

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SISTEMA CON FUENTE SÓLIDA DE AMONÍACO PARA LA REDUCCIÓN  
CATALÍTICA SELECTIVA DE NO<sub>x</sub> CON UN CATALIZADOR MODIFICADO**

**POR**

**LADISLAO SANDOVAL RANGEL**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS  
SUSTENTABLES**

**JULIO, 2015**

**Sistema con fuente sólida de amoníaco para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con un catalizador modificado.**

Aprobación de la Tesis:

---

Dr. Javier Rivera de la Rosa  
Asesor de la Tesis

---

Dr.  
Secretario

---

Dr.  
Vocal

---

Dr.  
Vocal

---

Dr.  
Vocal

---

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez  
Jefe de la División de Estudios de Postgrado

## AGRADECIMIENTOS

## RESUMEN

**Ladislao Sandoval Rangel**

**Fecha de Graduación: Julio, 2015**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Título del Estudio: Sistema con fuente sólida de amoníaco para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con un catalizador modificado.**

**Número de páginas: 168**

**Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables**

**Área de Estudio: Catálisis y Procesos Sustentables**

### **Propósito y Método del Estudio:**

Debido a la creciente necesidad de formas más eficientes de generación de energía, el diésel es cada vez más utilizado tanto en fuentes fijas como móviles. Los NO<sub>x</sub>, contaminantes gaseosos producidos por la combustión del diésel, se pueden eliminar utilizando Reducción Catalítica Selectiva (RCS) con amoníaco (NH<sub>3</sub>), y una fuente sólida de tal reactivo, junto con un catalizador zeolítico modificado con un metal de transición, incrementaría la eficiencia de un sistema de este tipo. En esta investigación se estudiaron cinco sólidos (puros y en mezcla con otros materiales) como potenciales promotores de NH<sub>3</sub>, caracterizando su descomposición por medio de TGA/DSC, GC/MS, FT-IR y XRD. También se modificó un catalizador de zeolita ZSM5 con dos metales (Fe y Cu), y se realizaron experimentos de RCS con NH<sub>3</sub> en un reactor de acero inoxidable. Los NO<sub>x</sub> se cuantificaron usando un analizador de quimioluminiscencia, y los catalizadores se caracterizaron con FT-IR, XRD, UV-Visible, SEM y TEM.

### **Contribuciones y Conclusiones:**

Se describieron por primera vez las descomposiciones térmicas de las sales de guanidinio, y se encontró que tanto la urea como el carbonato de guanidinio presentan un elevado potencial como promotores de NH<sub>3</sub> para aplicaciones de RCS, debido a su equilibrio en estabilidad térmica, generación de amoníaco y formación de subproductos sólidos y gaseosos. A su vez, se encontró que la presencia de zeolita ZSM5 promueve la descomposición total de la urea hasta una temperatura 270 °C menor que la mostrada por la urea pura, debido a que la zeolita actúa como catalizador de la descomposición de las heptazinas sólidas formadas en la descomposición térmica de la urea. También se mostró que la presencia de complejos acuosos de Cu y núcleos de óxidos de cobre favorecen una elevada conversión a altas temperaturas, con una reducción de NO<sub>x</sub> mayor de 95% entre 500 y 600 °C, mientras que la modificación de zeolita ZSM5 con 2% de Fe incrementa la conversión de NO<sub>x</sub> a bajas temperaturas (97% de reducción a 300 °C) debido a la presencia de sitios aislados de Fe<sup>2+</sup> y racimos oligoméricos de partículas de hierro.

**FIRMA DEL ASESOR:** \_\_\_\_\_

## TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS .....	iii
RESUMEN .....	iv
CAPÍTULO 1 .....	1
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO 2 .....	19
ANTECEDENTES .....	19
2.1 Promotores sólidos de amoníaco para utilizarse en RCS de NO <sub>x</sub> .....	19
2.2 Catalizadores con aplicación en RCS.....	24
CAPÍTULO 3 .....	29
HIPÓTESIS .....	29
CAPÍTULO 4 .....	30
OBJETIVOS .....	30
4.1. Objetivos Generales.....	30
4.2. Objetivos Particulares .....	31
CAPÍTULO 5 .....	33
METODOLOGÍA .....	33
5.2. Reducción catalítica de óxidos de nitrógeno .....	42
5.2.1. Modificación de los catalizadores .....	42
5.2.2. RCS de NO <sub>x</sub> en el laboratorio .....	43
5.2.3. Caracterización de los catalizadores .....	44
5.2.3.1. Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X (SEM-EDS, siglas en ingles) 44	44
5.2.3.2. Microscopia Electrónica de Transmisión y Barrido (STEM).....	44
CAPÍTULO 6 .....	47
RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	47
6.1. Promotores sólidos de amoníaco.....	47
6.1.1. Caracterización preliminar de la descomposición térmica con TGA/DTA .....	47
6.1.2. Caracterización de los productos gaseosos de descomposición .....	52
6.1.3. Esquemas de descomposición .....	97
6.1.4. Efecto de TiO <sub>2</sub> y NH <sub>4</sub> -ZSM5 sobre la descomposición térmica de los promotores sólidos de amoníaco .....	99
6.2. Reducción catalítica selectiva de NO <sub>x</sub> con amoníaco como reductor .....	113
CAPÍTULO 7 .....	143
CONCLUSIONES .....	143
CAPÍTULO 8 .....	147
BIBLIOGRAFÍA .....	147

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estadísticas de energía en México: a) fuentes usadas para generar energía, y b) usos del petróleo en 2012. ....	2
Figura 2. a) Emisiones de NO <sub>x</sub> por tipo de fuente en las cinco zonas metropolitanas más grandes de México, b) evolución del parque vehicular en las zonas metropolitanas de Monterrey y el Valle de México. ....	8
Figura 3. Comparación entre las regulaciones gubernamentales de NO <sub>x</sub> en Estados Unidos de América, la Unión Europea y México. ....	9
Figura 4. Desempeño de la eficiencia de reducción de contaminantes con respecto a la relación aire/combustible. ....	10
Figura 5. Tecnologías para la reducción de contaminantes en motores que trabajan bajo condiciones oxidantes. ....	11
Figura 6. Sistema de reducción catalítica selectiva de NO <sub>x</sub> en el automóvil Mazda CX-7. ....	13
Figura 7. Densidad de amoníaco por unidad de masa de la sustancia original, para distintos promotores. ....	15
Figura 8. Montaje experimental para los experimentos de NH <sub>3</sub> -WCQ. ....	37
Figura 9. Estructuras moleculares de los cinco sólidos promotores de amoníaco analizados. ..	48
Figura 10. Curvas de TGA y DTA para: a) urea, b) carbamato de amonio, c) acetato de guanidinio, d) carbonato de guanidinio y e) cloruro de guanidinio. ....	50
Figura 11. Mediciones de la temperatura de descomposición de sólidos precursores de amoníaco. ....	54
Figura 12. Comparación entre el rendimiento de amoníaco calculado por la metodología de NH <sub>3</sub> -WCQ para los cinco sólidos estudiados. ....	59
Figura 13. Resultados de TGA-DTA/GC-MS para la descomposición térmica de la urea pura. .	61
Figura 14. Resultados de TGA-DTA/GC-MS para la descomposición térmica del carbamato de amonio puro. ....	63
Figura 15. Resultados de TGA-DTA/GC-MS para la descomposición térmica del acetato de guanidinio puro. ....	64
Figura 16. Resultados de TGA-DTA/GC-MS para la descomposición térmica del carbonato de guanidinio puro. ....	65
Figura 17. Resultados de TGA-DTA/GC-MS para la descomposición térmica del cloruro de guanidinio puro. ....	66
Figura 18. Comparación entre las señales de NH <sub>3</sub> en MS para la urea, carbamato de amonio, y las sales de guanidinio analizadas. ....	67

Figura 19. Espectro FT-IR de los residuos sólidos de la descomposición térmica de la urea a distintas temperaturas. ....	69
Figura 20. Acercamiento en el espectro de FT-IR para la descomposición térmica de la urea. .	70
Figura 21. Espectro FT-IR de los residuos sólidos de la descomposición térmica del carbamato de amonio a distintas temperaturas. ....	73
Figura 22. Espectro FT-IR de los residuos sólidos de la descomposición térmica del acetato de guanidinio a distintas temperaturas. ....	74
Figura 23. Espectro FT-IR de los residuos sólidos de la descomposición térmica del carbonato de guanidinio a distintas temperaturas. ....	76
Figura 24. Espectro FT-IR de los residuos sólidos de la descomposición térmica del cloruro de guanidinio a distintas temperaturas. ....	78
Figura 25. Patrones de XRD para los residuos sólidos de la descomposición térmica de la urea a distintas temperaturas. ....	80
Figura 26. Patrones de XRD para los residuos sólidos de la descomposición térmica del carbamato de amonio a distintas temperaturas. ....	81
Figura 27. Patrones de XRD para los residuos sólidos de la descomposición térmica del acetato de guanidinio a distintas temperaturas. ....	83
Figura 28. Patrones de XRD para los residuos sólidos de la descomposición térmica del carbonato de guanidinio a distintas temperaturas. ....	84
Figura 29. Patrones de XRD para los residuos sólidos de la descomposición térmica del cloruro de guanidinio a distintas temperaturas. ....	86
Figura 30. Acercamientos en los espectros de XRD para los residuos de descomposición térmica de: a) carbonato de guanidinio a 330 °C, y b) cloruro de guanidinio a 345 °C. ....	86
Figura 31. Residuos sólidos observados en la línea de escape del TGA-DTA, antes de la línea de acoplamiento con GC-MS. ....	88
Figura 32. Análisis de TGA y DSC para los residuos sólidos blancos encontrados en la línea de escape del TGA-DTA. ....	89
Figura 33. Derivadas de TGA-DSC para los experimentos en los residuos sólidos encontrados en la línea de escape del TGA-DTA. ....	90
Figura 34. Cambio del tamaño promedio de cristalito para distintas etapas de descomposición de los precursores sólidos de amoníaco. ....	95
Figura 35. Esquemas de descomposición para la urea, carbamato de amonio, acetato de guanidinio, carbonato de guanidinio y cloruro de guanidinio. ....	98
Figura 36. Análisis TGA-DSC de la urea, en su forma pura y mezclada con zeolita NH <sub>4</sub> -ZSM5 sin modificar en distintas proporciones. ....	100

Figura 37. Análisis TGA-DSC de la urea, en su forma pura y mezclada con TiO <sub>2</sub> (anatasa) sin modificar en distintas proporciones. ....	101
Figura 38. Comparación entre la entalpía total atribuida a la descomposición térmica de las mezclas de urea con NH <sub>4</sub> -ZSM5 y TiO <sub>2</sub> en distintas proporciones. ....	103
Figura 39. Análisis TGA-DSC del acetato de guanidinio, en su forma pura y mezclada con NH <sub>4</sub> -ZSM5 sin modificar en distintas proporciones. ....	104
Figura 40. Análisis TGA-DSC del acetato de guanidinio, en su forma pura y mezclada con TiO <sub>2</sub> (anatasa) sin modificar en distintas proporciones. ....	105
Figura 41. Comparación entre la entalpía total atribuida a la descomposición térmica de las mezclas de acetato de guanidinio con NH <sub>4</sub> -ZSM5 y TiO <sub>2</sub> en distintas proporciones. ....	106
Figura 42. Análisis TGA-DSC del carbonato de guanidinio, en su forma pura y mezclada con NH <sub>4</sub> -ZSM5 sin modificar en distintas proporciones. ....	107
Figura 43. Análisis TGA-DSC del carbonato de guanidinio, en su forma pura y mezclada con TiO <sub>2</sub> sin modificar en distintas proporciones. ....	108
Figura 44. Comparación entre la entalpía total atribuida a la descomposición térmica de las mezclas de carbonato de guanidinio con NH <sub>4</sub> -ZSM5 y TiO <sub>2</sub> en distintas proporciones. ....	109
Figura 45. Análisis TGA-DSC del cloruro de guanidinio, en su forma pura y mezclada con NH <sub>4</sub> -ZSM5 sin modificar en distintas proporciones. ....	110
Figura 46. Análisis TGA-DSC del cloruro de guanidinio, en su forma pura y mezclada con TiO <sub>2</sub> sin modificar en distintas proporciones. ....	111
Figura 47. Comparación entre la entalpía total atribuida a la descomposición térmica de las mezclas de cloruro de guanidinio con NH <sub>4</sub> -ZSM5 y TiO <sub>2</sub> en distintas proporciones. ....	113
Figura 48. Apariencia final de los catalizadores zeolíticos modificados con cobre. ....	113
Figura 49. Configuración del sistema para conversión de NO <sub>x</sub> . ....	113
Figura 50. Experimento blanco, usando un flujo de 1,000 ppm de NO a través del reactor de acero inoxidable, de 200 a 700 °C. ....	114
Figura 51. Comparación entre la conversión de NO <sub>x</sub> para zeolitas ZSM5 modificadas con distintas proporciones de Cu, de 200 a 600 °C. ....	115
Figura 52. Espectros FTIR para la muestra Cu(2%)ZSM5, con un acercamiento en la región νOH para a) la muestra fresca, b) después de reaccionar a 200 °C, y c) después de reaccionar a 600 °C. ....	116
Figura 53. Patrones de XRD para la muestra Cu(2%)ZSM5, para a) el catalizador fresco, b) después de reaccionar a 200 °C, y c) después de reaccionar a 600 °C. ....	118
Figura 54. Espectros UV-Visible para los catalizadores Cu-ZSM5 frescos y usados: a) Cu(0.2%), b) Cu(1%), c) Cu(2%). ....	121
Figura 55. Caracterización por SEM de la zeolita NH <sub>4</sub> -ZSM5: a) micrografía con resolución de 1 μm, b) micrografía con resolución de 100 nm, c) espectro de EDS. ....	122

Figura 56. Caracterización por SEM del catalizador Cu(2%)ZSM5: a) micrografía con resolución de 1 $\mu\text{m}$ , b) micrografía con resolución de 100 nm, c) mapeo elemental de Cu en el catalizador, d) espectro de EDS.....	124
Figura 57. Micrografía de STEM del catalizador de Cu(2%)ZSM5 fresco, mostrando dos áreas distintas del material. ....	127
Figura 58. Análisis de distribución del tamaño de partícula del catalizador Cu(2%)ZSM5 fresco.....	128
Figura 59. Comparación entre la conversión de NO <sub>x</sub> para zeolitas ZSM5 modificadas con distintas proporciones de Fe, de 200 a 600 $^{\circ}\text{C}$ .....	129
Figura 60. Espectros FTIR para la muestra Fe(2%)ZSM5, con un acercamiento en la región $\nu\text{OH}$ para a) la muestra fresca, b) después de reaccionar a 200 $^{\circ}\text{C}$ , y c) después de reaccionar a 600 $^{\circ}\text{C}$ . ....	130
Figura 61. Patrones de XRD para la muestra Fe(2%)ZSM5, para a) el catalizador fresco, b) después de reaccionar a 200 $^{\circ}\text{C}$ , y c) después de reaccionar a 600 $^{\circ}\text{C}$ . Las líneas rojas representan las señales atribuibles a la zeolita $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ , mientras que las líneas azules corresponden con las señales de las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	132
Figura 62. Espectros UV-Visible para los catalizadores Fe-ZSM5 frescos y usados: a) Fe(0.2%), b) Fe(1%), c) Fe(2%).....	136
Figura 63. Caracterización por SEM del catalizador Fe(2%)ZSM5: a) micrografía con resolución de 1 $\mu\text{m}$ , b) micrografía con resolución de 100 nm, c) mapeo elemental de Fe en el catalizador, d) espectro de EDS.....	137

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de los resultados obtenidos por los experimentos de NH <sub>3</sub> -WCQ .....	56
Tabla 2. Resumen de los productos gaseosos de descomposición identificados por MS para la descomposición térmica de promotores sólidos de amoníaco.....	68
Tabla 3. Concentración de cobre pretendida por intercambio iónico, y composición elemental calculada con absorción atómica después de la modificación de las zeolitas ZSM5 con cobre. ....	119
Tabla 4. Comparación de resultados para conversión de NO <sub>x</sub> con Fe-ZSM5. ....	133
Tabla 5. Concentración de hierro pretendida por intercambio iónico, y composición elemental calculada con absorción atómica después de la modificación de las zeolitas ZSM5 con Fe.....	134

## LISTA DE ABREVIATURAS

COV	compuestos orgánicos volátiles
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
RCS	reducción catalítica selectiva
HC-RCS	reducción catalítica selectiva con hidrocarburos
NH <sub>3</sub> -RCS	reducción catalítica selectiva con amoníaco
IARC	International Agency for Research on Cancer (Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer)
ZSM5	Zeolite Socony Mobil-5
TGA-DTA	Análisis termogravimétrico acoplado con análisis térmico diferencial
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier
XRD	Difracción de rayos X
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas
TGA-DSC	Análisis termogravimétrico acoplado con calorimetría de barrido diferencial
AAS	Espectrometría de absorción atómica
UV-Visible	Espectroscopía de ultravioleta visible
SEM	Microscopía electrónica de barrido
STEM	Microscopía electrónica de barrido y transmisión
NH <sub>3</sub> -WCQ	Cuantificación de amoníaco por química húmeda
FCQ	Facultad de Ciencias Químicas

UANL	Universidad Autónoma de Nuevo León
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
CIIDIT	Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología
SEM-EDS	Microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos X
LaCMiMAv	Laboratorio de Caracterización Microestructural de Materiales Avanzados
TIA	TEM Imaging and Analysis software
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones en rayos X
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvos)

## LISTA DE SÍMBOLOS

GWh	gigavatio hora
g/km	gramos por kilómetro
$\lambda$	relación de equivalencia aire/combustible
g/g	gramos por gramo
$g_{\text{NH}_3}/g_{\text{totales}}$	gramos de amoníaco por gramos totales
T	temperatura
°C	grados Celsius
% p/p	porcentaje peso-peso
mm	milímetros
mL	mililitros
mL/min	mililitros por minuto
mg	miligramos
M	molar
m/z	Proporción de masa y carga
m <sup>2</sup> /g	metros cuadrados por gramo
$\mu\text{m}$	micrómetros
$\text{cm}^3\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	centímetros cúbicos por hora y gramo de catalizador
nm	nanómetros
g/mol	gramos por mol
cm <sup>-1</sup>	centímetros inversos (unidad de número de onda)
W/g	watts por gramo
°C/min	grados Celsius por minuto

J/g                      Joules por gramo

keV                      kilo electron volts

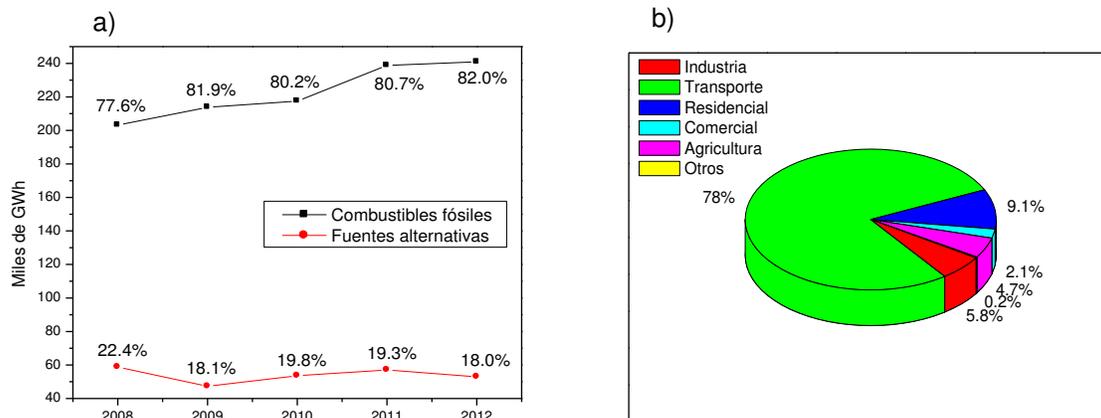
# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

En el mundo actual, el uso masivo de automóviles se ha vuelto una necesidad, ya que facilita el transporte urbano en ciudades cada vez más grandes, además de que provee traslados rápidos y cómodos. Sin embargo, entre las desventajas que conlleva este comportamiento se encuentran un elevado precio del combustible, y la consecuente contaminación ambiental por medio de emisiones provenientes de la quema de combustibles fósiles. Debido a esto, numerosos grupos de investigación a nivel mundial desde hace décadas se han enfocado en abordar el problema tecnológico de las fuentes de energía, con una gran cantidad de estudios científicos enfocados en las alternativas energéticas a los combustibles fósiles, entre las que pueden citarse la energía solar, eólica, geotérmica, hidroeléctrica, entre otros.

Sin embargo, aunque las alternativas energéticas pueden proveer importantes ventajas a largo plazo, el enorme consumo actual de combustibles

fósiles para generar energía es de tal magnitud que también es necesario dedicar una importante cantidad de investigación científica a este tipo de sistemas. El 71% de la energía global producida en el 2010 provenía de combustibles fósiles, de los cuales hasta el 62% se aplicó exclusivamente en el campo de la transportación [1]. En México se ha observado una tendencia ascendente en cuanto a uso de combustibles fósiles, siendo utilizada para generar el 77.6% de la energía requerida en el país en 2008, hasta producir el 82% de la energía mexicana en 2012 (Figura 1). En ese mismo año, más del 78% del petróleo se utilizó para aplicaciones relacionadas con el transporte [2]. Es por esto que resulta necesario desarrollar sistemas que, aunque sigan tomando como base los combustibles fósiles, puedan resultar menos contaminantes y más eficientes que los actuales, produciendo un menor gasto de combustible y un menor impacto en el medio ambiente.



**Figura 1.** Estadísticas de energía en México: a) fuentes usadas para generar energía, y b) usos del petróleo en 2012.

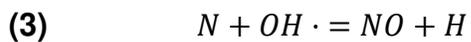
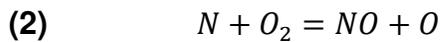
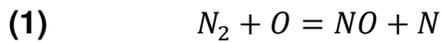
Entre los dos combustibles fósiles más utilizados, la gasolina y el diésel, este último suele ser más recurrido debido a un número de ventajas, entre ellas, una mayor eficiencia en el uso del combustible (con un rendimiento entre 8 y 44% mayor comparado con la gasolina [3]), un menor costo, menor riesgo de incendio, entre otras [4]. Sin embargo, una de las más importantes diferencias entre la combustión del diésel y la gasolina son las emisiones gaseosas. Aunque la gasolina produce contaminantes gaseosos en mayor cantidad que el diésel, la presencia de una cantidad estequiométrica de oxígeno en sus emisiones hace posible una reducción relativamente sencilla de sus contaminantes por medio de los catalizadores de tres vías, los cuales eliminan simultáneamente la mayor parte de las emisiones tóxicas [5]. Por otro lado, la presencia de hasta 10% de oxígeno en las emisiones de los motores de diésel complica en gran manera la eliminación de contaminantes, necesitando un sistema de tratamiento de emisiones mucho más complejo. Bajo condiciones normales de operación, los productos típicos obtenidos por combustión incompleta en motores de diésel son: monóxido de carbono (CO), hidrocarburos parcialmente oxidados, óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y materia particulada [6].

Los óxidos de nitrógeno se definen como la suma del monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), los cuales pueden ser generados por los siguientes mecanismos [7]:

- 1) Mecanismo térmico (reacción de alta temperatura entre el  $\text{N}_2$  y el  $\text{O}_2$ )
- 2) Mecanismo rápido (reacción bajo condiciones ricas en combustible, que involucra radicales CH)

3) Mecanismo de combustible (combustión de las especies nitrogenadas contenidas en el combustible)

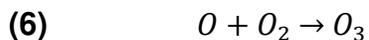
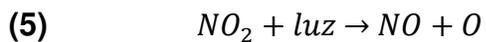
El mecanismo de reacción más importante para la formación de  $\text{NO}_x$  en motores de combustión interna es el mecanismo térmico. Este mecanismo se conoce como “Mecanismo de Zeldovich”, y se describe de acuerdo con las siguientes ecuaciones [8]:



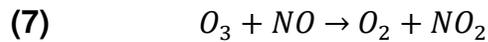
Los óxidos de nitrógeno presentan diversos efectos dañinos tanto en el medio ambiente como en la salud de los seres humanos. Algunos de los efectos adversos sobre la salud y el medio ambiente son los siguientes:

a) Producción de ozono troposférico

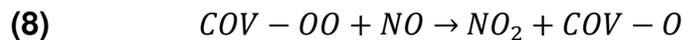
Los  $\text{NO}_x$  contribuyen a la formación de ozono troposférico de acuerdo con el siguiente mecanismo [9, 10]:



En condiciones normales, el ozono no puede acumularse, pues se destruye en la regeneración del  $\text{NO}_2$ , de acuerdo con la siguiente reacción:



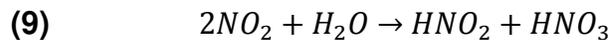
Sin embargo, cuando se encuentran presentes compuestos orgánicos volátiles (COV), sucede lo siguiente:



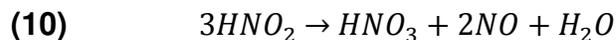
Esta reacción permite que el  $\text{NO}_2$  se regenere sin utilizar ozono, lo cual contribuye a la acumulación de  $\text{O}_3$  en la tropósfera, el cual causa problemas respiratorios serios en poblaciones sensibles (como niños, ancianos y personas con enfermedades crónicas del pulmón).

#### b) Contribución a la lluvia ácida

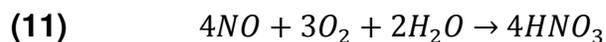
Los  $\text{NO}_x$  también forman ácido nítrico eventualmente cuando se encuentran disueltos en humedad atmosférica, aportando a la formación de lluvia ácida. Cuando el dióxido de nitrógeno reacciona con agua forma ácido nitroso y ácido nítrico por medio del siguiente mecanismo [11, 12]:



El ácido nitroso se descompone de acuerdo con la siguiente reacción:



Donde el  $\text{NO}$  se oxidará para formar  $\text{NO}_2$ , el cual reaccionará de nuevo con agua para formar más  $\text{HNO}_3$ :

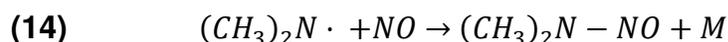
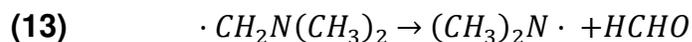
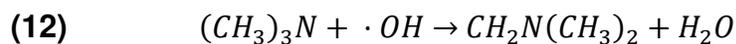


El ácido nítrico, junto con el ácido sulfúrico, caen a la tierra en forma de lluvia, nieve, neblina, o partículas secas. Estos ácidos pueden transportarse por el aire por cientos de kilómetros, y al depositarse dañan bosques, autos, edificios y monumentos históricos [13]. Por último, la lluvia ácida incrementa la acidez de ríos y lagos, provocando una disminución en la población local de peces [14].

c) Formación de partículas tóxicas para el ser humano

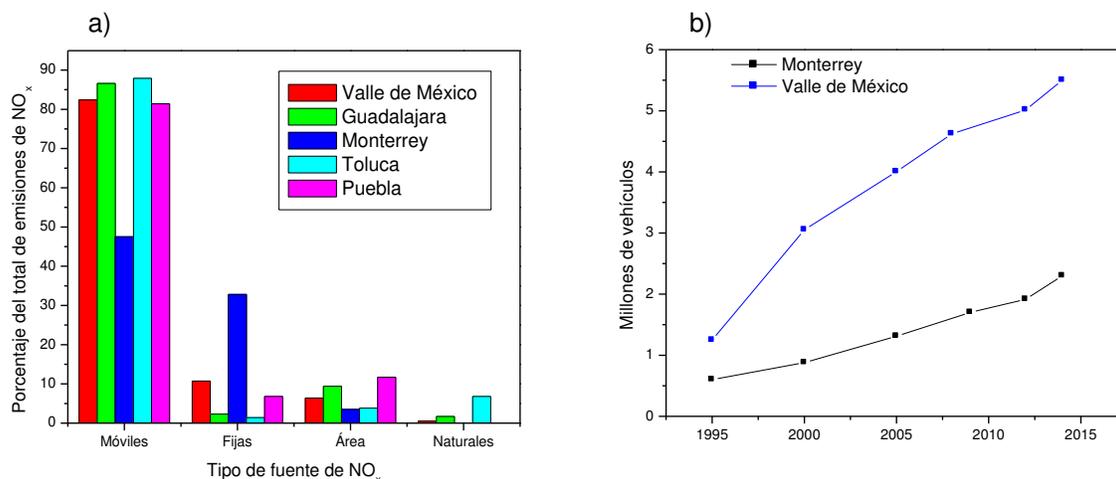
Los  $\text{NO}_x$  también afectan la salud humana al formar partículas ácidas tóxicas, tras reaccionar con amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), humedad y otros compuestos. Estas partículas pueden ser lo suficientemente pequeñas como para penetrar profundamente en los pulmones, provocando o empeorando enfermedades respiratorias como enfisema y bronquitis, y agravando enfermedades del corazón [15].

Uno de los compuestos tóxicos formados por los  $\text{NO}_x$  son las nitrosaminas, los cuales son compuestos nitrogenados altamente cancerígenos [16]. Este tipo de compuestos se forma cuando la trimetilamina, un producto de la descomposición de animales y plantas (y generalmente encontrado en grandes cantidades en granjas ganaderas), reacciona con radicales hidroxilo mediante el siguiente mecanismo [17]:



Como se puede concluir a partir de la información antes mencionada, es importante controlar la cantidad de  $\text{NO}_x$  emitida a la atmósfera. Los vehículos automotores son una de las principales fuentes de  $\text{NO}_x$ , emitiendo entre el 81 y el 88% del total en las principales 5 zonas metropolitanas de México en 2005, con la excepción de Monterrey, de acuerdo con la Figura 2a [18]. Esto es un aumento importante en comparación con el apenas 31% emitido por fuentes móviles calculado en 1996 por la SEMARNAT [19], lo cual muestra un incremento muy fuerte en la influencia de los vehículos automotores en los contaminantes atmosféricos en nuestro país.

Aunque en Monterrey la aportación de los vehículos a las emisiones de  $\text{NO}_x$  sea de poco menor a 50%, el incremento en el parque vehicular en los últimos años ha sido considerable, alcanzando 2.3 millones de unidades para el año 2014. Esto convierte a la Zona Metropolitana de Monterrey en el área urbana con mayor número de vehículos en el País, solo detrás de la Zona Metropolitana del Valle de México (Figura 2b). Por lo tanto, tomando en cuenta la importancia de los vehículos en las emisiones de  $\text{NO}_x$  y los efectos negativos de este componente en la tropósfera, es necesario realizar esfuerzos por reducir la presencia de este contaminante.

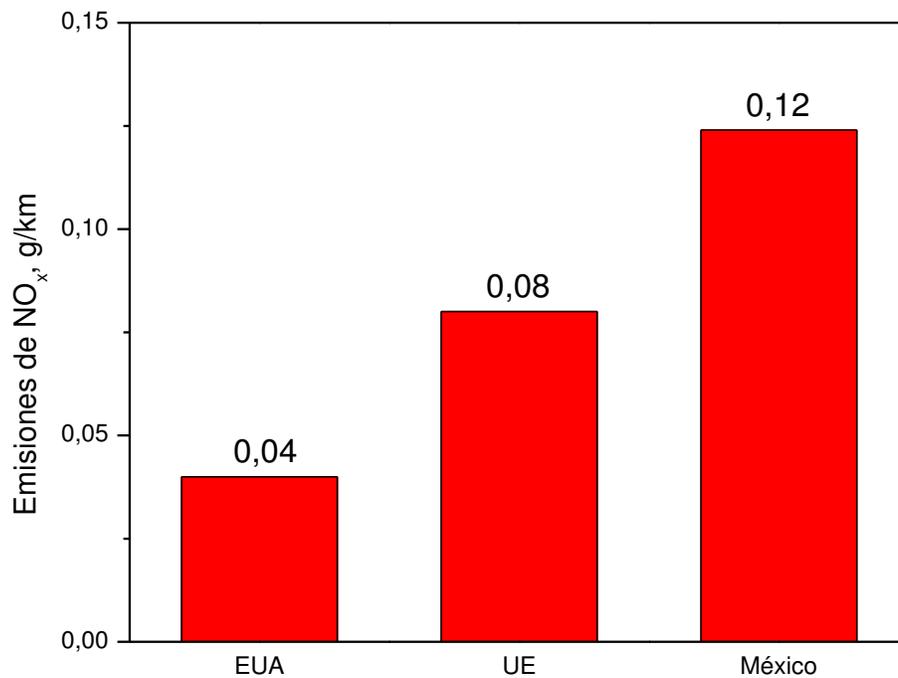


**Figura 2.** a) Emisiones de NO<sub>x</sub> por tipo de fuente en las cinco zonas metropolitanas más grandes de México [18], b) evolución del parque vehicular en las zonas metropolitanas de Monterrey y el Valle de México [20, 21, 22].

Varios países controlan activamente la cantidad de NO<sub>x</sub> en emisiones de automóviles. En la Figura 3 puede observarse una comparación entre las regulaciones vigentes de distintas naciones, y es notable que en México el límite permisible de NO<sub>x</sub> es el más alto de las tres regiones comparadas (hasta 3 veces mayor que en Estados Unidos); sin embargo, también es digno de mención que los límites permisibles de NO<sub>x</sub> han ido volviéndose más estrictos, variando desde 0.95 en 2004 hasta el límite actual de 0.124 g/km [25].

Para poder hacer frente a las legislaciones gubernamentales en materia de NO<sub>x</sub>, es necesario aplicar sistemas de eliminación de este tipo de contaminantes en los gases de escape de fuentes móviles. Sin embargo, dependiendo del tipo de motor es el método de eliminación de NO<sub>x</sub> que se aplica, pues mientras que los motores de gasolina mantienen una relación adecuada entre el combustible y el

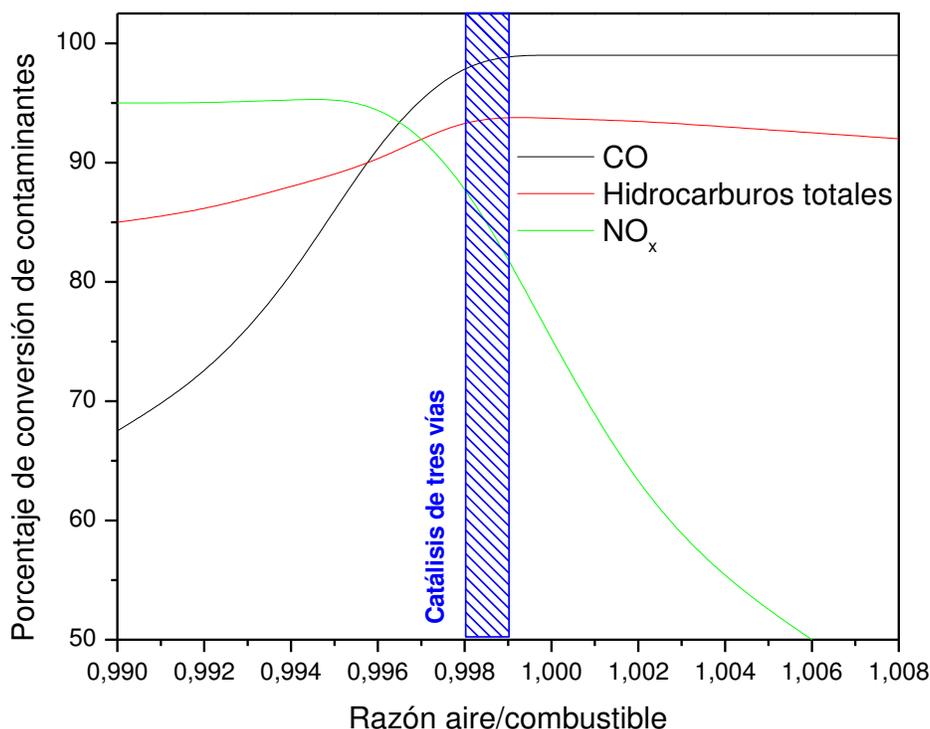
aire presente (lo cual permite que sólo sea necesario un convertidor catalítico, que funciona por medio del sistema de tres vías), ese mismo parámetro es diferente para los motores de diésel.



**Figura 3.** Comparación entre las regulaciones gubernamentales de NO<sub>x</sub> en Estados Unidos de América, la Unión Europea y México [23, 24, 25].

La Figura 4 muestra resultados para la conversión de contaminantes, usando motores convencionales con catalizadores de tres vías (los cuales reducen el contenido de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono al mismo tiempo). El funcionamiento ideal en la conversión de tres vías se alcanza

cuando la relación de equivalencia aire/combustible en los gases de escape ( $\lambda$ ) tiene un valor aproximadamente entre 0.998 y 0.999.

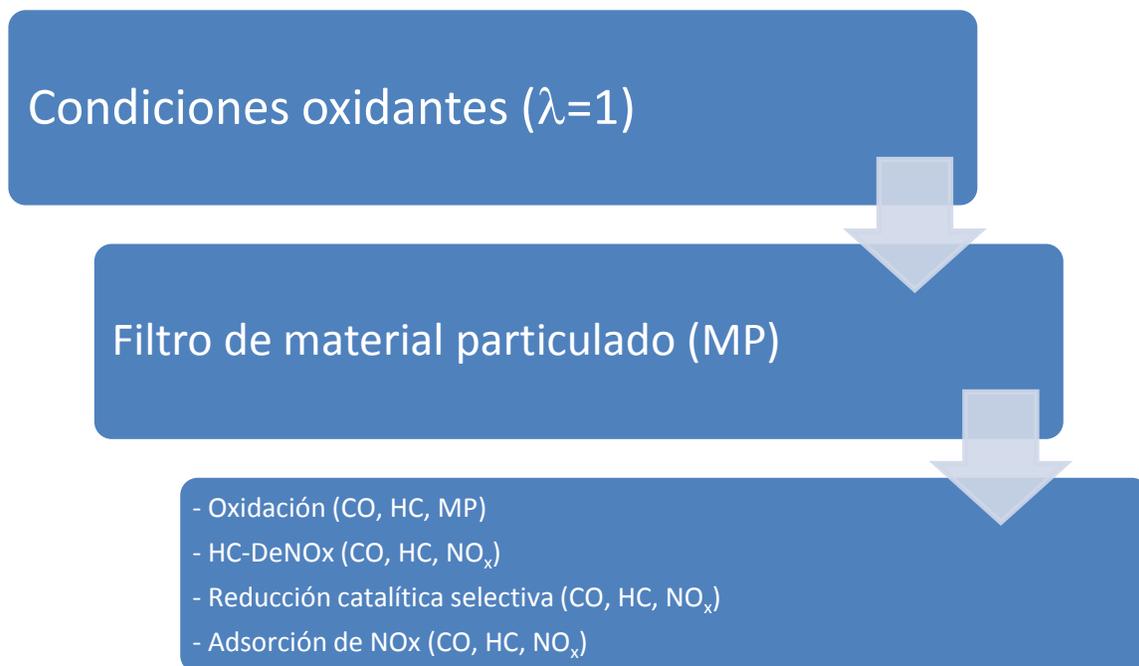


**Figura 4.** Desempeño de la eficiencia de reducción de contaminantes con respecto a la relación aire/combustible [26].

En condiciones pobres de combustible (cuando  $\lambda > 1$ ), el monóxido de carbono aún presenta una conversión mayor de 98%, mientras que los hidrocarburos totales experimentan una disminución mínima en la eficiencia de conversión, pasando de 94% en el punto óptimo a 92%. Sin embargo, el efecto más dramático se observa en los NO<sub>x</sub>, donde en condiciones cada vez más oxidantes la eficiencia de conversión disminuye, desde un máximo de 88% en las

condiciones favorables para la catálisis de tres vías, hasta 50% cuando la relación aire/combustible es igual a 1.006.

Los motores de diésel, al ser altamente eficientes en el uso de combustible y por lo tanto emitir menores cantidades de  $\text{CO}_2$  son especialmente atractivos; sin embargo, este tipo de motores trabajan bajo condiciones oxidantes ( $\lambda > 1$ ), por lo cual no pueden prescindir únicamente del sistema de catálisis de tres vías. Por el contrario es indispensable que se encuentren equipados con un complejo sistema de control de emisiones, como el mostrado en la Figura 5 [27].



**Figura 5.** Tecnologías para la reducción de contaminantes en motores que trabajan bajo condiciones oxidantes.

La reducción catalítica selectiva (RCS) es la estrategia más usada a nivel mundial para el control de emisiones de  $\text{NO}_x$  [28]. Este sistema permite reducir el

contenido de  $\text{NO}_x$  con reacciones altamente eficientes, produciendo nitrógeno y agua al final de la reacción.

Existen dos variaciones del proceso RCS:

a) HC-RCS (reducción catalítica selectiva con hidrocarburos)

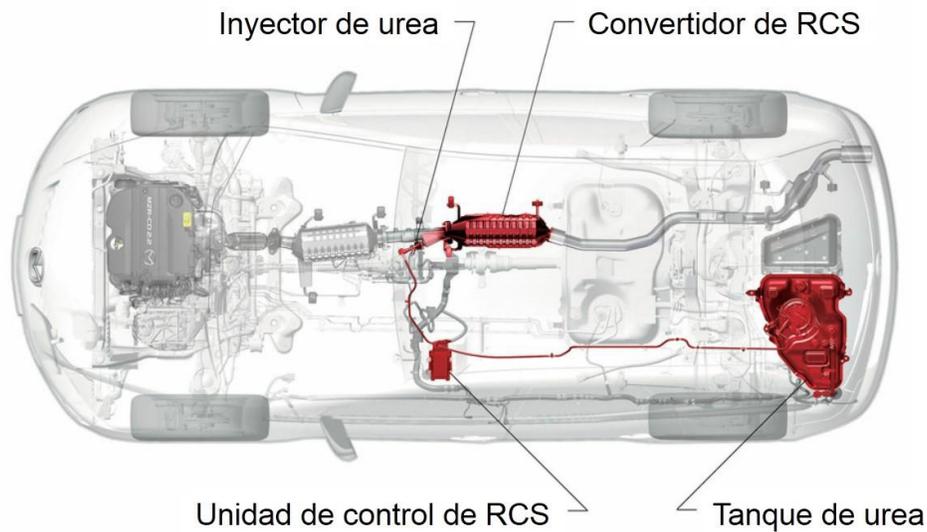
Se utilizan hidrocarburos del combustible como agentes reductores del  $\text{NO}_x$  en los gases de escape. Tiene la ventaja de no necesitar más elementos que los ya contenidos naturalmente en el proceso de combustión; sin embargo, conlleva la gran desventaja de incrementar el uso del combustible. Esta configuración además exhibe problemas severos en las emisiones de hidrocarburos al medio ambiente, especialmente en el encendido del vehículo. Debido a problemas técnicos asociados con la aplicación de catalizadores para reducir  $\text{NO}_x$  con este tipo de sistemas, no han sido aplicados ampliamente de forma comercial [6].

b)  $\text{NH}_3$ -RCS (reducción catalítica selectiva con amoníaco)

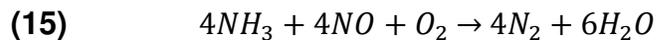
Es la variación de RCS más utilizada y aplicada a nivel comercial para fuentes móviles [29]. La

Figura 6 muestra el sistema de reducción de  $\text{NO}_x$  por RCS implementado en el automóvil Mazda CX-7. Se utiliza amoníaco como reductor del  $\text{NO}_x$  en los gases de escape. Esta metodología tiene la ventaja de no afectar ni el uso regular de combustible ni las emisiones de  $\text{CO}_2$ . Como fuente de amoníaco se usa ampliamente una disolución de urea al 32.5% en agua.

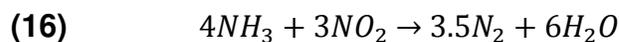
Los mecanismos de reacción de la RCS dependen fuertemente de la proporción entre el NO y el NO<sub>2</sub> [30]. Por lo general, más del 90% del NO<sub>x</sub> presente en los gases de escape de motores de diésel ligeros corresponde a NO, mientras que sólo presenta una pequeña fracción (el 10%) de NO<sub>2</sub>. Esta es la reacción básica de la RCS, y se denomina “estándar”:



**Figura 6.** Sistema de reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> en el automóvil Mazda CX-7.



Si la proporción de NO<sub>2</sub> es excesiva (más del 50% de los NO<sub>x</sub>), tiene lugar una reacción entre el NO<sub>2</sub> y el amoníaco, de acuerdo con la siguiente reacción:



Sin embargo, si los gases de escape contienen una proporción equivalente, idealmente una relación NO/NO<sub>2</sub> de 1:1, la reacción dominante es la siguiente:

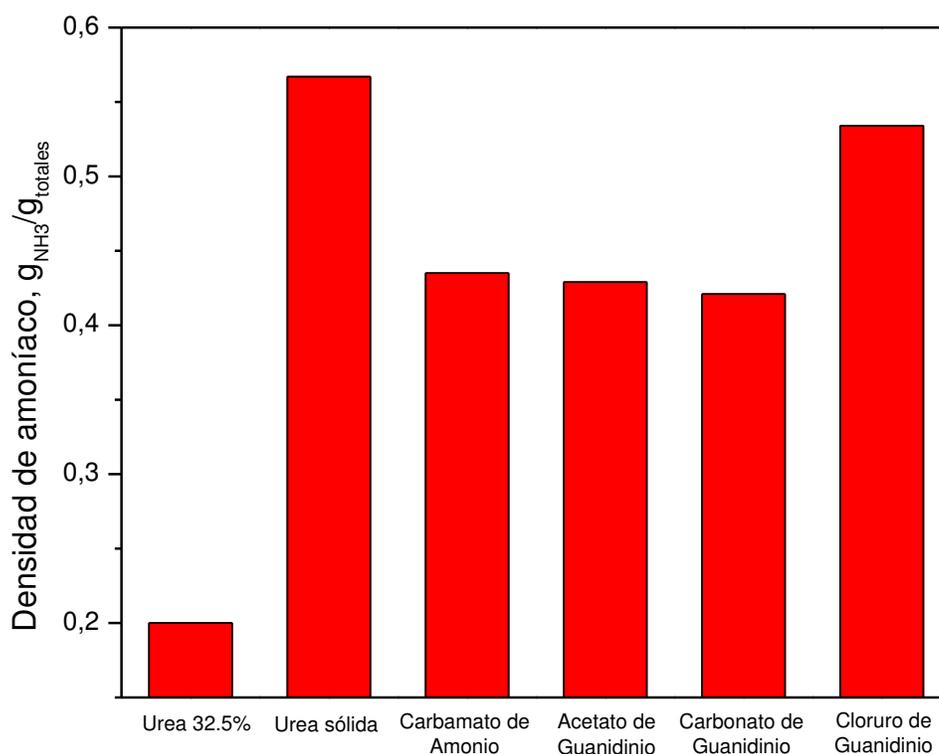


La cual es la más rápida de las tres reacciones presentadas, y suele recibir el nombre de “RCS rápida”.

De importante interés son las fuentes de amoníaco para el procedimiento  $\text{NH}_3$ -RCS. Debido a sus propiedades extremadamente tóxicas e irritantes, además de la necesidad de utilizar recipientes presurizados para mantenerlo líquido, el uso del amoníaco gaseoso puro está totalmente descartado en el uso comercial en vehículos de diesel. Los promotores de amoníaco evaden el problema de la toxicidad, mientras que generan  $\text{NH}_3$  por medio de descomposición térmica. Como se mencionó anteriormente, la fuente de amoníaco (componente indispensable del proceso  $\text{NH}_3$ -RCS) más utilizada actualmente es la urea en disolución acuosa al 32.5%. Sin embargo, a pesar de la infraestructura comercial bien desarrollada para la producción y distribución de sistemas  $\text{NH}_3$ -RCS basados en disoluciones de urea, aún es importante encontrar fuentes alternativas para poder sobrellevar las desventajas de estos sistemas, como el funcionamiento limitado a bajas temperaturas, el volumen relativamente elevado que se necesita para las disoluciones de urea y evitar la deposición de residuos sólidos en la tubería de escape [31].

De especial interés son los promotores sólidos de amoníaco, los cuales proveen la mayor eficiencia posible de generación de este compuesto. A diferencia de las disoluciones comerciales de urea, no se desperdicia volumen al diluirse con agua, con lo cual se maximiza la masa de la unidad móvil que porta el sistema de reducción de  $\text{NO}_x$ .

La Figura 7 muestra la densidad de amoníaco para cinco sustancias sólidas en comparación con las disoluciones de urea al 32.5% en agua. Como puede observarse, la urea sólida presenta una alta densidad de amoníaco por unidad de masa; sin embargo, el uso de este sólido puede presentar problemas de toxicidad y manejo de sustancias peligrosas. Además, la urea sólida tiende a formar agregados, con lo que se dificulta enormemente el manejo de esta sustancia en un sistema de reducción catalítica selectiva [32].



**Figura 7.** Densidad de amoníaco por unidad de masa de la sustancia original, para distintos promotores.

Entre algunas de las fuentes sólidas de amoníaco alternativas a la urea está el carbamato de amonio, el cual presenta una elevada densidad de amoníaco por

gramo de sólido (0.436 g/g), además de que requiere sólo un poco de calentamiento para descomponerse. Sin embargo, su desventaja es la condensación hacia urea a bajas temperaturas, lo cual puede promover un incremento descontrolado de amoníaco, a su vez produciendo un aumento súbito en la presión del tanque de almacenamiento del sólido [33]. Hasta el momento, aún no se ha implementado abiertamente el uso comercial del carbamato de amonio para aplicaciones RCS móviles o estacionarias.

Otro tipo de sustancias con potencial para utilizarse como fuentes sólidas de amoníaco son las sales de guanidinio. Este tipo de sales son mucho más estables térmicamente que el carbamato de amonio, y prácticamente inocuas, en comparación con la urea [34]. Una de las sales de guanidinio más promisorias es el carbonato de guanidinio, pues se descompone únicamente en  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$ , además de que el anión carbonato es pequeño en comparación con otras aproximaciones, como oxalato, bicarbonato o formato [35]. Sin embargo, los mecanismos de formación de  $\text{NH}_3$  de estos compuestos sólidos no han sido suficientemente investigados, por lo que el análisis profundo de la descomposición térmica de este tipo de compuestos es un estudio relevante en el campo de la RCS.

Los principales catalizadores utilizados en la RCS son:

a)  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2/\text{W}_2\text{O}_3$

Este tipo de formulaciones para aplicaciones de RCS son actualmente comercializadas para aplicaciones tanto móviles como estacionarias. A bajas temperaturas, la reacción RCS se lleva a cabo con mayor eficiencia a

mayores contenidos de  $\text{NO}_2$  [31], alcanzando una óptima conversión cuando  $\text{NO}/\text{NO}_2 = 1$ . Estos catalizadores han sido usados desde hace muchos años y son eficientes a temperaturas menores de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, por encima de los  $700\text{ }^\circ\text{C}$  los catalizadores con vanadio se degradan rápidamente; existen evidencias de liberación de vanadio y tungsteno al medio ambiente, los cuales son altamente tóxicos, con el pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) considerado como un posible carcinógeno por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) [36, 37]

b) Zeolitas metálicas

Este tipo de catalizadores se han seleccionado para aplicaciones que requieren buen desempeño de conversión de  $\text{NO}_x$  y buena durabilidad bajo temperaturas más elevadas de operación, las cuales pueden encontrarse en algunas aplicaciones de fuentes móviles, aunque también presentan buen desempeño a bajas temperaturas ( $T < 400\text{ }^\circ\text{C}$ ), incluso mostrando mejores resultados comparados con los catalizadores clásicos basados en vanadio y tungsteno. A diferencia de los catalizadores con vanadio y tungsteno, los catalizadores basados en zeolitas han mostrado una menor sensibilidad a la concentración de  $\text{NO}_2$  en las emisiones de motores de diesel [31]. Además, la modificación de estos materiales cerámicos con metales de transición de baja toxicidad como cobre, níquel o hierro los hacen amigables con el medio ambiente [38].

Como puede observarse por la información expuesta anteriormente, el campo de la reducción catalítica selectiva es muy importante para reducir el nivel de contaminación por  $\text{NO}_x$  en la atmósfera, y resulta de especial interés el estudio de materiales sólidos como posibles alternativas al uso de la urea en disolución actualmente comercializada, además del análisis de modificaciones a catalizadores, especialmente zeolitas.

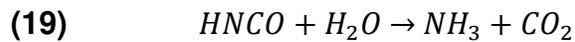
## **CAPÍTULO 2**

### **ANTECEDENTES**

#### **2.1 Promotores sólidos de amoníaco para utilizarse en RCS de NO<sub>x</sub>**

La reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> se ha estudiado científicamente desde hace al menos dos décadas. Los primeros estudios para buscar alternativas al amoníaco puro gaseoso (cuyas propiedades extremadamente tóxicas e irritantes ya se expusieron anteriormente) se llevaron a cabo por Perry y Siebers, quienes propusieron el uso de ácido cianúrico como un promotor más seguro de amoníaco [39]. Estudios posteriores demostraron que el ácido cianúrico se descompone

térmicamente en amoníaco formando ácido isociánico como intermediario de acuerdo con las siguientes reacciones:



Debido a que el ácido cianúrico primero produce ácido isociánico (HNCO) como producto gaseoso de descomposición, Perry y Siebers pensaban que ese era el reductor de NO<sub>x</sub>. Sin embargo, investigaciones posteriores revelaron que el verdadero agente reductor era el amoníaco; con lo cual sólo tomó un pequeño paso para llegar a la conclusión de que la urea era mucho mejor material para reducir NO<sub>x</sub>, debido a que se descompone a temperaturas más bajas que el ácido cianúrico para producir NH<sub>3</sub> [40]. La urea se descompone térmicamente de acuerdo con el siguiente mecanismo:



Donde puede observarse que aunque se produce ácido isociánico gaseoso en el primer paso, también se produce el amoníaco como reductor principal. Sin embargo, en presencia de humedad el ácido isociánico sigue la reacción de hidrólisis presentada en la ecuación **(19)**.

Desde ese entonces, la urea se ha vuelto muy popular como fuente de amoníaco en el proceso RCS, y se ha logrado comercializar una disolución al 32.5% de este compuesto en agua, como ya se indicó anteriormente. Esta disolución comercial recibe el nombre registrado de AdBlue®. Sin embargo, como también ya se citó, la urea sólida presenta un mayor potencial de producción de amoníaco que las disoluciones acuosas.

Múltiples investigadores [41, 42, 43, 44, 45, 46] han estudiado la descomposición térmica de la urea sólida; sin embargo, han sido pocos los estudios científicos de fuentes alternativas a este compuesto.

Koebel fue el primero en estudiar una alternativa a la urea como promotor de amoníaco; lo que hizo fue comparar NH<sub>3</sub> gaseoso, disoluciones acuosas de hidróxido de amonio y urea, y carbamato de amonio sólido. Se demostró que el carbamato de amonio es superior a la urea debido a las desventajas antes mencionadas [47].

Otra aproximación para producir amoníaco son las disoluciones acuosas de formato de amonio, el cual presenta un punto de fusión de -26 °C (hasta 16 °C más bajo que las disoluciones de urea, lo cual lo hace más útil en ambientes fríos), y se descompone térmicamente por medio del siguiente mecanismo [48]:



Donde puede observarse la producción de amoníaco y ácido fórmico (HCOOH). El problema es que mientras que la presencia de NH<sub>3</sub> es deseable (que posteriormente será consumido en la reacción RCS con los NO<sub>x</sub>), el ácido fórmico es un producto indeseable, pues el nivel de corrosividad de este compuesto es tan alto que sólo es superado por los ácidos halogenhídricos. Esta corrosividad es absolutamente indeseable en sistemas automovilísticos, conformados principalmente por tuberías metálicas.

La metanamida es el producto de condensación del formato de amonio, el cual es líquido entre -28 y 100 °C en una disolución acuosa con tan sólo un 20% de agua [33]. La metanamida se descompone térmicamente de acuerdo con el siguiente mecanismo [49]:



Donde se produce el monóxido de carbono como producto gaseoso indeseable. Sin embargo, a temperaturas mayores a 180 °C, el mecanismo de descomposición es distinto [50]:



Donde en lugar de formarse el deseable amoníaco, se forma ácido cianhídrico, el cual es un compuesto extremadamente tóxico. Además, se ha relacionado a la metanamida con efectos cancerígenos en animales [51], por lo cual el desarrollo de este compuesto como potencial promotor de amoníaco para aplicaciones de RCS se ha estancado.

Las sales de guanidinio son otro tipo de compuestos sólidos utilizados para la generación de amoníaco con aplicaciones de RCS. Algunas investigaciones han mostrado que en especial el carbonato y el formato de guanidinio presentan alto potencial [34]; sin embargo, no se ha llevado hasta el momento ninguna investigación exhaustiva sobre los mecanismos de descomposición de este tipo de compuestos, y los estudios sobre ellos se han enfocado exclusivamente en la generación de amoníaco, lo cual ha promovido una proliferación de patentes [52, 53, 54], y una escasez de artículos científicos sobre el tema. Apenas recientemente se ha evaluado la descomposición térmica del cloruro de guanidinio [55]; sin embargo, no se hizo énfasis en la producción de amoníaco, pues el objetivo principal de ese estudio era la obtención de nitruros de carbono sólidos como fotocatalizadores, los cuales se obtienen como productos sólidos de descomposición de las sales de guanidinio a altas temperaturas, según se descubrió apenas en el año 2014 [56].

Además de esto, se han realizado numerosos estudios sobre descomposición de fuentes alternas de amoníaco utilizando catalizadores [57, 58, 59, 60, 61, 62], los cuales han mostrado que por lo general las zeolitas y el dióxido

de titanio son buenos promotores de la descomposición de este tipo de compuestos, reduciendo la temperatura necesaria para producir  $\text{NH}_3$ , y en ocasiones favoreciendo la descomposición de sustancias altamente nitrogenadas para formar más amoníaco.

## **2.2 Catalizadores con aplicación en RCS**

Los catalizadores usados para aplicaciones de RCS de  $\text{NO}_x$  deben tener las siguientes características: alta selectividad y estabilidad, buena actividad y un rango de temperaturas de operación amplio, lo que hace posible que el reactor de RCS sea efectivo en una fuente móvil.

Los diferentes tipos de catalizadores se pueden dividir de forma general en:

### a) Sin soporte

Generalmente se usan óxidos metálicos; se ha establecido que los catalizadores basados en manganeso y cerio presentan el mejor desempeño [63]. Sin embargo, presentan la desventaja de tener un costo alto y dificultad para manipular la morfología del catalizador. Además, se ha demostrado que

las partículas de óxido de cerio pueden causar daño celular en los pulmones [64].

b) Con soporte

Los soportes pueden ser de diferentes tipos:

- i) Carbón activado
- ii) Óxidos metálicos
- iii) Tamices moleculares

De entre los catalizadores con soporte, se prefiere por lo general el uso de tamices moleculares, debido al bajo costo y alto rendimiento de este tipo de materiales.

Un ejemplo de tamices moleculares son las zeolitas. Existen diferentes tipos de zeolitas; sin embargo, la zeolita ZSM5 se ha utilizado de forma generalizada por su elevada estabilidad térmica, resistencia al agua y los ácidos, además de la facilidad para modificar su morfología. Desde hace más de 10 años ya se reconocían los catalizadores basados en zeolitas como altamente prometedores para aplicaciones de  $\text{NH}_3$ -RCS [65], y en la actualidad dominan el mercado comercial de catalizadores alternos al vanadio, titanio y tungsteno.

La superficie típica de una zeolita ZSM5 se encuentra entre 200 y 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , lo cual permite una elevada facilidad para el intercambio iónico con metales, y una alta actividad catalítica en un amplio rango de temperaturas [66].

Dos de los metales de transición más utilizados para la modificación de zeolitas ZSM5 son el cobre y el hierro. Una de las primeras zeolitas con intercambio iónico estudiadas fueron las modificadas con cobre (Cu-ZSM5), las cuales han mostrado excelentes valores de reducción de  $\text{NO}_x$  en condiciones de RCS [67]. En la actualidad, está científicamente comprobado que ambos iones del cobre (Cu(II) y/o Cu(I)), los cuales existen en los sitios de intercambio del Cu-ZSM5, juegan un papel importante en la reacción de  $\text{NH}_3$ -RCS. Por ejemplo, Pereda *et al.* descubrieron que las especies de cobre que más abundan en las zeolitas Cu-ZSM5 son las de CuO (debido a la baja capacidad de intercambio iónico de la zeolita ZSM5, en comparación con otras zeolitas), las cuales favorecen la reducción de óxidos de nitrógeno a bajas temperaturas [68]. En catalizadores comerciales (que tienen un contenido de cobre del 2.8% p/p), Kieffer *et al.* hallaron la presencia de sitios de Brönsted y de Lewis, los cuales influyen sobre la habilidad del catalizador para convertir NO en  $\text{NO}_2$ . Esta capacidad está directamente relacionada con un incremento en el rendimiento de la reacción RCS. Sin embargo, una concentración demasiado elevada de  $\text{NO}_2$  promueve la acumulación de nitrato de amonio sobre la superficie del catalizador, lo cual bloquea la accesibilidad de sitios de intercambio iónico activos, disminuyendo con esto la eficiencia del proceso RCS [69]. Asimismo, Pant y Schmiege encontraron que a temperaturas altas, el amoníaco se oxida a NO, el cual a su vez es reducido a nitrógeno por el mecanismo de RCS. Sin embargo, esto disminuye la capacidad de reducción de  $\text{NO}_x$  provenientes de gases de escape de un motor de diésel, especialmente a temperaturas mayores de 400 °C [70].

Al igual que las zeolitas modificadas con cobre, la zeolita ZSM5 modificada con hierro (Fe-ZSM5) ha obtenido mucha atención como un catalizador activo y estable para la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  [71, 72, 73]. Al igual que con los catalizadores con cobre, el hierro en el Fe-ZSM5 se ha encontrado en diversas formas y posiciones. Devadas *et al.* reportaron que el papel principal del hierro en el proceso de  $\text{NH}_3$ -RCS es oxidar el NO a  $\text{NO}_2$ , mientras que los sitios Brønsted y Lewis son los responsables de unir el amoníaco en la superficie del catalizador, para así llevar a cabo la reacción de reducción [74]. A temperaturas bajas e intermedias, se obtiene un rendimiento pobre de reducción de  $\text{NO}_x$  por RCS, atribuido a la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  por el amoníaco. La especie  $\text{Fe}^{2+}$  resulta menos activa y por lo tanto la eficiencia del proceso disminuye. Grossale *et al.* encontraron que el paso limitante en el proceso de RCS rápida a bajas temperaturas es la reducción de nitratos por monóxido de nitrógeno (o lo que es lo mismo, la oxidación del NO por nitratos), mientras que la oxidación de nitritos por  $\text{NO}_2$  es muy rápida, incluso a temperaturas muy bajas. Además, altas concentraciones de amoníaco tienen un efecto negativo sobre la cinética del proceso RCS a baja temperatura [67].

El método de incorporación del metal en la zeolita es importante, ya que las metodologías pueden variar fuertemente. Existen diferentes métodos de modificación de zeolitas; los mejor conocidos y más utilizados son los siguientes:

- a) Intercambio iónico en fase acuosa
- b) Intercambio iónico en fase sólida

### c) Deposición de vapor químico

Kröcher *et al.* demostraron que el método de preparación no tiene una influencia cuantitativa sobre la actividad de un catalizador [75]. Por otro lado, los factores que sí afectan este parámetro son el tipo de estructura de la zeolita y la naturaleza del metal intercambiado. Al probar concentraciones idénticas de hierro sobre zeolita ZSM5, variando únicamente el método de preparación, encontraron que la única diferencia observable era la exhibición de una mayor estabilidad térmica ofrecida por el método de deposición de vapor químico. Sin embargo, la dificultad de este método hace que sea mucho más conveniente la preparación de zeolitas modificadas por el método de intercambio iónico en fase acuosa o sólida.

Un factor poco evaluado sobre la actividad de catalizadores de metales sobre zeolitas para aplicaciones de RCS de  $\text{NO}_x$  es la presencia de especies orgánicas sobre los catalizadores. Estos compuestos orgánicos pueden presentarse en los materiales catalíticos debido a condensación de los productos gaseosos de descomposición, formando por lo general el mismo compuesto original promotor de amoníaco utilizado. Castaldi *et al.* fueron los primeros en investigar el efecto de la urea sobre un catalizador de Fe-ZSM5, encontrando que se reduce enormemente la actividad de RCS a temperaturas menores de 250 °C. Sin embargo, a partir de 300 °C la presencia de urea no afecta la actividad de reducción de  $\text{NO}_x$ , debido a la descomposición térmica de este compuesto [76].

## **CAPÍTULO 3**

### **HIPÓTESIS**

La eficiencia del proceso de reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  puede incrementarse utilizando un sistema con una fuente sólida de amoníaco y modificaciones en un catalizador de zeolita, por intercambio iónico de hierro y cobre.

## **CAPÍTULO 4**

### **OBJETIVOS**

#### **4.1. Objetivos Generales**

Los objetivos generales de esta tesis de investigación son los siguientes:

- a) Evaluar la capacidad de cinco sólidos como potenciales promotores de amoníaco con aplicación para sistemas de reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$ .
- b) Analizar el efecto que tienen los materiales ZSM5 y  $\text{TiO}_2$  sobre la descomposición térmica de estos materiales en una mezcla sólida.

- c) Estudiar la eficiencia en la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub> por parte de catalizadores previamente modificados con contenidos bajos de Cu y Fe.

## 4.2. Objetivos Particulares

Los objetivos particulares de esta tesis de doctorado que nos ayudarán a cumplir los objetivos generales son los siguientes:

- i) Establecer los mecanismos de descomposición térmica de la urea, el carbamato de amonio y el acetato, carbonato y cloruro de guanidinio, caracterizando los productos sólidos y gaseosos utilizando las técnicas de TGA-DTA, FT-IR, XRD y GC-MS.
- ii) Evaluar el cambio de entalpía relacionado con los procesos de descomposición térmica de la urea y las sales de guanidinio usando TGA-DSC, en su forma pura y también en mezclas con zeolita ZSM5 y anatasa (TiO<sub>2</sub>).
- iii) Modificar un catalizador de zeolita por medio de intercambio iónico en fase acuosa de hierro y cobre en proporciones de 0.1, 0.5 y 1% en peso.

- iv) Evaluar la eficiencia de la reducción de  $\text{NO}_x$  con amoníaco para una reacción RCS, utilizando un reactor de acero inoxidable y los catalizadores de zeolita modificados, cuantificando los óxidos de nitrógeno con un detector de quimioluminiscencia.
- v) Determinar la concentración del metal sobre la zeolita, por medio de espectrofotometría de absorción atómica (AAS).
- vi) Determinar las especies metálicas en las zeolitas por medio de FT-IR, XRD y UV-Visible, y evaluar el cambio en estas especies antes y después de la reacción de RCS.
- vii) Determinar estructura y morfología del catalizador, además de evaluar la dispersión y estimar la distribución del tamaño de las partículas, por medio de SEM y STEM.

## **CAPÍTULO 5**

### **METODOLOGÍA**

#### **5.1.Promotores sólidos de amoníaco**

##### **5.1.1. Caracterización de la descomposición de los materiales puros**

Los precursores sólidos de amoníaco que se utilizaron para este estudio científico fueron los siguientes:

- a) Urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , 99.0-100.5%, Sigma-Aldrich)
- b) Carbamato de amonio ( $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2$ , >99.5%, Sigma-Aldrich)
- c) Acetato de guanidinio ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ , 99%, Sigma-Aldrich)
- d) Carbonato de guanidinio ( $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$ , 99%, Sigma-Aldrich)
- e) Cloruro de guanidinio ( $\text{CH}_6\text{N}_3\text{Cl}$ , >99%, Sigma-Aldrich)

Para este tipo de caracterizaciones, no se siguió ningún protocolo de pretratamiento, por lo que puede decirse que los reactivos se usaron tal como se recibieron al ser comprados.

Para caracterizar los productos sólidos de descomposición térmica, fue necesario obtener muestras de las temperaturas más relevantes de descomposición. Para esto, se colocaron 5 gramos de cada sólido puro sobre un crisol de porcelana, en una plancha de calentamiento (marca Fisher Scientific, modelo Isotemp 11-300-49SHP). Se incrementó la temperatura desde 25 hasta 350 °C, con una rapidez de calentamiento de 10 °C por minuto. Cada vez que se llegaba a un incremento de 50 °C, se dejaba el sistema en equilibrio durante 25 minutos. Al final de ese tiempo, se tomaba una muestra con una espátula de acero inoxidable, la cual se almacenó en bolsas de polietileno para su posterior caracterización. En todos los casos, el sistema siempre estuvo en contacto con la atmósfera.

Se utilizaron diversas técnicas avanzadas de caracterización con el objetivo de evaluar el mecanismo de descomposición térmica de los sólidos antes mencionados, entre ellas:

- 1) Análisis termogravimétrico acoplado con análisis térmico diferencial
- 2) Análisis termogravimétrico acoplado con calorimetría diferencial de barrido
- 3) Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier
- 4) Difracción de rayos X
- 5) Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

La metodología seguida para cada una de las técnicas de caracterización enlistadas será descrita en las siguientes secciones.

#### 5.1.1.1. Análisis termogravimétrico acoplado con análisis térmico diferencial (TGA-DTA)

Esta técnica de caracterización se utilizó con el fin de evaluar los eventos térmicos involucrados en la descomposición térmica de todos los sólidos analizados.

Se utilizó un equipo de marca Netzsch, modelo STA 409 PC Luxx, el cual se encontraba en el Laboratorio de Combustión y Catálisis de la Universidad de la Ciudad de Nueva York. Para los experimentos se utilizaron crisoles cilíndricos de

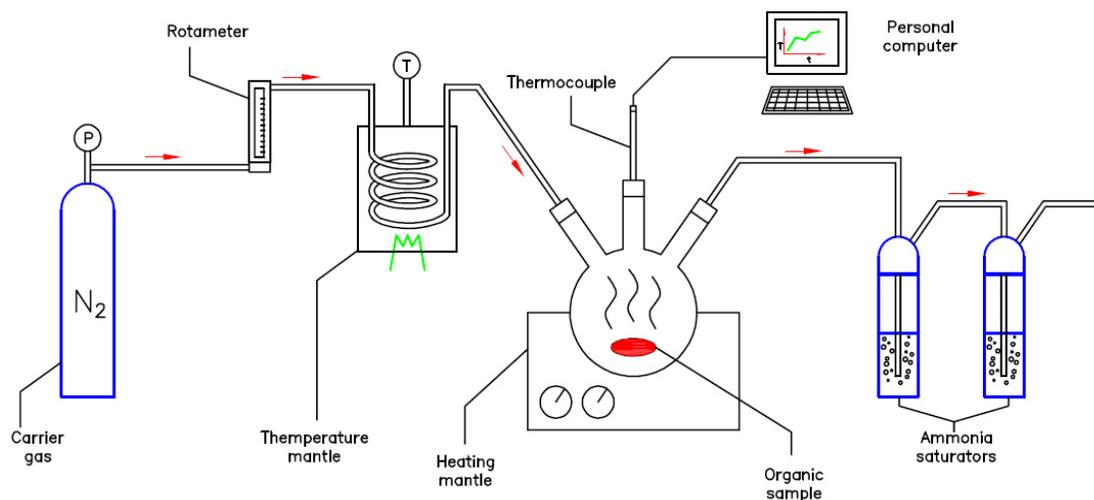
alúmina (6.5 mm de ancho, 13 mm de alto y máxima capacidad de volumen de 0.9 mL). Se utilizó nitrógeno (99%) como gas acarreador, en un flujo de 100 mL/min. La rapidez de calentamiento fue de 2 °C/min, ya que se ha reportado que valores mayores de este parámetro modifican artificialmente el rango aparente de temperaturas de descomposición [77]. Para los análisis preliminares se usaron masas de muestra de entre 10 y 15 mg, sin embargo, cuando esta técnica de caracterización se acopló a su vez al cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas se utilizó una masa de 60 mg, ya que era necesario introducir la mayor cantidad de sólido para asegurarnos de que el amoníaco gaseoso generado estuviera presente en la suficiente proporción como para ser detectado.

#### 5.1.1.2. Cuantificación de amoníaco por química húmeda (NH<sub>3</sub>-WCQ)

Esta técnica de evaluación del contenido de amoníaco se basa en las propiedades básicas de este compuesto cuando se encuentra disuelto en agua, y se utilizó principalmente en las evaluaciones preliminares con el objetivo de analizar la cantidad de NH<sub>3</sub> generado por las sustancias sólidas, sin utilizar equipos muy costosos y con la facilidad de realizar el procedimiento en la comodidad del Laboratorio de Ingeniería Química I en la FCQ, UANL.

La Figura 8 muestra un diagrama del montaje experimental para este tipo de pruebas. Para cada sólido, se colocaron 2 gramos de la muestra dentro de un matraz redondo de tres bocas de 250 mL. Se utilizó nitrógeno como gas acarreador, el cual se calentó en un baño de temperatura (marca Fisher Scientific modelo 3016S) hasta 80 °C. Se registró el cambio en la temperatura del sólido con

un termopar. Los promotores sólidos de amoníaco se calentaron utilizando una manta de calentamiento (marca Barnstead/Electrothermal) a temperaturas de 165, 225 y 265 °C.



**Figura 8.** Montaje experimental para los experimentos de  $\text{NH}_3$ -WCQ.

La concentración de amoníaco en los gases liberados por la descomposición térmica de los sólidos se cuantificó utilizando la metodología de  $\text{NH}_3$ -WCQ, que consiste en colocar dos trampas de agua en serie para maximizar la absorción de  $\text{NH}_3$ . En ambas trampas, se utilizaron 50 mL de agua para absorber cuantitativamente el amoníaco gaseoso liberado. Después del calentamiento de la muestra, se tomaron 10 mL de agua de cada trampa y se colocaron en un matraz de Erlenmeyer, se diluyeron con 10 mL de agua desionizada y se agregó 1 mL de rojo de metilo como indicador. El amoníaco se cuantificó por titulación volumétrica con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.072 M, hasta que se observó un cambio en el color de la disolución.

#### 5.1.1.3. Análisis termogravimétrico acoplado con calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)

Este análisis se realizó con el objetivo de cuantificar la energía necesaria para llevar a cabo cada uno de los procesos térmicos, además del proceso total de descomposición.

El equipo utilizado era de marca TA Instruments, modelo SDT Q-600. Este aparato se encontraba en el Laboratorio de Reología de la Universidad de la Ciudad de Nueva York. Se utilizó en todo momento nitrógeno (99%) como gas acarreador. Este era un equipo muy solicitado y era indispensable reducir al máximo el tiempo de cada análisis, por lo cual la rapidez de calentamiento utilizada no pudo ser menor de 5 °C/min. Debido a la alta sensibilidad del DSC, se decidió utilizar una masa de entre 10 y 15 mg para todos los experimentos de este tipo.

#### 5.1.1.4. Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR)

Esta técnica de caracterización fue utilizada con el objetivo de identificar los productos sólidos de descomposición obtenidos en las pruebas de calentamiento descritas anteriormente.

Se utilizó un equipo marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700, ubicado en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la UANL. Las muestras fueron analizadas en la forma de discos de bromuro de potasio (KBr), y el software utilizado para el análisis de los resultados obtenidos fue el OMNIC (Thermo Scientific), en el modo de transmitancia. Todos

los espectros de FTIR obtenidos y mostrados en la sección de Resultados y Discusiones consisten en 32 escaneos y una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### 5.1.1.5. Difracción de rayos X (XRD)

Al igual que con FTIR, se realizaron análisis con este tipo de caracterización con el objetivo de identificar productos sólidos obtenidos por la descomposición térmica de la urea, el carbamato de amonio y las sales de guanidinio estudiadas.

El equipo utilizado fue un difractómetro de marca Siemens, modelo D-5000, el cual se encuentra en el Laboratorio de Materiales III, de la unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL. Los sólidos puros ya se encontraban como polvos finos; sin embargo, las muestras sólidas obtenidas de la descomposición térmica del precursor original generalmente se encontraban parcialmente sinterizadas, por lo cual en algunas ocasiones fue necesario realizar una molienda en un mortero de ágata. Todos los sólidos fueron montados en un porta muestras plano de vidrio. Cada una de las pruebas se llevó a cabo utilizando radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  en el rango de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ , con un incremento de  $0.020^\circ$  cada 4 segundos, a temperatura ambiente.

#### 5.1.1.6. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

Este equipo fue utilizado con el objetivo de identificar las diferentes especies gaseosas producidas por la descomposición térmica de los promotores sólidos de amoníaco mencionados anteriormente.

El cromatógrafo utilizado para estos análisis era de marca Agilent, modelo 7890B, el cual a su vez estaba acoplado automáticamente con un espectrómetro de masas marca Agilent, modelo 5977A. Este equipo se encontraba en el Laboratorio de Combustión y Catálisis de la Universidad de la Ciudad de Nueva York. El sistema de cromatografía estaba equipado con una columna marca Varian, modelo CP Volamine 7447, que está diseñada especialmente para la detección de compuestos volátiles aminados, incluido amoníaco. La temperatura del horno fue de 35 °C. Además, se utilizó argón como eluyente cromatográfico, con un flujo de 1.5 mL/min y un split de 50:1, para evitar la sobresaturación con muestra del detector. Todos los datos mostrados en la sección de Resultados y Discusiones se obtuvieron utilizando el espectrómetro de masas en modalidad de barrido normal de iones, en el rango de  $m/z$  de 10 a 100. Para todos los experimentos, el cromatógrafo fue acoplado al equipo de TGA-DTA por medio de tubería de acero inoxidable, el cual estuvo en todo momento cubierto con resistencias eléctricas, las cuales eran operadas para proveer de un calentamiento máximo de 150 °C para evitar la condensación de agua y otros productos gaseosos.

### 5.1.2. Caracterización de la descomposición de los promotores sólidos en mezcla con catalizadores

Para evaluar el efecto de la zeolita NH<sub>4</sub>-ZSM5 y la anatasa (TiO<sub>2</sub>) como catalizadores de la descomposición térmica de los promotores sólidos de amoníaco (urea y sales de guanidinio), se realizaron mezclas de ambos componentes y se caracterizaron con diferentes técnicas.

Las mezclas sólidas se prepararon pesando la cantidad necesaria de los materiales, y moliendo en un mortero de porcelana ambos componentes hasta que se obtuvo un polvo homogéneo. Las proporciones de catalizador en la mezcla estudiadas fueron de 5, 10 y 25%. Las mezclas resultantes se guardaron en viales de vidrio hasta que se caracterizaron.

Cada una de las mezclas sólidas de promotores de amoníaco con catalizadores se caracterizaron por medio de TGA-DSC, para evaluar el cambio en la temperatura de aparición de los eventos térmicos y la energía involucrada en estos procesos. Los equipos y los parámetros utilizados fueron los mismos descritos anteriormente (en la sección 5.1.1.3 para el TGA-DSC).

## 5.2. Reducción catalítica de óxidos de nitrógeno

### 5.2.1. Modificación de los catalizadores

Los catalizadores fueron modificados de acuerdo con la metodología de intercambio iónico en fase acuosa propuesta por Kröcher *et al.* [75], la cual consiste en colocar la cantidad necesaria de la sal metálica en una suspensión previamente preparada de zeolita ZSM5 (Zeolyst CBV2314, Si/2Al = 23, área superficial = 425 m<sup>2</sup>/g) en agua. Posteriormente, se agitó dicha suspensión en una plancha de calentamiento (marca Fischer Scientific, modelo Isotemp 11-800-49SHP) a 80 °C bajo atmósfera de nitrógeno durante 12 horas. Después de esto se filtró la suspensión con vacío, en un papel filtro de 2.5 µm, lavando el sólido con 200 mL por cada gramo de catalizador. El sólido retenido en el papel filtro fue primero secado por 12 horas en aire a 80 °C (estufa Thermo Scientific, modelo Lindberg Blue M), y posteriormente calcinado durante 3 horas a 500 °C (marca Across, modelo TF1400), en atmósfera de nitrógeno. Los sólidos resultantes fueron almacenados en viales de vidrio a temperatura ambiente.

La zeolita original fue modificada iónicamente con hierro y cobre. Para esto, se utilizaron sales de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich) y  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich).

### 5.2.2. RCS de $\text{NO}_x$ en el laboratorio

Para la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  con catalizadores modificados se utilizó un reactor, el cual consistió en un tubo de acero inoxidable calentado con una mufla. Se utilizó una mezcla de 1000 ppm  $\text{NO}$ , 1000 ppm  $\text{NH}_3$  y 10% de aire, todo en balance de argón. El flujo utilizado fue de 500 mL, con lo cual se obtuvo una velocidad espacial de gas (GHSV) de  $30,000 \text{ cm}^3\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . El desempeño catalítico de las zeolitas se cuantificó desde 200 hasta 600 °C, en saltos de 100 °C, utilizando un catalizador fresco para cada salto de temperatura. La conversión de  $\text{NO}_x$  se midió utilizando un analizador de quimioluminiscencia (marca Thermo Electron, modelo 42i-HL). Se adaptó un removedor de amoníaco después de la salida de los gases del reactor, pero antes de la entrada al analizador, debido a que un exceso de amoníaco disminuye la sensibilidad del equipo [78]. Para todos los experimentos realizados, primero se hizo fluir la mezcla de  $\text{NO}$ , aire y argón durante 30 minutos en el analizador de  $\text{NO}_x$ , con el objetivo de estabilizar las

lecturas. Posteriormente, tras agregar el flujo de  $\text{NH}_3$ , se tomaron las lecturas de  $\text{NO}_x$  después de que hubieron pasado 10 minutos de reacción.

### 5.2.3. Caracterización de los catalizadores

#### 5.2.3.1. Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X (SEM-EDS, siglas en inglés)

Se estudió la morfología de la zeolita ZSM5 antes y después de la modificación con Fe y Cu. Las micrográficas de SEM y los análisis por EDS fueron obtenidos en un microscopio marca JEOL modelo JSM6701F con 30 kV a 10  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  y 100 nm de resolución. Este microscopio está ubicado en el Laboratorio de Caracterización Microestructural de Materiales Avanzados (LaCMiMAv), en la unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

#### 5.2.3.2. Microscopia Electrónica de Transmisión y Barrido (STEM)

Esta técnica de caracterización se utilizó con el objetivo de analizar la morfología y el tamaño promedio de las partículas de cobre y hierro con las cuales se modificaron las zeolitas ZSM5.

El equipo utilizado era de marca FEI, modelo Titan G2 30-800, acoplado con un detector de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), el cual se utilizó para realizar un estudio semicuantitativo del contenido elemental en los catalizadores. Este microscopio está ubicado en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la UANL. Para todos los casos, los catalizadores fueron analizados usando una rejilla como soporte (marca EMS; lacey/carbon 200 mesh), la cual era de cobre para las zeolitas con hierro, y de níquel para las zeolitas con cobre. Se utilizó el software TEM Imaging and Analysis (TIA) para el análisis de las micrografías tomadas de las muestras del catalizador.

#### 5.2.3.3. Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Esta técnica de caracterización se utilizó con el fin de evaluar la presencia de hierro y cobre en los catalizadores modificados de zeolita, sin tener que recurrir a un instrumento con costos de operación tan altos como XPS.

El espectrómetro utilizado era de marca Thermo Scientific, marca Evolution 300, y estaba ubicado en el Laboratorio de Materiales II, en la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL. Todos los análisis se realizaron en el rango de absorción de 200 a 1000 nm, utilizando el modo de medición de reflectancia difusa. Las muestras sólidas de catalizadores fueron comprimidas en pastillas de aproximadamente 10 mm de espesor, y posteriormente introducidas en el equipo para su medición. Debido a que las pastillas formadas no siempre eran

completamente planas, se realizaron análisis de ambas superficies, para cada muestra. Posteriormente, se eligió el espectro que mostró la mayor señal.

#### 5.2.3.4. Otras técnicas de caracterización

Con el objetivo de intentar observar cambios estructurales en los catalizadores modificados de zeolita antes y después de las reacciones con  $\text{NO}_x$ , se caracterizaron estos materiales utilizando las técnicas de FT-IR y XRD. Los equipos y parámetros utilizados fueron los mismos ya descritos anteriormente, en las secciones 5.1.1.4 (FT-IR) y 5.1.1.5 (XRD).

## **CAPÍTULO 6**

### **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

#### **6.1. Promotores sólidos de amoníaco**

##### **6.1.1. Caracterización preliminar de la descomposición térmica con TGA/DTA**

Los sólidos utilizados como fuentes sólidas de amoníaco fueron la urea, el carbamato de amonio y tres sales de guanidinio; dos con anión orgánico (acetato y

carbonato) y uno más con anión inorgánico. La razón de esto fue comparar la urea, que ya es un sólido ampliamente estudiado, con el carbamato de amonio y las sales de guanidinio, las cuales aún se encuentran bajo investigación, pero muestran un gran potencial debido a su estructura molecular con una elevada densidad de amoníaco. La Figura 9 muestra una comparación visual entre las estructuras de estos compuestos sólidos a temperatura ambiente.



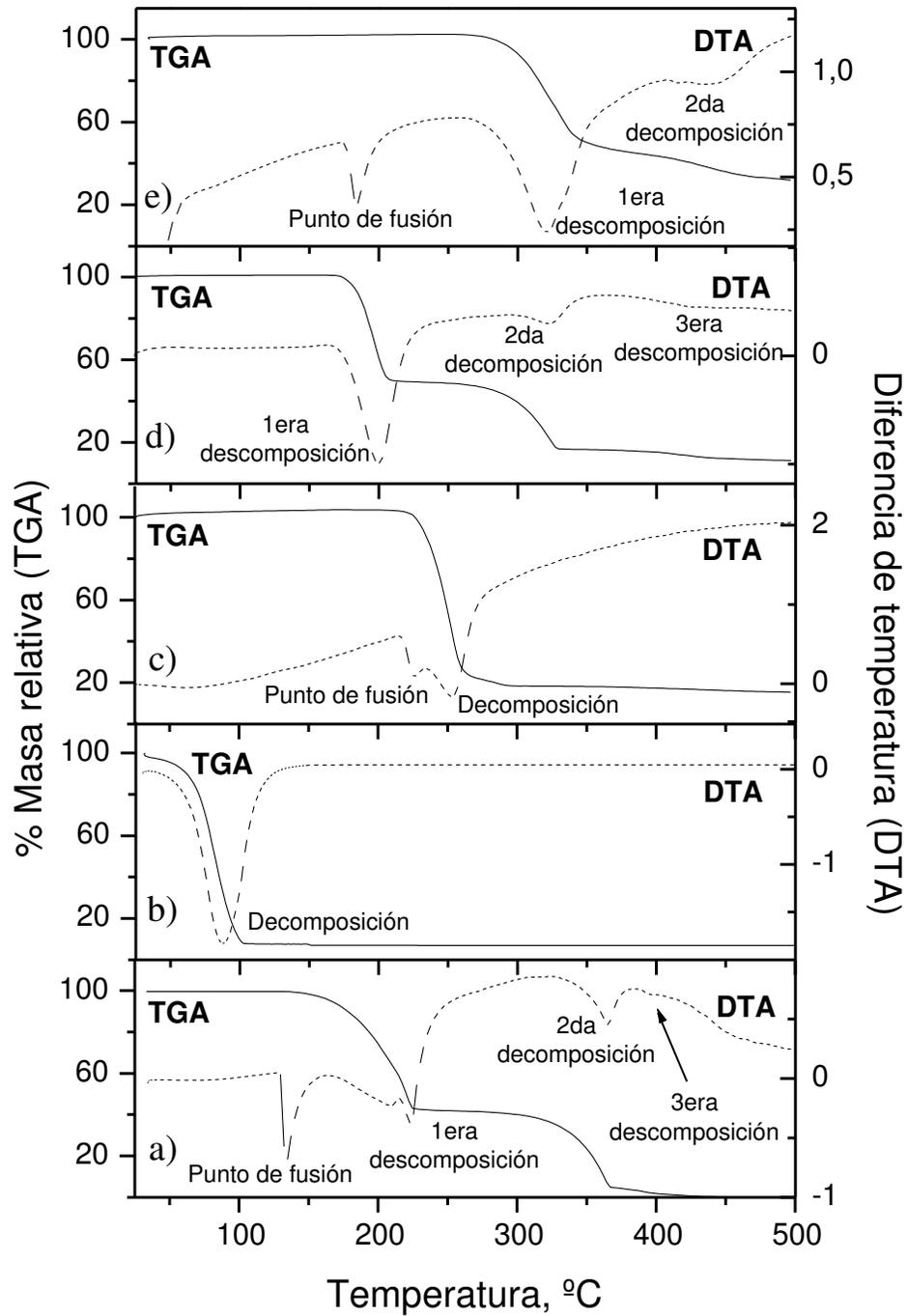
**Figura 9.** Estructuras moleculares de los cinco sólidos promotores de amoníaco analizados: a) urea, b) carbamato de amonio, c) acetato de guanidinio, d) carbonato de guanidinio, y e) cloruro de guanidinio.

Debido a que la idea principal detrás de la utilización de este tipo de compuestos sólidos era la generación de amoníaco por medio de descomposición térmica, con el objetivo de evaluar preliminarmente la cantidad y magnitud de los eventos de esta naturaleza lo primero que se procedió a realizar fue un estudio termogravimétrico de cada uno de los sólidos.

Los resultados de los análisis de TGA/DTA para los cinco promotores sólidos de amoníaco se presentan en la Figura 10. Los análisis de TGA/DTA en nuestra investigación revelaron un comportamiento térmico similar al obtenido en estudios anteriores [79].

Para identificar si el evento térmico observado en DTA se trataba de una descomposición o el punto de fusión del compuesto, se recurrió a un análisis visual del sólido de acuerdo con la metodología citada en la sección 5.1.1. Se pudo identificar que mientras que la urea, el acetato y el cloruro de guanidinio presentan inicialmente eventos térmicos relacionados con puntos de fusión, el carbamato y cloruro de guanidinio carecen de estos fenómenos, mostrando en su lugar descomposición térmica desde el inicio.

Para el caso de la urea se observan al menos tres etapas de pérdida de masa, lo cual concuerda con análisis previos de descomposición para este sólido, donde también se muestra la identificación de tres eventos de pérdida de masa [59, 80, 81]. En DTA se identificaron cuatro eventos térmicos. El primer evento, a 135 °C, se relaciona con el punto de fusión de la urea, mientras que el resto de las señales, a 225, 360 y 395 °C corresponden directamente con eventos de generación de productos gaseosos y sólidos, discutidos más profundamente en secciones posteriores.



**Figura 10.** Curvas de TGA y DTA para: a) urea, b) carbamato de amonio, c) acetato de guanidinio, d) carbonato de guanidinio y e) cloruro de guanidinio.

Los análisis de TGA muestran que el carbamato de amonio tiene la temperatura más baja de descomposición, desapareciendo por completo aproximadamente a los 100 °C. Los resultados muestran solamente una etapa de pérdida de masa para este compuesto sólido. El acetato de guanidinio muestra también un solo evento de pérdida de masa cuando se descompone térmicamente. Por otro lado, se observan dos eventos de pérdida de masa para el cloruro de guanidinio, y tres para el carbonato de guanidinio y la urea sólida.

La descomposición de las sales de guanidinio fue muy distinta entre este tipo de compuestos. Por ejemplo, el acetato de guanidinio mostró una descomposición de aproximadamente 80% a 300 °C, mientras que a la misma temperatura, la sal de carbonato mostró sólo una pérdida del 7% de su masa original. El acetato de guanidinio muestra un evento principal de descomposición térmica entre 215 y 265 °C, donde el 75% de la masa original se pierde, generando productos gaseosos durante este paso. El carbonato de guanidinio muestra dos eventos de descomposición principales; el primero entre 165 y 200 °C (con una pérdida de masa del 50%) y el segundo entre 200 y 325 °C, donde se pierde otro 30% de la masa original. El cloruro de guanidinio muestra su principal evento de descomposición entre 260 y 340 °C (donde el sólido pierde un 50% de su masa original), mientras que un segundo evento de descomposición de menor intensidad se observa entre 340 y 500 °C, donde se pierde otro 20% de la masa original. Esto representa una pérdida total del 70% de la masa.

Por lo tanto, de acuerdo con los estudios termogravimétricos preliminares de los promotores sólidos de amoníaco, puede observarse que la estabilidad térmica se comporta de acuerdo con la siguiente tendencia: cloruro de guanidinio > acetato de guanidinio > carbonato de guanidinio  $\geq$  urea > carbamato de amonio.

### 6.1.2. Caracterización de los productos gaseosos de descomposición

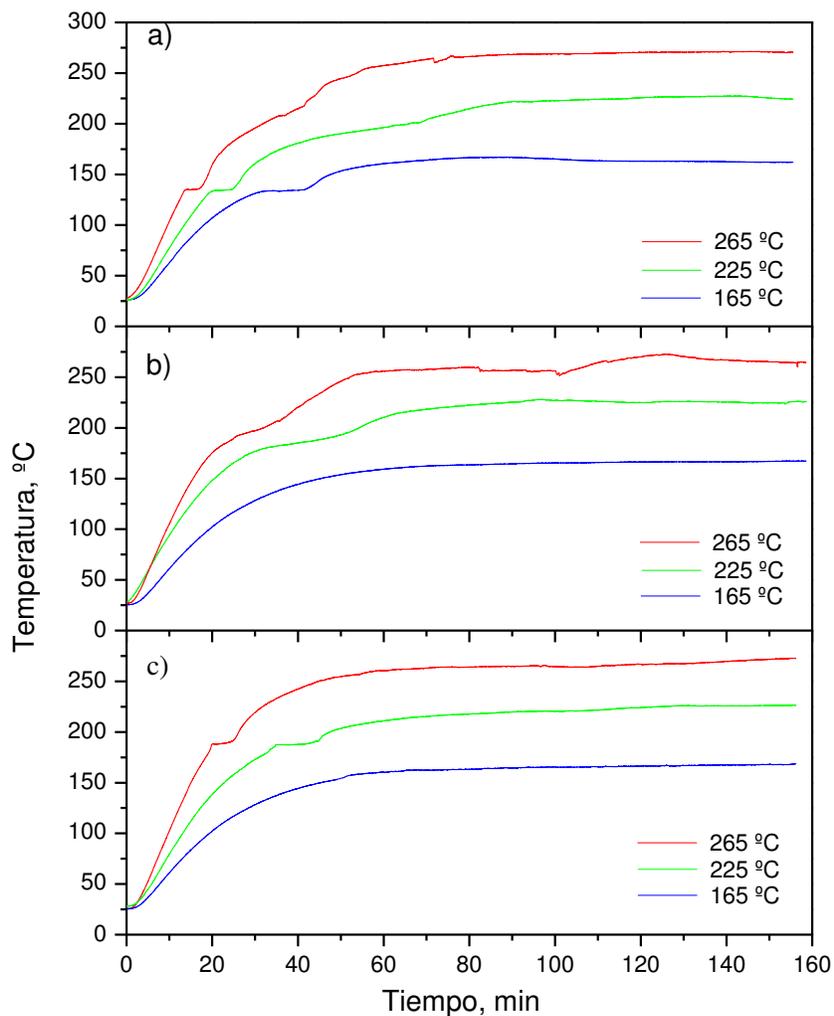
#### 6.1.2.1. Cuantificación de amoníaco por química húmeda

Aunque la metodología de química húmeda pueda parecer una técnica analítica clásica e irrelevante en la actualidad, algunos estudios recientes se han enfocado en este tipo de cuantificaciones de amoníaco. Por ejemplo, Kröcher *et al.* [82] estudiaron la termólisis de la urea y cuantificaron las concentraciones de amoníaco y ácido isociánico en los productos gaseosos utilizando un método de química húmeda, el cual involucraba absorción de los gases de descomposición en botellas de lavado, las cuales contenían una mezcla de agua y ácido clorhídrico.

Debido a que de acuerdo con los análisis termogravimétricos preliminares resumidos en la Figura 10, se observó que la mayoría de los primeros eventos de pérdida de masa (presumiblemente debidos a la generación de amoníaco gaseoso

[79]) se encontraban en el rango de 150 a 300 °C, se eligieron tres temperaturas entre este rango para calentar los sólidos y cuantificar el amoníaco de acuerdo con la metodología previamente descrita en la sección 5.1.1.2. Los cambios de temperatura del sólido con respecto al tiempo fueron registrados con un termopar, para proveer evidencia de que este método propuesto funciona correctamente en el rango de temperaturas de trabajo.

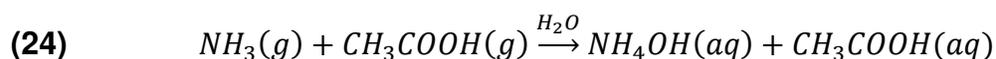
La Figura 11 muestra las mediciones del termopar para los sólidos promotores de amoníaco analizados. Se puede observar que todos los sólidos estudiados mostraron una meseta a temperaturas idénticas a los procesos de fusión, descomposición o reacción, de acuerdo con las mediciones de TGA discutidas anteriormente. Las mediciones de urea muestran la presencia de una meseta aproximadamente a 135 °C para todas las tres temperaturas analizadas, lo cual concuerda con el punto de fusión de este compuesto. También se observa una segunda meseta a una temperatura entre 200 y 210 °C, el cual de nuevo concuerda con las mediciones de TGA/DTA, que muestran que el primer evento de descomposición térmica se presenta en este rango. El carbonato de guanidinio también presenta una meseta en 187 °C, lo cual concuerda con el evento principal de descomposición observada en la Figura 10, que ocurre a 185 °C. También se observa una meseta en 185 °C para el cloruro de guanidinio, lo cual concuerda con el punto de fusión de este compuesto, el cual se presenta a 185 °C de acuerdo con las mediciones de DTA.



**Figura 11.** Mediciones de la temperatura de descomposición de sólidos precursores de amoníaco: a) urea, b) carbonato de guanidinio, c) cloruro de guanidinio.

En la Tabla 1 se observa un resumen de los datos obtenidos por los experimentos de WCQ. El porcentaje de descomposición manual se evaluó pesando el sólido antes y después de las pruebas de WCQ, el cual fue comparado con el porcentaje de descomposición para la misma temperatura, obtenido

previamente de los resultados de TGA. Como puede verse en la tabla, en la mayor parte de los casos el porcentaje de descomposición obtenido en el laboratorio fue similar a los obtenidos previamente por análisis termogravimétrico. Algunos de los resultados no siguieron este patrón, como el carbonato de guanidinio a 165 °C, el acetato de guanidinio a 225 °C o el cloruro de guanidinio a 265 °C. Esto puede explicarse por reacciones distintas debido a un ambiente de calentamiento diferente, comparado con las condiciones encontradas en TGA. El caso particular de la elevada descomposición del sólido encontrada en el acetato de guanidinio puede explicarse por el principio de Le Chatelier. Esta sal de guanidinio se descompone en una mezcla gaseosa de amoníaco y ácido acético (de acuerdo con cálculos teóricos y experimentales; al calentar esta muestra se percibía un fuerte aroma a ácido acético), los cuales en contacto con agua se hidrolizan de acuerdo con la siguiente ecuación:



En un ambiente acuoso, ambos productos se involucran en una reacción de neutralización:



Lo cual afecta el equilibrio de saturación de amoníaco, provocando que la descomposición promueva la producción de amoníaco gaseoso y ácido acético adicional.

La urea presenta el efecto opuesto en 225 y 265 °C, mostrando una descomposición sólida menor que la observada en los resultados de TGA. Esto

puede explicarse por la formación de compuestos con alta estabilidad térmica (lo cual se explicará con mayor detalle en las secciones siguientes). Debido a la falta de energía térmica adicional por encima de las temperaturas de equilibrio, los compuestos sólidos no se descompusieron o reaccionaron más, lo cual contribuyó a reportar menores valores de descomposición del sólido, comparado con los resultados obtenidos en TGA/DTA.

**Tabla 1.** Resumen de los resultados obtenidos por los experimentos de NH<sub>3</sub>-WCQ. Todos los números después de las nomenclaturas del sólido representan la temperatura máxima del calentamiento, en grados Celsius. U = urea, CA = carbamato de amonio, AG = acetato de guanidinio, CG = carbonato de guanidinio, y CIG = cloruro de guanidinio. La producción teórica de amoníaco se calcula del NH<sub>3</sub> potencial presente en la molécula, y representa el máximo rendimiento posible de este compuesto.

Sólido	% Desc. TGA	% Desc. Manual	Producción de NH <sub>3</sub> , % p/p	
			Teórico	Experimental
U 165	5	15	57	6.3
CA 165	100	100	44	34.2
AG 165	0	5	43	1.5
CG 165	0	38	56	8.0
CIG 165	0	5	53	0.1
U 225	56	30	57	16.7
CA 225	100	100	44	17.9
AG 225	5	45	43	3.5
CG 225	50	48	56	15.4
CIG 225	0	5	53	0.3
U 265	60	40	57	12.3
CA 265	100	100	44	20.8
AG 265	75	55	43	3.1
CG 265	53	58	56	15.7
CIG 265	1	20	53	4.1

La producción de amoníaco (evaluada como porcentaje del peso producido de amoníaco dividido entre el peso de la muestra) no coincide con los valores teóricos máximos obtenidos por las estructuras moleculares. El único compuesto

que tuvo una producción de amoníaco similar a la teórica fue el carbamato de amonio, el cual alcanzó 34.2% de  $\text{NH}_3$  a 165 °C. Esto sucede debido a los porcentajes de descomposición obtenidos a las temperaturas estudiadas: exceptuando el carbamato de amonio, ningún sólido mostró una pérdida del 100% de masa en el rango de temperaturas, de acuerdo con los análisis termogravimétricos (la producción teórica de amoníaco se calcula presumiendo descomposición total del sólido).

Se encontró que en la mayoría de los casos (excepto el carbamato de amonio y el cloruro de guanidinio), temperaturas más elevadas promovieron la pérdida de amoníaco, probablemente debido a que escapó a través de las trampas de agua. Otra explicación para este resultado pudo haber sido que se tenía un flujo de gas acarreador excesivo.

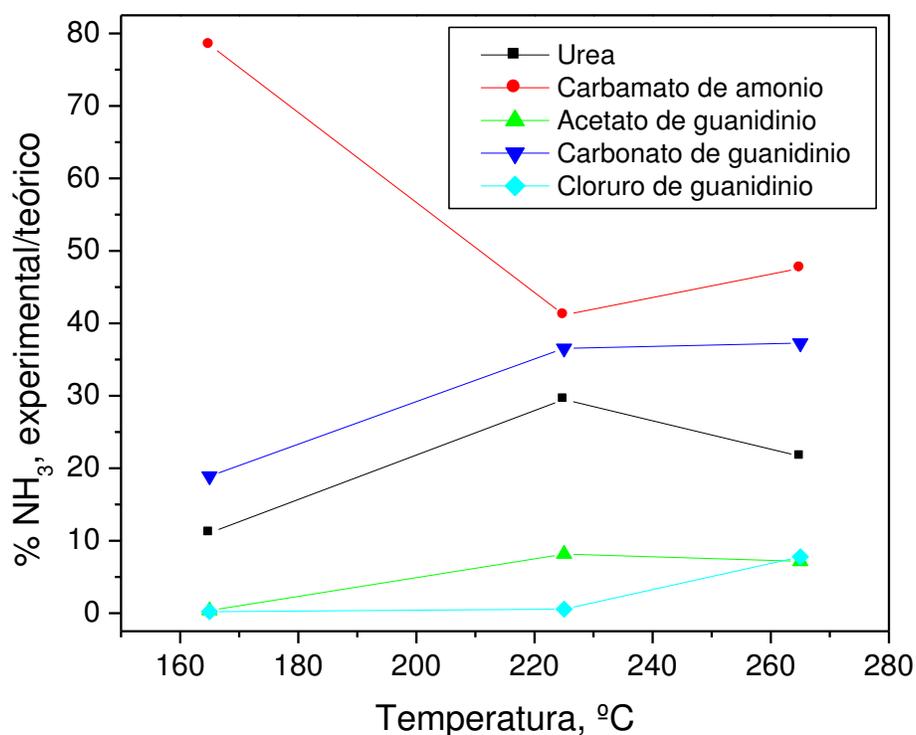
El acetato de guanidinio muestra bajos rendimientos de amoníaco comparados con los valores teóricos reportados en la Tabla 1. La producción de amoníaco es incluso menor cuando se le compara con la descomposición del sólido, la cual reportó valores mucho mayores que aquellos obtenidos en TGA/DTA (excepto para el acetato de guanidinio a 265 °C). La baja producción de amoníaco puede haberse observado debido a neutralización ácido-base entre el amoníaco y el ácido acético, como se describió anteriormente.

El cloruro de guanidinio muestra rendimientos de amoníaco muy bajos a las dos temperaturas de equilibrio (165 y 225 °C). Esto concuerda con los resultados de

TGA, donde se observa que este compuesto se comienza a descomponer aproximadamente a los 260 °C. A la temperatura más alta utilizada en estas pruebas (265 °C), la concentración de amoníaco se incrementó; sin embargo, aún así no se alcanzó ni siquiera el 5% de producción de amoníaco por gramo de sólido. Esto podría explicarse debido a un efecto similar al observado en el acetato de guanidinio: los productos gaseosos probablemente son amoníaco y ácido clorhídrico, y es posible que suceda una neutralización en fase acuosa.

La Figura 12 muestra el rendimiento de amoníaco en % NH<sub>3</sub>, donde la producción de amoníaco por los sólidos se comparó con el valor teórico que debía obtenerse (de acuerdo con los resultados de TGA) a las tres distintas temperaturas de equilibrio estudiadas. Resulta evidente de estos resultados que el carbamato de amonio produce el rendimiento más alto de amoníaco; sin embargo, esto se reduce a mayor temperatura, probablemente debido a la inestabilidad del equilibrio del gas en el líquido. Anteriormente se ha reportado [83] que el amoníaco gaseoso y el dióxido de carbono, los cuales se sugieren como productos de la descomposición térmica del carbamato de amonio de acuerdo con la estructura de la molécula, reaccionan a menores temperaturas para recondensarse y formar de nuevo el sólido original, formando depósitos blancos en las paredes de los reactores térmicos. Sin embargo, debido a que las temperaturas que utilizamos para estos experimentos son más altas que la temperatura de descomposición térmica del carbamato de amonio, no se observó casi ningún residuo sólido en las paredes del matraz utilizado, ni en las tuberías. De acuerdo con los resultados de la Tabla 1, el carbonato de guanidinio es el segundo sólido con el mejor rendimiento de

amoníaco gaseoso, incluso sobrepasando a la urea en todos los rangos de temperaturas estudiadas.



**Figura 12.** Comparación entre el rendimiento de amoníaco calculado por la metodología de  $\text{NH}_3$ -WCQ para los cinco sólidos estudiados. Masa de muestra: 2g, tiempo total de equilibrio: 2.5 horas, 100 mL/min de  $\text{N}_2$  como gas acarreador.

Los resultados de rendimiento de  $\text{NH}_3$  obtenidos por esta metodología fueron útiles para evaluar preliminarmente la generación de este gas útil para el proceso final de  $\text{NH}_3$ -RCS, además de confirmar que un sistema con una fuente de amoníaco sólida como la construida, es capaz de producir este compuesto

reductor. Sin embargo, múltiples problemas estuvieron asociados con esta metodología, entre ellos:

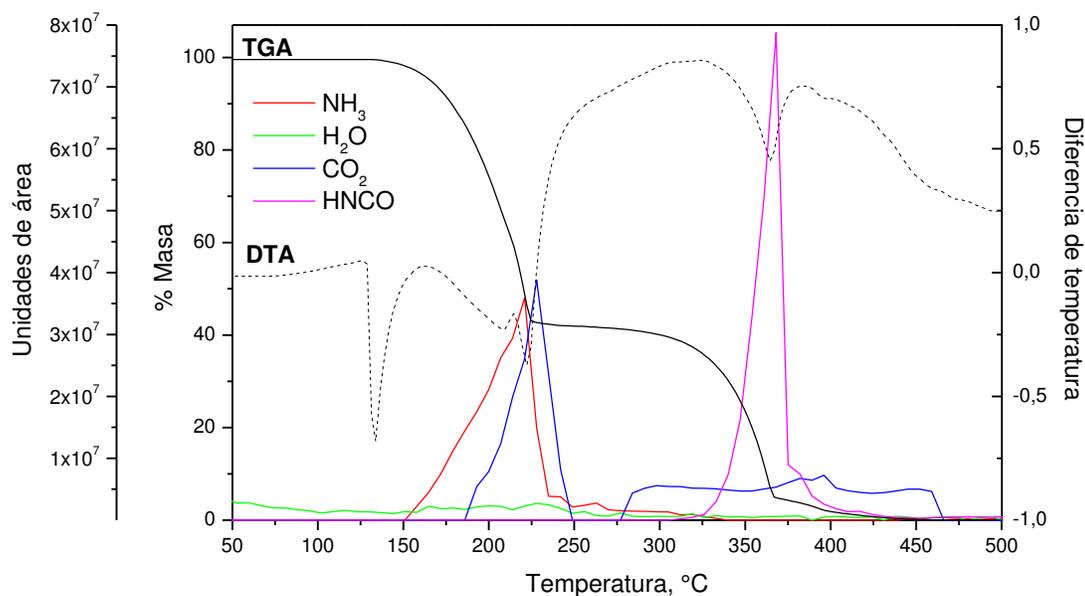
- 1) Problemas para obtener un calentamiento homogéneo del sistema.
- 2) Posible reducción en el mezclado del gas acarreador con los productos gaseosos de descomposición generados por el calentamiento.
- 3) Diferencias importantes entre los valores de pérdida de masa calculados con este método y los obtenidos por los análisis termogravimétricos.
- 4) Dificultades para cuantificar el amoníaco generado, lo cual lleva a inconsistencias en la mayoría de los valores de amoníaco calculados (por ejemplo, menores valores de  $\text{NH}_3$  obtenidos a mayores temperaturas para la urea y el carbamato de amonio).
- 5) Incapacidad para detectar la presencia de otros gases generados aparte del amoníaco.

Debido a esto, fue necesario realizar un análisis más confiable y específico, lo cual se logró con la metodología de TGA-DTA/GC-MS, que se describe a continuación.

#### 6.1.2.2. Análisis termogravimétrico acoplado a análisis térmico diferencial, cromatografía de gases y espectrometría de masas

El perfil de TGA-DTA/GC-MS para la pirólisis de la urea pura se muestra en la Figura 13. La detección por MS hizo posible confirmar la presencia de cuatro

productos gaseosos de descomposición: amoníaco, agua, dióxido de carbono y ácido isocianico (HNCO).

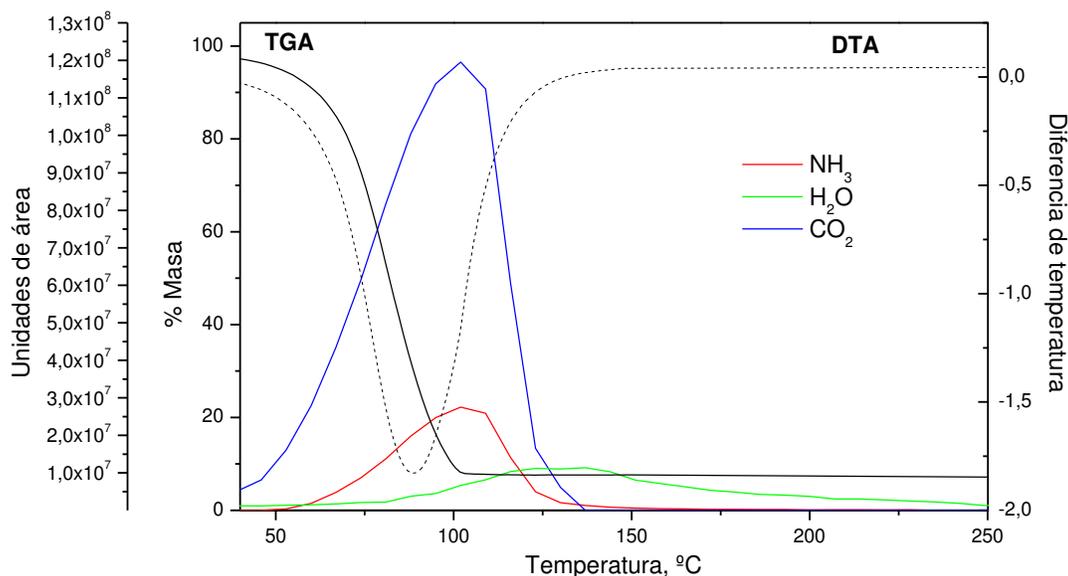


**Figura 13.** Resultados de TGA-DTA/GC-MS para la descomposición térmica de la urea pura.

De acuerdo con los resultados de GC-MS se puede observar cómo en el primer evento de pérdida de masa se obtiene la mayor proporción de amoníaco y dióxido de carbono en todo el rango de temperaturas. En el segundo evento de pérdida de masa se observa un incremento en la liberación de  $\text{CO}_2$ , y se presenta una señal prominente de HNCO. También se observa una pequeña señal de agua en las señales de MS desde el inicio del experimento hasta aproximadamente 270 °C; esto se puede explicar debido a la presencia de agua físicamente adsorbida en

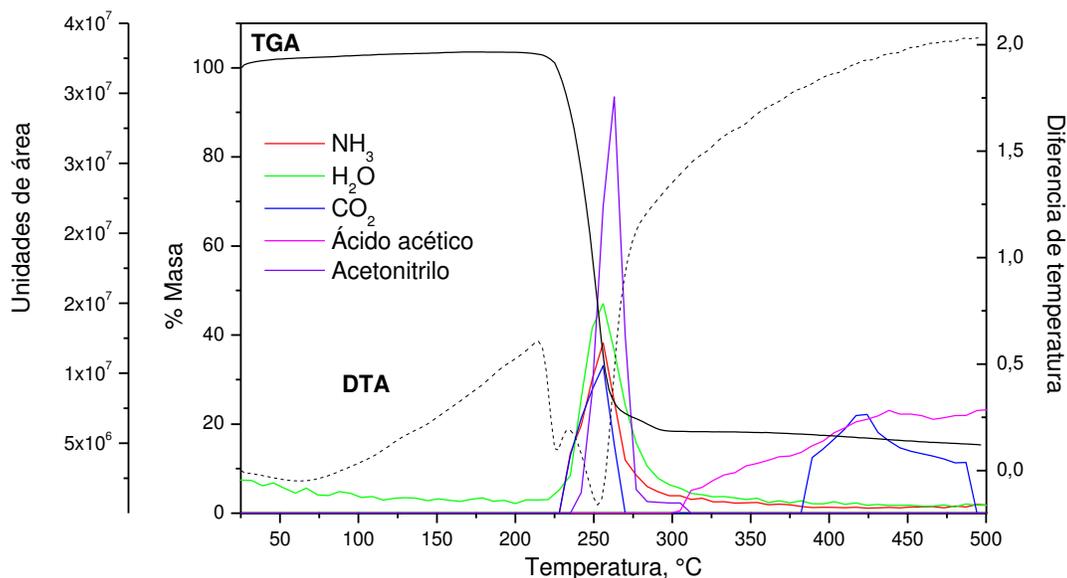
la urea, la cual se libera térmicamente desde temperatura ambiente hasta los 150 °C. Después de esa temperatura, se presenta un incremento en la señal de agua en MS, posiblemente debido a la liberación de agua por el mecanismo de descomposición térmica de los productos de la urea, el cual se discutirá más profundamente en secciones posteriores. Después de los 225 °C, la señal de MS de agua disminuye significativamente, presumiblemente debido a que reaccionó para formar HNCO. La tercera etapa de pérdida de masa (sobre 370 °C) ha sido identificada típicamente con la formación y descomposición de algunos compuestos poliméricos térmicamente estables [43], y es por esto que únicamente se obtiene una pequeña señal de CO<sub>2</sub> en MS. A temperaturas mayores la rapidez de descomposición es menor, y para los 420 °C la urea ha perdido casi el 100% de su masa original.

La Figura 14 muestra los resultados del análisis TGA-DTA/GC-MS para el carbamato de amonio. Se puede observar una señal amplia de CO<sub>2</sub> de 39 a 135 °C, teniendo su máximo en 100 °C. Los únicos productos gaseosos detectados por el GC-MS para la descomposición térmica del carbamato de amonio son NH<sub>3</sub>, agua y dióxido de carbono. La presencia de agua como un producto de descomposición puede sugerir la presencia de carbonato de amonio, el cual puede formarse en carbamato de amonio comercial [83].



**Figura 14.** Resultados de TGA-DTA/GC-MS para la descomposición térmica del carbamato de amonio puro.

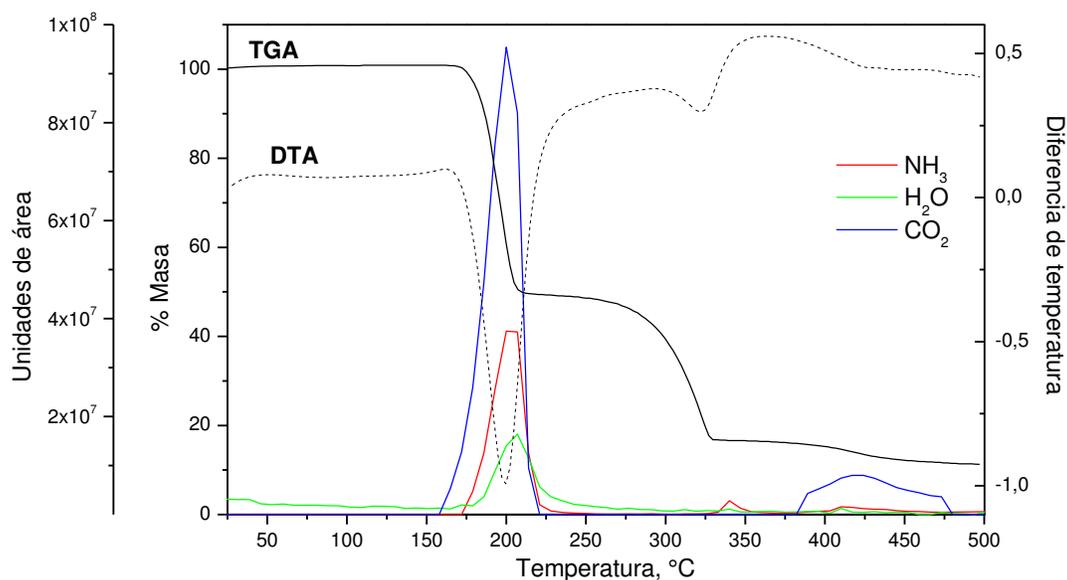
La Figura 15 muestra los resultados para acetato de guanidinio. Se puede observar claramente la producción de amoníaco después del evento térmico de punto de fusión ( $T > 230$  °C), pero en menor proporción, comparado con el dióxido de carbono. Se identificó una señal muy intensa entre 240 y 290 °C, relacionada con un compuesto con masa de 41 g/mol, de acuerdo con los resultados de MS. Se encontró que este compuesto es acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ ), el cual desaparece rápidamente después de la formación principal de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$ . Se encontró la formación de ácido acético después de los 310 °C, justo después de la producción de amoníaco y dióxido de carbono. Esto puede deberse a la formación lenta de polímeros altamente nitrogenados, lo cual se discutirá en las secciones posteriores.



**Figura 15.** Resultados de TGA-DTA/GC-MS para la descomposición térmica del acetato de guanidinio puro.

Los resultados para el análisis de TGA-DTA/GC-MS del carbonato de guanidinio pueden observarse en la Figura 16. Todos los compuestos gaseosos se forman en el mismo rango de temperaturas (entre 165 y 220 °C), el cual corresponde con el primer evento de descomposición, donde se forma un compuesto sólido altamente nitrogenado, de acuerdo con las secciones posteriores de caracterización de FT-IR y XRD. Se forma tan sólo una pequeña cantidad de amoníaco justo después de la finalización del segundo evento de pérdida de masa (T = 340 °C). Se presenta un tercer evento de descomposición térmica, donde se puede observar de nuevo la presencia de una pequeña señal de NH<sub>3</sub>. También se

identificó una señal significativa de  $\text{CO}_2$  en ese rango de temperaturas, lo cual sugiere más descomposición y pérdida de carbono.

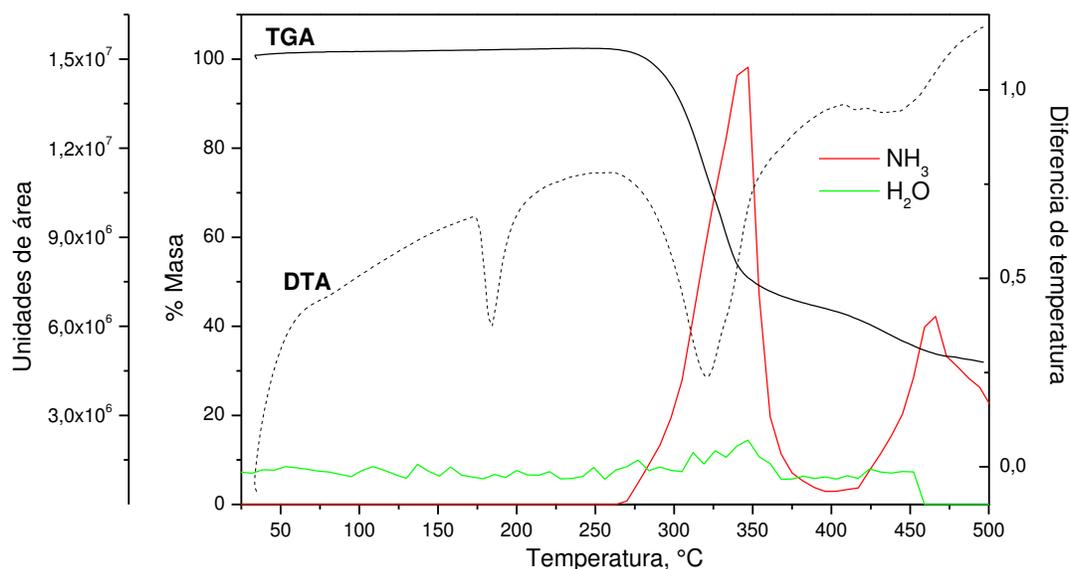


**Figura 16.** Resultados de TGA-DTA/GC-MS para la descomposición térmica del carbonato de guanidinio puro.

La Figura 17 muestra los resultados obtenidos para la identificación de productos gaseosos de la descomposición térmica del cloruro de guanidinio. El amoníaco aparece inmediatamente en el primer evento de pérdida de masa (entre 270 y 380 °C), donde se observa la mayor señal de este compuesto. El  $\text{NH}_3$  continúa siendo liberado en su forma gaseosa, mostrando un segundo pico prominente después de los 420 °C, que corresponde con el segundo evento de descomposición. Aunque se ha sugerido el ácido clorhídrico como uno de los productos gaseosos de descomposición de este haluro de guanidinio [84], no se

encontró en ninguna de las señales obtenidas por MS. Algunas de las razones por las que esto pudo haber sucedido son:

- a) Poca afinidad entre la columna CP-Volamine usada en este estudio, o
- b) Volatilidad más débil de este compuesto, comparado con el  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , lo cual hace que posiblemente necesite un mayor tiempo de elución o una mayor temperatura en el horno de GC más fuerte, comparado con los parámetros utilizados.

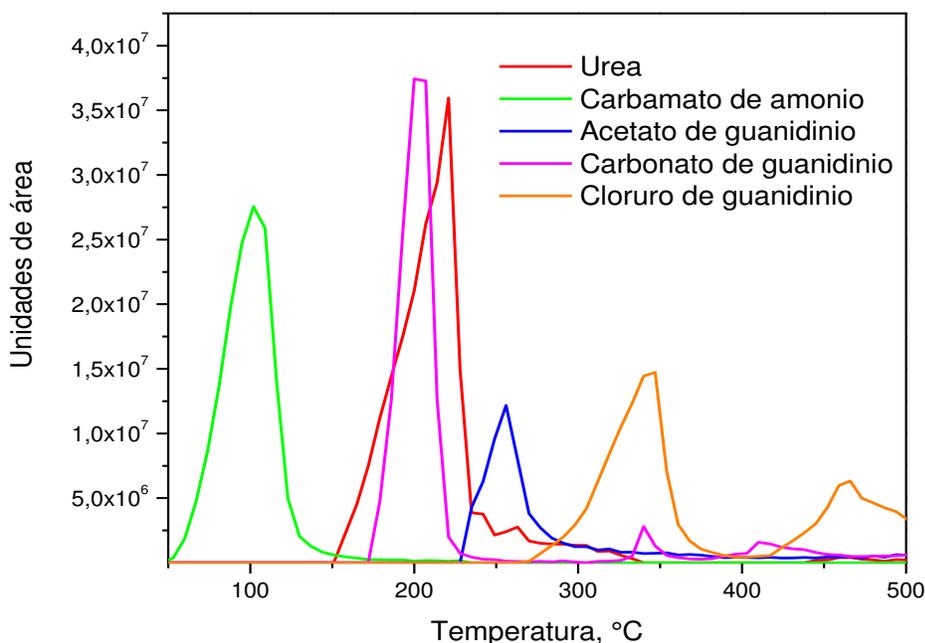


c)

**Figura 17.** Resultados de TGA-DTA/GC-MS para la descomposición térmica del cloruro de guanidinio puro.

La Figura 18 muestra la evolución en la señal de amoníaco entre todos los sólidos analizados por la técnica de TGA-DTA/GC-MS. El carbamato de amonio evidentemente produce amoníaco a la menor temperatura, comparado con los

otros cinco sólidos. La urea y el carbonato de guanidinio liberan amoníaco a temperaturas similares entre sí; sin embargo, mientras que la urea libera este compuesto en un rango amplio de temperaturas (entre 158 y 320 °C), el carbonato de guanidinio produce el NH<sub>3</sub> en un rango más estrecho (de 172 a 228 °C). La urea muestra una producción de amoníaco ligeramente mayor (con un pico de integración de la señal de NH<sub>3</sub> en MS de  $1.48 \times 10^9$  para la urea y de  $9.35 \times 10^8$  para el carbonato de guanidinio), pero muestra el máximo de liberación de NH<sub>3</sub> a una temperatura ligeramente más alta (220 °C para la urea y 200 °C para el carbonato de guanidinio). El acetato de guanidinio produce una cantidad muy limitada de NH<sub>3</sub>, y aunque la sal de cloruro produce cantidades apreciables de amoníaco, lo genera a temperaturas muy altas, por encima de los 300 °C.



**Figura 18.** Comparación entre las señales de NH<sub>3</sub> en MS para la urea, carbamato de amonio, y las sales de guanidinio analizadas.

En la Tabla 2 se resumen los productos gaseosos identificados por GC-MS para las descomposiciones térmicas de cada sólido analizado, de acuerdo con los resultados presentados en las Figura 13, Figura 14, Figura 15, Figura 16 y Figura 17.

**Tabla 2.** Resumen de los productos gaseosos de descomposición identificados por MS para la descomposición térmica de promotores sólidos de amoníaco.

Promotor sólido	Producto gaseoso	Rango de temperaturas, °C
Urea	NH <sub>3</sub>	155 – 235
	CO <sub>2</sub>	180 – 235 *
		340 – 400
	HNCO	325 – 400
	H <sub>2</sub> O	150 – 240
Carbamato de amonio	NH <sub>3</sub>	60 – 135
	CO <sub>2</sub>	45 – 135
	H <sub>2</sub> O	80 – 170
Acetato de guanidinio	NH <sub>3</sub>	230 – 300
	CO <sub>2</sub>	230 – 270
	H <sub>2</sub> O	230 – 300
	CH <sub>3</sub> -CN	235 – 280
	CH <sub>3</sub> -COOH	300 – 500
Carbonato de guanidinio	NH <sub>3</sub>	170 – 230 *
		330 – 360
	CO <sub>2</sub>	160 – 230 *
		380 – 480
Cloruro de guanidinio	H <sub>2</sub> O	180 – 250
	NH <sub>3</sub>	270 – 380
	H <sub>2</sub> O	300 – 370

\* Este representa el rango donde se obtuvo la señal más alta de este producto gaseoso, en el caso donde hubo señales a dos rangos distintos de temperatura.

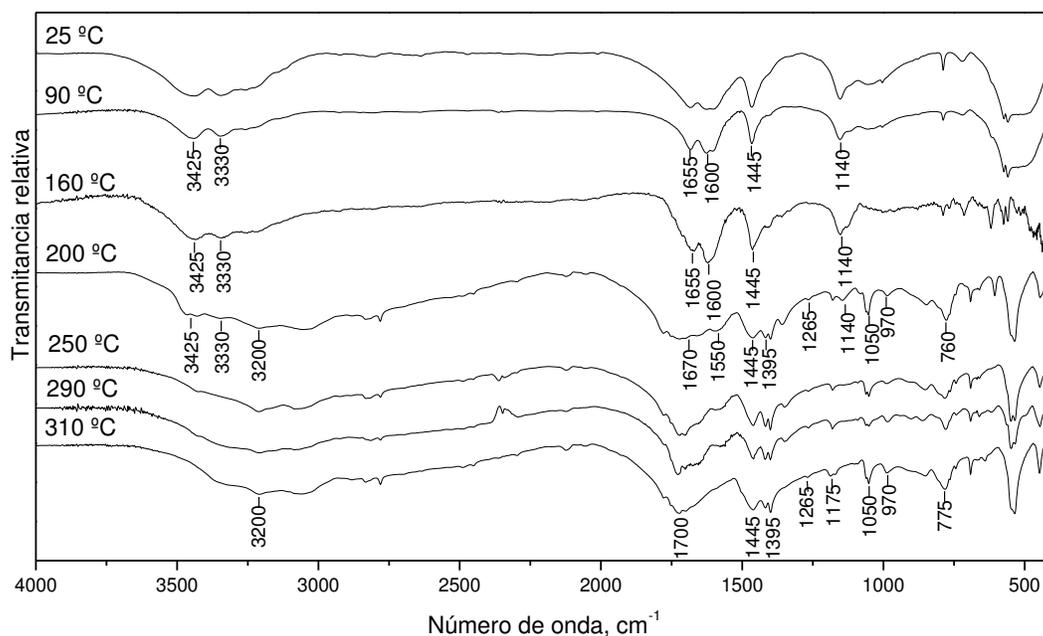
### Caracterización de los productos sólidos de descomposición

Para poder realizar un estudio profundo y completo sobre la descomposición térmica de los promotores sólidos de amoníaco, es necesario identificar los productos sólidos de descomposición, además de los gaseosos. Los resultados

obtenidos para este tipo de productos se exponen y discuten en las secciones siguientes.

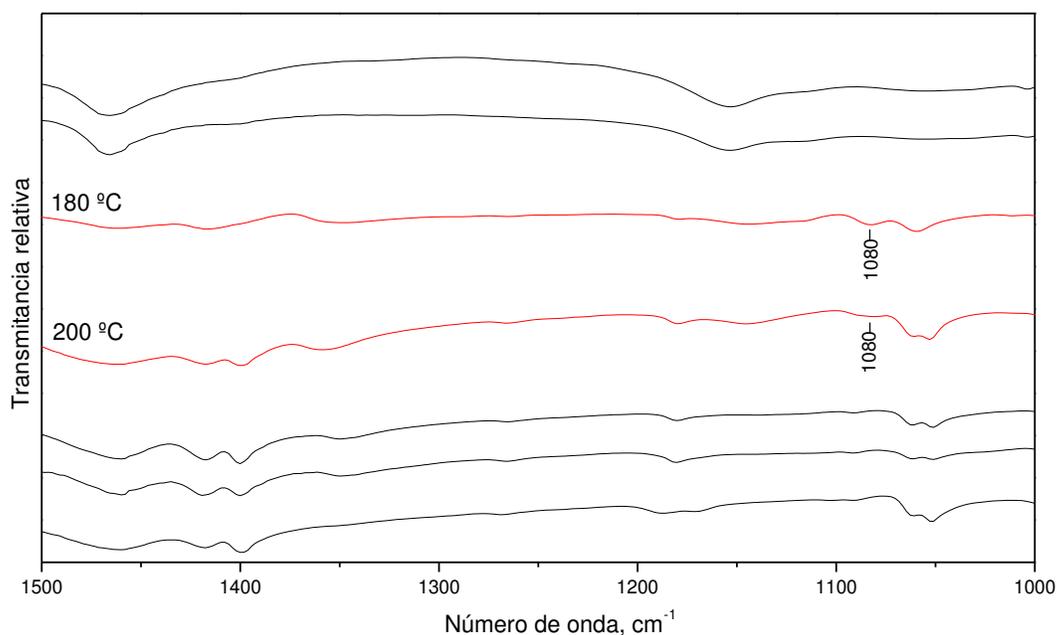
### 6.1.2.3. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

La descomposición térmica de la urea ha sido caracterizada muy ampliamente con FT-IR, obteniendo información sobre la estructura molecular de los residuos sólidos [43]. La Figura 19 muestra el espectro de FT-IR para los sólidos obtenidos en la descomposición de la urea. Se observan señales características de la urea en 3425, 3330 (vibración del enlace N-H), 1655 (grupo C=O), 1600 (estiramiento vibracional N-H), 1455 y 1440  $\text{cm}^{-1}$  (estiramiento vibracional C-N) [42].



**Figura 19.** Espectro FT-IR de los residuos sólidos de la descomposición térmica de la urea a distintas temperaturas.

La descomposición térmica de la urea produce biuret sólido a 180 °C, donde surge una señal débil pero muy clara en 1080  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 20), debida al estiramiento vibracional C-N [85].



**Figura 20.** Acercamiento en el espectro de FT-IR para la descomposición térmica de la urea.

La descomposición del biuret en ácido cianúrico, amelida y agua podría ser responsable por el pequeño incremento en la señal de agua en MS observado en la Figura 13 [46, 80]. Sin embargo, este compuesto se descompone inmediatamente para formar ácido cianúrico sólido, el cual muestra señales características en FT-IR a temperaturas mayores de 160 °C, en 840, 760 y 660  $\text{cm}^{-1}$ . A 200 °C se observan más señales características del ácido cianúrico, en 1050 (estiramiento del anillo),

2820 y 3200  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de los enlaces N-H y O-H), al mismo tiempo que las señales de la urea disminuyen drásticamente. Las señales características de la amelida sólida (el producto de la descomposición del ácido cianúrico y el biuret) aparecen también a partir de los 200  $^{\circ}\text{C}$ , con picos en 1700, 1265, 1175, 970 y 775  $\text{cm}^{-1}$  [86, 87]. De las señales de FT-IR observadas en la Figura 19, está claro que a partir de 310  $^{\circ}\text{C}$ , el residuo sólido restante consiste en una mezcla sólida de ácido cianúrico y amelida.

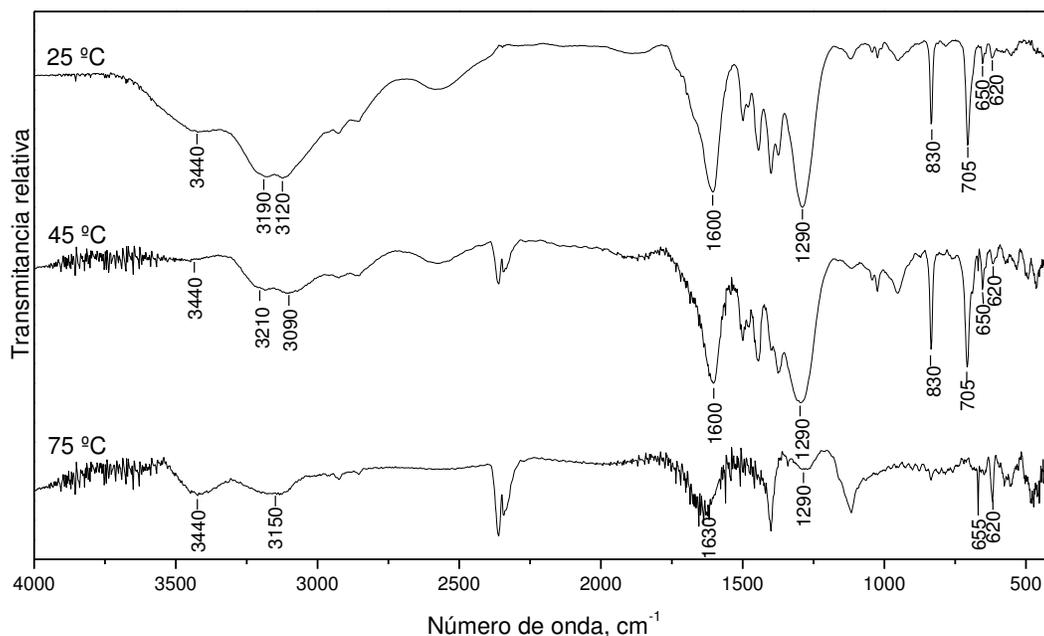
Se ha reportado que el carbamato de amonio se puede descomponer en dos pasos, formando ácido carbámico como intermediario y finalmente descomponiéndose en amoníaco y dióxido de carbono, de acuerdo con las ecuaciones siguientes, propuestas por Ramachandran *et al.* [88]:



Sin embargo, la mayoría de las curvas termogravimétricas [83] muestran sólo un paso de descomposición. Por lo tanto, los residuos sólidos de la descomposición térmica del carbamato de amonio se caracterizaron para confirmar o refutar la presencia de cualquier intermediario de reacción.

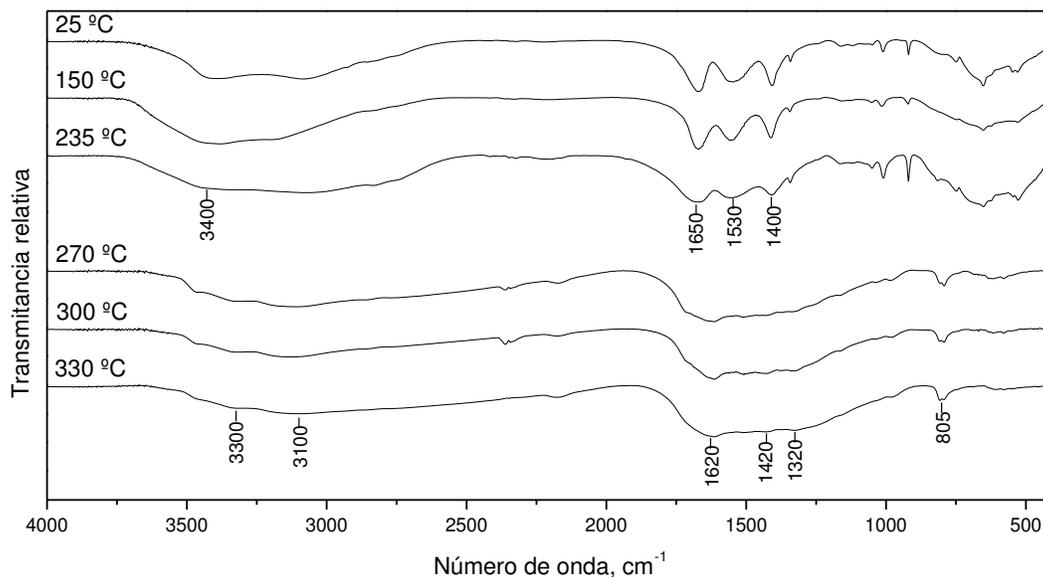
La Figura 21 muestra las señales de infrarrojo para el carbamato de amonio en tres distintas temperaturas de descomposición. Las fórmulas moleculares del carbamato de amonio y el ácido carbámico son casi idénticas, excepto con que el ácido carbámico carece del ion amonio. Por lo tanto, se espera que los espectros en FT-IR se comporten de forma similar; sin embargo, ciertas diferencias

importantes entre estos datos permiten la diferenciación entre ambos compuestos. De acuerdo con otros trabajos [87, 89], el carbamato de amonio y el ácido carbámico mostrarán señales características en el rango de 3450 a 3110  $\text{cm}^{-1}$  y en 1600  $\text{cm}^{-1}$ , debido al estiramiento y deformación del grupo  $\text{NH}_3$ , y en 1290  $\text{cm}^{-1}$  debido al estiramiento simétrico del grupo  $\text{COO}^-$ . Las señales intensas en 830 y 705  $\text{cm}^{-1}$  se presentan debido a la deformación fuera del plano del grupo  $\text{NCOO}^-$  y la deformación dentro del plano del grupo  $\text{COO}^-$ , respectivamente. Estos picos característicos se observan en al menos tres temperaturas de descomposición. Sin embargo, de acuerdo con Khanna *et al.* [89], el carbamato de amonio carece de señales en IR a bajos números de onda (debajo de 700  $\text{cm}^{-1}$ ). De la Figura 21 está muy claro que las señales debajo de 700  $\text{cm}^{-1}$  están presentes en todo el rango de temperaturas. Por ejemplo, las dos señales débiles pero reconocibles en 650 y 620  $\text{cm}^{-1}$  pueden sugerir la presencia de ácido carbámico, y por lo tanto parecen confirmar la teoría de una descomposición en dos pasos, lo cual se lleva a cabo simultáneamente a temperatura ambiente.



**Figura 21.** Espectro FT-IR de los residuos sólidos de la descomposición térmica del carbamato de amonio a distintas temperaturas.

Las Figura 22, Figura 23 y Figura 24 muestran las señales en FT-IR para el acetato, carbonato y cloruro de guanidinio en distintas temperaturas de descomposición. De acuerdo con la literatura [90], las sales de guanidinio generalmente absorben en el rango de  $1690$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{N}$ , deformación de los grupos  $\text{CNH}$  y  $\text{NH}_2$ . Una banda muy ancha en  $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  se ha observado en algunos espectros de IR de sales de guanidinio [91, 92], la cual ha sido típicamente asignada al modo de estiramiento del grupo  $\text{NH}_2$ . Para todos los casos a temperatura ambiente, las sales de guanidinio mostraron estas mismas señales características en FT-IR.



**Figura 22.** Espectro FT-IR de los residuos sólidos de la descomposición térmica del acetato de guanidinio a distintas temperaturas.

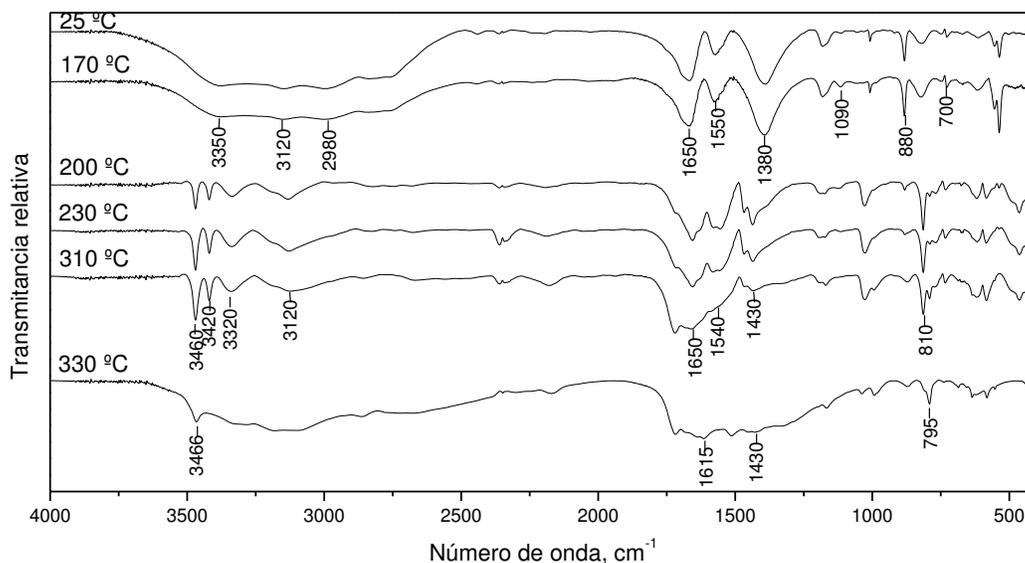
El acetato de guanidinio (Figura 22) muestra una banda ancha entre 3400 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , y tres señales a 1650, 1530 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Se ha reportado que el grupo funcional acetato muestra una señal característica en 1700 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  debido a un estiramiento del enlace C=O y deformación del grupo  $\text{CH}_3$  [93]; sin embargo, esta señal podría estar traslapada por las interacciones carbono-nitrógeno en la molécula, que son mucho más fuertes. A temperatura ambiente y hasta 235 °C, el espectro de infrarrojo del acetato de guanidinio casi no muestra cambios. Los resultados de FT-IR confirman el análisis termogravimétrico al mostrar que para 270 °C, el sólido original ha reaccionado para formar un compuesto distinto.

Para todas las sales de guanidinio analizadas, se encontró que los productos condensados obtenidos a altas temperaturas son compuestos tipo triazina y heptazina. Como puede verse en las Figura 22, Figura 23 y Figura 24, se puede observar claramente una banda de moderada intensidad, pero esbelta, entre 825 y 800  $\text{cm}^{-1}$ , que se debe a la deformación fuera del plano del anillo de las triazinas y heptazinas [94].

Se encontró que la identidad del producto sólido de la descomposición térmica del acetato de guanidinio era el condensado polimérico llamado melon. Las bandas anchas entre 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$ , la banda en 1620  $\text{cm}^{-1}$  debido a la vibración  $\delta\text{-NH}_2$ , y la banda en 1320  $\text{cm}^{-1}$  debido a las vibraciones entre los enlaces C-N debido al anillo ciamelúrico y los grupos NH, todos concuerdan con un reporte previo sobre espectrometría infrarroja del compuesto melon [95]. Las señales en XRD obtenidas a temperaturas similares, que se discutirán en secciones posteriores, también confirman esta afirmación. La Figura 15 muestra una señal repentina e inesperada de  $\text{CO}_2$  entre 380 y 490  $^\circ\text{C}$ , que junto con las señales altas de ácido acético en MS, sugieren la formación de un nuevo compuesto sólido a altas temperaturas.

La Figura 23 muestra la señal en infrarrojo para el carbonato de guanidinio en seis distintas temperaturas de descomposición. El carbonato de guanidinio muestra las señales en FT-IR características del grupo guanidinio. Se observa una banda ancha en 3350-3000  $\text{cm}^{-1}$ , junto con tres señales en 1650, 1550 y 1380  $\text{cm}^{-1}$ .

Una señal en  $880\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al grupo funcional carbonato [92, 96], también puede verse claramente. Para  $270\text{ °C}$  se observa la presencia de un compuesto distinto, como se confirmó por el comportamiento termogravimétrico discutido anteriormente.



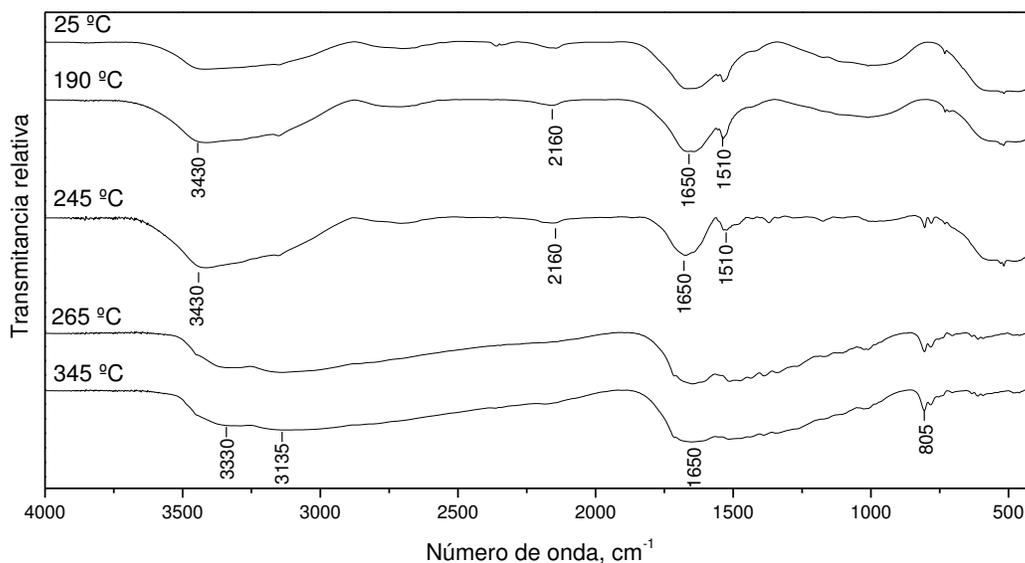
**Figura 23.** Espectro FT-IR de los residuos sólidos de la descomposición térmica del carbonato de guanidinio a distintas temperaturas.

De acuerdo con la Figura 23, se confirmó que este compuesto es melamina, ya que se encuentra presente una banda fuerte y ancha en  $1550\text{ cm}^{-1}$ , característica de las vibraciones dentro del plano del anillo de la melamina, la cual contiene un anillo aromático heterocíclico [97]. También pueden observarse dos señales en  $3450$  y  $3420\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas con el estiramiento simétrico y asimétrico del enlace N-H, el cual es característico de las aminas secundarias. La descomposición de la melamina comienza a partir de los  $310\text{ °C}$ . Investigaciones anteriores [98, 99] han sugerido que aunque un poco de melam se produce como

producto sólido de descomposición, este rápidamente se transforma en melem, y en el rango de 300 a 400 °C, se forma una mezcla sólida donde coexisten la melamina y el melem. El análisis elemental y la caracterización por FT-IR de la mezcla de melamina y melem produjo resultados casi indistinguibles; sin embargo, las caracterizaciones en resonancia magnética nuclear con spin de ángulo mágico (MAS-NMR) realizadas por Lotsch *et al.* [98] confirmaron la presencia de una mezcla de melamina y melem. En el espectro de FT-IR, la única diferencia entre el melam y la mezcla es la ausencia de señales fuertes y esbeltas observadas en 1338 y 1250 cm<sup>-1</sup>, las cuales se atribuyen a las vibraciones  $\nu(\text{C-N})$  y  $\delta(\text{NH})$  del melam. Esta ausencia también se observa en la Figura 23, en 330 °C. Por otro lado, se observaron señales características del melem, en 3466, 1615, 1430 y 795 cm<sup>-1</sup>, confirmando la estructura de melem en el sólido resultante [100, 101]. Sin embargo, las señales entre 1750 y 1400 cm<sup>-1</sup> debido al estiramiento del anillo y la deformación del grupo NH<sub>2</sub>, y la banda débil en 3466 cm<sup>-1</sup> que corresponde con las vibraciones de estiramiento  $\nu(\text{NH})$ , todas características de la melamina, también están presentes. La señal fuerte en 795 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la deformación sextante de los anillos de triazina y heptazina. Por lo tanto, basados en estos resultados y en los reportes por investigaciones anteriores, puede asegurarse que el producto obtenido en 327 °C es una mezcla de melamina y melem. La Figura 16 confirma que se liberan pequeñas cantidades de NH<sub>3</sub> en la formación de melem.

La Figura 24 muestra la señal de infrarrojo para el cloruro de guanidinio en cinco distintas temperaturas de descomposición. Se observa de nuevo la señal

característica de las aminas primarias, con una banda entre 3400 y 3100  $\text{cm}^{-1}$ . La señal característica del guanidinio aparece de nuevo en 1650 y 1510  $\text{cm}^{-1}$ , junto con una señal débil pero clara en 2160  $\text{cm}^{-1}$ , típicamente atribuida al cloruro [90]. Se pueden observar dos importantes características: la intensidad de la señal de cloruro en 2160  $\text{cm}^{-1}$  disminuye parcialmente a 245  $^{\circ}\text{C}$  y casi completamente para 265  $^{\circ}\text{C}$ . Esto puede indicar que todo el cloruro disponible en la molécula es liberado cuando se calienta a temperaturas mayores de 245  $^{\circ}\text{C}$  (lo cual contribuye a una pérdida del 38% de la masa original), y el cloruro de guanidinio libera sólo una pequeña cantidad de amoníaco. Esto es consistente con el análisis de TGA (Figura 17), que mostró que para 350  $^{\circ}\text{C}$ , casi el 50% de la masa original está presente.



**Figura 24.** Espectro FT-IR de los residuos sólidos de la descomposición térmica del cloruro de guanidinio a distintas temperaturas.

La señal característica de la amina sufre un cambio en 265  $^{\circ}\text{C}$ , transformándose de una banda única en 3400-3100  $\text{cm}^{-1}$ , a dos bandas en 3330 y

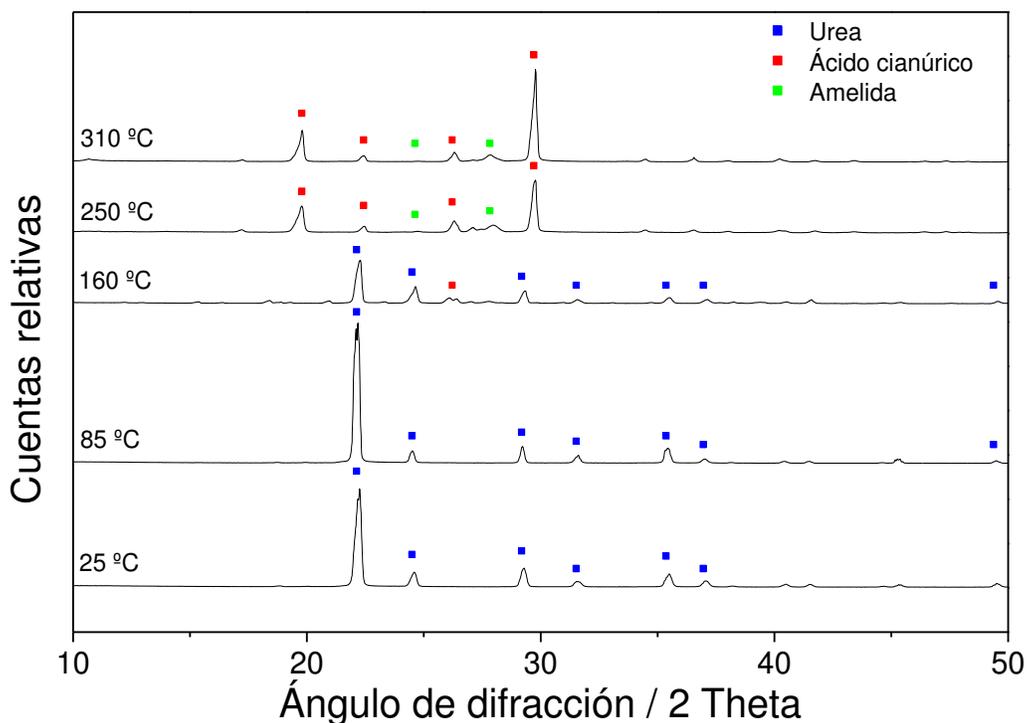
3135  $\text{cm}^{-1}$ . La señal en 805  $\text{cm}^{-1}$ , característica de los anillos de triazina y heptazina, se observa de nuevo, confirmando la naturaleza de este sólido residual. Dos bandas, características del melem, pueden observarse en la región de 1200 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , que indica una alta simetría en la molécula analizada, en comparación con el melon, que mostró múltiples bandas en la misma región, aunque de menor intensidad. Por lo tanto, de acuerdo con caracterizaciones anteriores de melem [55, 95, 100], puede concluirse que este es el producto sólido de la descomposición térmica del cloruro de guanidinio obtenido a la más alta temperatura de descomposición a la cual pudimos recolectar sólidos.

#### 6.1.2.4. Difracción de rayos X (XRD)

Para corroborar la existencia de los productos sólidos identificados en la sección 6.1.2.3, se realizaron análisis de XRD, los cuales además de mostrar información sobre la naturaleza del compuesto, permitieron hacer cálculos sobre el tamaño de los cristales, lo cual es de importancia para estudios de descomposición térmica de sólidos.

La Figura 25 muestra los difractogramas de XRD para la urea y sus productos sólidos de descomposición en cinco temperaturas distintas. Es muy claro de esta figura la evolución de los productos cristalinos cuando están expuestos a descomposición térmica. Por ejemplo, a temperaturas mayores de 160 °C se forma ácido cianúrico, el cual está presente en la mezcla sólida después de los 310 °C.

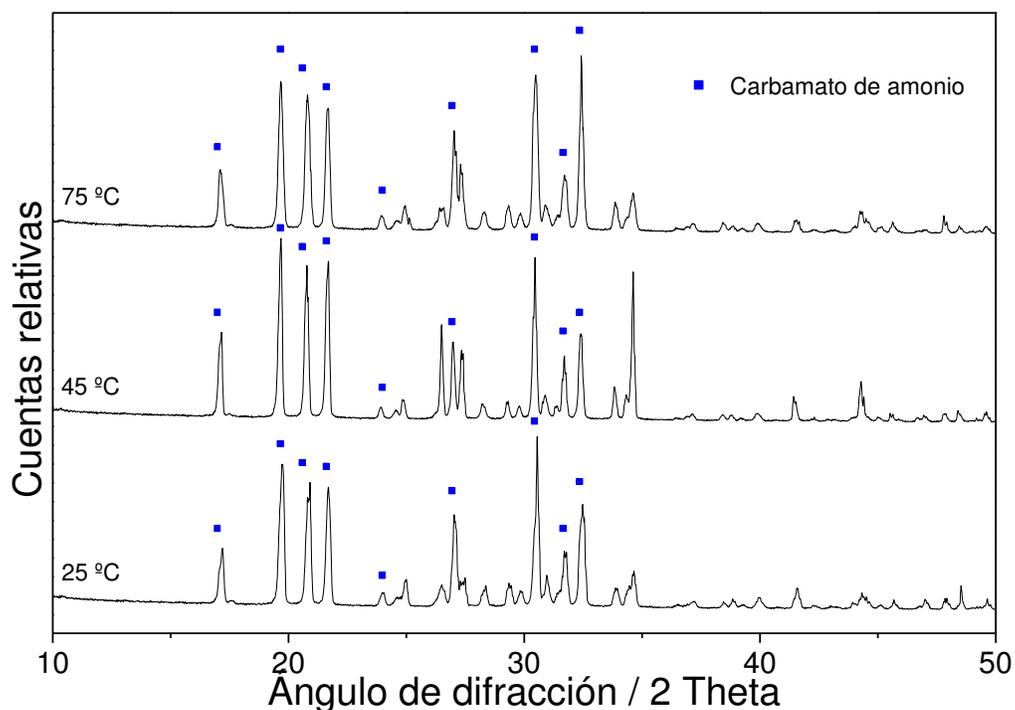
También se observa la presencia de amelida después de los 247 °C, pero su concentración aparente es menor que la del ácido cianúrico hasta antes de los 309 °C. Todos los patrones de XRD para los compuestos puros pertenecen al Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvos (JCPDS), y fueron 96-100-8777 (urea), 23-1637 (ácido cianúrico) y 31-1527 (amelida).



**Figura 25.** Patrones de XRD para los residuos sólidos de la descomposición térmica de la urea a distintas temperaturas.

Los difractogramas de XRD obtenidos para el carbamato de amonio y sus productos sólidos de descomposición a tres distintas temperaturas se muestran en la Figura 26. Los resultados de FT-IR ya confirmaron la presencia de ácido carbámico como un producto intermediario en la descomposición del carbamato de

amonio; sin embargo, fue imposible detectar un patrón de XRD característico del ácido carbámico en los resultados experimentales, lo cual se debe probablemente a la baja cantidad (menos del 5% necesario para entrar dentro del límite de detección de XRD [102]), por lo tanto la señal no fue prominente.

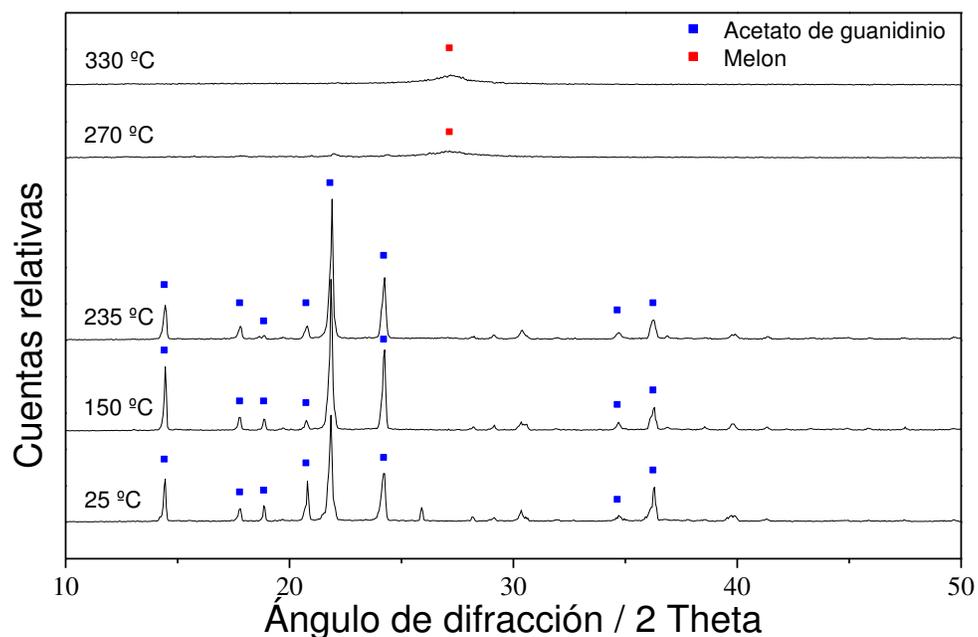


**Figura 26.** Patrones de XRD para los residuos sólidos de la descomposición térmica del carbamato de amonio a distintas temperaturas.

El carbamato de amonio domina las señales a lo largo de todas las temperaturas de descomposición estudiadas. En esencia, parece que el XRD sólo puede permitir la detección de la presencia de carbamato de amonio, pero no de ácido carbámico. El patrón de XRD usado fue el JCPDS 26-1565 (carbamato de amonio).

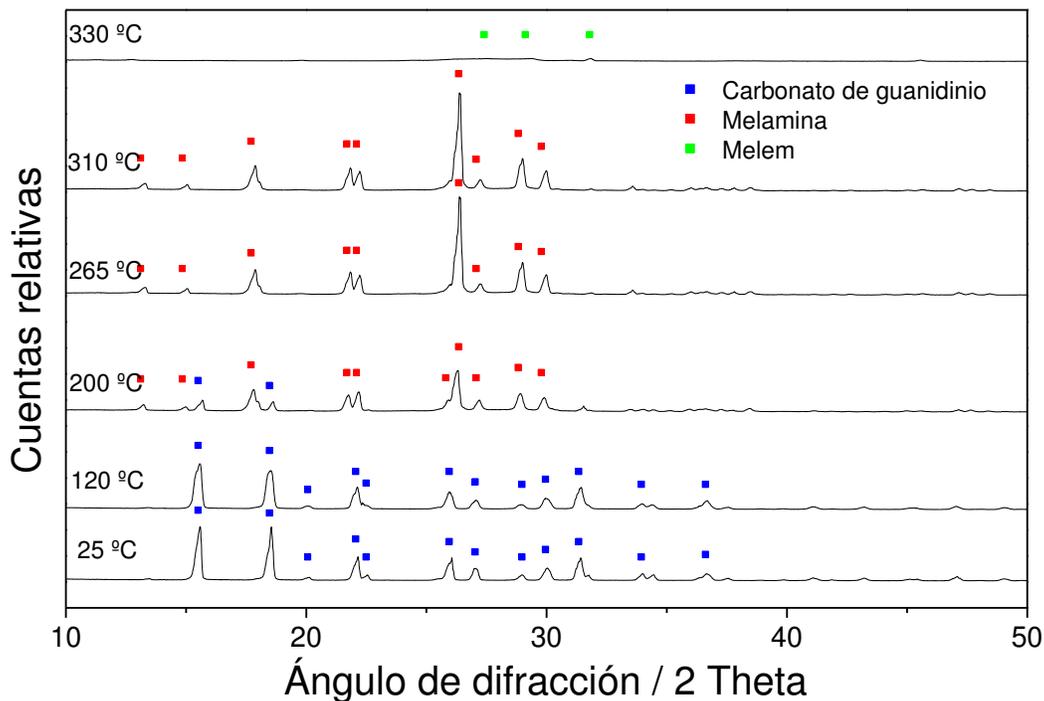
Las Figura 27, Figura 28 y Figura 29 muestran los patrones de XRD del acetato, carbonato y cloruro de guanidinio, respectivamente, y de sus productos sólidos de descomposición correspondientes a distintas temperaturas de calentamiento. Todos los patrones obtenidos de XRD fueron consistentes con los cambios de composición observados y discutidos de acuerdo con los resultados de FT-IR y TGA.

El acetato de guanidinio muestra todas las señales características en XRD, de acuerdo con el patrón JCPDS 35-1797 (Figura 27). Este compuesto es estable hasta 235 °C, y para 270 °C ya ha reaccionado para formar un compuesto distinto, que ha sido identificado como el condensado polimérico melon. La señal observada en el ángulo de difracción de 27.2 se ha confirmado como la señal más prominente en XRD para este compuesto [95].



**Figura 27.** Patrones de XRD para los residuos sólidos de la descomposición térmica del acetato de guanidinio a distintas temperaturas.

En la Figura 28 se muestra cómo el carbonato de guanidinio (JCPDS 70-1053) es estable térmicamente hasta los 120 °C. Para 190 °C, se identificó la presencia de melamina (JCPDS 39-1950), que a su vez fue confirmada al comparar los espectros de FT-IR obtenidos antes para esta temperatura (Figura 23, de 200 a 310 °C). Las señales de melamina son predominantes, comparadas con muy pocas señales en XRD de carbonato de guanidinio. Sin embargo, es evidente que a esta temperatura, ambos compuestos aún están mezclados.

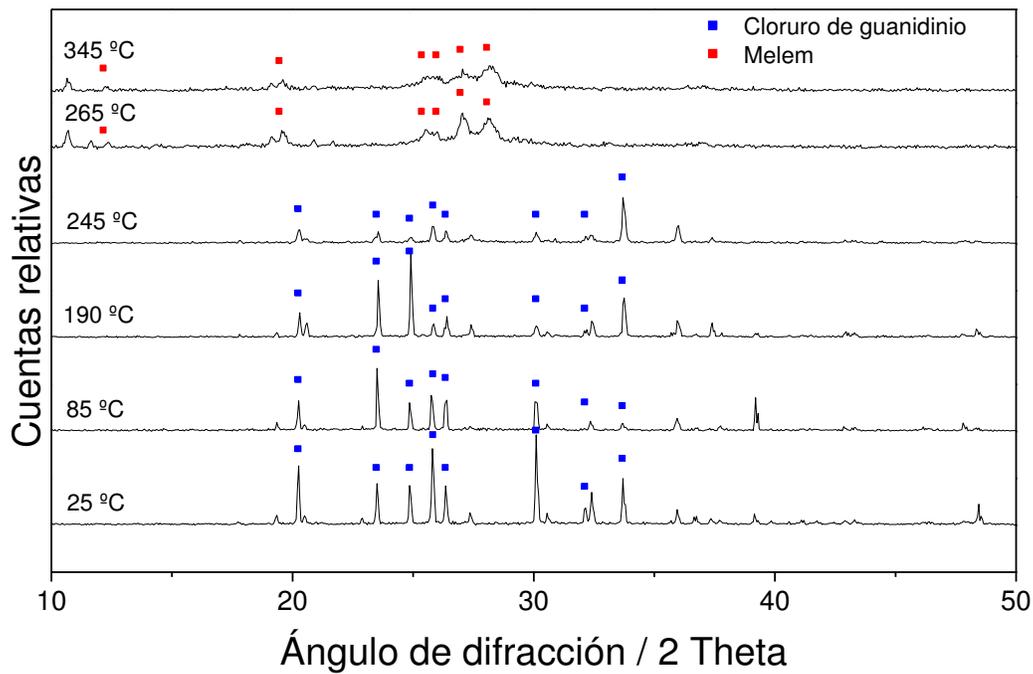


**Figura 28.** Patrones de XRD para los residuos sólidos de la descomposición térmica del carbonato de guanidinio a distintas temperaturas.

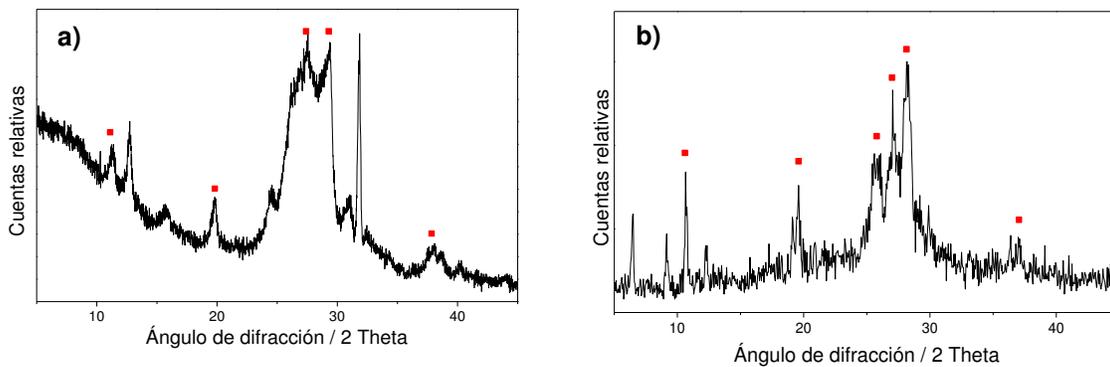
Para 265 °C, los patrones de XRD revelaron que el carbonato de guanidinio reacciona completamente para producir melamina, que permanece estable hasta 310 °C. Para 330 °C, la melamina se ha descompuesto en un producto distinto, que se identificó previamente en la Figura 23 como una mezcla de melem y melamina. Sin embargo, no se encontraron señales de melamina en XRD a esta temperatura, aunque los picos característicos en XRD [100] del melem a ángulos de difracción de 11.17, 19.87, 27.46, 29.34 y 37.5 fueron observados. La concentración de melamina en la mezcla puede haber sido más pequeña que el límite de detección del difractómetro de rayos X.

El cloruro de guanidinio (JCPDS 04-0577) muestra el mismo comportamiento de descomposición que el observado en los análisis de TGA y FT-IR (Figura 29). Este compuesto muestra estabilidad térmica hasta 244 °C, cuando se descompone para formar un compuesto totalmente distinto, el cual a su vez es estable hasta 344 °C. El residuo sólido resultante mostró señales claras en XRD en 10.65, 19.65, 27.05, 28.20 y 37.1, las cuales son consistentes con melem (Figura 30). Esta heptazina ha sido recientemente identificada como el producto sólido de la descomposición térmica del cloruro de guanidinio a temperaturas mayores de 300 °C [55]. Esto concuerda con la identificación por FT-IR; en la Figura 30 pueden verse las señales características de melem descritas anteriormente, las cuales también están presente en el residuo sólido de descomposición del cloruro de guanidinio.

Una vez que se han abordado los resultados obtenidos por TGA, DTA, GC-MS, FT-IR y XRD, es posible realizar una explicación más profunda sobre la excepcional estabilidad térmica de las sales de guanidinio, especialmente el cloruro.



**Figura 29.** Patrones de XRD para los residuos sólidos de la descomposición térmica del cloruro de guanidinio a distintas temperaturas.



**Figura 30.** Acercamientos en los espectros de XRD para los residuos de descomposición térmica de: a) carbonato de guanidinio a 330 °C, y b) cloruro de guanidinio a 345 °C. Las marcas en rojo representan señales características en XRD del melem.

Se observa una mayor estabilidad del cloruro de guanidinio comparado con el resto de los precursores sólidos de amoníaco debido a la condensación de melamina, la cual es un compuesto térmicamente estable. Aunque no se pudo identificar melamina como producto sólido de la descomposición del cloruro de guanidinio, Shi *et al.* la sugirieron recientemente como un intermediario de reacción entre el sólido original y el melem [55]. La melamina se forma tanto por el carbonato de guanidinio como por el cloruro de guanidinio, pero también se ha reportado que la presencia de ácidos cataliza la condensación de la melamina [103], incrementando a su vez la estabilidad térmica total del sólido.

La formación de ácido también puede promover la condensación de heptazinas [55], polimerizando el compuesto melon en el caso del acetato de guanidinio. Sin embargo, el ácido acético no es un ácido tan fuerte como el ácido clorhídrico, lo cual puede explicar por qué el acetato de guanidinio no es tan térmicamente estable como el cloruro de guanidinio. Otra explicación para la elevada estabilidad térmica del cloruro de guanidinio es la formación de radicales cloruro ( $\text{Cl}\bullet$ ), los cuales bloquean la formación de productos volátiles [84].

Por otro lado, el carbonato de guanidinio carece de formación de ácidos (produciendo  $\text{CO}_2$  gaseoso en su lugar, de acuerdo con los resultados de MS presentados en la Figura 16), y por lo tanto, aunque muestra formación de melamina, esta es menos estable térmicamente. Se ha sugerido anteriormente

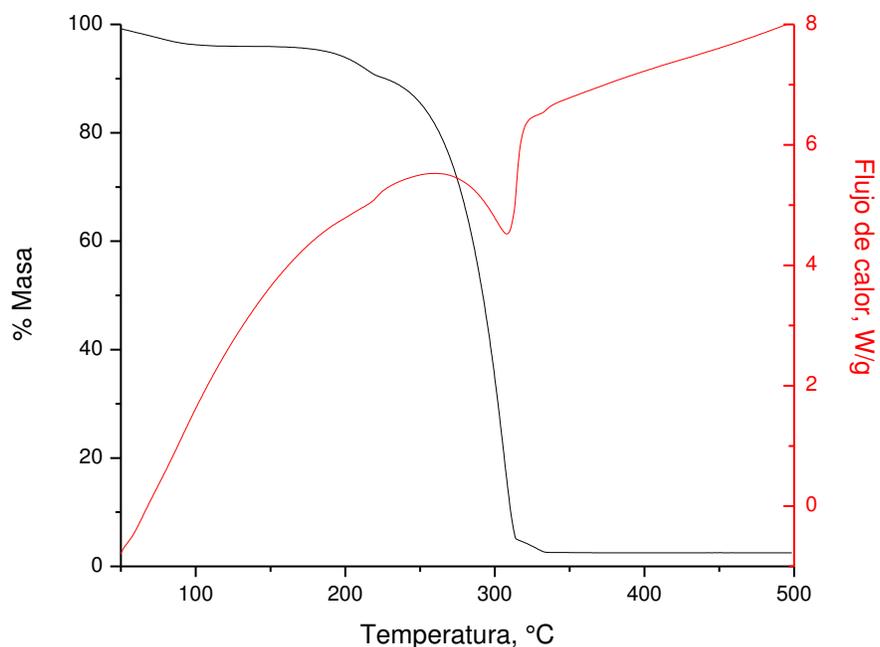
[103] que, dependiendo del precursor de melamina, este compuesto sólido puede experimentar distintos procesos, evaporándose en algunos casos en lugar de descomponerse. Sugerimos que esto fue lo observado en la Figura 16, donde el segundo evento de descomposición resulta en una pérdida del 33% en la masa, pero sólo una pequeña señal de  $\text{NH}_3$  fue detectada. Por lo tanto, proponemos que para este caso particular, la melamina no se descompuso por completo, y por el contrario, la mayoría del sólido se evaporó y posteriormente recondensó fuera del instrumento de TGA-DTA.

La condensación de melamina parece haber sido observada de acuerdo con las siguientes discusiones. En la Figura 31 puede verse una imagen de los residuos sólidos blancos observados en la parte superior del TGA-DTA utilizado en las pruebas de acoplamiento con GC-MS.



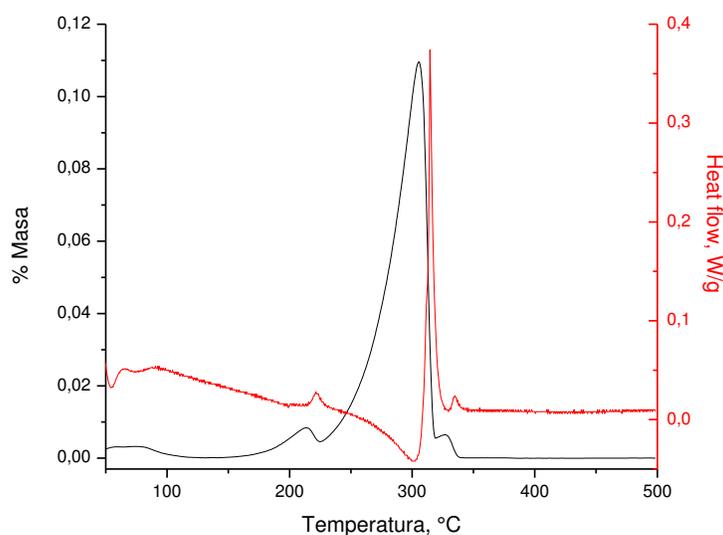
**Figura 31.** Residuos sólidos observados en la línea de escape del TGA-DTA, antes de la línea de acoplamiento con GC-MS.

Este sólido fue recolectado y caracterizado por TGA-DSC para observar su comportamiento térmico y tratar de identificarlo. La masa de muestra corresponde con la cantidad total de residuos sólidos encontrados en la línea de escape del TGA-DTA. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 32.



**Figura 32.** Análisis de TGA (línea negra) y DSC (línea roja) para los residuos sólidos blancos encontrados en la línea de escape del TGA-DTA. (Gas inerte:  $N_2$ , masa inicial: 4.3 mg, rapidez de calentamiento: 5 °C/min, flujo: 100 mL/min)

La única señal prominente en DSC que se pudo encontrar fue en 305 °C. Para descartar la existencia de otros eventos térmicos que pudieran ser difíciles de ver en TGA debido a su pequeña magnitud, se calcularon las derivadas de ambos parámetros. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Figura 33.



**Figura 33.** Derivadas de TGA-DSC para los experimentos en los residuos sólidos encontrados en la línea de escape del TGA-DTA.

Las primeras señales (debajo de los 100 °C) evidentemente se deben a una estabilización de la señal, no a eventos térmicos genuinos. Sin embargo, después de 100 °C comienzan a llevarse a cabo los eventos verdaderos.

Se pueden observar tres eventos endotérmicos en 220, 315 y 335 °C. Mientras que los primeros y últimos eventos tienen una intensidad muy baja, el evento en 315 °C (que corresponde con la descomposición principal de los residuos recolectados del TGA) es muy prominente, y tiene una entalpía de 536.7 J/g. Como puede observarse de las derivadas, todos los eventos térmicos están relacionados directamente con una pérdida de masa, lo que significa que la descomposición térmica de estos residuos involucra una transición directamente de una fase sólida a una fase gaseosa. El carbamato de amonio muestra este tipo de

comportamiento, pero presenta su descomposición principal a temperaturas mucho más bajas (se comienza a descomponer a temperatura ambiente y este proceso se completa a 100 °C, según la Figura 14).

El carbonato de guanidinio es el único otro sólido de los analizados que carece de punto de fusión, pero el primer evento de pérdida de masa toma lugar a una temperatura más baja (195 °C), y corresponde con la descomposición *principal*, la cual es de casi el 60% de la masa original. Esto contrasta con los residuos sólidos analizados, donde la principal pérdida de masa (de 85%) toma lugar entre los 230 y 315 °C. Sin embargo, el segundo evento térmico del carbonato de guanidinio (que se relaciona con la descomposición y evaporación de la melamina) toma lugar a una temperatura similar (310 °C) que la de la descomposición principal de los residuos sólidos encontrados (315 °C), y también muestra una pérdida de masa consistente con la de los residuos blancos encontrados a la salida de la línea del TGA-DTA. Además, algunos autores han confirmado que la melamina completa su descomposición a los 320 °C, dejando muy pocos residuos sólidos y mostrando un evento único endotérmico, que corresponde con la sublimación de este compuesto [104, 105]. Otros autores incluso reportan tres eventos de descomposición para la melamina, que corresponden con la formación de heptazinas como melam, melem y melon [106]. Por lo tanto, los residuos sólidos obtenidos en la línea de escape del TGA-DTA fueron identificados como melamina.

Por lo tanto, la estabilidad térmica de las sales de guanidinio estudiadas en esta investigación se comporta en el siguiente orden, de acuerdo con los resultados de TGA-DTA: cloruro > acetato > carbonato. Estos resultados concuerdan con la teoría de la catálisis ácida de la condensación de triazinas y heptazinas explicada anteriormente.

Para poder tener una mejor comprensión del mecanismo de descomposición, se evaluó el cambio en el tamaño promedio del cristalito para todas las fases cristalinas identificadas en los residuos sólidos, utilizando la ecuación de Scherrer, la cual relaciona la anchura de un pico de difracción de polvos con el tamaño promedio de los cristalitos en un polvo policristalino [107]:

$$(28) \quad t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde  $t$  representa el grosor promedio del cristalito en nanómetros,  $k$  es una constante numérica relacionada con el tamaño del cristalito; esta constante tiene un valor típico de  $\sim 0.9$  [108]. El parámetro  $\beta$  representa la contribución del tamaño de cristalito a la anchura del pico en radianes,  $\theta$  es el ángulo de Bragg, y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes. El tamaño del cristalito puede ayudar a tener una mejor comprensión del mecanismo de descomposición térmica de los sólidos, comparando el incremento o la reducción del tamaño promedio del cristalito con la temperatura de descomposición.

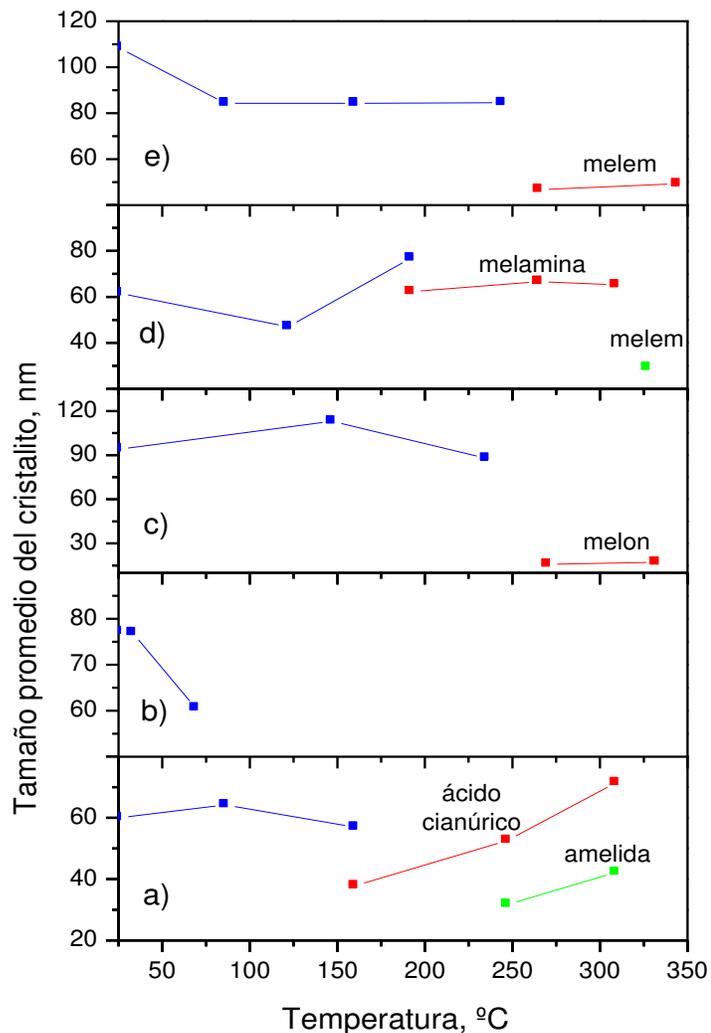
En el curso de las últimas décadas, la ecuación de Scherrer se ha utilizado para estimar el tamaño promedio de los cristalitos de los materiales, tanto para

patentes como para literatura científica [109, 110, 111, 112]. Sin embargo, sus aplicaciones en el seguimiento de los productos sólidos de descomposición térmica han sido escasos, con solo una referencia encontrada en la última década [113]. Como se mencionó anteriormente, se encuentran disponibles muy pocos estudios sobre la descomposición térmica de las sales de guanidinio; por lo tanto, la determinación del tamaño de cristalito nos permitió tener un mejor entendimiento en este tema.

La Figura 34 muestra la evolución en el tamaño promedio del cristalito a distintas temperaturas, para los cinco sólidos estudiados en esta investigación y también para sus productos sólidos de descomposición. Puede observarse que la urea, el carbamato de amonio y el carbonato de guanidinio mostraron los menores tamaños promedio para sus respectivos cristalitos, con un máximo de 64 nm para la urea y 77 nm tanto para el carbamato de amonio como para el carbonato de guanidinio.

Es interesante que tanto la urea como el carbamato de amonio y el carbonato de guanidinio (que mostraron los tamaños promedio de cristalitos más pequeños) también mostraron la temperatura de descomposición más baja en TGA (con rangos de temperatura de descomposición principal de 130 a 200 °C para la urea, 25 a 75 °C para el carbamato de amonio y 160 a 190 °C para el carbonato de guanidinio). Evidentemente, el tamaño promedio del cristalito tiene una influencia notable sobre la temperatura de descomposición del compuesto sólido. Mientras que esos compuestos con tamaño promedio de cristalito pequeño (menor de 80

nm) mostraron temperaturas de descomposición inicial menores de 200 °C, las sales de acetato y cloruro de guanidinio mostraron una temperatura inicial de descomposición mayor debido a sus tamaños promedio de cristalito de 88 y 84 nm, respectivamente. U. J. Kim *et al.* [113] encontró estos mismos resultados, reportando que un incremento en el tamaño promedio del cristalito en muestras de celulosa promovieron el incremento en su temperatura de descomposición térmica.



**Figura 34.** Cambio del tamaño promedio de cristalito para distintas etapas de descomposición de los precursores sólidos de amoníaco: a) urea, b) carbamato de amonio, c) acetato de guanidinio, d) carbonato de guanidinio, e) cloruro de guanidinio. Las líneas rojas y verdes representan los distintos residuos sólidos identificados por FT-IR y XRD, para cada precursor sólido de amoníaco. En todos los casos, las líneas azules representan los compuestos sólidos originales.

Los cristalitos originales tienden a crecer ligeramente a altas temperaturas (urea y acetato de guanidinio), o inmediatamente disminuyen su tamaño. Pero para casi todos los casos, el tamaño promedio del cristalito final para el sólido original antes de que se descomponga por completo es menor que el inicial. Sin embargo,

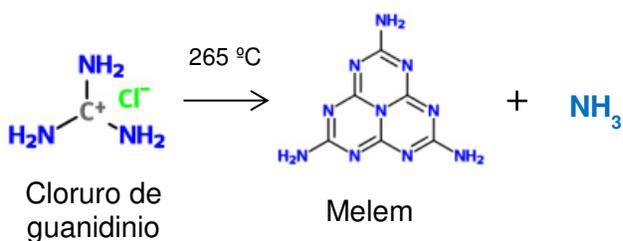
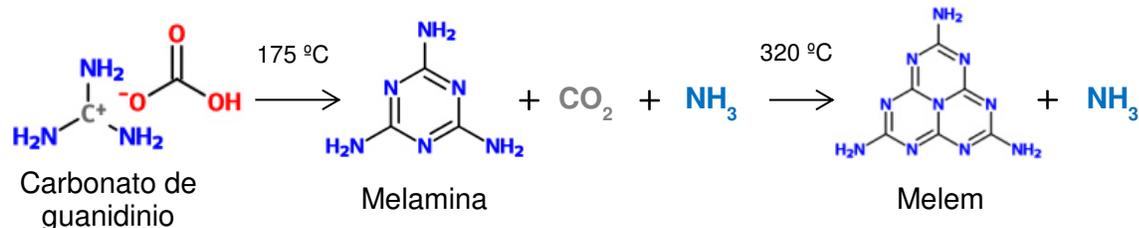
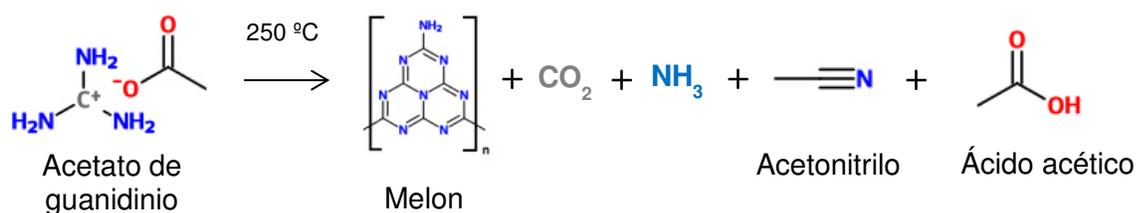
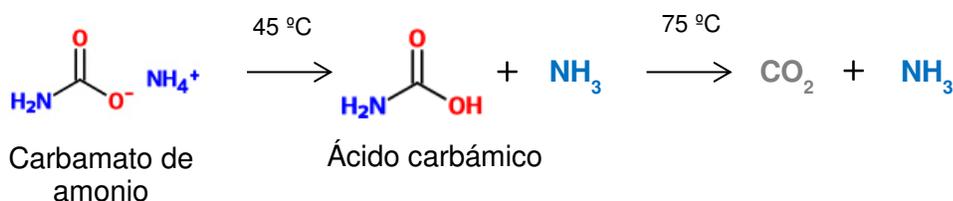
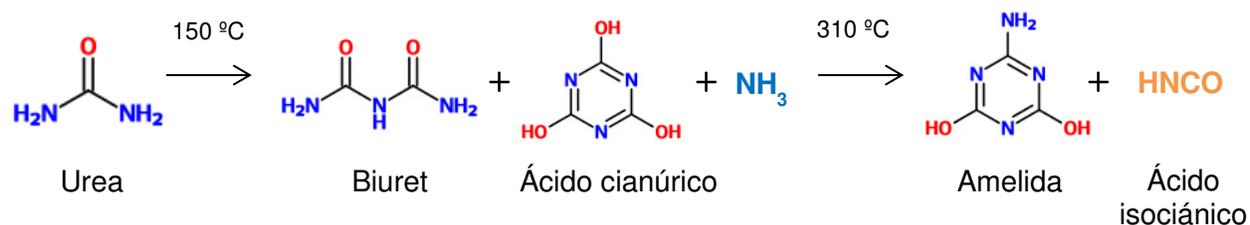
el carbonato de guanidinio parece ser una excepción. Es evidente de la Figura 34d que este compuesto muestra un comportamiento opuesto, disminuyendo y luego incrementando el tamaño de sus cristalitas, para terminar con cristales mayores que los originales, justo antes de descomponerse completamente en melamina. Esto puede haber sucedido debido a la melamina recién formada, cuyos cristalitas grandes (62 nm) contribuyeron al tamaño promedio de los cristalitas del carbonato de guanidinio. Es interesante notar que la melamina es el único producto sólido que mostró cristalitas mayores que el tamaño inicial del precursor original, y también el único compuesto con un tamaño de cristalito inicial mayor de 60 nm.

Para la mayoría de los compuestos, el segundo producto sólido incrementa su tamaño de cristalito promedio a mayores temperaturas (excepto la melamina). Esto puede explicarse debido a un incremento en la proporción del producto con relación a la mezcla sólida total. En algunas temperaturas, el compuesto original se descompone y reacciona térmicamente para formar un producto sólido; a mayores valores de concentración, el sólido original se vuelve más pequeño, mientras que el producto de descomposición se volverá más abundante. Además, mientras continúa el calentamiento a mayores temperaturas, los cristalitas compuestos individuales pierden su identidad y los límites del grano se mueven a través de las fronteras previas de las partículas, incrementando su tamaño general [114]. En el caso de la urea, sus dos productos sólidos de descomposición, el ácido cianúrico y la amelida, tienen cristalitas que crecen continuamente a altas temperaturas; esto podría ser explicado debido a que todavía existe urea presente en la mezcla sólida, y esta reacciona para formar ambos compuestos, pero en menores

concentraciones a mayores temperaturas, teniendo por lo tanto ocultos sus patrones de difracción de rayos X debido a una mayor intensidad de los patrones de los productos. Para el caso de la melamina, por otro lado, la descomposición térmica ocurre entre 265 y 325 °C, pero la concentración de los cristales del tercer compuesto sólido de descomposición (melem) es demasiado pequeña para difractar suficientes rayos X, por lo que no se puede detectar con este instrumento. El melem solo apareció a una temperatura, esto debido a las condiciones experimentales, en las cuales la temperatura más alta de calentamiento fue de aproximadamente 350 °C. De acuerdo con los resultados de FT-IR (Figura 22 y Figura 24) y los análisis de XRD (Figura 27 y Figura 29) mostrados previamente, el acetato de guanidinio y el cloruro de guanidinio sólo formaron un producto sólido de descomposición para los 350 °C, que fueron melon y melem, respectivamente.

### 6.1.3. Esquemas de descomposición

De acuerdo con los resultados obtenidos por TGA-DTA/GC-MS, además de las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis profundo de los productos sólidos de la descomposición térmica de la urea, el carbamato de amonio y tres sales de guanidinio, se propusieron los siguientes esquemas de descomposición (Figura 35):



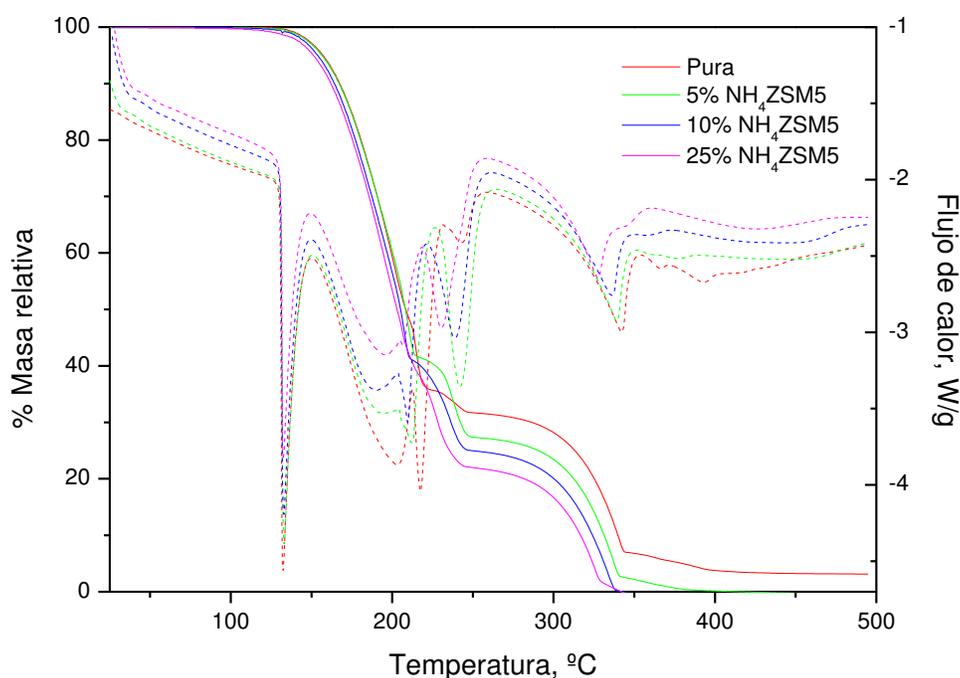
**Figura 35.** Esquemas de descomposición para la urea, carbamato de amonio, acetato de guanidinio, carbonato de guanidinio y cloruro de guanidinio.

#### 6.1.4. Efecto de $\text{TiO}_2$ y $\text{NH}_4$ -ZSM5 sobre la descomposición térmica de los promotores sólidos de amoníaco

Como ya se explicó al final de la sección 2.1, existen algunos estudios sobre el efecto catalítico de algunos materiales sobre la descomposición térmica de la urea, especialmente la zeolita ZSM5 intercambiada con metales, y la anatasa ( $\text{TiO}_2$ ). Estas investigaciones han mostrado resultados prometedores; sin embargo, para la mayoría de estos casos se ha utilizado casi exclusivamente ZSM5 intercambiada con hierro, además de que sólo se han aplicado estos estudios sobre la urea, y se limitan a evaluar el cambio en la pérdida de masa con respecto al compuesto puro, sin cuantificar la energía involucrada en el proceso. Por último, en todos los casos hasta el momento la masa de catalizador se ha fijado en 50% de la masa total.

Estos análisis permitieron cuantificar el cambio en la entalpía total de los procesos por medio de DSC, además del cambio en la pérdida de masa por TGA, para tres proporciones distintas (5, 10 y 25%) de dos materiales como catalizadores (zeolita  $\text{NH}_4$ -ZSM5 y anatasa), sobre todos los promotores sólidos de amoníaco excepto el carbamato de amonio.

La Figura 36 muestra los resultados de TGA-DSC obtenidos para la descomposición térmica de la urea, en su forma pura y mezclada con zeolita  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  sin modificar en distintas proporciones. Como puede observarse, la presencia de un 25% de zeolita promueve una descomposición más prominente, recorriendo su descomposición de 68% a 250 °C, a 80% de pérdida total de masa a la misma temperatura. La mezcla de 25% de  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  también muestra descomposición completa a 330 °C, mientras que las mezclas con 10 y 5% de zeolita tienen 100% de pérdida de masa solo por encima de 350 °C.

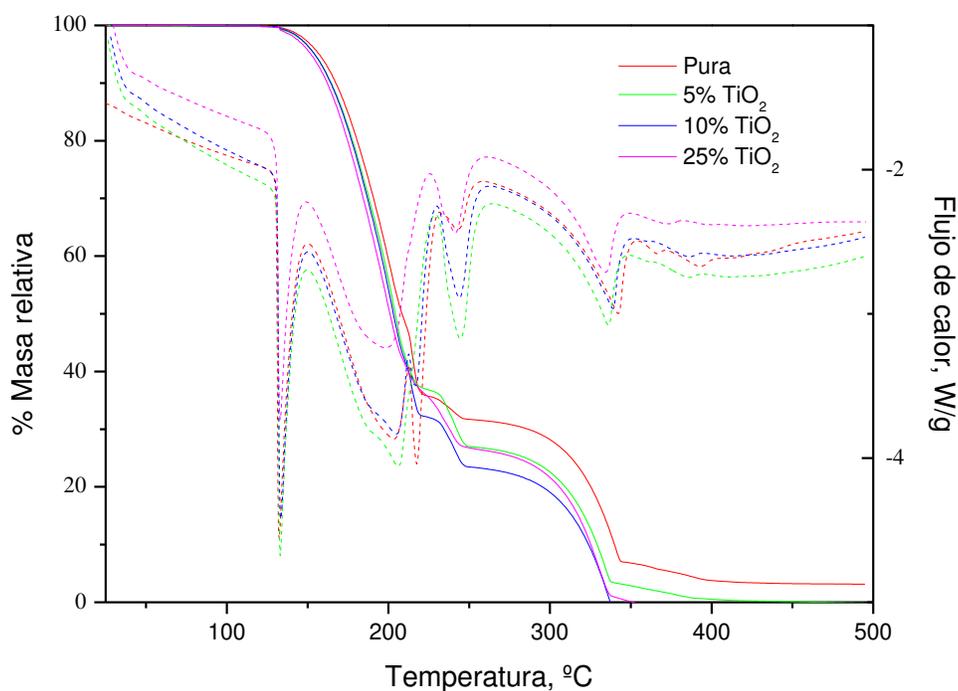


**Figura 36.** Análisis TGA-DSC de la urea, en su forma pura y mezclada con zeolita  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  sin modificar en distintas proporciones.

La urea pura no se descompone completamente hasta llegar a temperaturas mayores de 600 °C [43], lo que significa que la presencia de un 25% de zeolita

recorre la descomposición completa hasta 270 °C por encima de la temperatura regular.

En la Figura 37 puede observarse que la presencia de  $\text{TiO}_2$  (en 10 y 25% en masa) también promueve una pérdida de masa más eficiente que en la forma pura, alcanzando el 100% de la descomposición térmica para los 340 °C, el cual es un valor solo 10 °C por debajo de la temperatura de descomposición reportada cuando se utilizó  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  al 25% en la mezcla sólida.



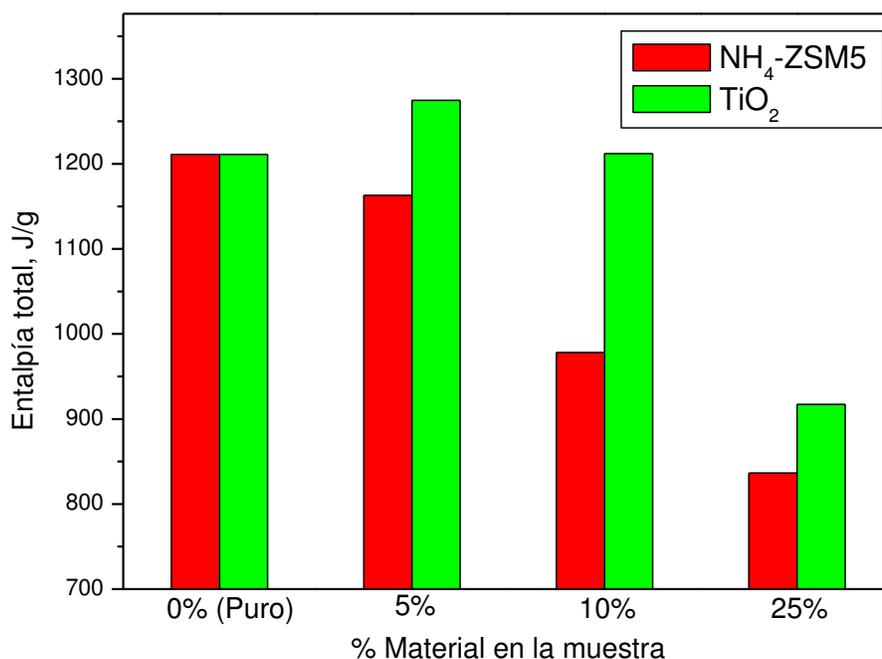
**Figura 37.** Análisis TGA-DSC de la urea, en su forma pura y mezclada con  $\text{TiO}_2$  (anatasa) sin modificar en distintas proporciones.

En contraste con los resultados reportados para la zeolita en la mezcla, para cuando se utiliza  $\text{TiO}_2$  resulta menos clara la relación entre la pérdida de masa con

el contenido del catalizador: para cantidades cada vez mayores de zeolita, el porcentaje de masa perdida se incrementa, mientras que para la anatasa, de 220 a 320 °C, la mezcla de urea con 10% de este material muestra una pérdida de masa muy alta, comparada con las mezclas donde solamente se utilizaron 5 y 25% de TiO<sub>2</sub>.

La Figura 38 muestra una comparación entre el cambio en la entalpía total de descomposición al usar urea pura, y una mezcla de urea con diversas proporciones de NH<sub>4</sub>-ZSM5 y TiO<sub>2</sub>. La entalpía total de descomposición se calculó integrando cada evento de DSC registrado, y agregando todos los valores obtenidos de cada experimento. Esto relaciona la energía usada en lograr la descomposición térmica de temperatura ambiente hasta los 500 °C. Como puede observarse, la presencia de NH<sub>4</sub>-ZSM5 promueve menores valores de entalpía, disminuyendo más del 53% (de 1062.6 hasta 497.8 J/g) cuando se comparan los resultados obtenidos para la urea pura con los de la mezcla con un 25% de zeolita. En general, estos resultados muestran cómo el NH<sub>4</sub>-ZSM5 promueve una descomposición térmica más eficiente, recorriendo la pérdida de masa a menores temperaturas y disminuyendo los valores de entalpía, incluso cuando sólo se utiliza un 25% del catalizador en la mezcla. Esto contrasta con los trabajos previos en este respecto [57, 59, 80], donde se utilizó un valor de 50% del catalizador en mezcla sólida con el promotor de amoníaco, y se obtuvieron resultados similares de pérdida de masa. La anatasa mostró el efecto menos favorable en la disminución de la entalpía para la descomposición térmica de las mezclas de urea, incluso incrementando la energía utilizada en 5.2% cuando se mezcló un 5% de TiO<sub>2</sub> con

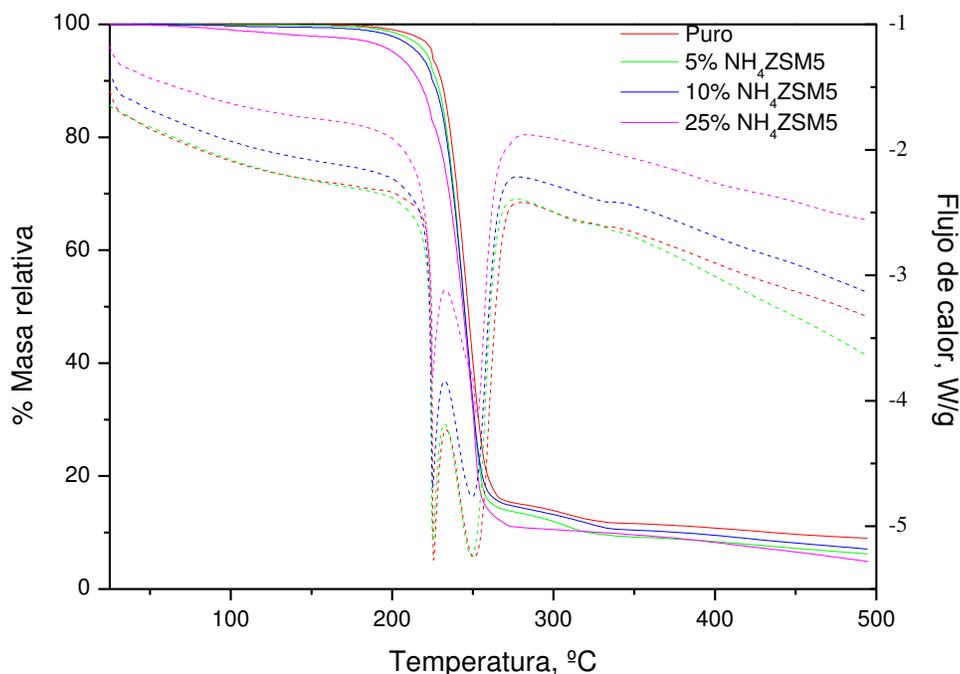
urea pura. A mayores contenidos de  $\text{TiO}_2$  (25%) mostró un mejor efecto, hasta alcanzar un máximo de un 24.3% de disminución en la entalpía total utilizada.



**Figura 38.** Comparación entre la entalpía total atribuida a la descomposición térmica de las mezclas de urea con  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  y  $\text{TiO}_2$  en distintas proporciones.

La Figura 39 muestra las gráficas de TGA-DSC obtenidas para el análisis térmico del acetato de guanidinio, en forma pura y mezclada con zeolita  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  sin modificar en distintas proporciones. Como puede observarse en esta figura, la influencia del  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  es menos evidente que en el caso de las mezclas con urea, produciendo en este caso solo un pequeño incremento en la pérdida de masa, de 9% de residuos sólidos para el compuesto puro, a un 4.9% de masa residual en la mezcla con 25% de zeolita a 500 °C. Esto contrasta con el efecto altamente pronunciado de la zeolita en la urea (Figura 36), donde la

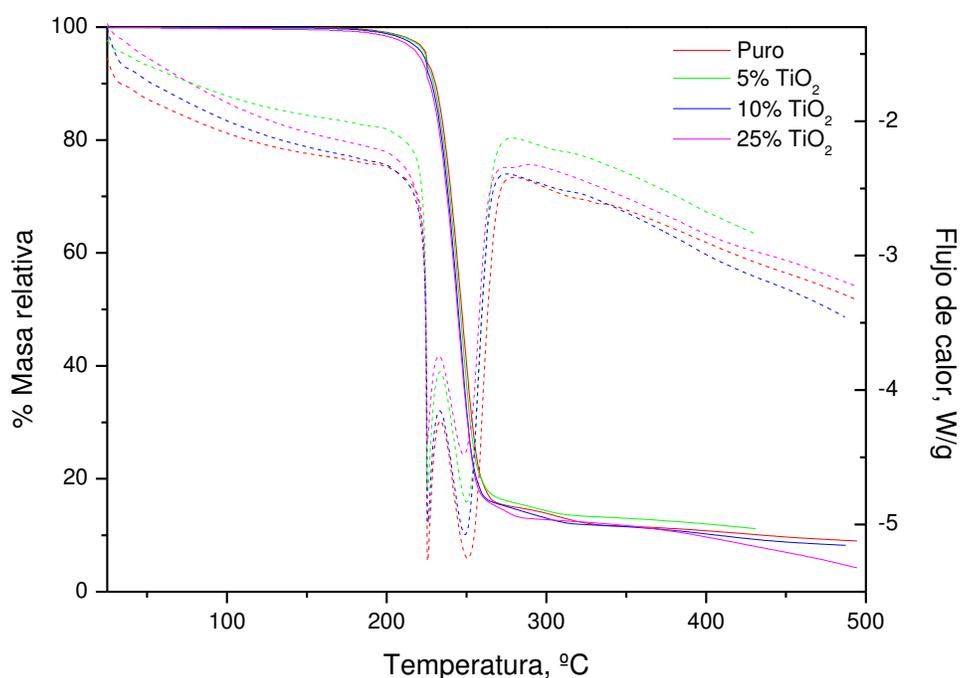
descomposición se recorrió 270 °C debajo de la temperatura normal. Las otras proporciones de mezcla (5 y 10% de NH<sub>4</sub>-ZSM5 en acetato de guanidinio) también mostraron un incremento en la pérdida de masa comparado con el compuesto puro, pero en incluso menores magnitudes que la mezcla con 25% de zeolita.



**Figura 39.** Análisis TGA-DSC del acetato de guanidinio, en su forma pura y mezclada con NH<sub>4</sub>-ZSM5 sin modificar en distintas proporciones.

La Figura 40 muestra las curvas de TGA-DSC obtenidos para el análisis térmico del acetato de guanidinio, en forma pura y en mezcla con TiO<sub>2</sub> sin modificar en distintas proporciones. El efecto de la anatasa es incluso menos claro que el de la zeolita, e incluso el acetato de guanidinio muestra una descomposición más eficiente en forma pura que en la mezcla con 5% de TiO<sub>2</sub>, después de aproximadamente 260 °C. Para las mezclas con 10 y 25% de anatasa en acetato

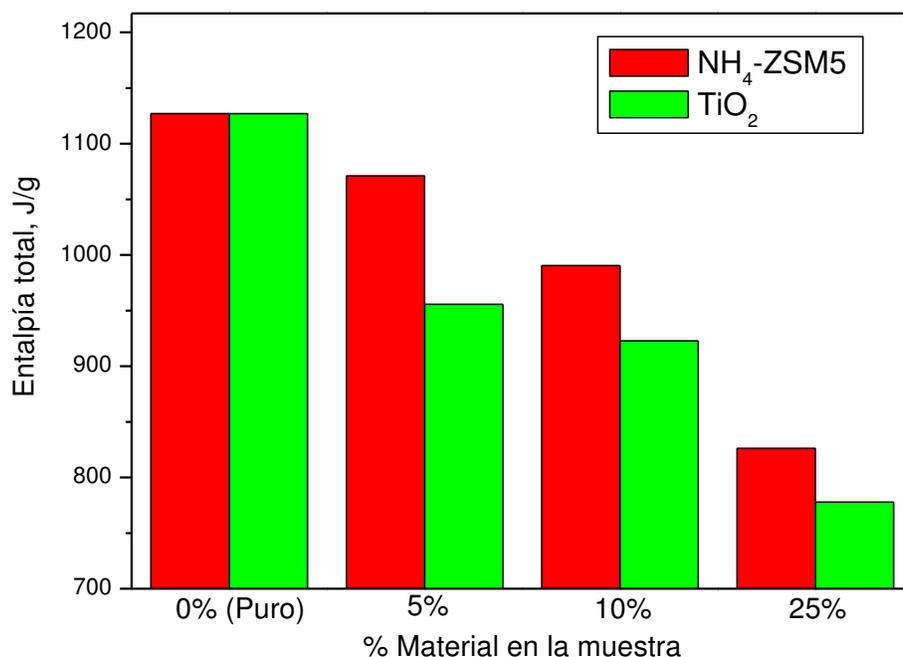
de guanidinio, se logró una mayor pérdida de masa, pero la diferencia es pequeña. El efecto más positivo encontrado sólo se observa para la mezcla con 25% de anatasa, donde permanece una masa de únicamente 4.2% de sólido residual, comparada con un 9% de sólido restante a la misma temperatura para el compuesto puro. Como en el caso de la zeolita, no se logra obtener una descomposición completa a temperaturas menores de 500 °C, e incluso una mezcla con una pequeña cantidad de anatasa parece hacer el proceso menos eficiente que el compuesto en su estado puro.



**Figura 40.** Análisis TGA-DSC del acetato de guanidinio, en su forma pura y mezclada con TiO<sub>2</sub> (anatasa) sin modificar en distintas proporciones.

La Figura 41 muestra una comparación entre la entalpía total relacionada con la descomposición térmica del acetato de guanidinio en forma pura y mezclado con

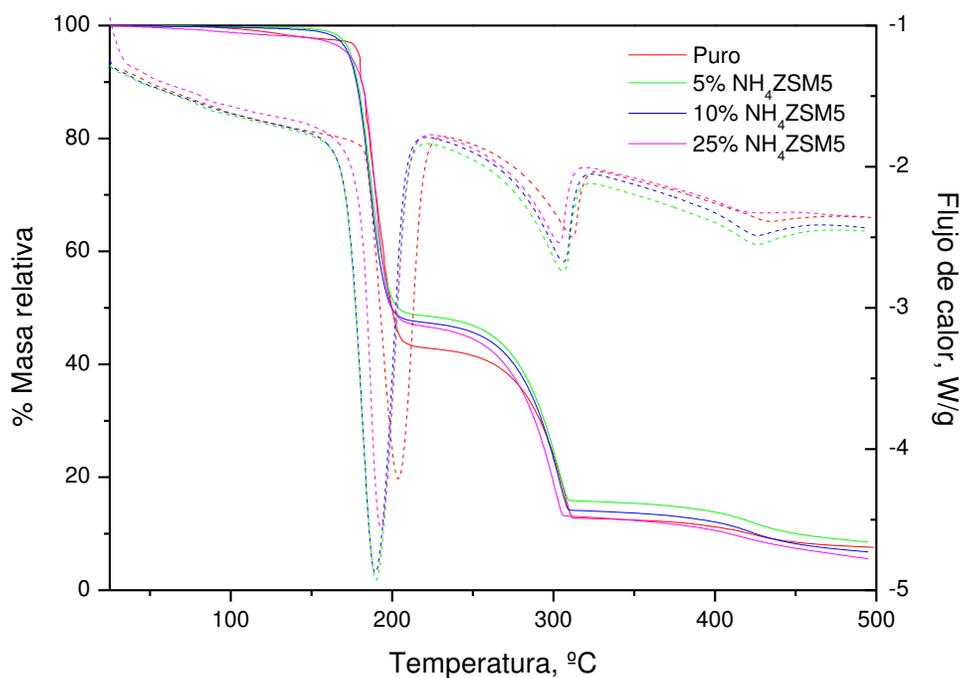
distintas proporciones de  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  y  $\text{TiO}_2$ . Se puede observar claramente una marcada disminución en la entalpía total, con el  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  disminuyendo los valores de entalpía hasta 27%. Sin embargo, la anatasa tuvo el efecto más significativo, disminuyendo la entalpía un 31%.



**Figura 41.** Comparación entre la entalpía total atribuida a la descomposición térmica de las mezclas de acetato de guanidinio con  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  y  $\text{TiO}_2$  en distintas proporciones.

La Figura 42 muestra las gráficas de TGA-DSC para el carbonato de guanidinio mezclado con distintas proporciones de  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ . Ninguna de las proporciones de mezcla analizadas mostró una descomposición térmica predominantemente eficiente, comparándolas con el compuesto puro. Se puede observar un pequeño efecto positivo sobre la descomposición para todas las proporciones de mezcla entre 170 y 200 °C. De 280 a 305 °C, la mezcla con 25%

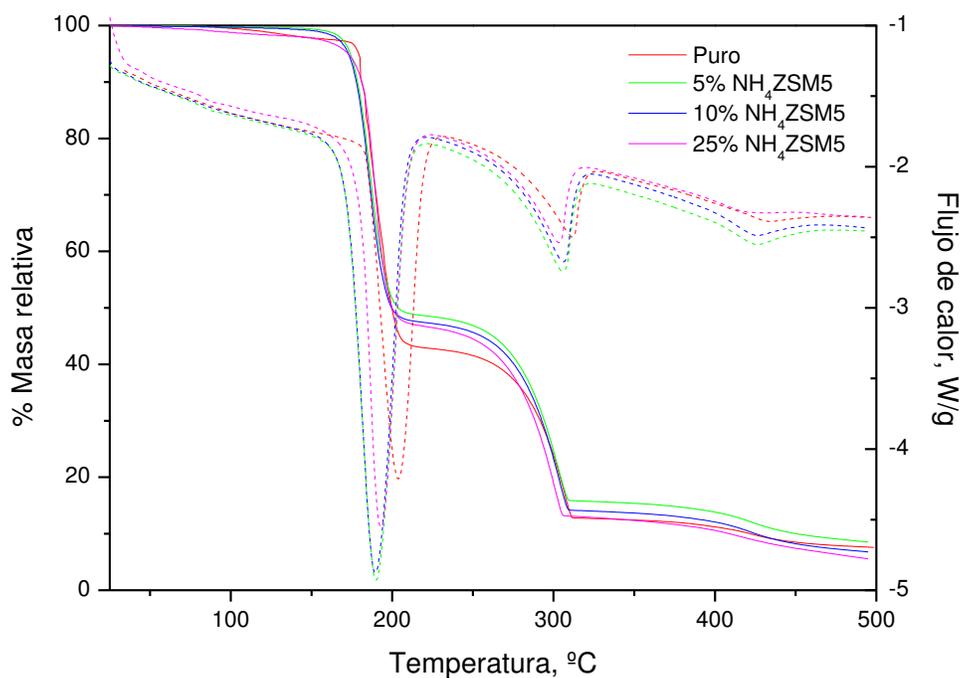
de zeolita muestra un pequeño incremento en la pérdida de masa comparada con el compuesto puro, y después de 415 °C, las mezclas con 10 y 25% de NH<sub>4</sub>-ZSM5 mostraron un comportamiento ligeramente más positivo que en el caso de la sal original. En general, como se dijo anteriormente, el efecto de las mezclas es negativo, comparado con el compuesto puro.



**Figura 42.** Análisis TGA-DSC del carbonato de guanidinio, en su forma pura y mezclada con NH<sub>4</sub>-ZSM5 sin modificar en distintas proporciones.

La Figura 43 muestra las gráficas de TGA-DSC para el carbonato de guanidinio mezclado con anatasa en diferentes proporciones. Se observó un comportamiento ligeramente mejor en la pérdida de masa cuando este material fue mezclado con sal de guanidinio, siendo los rangos de mejor desempeño que el compuesto puro las temperaturas entre 160 y 200 °C (para todas las proporciones

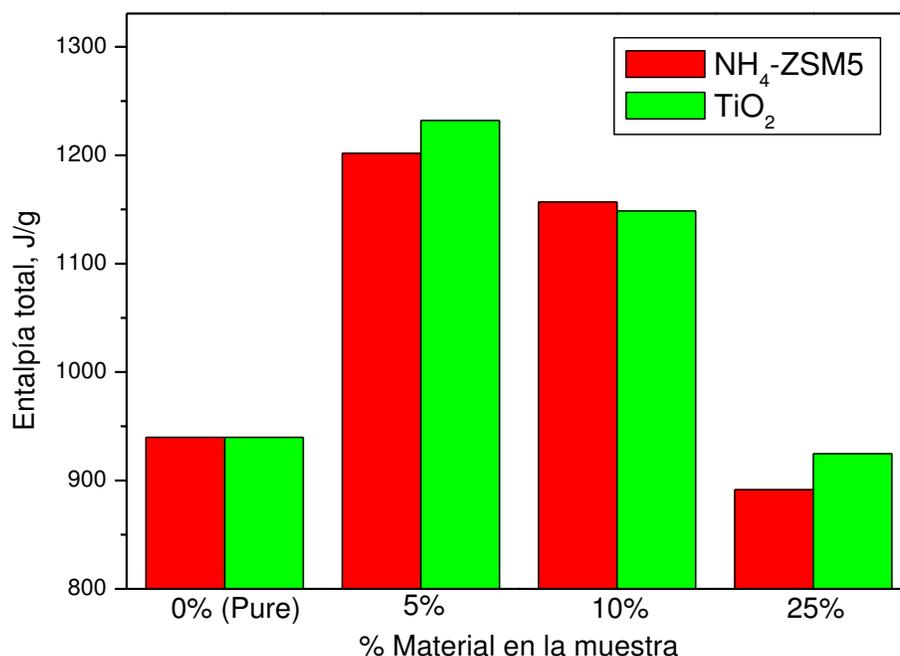
de TiO<sub>2</sub> en mezcla), y 280 a 500 °C (sólo para las mezclas con 5 y 25% de anatasa). Sin embargo, incluso en estos casos el incremento en la pérdida de masa no es significativo, con un mínimo de 4.2% de masa relativa a 500 °C para la mezcla con 25% de TiO<sub>2</sub>, comparado con 7.6% para el compuesto puro a la misma temperatura (una disminución del 45%).



**Figura 43.** Análisis TGA-DSC del carbonato de guanidinio, en su forma pura y mezclada con TiO<sub>2</sub> sin modificar en distintas proporciones.

La Figura 44 muestra una comparación entre el cambio en las entalpías totales de descomposición cuando el carbonato de guanidinio se encuentra puro y en mezcla con NH<sub>4</sub>-ZSM5 y TiO<sub>2</sub> en distintas proporciones. Para este caso, los cambios en la entalpía concuerdan con la carencia de un buen desempeño para la descomposición térmica de mezclas con todos los materiales mencionados

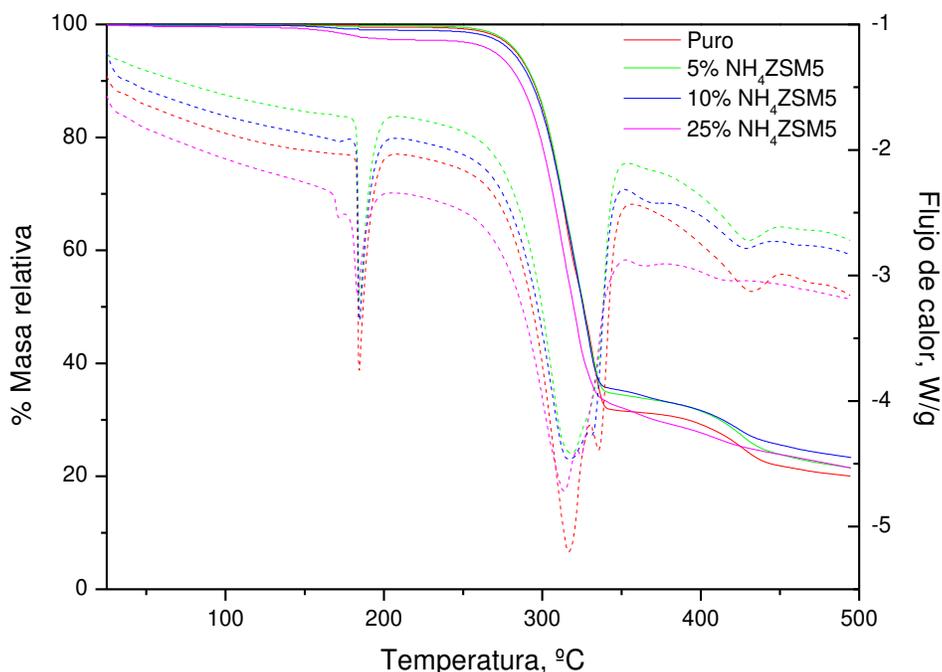
anteriormente. No solo la entalpía no muestra una disminución inmediata tras mezclar el carbonato de guanidinio puro con los demás materiales, sino que por el contrario, se observa un incremento en este parámetro para los tres materiales. Sólo en las mezclas con 25% de  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  y  $\text{TiO}_2$  se puede observar una pequeña disminución en la entalpía, comparada con la del compuesto puro.



**Figura 44.** Comparación entre la entalpía total atribuida a la descomposición térmica de las mezclas de carbonato de guanidinio con  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  y  $\text{TiO}_2$  en distintas proporciones.

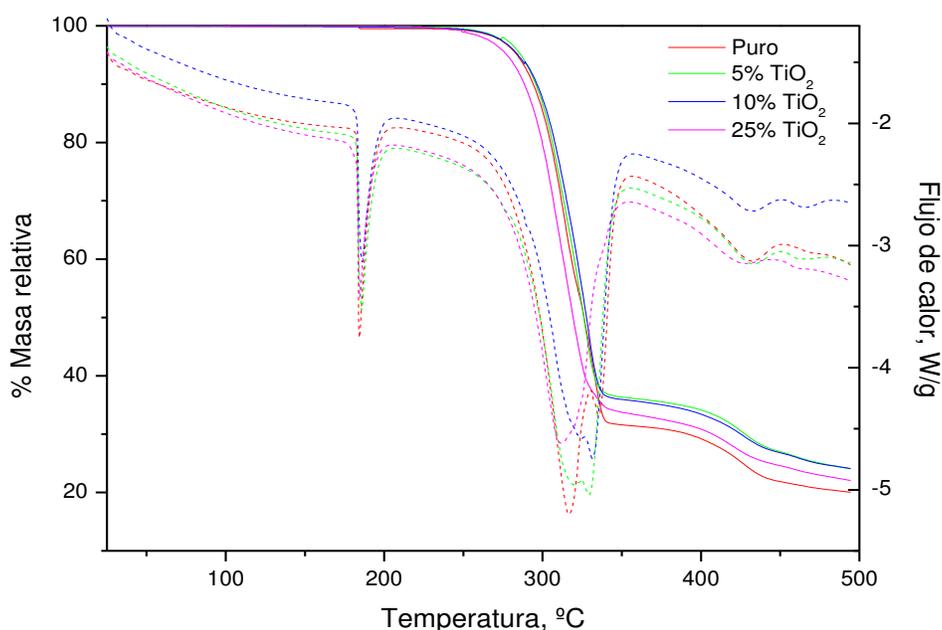
Las Figura 45 y Figura 46 muestran los resultados de TGA-DSC para el cloruro de guanidinio en su forma pura y mezclado con  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  y  $\text{TiO}_2$ , respectivamente, en distintas proporciones. Se observa una tendencia en la cual los materiales antes mencionados muestran efectos negativos sobre la descomposición térmica de esta sal de guanidinio. Para el  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ , la mezcla

con 25% de este material sí logró un pequeño incremento en la eficiencia de la pérdida de masa, especialmente en el rango de temperaturas de 155 a 335 °C. El resto de las mezclas con zeolita mostraron menor eficiencia en la descomposición térmica que el compuesto puro para todo el rango de temperaturas analizado. Para la anatasa, de nuevo solamente la mezcla con 25% de este material mostró un incremento pequeño en la eficiencia de pérdida de masa comparado con la sal original, pero esta vez el rango de temperatura es incluso más pequeño, comenzando de 250 °C y terminando en 335 °C. En ambos casos, se observó solo una disminución en la masa residual de 1.9% y 0.6% para cuando se utilizó zeolita y anatasa, respectivamente.



**Figura 45.** Análisis TGA-DSC del cloruro de guanidinio, en su forma pura y mezclada con NH<sub>4</sub>-ZSM5 sin modificar en distintas proporciones.

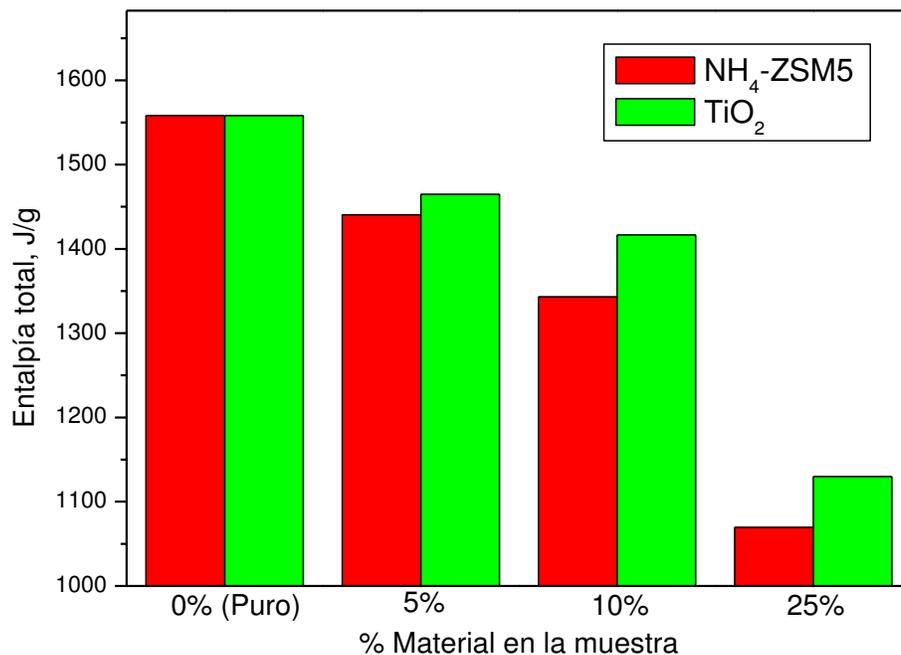
La Figura 47 muestra una comparación entre el cambio de entalpía total de descomposición al usar cloruro de guanidinio en su forma pura y en mezcla con  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  y  $\text{TiO}_2$  en distintas proporciones. Incluso aunque sólo se detectó un pequeño incremento en la eficiencia de pérdida de masa, y esto fue solo en un corto rango de temperaturas, se obtuvieron menores entalpías para la descomposición térmica total, comparando estos resultados con los del cloruro de guanidinio puro. El material que mostró la mayor diferencia en la entalpía total cuando se mezcló con el sólido original fue la zeolita  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ , con una disminución del 31% en la entalpía total registrada cuando estaba en una mezcla en 25% con zeolita, comparada con el mismo parámetro cuantificado para la sal de guanidinio pura.



**Figura 46.** Análisis TGA-DSC del cloruro de guanidinio, en su forma pura y mezclada con  $\text{TiO}_2$  sin modificar en distintas proporciones.

En algunos estudios anteriores [44, 59] se ha sugerido que el incremento en la pérdida de masa para los promotores sólidos de amoníaco cuando se le mezcla con un catalizador se debe a que se promueve la descomposición de los residuos poliméricos de heptazinas y triazinas en amoníaco, lo cual por lo tanto no sólo disminuye la cantidad de sólidos residuales sino a su vez incrementa la generación de  $\text{NH}_3$  y además recorre estos procesos a temperaturas más bajas, contribuyendo a la reducción en el uso de energía. Esto se volvió a observar en el caso de la urea, sin embargo, para las sales de guanidinio el efecto fue muy pobre y en algunos casos contraproducente, lo cual se puede deber a que la zeolita y la anatasa en lugar de favorecer la descomposición de heptazinas y triazinas, probablemente promovían la formación de este tipo de sólidos altamente nitrogenados.

En el caso de la urea, donde fue altamente exitoso el uso de estos materiales como catalizadores, se pudo observar que se obtuvieron buenos resultados utilizando proporciones menores de  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  y  $\text{TiO}_2$  que los reportados previamente. Esto es importante ya que se favorece una mayor concentración del promotor sólido original, y por lo tanto, un incremento en la producción de  $\text{NH}_3$ .



**Figura 47.** Comparación entre la entalpía total atribuida a la descomposición térmica de las mezclas de cloruro de guanidinio con NH<sub>4</sub>-ZSM5 y TiO<sub>2</sub> en distintas proporciones.

## 6.2. Reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con amoníaco como reductor

Después de llevar a cabo la metodología descrita en la sección 5.2.1, los catalizadores resultantes tuvieron una coloración distinta dependiendo del metal que había sido intercambiado: para el caso de Fe, el sólido obtenido tuvo un color

café claro, mientras que cuando se intercambió Cu, el catalizador mostró un color azul tenue. La Figura 48 muestra una imagen con los materiales obtenidos.

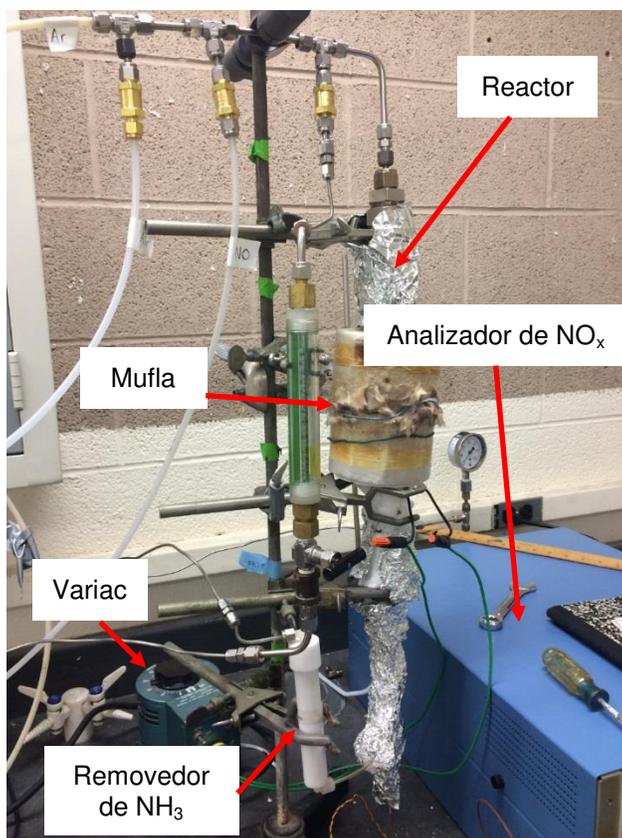
El reactor para RCS se optimizó lo máximo posible, hasta que el número de fugas fue mínimo. En la Figura 49 puede observarse la configuración final utilizada.



**Figura 48.** Apariencia final de los catalizadores zeolíticos modificados con cobre.

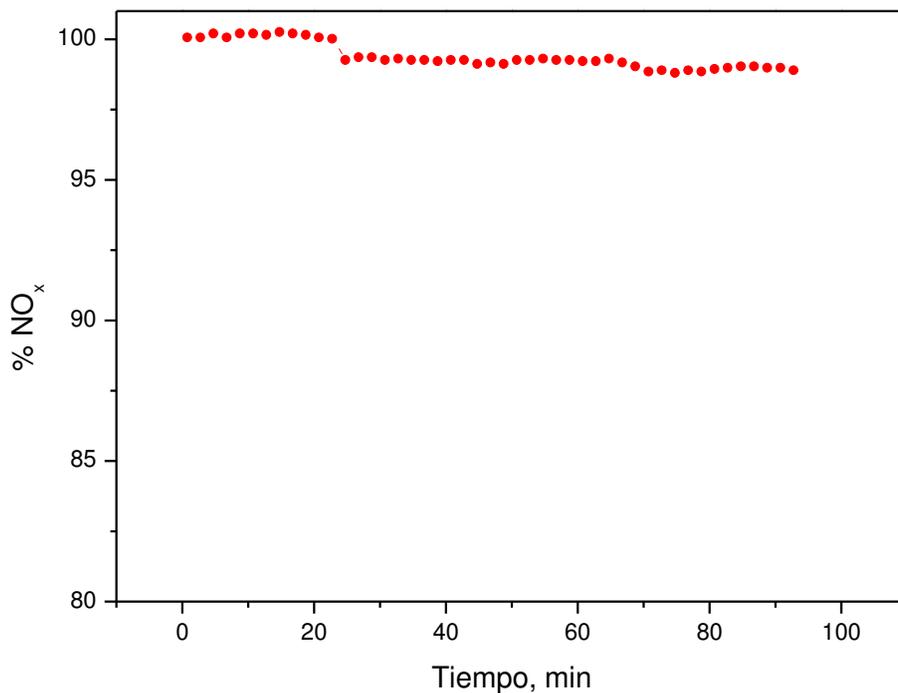
Debido a que se utilizó un tubo de acero inoxidable como reactor (en lugar de cuarzo, el cual es más inerte y por lo tanto más popular en este tipo de aplicaciones de laboratorio), se llevó a cabo una prueba RCS en blanco, donde

sólo se hizo pasar la mezcla de reacción (excepto el amoníaco), pero se omitió incluir el catalizador. Esto permitió evaluar la capacidad del acero inoxidable para reducir el  $\text{NO}_x$  por sí mismo. La temperatura se incrementó desde 25 °C hasta 700 °C a lo largo de 90 minutos.



**Figura 49.** Configuración del sistema para conversión de  $\text{NO}_x$ .

Los resultados para la reacción blanco de RCS se observan en la Figura 50. Como puede observarse, sólo se redujo una cantidad muy pequeña de  $\text{NO}_x$  (nunca más de 3% de la mezcla total). Debido a esta observación, la cantidad convertida se consideró despreciable y por lo tanto se puede concluir que el acero inoxidable es un material esencialmente inerte para el propósito de esta investigación.



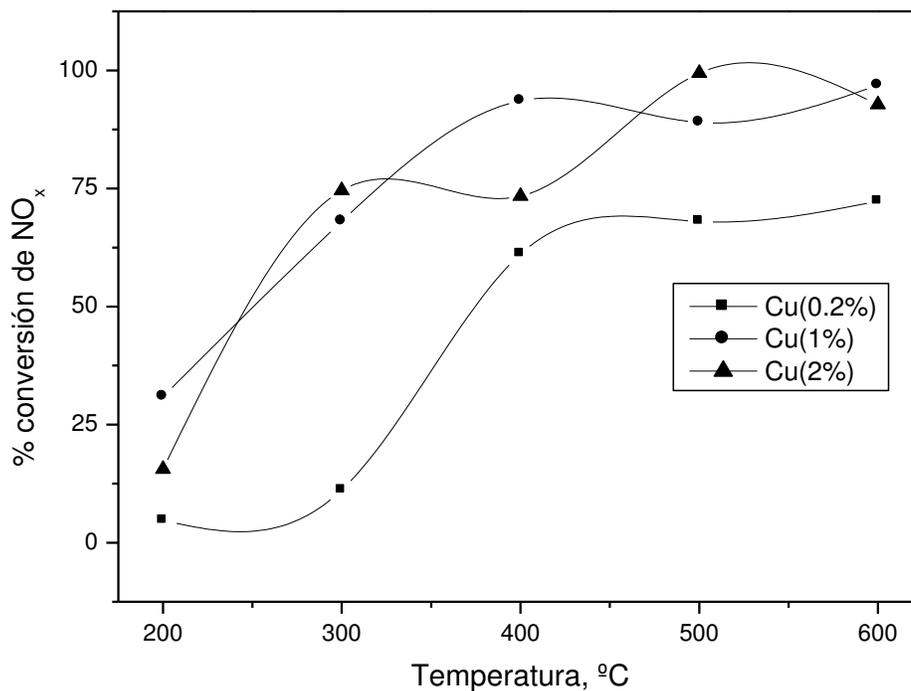
**Figura 50.** Experimento blanco, usando un flujo de 1,000 ppm de NO a través del reactor de acero inoxidable, de 200 a 700 °C.

### 6.2.1. Resultados para el catalizador Cu-ZSM5

En las siguientes secciones se exponen los resultados obtenidos para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con el catalizador de Cu-ZSM5, además de las diferentes técnicas de caracterización del catalizador.

#### 6.2.1.1. Reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub>

La Figura 51 muestra los resultados para la RCS de NO<sub>x</sub>, utilizando catalizadores con distintas proporciones de cobre. Aunque previamente se han reportado que altas concentraciones de metales (a veces hasta 5%) en zeolitas tienen el mejor comportamiento catalítico en el proceso de NH<sub>3</sub>-RCS de NO<sub>x</sub> [115], los resultados presentados muestran que aún con bajos contenidos de metal, se puede obtener un buen desempeño de RCS. Incluso con el contenido más bajo de cobre (0.2%), se obtiene un 61% de conversión de NO<sub>x</sub> a 400 °C, mientras que a los 500 °C, este mismo catalizador mostró una conversión de 68%. El catalizador Cu(0.2%)ZSM5 tuvo un comportamiento más estable a temperaturas elevadas; sin embargo, la habilidad para convertir los NO<sub>x</sub> no se incrementó tanto como en el salto de 300 a 400 °C.



**Figura 51.** Comparación entre la conversión de  $\text{NO}_x$  para zeolitas ZSM5 modificadas con distintas proporciones de Cu, de 200 a 600 °C.

Como era de esperarse, el desempeño en la conversión de  $\text{NO}_x$  se incrementó a mayor concentración de metal en la zeolita. A 500 y 600 °C, los catalizadores con 1 y 2% de Cu mostraron resultados similares de reducción de  $\text{NO}_x$ , y en algunos casos cuando la zeolita tenía 1% de cobre, tuvo un mejor desempeño en el proceso RCS. Esto puede deberse a una mejor dispersión del metal en el catalizador, lo cual promueve una mayor actividad catalítica. Los catalizadores con cobre mostraron la conversión de  $\text{NO}_x$  más alta a temperaturas superiores a los 500 °C, con una fluctuación entre 90 y 100% de conversión en este rango. Previamente se ha reportado que para algunos catalizadores comerciales

intercambiados con cobre, la conversión de NO<sub>x</sub> disminuye gradualmente a mayores temperaturas [69].

### 6.2.1.2. Caracterización del catalizador

6.2.1.2.1. Espectrometría de absorción atómica (AAS) En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en absorción atómica para el contenido de cobre en las zeolitas modificadas. Como puede observarse, los porcentajes experimentales son muy similares a los pretendidos de acuerdo con la metodología de modificación por intercambio iónico.

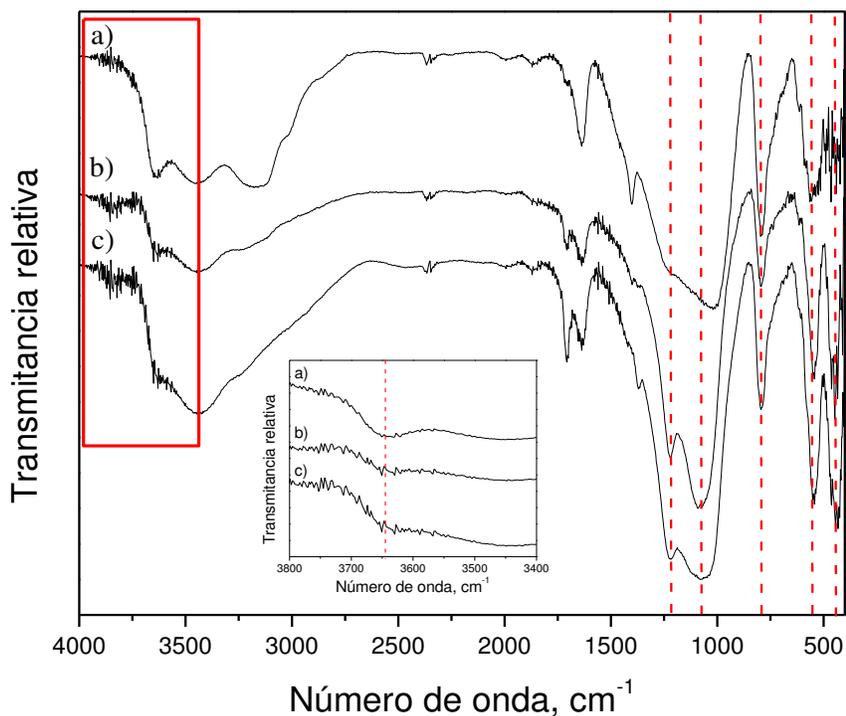
**Tabla 3.** Concentración de cobre pretendida por intercambio iónico, y composición elemental calculada con absorción atómica después de la modificación de las zeolitas ZSM5 con cobre.

Muestra	Contenido de Cu por intercambio iónico (wt. %)	Contenido de Cu experimental (wt. %)
Cu(0.2%)ZSM5	0.2	0.14
Cu(1%)ZSM5	1.0	0.86
Cu(2%)ZSM5	2.0	1.28

#### 6.2.1.2.2. FT-IR

Debido a que los resultados de FT-IR fueron casi idénticos para todos los catalizadores modificados con cobre, independientemente de su contenido de metal, sólo se incluyeron los resultados para el catalizador Cu(2%)ZSM5 en esta sección.

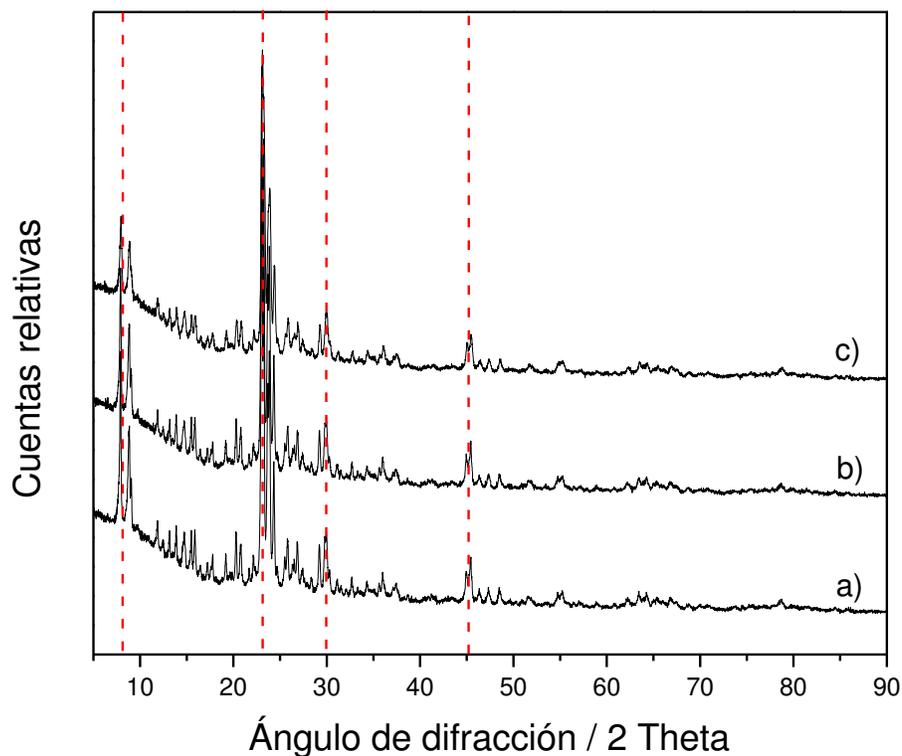
El espectro FT-IR de las zeolitas Cu(2%)ZSM5 frescas y usadas se muestran en la Figura 52. El espectro de vibración corresponde claramente con el de la zeolita NH<sub>4</sub>-ZSM5, pero se puede observar una señal característica en la región  $\nu$ OH (acercamiento), donde puede localizarse una banda en 3610 cm<sup>-1</sup>, la cual generalmente se asigna a los sitios ácidos de Brønsted relacionados con los grupos hidroxilo de la zeolita (Si-(OH)-Al) [116]. Se puede observar claramente que la intensidad de esta banda se debilita a mayores temperaturas de reacción, y casi desaparece cuando el proceso de RCS de NO<sub>x</sub> se lleva hasta 600 °C. Se ha demostrado que estos resultados son consistentes con la pérdida de sitios ácidos de Brønsted y esto puede relacionarse con la remoción de aluminio de la matriz del catalizador Cu-ZSM5 [117]



**Figura 52.** Espectros FTIR para la muestra Cu(2%)ZSM5, con un acercamiento en la región  $\nu\text{OH}$  para a) la muestra fresca, b) después de reaccionar a 200 °C, y c) después de reaccionar a 600 °C.

Las bandas debajo de  $1300\text{ cm}^{-1}$  son características de la zeolita en su forma pura adquirida para esta investigación,  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ . Las señales a  $1225$  y  $1070\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con las vibraciones de estiramiento asimétrico para el Si-Al tetraédrico, y la señal a  $800\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración de estiramiento asimétrico del grupo Si-O. La banda a  $545\text{ cm}^{-1}$  es característica de los enlaces Si-O en anillos dobles de cinco miembros, mientras que la señal en  $430\text{ cm}^{-1}$  se asigna regularmente a los enlaces Si/Al- $\text{O}_4$  tetraédricos [118, 119].

6.2.1.2.3. XRD. La Figura 53 muestra los resultados de XRD obtenidos para el catalizador Cu(2%)ZSM5 fresco y usado.



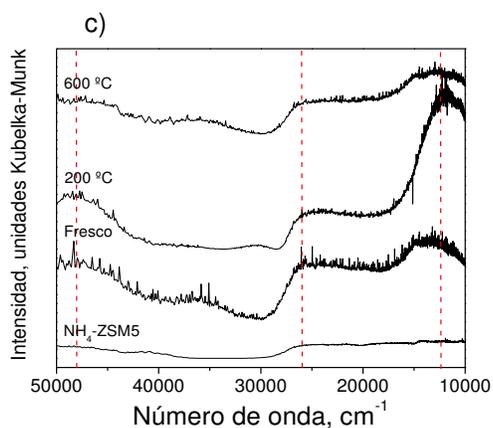
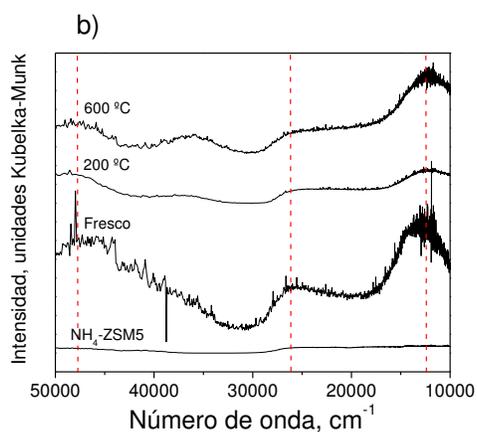
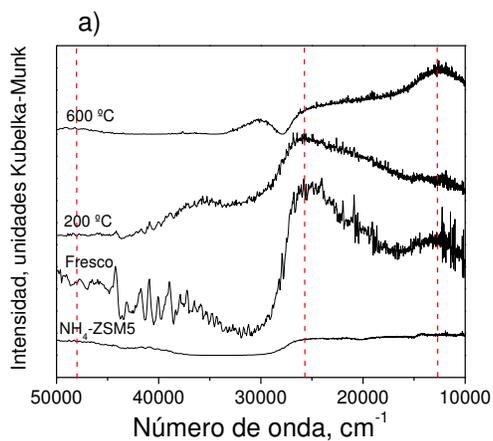
**Figura 53.** Patrones de XRD para la muestra Cu(2%)ZSM5, para a) el catalizador fresco, b) después de reaccionar a 200 °C, y c) después de reaccionar a 600 °C.

Los picos definidos y esbeltos son prueba de que los catalizadores son altamente cristalinos. Se pueden observar los picos característicos del material NH<sub>4</sub>-ZSM5 (JCPDS 44-0002), especialmente en los ángulos de difracción de 7.94, 23.08, 30,04 y 45.35. Sin embargo, no se encontró señal del cobre en el análisis de XRD, lo cual puede indicar que las fases de Cu no están lo suficientemente bien

desarrolladas o que los dominios son demasiado pequeños como para generar la periodicidad necesaria para la difracción [117].

6.2.1.2.4. UV-Visible. Los resultados obtenidos por la caracterización en la región de UV-Visible se resumen en la Figura 54, para las zeolitas modificadas con distintos contenidos de cobre. Cuando se usan unidades de transmitancia o absorbancia en una gráfica que muestra un espectro de UV-Visible, se asume que se utilizó un modo de transmisión; sin embargo, debido a que nuestros análisis se llevaron a cabo utilizando el modo de reflectancia difusa, se usaron las unidades Kubelka-Munk, las cuales relacionan la intensidad de la luz reflectada y difusa con la concentración [120].

Se pueden realizar algunas discusiones importantes a partir de la Figura 54. Primero que nada, se pueden encontrar tres señales características en UV-Visible atribuidas al Cu. Todas las muestras de Cu-ZSM5 mostraron una banda centrada en  $12,300 - 12,700 \text{ cm}^{-1}$ , la cual ha sido asignada a las zeolitas con  $\text{Cu}^{2+}$  hidratado, y se relaciona con la transición d-d que ocurre en los complejos acuosos de  $\text{Cu}^{2+}$  octaédricos distorsionados [121].



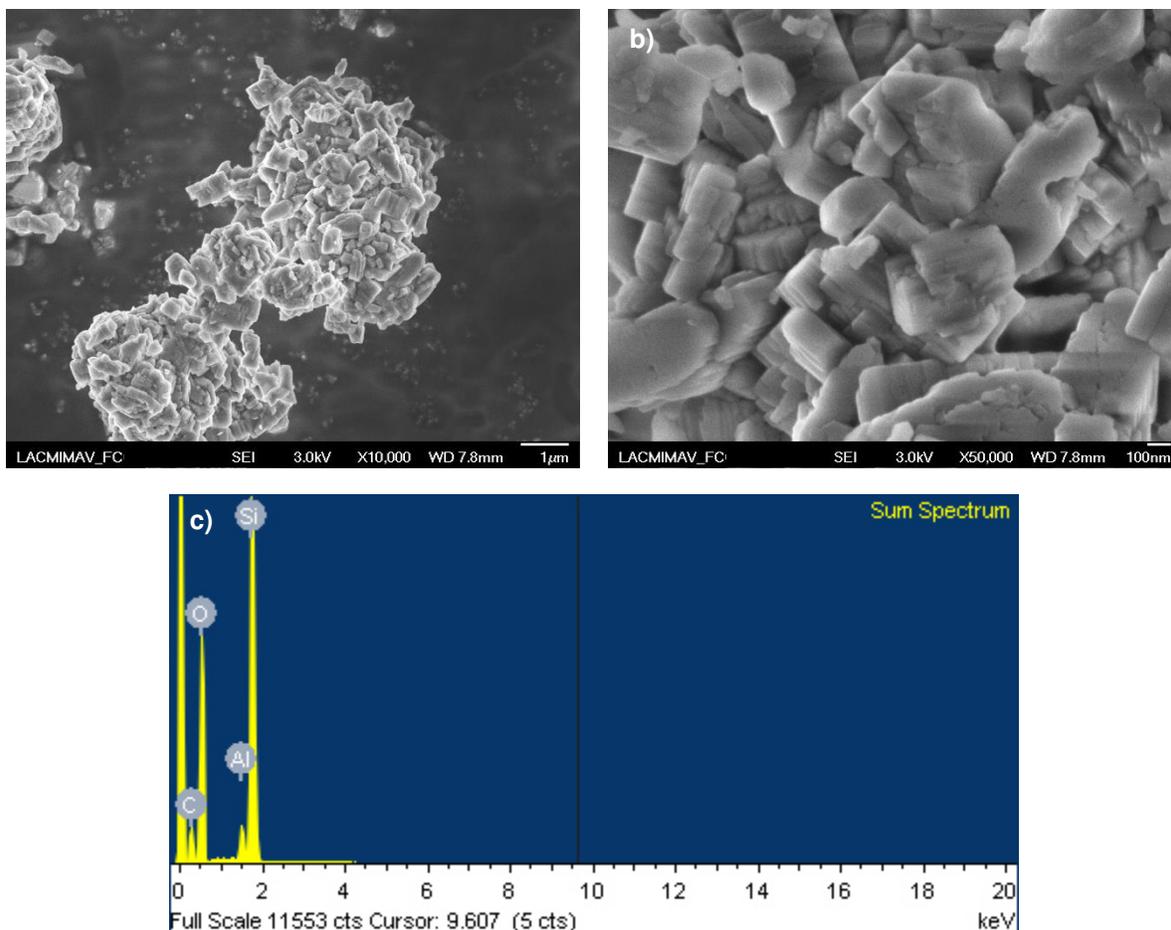
**Figura 54.** Espectros UV-Visible para los catalizadores Cu-ZSM5 frescos y usados: a) Cu(0.2%), b) Cu(1%), c) Cu(2%).

Otra señal característica observada en todos los catalizadores de Cu-ZSM5 fue la banda en  $47,000\text{ cm}^{-1}$ , la cual está relacionada con complejos acuosos de  $\text{Cu}^{2+}$ , y corresponde con una transición de transferencia de carga de ligando a metal (LMCT por sus siglas en inglés) [122, 123]. También se puede observar otra señal de absorción en  $25,500\text{ cm}^{-1}$ , la cual se ha identificado con el LMCT de racimos de núcleos de óxidos de cobre (dímeros axiales o cuadrados planares) [124, 125]. En todos los casos, la intensidad de estas bandas relacionadas con cobre se incrementó a mayor contenido del metal en la zeolita, lo cual está de acuerdo con la metodología utilizada. Sin embargo, a temperaturas de reacción más elevadas, las bandas tienden a volverse menos intensas (comparadas con la señal de los catalizadores frescos), siendo más notable la disminución en la intensidad en la señal en  $47,000\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, la señal en  $25,500\text{ cm}^{-1}$  mantiene su intensidad en todas las temperaturas evaluadas, lo cual nos hace concluir que aunque ambas formas de  $\text{Cu}^{2+}$  están presentes (complejos acuosos y óxido metálico), son los óxidos los que son más estables térmicamente en el catalizador. Los núcleos de óxido de cobre han sido asociados con la liberación de  $\text{O}_2$  de la superficie del catalizador, lo cual se ha demostrado que promueve la descomposición de NO y por lo tanto favorece una actividad más elevada del Cu-ZSM5 [125, 126]. Esto explica de forma evidente los resultados de alta conversión de  $\text{NO}_x$  observados en la Figura 51, donde el catalizador con el menor contenido de cobre no alcanzó a mostrar el mismo desempeño que los otros dos, debido a la falta de suficientes núcleos de óxidos de cobre (aunque en la Figura 54a aparentemente se muestra una mayor intensidad en la banda a  $25,500\text{ cm}^{-1}$ , lo cual puede explicarse debido a distintas intensidades en Kubelka-Munk). Una

comparación entre los tres catalizadores frescos muestra que las zeolitas con mayores cargas metálicas presentan una señal más intensa).

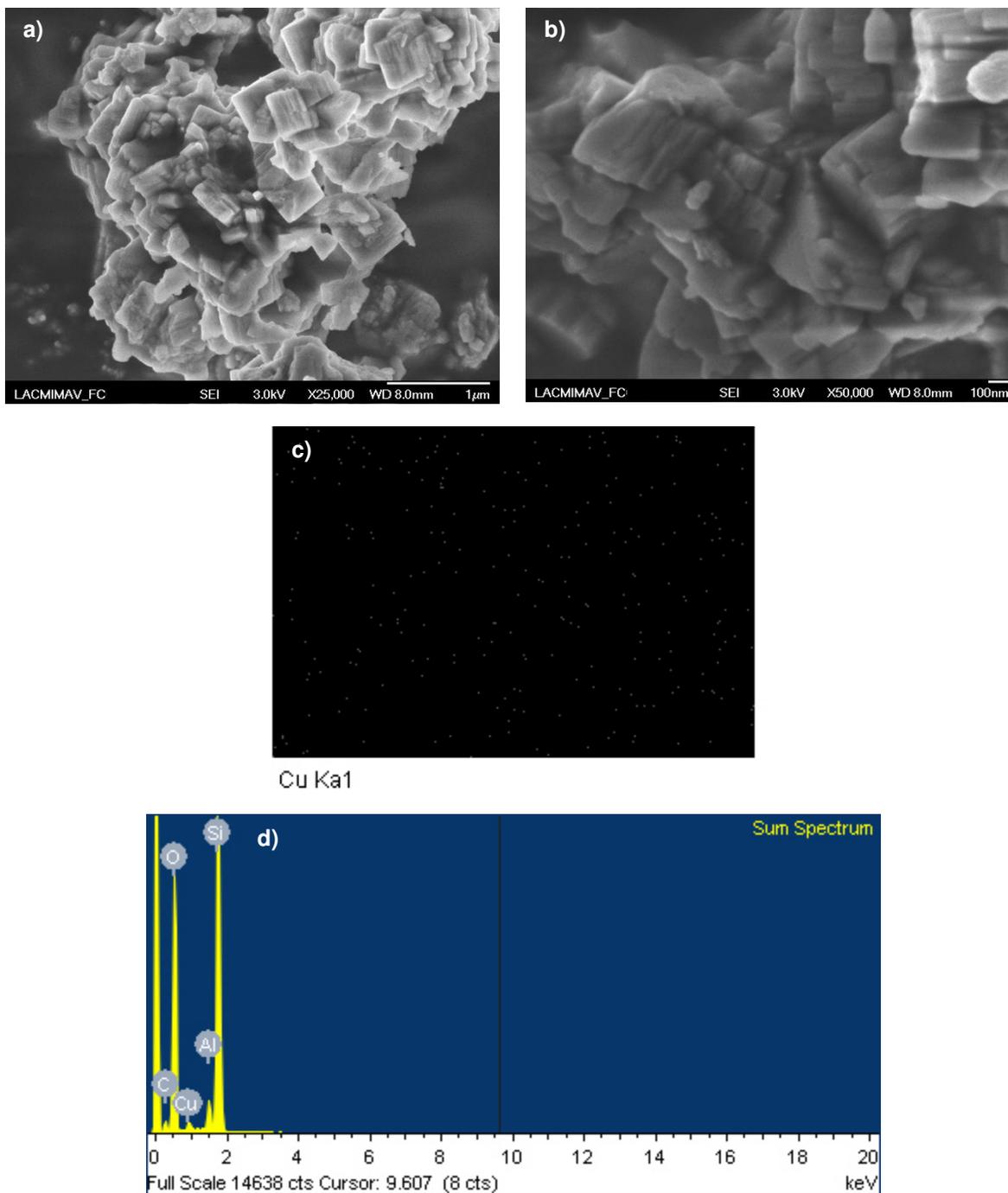
6.2.1.2.5. SEM Para evaluar la morfología general y la presencia de cobre en el catalizador se analizaron muestras de  $\text{NH}_4\text{ZSM5}$  y  $\text{Cu}(2\%)\text{ZSM5}$  por SEM y EDS, para analizar la diferencia de este material antes y después de la modificación metálica por intercambio iónico en fase acuosa. Los resultados obtenidos se muestran en las Figura 55 y Figura 56.

En las micrografías se determinó que, mientras que las partículas de zeolita forman aglomeraciones con tamaños de entre 650 y 850 nm en la zeolita  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  sin modificar, al modificarla con Cu el tamaño de los aglomerados de catalizador se reduce en más de la mitad, para ahora mostrar tamaños de entre 300 y 450 nm. Sin embargo, la morfología de los cristales no varía, siendo estos cúbicos tanto antes como después de la modificación con cobre, lo cual concuerda con estudios previos con este tipo de materiales [127, 128].



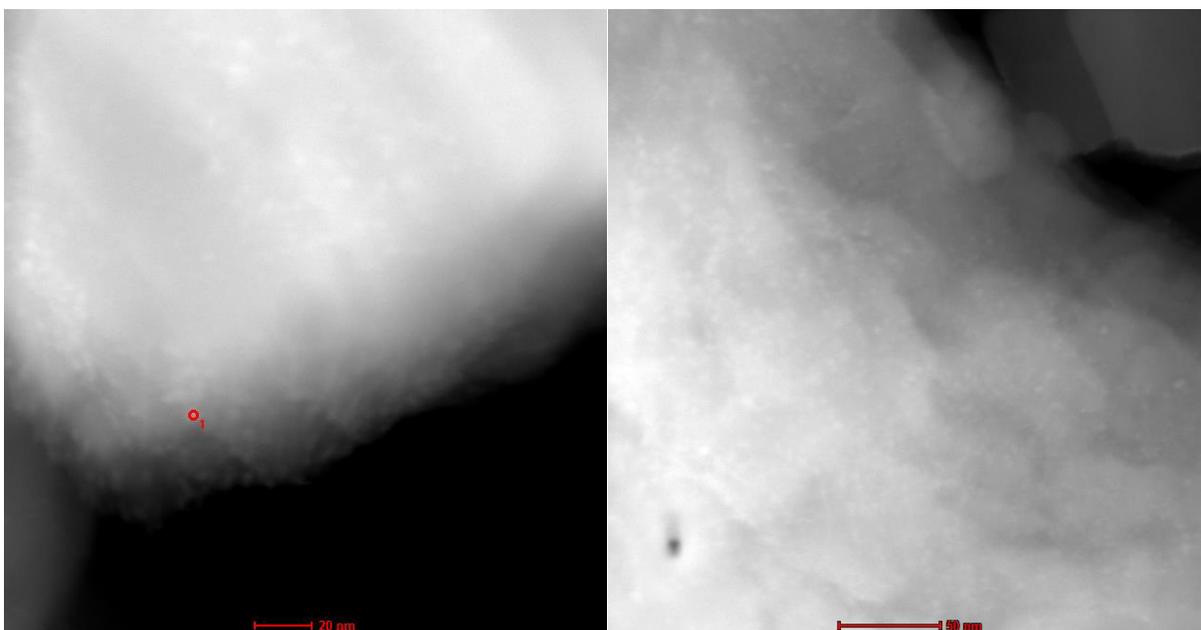
**Figura 55.** Caracterización por SEM de la zeolita  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ : a) micrografía con resolución de 1  $\mu\text{m}$ , b) micrografía con resolución de 100 nm, c) espectro de EDS.

En los espectros de EDS pueden observarse claramente señales de cobre en aproximadamente 0.95 y 8.1 keV (Figura 56d) para el catalizador  $\text{Cu}(2\%)\text{ZSM5}$ , las cuales están ausentes para la zeolita sin modificar (Figura 55c). El mapeo de Cu muestra la ausencia de aglomeraciones de las partículas de cobre, con lo cual puede confirmarse que estas se encuentran dispersas de forma homogénea sobre la zeolita ZSM5 (Figura 56c).



**Figura 56.** Caracterización por SEM del catalizador Cu(2%)ZSM5: a) micrografía con resolución de 1 μm, b) micrografía con resolución de 100 nm, c) mapeo elemental de Cu en el catalizador, d) espectro de EDS.

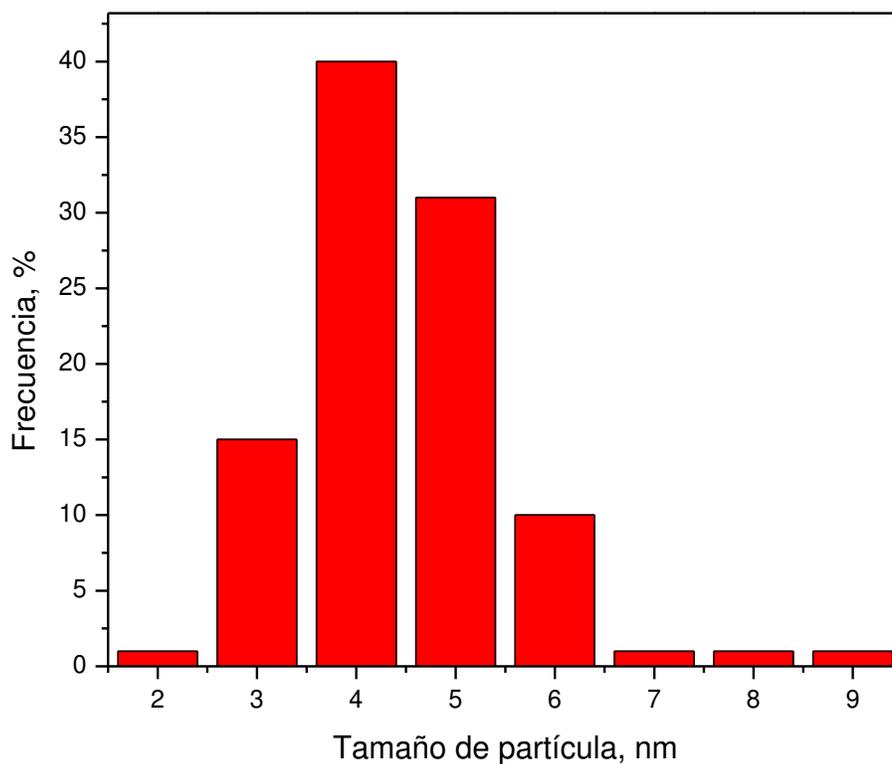
6.2.1.2.6. STEM. Los resultados obtenidos del análisis de STEM para el catalizador fresco Cu(2%)ZSM5 se muestran en la Figura 57. Las imágenes de STEM se tomaron para examinar la morfología de las especies de cobre sobre el soporte de ZSM5.



**Figura 57.** Micrografía de STEM del catalizador de Cu(2%)ZSM5 fresco, mostrando dos áreas distintas del material.

Se pueden observar claramente los canales de la zeolita en las micrografías de STEM; sin embargo, no se pudo establecer si las partículas de cobre se encontraban dentro de los canales o en la superficie del soporte. Las partículas de cobre observadas eran esféricas (óxidos de cobre, como se discutió en los resultados de UV-Visible mostrados en la sección anterior). También puede observarse una dispersión aparentemente uniforme y homogénea.

El análisis del tamaño de partícula (calculado usando el software TIA provisto por la compañía FEI para las micrográficas de STEM) en la Figura 58 parece confirmar la afirmación de que se tienen partículas con una dispersión uniforme, debido a la predominancia de partículas de tamaño 4 y 5 nm, en lugar de formar agregados de tamaños mayores, los cuales se ha demostrado previamente que pueden tener tamaños de entre 15 y 30 nm [129, 130].



**Figura 58.** Análisis de distribución del tamaño de partícula del catalizador Cu(2%)ZSM5 fresco.

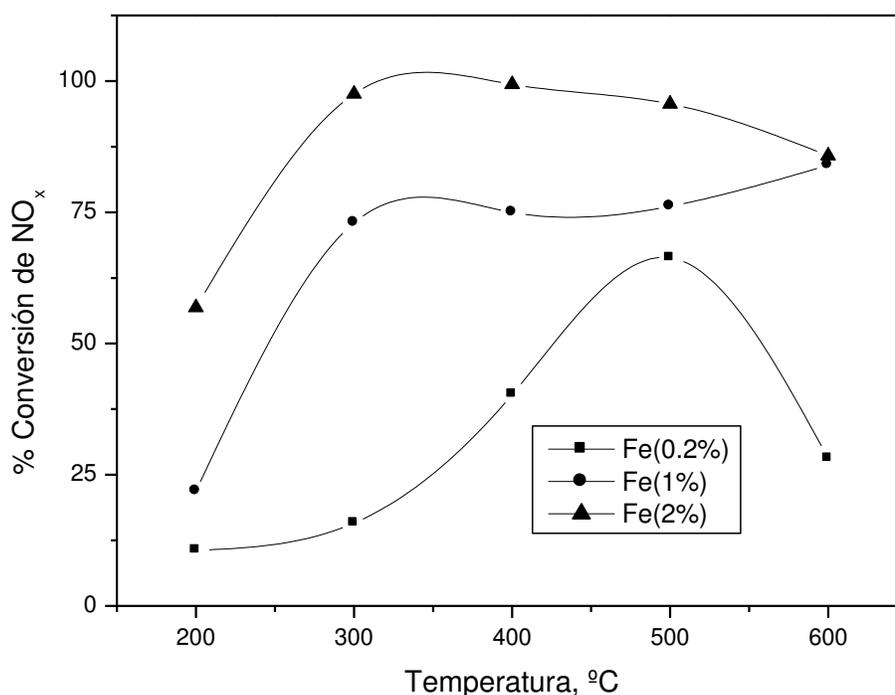
## 6.2.2. Resultados para el catalizador Fe-ZSM5

En las siguientes secciones se exponen los resultados obtenidos para la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  con el catalizador de Fe-ZSM5, además de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para evaluar las características del catalizador.

### 6.2.2.1. Reducción catalítica selectiva de $\text{NO}_x$

Los resultados para la conversión de  $\text{NO}_x$  utilizando catalizadores de Fe-ZSM5 con distintos contenidos de metal en la zeolita se muestran en la Figura 59. Como puede observarse, también se obtuvieron altas conversiones, las cuales superaron el 95% de efectividad entre 300 y 500 °C (para el catalizador con 2% de Fe), y el 70% de conversión para el catalizador con 1% de hierro, en el mismo rango de temperaturas. Para los 600 °C, las zeolitas con 1 y 2% de Fe registraron casi el mismo porcentaje de conversión de  $\text{NO}_x$ , en 84 y 86%, respectivamente. El catalizador con 0.2% de Fe mostró un incremento en la conversión de  $\text{NO}_x$  con respecto a la temperatura de 300 a 500 °C; sin embargo, cuando se llevó a cabo la reacción en 600 °C el desempeño de este material disminuyó drásticamente, reduciendo sólo un 30% de los  $\text{NO}_x$ . Para todos los contenidos de hierro, los

catalizadores mostraron las conversiones más bajas a las menores temperaturas de reacción (200 °C). Sin embargo, puede verse una clara tendencia debajo de 500 °C, en la cual a mayor contenido de Fe en la zeolita, se obtiene una mayor conversión de NO<sub>x</sub>.



**Figura 59.** Comparación entre la conversión de NO<sub>x</sub> para zeolitas ZSM5 modificadas con distintas proporciones de Fe, de 200 a 600 °C.

La Tabla 4 muestra una comparación entre los resultados de conversión de NO<sub>x</sub> reportados en investigaciones anteriores utilizando catalizadores de Fe-ZSM5 y los valores obtenidos en este estudio.

**Tabla 4.** Comparación de resultados para conversión de NO<sub>x</sub> con Fe-ZSM5.

Autores	Referencia	% Fe	% de conversión de NO <sub>x</sub>				
			200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
Esta investigación	---	0.2	11	16	40	66	28
		1	22	73	75	76	84
		2	57	98	99	96	86
Metkar <i>et al.</i>	131	3	13	45	90	92	90
Shi <i>et al.</i>	72	3.5	20	87	91	84	---
Devadas <i>et al.</i>	132	11.4	13	48	88	---	---

Puede verse claramente que, aunque como ya se mencionó en la sección 6.2.1.1, se ha reportado que contenidos altos de metal en la zeolita promueven una mejor conversión de NO<sub>x</sub>, para el caso de los catalizadores modificados en esta investigación se obtienen mejores resultados de reducción de NO<sub>x</sub> en todos los rangos de temperaturas, aunque el efecto luce más marcado en temperaturas menores de 400 °C. Otro detalle que puede notarse de la Tabla 4 es que, de acuerdo con otras investigaciones, la conversión de NO<sub>x</sub> por parte de los catalizadores de Fe-ZSM5 también tiende a incrementarse de temperatura ambiente hasta 400 °C, para luego quedarse estable entre 400 y 500 °C, y disminuir a temperaturas mayores. Este mismo comportamiento también se observó en los catalizadores utilizados en esta investigación.

## 6.2.2.2. Caracterización del catalizador

6.2.2.2.1. Espectrometría de absorción atómica. En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos en absorción atómica para el contenido de hierro en las zeolitas modificadas. Como puede observarse, los porcentajes experimentales son similares a los pretendidos de acuerdo con la metodología de modificación por intercambio iónico, pues el contenido real de metal osciló entre 47 y 24% más que lo pretendido (excepto en el caso del Fe(0.2%), donde se obtuvo experimentalmente un contenido 80% más alto que lo pretendido por la metodología de intercambio iónico).

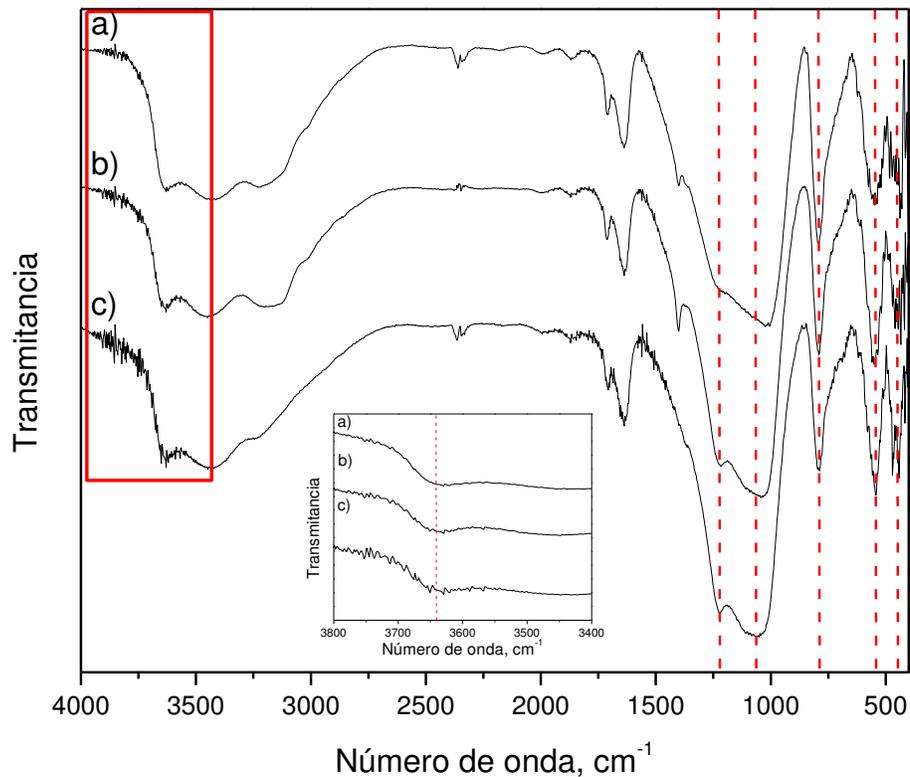
**Tabla 5.** Concentración de hierro pretendida por intercambio iónico, y composición elemental calculada con absorción atómica después de la modificación de las zeolitas ZSM5 con Fe.

Muestra	Contenido de Fe por intercambio iónico (wt. %)	Contenido de Fe experimental (wt. %)
Fe(0.2%)ZSM5	0.2	0.18
Fe(1%)ZSM5	1.0	0.62
Fe(2%)ZSM5	2.0	1.47

6.2.2.2.2. FT-IR. Igual como ocurrió para el catalizador con cobre, las zeolitas modificadas con hierro mostraron resultados muy parecidos en el espectro de FT-

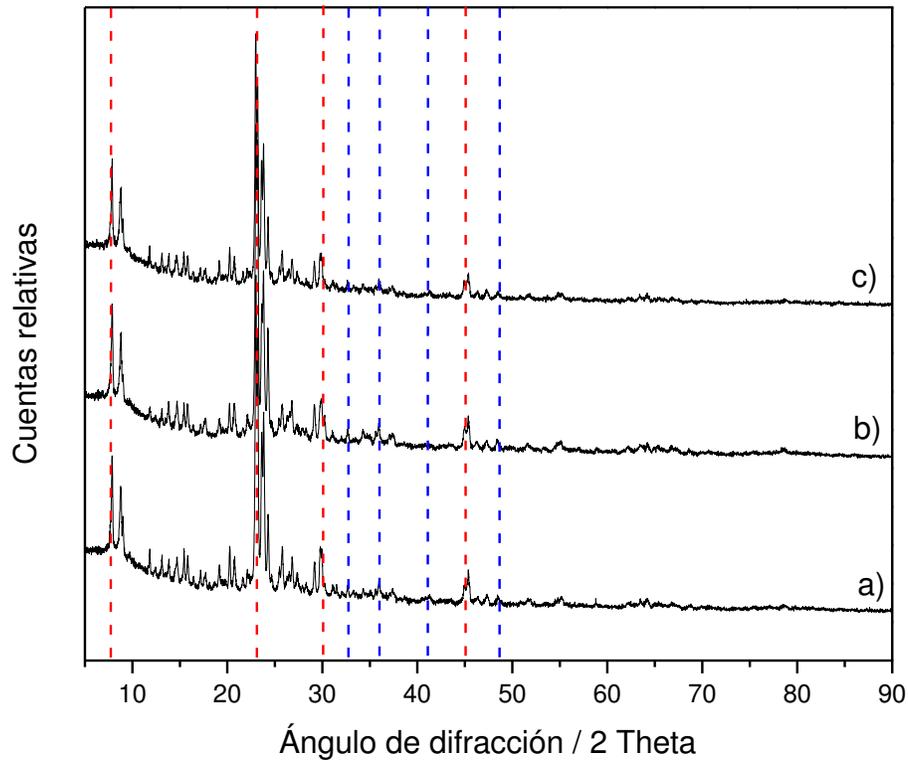
IR, independientemente de la concentración de metal sobre el soporte. Por lo tanto, solo se incluyeron los resultados correspondientes al catalizador Fe(2%)ZSM5.

La Figura 60 muestra los resultados obtenidos en FT-IR para el catalizador Fe(2%)ZSM5 fresco y después de la reacción de RCS. Los resultados obtenidos lucen idénticos entre sí e iguales a los mostrados en la Figura 52 para el catalizador de Cu(2%)ZSM5. En el acercamiento de la región  $\nu\text{OH}$  puede verse la señal en  $3640\text{ cm}^{-1}$ , que en el caso de los catalizadores Fe-ZSM5 se asigna al estiramiento del grupo OH de los sitios ácidos de Brønsted debido a la interacción de grupos hidroxilo en la superficie del soporte con grupos  $\text{NH}_3$  [133]. Anteriormente se ha reportado que este tipo de interacciones pueden reflejar la concentración relativa de sitios ácidos de Brønsted sobre el catalizador de Fe-ZSM5 [134, 135]. También puede observarse una disminución en la intensidad de esta banda, aunque menos pronunciada en el caso del catalizador modificado con Fe. Las señales a números de onda menores de  $1300\text{ cm}^{-1}$  son todas consistentes con la zeolita ZSM5 pura, como ya se explicó en la sección 6.2.1.2.2.



**Figura 60.** Espectros FTIR para la muestra Fe(2%)ZSM5, con un acercamiento en la región  $\nu\text{OH}$  para a) la muestra fresca, b) después de reaccionar a 200 °C, y c) después de reaccionar a 600 °C.

6.2.2.2.3. XRD. La Figura 61 muestra los resultados de XRD obtenidos para el catalizador Fe(2%)ZSM5, antes y después de ser usado en la reacción de RCS de  $\text{NO}_x$ . Igual que para el caso del catalizador con cobre, se pueden observar picos definidos y esbeltos, lo cual es prueba de la cristalinidad del material. Las señales características del soporte de zeolita ZSM5 siguen siendo visibles (JCPDS 44-0002).

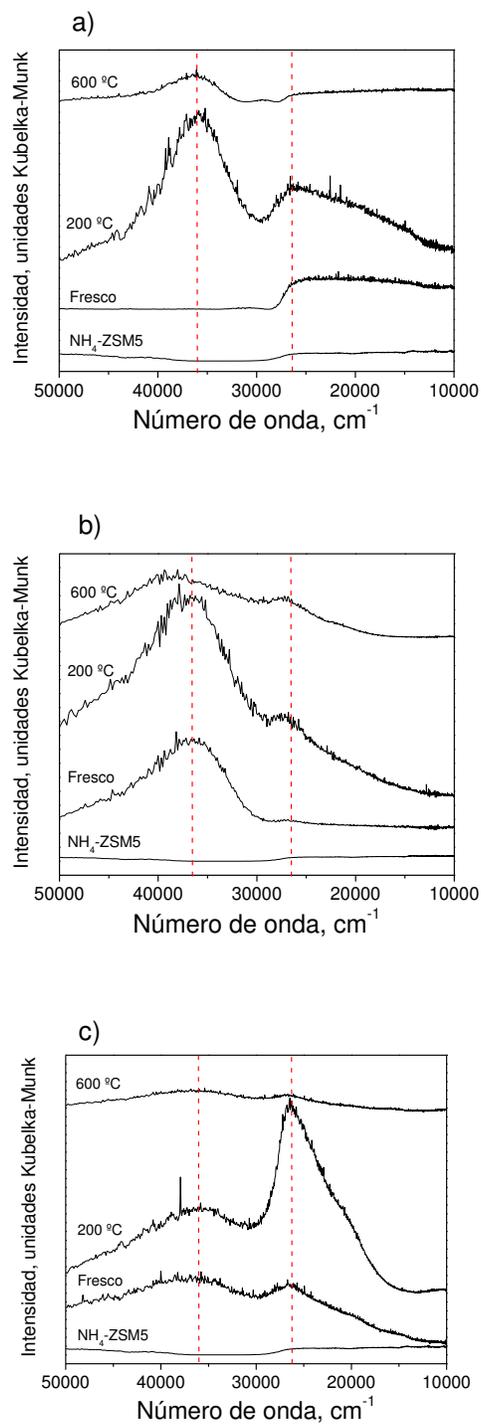


**Figura 61.** Patrones de XRD para la muestra Fe(2%)ZSM5, para a) el catalizador fresco, b) después de reaccionar a 200 °C, y c) después de reaccionar a 600 °C. Las líneas rojas representan las señales atribuibles a la zeolita NH<sub>4</sub>-ZSM5, mientras que las líneas azules corresponden con las señales de las partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Aunque de igual forma fue imposible distinguir las señales del Fe en la zeolita, se ha reportado previamente que cuando la zeolita ZSM5 es modificada por intercambio iónico en medio acuoso con Fe no se observan señales características en XRD de las partículas de hierro, aún cuando sí están presentes en el medio [136]. Experimentos previos han mostrado la presencia de partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que presentan señales en ángulos de difracción de 33.1, 35.6, 40.9 y 49.5 [72, 137].

6.2.2.2.4. UV-Visible. La Figura 62 muestra los resultados obtenidos por espectroscopía de UV-Visible para los catalizadores Fe-ZSM5. Las dos principales señales que se repiten son en  $35,500$  y  $26,000\text{ cm}^{-1}$ , esto es, en la región de ultravioleta. La absorción de energía en esta región se relaciona con transiciones LMCT del átomo de oxígeno al  $\text{Fe}^{3+}$ , la cual ocurre desde los orbitales 2p del O hacia los orbitales 3d parcialmente ocupados del Fe [137]. La señal en  $35,500\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con sitios  $\text{Fe}^{3+}$  aislados en posiciones octaédricas, mientras que la señal en  $26,000\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia de racimos oligoméricos de partículas de Fe [72, 74, 137, 138, 139].

Se observa claramente un cambio en la relación de intensidades de las señales para el catalizador con 1% de Fe: la señal en  $35,500$  es más fuerte que la de  $26,000\text{ cm}^{-1}$ , siendo que para las zeolitas con contenido de metal de 0.2 y 1% se observa lo contrario. Esto significa que a mayor contenido de hierro, se forma una mayor cantidad de racimos oligoméricos de partículas de Fe, en lugar de que el metal se acumule como sitios aislados de  $\text{Fe}^{3+}$ .

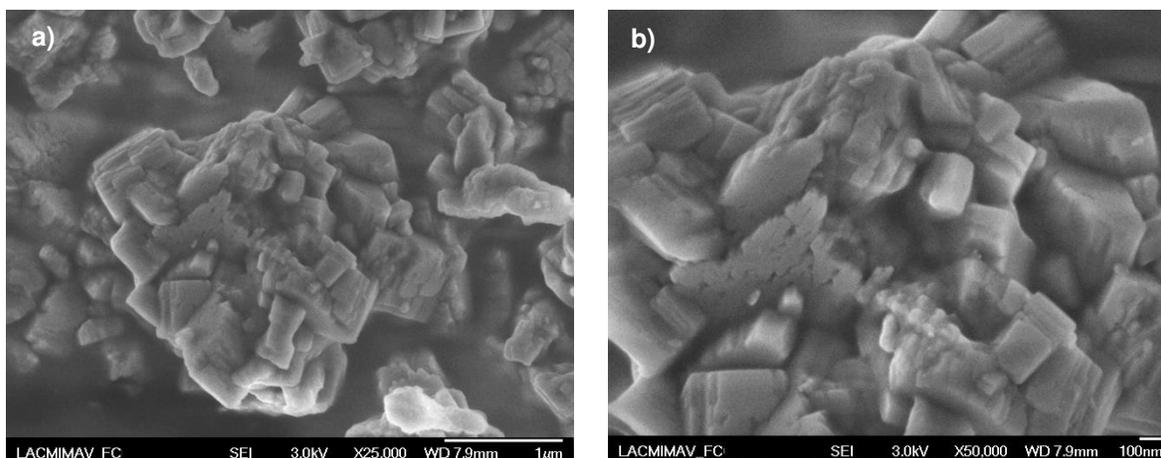


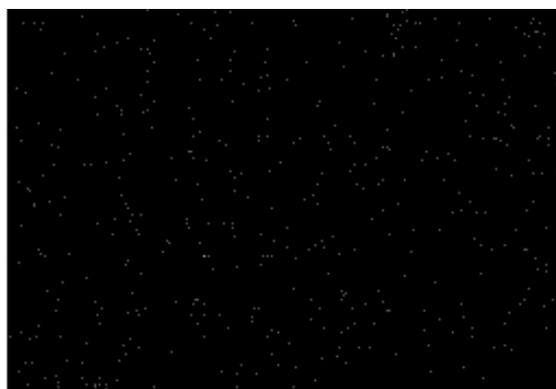
**Figura 62.** Espectros UV-Visible para los catalizadores Fe-ZSM5 frescos y usados: a) Fe(0.2%), b) Fe(1%), c) Fe(2%).

El tipo de especie de Fe sobre el catalizador de zeolita tiene un impacto fuerte sobre la conversión de  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$ . La presencia de racimos oligoméricos de Fe provocó un incremento muy marcado en la reducción de  $\text{NO}_x$  tanto a bajas como a altas temperaturas, mientras que aunque la presencia de sitios aislados de  $\text{Fe}^{3+}$  se tradujo en un incremento en la actividad solamente a bajas temperaturas. El catalizador con 0.2% de Fe mostró la menor actividad debido a la reducida cantidad de metal sobre la zeolita (también mostró las intensidades más bajas en unidades Kubelka-Munk, para todas las temperaturas, comparado con las zeolitas con mayor contenido de metal); además, se observa que la señal en  $26,000\text{ cm}^{-1}$  (relacionada con cantidad de racimos oligoméricos de Fe) para este catalizador presenta la intensidad más baja de todas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , por lo cual la conversión de  $\text{NO}_x$  disminuye drásticamente a temperaturas elevadas. Por el contrario, la presencia de una mayor cantidad de racimos oligoméricos de Fe provocaron un incremento en la reducción de  $\text{NO}_x$  a altas temperaturas para los catalizadores con 1 y 2% de Fe. Además, estas especies de Fe en combinación con los sitios aislados de  $\text{Fe}^{3+}$  provocaron una conversión más elevada a bajas temperaturas para estos catalizadores que para la zeolita con 0.2% de Fe. Esto concuerda con la explicación provista por Stevenson *et al.*, quien sugirió que la disminución en el desempeño de los catalizadores Fe-ZSM5 a bajas temperaturas se debe a una adsorción competitiva entre el  $\text{NH}_3$  y el NO sobre los sitios activos de Fe, donde el amoníaco domina a bajas temperaturas [140]. Además, Devadas *et al.* sugirió que la especie  $\text{Fe}^{3+}$ , la cual promueve la reducción de  $\text{NO}_x$  a bajas temperaturas, se reduce a  $\text{Fe}^{2+}$  con la presencia de  $\text{NH}_3$  a  $T \leq 300\text{ }^\circ\text{C}$ , y esto se traduce en una

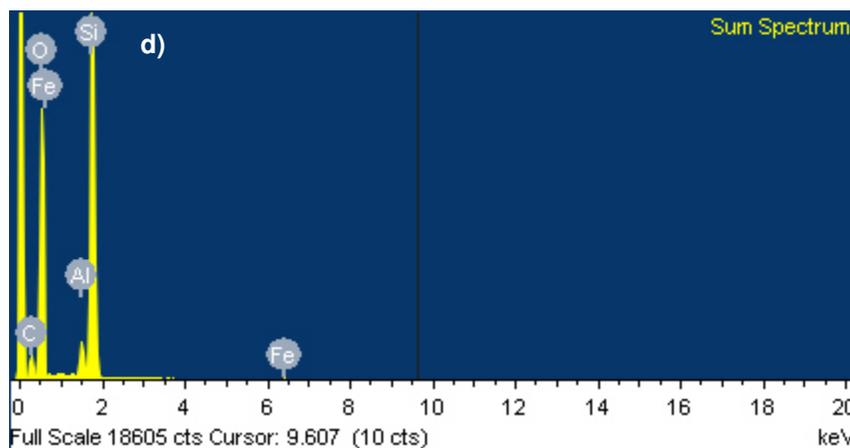
inhibición parcial de la reacción RCS a bajas temperaturas, en comparación con el desempeño a temperaturas mayores.

6.2.2.2.5. SEM. La Figura 63 muestra la caracterización por SEM y EDS del catalizador Fe(2%)ZSM5. Igual como se observó para el catalizador con cobre (Figura 56), en este caso, cuando la zeolita fue modificada con hierro, se puede observar una disminución marcada en el tamaño de los cristales, disminuyendo de un promedio de entre 650 y 850 nm (para la zeolita ZSM5 sin modificar) a entre 200 y 300 nm para el catalizador con 2% de hierro, aunque también se encontraron aglomerados de hasta casi 600 nm.





Fe Ka1



**Figura 63.** Caracterización por SEM del catalizador Fe(2%)ZSM5: a) micrografía con resolución de 1  $\mu\text{m}$ , b) micrografía con resolución de 100 nm, c) mapeo elemental de Fe en el catalizador, d) espectro de EDS.

La morfología de los cristales fue similar a la encontrada para el catalizador Cu(2%)ZSM5. Dos señales características de Fe fueron encontradas en el catalizador analizado, en aproximadamente 0.7 y 6.4 keV (Figura 63d). Estas señales estuvieron ausentes en el espectro de EDS de la zeolita ZSM5 sin modificar (Figura 55c), con lo que se confirma que la zeolita fue exitosamente modificada con Fe. Por último, el mapeo elemental muestra partículas de Fe altamente dispersas en el catalizador, lo cual pudo haber ayudado al incrementado desempeño de este material en la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$ .

## **CAPÍTULO 7**

### **CONCLUSIONES**

Los resultados presentados anteriormente nos permiten hacer las siguientes conclusiones:

- El carbamato de amonio fue el sólido que mostró el mecanismo de descomposición más simple, sin embargo, generó menos amoníaco que la urea, además de que mostró descomposición térmica a temperatura ambiente, lo que vuelve a este sólido menos deseable en aplicaciones de RCS de  $\text{NO}_x$  en lugares donde predominen altas temperaturas.
- La urea mostró la producción más alta de amoníaco de los cinco sólidos analizados, y sólo produjo ácido isociánico como subproducto gaseoso. Los productos sólidos fueron triazinas y heptazinas con alto contenido de

nitrógeno que persisten hasta casi 450 °C. A diferencia del carbamato de amonio, no es térmicamente inestable, comenzando su descomposición hasta los 150 °C. Este sólido tiene un gran potencial y aunque ya se utiliza en forma de disolución acuosa, aún no se ha comercializado en su forma sólida.

- El carbonato de guanidinio fue la única sal de guanidinio que mostró un comportamiento aceptable como precursor de NH<sub>3</sub> para aplicaciones de RCS de NO<sub>x</sub>. Generó la señal más intensa en MS para amoníaco en comparación con el resto de las sales de guanidinio, además de que también generó el máximo de NH<sub>3</sub> a la menor temperatura (200 °C) y formó la menor cantidad de sólidos residuales (12% de la masa original).
- El acetato y cloruro de guanidinio no mostraron buen comportamiento en sus respectivas descomposiciones térmicas, por lo que están descartados como potenciales precursores de NH<sub>3</sub> en aplicaciones de RCS de NO<sub>x</sub>. Ambos compuestos mostraron la generación más pobre de amoníaco de los cinco sólidos estudiados, además de que presentaron las temperaturas más altas de descomposición, de 210 y 300 °C para el acetato y cloruro de guanidinio, respectivamente. También generaron la mayor cantidad de residuos sólidos, con 17 y 30% de la masa original aún presente a los 500 °C.
- La evaluación del tamaño de cristalito permitió concluir que este parámetro tiene una influencia sobre la temperatura de descomposición de los sólidos estudiados; mientras menor era el tamaño de cristalito, la temperatura de descomposición inicial era más baja.

- La presencia de  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  y  $\text{TiO}_2$  tuvo un efecto catalítico sobre la descomposición térmica de la urea sólida. Esto es notable especialmente cuando se toma en cuenta que se utilizó un máximo de 25% de catalizador en mezcla sólida, obteniendo resultados similares a aquellos mostrados en investigaciones anteriores donde utilizan un 50% de zeolita y anatasa en mezcla. Sin embargo, para las sales de guanidinio, el efecto generalmente fue negativo en cuanto a su descomposición térmica.
- La caracterización de la descomposición térmica de los sólidos promotores de  $\text{NH}_3$  por calorimetría de barrido diferencial permitió observar que la zeolita  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  por lo general ayudó a disminuir la entalpía total involucrada en la descomposición térmica hasta valores entre 800 y 850 J/g (excepto el cloruro de guanidinio, que aunque mostró una reducción en la entalpía en comparación con el sólido original, aún tuvo valores de 1050 J/g). La presencia de anatasa en mezcla sólida también promovió reducciones en la entalpía, pero por lo general en valores menores que con zeolita (excepto para el acetato de guanidinio).
- Los catalizadores de zeolita modificados con 2% de Cu y Fe mostraron reducciones de  $\text{NO}_x$  mayores a 85% a temperaturas mayores de 500 °C, y mayores a 90% entre 300 y 500 °C respectivamente, utilizando  $\text{NH}_3$  como agente reductor. Esto demuestra que la presencia de contenidos bajos de metal también presenta un alto desempeño, lo cual es importante tomando en cuenta que actualmente se prefiere utilizar contenidos de metal de entre 3 y 5%.

- De acuerdo con los análisis de UV-Visible, las especies de cobre encontradas en el catalizador modificado con este metal correspondieron con complejos acuosos de  $\text{Cu}^{2+}$  y óxidos de cobre. De estas dos especies, los óxidos de cobre son los más térmicamente estables, por lo cual su presencia en mayor cantidad en las zeolitas modificadas con 1 y 2% favoreció un incremento en la reducción de  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$ .
- Para las zeolitas modificadas con hierro, se encontró que las especies de Fe correspondían a sitios aislados de  $\text{Fe}^{3+}$  y racimos oligoméricos de partículas de hierro, con las primeras especies favoreciendo principalmente la conversión de  $\text{NO}_x$  a bajas temperaturas, y las segundas promoviendo la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno tanto a bajas como a altas temperaturas.
- Los análisis con SEM y EDS mostraron que para todos los casos, la morfología de los catalizadores fue cúbica y estrechamente relacionada con aquella mostrada por la zeolita sin modificar ( $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ ), aunque con menores tamaños de cristal. Además se pudo confirmar las partículas de Fe y Cu estaban altamente dispersas en la superficie de la zeolita. Esto pudo haber impactado positivamente en el desempeño de estos materiales como catalizadores de la conversión de  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$ .

## CAPÍTULO 8

### BIBLIOGRAFÍA

1. Key World Statistics. *International Energy Agency* (2012)
2. World Report *International Energy Agency* (2014)
3. B. Belzowski, P. Green. Total cost of ownership: A gas versus diesel comparison. *Investigation research for Robert Bosch Company* (2013)
4. E. Kates, W. Luck. Motores diesel y de gas de alta compresión. *Editorial Reverté* (2003) ISBN: 84-291-4837-X
5. Self Study Programme 230: Motor vehicle exhaust emissions. Volkswagen AG, Wolfsburg (2012)
6. M. Votsmeier, T. Kreuzer, J. Gieshoff, G. Lepperhoff. Automobile exhaust control. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2012)

7. J. Miller, C. Bowman. Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* 15 (1989) 287-338.
8. L. Stan, D. Mitu. Simplified mechanism used to estimate the NO<sub>x</sub> emission of diesel engine. *Proceedings of the 2nd International Conference on Manufacturing, Engineering, Quality and Production Systems* (2010) 61-64.
9. P. Crutzen. The role of NO and NO<sub>2</sub> in the chemistry of the troposphere and stratosphere. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 7 (1979) 443-472.
10. T. Ryerson *et al.* Effect of petrochemical industrial emissions of reactive alkenes and NO<sub>x</sub> on tropospheric ozone formation in Houston, Texas *Journal of Geophysical Research* 108 (2003) 4249.
11. J. Calvert, W. Stockwell. Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. *Environmental Science and Technology* 17 (1983) 428-443.
12. J. Ibanez, K. Rajeshwar. Nitrogen oxides removal *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* (2014) 1368-1371. Springer New York ISBN: 978-1-4419-6996-5 DOI: 10.1007/978-1-4419-6996-5\_125
13. R. Garland. Air pollution – one of humankind's major impacts in the environment: environmental science *Quest* 8 (2012) 30-32.
14. S. Efe. Spatial variation of acid rain and its ecological effect in Nigeria *Proceedings of the Environmental Management Conference in Nigeria* (2011) 381-393.

15. S. Manney *et al.* Association between exhaled breath condensate nitrate + nitrite levels with ambient coarse particle exposure in subjects with airways disease *Occupational & Environmental Medicine* 69 (2012) 663-669.
16. D. Lewis, J. Mama, J. Hawkes. A review of aspects of oxidative hair dye chemistry with special reference to N-Nitrosamine formation *Materials* 6 (2013) 517-534.
17. G. Schade, P. Crutzen. Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: potential source of N<sub>2</sub>O and HCN *Journal of Atmospheric Chemistry* 22 (1995) 319-346.
18. Cuarto almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en 20 ciudades mexicanas (2000-2009) *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, México* (2011) ISBN: 978-607-790-858-6.
19. Guía metodológica para la estimación de emisiones vehiculares en ciudades mexicanas *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, México* (2009) ISBN: 978-607-790-801-2
20. García-Robles, C. Escenarios de consumo de energía y emisiones de gases de efecto invernadero del transporte de pasajeros de la zona metropolitana de la ciudad de México *Tesis de Maestría* (2010), Universidad Nacional Autónoma de México.
21. Inventario de emisiones contaminantes y de efecto invernadero, Zona Metropolitana del Valle de México *Secretaría de Medio Ambiente de la Ciudad de México* (2013)
22. Céspedes-Clavijo, T. Prospectiva del comportamiento de las emisiones generadas por las fuentes móviles en el área metropolitana de Monterrey,

México *Tesis de Maestría* (2014) Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey.

**23.** Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information. *European Parliament, Council of the European Union.*

**24.** Emission Standards: USA Cars and Light-Duty Trucks – Tier 2

DieselNet

[http://www.dieseln.net/standards/us/ld\\_t2.php](http://www.dieseln.net/standards/us/ld_t2.php)

Accesado el 3 de marzo de 2014, 7:24 PM

**25.** Norma Oficial Mexicana NOM-042-SEMARNAT-2003, que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos totales o no metano, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas provenientes del escape de los vehículos automotores nuevos cuyo peso bruto vehicular no exceda los 3,857 kilogramos, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diésel, así como de las emisiones de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible de dichos vehículos. *Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, SEMARNAT, México* (2005)

**26.** E. Brandt, Y. Wang, J. Grizzle. Dynamic modelling of a three-way catalyst for SI engine exhaust emission control. *IEEE Transactions on Control Systems Technology* 8 (2000) 767-776.

27. U. Alkemade, B. Schumann. Engines and exhaust after treatment systems for future automotive applications. *Solid State Ionics* 177 (2006) 2291-2296.
28. T. Johnson. Review of diesel emissions and control. *International Journal of Engine Research* 10 (2009) 275-285.
29. Y. Mao, H. Wang, P. Hu. Theoretical investigation of NH<sub>3</sub>-SCR processes over zeolites: a review. *International Journal of Quantum Chemistry* (2014) EARLY VIEW.
30. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff. The state of the art in selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts. *Catalysis Reviews* 50 (2008) 492-531.
31. T. Johnson. Review of selective catalytic reduction (SCR) and related technologies for mobile applications. *Urea-SCR Technology for deNO<sub>x</sub> Treatment of Diesel Exhausts*. (2014) Springer-Verlag New York ISBN: 978-1-4899-8071-7
32. J. Berliner. Crystal urea: industrial development and properties. *Industrial & Engineering Chemistry* 28 (1936) 517-522.
33. O. Kröcher, M. Elsener, E. Jacob. New reducing agents for the low-NO<sub>x</sub> SCR technology. *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Exhaust Gas and Particulate Emissions Forum* (2008)
34. O. Kröcher, M. Elsener, E. Jacob. A model gas study of ammonium formate, methanamide and guanidinium formate as alternative ammonia precursor compounds for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides in diesel exhaust gas. *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 66-82.

- 35.**D. Peitz, A. Bernhard, O. Kröcher. Ammonia storage and release in SCR systems for mobile applications. *Urea-SCR Technology for deNO<sub>x</sub> Treatment of Diesel Exhausts*. (2014) Springer-Verlag New York ISBN: 978-1-4899-8071-7
- 36.**J. Hoej, M. Beier. Vanadium-based SCR systems: Release of vanadium and tungsten during operation and possibilities for reducing vanadium emissions. *SAE Technical Papers* (2014), Paper #2014-01-1626, DOI: 10.4271/2014-01-1626.
- 37.**Z. Liu, N. Ottinger, C. Cremeens. Vanadium and tungsten release from V-based selective catalytic reduction diesel aftertreatment. *Atmospheric Environment* 104 (2015) 154-161.
- 38.**J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R. Yang. Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over metal oxide and zeolite catalysts-A review. *Catalysis Today* 175 (2011) 147-156.
- 39.**A. Perry, D. Siebers. Rapid reduction of nitrogen oxides in exhaust gas streams. *Nature* 324 (1986) 657-658.
- 40.**M. Koebel, M. Elsener, T. Marti. NO<sub>x</sub>-reduction in diesel exhaust gas with urea and selective catalytic reduction. *Combustion Science and Technology* 1-6 (1996) 85-102.
- 41.**J. Fábry, J. Loub, L. Feltl. A study of the thermal decomposition of orthotelluric acid, urea and the orthotelluric acid adduct with urea. *Journal of Thermal Analysis* 24 (1982) 95-100.

- 42.L. Stradella, M. Argentero. A study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA. *Thermochimica Acta* 219 (1993) 315-323.
- 43.P. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochimica Acta* 424 (2004) 131-142.
- 44.M. Eichelbaum, R. Farrauto, M. Castaldi. Urea-SCR for NO<sub>x</sub> diesel emission control: The influence of urea and its decomposition products on the SCR activity of zeolites. *Memories of the 21<sup>st</sup> North American Catalysis Society Meeting* (2009)
- 45.S. Sebelius, T. Thanh, L. Pettersson, H. Lind. Identification of urea decomposition from an SCR perspective: A combination of experimental work and molecular modeling. *Chemical Engineering Journal* 231 (2013) 220-226.
- 46.W. Brack, B. Heine, F. Birkhold, M. Kruse, G. Schoch, S. Tischer, O. Deutschmann. Kinetic modeling of urea decomposition based on systematic thermogravimetric analyses of urea and its most important by-products. *Chemical Engineering Science* 106 (2014) 1-8.
- 47.M. Koebel. Vor- und Nachteile stickstoffhaltiger Reduktionsmittel beim Einsatz in mobilen SCR-Systemen. *Dresdner Motorenkolloquium* 3 (1999) 76-83.
- 48.M. Koebel, M. Elsener. Oxidation of diesel-generated volatile organic compounds in the selective catalytic reduction process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998) 3864-3868.

49. A. de Mattos, C. Aparecida, P. Teixeira, M. Aurélio. Selective catalytic reaction study with alternative reducing agents. *Environmental Engineering Science* 30 (2013) 221-231.
50. V. Nguyen, H. Abbott, M. Dawley, T. Orlando, J. Leszczynski, M. Nguyen. Theoretical study of formamide decomposition pathways. *The Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011) 841-851.
51. T. Dresser, E. Rivera, F. Hoffmann, R. Finch. Teratogenic assessment of four solvents using the frog embryo teratogenesis assay-*xenopus* (FETAX). *Journal of Applied Toxicology* 12 (1992) 49-56.
52. B. Hammer, H. Krimmer, B. Schulz, E. Jacob. Method for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides in exhaust gases of vehicles. US Patent 8,048,390 (2011).
53. W. Sun, P. Carmignani, J. Boyle. Selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction process and control system. US Patent 8,591,848 (2013).
54. B. Hammer, H. Krimmer, B. Schulz, E. Jacob. Use of aqueous guanidinium formate solutions for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides in exhaust gases of vehicles. US Patent 8,652,426 (2014).
55. L. Shi, L. Liang, F. Wang, J. Ma, J. Sun. Polycondensation of guanidine hydrochloride into a graphitic carbon nitride semiconductor with a large surface area as a visible light photocatalyst. *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 3235-3243.
56. B. Long, J. Lin, X. Wang. Thermally-induced desulphurization and conversion of guanidine thiocyanate into graphitic carbon nitride catalysts for hydrogen photosynthesis. *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 2942-2951.

57. G. Piazzesi. The catalytic hydrolysis of isocyanic acid (HNCO) in the Urea-SCR process. *Tesis de Doctorado* (2006) Politecnico di Milano, Italia.
58. Z. Chen, W. Yang, J. Zhou, H. Lv, J. Liu, K. Cen. HNCO hydrolysis performance in urea-water solution thermohydrolysis process with and without catalysts. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)* 11 (2010) 849-856.
59. W. Yang, Z. Chen, J. Zhou, Z. Huang, K. Cen. Catalytic performance of zeolites on urea thermolysis and isocyanic acid hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 7990-7997.
60. A. Bernhard, D. Peitz, M. Elsener, A. Wokaun, O. Kröcher. Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition byproducts biuret, cyanuric acid and melamine over anatase TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 115-116 (2012) 129-137.
61. D. Peitz, A. Bernhard, M. Elsener, O. Kröcher. Liquid-phase catalytic decomposition of novel ammonia precursors for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>. *Topics on Catalysis* 56 (2013) 19-22.
62. M. Sridhar, D. Peitz, J. van Bokhoven, O. Kröcher. Ammonium formate decomposition over Au/TiO<sub>2</sub>: a unique case of preferential selectivity against NH<sub>3</sub> oxidation. *Chemical Communications* 50 (2014) 6998-7000.
63. G. Qi, R. Yang. Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Catalysis* 217 (2003) 434-441.

64. W. Lin, Y. Huang, X. Zhou, Y. Ma. Toxicity of cerium oxide nanoparticles in human lung cancer cells. *International Journal of Toxicology* 25 (2006) 451-457.
65. K. Rahkamaa, T. Maunula, M. Lomma, M. Huuhtanen, R. Keiski. The effect of NO<sub>2</sub> on the activity of fresh and aged zeolite catalysts in the NH<sub>3</sub>-SCR reaction. *Catalysis Today* 100 (2005) 217-222.
66. U. de la Torre, B. Pereda, J. González. Cu-zeolite NH<sub>3</sub>-SCR catalysts for NO<sub>x</sub> removal in the combined NSR-SCR technology. *Chemical Engineering Journal* 207-208 (2012) 10-17.
67. A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel. The chemistry of the NO/NO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> "fast" SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis. *Journal of Catalysis* 256 (2008) 312-322.
68. B. Pereda, U. de la Torre, M. Illán, A. Bueno, J. González. Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalysts for SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 420-428.
69. C. Kieffer, J. Lavy, E. Jeudy, N. Bats, G. Delahay. Characterisation of a commercial automotive NH<sub>3</sub>-SCR copper-zeolite catalyst. *Topics on Catalysis* 56 (2013) 40-44.
70. A. Pant, S. Schmiegel. Kinetic model of NO<sub>x</sub> SCR using urea on commercial Cu-zeolite catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 5490-5498.
71. M. Colombo, G. Koltsakis, I. Nova, E. Tronconi. Modelling the ammonia adsorption-desorption process over an Fe-zeolite catalyst for SCR automotive applications. *Catalysis Today* 188 (2012) 42-52.

- 72.**X. Shi, F. Liu, L. Xie, W. Shan, H. He. NH<sub>3</sub>-SCR performance of fresh and hydrothermally aged Fe-ZSM-5 in standard and fast selective catalytic reduction reactions. *Environmental Science & Technology* 47 (2013) 3293-3298.
- 73.**S. Sharma, N. Kumar, S. Jain, S. Kumar. Scope of Fe-ZSM5 zeolite based urea-SCR with fish oil bio-diesel fuel in compressed ignition engine. *SAE Technical Papers* (2014) Paper No. 2014-01-1541.
- 74.**M. Devadas, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, G. Mitrikas, N. Söger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann. Characterization and catalytic investigation of Fe-ZSM5 for urea-SCR. *Catalysis Today* 119 (2007) 137-144.
- 75.**S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff. Effect of structural and preparation parameters on the activity and hydrothermal stability of metal-exchanged ZSM-5 in the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 4308-4319.
- 76.**M. Eichelbaum, A. Siemer, R. Farrauto, M. Castaldi. The impact of urea on the performance of metal-exchanged zeolites for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>-Part II. Catalytic, FTIR and NMR studies. *Applied Catalysis B: Environmental* 97 (2010) 98-107.
- 77.**P. Gallagher. Thermogravimetry and thermomagnetometry. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. (2003) Elsevier Science B.V. ISBN: 0-444-82085-X
- 78.**Thermo Scientific Chemiluminescence NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> Analyzer Model 42i High Level Instruction Manual (2007)

- 79.**Wendlandt, W.; Kasper, M.; Bellamy, S. A TG-DSC Investigation of the Thermal Dissociation of Selected Guanidinium Salts. *Thermochimica Acta* 1984, (75) 239-244.
- 80.**M. Eichelbaum, J. Farrauto, M. Castaldi. The impact of urea on the performance of metal exchanged zeolites for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>. Part I: Pyrolysis and hydrolysis of urea over zeolite catalysts. *Applied Catalysis B* 97 (2010) 90-97.
- 81.**J. Jones, A. Rollinson. Thermogravimetric evolved gas analysis of urea and urea solutions with nickel alumina catalyst. *Thermochimica Acta* 565 (2013) 39-45.
- 82.**O. Kröcher, M. Elsener. Materials for thermohydrolysis of urea in a fluidized bed. *Chemical Engineering Journal* 152 (2009) 167-176.
- 83.**G. Fulks, G. Fisher, K. Rahmoeller, M. Wu, E. D'Herde, J.A. Tan. Review of solid materials as alternative ammonia sources for lean NO<sub>x</sub> reduction with SCR. *SAE Technical Papers* 2009
- 84.**M. Gao, C. Sun, K. Zhu. Thermal degradation of wood treated with guanidine compounds in air. Flammability study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 75 (2004) 221-232.
- 85.**T. Uno, K. Machida, Y. Saito. Infrared spectra of biuret-hydrate and its deuterated compound. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 42 (1969) 1539-1545.
- 86.**T. Roginskaya, R. Spasskaya, A. Finkelshtein. Investigation of the structure of hydroxymethyl derivatives of ammelide and ammeline from their IR spectra. *Journal of Applied Spectroscopy* 22 (1975) 713-715.

- 87.**L. Meng, S. Burris, H. Bui, W. Pan. Development of an analytical method for distinguishing ammonium bicarbonate from the products of an aqueous ammonia CO<sub>2</sub> scrubber. *Analytical Chemistry* 77 (2005) 5947-5952.
- 88.**B. Ramachandran, A. Halpern, E. Glendening. Kinetics and mechanism of the reversible dissociation of ammonium carbamate: involvement of carbamic acid. *Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998) 3934-3941.
- 89.**K. Khanna, M. Moore. Carbamic acid: molecular structure and IR spectra. *Spectrochimica Acta A* 55 (1999) 961-967.
- 90.**N. Colthup, L. Daly, S. Wiberley. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* 3rd Ed., Academic Press, New York. 1990
- 91.**N. El-Gamel, J. Wagler, E. Kroke. Guanidinium cyanurates versus guanidinium cyamelurates: synthesis, spectroscopic investigation and structural characterization. *Journal of Molecular Structure* 888 (2008) 204-213.
- 92.**C. Chagas, R. Pfeifer, A. Rocha, V. Teixeira. Synthesis of niobium carbonitride by thermal decomposition of guanidine oxalonioabate and its application to the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Topics on Catalysis* 55 (2012) 910-921.
- 93.**M. Ibrahim, E. Koglin. Vibrational spectroscopic study of acetate group. *Acta Chimica Slovenica* 51 (2004) 453-460.
- 94.**P. Larkin. *IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, Inc. 2011
- 95.**T. Komatsu. The first synthesis and characterization of cyameluric high polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics* 202 (2001) 19-25.

- 96.**J. Balmain, B. Hannover, E. Lopez. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-Ray diffraction analyses of mineral and organic matrix during heating of mother pearl (Nacre) from the shell of the mollusk *Pinctada maxima* *Journal of Biomedical Materials Research* 48 (1999) 749-754.
- 97.**J. Chalmers, P. Griffiths. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Wiley, UK/New York 2002.
- 98.**B. Lotsch, W. Schnick. New light on an old story: formation of melam during thermal condensation of melamine. *Chemistry – A European Journal* 13 (2007) 4956-4968.
- 99.**A. Sattler, S. Pagano, M. Zeuner, A. Zurawski, D. Gunzelmann, J. Senker, K. Müller, W. Schnick. Melamine-melem adduct phases: investigating the thermal condensation of melamine. *Chemistry – A European Journal* 15 (2009) 13161-13170.
- 100.** B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick. Melem (2,5,8-triamino-tri-s-triazine), an important intermediate during condensation of melamine rings to graphitic carbon nitride: synthesis, structure determination by x-ray powder diffractometry, solid-state NMR and theoretical studies. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 10288-10300.
- 101.** S. Chu, C. Wang, J. Feng, Y. Wang, Z. Zou. Melem: a metal-free unit for photocatalytic hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 13519-13526.
- 102.** C. Solís, J. Rivera De la Rosa, C. Lucio-Ortiz, A. Hernández-Ramírez, F. Castellón, J. Valente. Low concentration Fe-doped alumina catalysts using sol-gel and impregnation methods: the synthesis, characterization and

- catalytic performance during the combustion of trichloroethylene. *Materials* 7 (2014) 2062-2086.
- 103.** S. Levchik, A. Balabanovich, G. Levchik, L. Costa. Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of Polyamide 6. *Fire and Materials* 21 (1997) 75-83.
- 104.** A. Balabanovich. The effect of melamine on the combustion and thermal decomposition behavior of poly(butylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004) 451 – 458.
- 105.** L. Costa, G. Camino, M. Luda. Mechanism of thermal degradation of fire-retardant melamine salts. *Fire and Polymers* Chapter 15, pp. 211 – 238.
- 106.** H. May. Pyrolysis of melamine. *Journal of Applied Chemistry* 9 (1959) 340 – 344.
- 107.** A. Patterson. The Scherrer formula for x-ray particle size determination. *Physical Review* 56 (1939) 978-982.
- 108.** D. Cave, J. Corrigan, A. Eichhöffer, D. Fenske, C. Kowalchuk, H. Rösner, P. Scheer. Investigation of the thermal properties of a series of copper selenide cluster molecules. *Journal of Cluster Science* 18 (2007) 157-162.
- 109.** A. Burton, K. Ong, T. Rea, I. Chan. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: a critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (2009) 75-90.

- 110.** M. Salavati, F. Davar. Synthesis of Copper and Copper (I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor. *Materials Letters* 63 (2009) 441-443.
- 111.** C. Lucio, J. Rivera, A. Hernández, E. López, G. Beltrán, R. Miranda, C. Pedroza. La-Mn- and Fe-doped Zirconia catalysts by sol-gel synthesis: TEM characterization, mass-transfer evaluation and kinetic determination in the catalytic combustion of trichloroethylene. *Colloids and Surfaces A* 371 (2010) 81-90.
- 112.** A. Khorsand, W. Majid, M. Ebrahimzadeh, R. Yousefi, R. Parvizi. Synthesis, magnetic properties and x-ray analysis of  $Zn_{0.97}X_{0.03}O$  nanoparticles (X = Mn, Ni, and Co) using Scherrer and size-strain plot methods. *Solid State Sciences* 14 (2012) 488-494.
- 113.** U. Kim, S. Hyun, M. Wada. Thermal decomposition of native cellulose: influence on crystallite size. *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 778-781.
- 114.** R. Pandu, K. Yadav, A. Kumar, P. Ravinder, A. Gupta. Effect of sintering temperature on structural and electrical properties of  $BiFeO_3$  multiferroics. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* 17 (2010) 481-485.
- 115.** S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff. The determination of different iron species in Fe-ZSM-5 for SCR of NO by  $NH_3$ . *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 348-357.
- 116.** C. Pazzé, S. Bordiga, C. Lamberti, M. Salvalaggio, A. Zecchina. Acidic properties of H- $\beta$  zeolite as probed by bases with proton affinity in the 118-

- 204 kcal mol<sup>-1</sup> range: A FTIR investigation. *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 4740-4751.
- 117.** P. Vennestrom, T. Janssens, A. Kustov, M. Grill, A. Puig, L. Lundegaard, R. Tiruvalam, P. Concepción, A. Corma. Influence of lattice stability on hydrothermal deactivation of Cu-ZSM-5 and Cu-IM-5 zeolites for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis* 309 (2014) 477-490.
- 118.** P. Morales, J. Dominguez, L. Bucio, F. Álvarez, U. Sedrán, M. Falco. Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene. *Catalysis Today* 166 (2011) 25-38.
- 119.** C. Leal, S. Gomez, C. Saux, L. Pierella, L. Pizzio. Tungstophosphoric acid heterogenized onto NH<sub>4</sub>ZSM5 as an efficient and recyclable catalyst for the photocatalytic degradation of dyes. *Quimica Nova* EARLY VIEW.
- 120.** L. Yang, B. Kruse. Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application. *Journal of the Optical Society of America A* 21 (2004) 1933-1941.
- 121.** S. Yashnik, Z. Ismagilov, V. Anufrienko. Catalytic properties and electronic structure of copper ions in Cu-ZSM-5. *Catalysis Today* 110 (2005) 310-322.
- 122.** F. Giordanino, P. Venneström, L. Lundegaard, F. Stappen, S. Mossin, P. Beato, S. Bordiga, C. Lamberti. Characterization of Cu-exchanged SSZ-13: a comparative FTIR, UV-Vis and EPR study with Cu-ZSM-5 and Cu-β with similar Si/Al and Cu/Al ratios. *Dalton Transactions* 42 (2013) 12741-12761.

- 123.** S. Korhonen, D. Fickel, R. Lobo, B. Weckhuysen, A. Beale. Isolated  $\text{Cu}^{2+}$  ions: active sites for selective catalytic reduction of NO. *Chemical Communications* 47 (2011) 800-802.
- 124.** A. Lever. Inorganic Electron Spectroscopy, 2nd Edition (University of Michigan, 1984)
- 125.** M. Groothaert, J. van Bokhoven, A. Battiston, B. Weckhuysen, R. Schoonheydt. Bis( $\mu$ -oxo)dicopper in Cu-ZSM-5 and its role in the decomposition of NO: a combined in situ XAFS, UV-Vis-Near-IR, and kinetic study. *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 7629-7640.
- 126.** Y. Li, W. Keith. Catalytic decomposition of nitric oxide over Cu-zeolites. *Journal of Catalysis* 129 (1991) 202-215.
- 127.** E. Basaldella, A. Kikot, C. Quincoces, M. González. Preparation of supported Cu/ZSM-5 zeolite films for DeNO<sub>x</sub> reaction. *Materials Letters* 51 (2001) 289-294.
- 128.** L. Shirazi, E. Jamshidi, M. Ghasemi. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Crystal Research and Technology* 43 (2008) 1300-1306.
- 129.** Y. Zhang, M. Flytzani. Hydrothermal stability of cerium modified Cu-ZSM-5 catalyst for nitric oxide decomposition. *Journal of Catalysis* 164 (1996) 131-145.
- 130.** L. Wang, W. Li, G. Qi, D. Weng. Location and nature of Cu species in Cu/SAPO-34 for selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$ . *Journal of Catalysis* 289 (2012) 21-29.

- 131.** P. Metkar, M. Harold, V. Balakotaiah. Experimental and kinetic modeling study of NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> on Fe-ZSM-5, Cu-chabazite and combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts. *Chemical Engineering Science* 87 (2013) 51-66.
- 132.** M. Devadas, O. Kröcher, A. Wokaun. Catalytic investigation of Fe-ZSM5 in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 86 (2005) 347-354.
- 133.** S. Brandenberger, O. Kröcher, M. Casapu, A. Tissler, R. Althoff. Hydrothermal deactivation of Fe-ZSM-5 catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2010) 649-659.
- 134.** X. Shi, F. Liu, W. Shan, H. He. Hydrothermal deactivation of Fe-ZSM-5 prepared by different methods for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Chinese Journal of Catalysis* 33 (2012) 454-464.
- 135.** S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Wokaun, A. Tissler, R. Althoff. The role of Brönsted acidity in the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM-5. *Journal of Catalysis* 268 (2009) 297-306.
- 136.** G. Delahay, D. Valade, A. Guzmán, B. Coq. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods. *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 149-155.
- 137.** M. Iwasaki, K. Yamasaki, K. Banno, H. Shinjoh. Characterization of Fe/ZSM-5 DeNO<sub>x</sub> catalysts prepared by different methods: relationships between active Fe sites and NH<sub>3</sub>-SCR performance. *Journal of Catalysis* 260 (2008) 205-216.

- 138.** S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic. Structure and reactivity of framework and extraframework iron in Fe-silicalite as investigated by spectroscopic and physicochemical methods. *Journal of Catalysis* 158 (1996) 486-501.
- 139.** M. Schwidder, M. Kumar, K. Klementiev, M. Pohl, A. Brückner, W. Grünert. Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content: I. Relations between active site structure and catalytic performance. *Journal of Catalysis* 231 (2005) 314.
- 140.** S. Stevenson, J. Vartuli, C. Brooks. Kinetics of the selective catalytic reduction of NO over HZSM-5. *Journal of Catalysis* 190 (2000) 228.