

Gradu Amaierako Lana
Ingeniaritza Kimikoko Gradua

CHA estruktura duen zeolita mikroporotsu baten sintesia eta karakterizazioa

Egilea:
Galo Barquilla Marin
Zuzendaria:
Beñat Pereda Ayo

AURKIBIDEA

1	SARRERA	1
1.1	ZEOLITAK	2
1.2	ZEOLITEN SAILKAPENA.....	4
1.2.1	Zeoliten sailkapena poroaren tamainaren arabera	4
1.2.2	Zeoliten sailkapena kanalen norabideen arabera.....	4
1.3	ZEOLITEN SINTESI HIDROTERMALA	5
1.3.1	Kristalizazioaren etapak	5
1.3.1.1	Nukleazioa	5
1.3.1.2	Hazkunde kristalinoa	6
1.4	ZEOLITEN SINTESIAN ERAGINA DUTEN ALDAGAIK.....	6
1.4.1	Estruktura zuzentzailearen izaera.....	7
1.4.1.1	Estruktura Zuzentzaile Organikoaren (ADEO) eragina.....	7
1.4.2	Sintesiaren pH-a eta substantzia mineralizatzailea	7
1.4.3	Tenperatura eta kristalizazio denbora	8
1.5	CU-CHA ZEOLITA	8
2	HELBURUAK	10
3	METODO ETA MATERIALAK.....	11
3.1	ESTRUKTURA ZUZENTZAILE ORGANIKOAREN PRESTAKUNTZA	11
3.1.1	Amina askearen lorpena	11
3.1.2	Aminaren kuaternizazioa.....	11
3.1.3	TMAdeI-ren Soxhlet erauzketa.....	12
3.1.4	Ioi-trukea	12
3.2	SSZ-13 ZEOLITAREN SINTESI HIDROTERMALA	12
3.3	ERABILITAKO KARAKTERIZAZIO TEKNIKAK.....	13
3.3.1	Gasen adsortzio fisikoa	13
3.3.2	X-izpien difrakzioa (XRD).....	15

3.3.3	Termograbitria.....	16
3.3.4	Erresonantzia Magnetiko Nuklearrezko espektroskopia (EMN)	16
3.3.5	Erredukzioa tenperatura programatuan hidrogenoarekin (H ₂ -TPR)	17
3.3.6	Amoniakoaren desortzioa tenperatura programatuan (NH ₃ -TPD).....	17
3.3.7	Analisi elementala	18
3.3.8	X izpien fluoreszentsia espektrometria (XRF).....	19
3.4	ERREAKZIO SISTEMAK.....	19
3.4.1	Elikadura sistema	20
3.4.2	Erreakzio sistema	20
3.4.3	Analisi sistema	21
3.5	KATALIZATZAILEEN PORTAERA AZTERTZEKO METODOLOGIAK	22
4	EMAITZAK.....	24
4.1	ESTRUKTURA ZUZENTZAILE ORGANIKOA	24
4.1.1	Sintesia	24
4.1.2	Karakterizazioa.....	27
4.1.2.1	Erresonantzia Magnetiko Nuklearrezko espektroskopia (EMN).....	27
4.1.2.2	Analisi elementala.....	29
4.2	ZEOLITAREN SINTESIAN ERABILITAKO ERREAKTIBOEN KARAKTERIZAZIOA.....	30
4.2.1	Aluminio hidroxidoaren analisi termograbitrikoa.....	30
4.3	ZEOLITAREN SINTESIA.....	32
4.3.1	Temperaturaren eragina sintesi hidrotermalean	33
4.3.2	Denboraren eragina sintesi hidrotermalean.....	34
4.3.3	Sintesi gelaren konposizioaren eragina sintesi hidrotermalean.....	35
4.3.4	Estruktura zuzentzailearen eragina sintesi hidrotermalean	37
4.4	SINTETIZATUTAKO SSZ-13 ZEOLITA ETA SAPO-34 ZEOLITA KOMERTZIALAREN KARAKTERIZAZIOA	38
4.4.1	X izpien difrakzioa (DRX).....	38

	III
4.4.2 Gasen adsortzio fisikoa (BET isoterma)	39
4.4.3 Erredukzioa tenperatura programatuan hidrogenoarekin (H ₂ -TPR)	40
4.4.4 Amoniakoaren desortzioa tenperatura programatuan (NH ₃ -TPD).....	41
4.4.5 X izpien fluoreszentsia espektrometria (XRF).....	42
4.5 SCR ERREAKZIOA	44
5 ONDORIOAK.....	46
6 NOMENKLATURA	47
BIBLIOGRAFIA.....	49

1 SARRERA

Gaur egungo gizarteak daraman bizi eta kontsumo erritmoa ez zaio merke ateratzen ingurumenari. Asko dira gizakiek planetari sortzen ari zaizkion arazoak, denak ere larriak eta kezkarriak. Gure planetak daukan arazo larrienetariko bat kutsadura da, eta agian kutsadura mota guztietatik kezkarriena momentu honetan airearen kutsadura da.

Airearen kutsadura sustantzia kutsakor askok sortzen dute, bakoitzak iturri eta ondorio desberdinak dituela. Gaur egungo kutsadura atmosferikoak eragin larria dauka gizartearen osasunean. Kutsatzaile arriskutsuenetariko bat NO_x -ak dira, bere ondorio eta isurtzen diren kantitate altuengatik (Maji et. al., 2016).

NO_x emisio iturriak bi taldetan banatu daitezke: formazio naturala eta emisio antropogenikoak: Azken hauek dira kontribuzio handiena egiten dutenak emisioetan. Gehienbat, emisio antropogenikoak erregai fosilen erreketaren ondorioz sortutako konbustio gasak eta lehergaien, azido nitrikoaren eta nitrogeno ongarrien produkzioan sortutako gasak dira (Ding et. al., 2016).

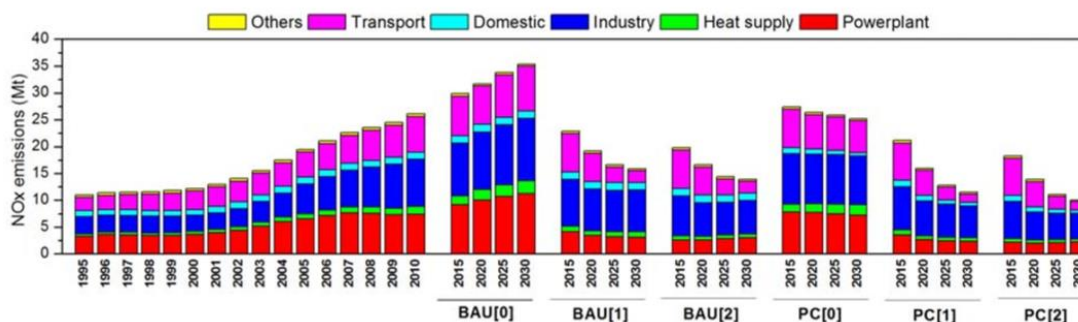
Emisioen parterik garrantzitsuena ibilgailuek kanporatutako konbustio gasetatik dator. Substantzia hauek ondorio kaltegarriak dituzte giza osasunean. Azalarentzako mingarria da eta arnas aparatuentzako korrosiboa. Kontzentrazio oso altuetan arnasten bada biriketako edema sor dezake.

Gainera, ingurumenarentzat oso kaltegarria da. Substantzia honek zeresan handia du hiri handietan hain arazotsua izaten ari den smog fotokimikoan, beste kutsatzaile batzuekin erreakzionatu eta ozono troposferikoa sortzen baitu. Beste alde batetik, atmosferako oxigeno soberarekin oxidatzen dira NO_x -ak eta atmosferako urarekin nahastean euri azidoa agertzen da, baso eta uren azidifikazioa ekartzen dituen (PRTR España, 2017).

Urte dezentetik hona gizarteak kontzientzia hartuz joan da, emisio kaltegarriak murrizteko beharra dago eta guztien ardura da hori. Horregatik, nahiz eta badauden gizartearen sektore asko ez direnak momentuz honetaz ohartu, beste sektore asko lanean ari dira azken urte hauetan. Lan horrek alderdi eta esparru guztietan aurrera eraman beharrekoa da, politikan, kulturen, zientzian... Guri dagokiona, gure heziketa eta ikasketak edukita, zientziaren aldetik norabide berdin horretan bultzatzea da.

NO_x -en emisioak txikitzea da argi eta garbi arazo honi bukaera emango dion irtenbidea. Azken urteetatik hona atsedetik gabe handitu dira emisioak munduan zehar. 1. Irudian ikus daitekeenez datozen urteetarako tendentzia desberdinak simulatu dira. Simulazio batzuk baikorrak izan dira eta beste batzuk ezkorak. Simulazio horiei esker nabaria da oso garrantzitsua dela neurriak hartzea, plan eta politika egokiekin emisioak asko murriztu daitezkeelako hurrengo urteetan (Zhao et. al., 2013).

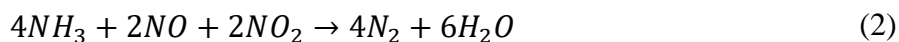
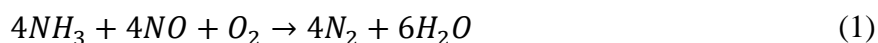
NO_x emisio gehienak garraiotik datoz, gehienbat diesel motorea duten autoetatik (Heck et. al., 2002). Jaitsiera hori, besteak beste, SCR teknologiarik esker eman da. SCR (Selective Catalytic Reduction) teknologia NO_x emisioak murrizten ditu katalizatzaile bat erabiliz. Teknika honetan amoniakoa (NH_3) erabiltzen da erreduktore gisa eta oxigeno soberan behar da. Gainera, katalizatzailea erabiltzen da erreakzioa guk nahi dugun produktuetara



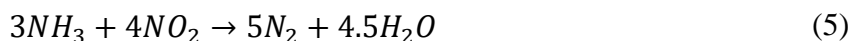
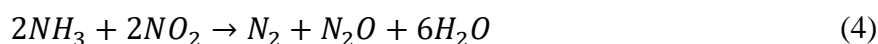
1. Irudia. NOx emisioak Txinan eta hauek hartu ditzazketen tendentzia desberdinak.

bideratzeko eramateko. Horrela, nitrogeno oxidoen erredukzioa ematen da eta nitrogenoa eta ura lortzen dugu, arriskurik gabeko substantziak.

Nitrogeno oxidoen erredukzioa nola ematen den azaltzea ez da erreza. Hainbat erreakzio ematen dira paraleloan eta haien artean lehiatzen. Hala ere, badaude oinarrizko erreakzio batzuk:



SCR erreakzio nagusia edo gainartzailea (1) erreakzioa da, NO baita gasik ugariena kasu gehienetan. Baina (2) erreakzioa beti gertatzen da, nahiz eta magnitude txikiago batean den, gasen frakzio bat NO_2 izaten delako. Bi nitrogeno oxidoen arteko erlazioa (NO_2/NO) 0,5 baino handiagoa denean, (3) erreakzioa gertatzen da. Gainera, egoera honetan, beste bi erreakzio hauek gerta daitezke, prozesuaren selektibitatea murrizten dutenak N_2O -ren produkzioa dela eta.



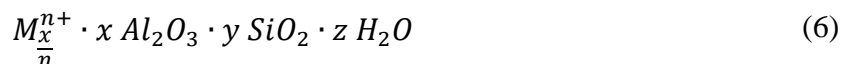
SCR prozesua emisio kutsatzaile hauen kontrako metodorik eraginkorrena da (Brandenberger, 2008), eta gaur egun vanadiozko katalizatzaileak erabiltzen dira diesel motoreko auto askotan (Jacob, 2006). Tamalez, vanadioan oinarritutako katalizatzaile hauek arazoak erakusten dituzte tenperatura oso altuekin lan egiten denean, eta horregatik hasi zen beste material batzuen bila eta kobrezko zeolitak aurkitu ziren (Iwamoto et. al., 1986). Aurkikuntza horretatik aurrera, hainbat zeolita deskribatu dira kobrez elkaraldatuta NO_x -en SCR-rako, poro handi eta ertaineko zeolitak.

1.1 ZEOLITAK

Zeolitak tektosilikatoen familian sailkatzen diren silikoaluminato kristalinoak dira. Zeolita baten ektura hiru dimentsioko sare batez osatuta dago. Sare hori tetraedroz eraikitzen da, hauek TO_4 ektura dutelarik. T Si edo Al atomoa izan daiteke eta molekula hauek haien artean konektatzen dira oxigeno atomoen bidez. Tetraedro desberdinen antolatzeeko eraren

arabera zeolita mota desberdinak lortuko dira, egestura mikroporotsu ezberdinak, dimentsio eta geometria anitzeko poro eta hutsuneekin.

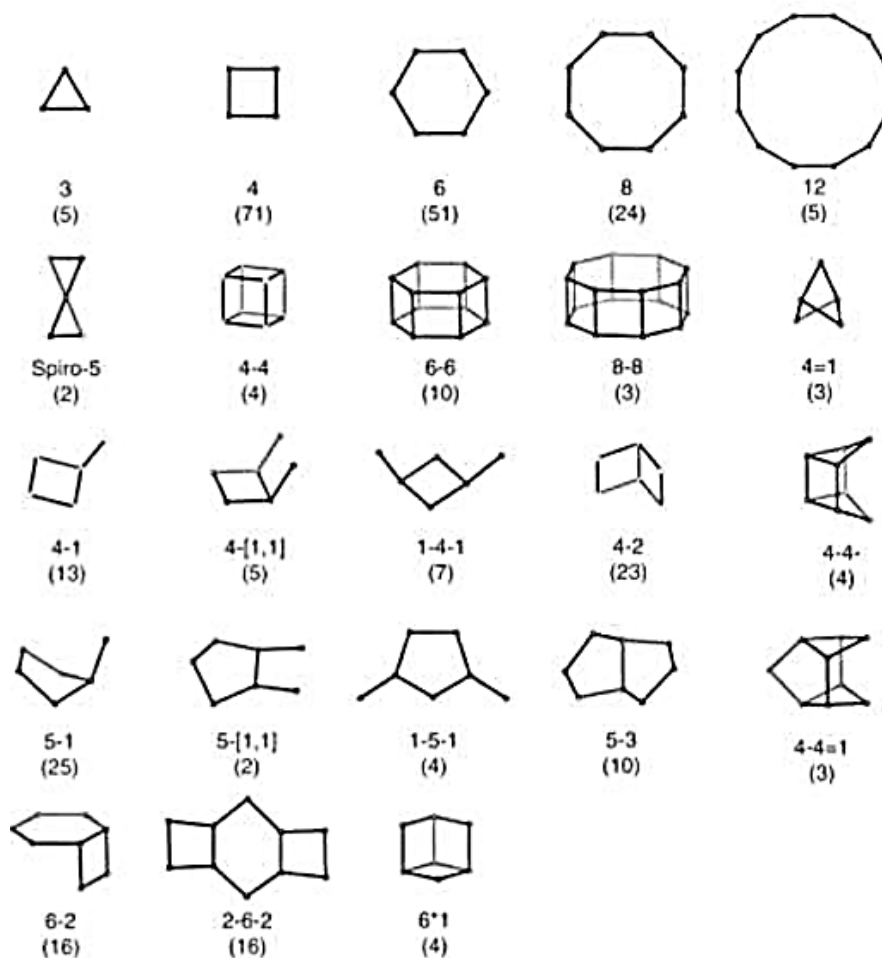
Zeolita baten formula egesturala hurrengokoa da:



Non M n balentziadun katioi organiko edo inorganikoa den, sor daitekeen karga negatiboa orekatzen duena sarean eta egesturaren hutsuneetan kokatzen dena. Berriz, z, zeolitaren hutsuneetan aurkitzen den ura adierazten du eta x/y Si/Al erlazioa zehazten du.

Silizio eta aluminioaren arteko erlazio horrek behe muga bat du, 1. Hau Lowenstein-en legeak argitzen du, izan ere, ezin dira Al-O-Al loturak sortu eta aluminioa beti egon behar da silizio molekula bati lotuta oxigeno baten laguntzaz (Lowenstein, 1954).

Zeoliten egesturak oinarritzko unitate batzuez eraikitzen dira. Oinarritzko unitate hauek AlO_4 eta SiO_4 tetraedroak dira. Tetraedro hauek era ezberdinean antola daitezke eta bigarren mailako eraikin egesturak sortzen dira, antolakuntza desberdin horien arabera forma bat edo bestea izango dutenak. Bigarren mailako eraikin egestura hauei esker zeolitek forma eta egestura oso anitzak dituzte, 2. Irudian ikusten den bezala (Baerlocher et. al., 2001).



2. Irudia. Zeoliten bigarren mailako egesturak.

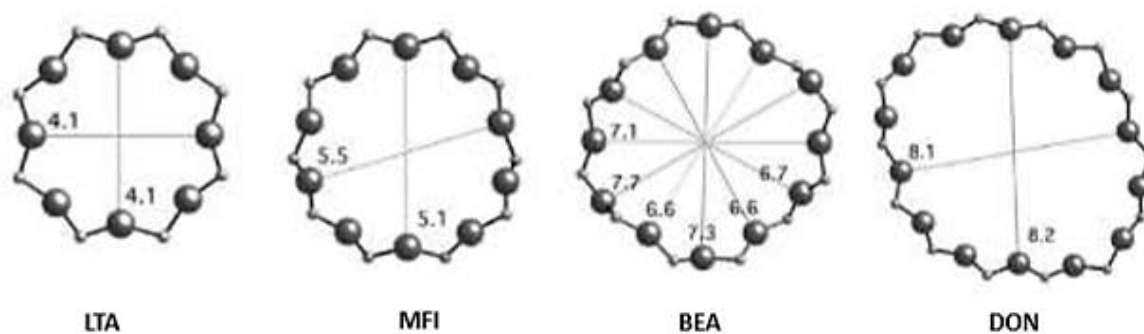
1.2 ZEOLITEN SAILKAPENA

Zeolitak poroaren tamainagatik eta kanalen dimentsio eta antolakuntzaren arabera sailka daitezke.

1.2.1 Zeoliten sailkapena poroaren tamainaren arabera

Alde batetik, sailkatzeko era bat poroen diametro librea osatzen duten tetraedro zenbakia erabiltzea da. Poroaren diametroa zeolitarene ezaugarri bereizgarri eta garrantzitsuenetarikoa da. Poroaren tamaina bat edo bestea izateak zeolita gauza baterako edo beste baterako erabiltzea zehaztuko du. Izan ere, zeolitarene alderdi berezia katalizatzaile bezala, bere izaera porotsua da. Poro hauei esker zeolitak bahe molekularren papera betetzen du, eta, beraz, poro hauen diametroa guztiz esanguratsua da zein molekula sartuko den poroan erabakitzerakoan.

- Poro txikiko zeolitak, zortzi tetraedro edo gutxiagoz osatutako eraztunak. Poro hauen diametroa $\sim 4 \text{ \AA}$. Adibidez, LTA zeolita.
- Poro ertaineko zeolitak, bederatziz eta hamaika kide bitartean. Bere tamaina $\sim 5.5 \text{ \AA}$ da. Adibidez, ZSM-5 (MFI) zeolita.
- Poro handiko zeolitek hamabi tetraedrozko eraztunak dituzte, $\sim 6.5 \text{ \AA}$ -ko diametroa eratuz. Adibidez, beta zeolita (BEA).
- Poro oso handiko zeolitek poro handikoak baino eraztun handiago guztiak hartzen dituzte barnean. Bere diametroa 7 \AA baino handiagoa da. Adibide bat UTD-1 zeolita izan daiteke (DON)(Martínez, 2016).



3. Irudia. Zeoliten poroen diametroa.

1.2.2 Zeoliten sailkapena kanalen norabideen arabera

Aipatu denez, zeolitak material porotsuak dira. Poro hauek kanalak sortzen dituzte, partikula bakoitza alde batetik bestera zeharkatzen dutenak. Hutsune edo kanal hauen norabidearen arabera sailkatzen dira zeolitak ere bai, espazioki hiru dimentsioetan nola antolatzen diren moduari erreparatuz. Zeolitak norabide bakarrekoak, bi norabidekoak edo hiru norabidekoak izan daitezke, zenbat norabideetan antolatzen diren kanalak adieraziz. Era berean, kanalak bereziak (MWW)(Leonowicz et. al., 1994), zuzenean konektatuak (BEC)(Liu et. al., 2001) edo hutsune handien bidez konektatuak (LTA)(Reed eta Beck, 1956) egon daitezke.

1.3 ZEOLITEN SINTESI HIDROTERMALA

Zeolita gehienak, normalean, sintesi hidrotermalaren bidez prestatzen dira. Zeolitak prestatzeko prozedura hau hurrengo baldintzak betetzen ditu: uraren presentzian lan egiten da, pH basiko batekin, erabilitako tenperatura 60°C eta 200°C artean kokatzen da eta presioa sistemak berezkoa duena izango da.

Disoluzio erreaktiboa prestatzeko, egitura kristalinoan (zeolitan) nahi ditugun atomoen iturrien nahasketa bat sortuko da, aipatutako tenperaturara berotuko dena. Nahaste horretatik zeolita partikulen kristalizazioa gertatuko da (Moliner et. al., 2013).

1.3.1 Kristalizazioaren etapak

Kristalizazio hau etapa desberdinetan gertatzen da. Hala ere, etapa desberdinak ez daude guztiz bananduta denboran zehar, eta etapa garrantzitsuenak bereiziko dira. Oinarrizko etapak bi dira, nukleazioa eta kristalen hazkuntza. Kristalen hazkunde hau ulertzeko eta aztertzeko, kristalizazio kurba marraztu ohi da, zeolitaren kristaltasuna adierazten duena denboraren funtzioan. 4. Irudian ikusten den moduan, kristalizazio prozesuaren kurban hiru fase desberdinu ditzakegu. Alde batetik lehenengo fase bat dago, indukzio fasea bezala ezagutzen dena, non kristalak oso astiro sortzen diren. Ondoren, kristalizazio azkarreko fasea dator eta eratu behar diren kristal ia gehienak eratu direnean, azken fase mantsoago bat dator, non kristalizazio abiadura jeisten den.



4. Irudia. Kristalizazio kurba.

1.3.1.1 Nukleazioa

Prozesu honetan kristalen talde txikiak eratzen dira, eta talde hauetan oinarrizko kristalaren hazkuntzea gertatuko da. Talde kristalino hauek baldintza batzuk bete behar dituzte hazkuntzea sustatzeko. Alde batetik, tamaina kritiko bat gainditu behar dute, eta beste aldetik, molekulen arteko antolakuntza zehatz bat lortu behar dute, estruktura periodiko baten oinarri izateko ezinbestekoa izango dena.

Nukleazio mekanismo hauek lehenengo mailako nukleazioan eta bigarren mailako nukleazioan sailkatzen dira. Lehenengo mailako nukleazioa likido batean gertatzen da eta heterogeneoa edo homogeneoa izan daiteke. Nukleazioa homogeneoa denean, disoluzioan dauden osagaiak erreakzionatu eta talde kristalino txikiak sortzen dituzte. Heterogeneoan, berriz, hazkunde kristalinoa erreakzioa gertatzen ez den gainazal batean ematen da. Bigarren mailako nukleazioa beti heterogeneoa da, eta hala deitzen diogu kanpotik fase bereko kristal txikiak sartzen direlako disoluzioan. Sartutako kristal hauek izango dira, beraz, oinarri, hazkunde kristalinoa gertatzeko. Metodo hau erabiltzen da kristalizazioa fase batera edo bestera zuzendu nahi denean (Cundy eta Cox, 2005).

1.3.1.2 Hazkunde kristalinoa

Nukleazio fasean sortutako nukleo kristalinoak tamaina onargarri bat lortzen dutenean, orekatuta egoteko eta kristalizazio ingurunean ez disolbatzeko balioko diena, hazkunde kristalinoa hasten da. Hazkunde hau aldagai askoren menpekoa da, agitazioak, disoluzioaren zaharkipenak edo bere konposizioak eragina dute (Cubillas eta Anderson, 2010).

Duela zenbait urtetatik hona, mekanismo desberdinak proposatu dira zeoliten eraketarako. Baliteke hauek izatea haien artean esanguratsuenak:

Zeoliten eraketarako mekanismo baten berri ematen zuten lehenengo ikertzaileak, hau da, lehenengo proposamena, Barrer eta kideek argitaratu zuten 1959. urtean. Hauen arabera, estruktura zeolitikoen formakuntza sintesi ingurunean agertzen diren bigarren mailako eraikin estrukturretan oinarritzen da. Bigarren mailako estruktura hauek, 2. Irudian agertzen direnak, eraztun poliedriko edo tetraedriko moduan agertzen dira, era desberdinean antolatzen direnak estruktura kristalino desberdinak eratzeko (Barrer et. al., 1959).

Geroago, Flaningen eta Breck-ek, urte bat beranduago, aurrekoek deskribatutako mekanismoa osatzen zuen beste proposamen bat egin zuten. Azken hauen iritzian, kristalen hazkuntza fase solidoan ematen da gehienbat eta bigarren mailako eraikin estrukturak sintesi ingurunean agertzen diren katioi inorganikoen inguruan berantolatzen dira (Flaningen eta Breck, 1960).

Urte batzuk beranduago, Kerr-ek hipotesi berri bat bota zuen. Honen arabera, posible da zeolita bat eratzea sodio hidroxidoa erabiliz. Sodio hidroxidoak, hasierako solido amorfo baten disolbatutako osagaien deposizioa ahalbidetuko du, zeolitak eratuz (Kerr, 1966)(20)(Kerr, 1989).

Burkett eta Davis-ek katioi organikoen eragina aztertu zuten. Katioi organiko hauek ADEO moduan ezagutzen dira (Agente Director de Estructura Orgánico). Burkett eta Davis-en ikerketa tetrapropilamonio (TPA^+) katioien eragina ZSM-5 zeolitaren kristalizazioan zentratu zen. Hauek ikusi zuten molekula organikoaren eta kristalizatutako zeolitaren poroen arkitekturek erlazio geometriko oso argia aurkezten zutela (Burkett eta Davis, 1994)(Burkett eta Davis, 1995).

1.4 ZEOLITEN SINTESIAN ERAGINA DUTEN ALDAGAIK

Esan denez, aldagai askok dute eragina zeoliten sintesian. Aldagai huen artean, esanguratsuenak hurrengoak izango lirateke: Estruktura zuzentzailearen izaera, kristalizazio denbora eta tenperatura, mineralizatzaileak, sintesi ingurunearen pH-a eta heteroatomoen gehikuntza sarean. Jarraian, aldagai hauetako batzuk sakonago aztertuko dira.

1.4.1 Estruktura zuzentzailearen izaera

Hasieran erabiltzen ziren estruktura zuzentzaileak katioi inorganikoak izan ziren, aluminio edukin handiko zeoliten sintesia faboratzen zutenak (Breck, 1964). Katioi organikoak erabiltzen lehenengoa Barrer izan zen. Honek ikusi zuen sintetizatutako zeoliten Si/Al erlazioa gehitutako ADEO molekulen menpekoea dela. Hau gertatzen da ADEO-ek sartutako karga positiboak AlO_2^- -ren karga negatiboek orekatzen dituztelako (Aiello et. al., 1970).

Hala ere, erabilitako molekula organikoak zeolitaren ezaugarri gehiago zehazteko balio dira, ez bakarrik Si/Al erlazioarena. Poroen dimentsioa, bolumena eta zeolitaren hutsuneen formak molekula organikoen forma, tamaina eta malgutasunaren arabera dira (Lok et. al., 1983). Molekula organiko hauek hiru taldetan sailkatzen dira, haien zereginaren arabera sintesi prozesuan: Estruktura kristalinoaren hutsuneak betetzen dituztenak, ADEO-ak eta zeolitaren txantilloi gisa lan egiten dutenak (Davis eta Lobo, 1992). Gure proiekturako interesgarrienak ADEO-ak izango dira.

1.4.1.1 Estruktura Zuzentzaile Organikoaren (ADEO) eragina

Estruktura zuzentzaile organikoak asko izan daitezke, tamaina, forma edo malgutasun desberdineko molekulak. Molekula organikoaren ezaugarriek era batean edo bestean eragiten dute sintesi prozesuan. Orokorrean, baieztatu daitezke korrelazio bat existitzen dela molekula organikoaren forma eta zeolitaren poro eta hutsuneen artean. Era orokor batean, tendentzia batzuk nabari daitezke.

Alde batetik, ADEO txiki eta esferikoek estruktura dentso eta itxiko zeoliten formakuntza sustatzen dute, poro oso txikiekin. ADEO adarkatuek, berriz, zeolita tridimentsionalen kristalizazioa laguntzen dute. Bukatzeko, ADEO handi eta zurrunez hutsune eta poro handiko ezaugarriak eraketa faboratzen dute (Lobo et. al., 1995). Gainera, ADEO baten malgutasunaren eragina deskribatu da ere bai. Molekula organiko oso malgu batek forma ugari har ditzake, eta horregatik estruktura zeolitiko desberdinak orekatzeko gai izango da. Laburbilduz, ADEO baten zehaztasuna estruktura zeolitiko jakin baten formakuntza zuzentzeko handitu egiten da molekula organikoaren tamaina eta zurruntasuna handitzean (Kukoba et. al., 1996).

Gaur egun gehien erabiltzen diren ADEO-ak aminak eta amonio kuarternarioko gatzak dira, nahiz eta beste molekula organikoak erabiltzen diren ere bai, estruktura eta propietate zehatz batzuk bilatzeko. C/N erlazioa molekula organiko batean esangura handia du estruktura zuzentzaile gisa aritzeko. Erlazio horrek finkatzen baitu molekulak izango duen hidrofobia edo hidrofilia. Propietate hau garrantzitsua da, zeolitaren sintesi prozesua ingurune urtsuan ematen delako (Moliner et. al., 2013).

1.4.2 Sintesiaren pH-a eta substantzia mineralizatzailea

Substantzia mineralizatzailea molekula inorganikoen mobilizazioa faboratzen du sintesi gelean hidrolisi eta kondentsazio prozesuen bidez. Normalean, zeoliten sintesi prozesuetan OH^- eta F^- anioiak erabiltzen dira substantzia mineralizatzaile moduan (Guth eta Kessler, 1999).

OH^- anioien presentzia sintesi gelean Si eta Al atomoen disolbagarritasuna faboratzen du, silikato, aluminato edo fosfatoen sorkuntzaren bidez. Hidroxilo alkalinoen gehikuntzak sintesia pH altuetan (>10) posible izatea ahalbidetzen du. F^- anioiak gehitzean, berriz, zeoliten

prestakuntza pH baxuagoetan egitea ahalbidetzen du, pH neutro edota pixkat azidoetan. pH hauek ADEO moduan erabilitako molekula organikoen oreka faboratzen du. Adibidez, ADEO gisa erabiltzen diren molekula asko amonio katioiak dira, eta hauek Hoffman-en degradazioa jasaten dute pH eta temperatura altuetan (Barrett et. al., 1998), nahi ez diren konposatuak sortuz. Orokorrean, ingurune fluoruroan egindako sintesia kristal handiagoak eta akats gutxiago dituztenak sortzeko tendentzia dauka, OH^- ingurunearekin konparatuz (Guth et. al., 1998).

1.4.3 Temperatura eta kristalizazio denbora

Sintesi temperatura aldagai oso garrantzitsua da zeoliten prestakuntzan. Temperaturaren eragina era askotan eragin dezake, kristalizazio abiadura kontrola dezake eta baita ere sortuko den zeolita mota. Kristalizazio prozesuko temperatura handitzean, fase trinkoagoen eta tamaina handiagoko kristalen eraketa faboratzen da (Feijen et. al., 1994).

Zeolita batzuek sintesi temperatura oso altuak eskatzen dituzte. Honek adierazten diguna da aktibazio energia altua aurkeztu dutela haien nukleoen eraketan. Beste aldagai batzuekin jolastea izan daiteke aktibazio energia altu hau gainditzeko bidea, substantzia erreaktiboagoak erabiliz, adibidez.

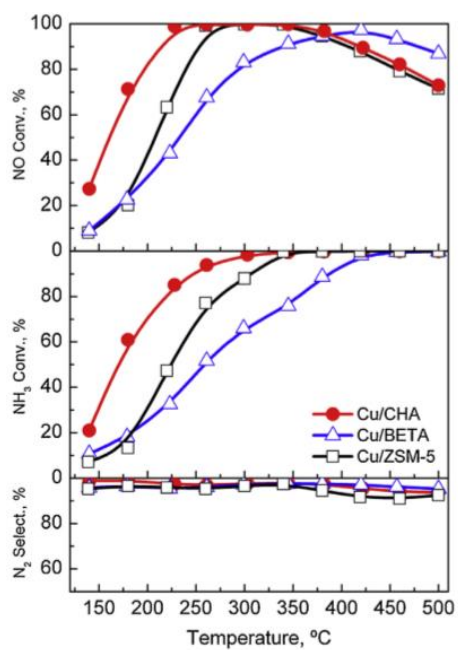
Kristalizazio denborak eragin handia izan dezake zeoliten morfologian eta kristalen tamainan. Zeoliten sintesiaren ikerketa zenetikoa oso baliagarria eta garrantzitsua da, termodinamikoki orekatutako zeolitek, besteak beste, propietate estruktural desegokiak aurkeztu ditzazketelako katalizatzaile moduan erabili ahal izateko.

1.5 CU-CHA ZEOLITA

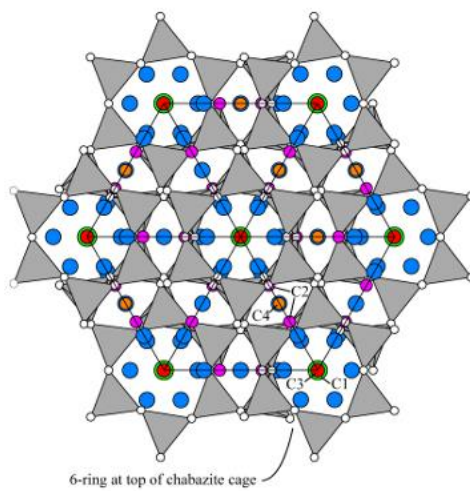
Azaldu denez, zeolita mota asko dago, eta zeolita desberdinak erabiltzen dira NO_x -en SCR-an. Ikerketek adierazi duten moduan, kobrez elkartrukatutako zeolitak eraginkorrak dira nitrogeno oxidoen erredukzio katalitiko selektiboa (SCR) burutzeko NH_3 -arekin (Chen, 2014). Hasieran, zeolita oinarriak 12 kidez osatutako eraztunekoak ziren (poro handiko zeolitak), baina ikerketa askoren ondoren poro txikiagoko zeolitak erabiltzearen abantailak aurkitu dira; SCR aktibitate handiagoa, oreka hidrotermal hobetua, hidrokarburoen onarpen handiagoa eta N_2 selektibitate altuagoa, N_2O -aren eraketa txikituz (Chen et. al., 2015).

Hala ere, kobrez indartutako zeolita mota desberdinak daude, beraz ez du balio zeolita erabiliko dela katalizatzaile bezala esatearekin. Cu-SSZ-13 zeolita erabiltzea aukeratu da, zeolita honek ematen bait du NO_x -en konbertsio handiena erredukzio katalitiko selektiboan eta baita ere NH_3 -ren konbertsio handiena (Chen et. al., 2015)(De La Torre et. al., 2016). 5. Irudiak esandakoa berresten du. Irudi honetan estruktura desberdineko hiru zeoliten (CHA, ZSM-5 eta BETA) aktibitatea nitrogeno oxidoen erredukzio katalitiko erreakzioan ikertzen da (De La Torre et. al., 2016). Hiru zeotipoekin erredukzio erreakzioak burutu dira temperatura desberdinetan eta NO eta NH_3 -aren konbertsioak neurtu dira eta N_2 -aren hautakortasuna ere bai. Horrela, amoniako eta nitrogeno monoxidoa guztiz kontsumitzen diren ikusten da eta beste nitrogeno oxidorik eratzen den edo ez konproba daiteke.

Cu-SSZ-13 zeolitak CHA estrukturadun silikoaluminato zeolita da. Zeolita honetaz aparte, badago aukera CHA estruktura lortzeko silikoaluminofosfato eran. Mota hau SAPO-34 bezala ezagutzen da (Lok et. al., 1984). Zeotipo hau, kobreakin elkartrukatuz, NO_x -en SCR erreakzioan katalizatzaile aktiboa dela aztertu da, egonkortasun ertainarekin.



5. Irudia. Katalizatzaile desberdinen konparazioa NO_x erredukzio erreakzioetan.



6. Irudia. CHA estruktura.

2 HELBURUAK

Proiektu honen helburu nagusia zeolita baten sintesia eta karakterizazioa burutzea da. Zehazki, CHA estruktura duen SSZ-13 zeolita mikroporotsu baten sintesia eta karakterizazioa bilatuko da, NO_x emisioak murrizteko SCR teknologiak behar duen katalizatzaile bezala erabiliko dena. Hurrengo lerroetan era zehatzago batean deskribatzen dira proiektu honen helburuak.

Lehenik eta behin, proiektuaren lehenengo helburu moduan, zeolitaren sintesian estruktura zuzentzaile gisa arituko den N-N-N-trimetil adamantamoni molekula sintetizatzea izango da. Molekula hau lortzeko ingenieritza kimikoaren alorrean garrantzitsuak diren eragiketak burutu beharko dira, hala nola, neutralizazioa, dekantazioa, erreakzio kimikoa, soxhlet ekstrakzioa, hutsean egindako lurrunketak etab. Prozesuan zehar etapa bakoitzean lortutako eraginkortasuna sakonki aztertuko da eta prozesua ahalik eta modu eraginkorrean aurrera eramateko prozedura zehaztuko da. Ondoren, esperimentalki lortutako estruktura zuzentzaile organikoaren karakterizazioa burutuko da eta produktu komertzialarekin alderatuko da.

Proiektuaren bigarren helburua zeolitaren sintesia da. Sintesi hidrotermalean eragina duten hurrengo faktoreak aztertuko dira: i) kristalizazio tenperatura. Parametro honek nukleazio abiaduran duen garrantzia aztertzeko labearen tenperatura 150 eta 165 °C artean ezarri da; ii) kristalizazio denbora. Ezaguna da CHA estruktura lortzeko denbora luzeak behar direla, hortaz, kristalizazio denbora egun bat eta 14 egun bitartean finkatu da; iii) gel eratorriaren konposizioa. Gel eratorrian dauden konposatuak hurrengoak dira SiO₂, Al₂O₃, NaOH, ADEO, eta H₂O. Gelaren konposizio desberdinak erabiliz CHA estruktura duen zeolitaren sintesia lortu duen lanik badago bibliografian. Hortaz, gelaren konposizio hauetatik abiatuko gara CHA estruktura duen SSZ-13 zeolitaren sintesirako; iv) estruktura zuzentzaile organikoa. Sintetizatutako eta komertziala den estruktura zuzentzaileak erabiliko dira sintesian.

Proiektuaren hirugarren helburua lortutako zeolitaren karakterizazioa izango da. NO_x-en erredukzioan katalizatzailearen ezaugarri kritikoak diren Si/Al erlazioa, kobreakin edukia, BET gainazala, erredukzioa programatutako tenperaturan hidrogenoarekin, eta NH₃-aren desortzioa programatutako tenperaturan aztertuko dira. Sintetizatutako zeolita komertzialki lortutako SAPO-34 zeolitarekin alderatuko da, CHA estruktura ere baduena.

Azkenik, proiektuaren azken helburu gisa, esperimentalki sintetizatutako Cu-SSZ-13 zeolita eta Cu-SAPO-34 zeolita komertziala NO_x-en erredukzio katalitikoan duten portaera aztertuko da.

3 METODO ETA MATERIALAK

Atal honetan estruktura zuzentzaile organikoaren prestakuntza, zeolitaren sintesi gelen prestakuntza, zeoliten sintesiak eta zeoliten karakterizazio prozesuak deskribatzen dira. Erabilitako materialak, metodo eta teknologiak azaltzen dira ere bai.

3.1 ESTRUKTURA ZUZENTZAILE ORGANIKOAREN PRESTAKUNTZA

Sintesi prozesuaren emaitza egokia izan dadin, hau da, Cu-CHA estrukturako zeolita sintetizatzeke, estruktura zuzentzaile organikoaren beharra dago. Esan denez, molekula organiko honen forma, tamaina eta malgutasunaren arabera zeolitak ezaugarri batzuk edo besteak izango ditu. Cu-CHA zeolitaren estruktura lortzeko, TMAda molekula organikoa erabiltzen da (De La Torre et. al., 2016). TMAda bere egoera hidroxidoan behar da sintesirako eta molekula hau lortzeko hurrengo ataletan zehaztutako prozedura esperimentalak jarraitu behar da.

3.1.1 Amina askearen lorpena

Prozesu honi hasiera emateko 1-adamantaminaren forma hidrokloratutik ($C_{10}H_{17}N \cdot HCl$, Alfa Aesar) abiatzen gara. Hasteko, lehenengo pausu honen helburua amina bere egoera askean lortzea da. Horretarako, disoluzio bat prestatu da, 10 g $AdHCl$, 100 ml kloroformon, ($CHCl_3$, Sigma-Aldrich 99%) disolbatu dira eta beste alde batetik 5,5 g potasio hidroxido (KOH, Sigma-Aldrich), 200 ml uretan disolbatu dira ere bai. Ondoren, bi disoluzioak nahastu eta 2 orduz utzi da irabiaketa indartsu batean.

Denbora hori pasa denean, bi fase bereiztu dira eta dekantazio inbutua erabiliz dekantatu dira, fase organikoa izanez baliogarria. Fase urtsua bi aldiz garbitu da kloroformoarekin eta ondoren baztertu egin da. Fase organikoan amina librea disolbatua lortzen da, ondoren errotabaporea erabiliz kloroforma destilatu da amina lehorra lortuz.

3.1.2 Aminaren kuaternizazioa

Hurrengo pausua amina askearen kuaternizazioa da. Kuaternizazioa amonio kuaternario baten formakuntzari deritzo. Erreakzio baten bidez, NR_4^+ estruktura duen katioia eratzen da, R metilo talde bat dela. Aminaren kuaternizazioa egitean TMAda, trimetiladamantina, eratzen da, estruktura zuzentzailea dena.

Kuaternizazio hau burutzeko beste disoluzio bat prestatuko da aminarekin. 15 g potasio karbonato (K_2CO_3 , Honeywell), disolbatu dira 80ml kloroformotan eta ondoren lehenengo etapetik lortutako amina lehorra disolbatu da ere bai, dena beirazko matrize baten barruan. Ondo irabiatu ondoren izotzezko baño batean sartu da baloia, irabiaketa mantenduz. Behin nahastea hoztu denean, metil ioduroa (ICH_3 , Sigma-Aldrich), gehitzen da. Bi esperimentazio egin dira, 1. saiakuntzan 20 g ICH_3 eta 2. saiakuntzan 28 g ICH_3 gehitu direlarik.

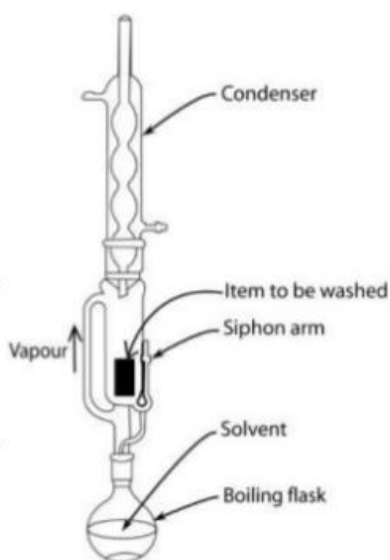
Metilo ioduroa oso toxikoa da, hegazkorra (bere lurrun presioa 50 kPa-koa da giro tenperaturan) eta kantzerigenoa, hortaz kontu handiz erabili beharreko konposatua da. Tantzantak gehitu behar da substantzia hau eta era seguruan egiteko erauzketa-kanpaiaren barruan burutu da prozesu guztia. Gainera, segurtasun neurriak hartu (eskularruak eta betaurrekoak) eta adizio-inbutu baten laguntzaz gehitu da metilo ioduroa. Irabiaketan mantendu da 4 egunez.

Ondoren, errotabaporean kloroformoaren parte bat destilatu da eta dietil eterra ($C_4H_{10}O$, Sigma-Aldrich), gehitu zaio solidoa (TMAdaI + K_2CO_3) prezipitatzeko. Solidoa

prezipitatzean hutsezko filtrazioaren bidez solidoa banandu da, non amina kuaternizatuta aurkitzen den potasio karbonatoarekin batera.

3.1.3 TMAdaI-ren Soxhlet erauzketa

Solido homogeneo honetatik amina bere iodo forman berreskuratu nahi da, K_2CO_3 -a baztertuz. Horretarako, Soxhlet ekstrakzioa izeneko teknika erabiliko da, 7. Irudian ikusten dena. Teknika honetan, konposatu bat solido batetik erauzi egiten da disolbatzaile egoki bat erabiliz, zeinak aukeratutako konposatua disolbatuko du eta berarekin eraman, beste solidotik erauziz. Disolbatzailea etengabe lurruntzen da, erauzketa bat bestearen atzean gertatuz, erauzitako konposatua disolbatzailean batzen doan bitartean. Aipatzekoa da disolbatzailea era puruan irizten dela solidoarekin kontaktu egitera, beraz erauzketen efizentzia ez da murrizten alde horretatik. Disolbatzaile moduan $CHCl_3$ erabili da, 400 ml guztira eta bi etapatan burutu da erauzketa.



7. Irudia. Soxhlet erauzketa.

3.1.4 Ioi-trukea

TMAdaI forma hidroxiloan lortzeko ioi-trukea burutu da ioduro ioiak disoluziotik kendu eta hidroxilo ioiengatik ordezkatzeko. Horretarako, Amberlita IRN78 (Supelco) erabiltzen da. Amberlitaren erregenerazioa NaOH-arekin egin da hidroxilo forman zegoela ziurtatzeko. TMAdaI 60 ml MiliQ uretan disolbatu da eta ioi-trukea egiten utzi da 24 orduz. Ondoren, dekantazio bidez erretxina baztertu da eta TMAdaOH uretan diluituta lortu da.

Ioi-trukea gertatu dela ziurtatzeko azido batekin baloratu da disoluzio basiko hau. Fenolftaleina erabili da adierazle gisa eta HCl azido gisa eta disoluzio basikoaren TMAdaOH kontzentrazioa kalkulatu da.

3.2 SSZ-13 ZEOLITAREN SINTESI HIDROTERMALA

Material mikroporotsu baten prestaketa prozesuan sintesi gela sortu behar da errekatibo jakin batzuekin. SSZ-13 zeolitaren sintesirako hauek izan dira erabilitako errekatiboak.

- MiliQ ura (H₂O)
- Sodio hidroxidoa (NaOH), (*Panreac*)
- Aluminio hidroxidoa [Al(OH)₃], (%76,5 min, *Alfa Aesar*)
- Silizio koloidal (LUDOX HS-40), (%40, *Aldrich*)
- N-N-N trimetil adamantamonio hidroxidoa (%20, *ZeoGen SDA*)

Sintesi gela presioa eusteko gai diren 23 ml-ko tefloizko “autoclave” errektoretan sartzen da eta labe batean 150 °C -165 °C mantendu dira denbora jakin bat (egun batetik 14 egunera doan aldia). Zehaztutako denbora pasa ondoren errektorea atera eta solidoa filtratu egiten da, urarekin garbituz. Ondoren 100 °C-tan lehortzen da 12 orduz eta bukatzeko 550 °C-tan kiskaltzen da 4 orduz.

Denboraren eragina aztertzeko sintesi hidrotermalean 4 lagin sartu dira labean eta egun desberdinetan atera da bakoitza. Prozesu hau bi tenperaturatan burutu da, honen eragina aztertzeko ere bai.

3.3 ERABILITAKO KARAKTERIZAZIO TEKNIKAK

3.3.1 Gasen adsortzio fisikoa

Gasen adsortzio fisikoa edo fisisortzioa metodorik erabiliena da katalizatzaileen ezaugarri estrukturalak ikertzeko. Teknika honek partikularen gainazal espezifikoa eta poroen estruktura buruzko informazioa ematen du (Thomas, 2001).

Solidoek orekatu gabeko indar molekularrak aurkezten dituzte bere gainazala osatzen duten atomo edo ioietan, zeinak erakarpen indarrak sortzen dituzten molekula gaseosoengan (adsorbatoa). Erakarpen honek Van der Waals loturak sortuko ditu solidoaren gainazal eta adsorbato molekulen artean (Brunauer et. al., 1940). Prozesuak duen espezifikotasun baxua dela eta, adsorbato molekulak molekula bakarrek geruza eratze tendentzia dute solidoaren gainazalaren inguruan. Horregatik, solido jakin bat adsorbato geruza batez inguratze behar den molekula kopurua adsorbato molekularen tamainaren arabera da, bakarrik. Gasik erabiliena N₂-a da, eta honen lurruntze tenperaturan lan egiten da normalean (-196 °C). Tenperatura horretan bere molekularen zeharkako sekzioaren azalera 0,162 nm²-koa da.

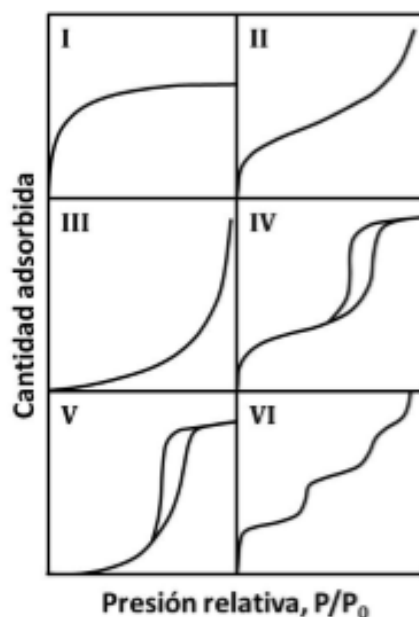
Adsorbatutako gas bolumena oreka lortutakoan adsorbatoaren presio erlatiboaren funtzioan irudikatzen bada isoterma lortuko da. Isoterma honen analisi matematikoak solidoaren gainazal espezifikoen berri emango du. Solido horren ezaugarrien arabera, Brunauer, Emmett eta Teller-ek bost isoterma mota proposatu zituzten (Brunauer et. al., 1938), baina katalizatzaileen karakterizazioan lau isoterma mota aurkitzen dira normalean (Rouquerol et. al., 1994). 8. Irudian adsortziorako proposatu diren isoterma guztiak ageri dira eskematikoki (Petr, 1985).

Gasen adsortzioaren datuak zein isotermari doitzen zaizkion ikusita, zeolitaren poro tamaina aurki daiteke. Isotermak poro tamainaren arabera daude ordenatuta, handienetik txikienera. Hau da, II motako isotermak poro handiko zeolitei dagokie (poro tamaina > 50 nm) eta IV motak mesoporoko zeolitei (50 nm > poro tamaina > 2 nm). I mota solido mikroporotsuen ezaugarri da 2 nm baino txikiagoak eta VI mota solido ultramikroporotsuekin lotzen da.

Datuak doitzeko metodorik erabiliena Brunauer, Emmett eta Teller-en ekuazioa da, BET ekuazioa bezala ezagutzen dena. Linealizatuz eta sinplifikatuz BET isoterma horrela adierazten da:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} - \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (7)$$

Non V_{ads} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) orekan adsorbatutako gas bolumena solido masa unitateko den, V_m ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) monogeruza bat osatzeko beharrezko adsorbato bolumena da, P_0 (kPa) adsorbatoaren saturazio presioa da eta C adsorbatoaren adsortzio eta desortzio entalpiekin lotutako parametroa da.



8. Irudia. Gasen adsortziorako isotermak

Isoterma datuak ekuazioari doitzuz V_m eta C parametroen kalkulu grafikoa ahalbidetzen du. Behin V_m ezagututa, solidoaren gainazal espezifikoaren (S_{BET} , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) kalkulua honela lortzen da

$$S_{BET} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{mol}} A_m \quad (8)$$

Non N_A Avogradoren zenbakia den, V_{mol} adsorbatoaren bolumen molarra ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), A_m adsorbatoaren zeharkako sekzioaren azalera (nm^2) eta m solidoaren masa (g).

Prozedura esperimentalak

Katalizatzaile laginen gainazal espezifikoa neurtzeko *Micromeritics* fabrikatzailearen *TriStar II* ekipoa erabili da. Ekipo honek adsorbatutako gas bolumena neurtzen du 1 baino baxuagoak diren presio erlatiboetan, baina ez da oso zehatza presio erlatibo txikiegietarako. 20 eta 50 m^2 -ko gainazalak neur ditzake, horregatik datu bibliografikoetara jo behar da beharrezko laginaren masa egokia aukeratzeko.

Ekipoak laginen desgasifikazio sistema bat dauka barneratuta, laginen ezpurutasunak ezabatzen dituen eta kuartzozko errektore bat, non lagina kokatzen den nitrogenoaren kondentsazio tenperaturan.

BET gainazala eta poro tamaina neurtzeko pausu hauek jarraitu dira:

- Kuartzo errektoreak azetonaz garbitzen eta lehortzen dira. Laginen pisaketa egiten da eta hauen desgasifikazioa egiten da nitrogenoz tenperatura altuetan. Ordu batzuk behar ditu prozesu honek ezpurutasun guztiak ondo ezabatzeko.
- Desgasifikazioa bukatzean, lagina berriz pisatzen da masa galera ezagutzeko. Ondoren, errektorea, lagina barruan duela, fisisortzio ekipoa sartu eta hutsa sorrarazten da errektorean.
- Bukatzeko, ontzi isoterma nitrogeno likidoarekin igogailuan kokatzen da tenperatura egokia mantentzeko. Ekipoak adsorbatutako gas bolumena neurtzen du presio erlatibo baterako tenperatura konstantean. Egoera egonkorra lortzen denean, ekipoak nitrogenoa sartzen du presio erlatiboa handituz eta fisisortzio kurbak eratuz.

3.3.2 X-izpien difrakzioa (XRD)

X izpiek zenbait interakzio jasaten dituzte materia zeharkatzean. Energiaren frakzio bat ingurunean zehar hedatzen da, beste bat bero bihurtzen da, beste bat berriz igortzen da eta soberakoa sakabanatu egiten da. Bere uhin luzera aldatu barik sakabanatzen diren erradiazioak dira X-izpien difrakzio teknikak (XRD) erabiltzen dituenak. Teknika honi esker solido kristalinoen barne estruktura ikertu daiteke.

Materia kristalinoan zehar atomoak era ordenatu eta periodikoan antolatzen dira, plano kristalinoak eratuz. Famili bereko plano kristalinoak d distantzia konstanteko aldentzea dute haien artean. Distantzia hori X izpien uhin luzeraren, λ , magnitude berekoa da (0,1-10 Å). Horregatik, X izpiak difraktatu ahal dira sare kristalinoetan zehar Bragg-en legearen arabera:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (9)$$

Analisis burutzeko metodorik erabiliena hauts laginena da. Ausaz norabideratutako partikula oso finak direnez, norabide posible guztiak geratuko dira X izpien eraginpean. Lagina biraka ari den bitartean, eragin angelua θ aldatzen doa, izpiak batzen dituen gailuak angelu bikoitza 2θ egiten du. Izpiak detektatzen eta neurtzen dituen gailuak maximo batzuk nabaritutako ditu, difraktatutako X izpiei dagozkienak. Difraktograma izeneko lortuko da, zeinaren 2θ posizioak eta intentsitateak egitura kristalino bakoitzaren ezaugarri diren. ICDD-ak ezarritako PDF izeneko datu base batean batzen dira fase kristalino bakoitzaren difraktogramak, eta honek ahalbidetzen du laginean egongo diren faseen identifikazioa.

Prozedura esperimental

Zeolita laginak birrindu egin dira, hauts oso fina lortu den arte. Beira laua baten gainean lagin apur bat eta azetona tanta batzuk jarri dira, hautsa beirara itsatsita eta ausazko norabideekin geratuko dela ziurtatzeko. Neurriak *Philips PW1710* motako difraktorean burutu dira, Bragg-Bretano geometria eta kobreaken $K\alpha$ (1,541874 Å) erradiazioa erabiliz.

Ekipo hau *X'pert Data Collector* software-ak kontrolatzen du. Lortutako difraktogramen tratamendu informatikorako eta agertutako faseen identifikaziorako *PANalytical X'pert HighScore* software-a erabili da, ICDD-aren datu basearekin batera.

Datuen analisi eta prozedura informatikoa EHU-ko Ikerketa Zerbitzu Orokorretan SGIKER egin da.

3.3.3 Termograbitmetria

TGA (*ThermoGravimetric Analysis*) teknikak lagin batek jasaten dituen pisu aldaketak, denbora edo tenperaturaren funtzioan, konposizio jakin bateko gas fluxu baten presentzian aztertzen du. Esperimentuak isotermikoki edo tenperatura aldatuz burutu daitezke. Lortutako emaitzak, kurba termograbitmetrikoak (TG kurbak) lagin bakoitzaren ezaugarri dira. Emaitzak era diferentzialean aurkeztu daitezke ere bai (DTG, *Differential Thermal Gravimetry*) TG kurbak denborarekiko edo tenperaturarekiko deribatuz.

Prozedura esperimentalak

Analisi termikoa gatz prekurtsoreen purutasuna eta katalizatazailearen deskonposizio tenperaturak ezagutzeko erabili da. Erabilitako ekipoa *Setaram* fabrikatzailearen *SetsysEvolution* termobalantza izan da. Ekipo honek grafitozko labe zilindriko bat eta PID tenperatura kontrola erabiltzen ditu.

Fluxu gaseosoaren konposizioa erregulatzeko kalibratutako fluxu masikoaren kontrolagailuak erabiltzen dira. Platinozko bi arrago zilindriko erabiltzen dira, morfologia desberdinekoak biak, bata 130 μL ($d=7,5$ mm eta $h=3,0$ mm) eta bestea 1800 μL -ko ($d=13,0$ mm eta $h=17,0$ mm) bolumenarekin. Arrago hauek sare forma dute gas fluxuaren zirkulazioa ahalbidetuz laginan zehar. Arragoa balantzan zintzilikatzen da platinozko harien bidez, ziurtatuz labearen erdialdean kokatzen dela.

Prozesu termikoan zehar sortu eta kontsumitutako konposatu gaseosoen izaera ezagutzeko, kasu batzuetan masa espektrometro mugikor bat gehitzen zaio ekipoari (*Hyden Analytical* fabrikatzailearen *HAL* modelo). Irteerako korrante gaseosoa hodi kapilar inerte baten bidez eramaten da termobalantzaren analisi gunetik espektrometroaren ionizazio gunera.

3.3.4 Erresonantzia Magnetiko Nuklearrezko espektroskopia (EMN)

Teknika hau (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) metodo garrantzitsua da konposatu organikoen taktizitatea eta mikrotaktizitatearen azterketarako, batez ere eskaintzen duen erreztasun esperimental eta azalpen errezagatik. Gainera, emaitza absolutuak eskaintzen ditu, baina NMR ekipu garatuenak bereziki garestiak dira erosi eta mantentzeko.

NMR fenomenoak nukleoaren momentu magnetikoaren interakzioan oinarritzen da, kanpoaldeko eremu magnetiko baten eraginpean. Eremu honek momentuen orientazio desberdinetara lotutako energia mailen banaketa eragiten du. Nukleoaren momentu magnetikoak, eremu magnetikoaren presentzian, lerrokatzeko joera dute energia minimoko maila betetz. Beste alde batetik, agitazio termikoak energia maila desberdinak berdintzeko joera du.

Energia mailak okupatzeko modu honek magnetizazio makroskopiko baten sorkuntza dakar, NMR-ko atomo aktiboekiko proportzionala dena. NMR espektroa frekuentziaren arabera magnetizazioaren aldakuntza deskribatzen duen kurba da. Frekuentzia balio erlatibo baten bidez adierazten da (desplazamendu kimikoa, ppm) erreferentziazko frekuentzia batekiko. Lagin jakin batek ematen dituen seinaleen zenbakia NMR-an dauden atomo aktiboen kantitatearekin erlazionatuta dago eta seinale bakoitzaren intentsitatea molekulak dauzkan protoi ekibalenteekiko proportzionala izango da.

^{13}C -ren erresonantzia magnetiko nuklearrak karbono atomoen inguru magnetikoa zehazten du. ^1H -rena, berriz, eskeleto karbonatuaren estruktura ezagutzeko balio du, hidrogeno atomoen inguru magnetikoak aztertuz.

Prozedura esperimentalak

NMR esperimentuak *Bruker AV500* espektrometro batean burutu dira, 500 MHz-zko frekuentziak erabiliz ^1H teknikarako, 25 °C-tan. Espektroak azetona deuteratuan burutu dira. Desplazamendu kimikoak tetrametilsiranoarekiko (TMS) erlatiboak dira, patroiz bezala hartzen dena (0 ppm) desplazamendu kimikoen kalibrazioarako.

3.3.5 Erredukzioa tenperatura programatuan hidrogenoarekin (H_2 -TPR)

Katalizatzaile askoren aktibitatea, gehienbat oxidoena, bere errebox propietateei lotuta dago. Oxidazio erreazioen kasuan, erreazio baldintzetan, oxido metalikoak erredukzioa eta beroxidazioa jasaten ditu aldi berean. Hau dela eta, oxido metalikoaren erredukzio gaitasuna guztiz erlazionatuta dago bere oxidazio gaitasunarekin. Katalizatzaileen erredukzio gaitasuna aztertzean lagin batean dauden eta erredukzioa jasan dezaketen espezieen berri ematen du, bai kuantitatibo zein kualitatiboki. Euskarria duten katalizatzaileen kasurako erredukzioa jasaten duen espeziearen eta euskarriaren arteko interakzioaren berri ematen du ere bai (Ferret Poza, 2000)(Aranzabal et. al., 2010).

TPR analisi batean lagina gas erreduktore baten eraginez erreduzitzen da, erreaktore tubular baten zehar zirkularaziz gas diluitua, non lagina ohandze finko batean aurkitzen den. Lagina berotu egiten da abiadura konstantean, erredukzio tenperatura baino baxuagoa den tenperatura batekin hasiz. Gas erreduktorearen kontsumoa analisi ostean lortutako seinale/denbora kurben integrazioetik lortzen da. Laginean aurkitzen diren osagarrien erredukzio gaitasunen arabera tenperatura jakin batzuetan igoera nabarmenak antzemango dira kurban.

Prozedura esperimentalak

Analisi hauek *Micromeritics AutoChem II* ekipo batean burutzen dira, konduktibitate termikoaren detektagailu bat daukana instalatuta. Lagina U formako kuartzozko erreaktore batean kokatzen da eta hurrengo pausuak jarraitzen dira honen analisirako:

- Katalizatzailearen garbiketa Ar korrante batekin ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) eta $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ -ko tenperatura malda $550 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra arte.
- 30 minutuz mantendu $550 \text{ }^\circ\text{C}$ -ak eta tenperatura $30 \text{ }^\circ\text{C}$ -tara jeitsi.
- Ar eta H_2 -a elikatu H_2/Ar erlazioa %5-koa delarik eta emaria $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ dela. $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ -ko tenperatura malda $900 \text{ }^\circ\text{C}$ -raino.
- Lagina hoztu $30 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra arte Ar korrante batekin.

3.3.6 Amoniakoaren desortzioa tenperatura programatuan (NH_3 -TPD)

Gainazaleko azidotasuna solido azidoen propietate katalitikoetatik garrantzitsuenetariko bat da, interes industrialak duten erreazio kimiko askoren eragilea delako. Azidotasunaren karakterizazioa gune azidoen (Bronsted/Lewis) izaera, dentsitatea eta indarra ezagutzean datza. Honetarako teknika desberdinak ezagutzen dira. Lan honetan gune azidoen indarra eta

dentsitatea tenperatura programatuan amoniakoaren desortzioarekin (TPD, *Temperature Programmed Desorption*) aztertu dira.

Ohiko TPD esperimentu batean aurretik gas aktibo bat adsorbatu duen lagin bat errektore batean kokatzen da, tenperatura malda batekin eta gas inerte bat elikatuz (Ferret Poza, 2000)(Aranzabal et. al., 2010). Gas fluxu egoki bat erabiltzen bada, errektore irteeran aurkitzen den detektorearen erantzuna adsorbatoaren desortzioarekiko proportzionala izango da. Honela, tenperaturaren arabera desorbatutako kantitatearen profila lortzen da eta profil honen forma desortzio prozesuarekin erlazionatuta dago. Profil honek informazioa ematen du konposatu aktiboa eta aztertutako laginaren inguruan.

Erabilitako adsorbatoa laginaren ezaugarrien arabera izango da. Adsorbato ugari erabili daitezke azidotasanaren azterketan, amoniakoa, piridina, n-butilamina edo benzonitriloa, besteak beste. Horien artean amoniakoa da erabilienetakoa, molekula basikoa, tamaina txikiak eta egonkortasun termikoa aurkezten duena delako.

Prozedura esperimentalak

Analisi hauek *Micromeritics AutoChem II* ekipo batean burutzen dira, konduktibitate termikoaren detektagailu bat daukana instalatuta. Lagina U formako kuartzozko errektore batean kokatzen da eta hurrengo pausuak jarraitzen dira honen analisirako:

- Katalizatzailea garbitzen da N_2 korrante batekin ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) eta $20 \text{ }^\circ\text{C}$ -ko tenperatura maldarekin $550 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra arte.
- 30 minutuz mantendu $550 \text{ }^\circ\text{C}$ -ak eta tenperatura $100 \text{ }^\circ\text{C}$ -tara jeitsi.
- Adsortzio etapa helioan amoniako pultso txikiak ($5\text{-}6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ baldintza normaletan neurtuak) sartuz $100 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan egiten da, laginaren saturazioa lortu arte.
- Fisisortutako NH_3 molekulak ezabatzeko helio korrante batekin garbitzen da lagina, 2 orduz $100 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)
- Azkenik, kimisortzioz adsorbatutako amoniakoaren desortzioa tenperatura $550 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra igoz egiten da, $10 \text{ }^\circ\text{C}$ -ko tenperatura maldarekin eta $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ -ko helio korrantearekin. Lagina 30 minutuz mantentzen da tenperatura horretan amoniako guztia ezabatzeko.

3.3.7 Analisi elementala

Konposatu organikoak karbonoz eta hidrogenoz osatzen dira nagusiki. Karbonoaren, hidrogenoaren eta nitrogenoaren zehazketarako metodarik garrantzitsuenak mikrokonbustio teknika da. Emaiza esanguratsu, fidagarri eta errepikakorak lortzeko lagin baten azterketa kuantitatiboan ezinbestekoa da hau disolbatzaile eta ezpurutasunez libre aurkitzea. Beste parametro garrantzitsu bat homogeneotasun handiko laginen erabilpena izango zen eta, lagin solidoen kasuan, ondo birrindutakoak konbustioa errazteko.

Analisi elementaleko ekipoak era modular batean eraikitzen dira, aukera desberdinak aurkeztuz beharreko aplikazioaren arabera, CHN, CHNS, CNS edo N. Hainbat aukera edukita, ezaugarri oso desberdinetako laginen analisia ahalbidetzen du. Metodo analitikoak laginaren oxidazioa osoan oinarritzen da oxigenoarekin konbustioa eraginda $1020 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan. Karbonoa karbono dioxidoan eraldatuko da, hidrogenoa uretan eta nitrogenoa nitrogeno oxidoetan. Gas batek konbustio produktuak eramango ditu kromatografia zutabe batera non

bereizketa egingo den. Konduktibitate termikoaren detektore batek seinalea sortzen du konposatu bakoitzarentzako, ehunekoetara itzultzen dena.

Prozedura esperimentalak

Perkin Elmer 2400 CHN ekipoan burutu dira analisi elementalerako esperimentuak eta 100 eta 1100 °C artean lan egin da. Esperimentuak Euskal Herriko Unibertsitatearen Ikerkuntza Zerbitzuetan (SGIker) egin dira.

3.3.8 X izpien fluoreszentsia espektrometria (XRF)

Metodo hau (*X-ray Fluorescence*, XRF) lagin solidoetan dauden elementuak zenbatu eta zehazteko erabiltzen den teknika analitikoa da. Teknika honek bombardaketa elektronikoa jasaten duen lagin batek sortutako X izpietat baliatzen da elementuak identifikatzeko eta haien kontzentrazioak zehazteko. Igorritako elektroiak lagineko atomoekin talka egitean atomoak kitzikatu egiten dira elektroien energia zinetikoaren parte bat jasotzen dutelako. Atomo hauen haien hasierako egoerara itzultzean X erradiazio karakteristikoa igortzen dute.

DRX teknikan bezala, espektro bat lortuko da non piku estu eta garaiak ikusiko diren. Espektro honek seinalearen intentsitatea energiarekiko edo uhin luzearekiko irudikatzen du. Profil hauek energiarekiko edo uhin luzearekiko irudika daitezke azken bi hauek ekuazio honengatik erlazionatuta daudelako:

$$E = hv = hc/\lambda \quad (10)$$

Non E energia den, h Planck-en konstantea, c argiaren abiadura eta λ uhin luzeera. Normalean profila energiarekiko irudikatzen da, piku/hondo erlazioa handiagoa delako eta beraz detekta daitezkeen limite minimoak handiagoak direlako.

Prozedura esperimentalak

Analisi kimikoak uhin luzearen arabeko dispersioa erabiltzen duen X izpien fluoreszentsia espektrometro batean burutu dira. *PANalytical* etxeko *AXIOS* ekipoan hain zuzen ere. Ekipo hau rodiozko hodi batez, hiru detektagailuz eta 4 kW-ko potentziaz osatzen da. Laginen analisia beirazko perla baten gainean burutu da, hutsean. Perla hau indukziozko mikrolabe batean prestatu da *fundente*-a (Spectromelt A12) lagin birrinduarekin nahastuz 20:1-eko proportzioan. Modu honetan gainazal laua lortzen da eta partikula tamaina homogenea.

Kalibrazio zuzenak egiteko ondo karakterizatutako mineral eta harkaitzen patroi internazionalak erabili dira. Gainera, Co_3O_4 -Si nahaste desberdinen 5 lagin patroi erabili dira, lehen azaldutako prozedura berdinarekin perlak eratu. Analisiak SGIker Euskal Herriko Unibertsitateko Ikerketa Zerbitzuetan burutu dira.

3.4 ERREAKZIO SISTEMAK

Katalizatzaileen ikerketa egoki baterako beharrezkoa da erreakzioak burutzeko eta hauen garapena era egokian jarraitzeko kapaz den ekipo bat. Erreaktorea egokia izateko, operazio baldintzen kontrola eramatea posible izan behar da. Beste aldetik, analisi sistemak erreakzioaren garapenaren momentuan-momentuko jarraipena era fidagarri batean egin beharko du.

Horregatik, laborategi eskalako errektore batekin lan egin da, beharrezko presio eta temperatura baldintzetan lan egin dezakeena. Elikadura ohandze katalitikora orekatuta eta homogeneouski heltzen da eta errektorearen ezaugarri mekanikoez temperatura gradientek saihesten dituzte eta materia transferentzia kontrolak mespretxa daitezke. NO_x -en erredukzio katalitikorako TQSA taldearen laborategietako erreakzio sisteman burutu dira, prozesuko aldagaien kontrol automatizatua eta 6 L/min emariak jasateko diseinatua.

Erreakzio bankada TQSA-aren diseinu propioa izan da. Ekipo esperimental honek minimora murrizten du oreka egoera lortzeko beharrezko denbora eta datu esperimentalen lortze azkarra ahalbidetzen du. Hiru sekzio bereizten dira ekipo honetan, elikadura sistema, erreakzio sistema eta analisi sistema.

3.4.1 Elikadura sistema

Elikadura sistema diseinatuta dago autoen ihes gasak simulatzeko, bai baldintza jarraietan bai baldintza ziklikoetan. 11 elikadura iturri ditu, zeinetatik gas hauek elika daitezkeen: N_2 , Ar, CO, NO, H_2 , O_2 , CO_2 , SO_2 eta C_3H_6 . CO eta C_3H_6 elikadura bitan bananduta dago, bata emari handientzako (150 l/min) eta beste bat txikientzako (4 l/min).

Erreaktorera heldu baino lehen, elikadurak zenbait elementu zeharkatzen ditu:

- Iragakia: Ez-purutasunen sarrera saihesten du.
- Bi bideko elektrobula (*Parker Lucifer*): gasak sartzen uzten ditu.
- Emari masikoen kontrolagailuak (*Brooks, MCF 5850 TR* modelo): erreaktorera elikatutako gasen emaria erregulatzeko.
- Hiru bideko elektrobulak (*Parker Lucifer*): fluxua erreaktorera edo benteora zuzentzen du operazio baldintzen arabera.
- Presio transduktorea (*Nuova Firma Bravo*): Presioa neurtzen du.
- Itzuleraren kontrako balbula: Gasek aurrera jarraitzen dutela ziurtatzen du eta hodian geratzen ez direla.

PLC *siemens* batekin aipatutako balbulak eta emari masikoaren kontrolagailua kontrolatzen dira eta SCADA programa informatikoak datuak batu eta gainbegiratzen ditu. Prozesuaren aldagaiak modu automatikoan egiten da software espezializatu batean.

3.4.2 Erreakzio sistema

Hautsean eta monolitoan prestatutako katalizatzaileentzako erreakzio sistema altzairu herdoilgaitzezko errektore tubular bat da, gasen fluxuen norabidea goitik beherakoa delarik. Hurrengo elementu nagusiek osatzen dute errektorea:

- Labe zilindriko bat ($L = 430$ mm, $D_{\text{barne}} = 90$ mm, $D_{\text{kanpo}} = 350$ mm). Hiru erresistentzia oinarririk 75, 125 eta 260 mm-ra kokatuta, hurrenez hurren, eta 130 mm-ko material isolatzaile batez babestuta, erreakzio tenperatura egokia lortu ahal izateko SCADA kontrol sistemaren bidez.
- Kanpo hodia ($L = 540$ mm, $D_{\text{barne}} = 35$ mm) labe barruan kokatuta dago, erreakzio hodia honen barruan joango da.
- Erreakzio hodia katalizatzailearekin bere barnean ($L = 130$ mm, $D_{\text{kanpo}} = 35$ mm, $D_{\text{barne}} = 21$ mm). Altzairu herdoilgaitzezko hodi hau erreakzio sistemaren beheko aldetik finkatzen da hermetikoki.

- Monolitoaren sarrera eta irteeran bi termopare daude, erreakzio tenperatura neurtzeko. Beste hiru termopare daude erresistentziekin kontaktuan labearen tenperatura neurtzeko.

3.4.3 Analisi sistema

Seriean operatzen duen FTIR - QMS sistema da. 3 parte bereiz daitezke analisi sistema honetan.

a) FTIR analizatzailearentzako lagin-hartze sistema:

Gune honetan laginaren tenperatura egokia bilatzen da, baina laginaren emaria kontrolatzeko eta purga gasak gehitzeko ere bai baliogarria da. Lagina hodi berogailu batetik zirkularazten da. Hodia material metaliko batez inguratuta dago, zeina erresistentzia bat erabiltzen duen bere beroketarako. K motak termopare batek esango du noiz dagoen prest lagina. Prozesu honetan ez da behar inolako ponparik, emari altuek zirkulazio egokia ziurtatzen baitute.

3 balbula nagusi daude sisteman: 3 bideko balbula (V5), laginaren sarrera kontrolatzen duena, V1 elektrobalbulak abiarazten duela, eta V2 eta V3 elektrobalbulak, purga gasaren sarrera ahalbidetzen dutenak.

b) FTIR analizatzailea:

Gasen neurketa FTIR *Multigas Analyzer 2030 MKS* ekipoarekin egiten da. Espektrometro honek $\lambda = 400-500 \text{ cm}^{-1}$ -tara lan egiten du eta Fourierren transformatua erabiltzen du datuen tratamendurako. Izpi infragorrien iturria jarraia da tarte handi batean eta intentsitate nahiko konstantea du, Global motako iturria izanik (karburu siliziozko zilindro bat aluminio elektrodoekin bere muturretan).

FTIR espektrometro baten transmitantzia edo absorbantzia zehazteko, background bat lortu behar da lehenengo. Horretarako, N₂ korrante bat sartzen da ekipoan ura eta CO₂-a ezabatzeko, zaratan eragina izan dezaketelako. Ondoren, laginaren neurketa egiten da eta background-arekin duten erlazioaren arabera lortzen da frekuentzia ezberdinetan duten transmitantzia.

c) QMS analizatzailea:

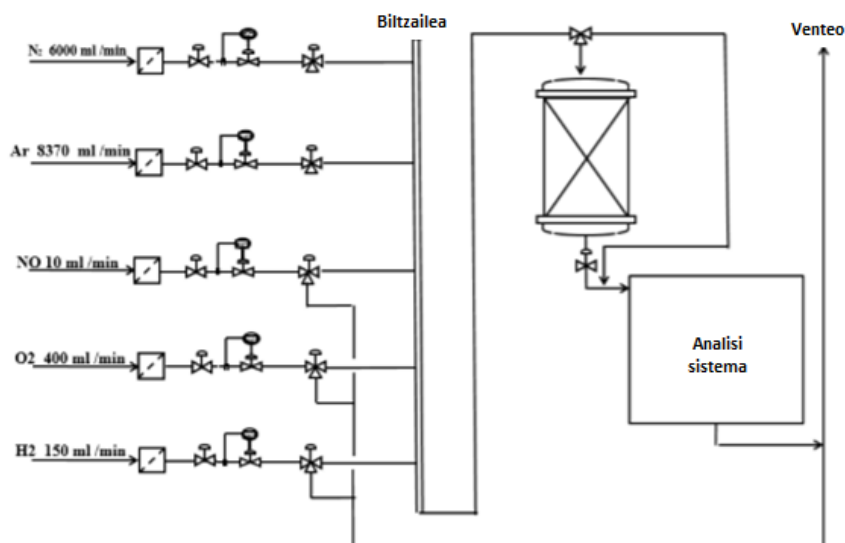
Analizatzaile honek (QMS, *Quadruple Mass Spectrometry*) erabiltzen duen masen espektrometria FTIR-a baina aurrerago dago kokatuta. Elementu kimikoen nukleo atomikoen banaketan oinarritzen da, masa/karga erlazioa aztertuz. Teknika hau erabilgarria da O₂, H₂ eta N₂-aren detekziorako, FTIR-arekin antzeman ezin direnak.

Espektrometro hauek hurrengo elementuez osatzen dira normalean:

- Lagin hartze sistema
- Ioi iturria
- Masa analizatzailea
- Detektorea

QMS analizatzaileak datu zehatzak eman ditzan, ponpa turbomolekularren laguntzaz hutsa lortu behar da, ioi iturrian eratutako ioiak talkarik jasan ez dezan. Azkenik, ioi hauek haien karga/masa erlazioaren arabera banatzen dira eta detektorean erregistratzen dira 2 segunduro.

9. Irudian ikus daiteke erreakzio sistemaren fluxu diagrama.



9. Irudia. Erreakzio sistema.

3.5 KATALIZATZAILEEN PORTAERA AZTERTZEKO METODOLOGIAK

SCR esperimentuak beheranzko fluxua duen altzairu herdoilgaitzezko erreaktore batean burutu dira. Erreaktorean kobre/zeolita katalizatzailea kokatzen da labe bertikal batean. Temperatura termopare batek neurtzen du ohandze katalitikoaren erdialdean. Ohantze katalitikoaren temperatura aldatuz joan da. Elikaduraren konposizioa 660 ppm NO, 660 ppm NH₃ eta %6 O₂ da, Ar gasa erabiltzen delarik *carrier* moduan. Gasak erreaktorera elikatu dira kontrolatzaile masikoen eraginez, 1791 mL/min-ko emarian. NO, NO₂, NH₃ eta N₂O kontzentrazioak erreaktorearen irteeran egoera egonkorrean neurtu dira temperatura desberdinetan FTIR gas analizatzaile infragorri baten laguntzaz.

SCR katalizatzaileen ebaluaketarako zenbait parametro definitu dira. Hauen balioak temperatura ezberdinetan burututako esperimentuetan lortutako kontzentrazio profiletatik lortzen dira.

Konbertsioa edo bihurtutako erreaktibo erlazioa elikatutako erreaktiboko, bai NO-rena (X_{NO_x}) bai NH₃-rena (X_{NH_3}), horrela kalkulatzen dira:

$$X_{NO_x} = \frac{F_{NO_x}^{sartu} - F_{NO_x}^{irten}}{F_{NO_x}^{sartu}} \times 100 \quad (11)$$

$$X_{NH_3} = \frac{F_{NH_3}^{sartu} - F_{NH_3}^{irten}}{F_{NH_3}^{sartu}} \times 100 \quad (12)$$

N₂ (S_{N_2}), NO₂ (S_{NO_2}) eta N₂O (S_{N_2O})-ren hautakortasunak horrela kalkulatzen dira:

$$S_{N_2} = \frac{2F_{N_2}^{irten}}{F_{NH_3}^{sartu} X_{NH_3} + F_{NO}^{sartu} X_{NO}} \times 100 \quad (13)$$

$$S_{NO_2} = \frac{2F_{NO_2}^{irten}}{F_{NH_3}^{sartu} X_{NH_3} + F_{NO}^{sartu} X_{NO}} \times 100 \quad (14)$$

$$S_{N_2O} = \frac{2F_{N_2O}^{irten}}{F_{NH_3}^{sartu} X_{NH_3} + F_{NO}^{sartu} X_{NO}} \times 100 \quad (15)$$

Non F_i aukeratutako erreazio tenperaturan, erreaktorearen sarrera edo irteeran eta egoera egonkorrean neurtutako batz-beste ko kontzentrazioa den.

4 EMAITZAK

4.1 ESTRUKTURA ZUZENTZAILE ORGANIKOA

Azaldu denez, zeolita mota jakin bat lortzeko ezinbestekoa da estruktura zuzentzaile egokia lortzea. Estruktura zuzentzailea molekula organiko jakin bat izango da, desberdina izan daitekeena lortu nahi den zeolitareneko estrukturan arabera, eta molekula organiko jakin horren sintesia eta karakterizazioa azalduko dira atal honetan.

4.1.1 Sintesia

Aurreko 3.1 atalean deskribatu da TMAdaOH molekula lortzeko jarraitu beharreko prozedura. Lehenengo pausua amina librearen lorpena da. Horretarako modu hidrokloratuan dagoen amina ($C_{10}H_{17}N \cdot HCl$) base batekin kontaktuan jarri da, konkretuki KOH disoluzio batekin eta erreazio ingurunera kloroformoa ere gaineratu da. Erabilitako erreaktibo guztien pisua atal esperimentalean zehaztu da. Etapa honen emaitza gisa amina libre lortuko dugu kloroformotik disolbatuta eta azken hau distilazioz bananduko da. Hurrengo ekuazioan lortu beharko genukeen amina librearen pisua kalkulatu da amina hidrokloratuaren 10 gramotatik abiatzen bagara, 16. erreazioan oinarrituta:



$$10g C_{10}H_{17}N \cdot HCl \frac{1 \text{ mol } C_{10}H_{17}N \cdot HCl}{187.5 \text{ g } C_{10}H_{17}N \cdot HCl} \frac{1 \text{ mol } C_{10}H_{17}N}{1 \text{ mol } C_{10}H_{17}N \cdot HCl} \frac{151 \text{ g } C_{10}H_{17}N}{1 \text{ mol } C_{10}H_{17}N} = 8.05 \text{ g } C_{10}H_{17}N \quad (17)$$

Estruktura zuzentzaile organikoa lortzeko bigarren pasua amina librearen metilazioa da. Konkretuki lau metilo sartu behar dira aminaren estrukturan N-N-N trimetil adamantamonio katioia lortzeko. Atal esperimentalean azaldu denez, aurreko etapatik lortutako amina libre kloroformotik disolbatu da eta karbonato potasikoaren presentzian metil ioduroa tantaka isuri da erreazio nahastera. 10. Irudiak metilazio prozesua erakusten du. Bistan denez, seriean ematen den erreazioa da. Lehenik eta behin amina primarioaren ($C_{10}H_{17}N$) metilazioa gertatzen da amina sekundarioa produzitzeko ($C_{11}H_{19}N$). Ondoren amina sekundarioaren metilazioa gertatzen da amina tertziarioa lortzeko ($C_{12}H_{21}N$) eta azkenik, amaierako metilazioak N-N-N trimetil adamantamonio katioia ematen du ($C_{13}H_{24}N^+$). Kontutan izan behar da hirugarren metiloa aminan txertatzen denean N-N-N trimetil adamantamonio katioia lortzen dela eta ioduro anioiak behar dira karga elektrikoa konpentsatzeko eta elektroneutralitatea mantentzeko.

10. Irudian erakutsi den irudi eskematikoa hurrengo ekuazioan laburbildu daiteke:

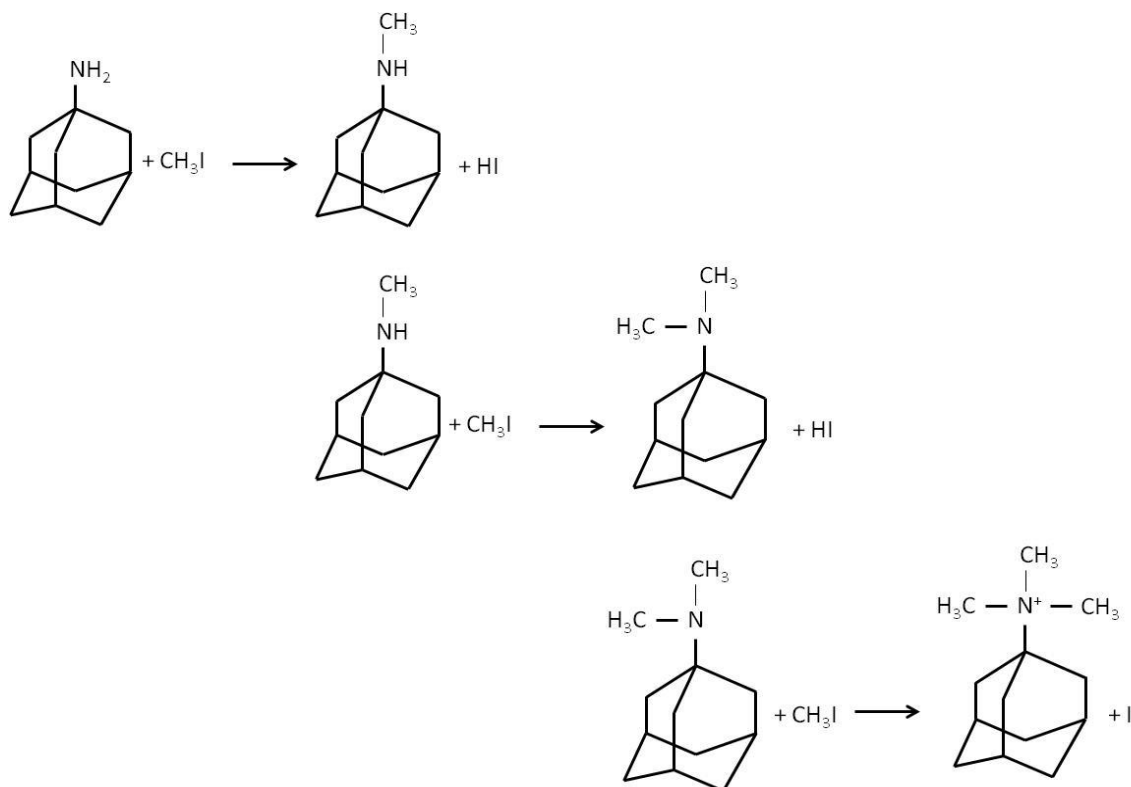


18. erreazioan oinarrituta, erreazioa amaitutakoan lortu beharreko N-N-N trimetil adamantamonio Ioduro (TMAdaI) konposatuaren pisua kalkulatu daiteke, erreazioaren hasieran jarri dugun amina primarioaren pisuaren arabera:

$$8,05 \text{ g } C_{10}H_{17}N \frac{1 \text{ mol } C_{10}H_{17}N}{151 \text{ g } C_{10}H_{17}N} \frac{1 \text{ mol } C_{13}H_{24}NI}{1 \text{ mol } C_{10}H_{17}N} \frac{321 \text{ g } C_{13}H_{24}NI}{1 \text{ mol } C_{13}H_{24}NI} = 17,11 \text{ g } C_{13}H_{24}NI \quad (19)$$

Era berean, 17. ekuazioan oinarrituta, metilazio erreakzioa estekiometrikoki aurrera eramateko metil ioduro erreaktiboaren pisua kalkulatu daiteke.

$$8,05 \text{ g } C_{10}H_{17}N \frac{1 \text{ mol } C_{10}H_{17}N}{151 \text{ g } C_{10}H_{17}N} \frac{3 \text{ mol } ICH_3}{1 \text{ mol } C_{10}H_{17}N} \frac{142 \text{ g } ICH_3}{1 \text{ mol } ICH_3} = 22,71 \text{ g } ICH_3 \quad (20)$$

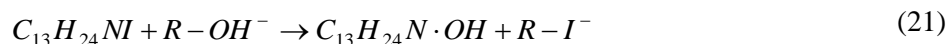


10. Irudia. Aminaren metilazio erreakzioaren irudi eskematikoa.

Metilazio erreakzioa bukatutakoan erreakzio nahastean kloroformoa, K_2CO_3 eta TMAdaI produktuak egongo dira. Produktuen banaketa egiteko eta TMAdaI konposatua bakantzeko lehenik eta behin kloroformoaren 50 ml destilatu egin dira, eta ondoren dietil eterraren 100 ml gehitu dira erreakzio nahastean. Modu honetan disoluzioaren polartasuna txikitzea lortzen da eta konposatu polarren, TMAdaI kasu, hauspeaketa faboratzen da. Produktu solidoak, TMAdaI eta karbonato potasikoa, disoluziotik banatzen dira filtrazioz.

Hirugarren pausuan shoxlet erauzketa erabiltzen da TMAdaI solidoa karbonato potasikotik bereizteko kloroformoarekin. Eragiketa hau banaketa operazio bat besterik ez denez, 19. ekuazioan zehaztutako TMAdaI solidoaren pisua lortu beharko genuke eragiketaren eraginkortasuna %100 izango balitz.

Estruktura zuzentzaile organikoa modu hidroxilatuan erabiltzen da zeolitaren sintesian. Hortaz, azken pausu gisa, ioi truke operazioa burutzen da TMAdaI gatzaren ioduro ioiak hidroxiloengatik trukatzeko eta TMAdaOH lortzeko. 21. erreakzioan ioi trukaketan gertatutako erreakzioa adierazi da, non R-k erretxina adierazten duen. 22. ekuazioan, ioi trukea burutu ostean lortutako TMAdaOH estruktura zuzentzaile organikoaren pisuaren kalkulua zehaztu da.



$$17,11 \text{ g } C_{13}H_{24}N \cdot I \frac{1 \text{ mol } C_{13}H_{24}N \cdot I}{321 \text{ g } C_{13}H_{24}N \cdot I} \frac{1 \text{ mol } C_{13}H_{24}N \cdot OH}{1 \text{ mol } C_{13}H_{24}N \cdot I} \frac{211 \text{ g } C_{13}H_{24}N \cdot OH}{1 \text{ mol } C_{13}H_{24}N \cdot OH} = 11,26 \text{ g } C_{13}H_{24}N \cdot OH \quad (22)$$

Ioi trukean erabiliko den erretxinaren masaren kalkulua egiteko, erretxinaren ioi truke ahalmena ezagutu behar da. Erabilitako erretxinaren espezifikazioen arabera erretxinaren ioi trukeko gaitasuna 1,19 eq/l-koa da. Ioi truke prozesua bere osotasunean gertatzen dela eta ioduro ioi guztiak disoluziotik eliminatu direla ziurtatzeko kantitate estekiometrikoa hirukoiztu egin da.

$$11,26 \text{ g } C_{13}H_{24}NI \frac{1 \text{ mol } C_{13}H_{24}NI}{321 \text{ g } C_{13}H_{24}NI} \frac{1 \text{ eq}}{1 \text{ mol } C_{13}H_{24}NI} \frac{1 \text{ L erretx}}{1,19 \text{ eq}} \frac{690 \text{ g erretx}}{1 \text{ L erretx}} \times 3 = 92,67 \text{ g erretxina} \quad (23)$$

1. Taula. Estructura zuzentzailearen sintesi prozeduran lortutako solidoen masa.

Pausuak	Teorikoki (g)	Saiakuntza 1 (g)	Saiakuntza 2 (g)
Amina librearen lorpena (Ada)	8,05	7,72	7,73
Aminaren kuaternizazioa (TMAdaI)	17,11	10,72	15,68
Soxhlet erauzketa (TMAdaI)	17,11	10,59	15,52
Ioi trukea (TMAdaOH)	11,26	5,82	7,43

1. Taulan ikusten denez, nabarmena da ez direla esperimentalki lortu teorikoki aurreikusitako balioak. Bistan dago baita ere pausu guztietan ez direla lortu eraginkortasun berdinak, pausu batzuetan galera handiak agertu direlako. Aipatzekoa da baita ere 1. saiakuntza eta 2. saiakuntzaren arteko desberdintasuna metilazio erreakzioan erabilitako metil ioduroaren kantitatea izan dela, lehenengo kasuan kantitate estekiometrikoa elikatu delarik eta bigarrenaren kasuan, aldiz, CH₃I %25 soberan elikatu da.

Amina askea lortzeko lehenengo pausuan, non AdaHCl erabiltzen den prekurtsore gisa, HCl molekula ematen dion pisua galtzen da, base batekin neutralizatuz. Lehenengo pausu honetan 7,72 g adamantamina lortu dira esperimentalki eta lortu beharreko adamantaminaren masa teorikoarekiko alderatzen badugu, prozesuaren eraginkortasuna %96-koa dela kalkulatu daiteke bai lehenengo zein bigarren saiakuntzan.

Bigarren pausuan aminaren kuaternizazioa burutu da. 1. Saiakuntzan pausu honen eraginkortasuna %62,6-koa da eta 2. saiakuntzan aldiz %91,6-koa da. Gogoratu, aurretik aipatu den moduan metil ioduroa %25 soberan elikatu dela kantitate estekiometrikorekiko bigarren saiakuntzan. Ioduro metiloa soberan elikatzeak dakarren eraginkortasunaren handipenaren azalpena egiteko 10. Irudiari erreparatuko diogu. Adamantaminaren metilazio prozesuan, aminaren N-H loturak apurtzen dira N-CH₃ lotura berriak eratzeko. Hidrogenoekin loturak apurtzean bi elektroien faltan aurkituko da nitrogenoaren azken geruza energetikoa eta horregatik bi metil onartuko ditu erraz. Hala ere, trimetilazioa burutzeko hirugarren metiloa erantsi behar zaio nitrogenoari eta prozesu hau ez da energetikoki hain erraz gertatzen. Hortaz, 1. Taulako emaitzei erreparatuz, ondoriozta daiteke kuaternizazioa gertatzeko metil ioduroa soberan elikatzea beharrezkoa dela. Horrela ez bada, litekeena da

amina primarioaren zein sekundarioaren metilazioa gertatzea baina ez tertziarioarena, eta ondorioz, amina kuaternarioaren eraketa ez litzateke gertatuko.

Amina sekundarioa zein tertziarioa elektrikoki neutralak diren molekulak dira, ez ordea amina kuaternarioa izan ere nitrogenoak behar dituenak baino elektroi bat gehiago izango du azken geruza energetikoan eta katioia eratuko da. Elektroneutralitatea lortzeko TMAda katioia ioduro ioiekin elkartuko da TMAdaI gatza eratzeko. Kontutan izan amina sekundario, tertziario eta kuaternarioen artean ezberdintasun nabarmena dagoela bere pisu molekularrean, 165 g/mol ($C_{11}H_{19}N$), 179 g/mol ($C_{12}H_{21}N$) eta 320.9 g/mol ($C_{13}H_{24}NI$). Hortaz, ondoriozta daiteke lehenengo saiakuntzan amina sekundario eta tertziarioaren nahastea sortu dela eta bigarren saiakuntzan amina kuaternarioaren eraketa faboratu dela, izan ere, metilazio erreazioaren emaitza gisa 5 g solido gehiago lortu dira bigarren saiakuntzan.

Hirugarren pausoa erauzketa burutu da, K_2CO_3 -a eta TMAdaI-a bereiziz kloroformoan duten disolbagarritasun desberdinari esker. Aminaren kuaternizazioa gertatu ostean lortzen den TMAdaI solidoaren masa eta karbonato potasikotik bereizitakoan lortzen den masa oso antzekoa izanik, adierazi daiteke bereizketa prozesuaren eraginkortasuna oso handia dela, konkretuki %99-koa aurrera eramandako bi saiakuntzetan.

Estruktura zuzentzaile organikoaren prestaketa prozeduraren azken pausuaren eraginkortasuna aztertzeko konposatuaren azido-base balorazio bat egin da. Ioi trukearen ondoren, erretxina bereizi da eta estruktura zuzentzaile organikoa uretan disolbatuta geratu da. HCl-arekin baloratu da (0,0241 M) eta 1. Saiakuntza %83-ko eraginkortasuna lortu da prozesu teorikoarekiko, eta bigarrean, berriz %72-ekoa.

Estruktura zuzentzaile organikoaren sintesia bere osotasunean aztertzen badugu, prozesuaren eraginkortasuna %52-koa izan dela ondoriozta daiteke lehenengo saiakuntza eta eraginkortasuna nabarmenki handitzea lortu da bigarren saiakuntzan, %66-ra handituz. Aipatzekoa da, 2. saiakuntzan lortutako TMAdaOH disoluzioaren kontzentrazioa %12-koa pisutan izan dela. Datu hau beharrezkoa izango da sintesi gelera gehitu beharreko estruktura zuzentzaile organikoaren kantitatea determinatzeko.

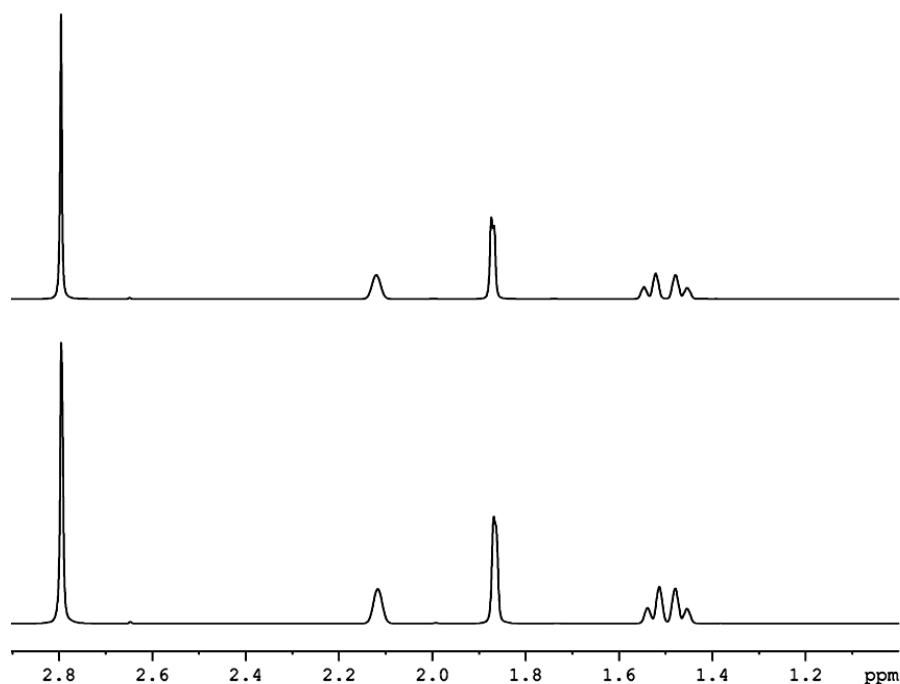
4.1.2 Karakterizazioa

Estruktura zuzentzaile organikoaren molekula egokia lortu den ala ez zehazteko, honen karakterizazioa burutu da, bi teknika erabiliz: Erresonantzia Magnetiko Nuklearra eta Analisi Elementala.

4.1.2.1 Erresonantzia Magnetiko Nuklearrezko espektroskopia (EMN)

11 eta 12 irudiek laborategian sintetizatutako eta komertziala den TMAdaOH estruktura zuzentzaile organikoaren H^1 eta C^{13} -aren EMN analisiak erakusten dute. Atal esperimentalean azaldu denez, EMN analisiak ingurune kimiko ezberdinetan kokatuta dauden karbono (C^{13}) edo hidrogeno atomoak (H^1) identifikatzeko balio dute. TMAdaOH molekulan (ikus 10. Irudia), hurrengo ingurune kimikoak identifika daitezke hidrogeno atomoentzako: i) Metiloiei atxikita daudenak, ii) nitrogeno atomotik gertu dauden $-CH_2-$ loturaren parte direnak, iii) $-CH-$ loturaren parte direnak eta iv) nitrogeno atomotik urrun dauden $-CH_2-$ loturaren parte direnak. Hortaz, hidrogenoaren kasuan EMN analisisian 4 kontribuzio antzeman daitezke. Gainera, laborategian sintetizatutako eta komertziala den TMAdaOH molekulek kontribuzio berdinak erakusten dute. Hori dela eta ondoriozta daiteke laborategian sintetizatutako estruktura zuzentzaile organikoaren molekula N-N-N trimetil adamantamoni (TMAdaOH) dela.

Karbono atomoentzako hurrengo ingurune kimikoak antzeman daitezke: i) Metiloen parte direnak, ii) -C- loturaren parte dena, iii) nitrogeno atomotik gertu dauden -CH₂- loturaren parte direnak, iv) -CH- loturaren parte direnak eta v) nitrogeno atomotik urrun dauden -CH₂- loturaren parte direnak. 13. Irudiak erakusten duen datuek konfirmatzen dute karbono atomoen ingurune kimikoa berdintsua dela laborategian sintetizatutako eta komertziala den TMAdaOH disoluziorako.

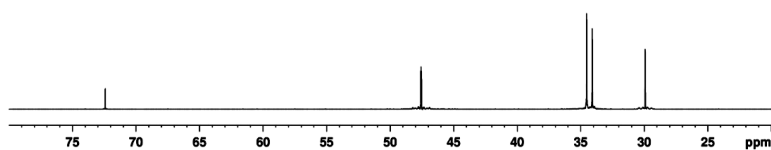


11. Irudia. TMAdaOH sintetizatuta eta komertzialaren H¹-aren EMN analisia

TMAda OH sintetizad



TMAda OH comercial



12. Irudia. TMAdaOH sintetizatuta eta komertzialaren C¹³-aren EMN

4.1.2.2 Analisi elemental

Lagin baten analisi elementalak lagin horren karbono, hidrogeno eta nitrogeno portzentajea ematen du laginaren konbustioari eta produktuen analisiari esker. Kasu honetan, egitura zuzentzaile organikoaren karakterizazioa egiteko erabili da. Estructura zuzentzailea lortzeko prozeduraren hirugarren pausoa eta gero, Soxhlet erauzketa hain zuzen ere, disolbatzailea guztiz ezabatu da eta TMAdaI solidoaren lagin bat aztertu da. Aipatu beharra dago analisi elementalak bigarren saiakuntzan lortutako TMAdaI solidoarekin burutu dela soilik.

TMAdaI molekularen formula kimikoa $C_{13}H_{24}NI$ da. Elementu guzti hauen pisu molekularrak kontuan hartuta ($P_{M,C} = 12$ g/mol, $P_{M,H} = 1$ g/mol, $P_{M,N} = 14$ g/mol, $P_{M,I} = 126,9$ g/mol) kalkula dezakegu karbono, hidrogeno eta nitrogenoaren masa portzentaje teorikoa.

$$1 \text{ mol } C_{13}H_{24}NI \frac{320,9 \text{ g}}{1 \text{ mol } C_{13}H_{24}NI} = 320,9 \text{ g molekula} \quad (24)$$

$$\% C = \frac{13 \text{ mol } C \frac{12 \text{ g } C}{1 \text{ mol } C}}{320,9 \text{ g molekula}} = \% 48,6 \quad (25)$$

$$\% H = \frac{24 \text{ mol } H \frac{1 \text{ g } H}{1 \text{ mol } H}}{320,9 \text{ g molekula}} = \% 7,5 \quad (26)$$

$$\% N = \frac{1 \text{ mol } N \frac{14 \text{ g } N}{1 \text{ mol } N}}{320,9 \text{ g molekula}} = \% 4,4 \quad (27)$$

Analisiak molekularen parte organikoari buruzko informazioa emango digu, gainerakoa iodoari atxiki diezaiokegu.

2. Taula. TMAdaI-ren Analisi Elemental.

Elementua	Teorikoa (%)	Esperimental (%)
C	48,6	47,8
H	7,5	7,3
N	4,4	4,4

Analisiak erakusten duen moduan balio esperimental eta teorikoaren artean ez dago desberdintasun esanguratsurik. Horrek ziurtatzen du karakterizatu nahi izan den lagina TMAdaI konposatua dela.

4.2 ZEOLITAREN SINTESIAN ERABILITAKO ERREAKTIBOEN KARAKTERIZAZIOA

SSZ-13 zeolitaren sintesian zenbait erreaktibo erabiltzen dira. Erreaktibo horietako batzuen karakterizazioa burutu da haien propietate fisiko-kimiko batzuk ezagutzeko. Atal honetan karakterizazio horren emaitzak azaltzen dira.

4.2.1 Aluminio hidroxidoaren analisi termograbitrikoa

Zeolitaren aluminio iturria aluminio hidroxidoa da, $Al(OH)_3$. Zeolitaren estrukturaren oinarri diren Al molekulak konposatu honetatik lortuko dira. Analisi termograbitriko honi esker aluminio hidroxidoaren purutasuna ezagutu da. 13. Irudian ikusten den moduan, tenperatura igo ahala aluminio hidroxidoaren masa progresiboki txikituz doa. Analisia egiteko 17,9 mg-ko lagina erabili da.

Laginean ematen den masa galera uraren galerari esle diezaiokegu bere osotasunean, 28. ekuazioan ageri den erreakzioari erreparatzen badiogu. Kaltzinazioa ematen den labearren tenperatura igo ahala ura galdu egiten da. Lehenik eta behin hezetasun moduan adsorbaturik dagoen ura galtzen da eta ondoren tenperatura igo ahala aluminio hidroxidoaren molekularren parte den ur konbinatua galtzen da progresiboki.

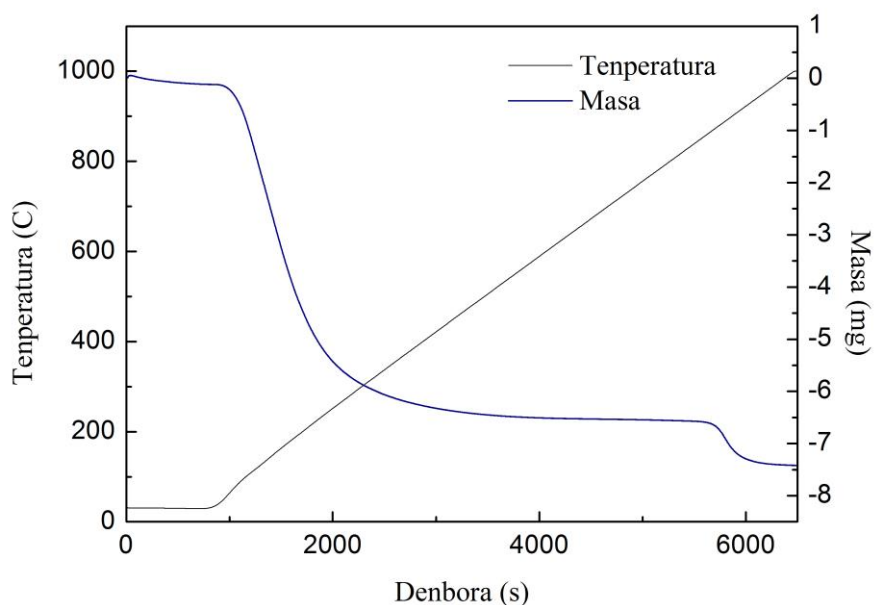


Azkenik, 900 °C inguruan aluminaren fase aldaketa ematen da eta α -alumina sortzen da. Laginak 1000 °C-arte kaltzinatu ostean galdu duen masa analisi termograbitrikotik zehaztasunez determina daiteke, ikus 13. irudiko eskumako ardatz bertikala (-7,32 mg). Hortaz, jakin badakigu lagina kaltzinatu ostean geldituko den aluminaren masa 10,58 mg direla, hau da, esperimentuaren hasierako masa ken kaltzinazio prozesuan galdutako masa. Datu honetatik abiatuta eta 28. ekuazioko estekiometria jarraituz, esperimentuaren hasieran aluminio hidroxidoaren masa kalkulatu daiteke, 29. ekuazioan azaltzen den moduan.

$$10,576mg Al_2O_3 \frac{1mmol Al_2O_3}{102mg Al_2O_3} \frac{2mmol Al(OH)_3}{1mmol Al_2O_3} \frac{78mg Al(OH)_3}{1mmol Al(OH)_3} = 16,17mg Al(OH)_3 \quad (29)$$

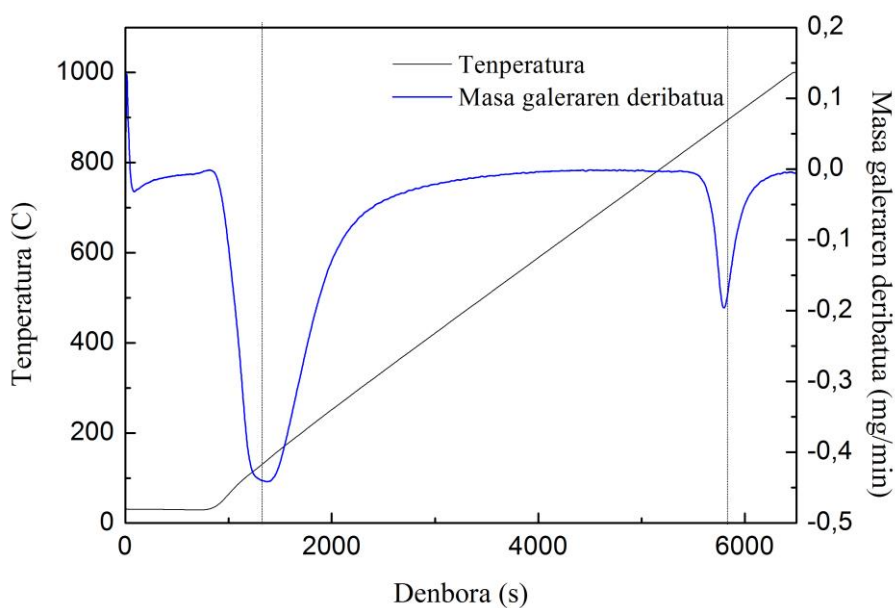
Hala ere, ezaguna da esperimentuaren hasieran laginaren masa 17,9 mg zela. Hortaz, 29. ekuazioak auresandako aluminio hidroxidoaren masa eta benetako masaren arteko diferentzia, laginak adsorbatutako hezetasunari esle diezaiokegu. Beraz, aluminio hidroxido erreaktiboaren purutasuna %90 dela kalkulatu daiteke 30. ekuazioaren bitartez. $Al(OH)_3$ erreaktiboaren purutasun zehatza ezagutzea nahitaezkoa da zeolitaren sintesi hidrotermalean erabiliko den gelaren konposizioa zehaztasunez prestatzeko.

$$Erreaktiboaren purutasuna = \frac{16,17 g Al(OH)_3}{17,9 mg lagin} \times 100 = \%90 \quad (30)$$



13. Irudia. Aluminio hidroxidoaren analisi termograbitmetrikoa.

14. Irudian, 13. Irudian erakutsi den masa galeraren deribatua erakusten da. Kurba honi esker argi eta garbi zehaztu daitezke zein tenperaturan gertatu diren masa galerak, kurbak dituen bi sakonuneetan, konkretuki. Lehenengo masa galera nagusia 80 °C inguruan hasten da eta lehen aipatu moduan adsorbatutako urari esleai diezaiokegu. Bigarren masa galera nagusia 900 °C inguruan ematen da eta α -aluminaren sorrerarekin erlazionatu daiteke.



14. Irudia. Aluminio hidroxidoaren analisi termograbitmetrikoa.

4.3 ZEOLITAREN SINTESIA

Behin zeolitaren errektibo guztiak prest izanda, zeolitaren sintesia burutu da. Hemen CHA estruktura duen SSZ-13 zeolitaren sintesia bilatu da. Horretarako sintesi hidrotermala burutu da tenperatura eta denboraren eragina aztertuz zeolitaren kristalizazioan.

Hasteko, garrantzitsuena sintesi hidrotermala burutzeko zeolitaren sintesi gelaren konposizioa erabakitzea da. Hemen erabili den errektiboen proportzioa 1 Al : 15 Si : 3 TMAOH : 3 NaOH : 300 H₂O izan da (Martínez, 2015).

Zeolita prestaketa bakoitzean zer errektibo kantitate gehitu behar den zehazteko lehenengo zenbat gramo zeolita sintetizatu nahi diren aukeratu behar da. Ondoren, aluminioaren eta silizioaren pisu molekularrak ezagututa, aurretik adierazitako 15 Si : Al erlazio molarra zeolitak izango duen SiO₂/Al₂O₃ pisu erlazioa bihur daiteke:

$$\frac{15 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol Al}} \frac{2 \text{ mol Al}}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{1 \text{ mol Si}} \frac{60 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ mol SiO}_2} \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3} = 17,68 \frac{\text{g SiO}_2}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \quad (31)$$

$$1 \text{ g zeolita} \frac{1 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{18,68 \text{ g zeolita}} \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \frac{2 \text{ mol Al}}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} = 0,00105 \text{ mol Al} \quad (32)$$

3. Taulan 1 g zeolita sintetizatzeko beharrezkoak diren errektiboen masak zehazten dira. Sintetizatu nahi den zeolitaren masa hartuko da kalkulu oinarri gisa eta jakinda aluminak zeolitan daukan pisu erlazioa eta aluminaren pisu molekularra beharrezkoak diren Al molak kalkulatu dira, 32. ekuazioan agertzen den bezala. Taulako beste datu guztiak oinarri dute datu hori.

3. Taula. Zeolitaren gramo bat sintetizatzeko gelak izan behar duen mol erlazioaren kalkulua.

	Al	Si	TMAOH	NaOH	H ₂ O
Proporzio molarra	1	15	3	3	300
Mol	0,00105	0,01575	0,00315	0,00315	0,31507

Behin sintesi gelak izan behar duen Al, Si, TMAOH, NaOH eta H₂O molak ezagututa, sintesi gelera gehitu beharreko errektiboen pisua kalkulatu behar da, errektibo bakoitzaren purutasuna kontutan hartuz.

4. Taula. Prekurtsoreen kantitatearen determinazioa (1g zeolita).

	Prekurtsorea (g)	Erreaktiboa (g)	H ₂ O (ml)
Al(OH) ₃ (%90)	0,091	0,082	0,010
Ludox (%40)	2,366	0,946	1,420
TMAOH (%20)	3,330	0,666	2,664
NaOH (%20)	0,630	0,126	0,504
H ₂ O	3,183	-	3,183

Honela, sintesi gela prestatzeko behar diren prekurtsoreen masa zehaztu da. Horretarako kontuan hartu da 3. Taulan ageri den sintesi gelaren konposizio molarra eta prekurtsoreen purutasuna. Kontutan izan ura ere sintesi gelan zehaztasunez gehitu beharreko erreaktiboa ere badela, hortaz, erreaktiboein batera gehitutako ura ere kontsideratu behar da.

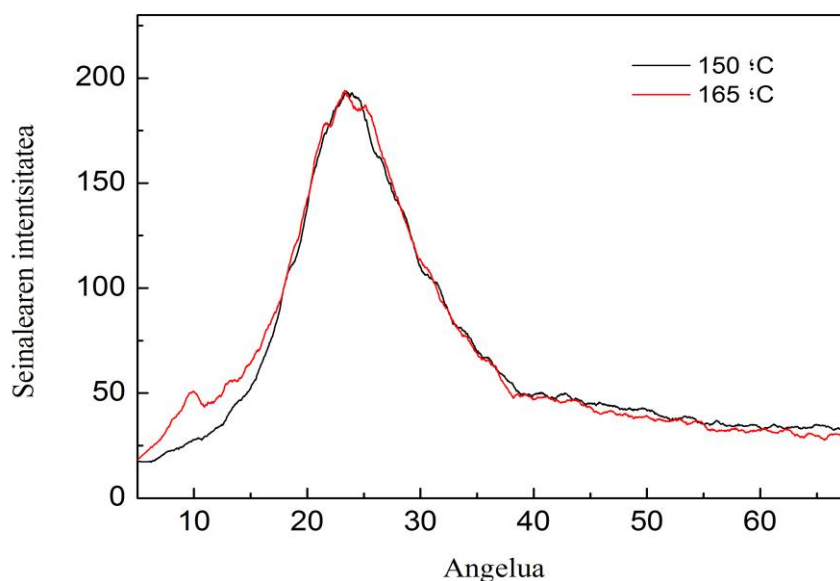
4.3.1 Tenperaturaren eragina sintesi hidrotermalean

Kristalizazio prozesuetan tenperaturaren eragina oso garrantzitsua da, kristalizazio faseen abiadura kontrola dezake eta txikiegia edo handiegia bada kristalizazioa ez ematea ekar dezake. Horregatik, aldagai honen influentzia SSZ-13 zeolitaren sintesi hidrotermalean ikertu da atal honetan.

Temperaturaren eragina aztertzeko konposizio berdina duten bi sintesi gel prestatu dira eta errektore desberdinetan kokatu dira. Lagin bat 150 °C-tan sartu da labean eta kristalizazio denbora 7 egunetan finkatu da. Beste lagina 165 °C-tan kokatu da labean eta kristalizazio denbora aurreko laginaren berdina izan da, 7 egun. Ondoren, laginak filtratu eta urarekin garbitu dira, lehortu eta 550 °C-tan kaltzinatu.

15. Irudian ikusten den moduan, ez da zeolitarik sintetizatu ez 150 ez eta 165 °C-tan. Hala ere, tenperaturak eragin bat duela esan daiteke. 150 °C-tan sintetizatutako solidoa guztiz amorfoa da, %100-ko amorfotasuna du. Difraktograman ez da antzematen inolako intentsitate tontor esanguratsurik CHA estrukturaren angelu ezaugarrietan (9,6°, 13,0° eta 20,8°).

165 °C-tan, berriz, gailurrak ikusten dira CHA estrukturako zeolita batek tontorrak aurkeztuko lituzkeen angeluetan, 9,6°-tan alegia, nahiz eta, esan denez, solidoa hein handi batean amorfoa den. Beraz, ondorioztatzen da 165 °C-ko tenperatura egokiagoa dela SSZ-13 zeolitaren sintesirako. Aipatzekoa da zeolita tenperatura hauetan sintetizatu ez izana ez duela esan nahi tenperatura hauetan SSZ-13 zeolitaren sintesia ezin dela eman. Tenperatura aldagai askoren artean beste bat baino ez da.



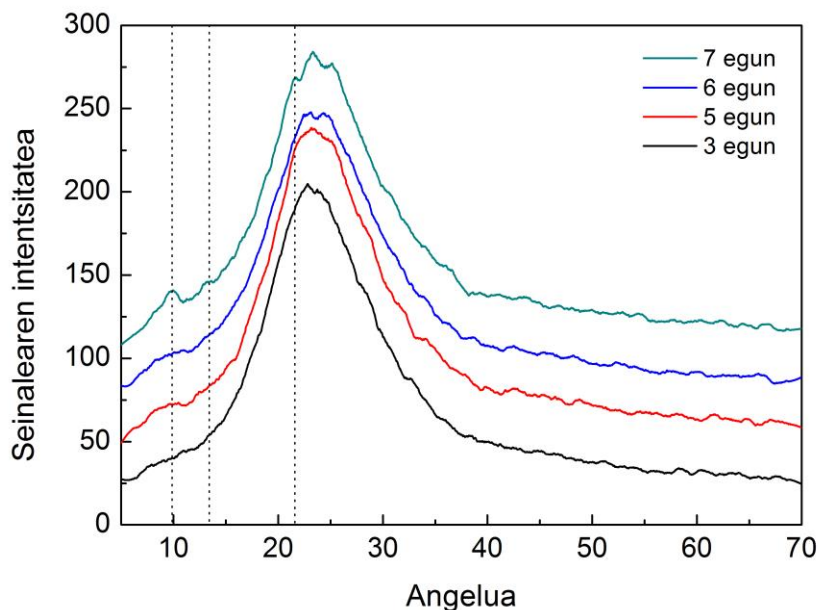
15. Irudia. X izpien difraktogramak sintesi hidrotermalaren temperaturaren eragina aztertzeko kristalizazio denbora 7 egun izan denean.

4.3.2 Denboraren eragina sintesi hidrotermalean

Denboraren eragina aztertzeko 4 lagin prestatu dira, sintesi gelaren konposizio berdinarekin, eta labe batean kokatu dira 165 °C-tan. Agitaziorik gabe kristalizatzen utzi dira 4 laginak eta denbora desberdinetan labetik atera, filtratu eta urarekin garbitu, lehortu eta 550 °C-tan kaltzinatu dira. Kaltzinatu ondoren X izpien difrakzio teknikarekin karakterizatu dira, haien e-estruktura ezagutzeko.

16. Irudian ikusten den moduan, denboraren eragina antzeman daiteke. Kristalizazio denbora handitzean, difraktatzen duen seinalearen intentsitatea handituz doa, amorfotasuna galtzen doalarik. Baina garrantzitsuena denbora handitu ahala difrakzioan agertzen hasten diren sabelak eta gailurrak dira. Chabazita e-estrukturak intentsitate handiko gailur edo tontorrek dituen lekuetan ($\theta = 9,6^\circ, 13^\circ$ eta $20,8^\circ$) ikusten dira aldaketa batzuk.

Honek esan nahi du ez dela lortu CHA e-estrukturako zeolita bat sintetizatzea kasu honetan, izan ere CHA e-estruktura kristalinoaren difraktogramak tontor oso zorrotzak erakutsi beharko lituzkeelako. Hala ere, ondoriozta daiteke denbora igaro ahala CHA e-estrukturaren difrakzio tontor karakteristikoak handitzen doazela poliki-poliki. Lehenengo lagina, 3. egunean ateratakoa egitura guztiz amorfoa du, baina sintesi hidrotermala 7 egunez egin den laginaren difraktogramak adierazten digu lagin horretan atomoak antolatzen hasi direla e-estruktura zehatz eta ordenatu bat osatzeko asmoz, nahiz eta egitura oraindik hein handi batean amorfoa izan.



16. Irudia. Zeolitaren kristalizazioaren jarraipena X izpien difraktogramen bitartez sintesi hidrotermalaren iraupenaren eragina aztertzeko 165 °C-tan.

4.3.3 Sintesi gelaren konposizioaren eragina sintesi hidrotermalean

Sintesi gelaren konposizioa konstante mantendu ondoren kristalizazio denbora eta temperatura aztertzeko, konposizio desberdineko sintesi gelak prestatu dira temperatura eta denbora konstante mantenduz, gelaren konposizioaren eragina aztertzeko. Martínez-ek (2015) bere tesian proposatutako sintesi gelaren konposizioa orain arte erabili da, horregatik beste konposizio batzuk aztertu dira atal honetan.

Hiru sintesi gel desberdin prestatu dira, hirurak baldintza berdinetan. Lehenengo prestatuta hurrengo erlazioarekin prestatu da: 20 NaOH : 2,5 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 4400 H₂O : 20 TMAda OH (Zones, 1985). Sintesi gel honetatik lortutako zeolita SSZ-13/Zones bezala izendatu da.

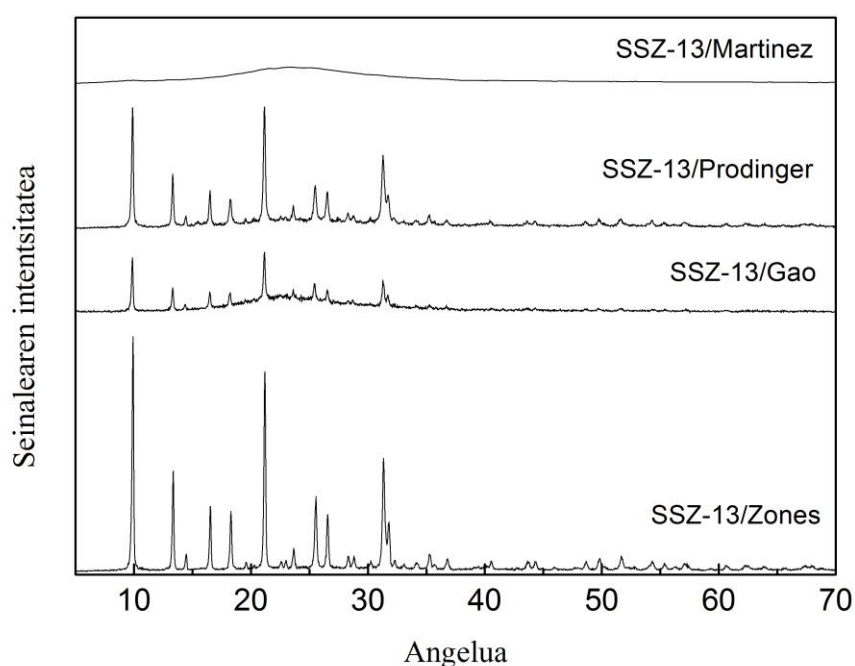
Bigarren sintesi gelak hurrengo konposizioa du: 10 NaOH : 4 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 2200 H₂O : 10 TMAdaOH (Gao et. al., 2015). Konposizio honekin lortutako zeolita SSZ-13/Gao bezala izendatuko da.

Hirugarren konposizioa hau izan da: 20 NaOH : 4 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 4400 H₂O : 20 TMAdaOH (Prodinger et. al., 2016). Sintesi gel hauetatik SSZ-13/Prodinger zeolita sintetizatu da. Erreaktore guztiak 6 egunez mantendu dira 165 °C-tan eta ondoren filtratu eta urarekin garbitu, lehortu eta 550 °C-tan kaltzinatu dira.

4.3 atalean azaldu den prozedura jarraituz, hauek izan dira sintesi gel bakoitza prestatzeko erabili diren prekurtsoreen kantitateak 1 g zeolita sintetizatuzko:

5. Taula. Sintesi gelaren konposizioaren eragina aztertzeko prestaketetarako prekursoreen kantitateak.

	Al(OH) ₃ (g)	SiO ₂ (g)	TMAOH (g)	NaOH (g)	H ₂ O (g)
Zones	0,070	2,398	3,375	0,639	7,988
Gao	0,103	2,341	1,647	0,312	3,188
Prodinger	0,109	2,341	3,295	0,624	7,793



17. Irudia. Behetik gora Zones, Gao, Prodinger eta Martinez konposizioetatik lortutako zeoliten DRX profilak

17. Irudian ikus daiteke hiru kasuetan sintetizatu dela CHA estrukturadun SSZ-13 zeolita. Erreferentzia gisa Martinez-en gelaren konposizioarekin lortutako solidoaren difraktograma ere azaltzen da. Hiru kasuetan nabariak dira CHA estruktura kristalinoaren ezaugarri diren piku estuak, dagokien angeluetan kokatuta. Aipatzekoa da, hala ere, metodo batek besteek baino emaitza hobeto eman dituela. Zones-ek proposatutako sintesi gelaren konposizioarekin zeolita guztiz kristalinoa lortu da (SSZ-13/Zones), intentsitate handiko pikuak lortuz eta hauen arteko guneak inolako difrakzioz gabekoak izanik. Honek adierazten digu sintetizatutako solidoa CHA estruktura duen zeolita guztiz kristalinoa dela, inongo amorfotasunik gabe.

4.3.4 Estruktura zuzentzailearen eragina sintesi hidrotermalean

SSZ-13 zeolita sintetizatzekeo sintesi gela osatzen duten konposatuen artean estruktura zuzentzailea aurkitzen da. Lan honetan, 4.1 atalean azaldu den moduan, estruktura zuzentzailearen sintesia burutu da. Sintetizatutako TMAdaOH disoluzioaren eta TMAdaOH disoluzio komertzialaren arteko konparaketa egin da atal honetan, estruktura zuzentzailearen eragina sintesian ikertzeko.

Bi sintesi gel prestatu dira, biak Zones bere patentean proposatutako konposizio erlazioarekin: 20 NaOH : 2,5 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 4400 H₂O : 20 TMAda OH (Zones, 1985)(46). Bietako bat sintetizatutako estruktura zuzentzailea erabiliz prestatu da eta bestea estruktura zuzentzaile komertziala erabiliz.

Hauek izan dira erabilitako prekursoreen kantitateak 1 g SSZ-13 sintetizatzekeo, kasu bakoitzean:

6. Taula. Estruktura zuzentzailearen eragina aztertzekeo sintesi gelaren prestaketetarako prekursoreen kantitateak.

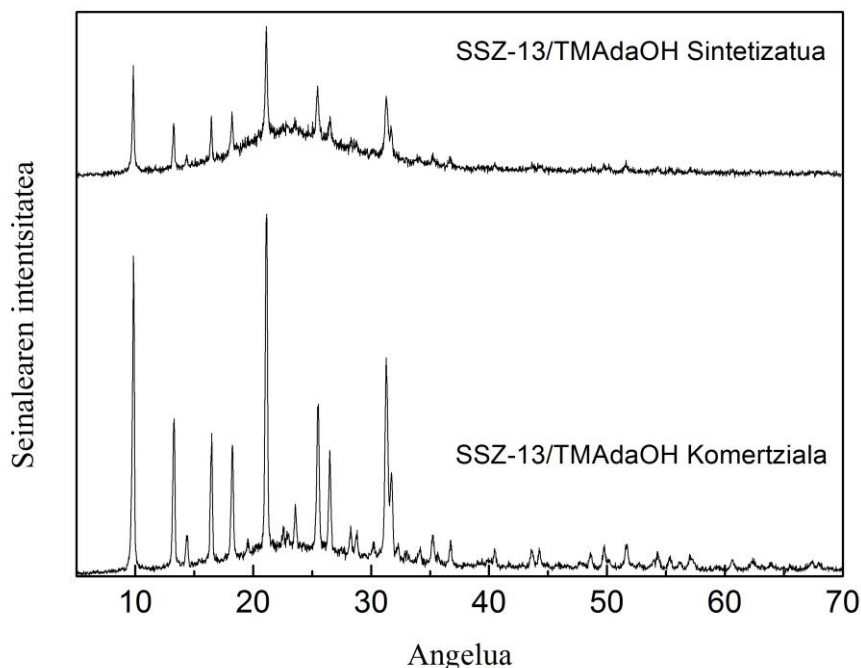
	Al(OH) ₃ (g)	SiO ₂ (g)	TMAdaOH (g)	NaOH (g)	H ₂ O (g)
SSZ-13 /TMAdaOH sintetizatua	0,062	2,398	5,625	0,639	5,745
SSZ-13 /TMAdaOH komertziala	0,070	2,398	3,375	0,639	7,988

6. Taulan ikustenenez, bi gelen konposizio erlazioa berdina izanik, prestaketan erabilitako prekursoreen kantitateetan aldaketa bakarra gehitutako TMAdaOH disoluzio kantitatea da, kontuan hartu sintetizatutako estruktura zuzentzailea %12 pisuan dagoela kontzentratua 4.1 atalean aipatu den moduan, TMAdaOH komertzialaren disoluzioa, aldiz, %20-an kontzentratu rik eskuratu da.

Bi kasuetan sintesi denbora 4 egunekoa izan da eta sintesi tenperatura 165 °C-koa. Filtratu, lehortu eta 550 °C-tan kaltzinatu ondoren X izpien difrakzio teknikarekin karakterizatu dira, 18. Irudian ikusten diren difraktogramak lortuz.

18. Irudian ikustenenez, bi kasuetan lortu da CHA estrukturadun SSZ-13 zeolitaren sintesia burutzea, pikuek horrela adierazten dute. Estruktura zuzentzaile komertziala erabilia sintetizatutako SSZ-13 zeolitak egitura kristalinoagoa duela ikusten da, tontorrek intentsitate handiagoa lortzen dute eta pikuen arteko hondoek intentsitate txikiagoa dute.

Laborategian sintetizatutako estruktura zuzentzaile organikoarekin ere lortu da SSZ-13 zeolita sintetizatzea, CHA estrukturaren ezaugarri diren tontor guztiak aurkezten dituen difraktograma lortuz. Hala ere, ikusten da izaera amorfoagoa aurkezten duela zeolita honek, kristaltasun maila txikiagoa da.



18. Irudia. Goitik behera, laborategian sintetizatutako estruktura zuzentzailea eta komertzialarekin sintetizatutako SSZ-13 zeoliten DRX profilak.

4.4 SINTETIZATUTAKO SSZ-13 ZEOLITA ETA SAPO-34 ZEOLITA KOMERTZIALAREN KARAKTERIZAZIOA

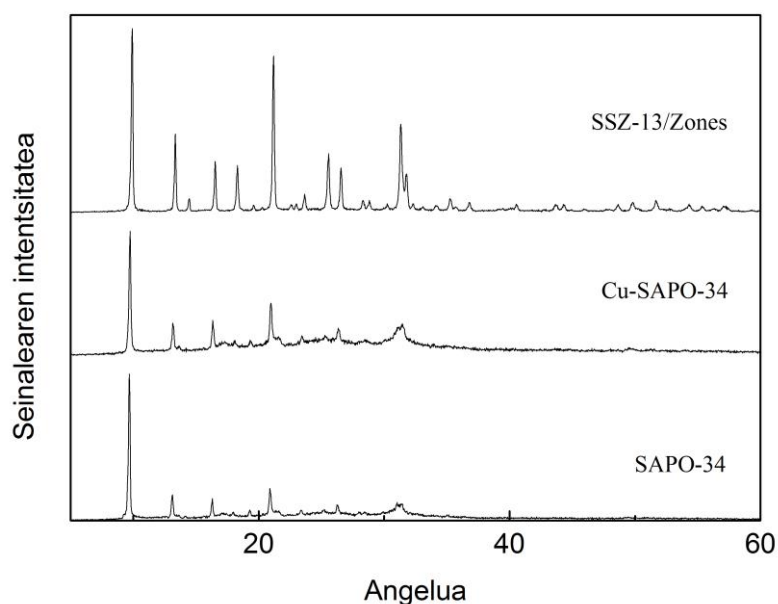
SSZ-13 zeolitaren sintesia burutu ondoren, honen karakterizazioa egin da. Gainera, SAPO-34 zeolita komertziala karakterizatu da ere bai, bien konparaketa egin ahal izateko. Zeolita hauen karakterizazioari esker haien propietate fisiko eta kimikoak ezagutu eta interpretatzea bilatu da, haien izaera ezagutzeko eta portaera eta errendimendua SCR erreazioetan aurreikusteko.

4.4.1 X izpien difrakzioa (DRX)

X izpien difrakzioak katalizatzailean dauden fase kristalinoen identifikazioa ahalbidetu du. DRX esperimentuak sintetizatutako SSZ-13 zeolitarekin, SAPO-34 zeolita komertzialarekin eta Cu-SAPO-34 katalizatzailearekin egin dira.

19. Irudian zeolitaren difraktogramak erakusten dira. Difraktograma hauetan CHA estruktura kristalinoaren tontor estu karakteristikoak ageri dira, kristaltasun maila altuarekin. $\theta = 10^\circ$, 16° , 18° , 21° eta 33° gradutan ikusten dira tontorrik garrantzitsuenak. Kobreak elkatrkatutako zeolitak ez du desberdintasun argirik adierazten zeolita hutsarekiko, agian amorfotasun maila zerbait handitu dela antzematen da kobreak gehiketarekin, baina ez era esanguratsu batean. Hau izan daiteke kobreak eratu duen konposaturen baten emaitza.

Beste alde batetik, laborategian sintetizatutako SSZ-13/Zones zeolitak intentsitate handiagoko tontorrak erakusten ditu, kristaltasun maila altuagoa duenaren seinale. Aipatzekoa da hala ere bi zeotipoek estruktura berdina dutela egiaztatzen dela analisi honekin, CHA estruktura, aurreikusten zen moduan.



19. Irudia. SAPO-34 zeolitaren DRX karakterizazioa.

4.4.2 Gasen adsortzio fisikoa (BET isoterma)

Karakterizazio teknika hau partikulen izaera estrukturala aztertzeko erabiltzen da. Teknika honi esker, partikulen gainazal espezifikoa eta poroei buruzko informazioa lortuko da. Cu-SAPO-34 zeolitaren fisisortzio isotermak lortu dira eta hauek interpretatu.

20. Irudian ikus daitekeenez IUPAC-en I motako isotermari egokitzen dira lortutako fisisortzio datuak. Honek esan nahi du solido mikroporotsua dela Cu-SAPO-34-a. Kurba mota hauetan presio erlatibo txikietan kantitate handia adsorbatzen da eta adsorbatutako bolumena konstante mantentzen da presio erlatiboa handitzean. Kasu honetan ikusten da presio erlatibo handietan berriz adsorbatutako bolumena handitzen dela. Hau gertatzen da partikulak ez direlako guztiz mikroporotsuak eta mesoporositate maila bat dagoela ondoriozta daiteke.

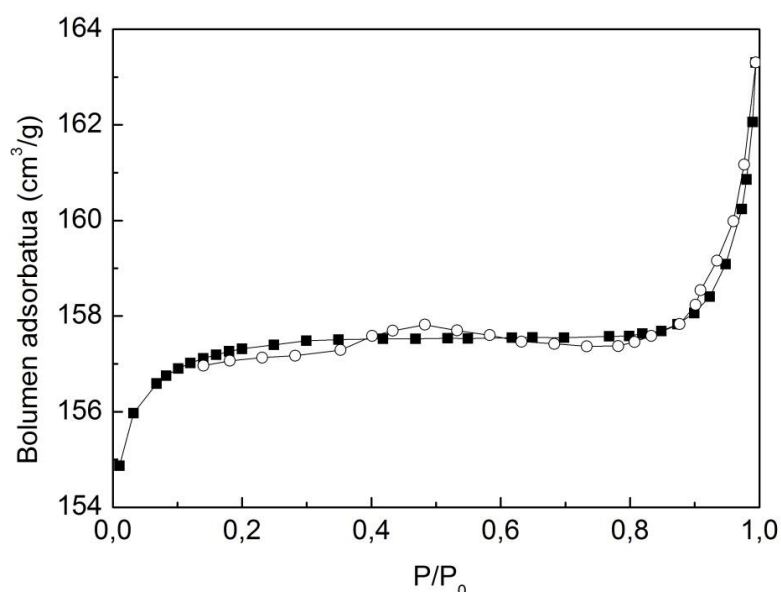
Adsortzio eta desortzio kurben artean ageri den histeresia poroen banaketari buruzko informazioa ematen du. Histeresia honek adierazten du solidoaren poroen tamaina irregularra dela.

Fisisortzio kurbetaz aparte, gasen adsortzio fisikoen metodo hau katalizatzailearen azalera espezifikoa ezagutzeko erabilia da, metodologiaren atalean azaldu den moduan. Gainera, poroen bolumen eta diametroa kalkula daitezke ere bai.

7. Taulak aurkezten digu lortutako azalera espezifikoa handia dela. Honek erakusten digu Cu ioiak zeolitaren barrualdera heldu ahal izan direla, temperatura altua dela eta, eta ez direla geratu poroen sarreran trabatuta, azalera espezifikoa murriztuz. Aipatzekoa da erabilitako ekipoa solido mesoporotsuak neurtzeko diseinatuta dagoela eta ondorioz errore txiki bat egongo dela neurketan eta poroak neurtutakoa baino diametro txikiagoa izango dutela.

7. Taula. Katalizatzailearen gainazal estrukturaren deskribapena.

	S_{BET} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)	D_{p} (nm)
Cu-SAPO-34	567,05	0,245	0,49



20. Irudia Katalizatzailearen fisisortzio isotermak

4.4.3 Erredukzioa tenperatura programatuan hidrogenoarekin (H_2 -TPR)

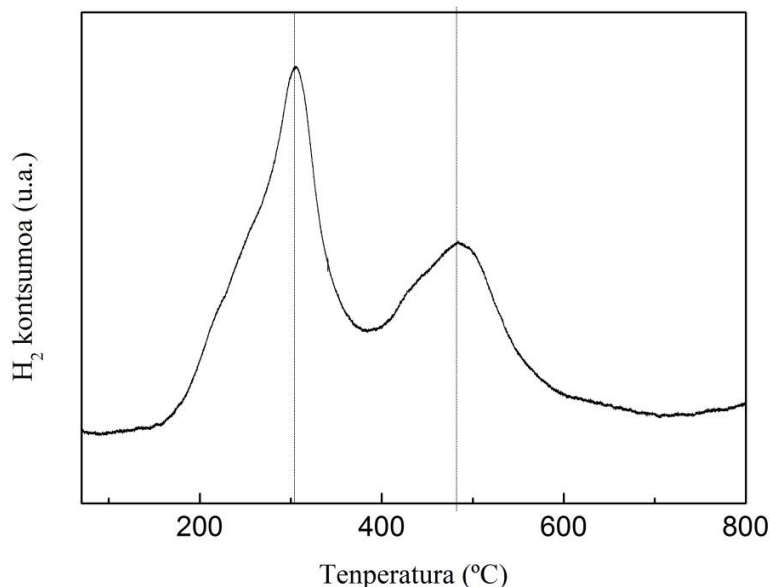
Katalizatzaileari kobrea gehitzen zaionean kobre espezie desberdinak sortuko dira katalizatzailearekin erreakzionatzean. Kobre espezie desberdin hauek zeintzuk diren zehazteko erabiltzen da metodo hau. Zeolitarene egiturak ez du erreduzitu daitezkeen ioiik, eta, beraz, kontsumitutako H_2 kantitatea kobrearen katioien erredukzioagatik ematen da. Zenbat eta hidrogeno gehiago kontsumitu teknika honetan, katalizatzailean arrakastaz gehitutako kobre kantitatea handiagoa izango da.

Zehaztu den moduan, katalizatzailean dauden kobre espezieak CuO eta trukaturako Cu (II) eta Cu (I) ioiak dira, proportzio ezberdinetan aurkitzen direnak. Hauek dira ematen diren erredukzio erreakzioak (Pereda, 2014):



21. Irudiak erakusten duen moduan, 300°C inguruan tontor handi bat nabarmentzen da eta 500°C inguruan beste bat, txikiagoa. Tontor edo tontor hauetako bakoitzak kobre espezieen presentzia erakusten du eta hidrogeno kontsumo maximoa zein tenperaturatan ematen den.

Wang eta bere kideek diotenaren arabera, tontor handia CuO espeziearen erredukzioari dagokio, beraz espezie horri egiten dio erreferentzia. Cu (II) eta Cu (I) ioiak lotura kimikoen bidez elkartuta daudenez zeolitarekin elkarrekintza handiagoa dute eta hori dela eta erreduzitzeko zailtasun handiagoa erakusten dute. Beraz, Cu^{2+} ioien erredukzioa 500 °C ematen da. (Wang et. al., 2013).



21. Irudia. Cu-SAPO-34 zeolitaren TPR profila

4.4.4 Amoniakoaren desortzioa temperatura programatuan (NH₃-TPD)

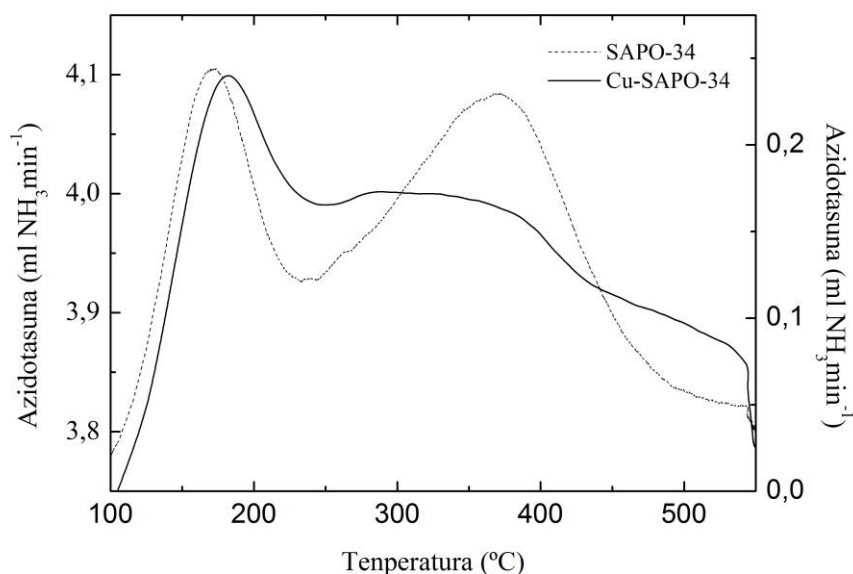
Amoniakoaren desortzioan oinarritzen den karakterizazio teknika hau katalizatzailearen gainazaleko azidotasuna ezagutzeko erabili da. Teknika hau kobrez trukaturako katalizatzailearekin eta metalik gabeko SAPO-34 zeolitarekin burutu da, metalaren eragina aztertu ahal izateko gainazaleko azidotasunean.

TPR profilak lortu dira SAPO-34-arentzako eta Cu-SAPO-34-arentzako. Profiletan ikus daiteke zeolitak eta amoniakoak afinitate handia dutela, hau da, zeolitak amoniakoa adsorbatzeko gaitasun handia duela.

22. irudian bi profil ikusten dira, bakoitza solido bati dagokiona (SAPO-34 eta Cu-SAPO-34). Profil batean argi bereizten dira bi tontor, bata 180 °C inguruan eta bestea 390 °C-tan. Ikerketa desberdinek dioten bezala bi tontor hauek zeoliten zentro aktiboak dagozkie, Brönsted motakoak direnak. Zentro hauek haien artean desberdinasunak dituzte ere bai, lehenengoa Brönsted-en zentro azido ahula da eta bigarrena zentro azido sendoa (Xiang, 2017).

Irudi berdinean zeolita kobrez trukatu ondoren aztertu da eta lortutako TPD profila ikusten da. Zeolita eta amoniakoaren arteko afinitatea ikus daiteke hemen ere bai, baina zentro azido gehiago agertu dira. 180 °C eta 390 °C-tan aurretik aipatu diren Brönsted-en zentro azidoen eragina ikus dezakegu. Badirudi zentro azido baten eragina nabaritzen dela 500 °C-tan eta beste batena 300 °C-tan. Zehazki jakitea beste bi tontor hauen jatorria zaila da baina ikerketa

batzuen arabera bigarren tontorra (300 °C) Lewis zentro azido ahularena izan daiteke eta azkenengo tontorra Lewis zentro azido ertainarena (Liu, 2016).



22. Irudia. SAPO-34 eta Cu-SAPO-34 solidoen TPR profilak.

4.4.5 X izpien fluoreszentzia espektrometria (XRF)

X izpien fluoreszentzia laginean aurki daitezkeen elementu edo konposatuak zehazteko eta hauen kontzentrazioak ezagutzeko erabiltzen den teknika da. Kasu honetan, SAPO-34 zeolitaren, Cu-SAPO-34 katalizatzailearen eta SSZ-13/Zones zeolitaren analisiak egin dira eta hauen interpretazioa.

8. Taulan ikusten den moduan, SAPO-34 zeolita, SSZ-13 zeolitarekin alderatuz, konposatu gehiagoz osatzen da. SSZ-13 zeolita osatzen dituzten elementuetaz aparte SAPO-34-ak Fe, Mg, Ca eta P elementuak barneratzen ditu bere estrukturan. Aipatzekoa da baita ere nola antzematen den XRF analisisian SAPO-34 zeolita kobreakin trukatzean CuO konposatuaren kontzentrazioa solidoan asko handitzen dela. Cu edukia SAPO-34-an zero edo mesprezagarria da eta kobreakin ioi trukea egin ondoren CuO konposatuak %2,80-ko pisu kontzentrazioa hartzen du. Honek adierazten digu zeolitak kobre kantitate handia trukatzeko ahalmena duela.

8. Taula. SAPO-34 eta Cu-SAPO-34 laginen XRF analisisia

Lagina	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ t (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	CuO/L OI (%)
Cu-SAPO-34	9,44	36,13	0,82	0,07	0,35	0,34	41,10	2,80
SAPO-34	9,26	35,19	0,78	0,09	0,15	0,12	40,02	10,28
SSZ- 13/Zones	76,98	3,98	-	-	-	0,97	-	-

Gainera, SAPO-34 zeolitaren Si/Al erlazio molarra kalkulatu da 36. ekuazioan, SSZ-13 zeolitarekin dagoen desberdintasun esanguratsua ikusteko.

$$\frac{9,26 \text{ g SiO}_2}{35,19 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{60 \text{ g SiO}_2} \frac{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \frac{1 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol SiO}_2} \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol Al}} = 0,22 \frac{\text{mol Si}}{\text{mol Al}} \quad (36)$$

Horretaz aparte, SSZ-13 zeolitaren sintesirako erabili diren hiru konposizio desberdinak aztertu dira.

9. Taula. Sintesi gel konposizio desberdinekin sintetizatutako SSZ-13 zeoliten XRF analisia

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)
SSZ-13/Zones	76,98	3,98	0,97
SSZ-13/Gao	79,46	6,43	2,76
SSZ-13/Prodinger	76,91	5,86	2,36

9. Taulan ikusten denez, Si, Al eta Na dira, oxigenoaz aparte, zeolitak osatzen dituzten elementuak. Honek ziurtatzen digu ez dela ezpurutasunik ez eta akatsik egon. Si eta Al-a zeolitaren estruktura osatzen duten elementuak dira eta sodioa sintesi gelari gehitutako NaOH disoluziotik dator. Zeolitaren Si-Al sarea eratzean, Al atomoek sarea negatiboki kargatuta geratzea eragiten dute, elektroien baten faltan elektroneutralitatea lortzeko. Hor itsasten dira Na ioiak sarea neutralizatuz.

Beste alde batetik, prestatutako sintesi gelaren Si/Al erlazio molarra eta sintetizatutako zeolitaren arteko konparaketa egin daiteke, prestatutako sintesi gelean ematen den erlazio molarra kristalizatutako zeolitan mantentzen den aztertzeko. Hauek dira XRF analisiak eskainitako datuen arabera zeolita bakoitzaren Si/Al erlazioa, 37. ekuazioan adierazten den moduan lortuak, prestatutako gelaren Si/Al erlazioarekin alderatuta:

$$\text{SSZ-13/Zones: } \frac{76,98 \text{ g SiO}_2}{3,98 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{60 \text{ g SiO}_2} \frac{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \frac{1 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol SiO}_2} \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol Al}} = 16,44 \frac{\text{mol Si}}{\text{mol Al}} \quad (37)$$

10. Taulan adierazten den moduan, Si/Al erlazioa kasu guztietan txikitu egin da, baina sintesi gelean erlazioa handiagoa zen kasuan nabarmen jarraitu du handiago izaten erlazioa sintetizatutako zeolitan.

10. Taula. Si/Al erlazio molarraren azterketa sintesi gel eta sintetizatutako zeolitan

	Si/Al sintesi gelean	Si/Al sintetizatutako zeolitan
SSZ-13/Zones	20	16,44
SSZ-13/Gao	12,5	10,50
SSZ-13/Prodinger	12,5	11,56

4.5 SCR ERREAKZIOA

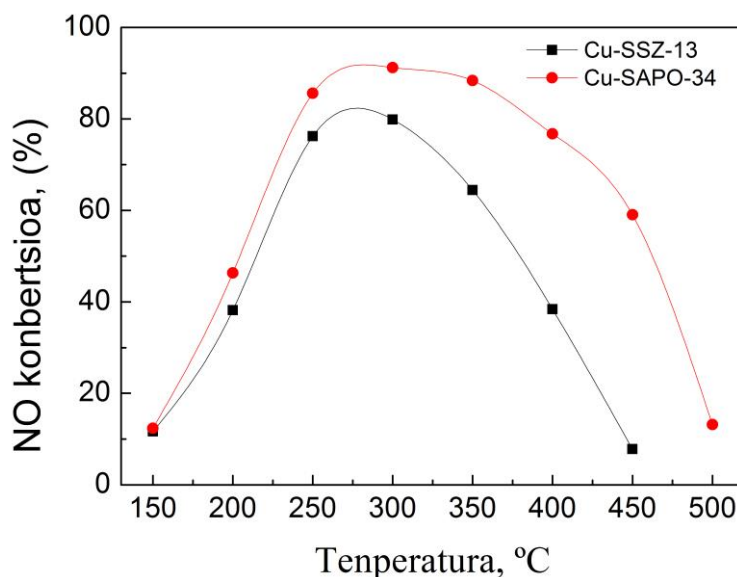
Atal honetan prestatutako Cu-SSZ-13 eta Cu-SAPO-34 katalizatzaileen aktibitatea aztertuko da. 3.5 atalean azaldu den moduan burutu dira SCR esperimenduak, katalizatzailea errektorean kokatu da eta gas fluxua elikatu da errektorera. Gas fluxu hau, azaldu denez, O₂, NO eta NH₃-z osatuta dago, Ar gas inerteak gidari lanak egiten dituelarik.

Errektorearen irteeran NO, NO₂, NH₃ eta N₂O kontzentrazioak neurtu dira eta 11, 12, 13, 14 eta 15. ekuazioetan azaltzen den moduan hautakortasun eta konbertsio datuak eskuratu dira. Erreakzioa 150 °C-tik 500 °C-ra artean doazen 8 temperatura desberdinetan burutu da, temperatura guztietan prozedura berdina jarraituz.

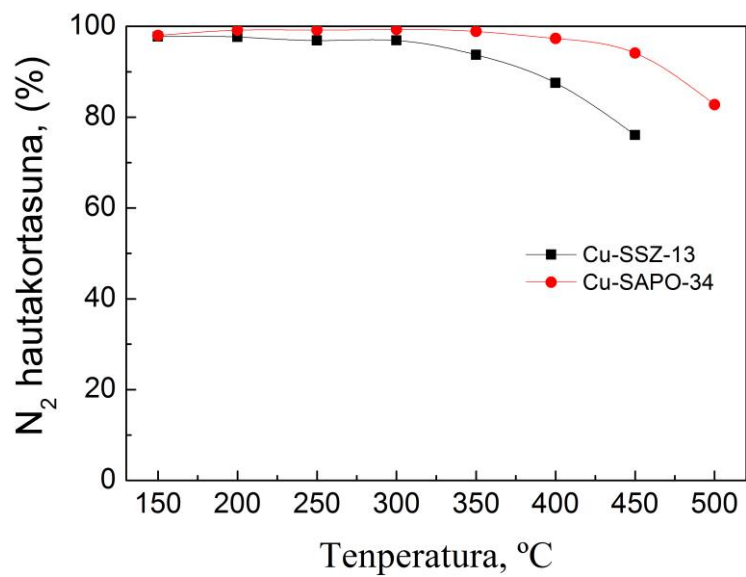
Orokorrean, esan daiteke NO eta NH₃-aren konbertsioa faboratua ikusten dela temperaturaren igoerarekin, 23. eta 24. Irudietan ikusten den moduan,. Ikus daitekeenez, sintetizatutako Cu-SSZ-13 katalizatzailearen aktibitatea NO-aren eliminaziorako Cu-SAPO-34 katalizatzailearena baino apur bat baxuagoa da. Hala ere, lortzen den NO eliminazio maila esanguratsua da, 250 eta 300 °C artean NO-aren bihurtze maila %80-tik gora baitago. Bestaldetik, 300 °C-tik gora NO-aren konbertsioa %90-etik gora mantentzen da 225°C eta 450 °C artean. Temperatura honetatik gora NO-aren konbertsioa txikituz doa.

Hau gertatzen da temperatura altuekin 1. erreakzioaz aparte 4 eta 5 erreakzioak faboratzen direlako. 4 eta 5 erreakzioetan amoniakoa kontsumitzen da eta erreaktibo honen falta dago 1 erreakzioa emateko. Honen ondorioz, NH₃-aren faltagatik, NO-ak ezin du erreakzionatu eta bere konbertsioa jaisten da. NH₃-aren bihurtze mailari dagokionez (24. Irudia), bi katalizatzaileek aurkezten duten joera berdintsua da.

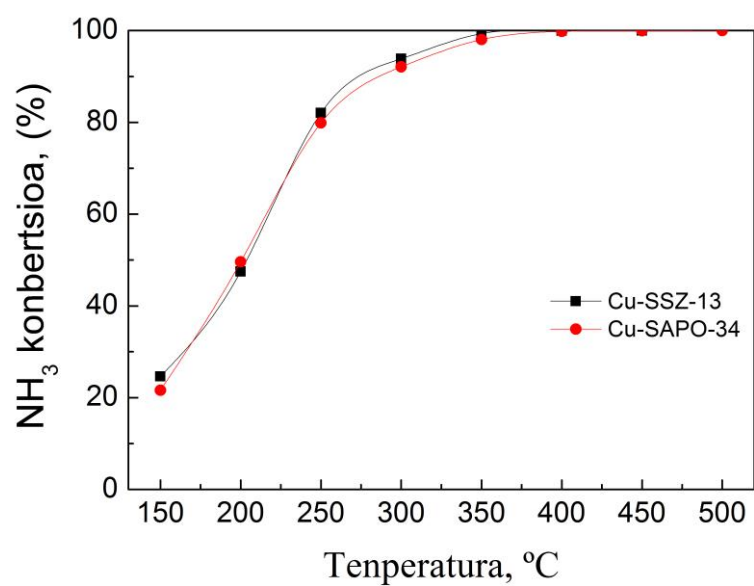
Beste alde batetik, 25. Irudian, nitrogenoarekiko hautakortasuna irudikatu da Cu-SSZ-13 eta Cu-SAPO-34 katalizatzaileentzat NH₃-SCR erreakzioan. Erreakzioa modu hautakorrean ematen dela esan daiteke, izan ere, katalizatzaileen hautakortasuna nitrogenoarekiko %90-tik gora mantentzen da temperatura tarte zabal batean. Hala ere, aipatu beharra dago, katalizatzaile komertzialaren (Cu-SAPO-34) hautakortasuna handiagoa dela.



23. Irudia. NO-aren bihurtze maila erreakzioaren temperaturarekiko Cu-SSZ-13 eta Cu-SAPO-34 katalizatzaileentzat.



25. Irudia. Nitrogeno-errekiko hautakortasuna Cu-SSZ-13 eta Cu-SAPO-34



24. Irudia. NH_3 -aren bihurtze maila erreakzioaren temperaturarekiko Cu-SSZ-13 eta Cu-SAPO-34 katalizatzaileentzat.

5 ONDORIOAK

Lan osoan zehar batutako informazioari esker zenbait ondorio atera daitezke SSZ-13 zeolitaren sintesi hidrotermalaren inguruan.

Hasteko, estruktura zuzentzailearen sintesiari dagokionez, bi ondorio nagusi aipatu daitezke. Lehenengoa, N-N-N-trimetil adamantamonio hidroxido (TMAdaOH) molekula organikoa sintetizatzea lortu dela. EMN eta Analisi Elementala teknikei esker ziurtasun osoz zehaztu da TMAdaOH izan dela lortutako molekula, lanaren lehenengo helburua betez. Bigarrenez, aminaren trimetilazio erreakzioan ICH_3 erreaktiboa soberan gehitzea ezinbestekoa dela ondorioztatu da. Estruktura zuzentzailearen sintesian lortutako emaitzei erreparatuz, gomendatzen da %35-40 soberan elikatzea erreaktiboa. Horrela egiten ez bada, litekeena da adamantamina molekularen nitrogeno atomoaren trimetilazio osoa ez gertatzea eta amina sekundario zein tertziarioa agertzea helburu moduan dugun amina kuaternarioaz aparte. Trimetilazioa jaso ez duten amina hauen presentziak kalte egiten dio estruktura zuzentzailearen eginbeharrari zeolitaren sintesi hidrotermalean.

Ondoren, zeolitaren sintesi hidrotermalean eragina duten hurrengo aldagaiak aztertu dira: sintesiaren tenperatura, iraupena, gel eratorriaren konposizioa eta estruktura zuzentzailea. Tenperaturari dagokionez, sintesia $165\text{ }^\circ\text{C}$ -tan burutzean kristalen nukleazio abiadura azkartzen dela ondorioztatu da, $150\text{ }^\circ\text{C}$ -tan egindako sintesiarekin alderatzen badugu. Sintesiaren iraupenari dagokionez, denbora luzeak zeolitaren kristalizazioa handitzen dutela ondorioztatu da. Hala ere, gel eratorriaren konposizioaren eragina aztertutako parametroetatik garrantzitsuena dela ondorioztatu da. Gelaren konposizioa egokia bada ($20\text{ NaOH} : 2,5\text{ Al}_2\text{O}_3 : 100\text{ SiO}_2 : 4400\text{ H}_2\text{O} : 20\text{ TMAda OH}$) 6 egun nahikoak dira CHA estruktura duen SSZ-13 zeolita sintetizatzen. Azkenik, laborategian sintetizatutako estruktura zuzentzaile organikoa (TMAdaOH) SSZ-13 zeolitaren sintesia lortzeko egokia dela ondorioztatu da. Hala ere, aipatu beharra dago TMAdaOH komertzialak kristalinoagoa den zeolita lortzen duela.

SSZ-13 eta SAPO-34 komertzialaren karakterizazioari buruz zenbait ondorio atera dira. SSZ-13 zeolitaren karakterizazioan ikusi da CHA estrukturadun zeolita kristalinoa sintetizatzea lortu dela, Si/Al erlazio ez oso altuekin, NH_3 -aren adsortzioa faboratzen duena. SSZ-13-aren karakterizazio zabalagoa burutzea zen helburua, baina honen eta estruktura zuzentzaile organikoaren sintesietan behar izandako denbora luzearen eraginez ez da posible izan. SAPO-34 zeolitaren karakterizazioan ikusi da solido oso azidoa dela, TPR analisiak erakusten duen moduan, eta kobreakin trukatzeko kobre oxido espezieak eta kobre ioiak agertzen direla.

Azkenik, Cu-SSZ-13 eta Cu-SAPO-34 katalizatzaileak NO_x erredukzio katalitiko erreakzioan duten portaera aztertu da. Sintetizatutako Cu-SSZ-13 katalizatzailea aktiboa da NO-aren eliminaziorako, batez ere 250 eta $300\text{ }^\circ\text{C}$ artean, NO-aren bihurtze maila %80-tik gora kokatzen baita. Erreakzioa modu hautakorrean ematen da, nitrogenoarekiko hautakortasuna %90-tik gora kokatzen baita tenperatura tarte zabal batean (150 - $350\text{ }^\circ\text{C}$). Cu-SAPO-34 katalizatzaile komertzialak sintetizatutako Cu-SSZ-13 katalizatzailea baino aktibitate altuagoa erakutsi du.

6 NOMENKLATURA

NO _x	Nitrogeno oxidoak
PRTR	Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes
SCR	Selective Catalytic Reduction
Si	Silizio
Al	Aluminio
Å	Ångström (1 Å = 0,1 nm)
MWW	Zeolita mota bat
BEC	Zeolita mota bat
LTA	Zeolita mota bat (Linde Type A)
ADEO	Agente Director de Estructura Orgánico
TPA ⁺	Tetrapropilamonio
ZSM-5	Zeolita mota bat
OH ⁻	Hidroxilo anioia
F ⁻	Fluor anioia
SSZ-13	Zeolita mota bat
CHA	Zeolitaren estructures kristalinoa
SAPO-34	Zeolita mota bat
BET	Brunauer Emmet Teller
TMAda	Trimetil adamantamina
P	Presioa, kPa
P ₀	Adsorbatoaren saturazio presioa, kPa
V _{ads}	Adsorbatutako gas bolumena solido masa unitateko, cm ³ g ⁻¹
C	Adsorbatoaren adsortzio eta desortzio entalpiekin lotutako parametroa
S _{BET}	Solidoaren gainazal espezifikoa, m ² g ⁻¹
N _A	Avogradoren zenbakia
V _{mol}	Adsorbatoaren bolumen molarra, cm ³ mol ⁻¹
A _m	Adsorbatoaren zeharkako sekzioaren azalera, nm ²
m	Solidoaren masa, g
XRD	X-ray Difraccion
d	Famili bereko plano kristalinoen aldentzea, m
λ	Uhin luzeera, Å
θ	Angelua, gradutan
ICDD	The International Centre of Difraccion Data
TGA	ThermoGravimetric Analysis
DTG	Differential Thermal Gravimetry
h	altuera, mm
EMN	Erresonantzia Magnetiko Nuklearrezko espektroskopia
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ppm	Partes por millon
TMS	Tetrametilsirano
TPR	Temperature Programmed Reduction
Ar	Argon
TPD	Temperature Programmed Desorption

CHN	Karbono, hidrogeno, nitrogeno analisisa
XRF	X-ray fluorescence
E	Energia (J)
h	Planck-en konstantea, J.s
c	Argiaren abiadura, $m\ s^{-1}$
kW	kiloWatt
TQSA	Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental
D_{barne}	Barne diametroa, mm
D_{kanpo}	Kanpo diametroa, mm
L	Luzeera, mm
FTIR	Fourier Transform Infrared spectroscopy
QMS	Quadruple Mass Spectrometry
X_i	Konbertsioa, %
S_i	Hautakortasuna, %
F_i	Bataz-besteko kontzentrazioa, mol/cm^3
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
P_M	Pisu molekularra, $g\ mol^{-1}$

BIBLIOGRAFIA

- 1- Maji, S., Ahmed, S., Ahmad Siddiqui, W., Ghosh, S., 2016. Short term effects of criteria air pollutants on daily mortality in Delhi, India. *Atmospheric Environment*, 150, 210-219.
- 2- Ding, L., Liu, C., Chen, K., Huang, Y., Diao, B., 2017. Atmospheric pollution reduction effect and regional predicament: An empirical analysis based on the Chinese provincial NO_x emissions. *Journal of Environmental Management*, 196, 178-187.
- 3- Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, 2017. Óxidos de Nitrogeno.
- 4- Zhao, B., Wang, S. X., Liu, H., Xu, J. Y., Klimont, Z., Hao, J. M., He, K. B., Cofala, J., Amann, M., 2013. NO_x emission in China: historical trends and future perspectives. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 9869-9897.
- 5- Heck, R. M.; Farrauto, R. J.; Gulati, S. T., 2002. In *Catalytic air pollution control: Commercial technology*. New York : Wiley-Interscience.
- 6- Brandenberger, S.; Kröcher, O.; Tissler, A.; Althoff, R., 2008. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 50, 492.
- 7- Jacob, E.; Müller, R.; Schneeder, A.; Cartus, T.; Dreisbach, R.; Mai, H.; Paulus, M.; Spengler, J., 2006. *Motortechnische Zeitschrift*, 67.
- 8- Iwamoto, M.; Furukawa, H.; Mine, Y.; Uemura, F.; Mikuriya, S. I.; Kagawa, S., 1986. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1272.
- 9- Lowenstein, W., 1954. *American Mineralogist*, 39, 92
- 10- Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H. "Atlas of zeolite Framework Types" 5th revised edition, Elsevier 2001.
- 11- Martínez, R., 2015. Síntesis de nuevos tamices moleculares con diámetro de poro variable y aplicaciones catalíticas. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de València, Valencia.
- 12- Leonowicz, M. E.; Lawton, J. A.; Lawton, S. L.; Rubin, M. K., 1994. *Science*, 264, 1910.
- 13- Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Cambor, M. A.; Diaz-Cabañas, M.-J.; Hiraga, K., 2001. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 5370.
- 14- Reed, T. B.; Breck, D. W., 1956, *Journal of the American Chemical Society*, 78, 5972.
- 15- Moliner, M.; Rey, F.; Corma, A., 2013. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 13880
- 16- Cundy, C. S.; Cox, P. A., 2005. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 1.
- 17- Cubillas, P.; Anderson, M. W., 2010. In *Zeolites and Catalysis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p 1.
- 18- Barrer, R. M.; Baynham, J. W.; Bultitude, F. W.; Meier, W. M., 1959. *Journal of the Chemical Society*, 195.
- 19- Flanigen, E. M.; Breck, D. W.; 137th Meeting of the ACS, Division of Inorganic Chemistry, Cleveland (OH) 1960.
- 20- Kerr, G. T., 1966. *Journal of Physical Chemistry*, 70, 1047.
- 21- Kerr, G. T., 1989. *Zeolites*, 9, 451
- 22- Burkett, S. L.; Davis, M. E., 1994. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 4647.
- 23- Burkett, S. L.; Davis, M. E., 1995. *Chemistry of Materials*, 7, 920.
- 24- Burkett, S. L.; Davis, M. E., 1995. *Chemistry of Materials*, 7, 1453.
- 25- Breck, D. W., 1964. *Journal of Chemical Education*, 41, 678
- 26- Aiello, R.; Barrer, R. M., 1970. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1470.
- 27- Lok, B. M.; Cannan, T. R.; Messina, C. A., 1983. *Zeolites*, 3, 282.

- 28- Davis, M. E.; Lobo, R. F., 1992. *Chemistry of Materials*, 4, 756.
- 29- Lobo, R.; Zones, S.; Davis, M., 1995. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 21, 47.
- 30- Kukoba, Y.; Helmkamp, M. M.; Zones, S. I.; Davis, M. E., 1996. *Microporous and Mesoporous Materials*, 6, 213.
- 31- Guth, J.-L.; Kessler, H. In *Catalysis and Zeolites*; Weitkamp, J., Puppe, L., 1999. Eds.; Springer Berlin Heidelberg, p 1.
- 32- Barrett, P. A.; Cambor, M. A.; Corma, A.; Jones, R. H.; Villaescusa, L. A, 1998. *Journal of Physical Chemistry B*. 102, 4147.
- 33- Guth, J. L.; Kessler, H.; Higel, J. M.; Lamblin, J. M.; Patarin, J.; Seive, A.; Chezeau, J. M.; Wey, R., 1989. In *Zeolite Synthesis*; American Chemical Society. Vol. 398, p 176.
- 34- Feijen eta kideak
- 35- Chen, H.-Y. , 2014. Cu/Zeolite SCR Catalysts for Automotive Diesel Nox Emission Control, in: Nova, E. Tronconi (Eds.). *Urea-SCR technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhaust*, Springer, New York, pp. 123-147.
- 36- Chen, H.-Y., Wei, Z., Kollar, M., Gao, F., Wang, Y., Szanyi, J., Peden, C., 2015. A comparative study of N₂O formation during the selective catalytic reduction of NOx with NH₃ on zeolite supported Cu catalysts. *Journal of Catalysis*. 329, 490-498.
- 37- De La Torre, U., Pereda, B., Moliner, M., González-Velasco, J.R., Corma, A., 2016. Cu-zeolite catalysts for Nox removal by selective reduction with NH₃ and coupled to NO storage/reduction monolith in diesel engine exhaust aftertreatment systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. 187, 419-427.
- 38- Lok, B. M., Messina, C. A., Patton, R. L., Gajek, R. T., Cannan, T. R., Flanigen, E. M., 1984. *Journal of the American Chemical Society*, 106, 6092.
- 39- Thomas, R., 2001. *Begginner's guide to ICP-MS. Part VI: The mass analyzer. Spectroscopy* 16, 44-48.
- 40- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E., 1940. On a theory of the Van der Waals adsorption gases. *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723-1732.
- 41- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319.
- 42- Rouquerol, J., Avnir, D., Everett, D.H., Fairbridge, C., Haynes, M., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K., 1994. *Guidelines for the Characterization of Porous Solids. Stud. Surf. Sci. Catal.* 87, 1-9.
- 43- Petr, S., 1985. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. *Appl. Catal. A*: 57, 157-165.
- 44- Ferret Poza, R., 2000. Síntesis de cordierita por reacción en estado sólido y optimización del proceso de extrusión en estructuras monolíticas. Tesis Doctoral, Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbao.
- 45- Aranzabal, A., Iturbe, D., Romero-Sáez, M., González-Marcos, M.P, González-Velasco, J.R., González-Marcos, J.A., 2010. Optimization of process parameters on the extrusion of honeycomb shaped monolith of H-ZSM-5 zeolite. *Chemical Engineering Journal* 162, 415-423.
- 46- Zones, S.I., 1985. US Patent 4 544 538.
- 47- Gao, F., Washton, N.M., Wang, Y., Kollár, M., Szanyi, J., Peden, C.H.F., 2015. Effects os Si/Al ratio on Cu/SSZ-13 NH₃-SCR catalysts: Implications for the active Cu species and the roles of Bronsted acidity. *Journal of Catalysis* 331, 25-38.
- 48- Prodinger, S., Derewinski, M.A., Wang, Y., Washton, N.M., Walter, E.D., Szanyi, J., Gao, F., Wang, Y., Peden, C.H.F, 2016. Sub-micron Cu/SSZ-13: Synthesis and

- application as selective catalytic reduction (SCR) catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 201, 461-469.
- 49- Pereda, B., De La Torre, U., Illán, M.J., Bueno, A., Gonzalez, J.R., 2014. Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalyst for SCR of NOX with NH₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 420-428.
- 50- 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, 68-77.
- 51- Xiang, X., Wu, P., Cao, Y., Cao, L., Wang, Q., Xu, S., Tian, P., Liu, Z., 2017. Investigation of flow-temperature hydrothermal stability of Cu-SAPO-34 for selective catalytic reduction of NOX with NH₃. *Chinese Journal of Catalysis*, 38, 918-927.
- 52- Liu, X., Wu, X., Weng, D., Si, Z., Ran, R., 2016. Evolution of copper species on Cu/SAPO-34 SCR catalysts upon hydrothermal aging. *Catalysis Today*, 281, 596-604.