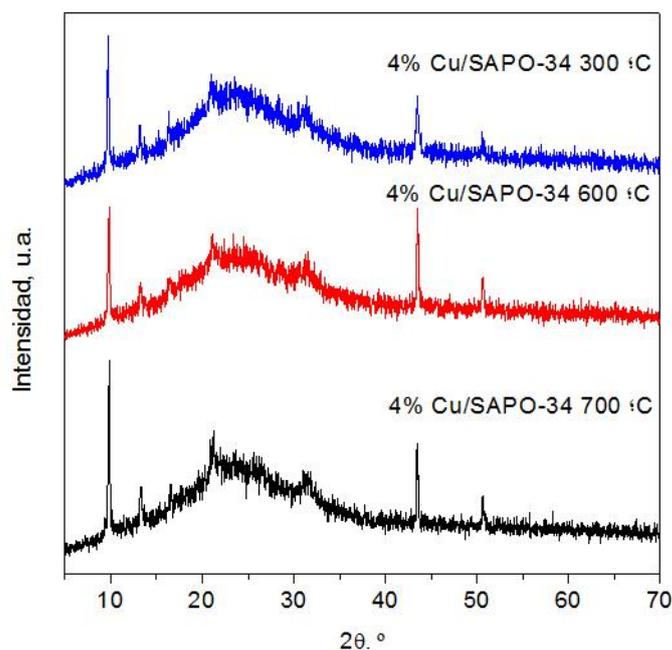


Figura 4.8. Difractogramas de rayos X de los catalizadores intercambiados en flujo de NO y NH_3 , a temperaturas máximas de 300, 600 y 700 °C.

En la Figura 4.8 se observan los picos correspondientes a la zeolita SAPO-34 en todos los difractogramas, para ángulos menores de $40^\circ 2\theta$. Se aprecia como la intensidad de los picos asociados a la zeolita prácticamente no varía entre los catalizadores, por lo que no parece que la estructura del catalizador intercambiado a 700 °C haya sufrido más daños que los otros catalizadores intercambiados a temperaturas más bajas. Sin embargo, la estructura de la zeolita comienza a sufrir daños apreciables una vez se sobrepasa la temperatura de los 700 °C, tal y como se ha demostrado en el apartado 4.1. De esta manera se llega de nuevo a la conclusión de que 700 °C es la temperatura óptima para llevar a cabo el intercambio iónico, ya que ésta es una temperatura lo suficientemente alta como para permitir una correcta difusión de los iones de Cu en el interior de los poros de la zeolita, pero sin llegar a ocasionar daños graves en la estructura de la misma.

La diferencia fundamental entre estos catalizadores y los preparados en flujo de aire radica en los dos picos que se observan a partir de $40^\circ 2\theta$. En los catalizadores anteriores se encontraban dos picos, para 36 y 38 °, los cuales correspondían al CuO. En este caso, se encuentran dos picos, para ángulos de 43 y 51 °, los cuales corresponden al Cu metálico. Este resultado era el esperado, ya que al retirar el catalizador del horno tras llevar a cabo el intercambio iónico en estado sólido se comprobó que su color era rojo, a diferencia de los catalizadores intercambiados en flujo de aire, los cuales tenían un tono azul claro. Este hecho se atribuye a que las especies de cobre presentes en el catalizador quedan reducidas al someterse a un aumento de la temperatura en un flujo de NO y NH_3 .

4.3.1.2. Área específica.

En la Tabla 4.3 se indican los valores de superficie específica de los catalizadores preparados en este apartado, así como el de la zeolita SAPO-34:

Tabla 4.3. Valores de superficie específica de la zeolita SAPO-34 y los catalizadores preparados en flujo de NO y NH₃.

Muestra	Superficie específica, m ² /g
SAPO-34	550,0
4% Cu/SAPO-34 300 °C	133,8
4% Cu/SAPO-34 600 °C	195,8
4% Cu/SAPO-34 700 °C	218,8

Tal y como se ve en la Tabla anterior, y de la misma manera que ocurre con los catalizadores intercambiados en flujo de aire, la superficie específica de los catalizadores intercambiados en flujo de NO y NH₃ es baja, mucho menor que la del soporte. De la misma manera que ocurre con los catalizadores preparados en los apartados anteriores, el precursor de Cu se fija sobre la superficie de la zeolita taponando los poros de la misma, resultando en un gran descenso de la superficie específica de estos catalizadores. Además, se observa que el catalizador preparado con contenido del 4% de Cu a temperatura de 700 °C en flujo de NO y NH₃ tiene una superficie específica ligeramente inferior a su homólogo preparado en flujo de aire. Aun así, esto no es un dato muy relevante, ya que esta diferencia puede deberse a la variabilidad existente en el homogenizado manual de las mezclas de soporte y precursor.

Por otro lado, se observa que los catalizadores intercambiados a temperaturas más bajas presentan una superficie específica menor que los catalizadores intercambiados a temperaturas más altas. A medida que crece la temperatura, la movilidad de los iones de Cu aumenta, por lo que en el caso de los catalizadores preparados a temperaturas más altas muchos de los poros que quedaban obstruidos por el precursor pueden quedar liberados a medida que los iones de Cu penetran en la estructura de la zeolita, aumentando la superficie específica del catalizador. En los catalizadores preparados a temperaturas bajas, este efecto no se da en una medida apreciable, por lo que su superficie específica presenta valores muy bajos, como el catalizador intercambiado a temperatura de 300 °C, mostrado en la Tabla 4.3.

4.3.2. Actividad SCR de los catalizadores.

En este apartado, junto con los resultados de los ensayos de actividad SCR de los catalizadores intercambiados en flujo de NO y NH₃, se muestran también los resultados obtenidos para el catalizador 4% Cu/SAPO-34 intercambiado en flujo de aire a temperatura máxima de 700 °C, que ha resultado ser el catalizador óptimo en los apartados 4.1 y 4.2. Además, presenta la misma carga de Cu que los catalizadores preparados en este apartado. En la Figura 4.9 a pueden verse conversiones de NO_x negativas. Aunque físicamente la conversión negativa de un reactivo no tiene sentido, los valores negativos se dan porque se ha medido una mayor cantidad de reactivo a la salida del reactor que a la entrada, ya que la

conversión se calcula como la diferencia entre la cantidad a la entrada y a la salida, respecto de la cantidad a la entrada, tal y como se ha expuesto anteriormente en el apartado 3.5.2.

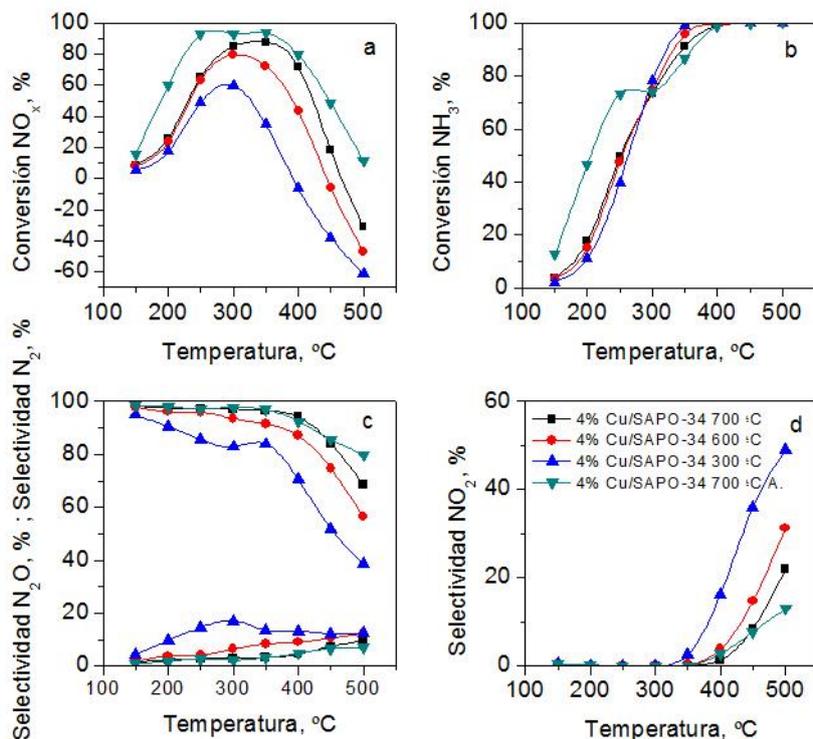


Figura 4.9. Conversiones de NO_x y NH_3 (a, b) y Selectividades a N_2 , N_2O y NO_2 (c, d) de los catalizadores preparados en flujo de NO y NH_3 y del catalizador preparado en flujo de aire a temperatura de 700 °C (4% Cu/SAPO-34 700 °C A.).

En la Figura 4.9 a se aprecia como los catalizadores preparados en flujo de NO y NH_3 presentan unas conversiones de NO_x mucho menores que el catalizador óptimo preparado en flujo de aire para todo el rango de temperaturas. Además, estos últimos hacen que se produzcan más NO_x de los que entran al reactor en la región de alta temperatura, a partir de los 350 °C. Esto se debe a que a partir de los 350 °C presentan poca selectividad hacia la reacción SCR y mucha hacia la oxidación del NO a NO_2 , tal y como se ve en la Figura 4.9 d.

Además, junto a la gran producción de NO_2 , estos catalizadores presentan una selectividad hacia N_2O más alta que los catalizadores preparados en flujo de aire, por lo que su selectividad hacia N_2 es francamente baja (Figura 4.9 c). En el caso del catalizador intercambiado a temperatura de 300 °C, la selectividad hacia N_2 es aproximadamente del 40% para altas temperaturas.

Sin embargo, estos catalizadores presentan un menor consumo de amoníaco en la región de baja temperatura (Figura 4.9 b). Esto puede deberse a la desorción del amoníaco adsorbido en la zeolita durante el intercambio iónico en estado sólido, ya que éste se realizaba en un flujo de NO y NH_3 . A pesar de ello, a partir de los 350 °C estos catalizadores presentan conversiones de NH_3 más altas que el catalizador preparado en flujo de aire.

Por lo tanto, se concluye que el intercambio iónico en estado sólido en un flujo de NO y NH_3 no es una buena técnica para llevar a cabo la preparación de los catalizadores, ya que éstos presentan una mala actividad SCR, muy inferior a la obtenida por los catalizadores preparados

en flujo de aire. Además, realizar el intercambio iónico en estado sólido en este tipo de flujo resulta un procedimiento mucho más caro que realizarlo en un flujo de aire.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

5.1. RESUMEN.

La creciente preocupación por reducir las emisiones de CO₂, responsable entre otros del efecto invernadero, ha promovido el desarrollo de vehículos de bajo consumo de combustible, como son los vehículos ligeros, híbridos y vehículos con motores diésel. Los motores diésel tienen varias ventajas sobre los motores de gasolina, como por ejemplo: menor consumo de combustible (menor producción de CO₂), mayor par motor y mayor durabilidad. Sin embargo, la efectividad de los catalizadores de estos vehículos a la hora de eliminar los NO_x producidos durante la combustión es limitada, por lo que se buscan nuevas alternativas a los catalizadores clásicos, que puedan eliminar en mayor medida estos compuestos, ya que las normativas de control de emisiones de contaminantes impuestas por los gobiernos cada vez son más estrictas y difíciles de cumplir.

Las principales tecnologías utilizadas en la eliminación de los NO_x de los gases de escape de motores diésel son la tecnología NSR y la tecnología SCR, si bien este Trabajo de Fin de Grado se centra en esta última. Principalmente, los catalizadores estudiados para esta tecnología son zeolitas intercambiadas con metales de transición, como son el Cu o el Fe, puesto que presentan una muy buena relación entre conversión de los NO_x y estabilidad a altas temperaturas. El método más común de preparación de este tipo de catalizadores es el intercambio iónico en estado líquido.

El principal problema del intercambio iónico en estado líquido radica en que es un método muy laborioso. Para alcanzar el grado de intercambio de iones de Cu, por ejemplo, el intercambio iónico debe repetirse 3 veces, lo cual resulta tedioso si se tiene en cuenta que entre intercambio e intercambio la masa de catalizador debe filtrarse y secarse. Además, durante este procedimiento se producen múltiples disoluciones de deshecho.

En contraposición al intercambio iónico convencional, apareció el método de intercambio iónico en estado sólido, donde a partir de un precursor, los iones de cobre se difunden a través de los poros de la zeolita en un proceso puramente térmico. Para que esto ocurra, se utilizan temperaturas elevadas, generalmente comprendidas entre 700 y 800 °C.

En el presente Trabajo de Fin de Grado se estudia el método de intercambio iónico en estado sólido para la incorporación de los iones de Cu en la zeolita SAPO-34, la cual presenta mayor estabilidad que otras zeolitas cuyo tamaño de poro es mayor. En primer lugar, se estudia la temperatura óptima para el intercambio iónico, ya que una temperatura demasiado baja conseguirá poca efectividad en el proceso de intercambio y una temperatura demasiado alta provocará daños graves en la estructura del catalizador. Para determinar la temperatura óptima, los catalizadores se caracterizan y se estudian en ensayos de reacción SCR.

Una vez determinada la temperatura óptima para llevar a cabo el intercambio iónico en estado sólido, se procede a determinar la carga de Cu óptima de los catalizadores. Para ello, se preparan catalizadores con diferentes cargas de Cu (2,4, 6, 8 y 10%), y se realiza un ensayo de actividad SCR para determinar cuál de ellos presente la mejor relación carga – actividad.

Por último, el intercambio iónico se realiza en un flujo de NO y NH₃, para comprobar cómo afecta la atmósfera utilizada en la preparación de los catalizadores, de manera que se puedan obtener catalizadores con actividades SCR similares utilizando temperaturas mucho más bajas

de intercambio. La discusión de los resultados se realiza en base a la actividad SCR de los catalizadores.

5.2. CONCLUSIONES.

Las conclusiones más relevantes de este trabajo se muestran a continuación:

- *Influencia de la temperatura máxima del intercambio iónico en estado sólido sobre los catalizadores.*

En el proceso de intercambio iónico en estado sólido, una temperatura relativamente baja dificulta la movilidad de los iones de Cu y su dispersión a través de los poros de la zeolita, mientras que una temperatura demasiado alta puede ocasionar la descomposición parcial de la estructura de la misma, afectando gravemente a la actividad del catalizador. A partir de esto, se ha concluido en que la temperatura óptima de intercambio iónico en estado sólido es 700 °C, la cual proporciona el catalizador que obtiene mejores resultados en los ensayos de actividad SCR.

- *Influencia del contenido de Cu de los catalizadores.*

Al aumentar el contenido de Cu de los catalizadores, éstos proporcionan mejores resultados de conversión de los NO_x en los ensayos de reacción SCR. Sin embargo, este efecto tiene un límite. Existe un contenido a partir del cual la actividad SCR disminuye. Así, se ha determinado que el contenido óptimo de Cu es el 4% en peso, ya que este catalizador proporciona una actividad similar a otros catalizadores con mayores cargas de Cu, requiriendo mucha menor cantidad de precursor en su preparación. Además, se ha demostrado que los catalizadores preparados mediante intercambio iónico en estado sólido proporcionan resultados en la reacción SCR tan buenos como los catalizadores preparados mediante intercambio iónico convencional.

- *Influencia de la atmósfera utilizada en el intercambio iónico en estado sólido sobre los catalizadores.*

Tras realizar el intercambio iónico de varios catalizadores en un flujo de NO y NH₃, se ha comprobado que los resultados obtenidos por éstos en la reacción SCR son muy inferiores a los obtenidos por los catalizadores sintetizados en un flujo de aire. Además, se ha visto que mediante este flujo no se aprecian buenos resultados para los catalizadores preparados a temperaturas más bajas. Los catalizadores preparados con este flujo producen una gran cantidad de NO₂ en el rango de alta temperatura (350 – 500 °C), por lo que se obtienen selectividades hacia N₂ muy bajas, por debajo del 50%.

6. NOMENCLATURA.

Acrónimos

- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

Abreviaturas

- BET: Brunauer, Emmett y Teller.

- CRT: Continously Regenerating Trap (Trampa de regeneración continua).

- DOC: Diesel Oxidation Catalyst (Catalizador de oxidación diésel).

- FTIR: Fourier Transform Infrared spectroscopy (Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier).

- HC: Hidrocarburos.

- IE: Ion Exchange (Intercambio iónico).

- MP: Materia Particulada.

- NO_x: Óxidos de nitrógeno (NO+NO₂).

- NPA: Nitratos de peroxi acetilo.

- NSR: NO_x Storage and Reduction (Reducción y almacenamiento de NO_x).

- QMS: Quadruple Mass Spectrometry (Espectrómetro de masas cuadripolar).

- SCR: Selective Catalytic Reduction (Reducción catalítica selectiva).

- SSIE: Solid State Ion Exchange (Intercambio iónico en estado sólido).

- TCD: Thermal Conductivity Detector (Detector de conductividad térmica).

- TOF: Turnover Frequency (Frecuencia de recambio).

- TPR: Temperature Programmed Reduction (Reducción a temperatura programada).

- TWC: Three Way Catalyst (Catalizador de tres vías).

- XRD: X-Ray Diffraction (Difracción de rayos X).

Variables y constantes físicas

- A/C: Relación aire / combustible.

- C: Parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.

- d: Espaciado entre planos cristalinos.

- F_i^{entra}: Flujo molar de la sustancia *i* a la entrada del reactor, mol/min.

- F_i^{sale} : Flujo molar de la sustancia i a la salida del reactor, mol/min.
- m : Masa, g.
- n : Múltiplo de la longitud de onda.
- N_A : Número de Avogadro, $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos/mol.
- P : Presión, KPa.
- P_0 : Presión de saturación del adsorbato, KPa.
- S_{BET} : Área específica BET, m^2/g .
- S_i : Selectividad hacia el producto i , %.
- T : Temperatura, $^{\circ}\text{C}$.
- t : Tiempo, h.
- V_{ads} : volumen de N_2 adsorbido, cm^3/g .
- V_m : Volumen de gas adsorbido en la monocapa, cm^3/g .
- V_{mol} : Volumen molar del gas, cm^3/mol .
- X_i : Conversión del reactivo i , %.

Símbolos griegos

- θ : Ángulo de incidencia de la radiación X, $^{\circ}$.
- λ : Longitud de onda, nm.
- ρ : Densidad, g/cm^3 .
- ν : Velocidad espacial, h^{-1} .

7. BIBLIOGRAFÍA.

Chen, H., Wei, Z., Kollar, M., Gao, F., Wang, Y., Szanyi, J., et al. (2015). A comparative study of N₂O formation during the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ on zeolite supported cu catalysts. *Journal of Catalysis*, 329, 490-498.

Colombo, M., Nova, I., & Tronconi, E. (2010). A comparative study of the NH₃-SCR reactions over a cu-zeolite and a fe-zeolite catalyst. *Catalysis Today*, 151(3-4), 223-230.

De La Torre, Unai, Beñat Pereda-Ayo y Juan R. González-Velasco, 2012. "Cu-Zeolite NH₃-SCR Catalysts for NO_x Removal in the Combined NSR-SCR Technology". *Chemical Engineering Journal* 207-208 (0): 10-17.

Epling, W. S., Parks, J. E., Campbell, G. C., Yezerets, A., Currier, N. W., & Campbell, L. E. (2004). Further evidence of multiple NO_x sorption sites on NO_x storage/reduction catalysts. *Catalysis Today*, 96(1-2), 21-30.

Forzatti, P., Lietti, L., Nova, I., & Tronconi, E. (2010). Diesel NO_x aftertreatment catalytic technologies: Analogies in LNT and SCR catalytic chemistry. *Catalysis Today*, 151(3-4), 202-211.

Gao, F., Walter, E. D., Washton, N. M., Szanyi, J., & Peden, C. H. F. (2015). Synthesis and evaluation of Cu/SAPO-34 catalysts for NH₃-SCR 2: Solid-state ion exchange and one-pot synthesis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162(0), 501-514.

Kiely, G., 1999. Ingeniería ambiental: fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión, S.A. McGraw-Hill, Madrid.

Mihályi, R. M., Schay, Z., & Szegedi, Á. (2009). Preparation of in,H-ZSM-5 for DeNO_x reactions by solid-state ion exchange. *Catalysis Today*, 143(3-4), 253-260.

Pereda-Ayo, B., De La Torre, U., Illán-Gómez, M. J., Bueno-López, A., & González-Velasco, J. R. (2014). Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalysts for SCR of NO_x with NH₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 420-428.

Shwan, S., Skoglund, M., Lundegaard, L.F., Tiruvalam, R.R., Janssens, T.V.W., Carlsson, A., & Vennestrøm, P.N.R. Solid-state ion exchange of copper into zeolites facilitated by ammonia at low temperature.

Valdez Lancinha Pereira, M., Nicolle, A., & Berthout, D. Hydrothermal aging effects on cu-zeolite NH₃-SCR catalyst. *Catalysis Today*, (0).

Wang, D., Zhang, L., Li, J., Kamasamudram, K., & Epling, W. S. (2014). NH₃-SCR over Cu/SAPO-34 – zeolite acidity and cu structure changes as a function of cu loading. *Catalysis Today*, 231(0), 64-74. *ACS Catalysis*, 2015, 5, 16-19.

Wang, L., Gaudet, J. R., Li, W., & Weng, D. (2013). Migration of cu species in Cu/SAPO-34 during hydrothermal aging. *Journal of Catalysis*, 306(0), 68-77.

Yashnik, S., & Ismagilov, Z. (2015). Cu-substituted ZSM-5 catalyst: Controlling of DeNO_x reactivity via ion-exchange mode with copper-ammonia solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171(0), 241-254.

York, A. P. E., & Tsolakis, A. (2010). Cleaner vehicle emissions. In Veyssi re, K.H. J rgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernhard Ilchner, Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, Patrick (Ed.), *Encyclopedia of materials: Science and technology (second edition)* (pp. 1-7). Oxford: Elsevier.

Zhang, S., & Zhong, Q. (2015). Surface characterization studies on the interaction of V₂O₅–WO₃/TiO₂ catalyst for low temperature SCR of NO with NH₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 221(0), 49-56.

Zhou, J., Q. -H Xia, S. -C Shen, S. Kawi y K. Hidajat, 2004. "Catalytic Oxidation of Pyridine on the Supported Copper Catalysts in the Presence of Excess Oxygen". *Journal of Catalysis* 225 (1): 128-137.