



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura**
Universidad Zaragoza

PROYECTO FIN DE CARRERA

**Síntesis, caracterización y aplicación de zeolitas
CuHZSM-5 con porosidad jerarquizada para su uso
como trampa de hidrocarburos durante el arranque en
frío de motores**

MEMORIA

Laura García Andújar

Titulación: Ingeniería Técnica Industrial

Especialidad: Química Industrial

Directores: Dra. María Victoria Navarro López

Begoña Puértolas Lacambra

Ponente: Dra. María Jesús Blesa Moreno

Convocatoria: Junio 2013



Agradecimientos

Quiero agradecer este proyecto a todas las personas que me han apoyado y que han hecho posible este trabajo. A las que han estado presentes en los momentos de desesperación y para las que han compartido conmigo la ilusión de un resultado positivo durante la investigación. Para las que han seguido cada uno de los pasos de mi trabajo y para los que sin saberlo me han ayudado. Gracias Begoña Puértolas por toda la ayuda que me has dado desde el primer momento y por los buenos momentos en el laboratorio. Gracias M^a Victoria Navarro por todos tus consejos y por cuidar en todo momento que todo salga lo mejor posible. Gracias M^a Jesús Blesa por confiar en mí estos años. Y sobre todo gracias a todas las personas que estáis ahí cada día y que me apoyáis para que siga persiguiendo mis sueños.

Resumen

El presente proyecto fin de carrera tiene como objetivo final la creación de zeolitas jerárquicas para aplicarlas en la reducción de la contaminación ambiental producida por los hidrocarburos emitidos por los coches, en particular el propeno y el tolueno. Para conseguirlo se probaron zeolitas ZSM-5 como trampas de hidrocarburos. Estas zeolitas habían sido jerarquizadas previamente y luego intercambiadas con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La jerarquización de la porosidad consiste en la creación de mesoporos en la estructura de la zeolita inicialmente microporosa mediante la realización de un tratamiento alcalino, en este caso utilizando como base NaOH. Con este tratamiento se consigue disolver el silicio y extraerlo así de la estructura dando lugar a poros de mayor tamaño, los mesoporos. Para optimizar esa parte del proceso se fijó la concentración de la base y se variaron la duración y la temperatura (parámetros de mayor influencia). El ratio Si/Al también es fundamental cuando se realiza un tratamiento alcalino ya que numerosos estudios demuestran que la presencia del Al en la estructura inhibe la extracción del Si, con lo cual si se reduce el número de aluminios por silicio se consigue una mayor formación de mesoporos. Para estar seguros del éxito en la creación de mesoporosidad se realizaron experimentos con distintos ratios (Si/Al 25 y Si/Al 40) cuyos resultados podíamos comparar para sacar conclusiones.

Por otro lado, se quería optimizar el intercambio con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para obtener mejores resultados durante las pruebas en el reactor, ya que trabajos previos del equipo habían demostrado que el cobre incluido en la zeolita mejoraba las prestaciones de las trampas de hidrocarburos (HC). Para ello se probaron intercambios con distintas concentraciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para dos zeolitas ZSM-5 distintas, una con ratio Si/Al 25, la otra con Si/Al 40. El ratio Si/Al es fundamental en el intercambio de cationes porque limita la cantidad de éstos que se puede introducir en los espacios que se forman entre la estructura.

Una vez optimizado el proceso de Desilicación y establecida la concentración ideal para el intercambio con cobre, se inició la síntesis de las muestras de la investigación principal con las distintas condiciones para el tratamiento alcalino, dejando la zeolita en su forma NaZSM-5. Después se realizó un ataque ácido para eliminar el aluminio extraído de la estructura durante el tratamiento alcalino y así recuperar el ratio Si/Al disminuido tras la disolución del silicio. Para devolver la zeolita a su forma ácida es necesario realizar un intercambio con NH_4NO_3 y calcinar para obtener la forma HZSM5 que permite realizar el intercambio para incluir el cobre. Con los tratamientos terminados se probaron las zeolitas en un reactor de lecho fijo que simulaba las condiciones de un motor durante el arranque en frío, este test se denomina CST (Cold Start Test). Por último, se caracterizaron, cristalinidad, morfología, porosidad y acidez y se realizaron análisis de los resultados obtenidos en los CST.

Con todos los análisis se concluye que las condiciones óptimas de producción de la zeolita CuHZSM-5 mediante desilicación e intercambio iónico para su uso en gases de motores durante el arranque en frío son: un tratamiento alcalino con NaOH 0,2 M, a 65 °C durante 15 min, seguido de un ataque ácido con HCl 0,1 M y un intercambio iónico con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 100 mM. La zeolita producida en estas condiciones no sólo mejora la capacidad de adsorción de la zeolita ZSM-5 microporosa sino también la actividad catalítica y por lo tanto, la capacidad de tratamiento de propeno y tolueno en su aplicación como trampa de HC.

Índice

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVO Y ESTRUCTURA.....	3
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
3.1. Zeolitas	5
3.1.1. Estructura.....	5
3.1.2. Propiedades	7
3.1.3. Principales aplicaciones	9
3.2. Sistemas jerarquizados	9
3.2.1. Métodos con plantilla	10
3.2.2. Métodos sin plantilla	11
3.2.2.1. Desaluminación	11
3.2.2.2. Desilicación.....	12
3.3. Tratamientos de inclusión de metales.....	15
4. EXPERIMENTAL.....	17
4.1. Síntesis de los catalizadores.....	17
4.1.1. Producción de porosidad jerarquizada con tratamiento alcalino.....	17
4.1.2. Intercambio iónico con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	19
4.1.3. Producción de porosidad jerarquizada con tratamiento secuencial	20
4.2. Caracterizaciones de las muestras.....	21
4.2.1. Microscopia electrónica de barrido SEM-EDX	21
4.2.2. Difracción de rayos X (XRD)	22
4.2.3. Isotermas de adsorción/desorción	22
4.2.4. Quimisorción de amoníaco y TPD.....	23
4.3. Descripción del sistema experimental.....	24
4.3.1. Cold Start Test.....	25
5. RESULTADOS.....	29
5.1. Optimización de la producción de porosidad jerarquizada con tratamiento alcalino	29
5.2. Optimización del intercambio iónico con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	36
5.3. Investigación principal: Aplicación de las zeolitas jerárquicas intercambiadas con cobre	47
6. CONCLUSIONES.....	61
6.1. Optimación de la producción de porosidad jerarquizada con tratamiento alcalino.....	61

6.2.	Optimización del intercambio iónico con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	62
6.3.	Investigación principal: Aplicación de las zeolitas jerárquicas intercambiadas con cobre	62
6.4.	Conclusiones generales	63
7.	RECOMENDACIONES FUTURAS	65
8.	ABREVIATURAS	67
9.	BIBLIOGRAFÍA	69

1. Introducción

En la actualidad se producen de forma continua grandes cantidades de residuos contaminantes que son liberados de forma directa a la atmósfera. La presencia de estas sustancias en la atmósfera, su combinación o su concentración pueden ser nocivas para la salud y/o la seguridad. En las grandes ciudades los contaminantes presentes en la atmósfera proceden mayoritariamente de las emisiones de los tubos de escape de los vehículos. Algunas sustancias químicas resultado de la combustión en los motores de los vehículos son el monóxido de carbono que puede resultar mortal a altas concentraciones, los óxidos de nitrógeno y el dióxido de azufre que participan en la destrucción de la capa de ozono, el benceno que es carcinógeno, hidrocarburos volátiles y partículas sólidas que pueden producir enfermedades pulmonares, etc.

A pesar de ser una importante causa de contaminación, el vehículo es hoy en día un elemento clave para la sociedad. Sin embargo, la eliminación de contaminación es en general, una tarea muy difícil y costosa, por lo que las medidas preventivas tienen gran importancia en este aspecto. Este creciente interés social por la contaminación ambiental junto con la necesidad de cumplir con las estrictas restricciones gubernamentales (ver ANEXO 1.), han conducido a la comunidad de investigación a estudiar nuevas medidas para reducir la contaminación en todas las fuentes de emisión.

Un problema importante aparece por la falta de capacidad en el tratamiento de hidrocarburos bajo las condiciones del arranque en frío con un catalizador de 3 vías (CTV). Este tipo de catalizadores que se usan en coches, necesitan aproximadamente entre 60-120 s para alcanzar la temperatura de trabajo de 200-300 °C. Es durante este periodo de tiempo cuando la mayor parte de los HC son liberados aproximadamente entre 50-80% del total [1]. Hasta ahora se han estudiado diferentes posibilidades para reducir las emisiones: aproximar los catalizadores al gas proveniente del motor, calentar eléctricamente el CTV, incorporar materiales inorgánicos adsorbentes con nanoporos antes del CTV que sirven como trampa de HC, etc. Esta última alternativa, presenta interesantes ventajas como son su alta eficiencia, su bajo coste, la fácil operación técnica y el espacio y costes energéticos más bajos [2].

En este estudio se utilizará la trampa de HC para la reducción de estas emisiones en el arranque en frío y se optimizarán las zeolitas utilizadas como material adsorbente adecuado para esta aplicación, ya que estos sólidos deben de ser estables a altas temperaturas. Además, deben ser capaces de retener los HC a bajas temperaturas mientras el catalizador alcanza su temperatura de operación, y liberarlos después una vez que el catalizador está activo y es capaz de oxidarlos. Para conseguir una buena respuesta es importante conseguir el máximo tratamiento de los HC emitidos que, se dividen en pesados, de los cuales el tolueno es el más abundante, y en ligeros, de los que los más abundantes son el propeno, propano y eteno entre los que tomamos el propeno como modelo [3]. A temperatura ambiente el propeno se adsorbe fácilmente en las zeolitas, ya que al tratarse de una molécula pequeña difunde muy bien entre los microporos de la estructura. Sin embargo, el tolueno está impedido estéricamente y su difusión es más lenta. Por ello, en este trabajo se estudia optimizar el

aspecto adsorbente de la zeolita mediante la creación de mesoporos para obtener una zeolita jerárquica, que contenga micro y mesoporos haciendo posible la adsorción de moléculas pequeñas y grandes. Además, de esta manera se mejoran sus propiedades catalíticas al facilitar el acceso y difusión tanto para el propano y el tolueno para llegar hasta los centros activos situados en los microporos como para mejorar el acceso de los iones cobre durante el intercambio iónico. El método de jerarquización que se empleará será la realización de un tratamiento alcalino. El tratamiento alcalino se llevará a cabo con NaOH, base que será responsable de la extracción del silicio (Si) de la estructura dando lugar a huecos del tamaño de micro o mesoporos según las condiciones del tratamiento. Después, se introducirá cobre (Cu) en la estructura mediante intercambio iónico, se caracterizarán las muestras y se probarán en un reactor de lecho fijo en el que se simulará un arranque en frío (CST : Cold Start Test). Por último, se establecerán las condiciones óptimas para la producción de la zeolita con mejores resultados de aplicación como trampa de HC.

2. Objetivo y estructura

Uno de los proyectos llevados a cabo por el Grupo de Investigaciones Medioambientales (GIM) del Departamento de Energía y Medio ambiente del Instituto de Carboquímica (ICB) se centra en la reducción de la emisión de HC producidos por la combustión en los motores de gasolina durante el arranque en frío.

El presente proyecto fin de carrera forma parte de esta investigación a largo plazo, y el objetivo que se persigue con él, es la obtención de zeolitas que combinan en su estructura microporos y mesoporos, más conocidas como zeolitas jerárquicas. A estas zeolitas se les introducirá cobre con lo que se espera que mejore su actividad como demostraron en un trabajo previo sobre la introducción del metal en zeolitas microporosas [4]. Mediante la creación de mesoporos se quiere mejorar la difusión de los HC y la introducción de cobre en el sólido y que esto mejore el tratamiento de los HC, tanto ligeros como pesados, durante el arranque en frío de los motores.

En la primera parte se hace una introducción sobre las bases del trabajo. La segunda parte es la experimental, en la que constan los distintos experimentos llevados a cabo junto con las caracterizaciones y resultados de los mismos. Para finalizar se mostrarán las conclusiones extraídas de los resultados obtenidos y las recomendaciones para un trabajo futuro.

3. Fundamentos teóricos

3.1. Zeolitas

El interés en el uso de las zeolitas en aplicaciones medioambientales o como catalizadores en procesos industriales se ha incrementado mucho los últimos años. Por esta razón, se están llevando a cabo grandes investigaciones para tratar de sintetizar nuevos materiales con zeolitas como base.

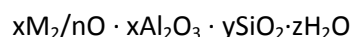
Se llama zeolita a “cualquier miembro de la familia de los minerales formado por aluminosilicatos hidratados que contienen metales alcalinos o alcalinos térreos, caracterizados por su capacidad de intercambio iónico y su posibilidad de deshidratación reversible”. Se conocen más de 63 tipos de zeolitas naturales aunque sólo 6 son abundantes (analcima, chabazita, cliptolita, erionita, mordenita, phillipsita y ferrierita). Las zeolitas naturales se forman a partir de la precipitación de fluidos incluidos en los poros o por alteración de vidrios volcánicos [5]. Respecto a las zeolitas sintéticas, las condiciones de presión, temperatura, actividad de las especies iónicas y presión parcial del agua son factores determinantes en la formación de las diferentes estructuras de zeolitas. Por ello, se han sintetizado hasta la fecha 201 estructuras distintas de zeolitas en laboratorios [6].

Las estructuras de las zeolitas siguen una nomenclatura establecida por la IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) y la IZA (International Zeolite Association) en la que las estructuras son designadas por tres letras mayúsculas. Ese código de letras suele referirse al compuesto tipo, y no dependen ni de la composición atómica, ni de las dimensiones, ni de los átomos T (ver apartado siguiente 3.1.1) Algunos ejemplos son: FAU → Faujasita, GIS → Gismondita, ANA → Analcima, y la empleado en el presente proyecto MFI → ZSM-5 (Zeolita Sintética Móvil nº 5).

3.1.1. Estructura

El término zeolita se emplea desde 1756 y proviene del griego ‘zeo’ que significa hervir y ‘lithos’ que significa piedra, ya que se observó que al calentar este mineral se producían grandes cantidades de vapor. Las zeolitas en general son metalosilicatos que poseen una estructura microporosa ordenada en una red.

La fórmula empírica general de una zeolita es:



Donde M representa al ión intercambiable que compensa la diferencia de carga al sustituir Si por Al (Al: aluminio) y n es su estado de oxidación o valencia.

La red de estos aluminosilicatos está constituida por tetraedros con O^{2-} en los vértices y generalmente Si^{4+} y Al^{3+} en las posiciones centrales. Los átomos que ocupan las posiciones centrales son llamados átomos T. Los tetraedros que forman las redes cristalinas tridimensionales de las zeolitas tipo TO_4 (T = Si, Al, Ga, Ge, B, Fe, P, Co, etc.) poseen la forma que se muestra en la Fig.1. [6].

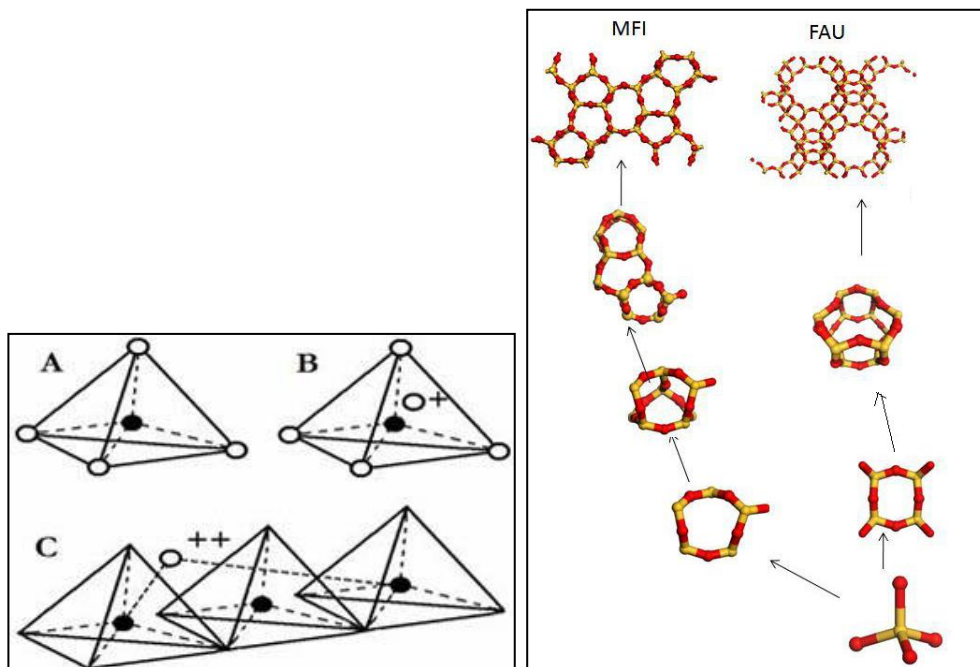
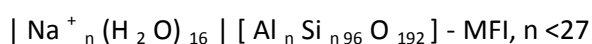


Fig.1. Figura de la derecha: Unidades estructurales básicas de las zeolitas. A) Tetraedro con un átomo de Si (círculo lleno) en el centro y átomos de oxígeno en los vértices; B) Tetraedro con átomo de Al sustituyendo el Si y unido a un catión monovalente para compensar la diferencia de carga entre el Si y el Al; y C) Átomo Palante para balancear las cargas entre el Al y el Si en una cadena múltiple de tetraedros. Figura de la izquierda: Esquema de construcción de estructuras basadas en tetraedros TO_4 .

Los tetraedros de la estructura se ordenan dando lugar a anillos Fig.2. que forman canales en las distintas dimensiones Fig.3. Según su disposición espacial la estructura de la zeolita será mono, di o tridimensional. La dimensionalidad del sistema poroso de la zeolita es muy importante desde el punto de vista de su aplicación, ya que es a través de estos canales por los que deben difundir las distintas especies hasta alcanzar los sitios activos. Los poros formados en las zeolitas por la presencia de los canales afectan a la capacidad de tamizado molecular y activación de moléculas en los poros (tamizado molecular y selectividad de forma). La IUPAC reconoce tres tipos de porosidad según el tamaño de poro, macroporosas si el diámetro del poro es mayor de 50 nm, mesoporosas si está comprendido entre 50 y 2 nm y microporosas si es inferior a 2 nm.

En el presente proyecto la zeolita empleada es la ZSM-5. La zeolita ZSM-5 pertenece al grupo pentasilico de zeolitas y es uno de los catalizadores sólido-ácidos más versátiles conocido Su estructura es tridimensional de la forma:



El tamaño de poro de la silicalita, ZSM-5 (MFI) es de 5,5 Å.

En el caso de la ZSM-5 cada anillo de los que forman los canales está compuesto por 10 tetraedros, dando lugar a un diámetro máximo para que una molécula esférica pueda difundir de 4,70 Å para el canal x, 4,46 Å para el y, y 4,46 Å para el z y facilitando la inclusión de esferas de hasta 6,36 Å.



Fig.2. Anillo de los canales x de una zeolita tipo MFI [6].

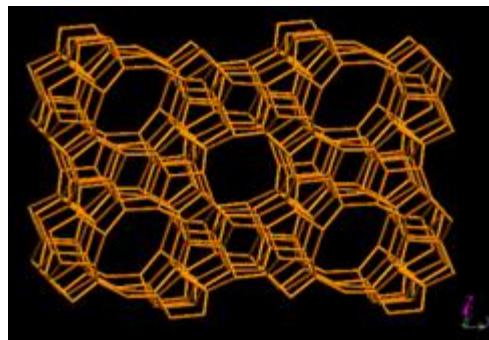


Fig.3. Red estructural de zeolita tipo MFI [6].

Parámetros de la celda unidad de la estructura MFI:

ZSM-5 $x = 20.090 \text{ \AA}$ $y = 19.738 \text{ \AA}$ $z = 13.142 \text{ \AA}$

La estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna muy elevada comparada con la superficie externa, esta estructura es la responsable de muchas de sus propiedades.

3.1.2. Propiedades

Las propiedades más relevantes de las zeolitas son su estructura microporosa y uniforme, su alta superficie específica, su selectividad y acidez intrínsecas, su capacidad de adsorción, su capacidad de intercambio iónico y su alta estabilidad térmica [5], [8].

Las propiedades de las zeolitas son controlables según el método de síntesis, la temperatura, el tiempo y la composición de la mezcla. Variando su composición química se puede conseguir una mayor estabilidad térmica, mayor fuerza ácida (implica mayor actividad catalítica), modificar su hidrofobicidad, su capacidad de intercambio iónico y su capacidad de adsorción de moléculas polares [9].

Las zeolitas presentan una estructura microporosa que condiciona muchas de sus propiedades, como sus buenas propiedades adsorbentes; los poros son muy pequeños con lo que la superficie interna es muy elevada y las superficies que los forman están muy próximas con lo que el potencial de adsorción se ve aumentado. Al encontrarse estos microporos ordenados posibilitan las reacciones o transformaciones de una forma selectiva [10].

Otra de las propiedades más importantes de las zeolitas es su gran capacidad de intercambio iónico. En la forma más habitual de las zeolitas, debido a la sustitución isomórfica

de los átomos de silicio de la estructura cristalina por átomos de Al^{3+} , se crea un desequilibrio en la carga de la zeolita. Para compensar la carga neta negativa formada por esta sustitución son necesarios cationes exteriores, éstos son intercambiables, de ahí deriva su gran capacidad de intercambio iónico. La relación $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ de cada zeolita determina la carga de su red, cuantas más sustituciones de Si^{4+} por Al^{3+} se produzcan, mayor será el exceso de carga negativa y más alta será la capacidad de intercambio iónico [6]. La capacidad de intercambio iónico (CII) de una zeolita es el número de equivalentes de cationes que pueden ser intercambiados por unidad de masa durante un intercambio. La CII será más alta cuanto menor es el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aunque el intercambio máximo no puede ser alcanzado en todos los casos debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles. Esta característica de las zeolitas puede utilizarse para realizar cambios en sus propiedades, como por ejemplo en sus propiedades superficiales cambiando su afinidad hacia los compuestos orgánicos, o en sus propiedades catalíticas para aumentar su poder catalítico, muy importante en los procesos industriales [10].

Las zeolitas cuentan también con una gran acidez intrínseca. Esta propiedad está principalmente asociadas con la presencia del Al tetraédrico coordinado donde la carga neta negativa es compensada por un contracatión. En el caso de un protón, conduce hacia un ácido de Brönsted, mientras que un Al fuera de la estructura funciona como un ácido de Lewis [9].

Una de las propiedades más exclusivas y fundamentales de las zeolitas para su aplicación en este proyecto es su gran estabilidad hidrotérmica. Las trampas de HC en el encendido en frío de motores deben soportar una temperatura máxima del flujo gaseoso de alrededor de 600 °C y debe ser resistente al vapor de agua producido en la combustión (en torno a un 10 % v/v) [4].

Aunque las dimensiones moleculares de los microporos, son responsables de muchas de las propiedades de las zeolitas también imponen, de manera frecuente, limitaciones. La microporosidad afecta al transporte ya que la difusión de los reactivos o de los productos desde o hacia los sitios activos es difícil y también ocasiona problemas de selectividad para las reacciones en las que se utilizan [10]. Por tanto, siendo de gran importancia para aumentar el potencial catalítico, es necesario mejorar la accesibilidad y el transporte molecular en las zeolitas. Se puede prever que el acortamiento de la trayectoria hasta los microporos dará lugar a una mejora en el transporte y de este modo las zeolitas serían catalizadores más eficientes [9]. Por eso, durante la última década las zeolitas jerárquicas se han convertido en uno de los materiales más importantes debido en parte a su mejor rendimiento en comparación con su estructura microporosa inicial. Esto es debido a la integración en el mismo material de las propiedades catalíticas y de adsorción de los microporos (ya existentes) y las facilidades del transporte aportadas por la presencia de una red de mesoporos secundaria interconectada. Hoy en día se conocen e investigan distintos métodos para sintetizar zeolitas mejoradas y de esta manera poder ampliar el alcance de éstas a reacciones que implican moléculas de mayor tamaño, antes restringidas por la microporosidad de su estructura natural.

3.1.3. Principales aplicaciones

Propiedades como su alta estabilidad térmica, su alta superficie específica, su estructura microporosa y uniforme junto con su selectividad y acidez intrínsecas hacen de las zeolitas los únicos materiales con tantas aplicaciones como catalizadores, adsorbentes y tamices moleculares en la industria [9], [10].

Las zeolitas están teniendo un creciente interés por sus numerosas aplicaciones como catalizadores en reacciones de isomerización, alquilación, aromatización, craqueo, pirolisis... [12]. Se les da una gran importancia sobre todo en las reacciones de craqueo de hidrocarburos ya que su uso es muy importante en la conversión del petróleo hacia combustibles. Han demostrado tener sobre todo buena actividad en las reacciones redox, lo que ha abierto grandes oportunidades en la producción industrial como por ejemplo el uso de la zeolita Fe-MFI para la descomposición directa del N_2O descrita en diversas publicaciones [13], [14]. En general se atribuye la actividad a los sitios ácidos de Brønsted que posee la zeolita, y por esta razón se están realizando hoy en día muchos esfuerzos para sintetizar nuevos tipos de materiales zeolíticos con distintos métodos de síntesis [15].

Las zeolitas tienen otra aplicación importante, como adsorbente que es muy utilizada en membranas inorgánicas como técnica de separación de compuestos. Estas membranas pueden ser muy selectivas y poseen una permeabilidad moderada. Además, estas membranas poseen grandes ventajas: su poco consumo de energía, el fácil escalado, y la ausencia de partes móviles. Debido a la variedad de zeolitas, existen numerosos materiales para realizar distintas separaciones.

La aplicación durante esta investigación combina sus propiedades de adsorción con sus propiedades catalíticas, reteniendo los HC de interés y catalizando la combustión de los mismos según las condiciones que se dan en los motores durante el arranque en frío.

3.2.Sistemas jerarquizados

Un material jerárquico se caracteriza por tener distintos niveles de porosidad, el objetivo principal de las zeolitas jerárquicas es asociar en un mismo material las propiedades de los microporos y la mejora del acceso y el transporte aportados por los mesoporos. La conexión entre los distintos niveles de mesoporos es necesaria para maximizar los beneficios de la jerarquización.

Para aumentar la efectividad del adsorbente y catalizador, son necesarias distancias de difusión cortas. Sin embargo esta condición no es suficiente como se puede ver en la Fig.4. (extraída [10]).

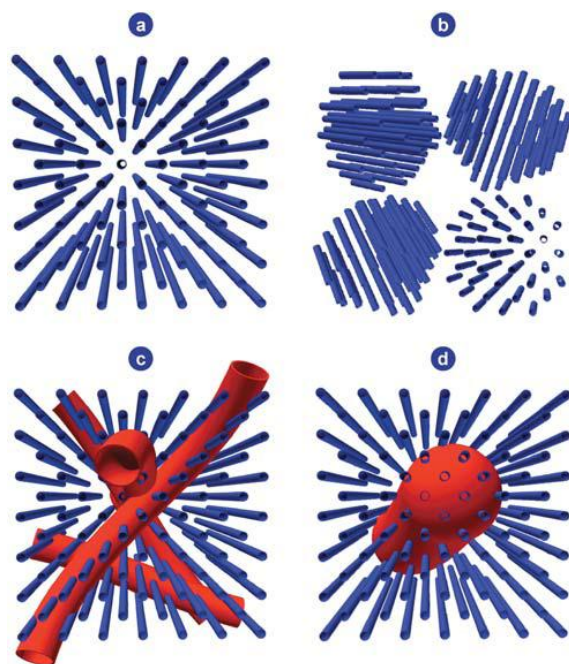


Fig.4. Diferentes grados de jerarquía para un material poroso. a) zeolita microporosa no jerárquica. b) zeolita fragmentada en nanocristales dando lugar a canales mesoporos en el espacio entre cristales, el sistema está jerarquizado e interconectado. c) zeolita con porosidad en el interior de los cristales, el sistema está jerarquizado e intraconectado. d) zeolita con porosidad en el interior de los cristales, el sistema está jerarquizado e intraconectado aunque sus vías son inaccesibles porque están ocluidas en la matriz microporosa.

La conexión entre los distintos niveles de porosidad es fundamental para maximizar los beneficios de la jerarquización en las reacciones catalíticas. Si los niveles están conectados se favorece el acceso de moléculas grandes a través de las vías de mayor tamaño hasta los microporos casi inaccesibles sin la jerarquización. Por ello la jerarquización de zeolitas resulta de gran interés en la industria, esta propiedad permite el uso de estos sólidos con un mayor número de compuestos conservando tanto su propiedad térmica como sus propiedades estructurales y cristalinas. Para llevar a cabo la jerarquización de zeolitas se conocen numerosos métodos, en el siguiente apartado se recogen algunos de los más utilizados.

3.2.1. Métodos con plantilla

Los métodos con plantilla son aquellos en los que se van a producir mesoporos de forma ordenada y controlada y necesitan un soporte para la síntesis de la zeolita jerárquica.

-Por cristalización e impregnación :

Consiste en realizar una plantilla con otro material para después utilizarlo como soporte para la deposición controlada de la zeolita. El material inicial debe de ser mesoporoso y mediante la impregnación con agentes directores de microporosidad se produce un material

jerarquizado, éste sirve de soporte para sintetizar la zeolita. En algunos casos se habla de doble plantilla o patrón cuando se impregna el sólido con dos agentes directores, uno para la formación de microporos y el otro para la formación de mesoporos. Muchas veces las condiciones de cristalización de la zeolita son muy severas y se produce el colapso o incluso la disolución del material [16].

-Por cristalización y uso de precursores:

Se usa un material mesoporoso como matriz y se introducen en ella mediante impregnación, precursores zeolíticos o nanocristales. Después de tratarlas a altas temperaturas se obtiene una zeolita jerárquica. La distribución de los precursores y nanocristales juega un papel importante determinando la distribución y posición de los microporos. En algunos casos la impregnación con las partículas coloidales puede dar lugar a la obstrucción de poros.

3.2.2. Métodos sin plantilla

Los métodos sin plantilla son muy diversos y se pueden diferenciar varios tipos, los más importantes se describen a continuación.

3.2.2.1. Desaluminación

La desaluminación es el proceso mediante el cual se extrae el aluminio de una estructura, en este caso la zeolita. Se lleva a cabo mediante diversos métodos como calcinación, tratamiento con vapor de agua, tratamiento químico o ataque ácido. Se suele utilizar para controlar la concentración de sitios activos ácidos y la fuerza de las zeolitas bajas en silicio aumentando el ratio Si/Al. Sin embargo se ha demostrado que tras el tratamiento aparecen defectos en la estructura al aumentar la mesoporosidad [17].

-Desaluminación por calcinación:

Es el primer tratamiento post-síntesis que se aplica a las zeolitas sintetizadas con plantilla orgánica para activar y estabilizar la zeolita. Dependiendo de las condiciones en las que se realice la calcinación y del tipo de zeolita, una mayor o menor parte del aluminio se extrae de la estructura y se queda entre los canales de la zeolita. El ratio Si/Al de la zeolita en general no se ve afectado ya que el aluminio extraído permanece en la zeolita, sin embargo el ratio Si/Al de la estructura sí que aumenta.

-Tratamiento con vapor de agua:

El tratamiento con vapor de agua es el método más utilizado para la generación de mesoporos en las zeolitas. El uso del vapor actúa creando una gran movilidad tanto del aluminio como del silicio dentro de los cristales. El tratamiento con vapor mejora su rendimiento cuando actúa por encima de los 500 °C siempre que la zeolita se encuentre en su forma ácida o en su forma amónica. Al igual que ocurre con la calcinación los enlaces Si-O-Al se rompen, el Al se extrae de la estructura y da lugar a defectos en la estructura de la zeolita, formando zonas ricas en silanoles. El aluminio y el silicio que han sido extraídos de la

estructura forman especies que suelen provocar taponamiento en los mesoporos formados. Para impedirlo se puede realizar un tratamiento secuencial incluyendo un ataque ácido que extrae las especies susceptibles de provocar este taponamiento. El efecto en zeolitas específicas está más detallado en [18].

-Por medio de tratamientos químicos:

Este tratamiento requiere a menudo la presencia de agentes quelantes como el EDTA o compuestos capaces de realizar una sustitución isomórfica de aluminio por silicio como el hexafluorosilicato de amonio (AFS).

3.2.2.2. Desilicación

La desilicación consiste en la extracción del silicio de la estructura y la parte amorfa [10], [19] para conseguir la generación de mesoporos en la zeolita y así mejorar las propiedades de transporte. Este método post-síntesis empezó a reconocerse cerca de los años 90 aunque ya se disponían de numerosos trabajos previos. Principalmente se utiliza un tratamiento básico aunque también existe el tratamiento ácido, cuyas características se describen a continuación.

-En medio ácido:

El uso de disoluciones ácidas como el HF es una alternativa para extraer el silicio de la parte amorfa de la sílice [20]. Sin embargo este tratamiento no resulta selectivo lo que no es muy ventajoso desde el punto de vista del desarrollo de la mesoporosidad. Además del silicio, gran parte del aluminio se disuelve también dando lugar a un incremento del ratio Si/Al pero ningún incremento importante en la mesoporosidad. El impacto sobre el aluminio afecta directamente a la acidez Brönsted, al igual que los tratamientos convencionales de desaluminación. En vista del objetivo inicial de obtener la zeolita jerárquica preservando sus propiedades ácidas para favorecer la aplicación de estas, la extracción selectiva del silicio no es posible realizarla mediante tratamiento ácido.

-Tratamiento alcalino:

La extracción del Si de la estructura se efectúa mediante un tratamiento con una base, como LiOH, KOH o NaOH, siendo esta última la más utilizada [21]. Como muestra el gráfico de la Fig.5. el volumen de mesoporos creados mediante un tratamiento con NaOH es muy elevado, aunque es ligeramente inferior al producido por otros compuestos como el LiOH, pero, a diferencia de éste va acompañado de un gran incremento de la superficie mesoporosa.

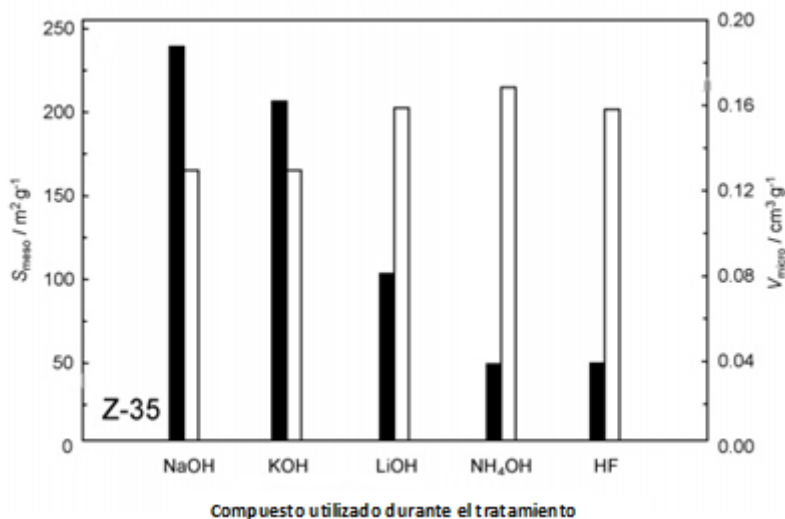


Fig.5. Diagrama de barras. Representa la superficie (barras negras) y volumen (barras blancas) mesoporosos conseguidos para una zeolita de ratio Si/Al 35 tras diversos tratamientos alcalinos [21].

La creación de mesoporos en zeolitas mediante tratamiento alcalino se considera simple y eficiente. Los mesoporos inducidos por el tratamiento están interconectados permitiendo el acceso desde la superficie externa hasta el cristal de la zeolita, lo que supone una ventaja para las reacciones con accesos limitados y difusión impedida [22]. Los principales beneficios de la desilicación son el aumento de la selectividad en las reacciones en las que participa y aumento de vida útil, además de, en general, mejorar su capacidad catalítica. Además, el tratamiento alcalino preserva la cristalinidad, incrementa la capacidad de adsorción y apenas afecta a la acidez de Brönsted. Dessau et al [23] observaron la extracción selectiva del Si según el gradiente de Al que había en la estructura, para concluir que los centros activos de Al inhibían la disolución de Si localizados en torno a los aluminios en la estructura. La desilicación en medio básico se ha convertido en un método muy aplicado para modificar las zeolitas debido a la óptima combinación de eficiencia y simplicidad. Se ha probado su versatilidad, control y escalabilidad en diversos trabajos [21], [24].

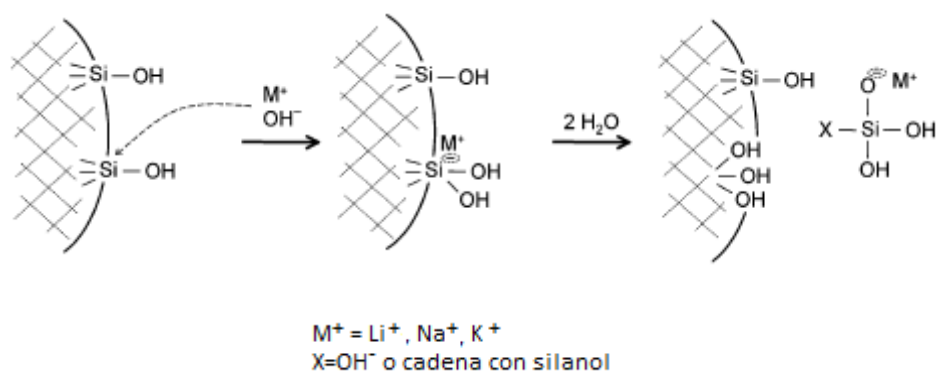


Fig.6. Esquema representativo de la hidrólisis del silicio del interior de la estructura de una zeolita, con un hidróxido alcalino [25].

Durante el tratamiento alcalino la zeolita intercambia los iones con el exceso de cationes provenientes de la disolución básica, quedándose éste como contracción de la zeolita para contrarrestar la carga negativa en el tetraedro de aluminio (ver Fig.6.). Durante la investigación de Groen *et al.* se tuvieron en cuenta los efectos que producía la utilización de distintas bases sobre la superficie específica de la zeolita y sobre el volumen de mesoporos para concluir que el NaOH era la base con la que se obtenían los mejores resultados en cuanto a superficie específica, sin renunciar a un elevado volumen de mesoporos [21].

Para realizar un tratamiento alcalino en el que se obtenga como resultado la mayor superficie mesoporosa posible, se han establecido ciertas condiciones óptimas como el ratio Si/Al de la zeolita de partida, la concentración del NaOH, la temperatura y el tiempo de duración del tratamiento [26]. El ratio óptimo para obtener la mayor superficie mesoporosa está comprendido en el intervalo 25-50, siendo la curva como se muestra en la Fig. 7.

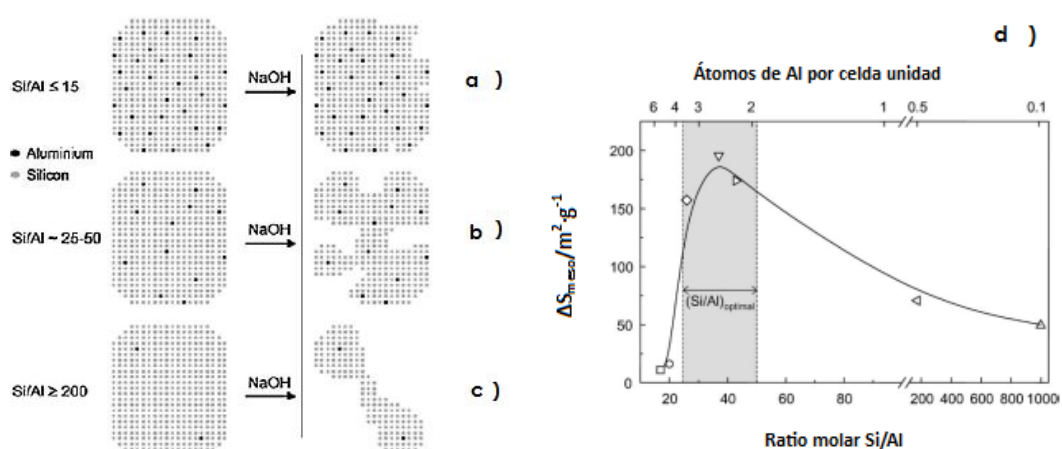


Fig. 7. a) El aluminio previene la extracción del silicio. La formación de mesoporos es limitada. b) Ratio Si/Al óptimo rango de porosidad entre 5-20 nm. c) Disolución excesiva de silicio. Mesoporos grandes y macroporos. d) Ratio óptimo en función de la porosidad generada durante el tratamiento con NaOH [27].

En las imágenes Fig.7 a y d, se ve que los ratios pequeños limitan la mesoporosidad. Esto se debe a que el Al que está presente en mayor proporción ejerce como inhibidor de la creación de mesoporos. La extracción selectiva es atribuida a la presencia del aluminio presente en la estructura, la naturaleza de esos aluminios tendrá una influencia en la catálisis de las reacciones. En los casos de síntesis por desilicación los mesoporos generados no se encuentran ordenados, a diferencia de los formados mediante síntesis directa con organosilanos. La desilicación es un tratamiento versátil, controlable y escalable, con lo que su papel es fundamental para la industria. Sin embargo, el tratamiento alcalino tiene también inconvenientes. El rendimiento en las reacciones puede verse deteriorado porque existe una disminución del volumen de microporos, que aunque ligera afecta al número de sitios activos de la zeolita. Los ácidos de Lewis aumentan cuando disminuye el ratio Si/Al, la cantidad de defectos en la zeolita se ven reducidos tras el tratamiento alcalino.

-Tratamientos secuenciales:

El uso de tratamientos secuenciales se lleva a cabo desde hace tiempo para mejorar las propiedades de las zeolitas. Además de el tratamiento alcalino, los tratamientos más eficaces son el 'steaming' y los tratamientos ácidos ya que aumentan la estabilidad [12]. Estos

tratamientos tienen distinto efecto según el orden en el que se realicen. Groen *et al.* [9] mostraron que las zeolitas mesoporosas que habían seguido un tratamiento alcalino recibían correctamente el 'steaming'. Sin embargo, la introducción de mesoporos con tratamiento alcalino tras un 'steaming' reduce la formación de porosidad, lo que se debe a que la extracción de Si se ve inhibida por la presencia de Al 'extraframework'.

También cabe la posibilidad de realizar una secuenciación de tratamiento alcalino y ataque ácido. Este tratamiento se utiliza para crear mesoporosidad sin tener que preservar una superficie rica en Al. El lavado ácido elimina el Al depositado en la superficie y a la vez vuelve a aumentar el ratio Si/Al disminuido tras el tratamiento alcalino aunque se reducen los sitios ácidos de Lewis. En este caso también se observó [29] que la presencia del aluminio en la estructura de la zeolita frenaba de manera importante la cinética de disolución del Si.

Cumpliendo con el objetivo de este trabajo, el tratamiento básico, concretamente con NaOH sería idóneo para desarrollar mesoporosidad de forma selectiva en una zeolita. Estudios previos demuestran que lo que se consigue con el tratamiento alcalino además de la creación de mesoporos es la conservación de la cristalinidad, microporosidad y propiedades ácidas de las zeolitas. Además de ello, el tratamiento alcalino resulta ser un proceso clave en la estrategia para la combinación de otras modificaciones post-síntesis encauzadas hacia la obtención de trampas de hidrocarburos más eficientes [12]. La realización de un tratamiento secuencial con ataque ácido después del tratamiento, permitiría preservar el ratio molar de la zeolita de partida.

3.3. Tratamientos de inclusión de metales

Los catalizadores con zeolita como base resultan muy útiles en la industria mejorando el rendimiento de reacciones, como por ejemplo las reacciones redox. La utilización de zeolitas con metales introducidos en la estructura resulta ser muy beneficiosa ya que según múltiples estudios [30], [31], la presencia de éstos sería la responsable de numerosos beneficios. Algunas de las ventajas aportadas por la presencia de metales en la estructura son el incremento de la actividad y selectividad en reacciones como la descomposición del N_2O , la reducción de forma selectiva de los NO_x y oxidación de los NH_3 a N_2 cuando se utiliza la zeolita ZSM-5 con hierro en la estructura (Fe-ZSM-5). También tiende a alargar la vida del catalizador. Por todo ello este tratamiento es muy utilizado para la transformación de HC durante reacciones como la hidroxilación del benceno [32], fenol o la, deshidrogenación del propano. En algunos casos se utiliza incluso la introducción de más de un metal usando Fe-Ti-ZSM-5 [33] para la reacción de craqueo catalítico para la obtención de propileno.

Existen diversos métodos para introducir metales en la estructura de las zeolitas, que se pueden diferenciar según la fase en la que se introduce el metal gaseosa, sólida o acuosa. La realizada en fase gas consiste en sublimar el compuesto que contiene el metal de interés (ej: $FeCl_3$), aunque en general se suelen formar óxidos del metal que lo vuelven inactivo [33]. En fase sólida se utiliza una sal del metal que se quiere introducir y se mezcla con la zeolita en su forma amónica removiendo en un molino de bolas a altas temperaturas [35]. En fase acuosa se

distinguen dos métodos, la impregnación y el intercambio iónico. El primero consiste en la precipitación de óxidos del metal sobre la zeolita, incluyéndolo de esta manera en la estructura y mejorando así sus propiedades ácidas como es el caso de la Mo/HZSM-5 catalizador utilizado para la deshidroaromatización del metano [36], o del Co-ZSM-5, utilizado en la oxidación de metano hacia formaldehído y metanol [37]. El otro método en fase acuosa consiste en realizar un intercambio iónico utilizando distintos tipos de disoluciones acuosas de sales que contienen el metal. Es el método más utilizado en la industria por su sencillez, ya que se realiza en pocos pasos y los parámetros (pH, temperatura y concentración) son fáciles de controlar. Sin embargo, la capacidad de intercambio iónica obtenida durante un intercambio iónico con una zeolita ZSM-5 no suele ser muy alta, lo que es debido a sus bajos coeficientes de difusión.

Para evitar los problemas de difusión, uno de los objetivos de esta investigación consiste en obtener una zeolita jerárquica antes de realizar el post-tratamiento de intercambio iónico con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Al provocar la formación de mesoporos en la estructura se dota a la zeolita de mejores propiedades físicas que permiten una buena difusión, favoreciendo la introducción del cobre además de la adsorción de los HC. De esta forma se quiere mejorar la eficiencia de la zeolita como trampa de HC y como catalizador de la combustión de los mismos.

4. Experimental

En el siguiente apartado se detallan los distintos experimentos llevados a cabo así como las distintas caracterizaciones que se realizaron sobre las muestras y el sistema experimental en el que se probaron.

4.1. Síntesis de los catalizadores

Las zeolitas de partida utilizadas durante la investigación han sido suministradas por Zeolyst International. Se encuentran en su forma amónica $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$. Los ratios Si/Al que se utilizarán son 25 (CBV5324G) y 40 (CBV8014).

La nomenclatura establecida durante la investigación tiene la siguiente forma: A-ZB (C-D-E) donde A es el catión mayoritario, B el ratio molar Si/Al, C la temperatura a la que se realiza el tratamiento alcalino en °C, D la duración del tratamiento alcalino en min y E la concentración de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en mM durante el intercambio iónico. Las letras PR en la nomenclatura corresponden a las muestras utilizadas en la optimización de la producción de porosidad jerarquizada con tratamiento alcalino.

4.1.1. Producción de porosidad jerarquizada con tratamiento alcalino

Para asegurar que el proceso de jerarquización de la porosidad se realizaba de forma correcta, se realizaron unas pruebas previas donde se escogieron como parámetros óptimos los deducidos de los numerosos experimentos llevados a cabo por Javier Pérez Ramírez *et al.* [24], [38]. Se realizaron tres ensayos, uno de ellos comparable con uno realizado y caracterizado por el equipo de J. Pérez-Ramírez en una de sus publicaciones [38].

Una vez obtenidos los resultados de las aplicaciones de las muestras en el reactor simulador del arranque en frío en motores se podrán comparar con las muestras microporosas originales. Además, se hizo un estudio del efecto de la introducción de cobre en las zeolitas producidas con porosidad jerarquizada en su aplicación como trampas de hidrocarburos en el arranque en frío de motores de gasolina, para evaluar la posibilidad de obtener mejoras por la creación de mesoporosidad.

Tratamiento alcalino con NaOH

Inicialmente se calcinó la zeolita comercial que se encontraba en su forma amónica, las condiciones fueron 450°C durante 6 horas y con una rampa de 5 °C·min⁻¹. Después se tomaron 3,3 g de zeolita comercial, que se introdujeron en un erlenmeyer de polipropileno (500 mL) que contenía 100 mL de NaOH 0,2 M a la temperatura del tratamiento. Luego se mantuvo la muestra en reflujo y con agitación durante el tiempo y temperatura fijados. Pasado ese tiempo se introdujo la disolución mezcla en un baño de hielo durante 10 min, después se filtró con un

filtro de celulosa (diámetro de poro 2,5 μm , diámetro del filtro 90 mm) y se lavó con agua destilada hasta pH neutro. Después de filtrar se introdujo el sólido en la estufa a 105 °C durante 13 horas, obteniendo la zeolita en la forma NaHZSM-5. Se recuperó alrededor de un 55 % de la cantidad introducida.

Intercambio iónico con NH_4NO_3

Para devolverla a su forma ácida primero se realizaron dos intercambios consecutivos con NH_4NO_3 1M; las condiciones de los intercambios fueron 80 °C y 24 horas [4]. A la muestra introducida en un matraz de fondo redondo (50 mL) se añadieron 12 mL de NH_4NO_3 por gramo de zeolita (se introdujo 1,0 g), se puso en reflujo y con agitación. Transcurrido el tiempo, la zeolita se dejó enfriar gradualmente a temperatura ambiente, se filtró con un filtro de celulosa (diámetro de poro 2,5 μm , diámetro del filtro 90 mm) y se lavó con agua destilada (1L aproximadamente) para eliminar el NH_4NO_3 que no se había intercambiado. Luego se dejó secar durante toda la noche (unas 13 h) en una estufa a 80 °C, tras lo cual se llevó a cabo el segundo intercambio en las mismas condiciones. Después de los dos intercambios, la zeolita se vuelve a encontrar entonces en su forma amónica $\text{NH}_4\text{HZSM-5}$. Para finalizar, una vez seca se introdujo en la mufla durante 6 horas a 450°C y con una rampa de 5 °C $\cdot\text{min}^{-1}$. De esta manera se eliminan los nitratos y se devuelve a la forma ácida HZSM-5. Se obtuvo una recuperación aproximada del 50 % con respecto a la cantidad inicial.

Intercambio iónico con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Para realizar el intercambio iónico que introduce el cobre en la estructura, se siguió el método expuesto en detalle en el apartado siguiente 4.1.2. utilizando una concentración de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10 mM y un filtro de diámetro de poro 2,5 μm (diámetro del filtro 90 mm). Las pérdidas en esta etapa eran mínimas, el rendimiento final eran de entre un 46-48%. Los experimentos realizados se resumen en la siguiente tabla:

Zeolita comercial	Muestra	[NaOH]	Temperatura	Tiempo	$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$
		M	° C	min	mM
ZSM-5-25	H-Z25	-	-	-	-
ZSM-5-40	H-Z40	-	-	-	-
ZSM-5-25	H-Z25PR (85-30-0)	0,2	85	30	-
ZSM-5-40	H-Z40PR (65-30-0)	0,2	65	30	-
ZSM-5-40	H-Z40PR (85-30-0)	0,2	85	30	-
ZSM-5-25	Cu-Z25PR (85-30-10)	0,2	85	30	10
ZSM-5-40	Cu-Z40PR (65-30-10)	0,2	65	30	10
ZSM-5-40	Cu-Z40PR (85-30-10)	0,2	85	30	10

Tabla 1. Resumen de las muestras con porosidad jerarquizada mediante tratamiento alcalino variando parámetros de temperatura y tiempo.

4.1.2. Intercambio iónico con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Varios estudios demuestran que la inclusión de un metal en la estructura de zeolitas favorece la actividad del catalizador durante la reacción a la que cataliza (por ejemplo, la descomposición del N_2O [14] o la oxidación del metano a metanol y formaldehído [37]). Además, estudios previos realizados por el mismo grupo de investigación, de simulación molecular y experimentales, han producido resultados muy positivos para la zeolita ZSM-5 intercambiada con Cu, frente a otros cationes, en su aplicación como trampas de hidrocarburos en el arranque en frío [4], [39]. Por ello, se consideró apropiado incluir este metal en la estructura para las pruebas en el reactor.

La inclusión del cobre en las zeolitas se realiza mediante un intercambio iónico con disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada. Para determinar la concentración más adecuada para su posterior aplicación en las muestras mesoporosas, se llevó a cabo una serie previa de experimentos en la que se trataban las zeolitas de ratios Si/Al 25 y 40 con disoluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de concentraciones 10 mM, 100 mM, y 200 mM. Para evitar el coste de realizarlo sobre zeolitas mesoporosas se hizo en microporosas, además de esta manera se podrían apreciar las diferencias entre zeolitas micro y micro-mesoporosas con Cu en la estructura.

Intercambio iónico con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Al igual que en el apartado precedente 4.1.1. la zeolita comercial se encuentra inicialmente en su forma amónica. Para realizar el intercambio con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ debe estar presente en su forma ácida, por para ello se siguieron los mismos pasos que en ese apartado. Una vez calcinada, el intercambio se realizó introduciendo en un erlenmeyer de 250 mL, 3 g de zeolita junto con 50 mL de la disolución de nitrato de cobre trihidratado. Se ajustó la acidez hasta pH 6 con una disolución de NH_4OH 1 M para favorecer la formación de óxidos de cobre que son los responsables de las mejoras en la combustión catalítica. Luego la mezcla se llevó con agitación hasta una temperatura de 100 °C a la que se mantuvo 24 h. Esta operación se realizó con reflujo y usando un baño de silicona. Una vez transcurridas las 24 h se dejó enfriar gradualmente a temperatura ambiente, después se filtró con filtros de celulosa (diámetro de poro 2,5 μm , diámetro de filtro 90 mm) y se lavó con agua destilada (aproximadamente 3 L) de esta manera se eliminaron bien los restos de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que no habían reaccionado. Después se secó en una estufa a 105 °C durante 13 h. Para eliminar los nitratos se calcinó en una mufla a 550 °C, 1 °C·min⁻¹ durante 4 h.

También se prepararon dos zeolitas intercambiadas con cobre en unas condiciones utilizadas en anteriores investigaciones [4] que habían presentado resultados muy buenos. Las condiciones del intercambio no son las mismas sino que la temperatura del tratamiento era de 77°C, la duración era de 18 h y la concentración utilizada era 3,45 mM. Los distintos intercambios realizados están resumidos en la Tabla 2.

Zeolita comercial	Muestra	[Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O]	Temperatura	Tiempo
		mM	°C	h
ZSM-5-25	Cu-Z25 (0-0-3,45)	3,45	77	18
ZSM-5-25	Cu-Z25 (0-0-10)	10	100	24
ZSM-5-25	Cu-Z25 (0-0-100)	100	100	24
ZSM-5-25	Cu-Z25 (0-0-200)	200	100	24
ZSM-5-40	Cu-Z40 (0-0-3,45)	3,45	77	18
ZSM-5-40	Cu-Z40 (0-0-10)	10	100	24
ZSM-5-40	Cu-Z40 (0-0-100)	100	100	24
ZSM-5-40	Cu-Z40 (0-0-200)	200	100	24

Tabla 2. Condiciones de producción de las muestras microporosas con intercambio de cobre

4.1.3. Producción de porosidad jerarquizada con tratamiento secuencial

Para poder ver mejor los efectos del tratamiento alcalino sobre las propiedades de las zeolitas con porosidad jerarquizada e introducción de cobre, se variaron dos de los parámetros más importantes, tiempo y temperatura, y se fijó la variable concentración de NaOH dentro del intervalo óptimo [38]. Además, para poder aislar el efecto de la producción de mesoporosidad, se introdujo un paso de tratamiento ácido para eliminar posibles depósitos de Al producidos al disolver el Si y que podrían interferir en la introducción de Cu y comportamiento posterior de las zeolitas. Por último, también se fijó la concentración de Cu(NO₃)₂·3H₂O en el intercambio como el óptimo para las zeolitas microporosas.

Tratamiento alcalino con NaOH

El tratamiento alcalino se llevó a cabo una vez que las zeolitas comerciales de la forma NH₄ZSM-5 habían sido calcinadas y transformadas a su forma HZSM-5. Esta calcinación se realizó en las mismas condiciones que en el apartado 4.1.1.

La realización del tratamiento alcalino con NaOH se realizó del mismo modo que en el apartado 4.1.1. Se probaron 3 temperaturas las cuales fueron 50 °C, 65 °C y 85 °C y cada temperatura se probó con distintos tiempos 15 min, 30 min y 120 min. En ambos casos los valores de tiempo y temperatura intermedios escogidos se consideran óptimos [38]. El filtro utilizado en este caso es un filtro de microfibras de vidrio de diámetro de poro 1,2 μm (diámetro del filtro 47 mm), se cambió de filtro para eliminar pérdidas en el filtrado. El rendimiento medio de esta etapa es del 45 % (menor que con el filtro inicial ya que se retenía mayor cantidad del filtrado pero la recuperación del filtro resultaba más difícil).

Tratamiento con HCl

Una vez secada la muestra se consideró conveniente realizar un tratamiento ácido con HCl que permitiría eliminar el aluminio extraído de la estructura con el tratamiento alcalino,

que aunque en menor cantidad que el silicio, también es extraído [40]. Este tratamiento consistió en la preparación de una disolución 0,1 M de HCl de la que se utilizaron 100 mL por gramo de zeolita. La disolución se calentó hasta 65 °C y se añadió la zeolita, manteniéndose con agitación y con reflujo durante 6 horas. Una vez terminado se filtró el sólido y lavó con agua destilada hasta pH neutro. Luego se secó en una estufa a 105°C durante 13 horas, las pérdidas de esta etapa representan entre un 10 % y un 12 % del total.

Intercambio iónico con NH_4NO_3

El intercambio se realizó en las mismas condiciones que las descritas en el apartado 4.1.1.

Intercambio iónico con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

En esta etapa, contando con los resultados de los análisis previos y tras llegar a la conclusión de que la concentración óptima para el intercambio iónico con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es 100 mM, se realizó el intercambio con esa concentración y las condiciones del apartado 4.1.2.

Zeolita comercial	Muestra	[NaOH]	Temperatura	Tiempo
		mM	°C	h
ZSM-5-40	Cu-Z40 (50-15-100)	0,2	50	15
ZSM-5-40	Cu-Z40 (50-30-100)	0,2	50	30
ZSM-5-40	Cu-Z40 (50-120-100)	0,2	50	120
ZSM-5-40	Cu-Z40 (65-15-100)	0,2	65	15
ZSM-5-40	Cu-Z40 (65-30-100)	0,2	65	30
ZSM-5-40	Cu-Z40 (65-120-100)	0,2	65	120
ZSM-5-40	Cu-Z40 (85-15-100)	0,2	85	15
ZSM-5-40	Cu-Z40 (85-30-100)	0,2	85	30
ZSM-5-40	Cu-Z40 (85-120-100)	0,2	85	120

Tabla 3. Resumen de las condiciones utilizadas para obtener las muestras.

4.2. Caracterizaciones de las muestras

En el siguiente apartado se explican los fundamentos básicos de las caracterizaciones que se han realizado a las distintas muestras así como el fundamento y condiciones de su aplicación.

4.2.1. Microscopia electrónica de barrido SEM-EDX

La microscopia electrónica de barrido se utiliza para analizar los posibles cambios producidos en las partículas de zeolita modificando la morfología de la misma.

El microscopio electrónico de barrido (SEM), está inicialmente pensado para obtener imágenes de gran resolución de los rasgos topográficos superficiales de los objetos, se fundamenta en la interacción de un haz primario de electrones con el objeto que se pretende estudiar. Se trata de un haz muy fino, intenso y estable que, explorando la superficie de la muestra, origina señales diversas que, convenientemente tratadas, permiten obtener información tanto morfológica como estructural y microanalítica. Una de las características principales de la microscopía electrónica de barrido es la gran versatilidad de sus aplicaciones. Los análisis se han hecho en un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li) [41].

4.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos. La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La muestra dispersa los rayos X en direcciones e intensidades determinadas dependiendo de los electrones asociados a los átomos presentes en la estructura. Esto da lugar a la señal de difracción del sólido que es el reflejo de su estructura cristalina y es característica de cada sustancia.

Una vez realizados los análisis con esta técnica, los resultados se cotejan con la base de datos y comparando las informaciones se deduce el compuesto y/o su estructura. Estos datos están recogidos en bases de datos del *“Joint Committee on Powder Diffraction Standard*. Los análisis se han realizado en un difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2. Este equipo está dotado de una fuente rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo. Puede trabajar tanto en geometría Bragg-Brentano como con espejos Göbel [41], [45]. Las condiciones del análisis fueron un rango de medida de 2,8 °-39,8 ° con un paso de 0,050 ° cada 3 segundos, temperatura del laboratorio 25 °C y una fuente de radiación de Cu-K α con una longitud de onda de 532 nm.

4.2.3. Isotermas de adsorción/desorción

Para observar los cambios producidos en la porosidad se pueden emplear distintos métodos relacionados con la capacidad de adsorción del sólido. La adsorción consiste en la acumulación de un material (adsorbato) sobre una superficie (adsorbente). La cantidad adsorbida de un gas en un sólido depende de las características del sólido, de la presión de equilibrio del gas y la temperatura.

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica) y el volumen y la distribución de tamaño de poros. Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas (N₂, CO₂, hidrocarburos, etc...) a

temperatura constante (para N₂ 77K, para CO₂ 273 K, etc...), obteniéndose así la isoterma de adsorción. Dicha isoterma posee una forma determinada que permite la clasificación del material según su porosidad de acuerdo con la IUPAC (ver ANEXO 2). La isoterma puede determinarse gravimétricamente (se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra, como consecuencia de la adsorción, a cada presión relativa de gas) y/o volumétricamente (la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de una ecuación de estado para gases y líquidos a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción). El área superficial así como el volumen y distribución de tamaño de poro puede obtenerse a partir del adecuado análisis de las isotermas de adsorción, para lo cual se han desarrollado diversos métodos. En este trabajo se han utilizado el método BET [42], para obtener la superficie específica total S_{BET} , el método t-plot [43] para hallar el volumen de microporos (V_{MICRO}) y la superficie específica de mesoporos. El volumen de mesoporos (V_{MESO}) se ha calculado aplicando la siguiente ecuación: $V_{MESO} = V_{ads} a P/P_0 0,99 - V_{MICRO}$ y con el método BJH [44] se ha obtenido una distribución del tamaño de poros del sólido. Las medidas volumétricas de adsorción de nitrógeno se han realizado en un equipo Quantachrome Autosorb 1 [41]. La adsorción se realizó a -196 °C, y, antes de realizar la medida se desgasificó la muestra mediante vacío hasta 4 mbar a 250 °C y durante 4 h. La superficie se calculó mediante ecuación BET, el volumen de microporos (V_{MICRO}) aplicando el método t-plot y el volumen de mesoporos (V_{MESO}) aplicando la siguiente ecuación: $V_{MESO} = V_{abs} a P/P_0 0,99 - V_{MICRO}$.

4.2.4. Quimisorción de amoníaco y TPD

La acidez de las muestras puede determinarse mediante un TPD (desorción a temperatura programada) de amoníaco NH₃. El número de ácidos presentes en la estructura determinará la cantidad de amoníaco adsorbida. Cuanto mayor sea el número de ácidos mayor será la cantidad de NH₃ retenida. Según el tiempo al que van apareciendo los picos se relacionarán con un tipo de ácido más o menos fuerte según bibliografía y según la intensidad y amplitud de los mismos se calculará la cantidad.

El equipo del que se dispone es un Micromeritics PulseChemisorb 2700, sistema analizador totalmente automático que permite llevar a cabo reacciones de TPD. Con este equipo, se puede obtener información sobre las propiedades físicas de sólidos: superficie de metal activa, acidez superficial y distribución y fuerza de los sitios activos. El equipo permite también llevar a cabo experimentos de quimisorción a temperatura programada, reducción a temperatura programada y oxidación a temperatura programada [41]. Las cantidades de muestra utilizadas durante el ensayo fueron de aproximadamente 200 mg. Para eliminar las posibles impurezas superficiales, las muestras se trataron con un flujo de Ar a 500 °C durante 6 h tras las cuales se enfriaron hasta 50 °C. A continuación, las muestras se trataron con un flujo de NH₃ 5 % v/v (95 % v/v Ar) de 30 mL/min, tras las cuales se desorbió el NH₃ débilmente adsorbido mediante una evacuación de 30 min a la misma temperatura (50°C). Para la desorción se purgaron las muestras con un flujo de He de 30 mL/min. Las medidas de la desorción a temperatura programada se tomaron cada segundo mientras el reactor

aumentaba su temperatura hasta los 600 °C con una rampa de 5 °C·min⁻¹. Para monitorizar la desorción del NH₃ se utilizó un detector TCD (Thermal Conductivity Detector).

4.3. Descripción del sistema experimental

La Fig.8. representa el sistema utilizado en el laboratorio para llevar a cabo las pruebas con las distintas zeolitas simulando las condiciones que se dan en los motores durante el arranque en frío.

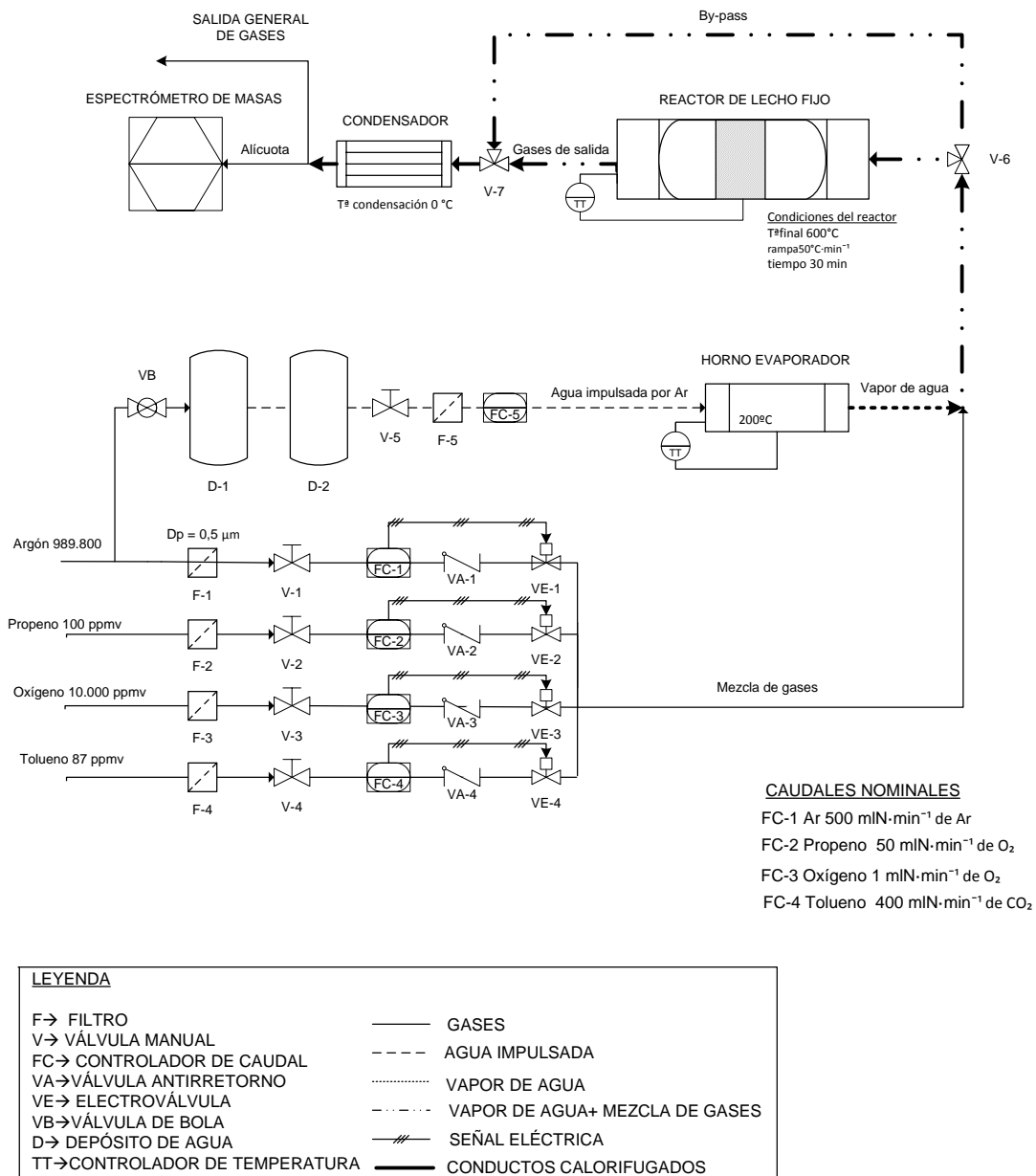


Fig.8. Diagrama de flujo del sistema empleado para la simulación de las pruebas.

El sistema consta de cuatro entradas para gases que desembocan en una tubería donde se mezclan simulando una mezcla de salida del motor, 1 % de oxígeno, 87 ppmv tolueno, 100

ppm propeno y 98,98 % argón. El flujo total de los gases es de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ se controla mediante controladores cuyos caudales nominales están indicados en la Fig.8. Para introducir el flujo de vapor de agua presente en un 10 % durante la reacción, se impulsa agua de depósitos con argón, esta agua atraviesa un horno evaporador dando lugar a vapor de agua a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Para evitar la condensación del vapor de agua, el sistema se encuentra calorifugado. De esta manera el vapor de agua a la salida del horno, se junta con la mezcla de gases y se introducen en el reactor de lecho fijo. En el reactor de acero inoxidable, la carga de zeolita se sitúa en el centro con una longitud de lecho de 0,5 cm (aproximadamente 200 mg) que se sujeta en el interior del reactor con lana de vidrio. Como el flujo total que pasa a través de este lecho es de $100 \text{ mL}/\text{min}$ esto supone una velocidad espacial de trabajo de 60000 h^{-1} . En el reactor la temperatura inicial será la temperatura ambiente y aumentará hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez alcanzada permanece a esta temperatura durante 30 min. Durante este ciclo completo que dura 40 minutos se producen la adsorción y desorción del propeno y tolueno en el sólido. A la salida del reactor, los gases atraviesan un condensador que se encuentra a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ para condensar el agua que acompaña a los gases y una alícuota de gases (aproximadamente un microlitro) es llevada al espectrómetro de masas (Omnistar PFEIFFER VACUUM modelo GSD 301 O2). El resto se desecha por la salida de gases general. Antes de iniciar un ciclo siempre se realiza una limpieza del sistema ($30 \text{ mL}/\text{min}$ Ar. T° inicial: $30 \text{ }^\circ\text{C}$, T° final: $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min, rampa $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, enfriar a temperatura ambiente), se estabiliza la señal del espectrómetro haciendo pasar la mezcla de gases por el by-pass gracias a la válvula 6 y una vez que la señal permanece estable, se inicia el ciclo desviando los gases al reactor.

Las relaciones masa carga que se siguen con el espectrómetro de masas durante la investigación son: $m/z40$ para el argón, 42 para el propeno, 91 para el tolueno, 44 para el CO_2 , 18 para el agua y 32 para el oxígeno. Además de estas también se miran las relaciones m/z 55 y 56 para seguir la posible formación de oligómeros.

4.3.1. Cold Start Test

El CST consiste en realizar en el interior de un reactor de lecho fijo una simulación de las condiciones que se dan en un motor durante el arranque en frío. Durante este tiempo se produce un aumento de temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta alcanzar los $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a los que permanece 30 min. El proceso dura alrededor de los 40 min. Para simular lo que sucede en el interior del motor se introducen propeno (100 ppm), tolueno (87 ppm), 1 % oxígeno y argón (98,98%) además de vapor de agua (10 %). Tras ser analizado el gas en el espectrómetro de masas, se obtiene una señal que se trata mediante el programa Origin. La respuesta final tiene la siguiente forma (ver Fig.9.).

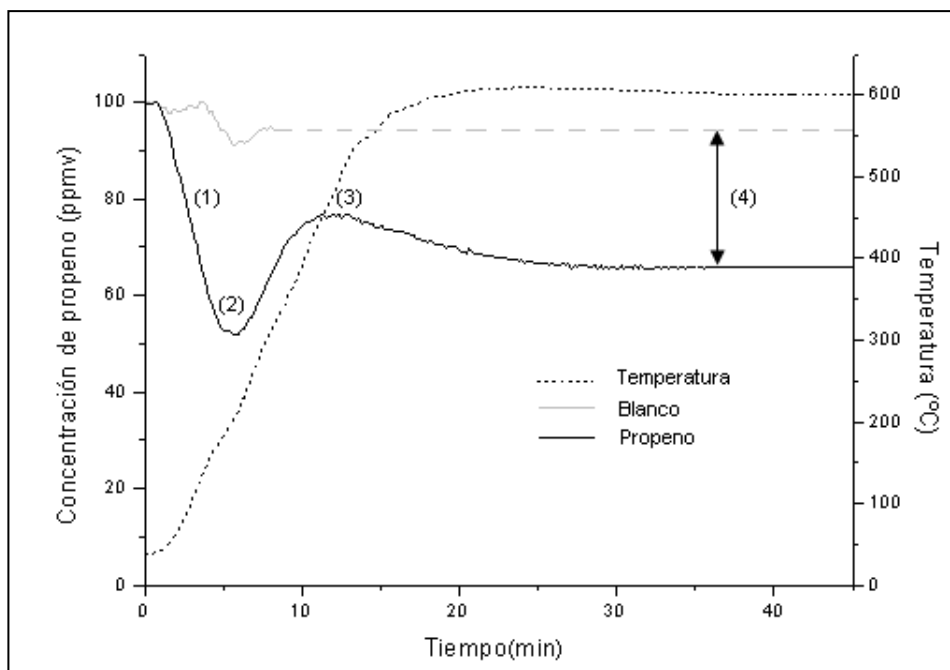


Fig.9. Ciclo 3 muestra H-Z25.

Los resultados obtenidos con el espectrómetro de masas nos indican la variación de la concentración de cada uno de los gases con respecto al tiempo, relacionado a su vez con la temperatura en el interior del reactor. En la gráfica están indicadas las etapas importantes a tener en cuenta en un ciclo CST. El (1) indica el período durante el cual todo el gas analizado, en este caso el propeno, está siendo retenido en el sólido que forma el lecho. El descenso gradual que se observa en la señal es debido al vaciado del volumen muerto del sistema desde el reactor al analizador y será más o menos pronunciado según la difusión molecular del gas. Este descenso también se puede observar inicialmente en el blanco que se hizo con un tubo vacío. El punto (2) es un mínimo en la cantidad de gas analizado a la salida producido porque el sólido se ha saturado y ha comenzado a desorber el HC de forma que la cantidad en la corriente de salida del sólido es superior a la que quedaba en el volumen muerto del sistema. Se pueden dar casos en los que no se produzca un aumento en la señal sino sólo un punto de inflexión o incluso no exista cambio en la pendiente descendente de la señal. En estos casos se está dando, de forma más o menos paralela al proceso de desorción, otros procesos, principalmente de combustión catalizada por el sólido. El punto (3) refleja la concentración máxima debida a la desorción, y el (4), la variación de la señal respecto a la señal inicial debida a procesos de oligomerización, catálisis, etc.

Para evaluar la eficiencia de las zeolitas en el reactor se relaciona el volumen de HC que se hace pasar a través de la muestra con la cantidad de HC retenidos por la muestra. Esta última se calcula restando la cantidad de HC desorbida mediante la integración del área bajo la curva a partir del momento en el que se observa la desorción:

$$\begin{aligned}
 \text{Eficiencia} &= \frac{\int_{t_0}^{t_{\text{Temperatura deseada}}} c_0 t - \int_{t_{\text{Desorción}}}^{t_{\text{Temperatura deseada}}} c_0 t}{\int_{t_0}^{t_{\text{Temperatura deseada}}} c_0 t} \times 100 \\
 &= \frac{\text{HC adsorbidos}}{\text{HC en el flujo de entrada}} \times 100
 \end{aligned}$$

donde temperatura deseada corresponde a la temperatura a la cual se quiere conocer la eficiencia.

5. Resultados

Tras sintetizar las distintas muestras, se llevaron a cabo caracterizaciones que ayudarían junto con los resultados de las aplicaciones a decidir cuáles serían las mejores condiciones para la preparación de la zeolita CuHZSM-5 para su uso como catalizador en motores durante el arranque en frío. Este fue el orden llevado durante la investigación.

5.1. Optimización de la producción de porosidad jerarquizada con tratamiento alcalino

-SEM:

Tras obtener las zeolitas con el tratamiento alcalino y para ver los efectos producidos en la estructura, a las muestras sintetizadas en el apartado 4.1.1. se les realizaron dos análisis, fotografías SEM para realizar un análisis morfológico, e isotermas de adsorción de N_2 , para ver los efectos producidos en el sistema poroso de la estructura de la zeolita.

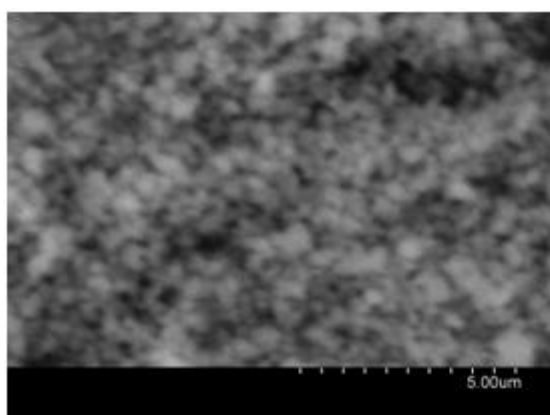


Fig.10. H-Z25 (x 10000)

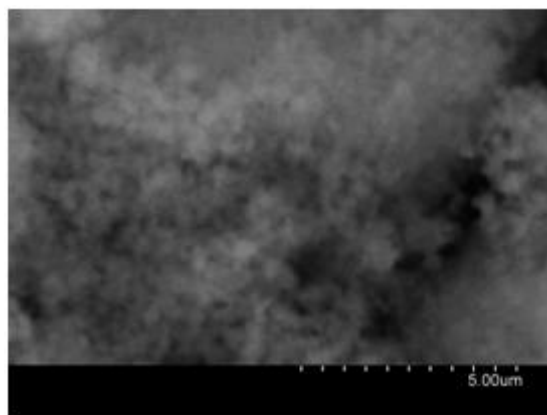


Fig.11. Na-Z25PR (85-30-0) (x 10000)

Al comparar las imágenes SEM obtenidas antes y después del tratamiento con NaOH para un ratio Si/Al de 25 (Fig.10 y Fig.11) se observa que la realización de un tratamiento alcalino, conlleva una reducción del tamaño de las partículas de la zeolita, aunque aparentemente no se observan diferencias en la morfología de las mismas.

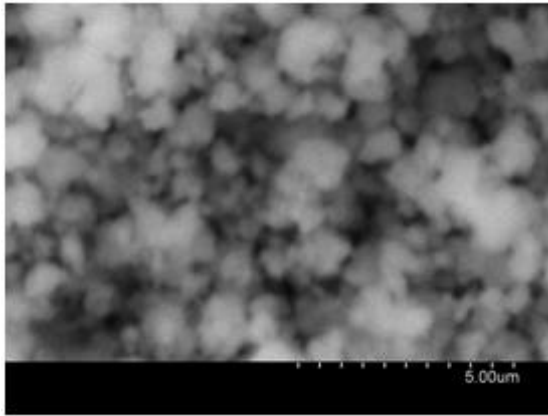


Fig.12. H-Z40 (x 10000)

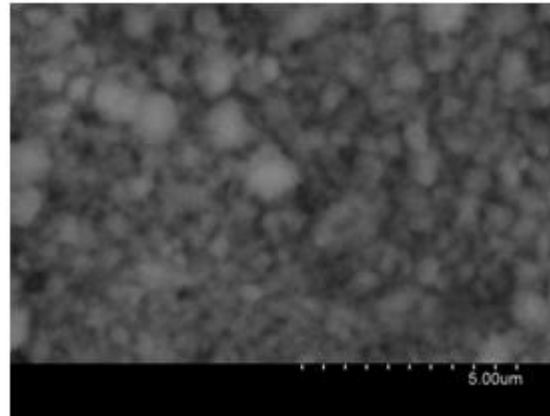


Fig.13. Na-Z40PR (65-30-0) (x 10000)

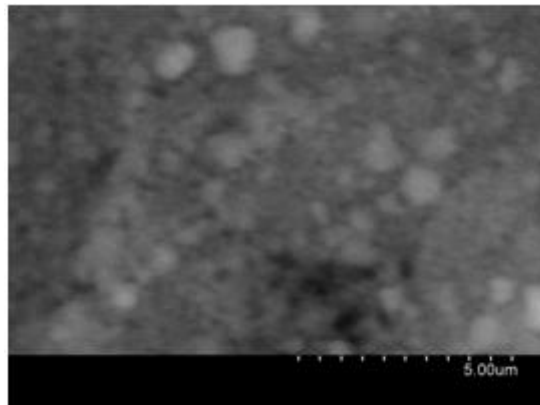


Fig.14. Na-Z40PR (85-30-0) (x 10000)

La misma tendencia de disminución de cristales aparece cuando se observan los cambios producidos en la zeolita de Si/Al 40. Al realizar dos experimentos con la misma zeolita a distintas temperaturas se puede ver el cambio que el aumento de ésta implica (Fig.12, Fig.13 y Fig.14), es decir que a mayor temperatura del proceso produce cristales de menor tamaño.

-Isoterma de adsorción de N₂:

Gracias a las isotermas de N₂ se conoce la porosidad de la zeolita, de este modo se constatan las diferencias obtenidas tras la realización de un tratamiento alcalino.

Con las curvas obtenidas no se puede describir de una forma detallada el sistema microporoso de las muestras ya que correspondería a la parte más baja de las curvas, sin embargo sí se puede obtener información sobre la presencia de mesoporosidad en las muestras por el desarrollo más o menos evidente del fenómeno de histéresis, característico de los materiales mesoporosos (ver ANEXO 2.). La zeolita comercial tiene ligera histéresis ya que se trata de un material principalmente microporoso como se puede observar en las isotermas de la Fig.15.

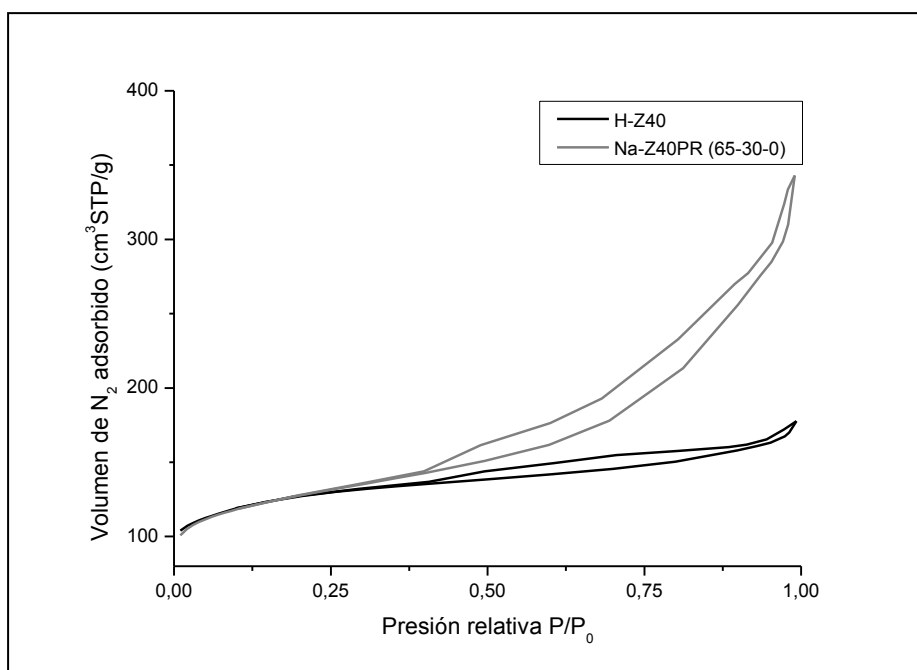


Fig.15. Isothermas de N₂.

En la Tabla 4. se confirma que el tratamiento con NaOH lleva a la creación de mesoporos en la estructura pues se incrementan tanto el volumen como la superficie de mesoporos, aunque el volumen de microporos disminuya ligeramente (calculado con el método t-plot). La superficie BET aumenta aunque no lo hace de manera considerable, este crecimiento de superficie específica puede ser atribuido a la disolución de la estructura y a la formación de mesoporos. Similares resultados obtenidos por Groen y col. [38] y los hallados en la presente investigación, las diferencias en los datos también pueden ser debidos a que la muestra que se ha estudiado aquí es la producida por el tratamiento alcalino mientras que la muestra de la literatura está en forma ácida y calcinada.

Sin Tratamiento					Tratamiento NaOH 0,2M, 65°C, 30min				
Zeolita	S _{BET} ^a	S _{MESO} ^b	V _{MICRO} ^b	V _{MESO} ^c	Zeolita	S _{BET} ^a	S _{MESO} ^b	V _{MICRO} ^b	V _{MESO} ^c
	m ² ·g ⁻¹	m ² ·g ⁻¹	cm ³ ·g ⁻¹	cm ³ ·g ⁻¹		m ² ·g ⁻¹	m ² ·g ⁻¹	cm ³ ·g ⁻¹	cm ³ ·g ⁻¹
Z-40	415	45	0,16	0,14	Z-40-at	540	225	0,13	0,61
H-Z40	363	58	0,18	0,10	Na-Z40PR (65-30-0)	381	177	0,12	0,41

Tabla 4. Resultados de caracterización textural. Fondo gris ref. [38] de Groen y col. a) Método BET. b) Método t-plot. c) Calculado como $V_{tot} a (P/P_0)_{0,99} - V_{micro}$.

-CST:

La aplicación de las muestras se realizó en las condiciones descritas en el apartado 4.3.1., 100 ppmv de propeno, 87 ppmv tolueno, 1 % v/v de O₂ y 10 % v/v de H₂O (v) y balance de Ar y una velocidad espacial de 60.000 h⁻¹. En general, para las distintas zeolitas se ha constatado

que existe cierta reducción de la capacidad de adsorción de los sólidos entre el primer y tercer ciclo, dependiendo de la existencia de mesoporosidad y la presencia de cobre intercambiado (ver ANEXO 4). Para simplificar los resultados comparados en este apartado corresponden a los datos almacenados durante el tercer CST realizado a cada una de las muestras ya que se suponen más realistas.

Al comparar los datos obtenidos en el espectrómetro de masas, se observa que la creación de mesoporosidad en la muestra de ratio Si/Al 25 permite obtener mejores resultados en la adsorción del propeno comparándola con la zeolita comercial calcinada (H-Z25) microporosa (Fig.16.). Sin embargo, para el ratio Si/Al 40, el propeno adsorbido disminuye al aplicar el tratamiento con NaOH. La capacidad de adsorción parece disminuir de forma más pronunciada cuanto mayor es la temperatura del tratamiento (Fig. 16.). Por un lado, esto se explica porque la creación de mesoporos es dependiente de la cantidad de aluminios intercambiados en la estructura [10], [46]. Así, para un ratio de 25, con más aluminios, la producción de mesoporosidad no es muy extensa y produce beneficios creando un mejor acceso. En el caso de ratio 40, con menos aluminios, la mesoporosidad creada es más importante y da lugar a la disminución de microporosidad, sitios donde quedan adsorbidas las pequeñas moléculas de propeno. Por otro lado, se justifica que la capacidad de adsorción disminuya al aumentar la temperatura de tratamiento porque la temperatura favorezca tanto el desarrollo de mesoporosidad como la destrucción de microporosidad.

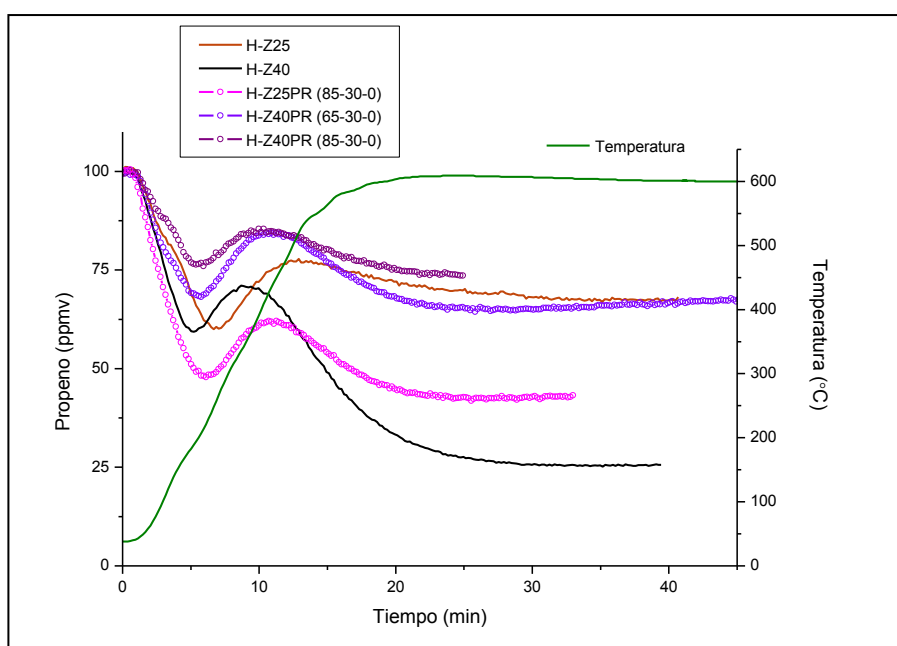


Fig. 16. Evolución de la cantidad de propeno a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con zeolitas comerciales y zeolitas jerárquicas.

Respecto al tolueno para el ratio Si/Al 25 la adsorción aumenta al igual que la de propeno aunque de forma más ligera con respecto a la zeolita sólo calcinada (H-Z25), lo que indica creación de ligera mesoporosidad (Fig.17.). Sin embargo, para el ratio Si/Al 40 la adsorción de tolueno aumenta ligeramente para la zeolita tratada a 85 °C (H-Z40PR (85-30-0)) y mucho para

la tratada a 65 °C (H-Z40PR (65-30-0)). Para ambos ratios al haber creado mesoporos el tolueno puede adsorberse mejor porque está menos impedido estéricamente.

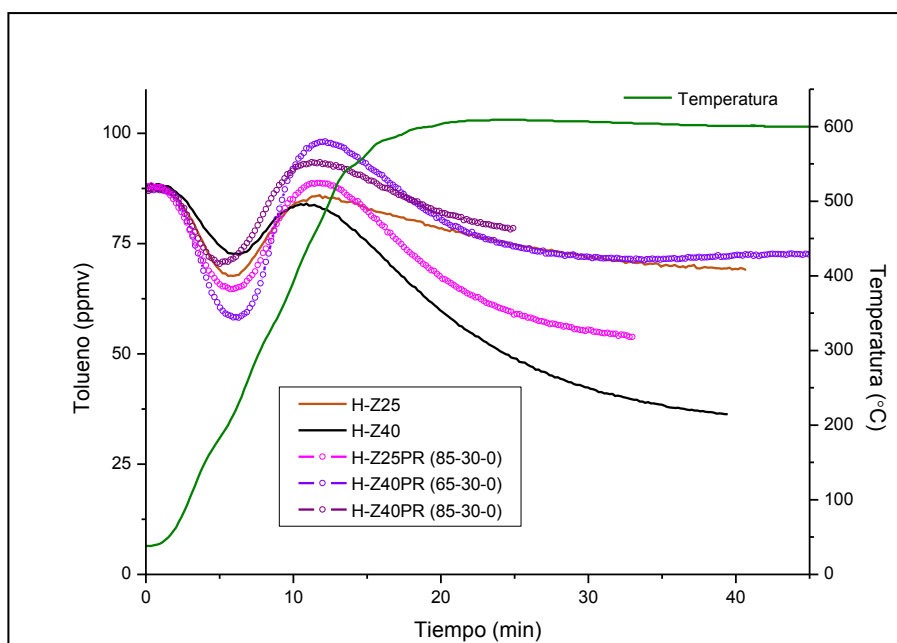


Fig.17. Evolución de la cantidad de tolueno a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con zeolitas comerciales y zeolitas jerárquicas.

Respecto a la actividad catalítica, aunque en todos los casos la producción de CO₂ empieza a temperaturas más altas que las de desorción, sí que existe combustión catalítica y se refleja en las señales finales de los hidrocarburos, menores que las iniciales. Esta actividad catalítica varía debido al tratamiento alcalino de forma semejante para ambos compuestos pero de forma distinta dependiendo de la relación Si/Al de las zeolitas de partida. El tratamiento alcalino del sólido con menor relación Si/Al produce un aumento de la capacidad catalítica reflejado en una señal final de propeno menor mientras que para el sólido con mayor relación Si/Al produce una reducción de la capacidad catalítica. Al igual que se describía para los HC, la creación de menos o más mesoporosidad, para las relaciones Si/Al igual a 25 y 40 respectivamente, mejora o disminuye el acceso a los sitios donde se produce la catálisis.

Muestra	Tª desorción propeno	Tª desorción tolueno	Tª aparición CO ₂
	°C	°C	°C
H-Z25	238	193	229
H-Z40	186	230	293
H-Z25PR (85-30-0)	195	199	222
H-Z40PR (65-30-0)	182	198	303
H-Z40PR (85-30-0)	182	171	315
Cu-Z25PR (85-30-10)	192	253	246
Cu-Z40PR (65-30-10)	257	-	230
Cu-Z40PR (85-30-10)	300	-	237

Tabla 5. Variaciones en las propiedades del catalizador según las condiciones del tratamiento alcalino.

En la Tabla 5. se detallan las temperaturas a las que se produce la desorción de cada uno de los HC para cada una de las muestras. A través de estos datos se observa que el tratamiento alcalino, no produce modificaciones significativas en la temperatura de desorción de las moléculas. Sin embargo, una vez introducido el cobre en la estructura, la temperatura a la que comienza la desorción es mayor, más significativamente para Si/Al 40. Este incremento de temperatura resulta positivo para la investigación ya que cuanto más tiempo esté retenido el HC, mayor es la posibilidad de tratamiento de HC y menor cantidad de contaminantes se emitirán a la atmósfera. Este aumento en la temperatura de desorción es mucho más importante para las muestras con Si/Al 40, dando lugar en el caso del tolueno a solaparse con la combustión catalítica, lo que resulta idóneo por los motivos dados anteriormente. En las figuras 18 y 19 se observan estas diferencias en las gráficas de los CST.

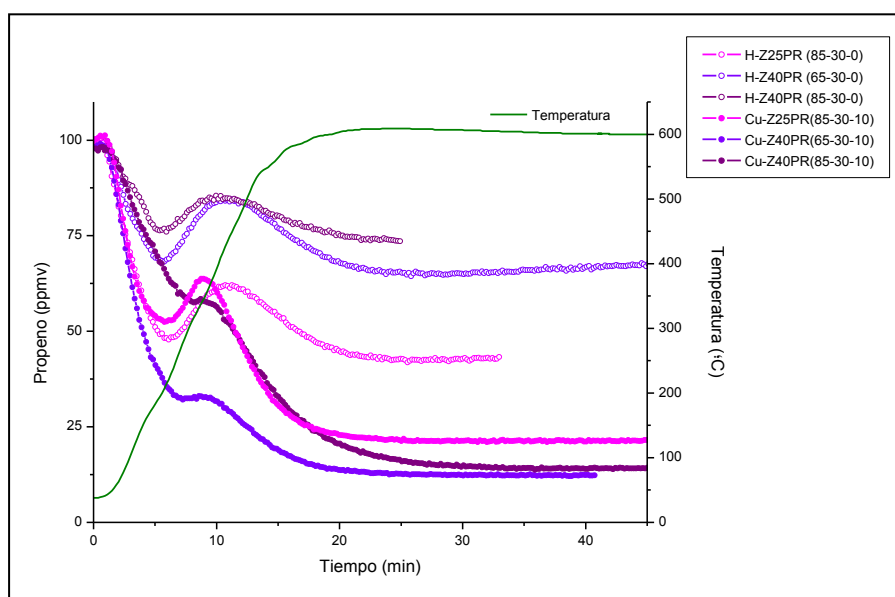


Fig.18. Evolución de la cantidad de propeno a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con zeolitas jerárquicas ácidas e intercambiadas con Cu.

Entre las muestras Cu-Z40PR (65-30-10) y Cu-Z25PR (85-30-10) se sigue observando un incremento en la cantidad de propeno adsorbida aunque mucho más pronunciado que para las zeolitas no intercambiadas. Esto es debido a la selectividad de adsorción provocada por la presencia del cobre en la estructura [4]. En el caso de la Cu-Z40PR (85-30-10), la adsorción mejora con respecto a la zeolita no intercambiada H-Z40PR (85-30-0) pero su capacidad de adsorción sigue siendo inferior a la de la zeolita comercial calcinada H-Z40. Estas mismas tendencias se observan también en el caso del tolueno.

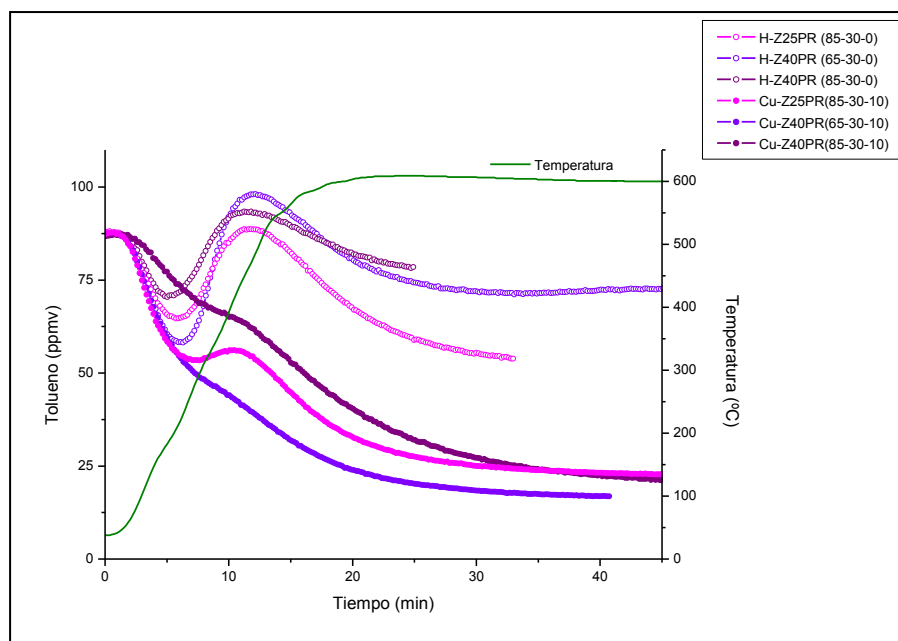


Fig.19. Evolución de la cantidad de tolueno a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con zeolitas jerárquicas ácidas e intercambiadas con Cu.

En las figuras 18 y 19 se pueden apreciar las menores señales finales de HC producidas por los sólidos con presencia de cobre en su estructura. Además, no se produce un ascenso tan significativo o duradero de las señales por lo que se puede deducir que el cobre está catalizando la reacción de combustión de estos compuestos. Este hecho también está reflejado en las menores temperaturas de aparición de CO₂ para sólidos con cobre comparados con los sólidos que no lo tienen y que se recogen en la Tabla 5.

Para determinar la evolución de la eficiencia de adsorción de las muestras, se han seleccionado distintas temperaturas de acuerdo con el comportamiento del catalizador de tres vías durante el arranque en frío, eligiendo las temperaturas dentro de un intervalo de confianza donde el catalizador debe comenzar su actividad (la temperatura de 250°C corresponde de forma aproximada a la temperatura de activación del catalizador). Los resultados se recogen en la Tabla 6. En general, los resultados muestran que la introducción del cobre en la estructura mejora su eficiencia, por lo tanto, su capacidad de tratamiento de las emisiones de HC. La excepción se produce para la muestra Cu-Z25PR (85-30-10) donde al incluir cobre en la estructura, no sólo no mejora sino que empeora la capacidad de adsorción

(ver Fig.18.). Esto se puede explicar porque el cobre intercambiado reduce la cantidad de porosidad disponible en la zeolita para la adsorción, al ser cationes de mayor tamaño, impidiendo que una mayor cantidad de propeno pueda adsorberse. Para el tolueno en todos los casos la combinación de mesoporos y la presencia del cobre es responsable de una mejora en la capacidad de adsorción de las zeolitas. Este hecho puede explicarse por la presencia de conductos de mayor tamaño y conectados entre sí que se han formado durante el tratamiento alcalino. Estos conductos facilitan la difusión y el acceso de las moléculas de tolueno hacia los sitios activos donde no parecen tener acceso en la zeolita comercial, además de la presencia del cobre que da lugar a una distribución selectiva de las moléculas de agua, propeno y tolueno [4].

Muestra	Propeno			Tolueno		
	Eficiencia 225 °C	Eficiencia 250 °C	Eficiencia 300 °C	Eficiencia 225 °C	Eficiencia 250 °C	Eficiencia 300 °C
	%	%	%	%	%	%
H-Z25	100	99,97	91,77	90,03	83,84	74,89
H-Z40	96,35	91,46	83,20	100	95,40	83,94
H-Z25PR (85-30-0)	97,27	93,69	87,51	93,60	88,24	79,04
H-Z40PR (65-30-0)	92,19	87,22	78,72	96,25	91,26	82,45
H-Z40PR (85-30-0)	91,38	85,90	76,92	79,34	74,25	65,51
Cu-Z25PR (85-30-10)	95,52	90,40	84,82	100	98,40	91,61
Cu-Z40PR (65-30-10)	100	100	96,35	100	100	100
Cu-Z40PR (85-30-10)	100	100	100	100	100	100

Tabla 6. Eficiencia de la trampa de HC a distintas temperaturas. Efecto de las condiciones de tratamiento alcalino.

Tras estos resultados se observa que se está realizando una retención eficiente de los HC en las zeolitas jerárquicas con relación Si/Al 40 y cobre intercambiado. Sin embargo, todavía se necesita saber si la concentración de Cu empleada es óptima o se pueden obtener mejores resultados, además de comparar las mejoras en las zeolitas jerárquicas y con cobre con las microporosas con cobre para ver si los resultados de las jerárquicas son superiores. Otro proceso que se puede estar produciendo en el sistema estudiado, aplicación de zeolitas ZSM-5 ácidas intercambiadas con cobre para la retención de HC en procesos de encendido en frío de motores de combustión interna de gasolina, es la oligomerización del propeno. El seguimiento de este proceso se detalla en el apartado 5.2.

5.2.Optimización del intercambio iónico con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Para las muestras microporosas intercambiadas con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ver apartado 4.1.2.) no se realizó ninguna caracterización, únicamente se realizaron CST (a excepción de la muestra Cu-Z40 (0-0-100) ver apartado 5.3 XRD).

Se llevaron a cabo CST en el sistema descrito en el apartado 4.3.1. En la trampa se probaron las zeolitas ZSM-5 en su forma ácida (H-ZSM-5) o en su forma intercambiada con cobre (Cu-ZSM-5), preparadas como se ha descrito anteriormente. Las concentraciones de los gases de entrada utilizadas fueron 100 ppmv de propeno, 87 ppmv tolueno, 1 % v/v de O₂ y 10 % v/v de H₂O (v). Con un flujo de 100 mL/min lo que supone una velocidad espacial de 60.000 h⁻¹. Al igual que en el apartado 5.1., en este también las zeolitas muestran en general cierta reducción de la capacidad de tratamiento de HC con los ciclos dependiendo de la relación Si/Al y la concentración utilizada para el intercambio (ver ANEXO 5). Por lo tanto, para simplificar las comparaciones del comportamiento de los distintos sólidos, se utilizan los resultados obtenidos durante el tercer CST para eliminar el comportamiento ideal de las zeolitas frescas.

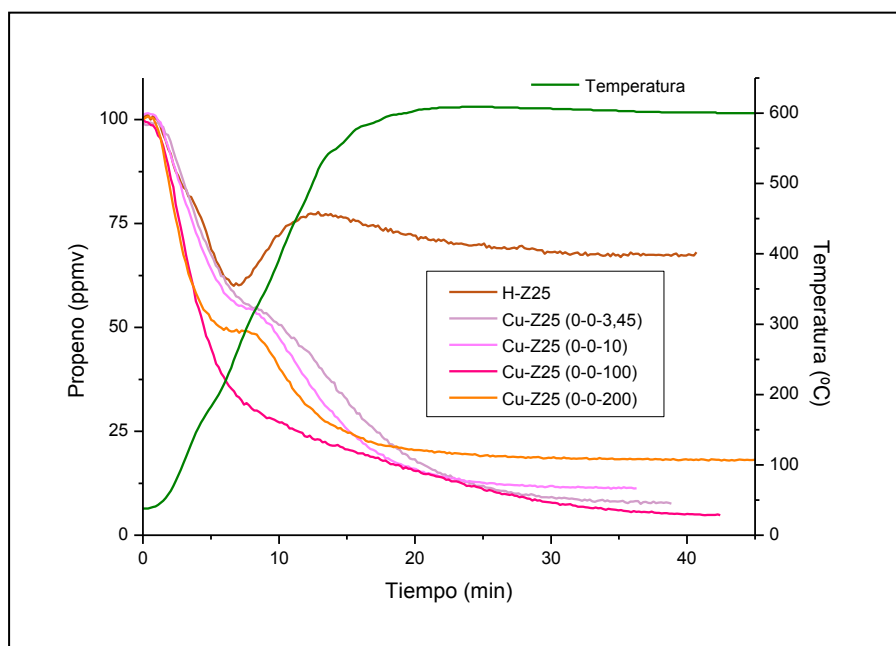


Fig.20. Evolución de la cantidad de propeno a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con zeolitas Si/Al 25 microporosa.

Analizando el comportamiento del propeno en el reactor para las muestras de ratio Si/Al 25 (Fig.20.), se observa que el tiempo al que comienza la desorción de las muestras, determinado por un aumento o punto de inflexión en la señal, aumenta para las zeolitas intercambiadas con Cu con respecto a la zeolita únicamente calcinada (H-Z25) (Tabla 7.). La zeolita comercial calcinada (H-Z25) es la que presenta peor comportamiento, con la menor cantidad adsorbida y la menor actividad catalítica. La menor actividad catalítica se ve reflejada por un máximo en la señal de propeno durante la prueba, que indica una desorción significativa del propeno adsorbido inicialmente. Además, también se observa una mayor señal de propeno estable al final del ciclo. Las muestras intercambiadas con cobre no presentan ningún incremento tras el cambio de pendiente sino un cambio de pendiente descendente, lo que sugiere que sí existe actividad catalítica que se solapa con la desorción de propeno. La máxima capacidad de tratamiento de propeno se obtiene para el sólido obtenido con una concentración de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O de 100 mM (Fig.20.), ya que no presenta mínimo ni punto de

inflexión en la señal de propeno. Este hecho también queda recogido en la Tabla 7. donde se recogen las temperaturas de desorción de propeno y tolueno y aparición de CO₂ para las distintas zeolitas estudiadas en esta sección. Cabría esperar que a mayor concentración de cobre en el sólido mejor fuera el rendimiento de la zeolita, y así parece estar sucediendo hasta la zeolita Cu-Z25 (0-0-100), si suponemos que la cantidad intercambiada de cobre depende directamente de la concentración de la disolución salina. Sin embargo, la concentración de 200 mM parece ser muy elevada y podría dar lugar a la aparición de especies que provocarían la obstrucción de los microporos y en consecuencia, el acceso a los sitios activos de adsorción.

Muestra	Tª desorción propeno	Tª desorción tolueno	Tª aparición CO ₂
	°C	°C	°C
H-Z25	238	193	293
Cu-Z25 (0-0-3,45)	297	339	298
Cu-Z25 (0-0-10)	259	290	243
Cu-Z25 (0-0-100)	306	-	224
Cu-Z25 (0-0-200)	195	216	227
H-Z40	186	230	293
Cu-Z40 (0-0-3,45)	225	200	234
Cu-Z40 (0-0-10)	257	292	226
Cu-Z40 (0-0-100)	272	-	250
Cu-Z40 (0-0-200)	268	249	240

Tabla 7. Temperaturas de desorción de propeno y tolueno y aparición de CO₂ para zeolitas microporosas.

Para el tolueno, la temperatura de desorción aumenta cuando se introduce el cobre en la estructura (Fig.21. y Tabla 7.). Al igual que para el propeno, la máxima capacidad de tratamiento de tolueno se da para el sólido intercambiado en una disolución con una concentración de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O de 100 mM. En este caso el punto de inflexión que indica el inicio de la desorción ni siquiera se distingue, ya que se solapa con la combustión catalítica de los HC.

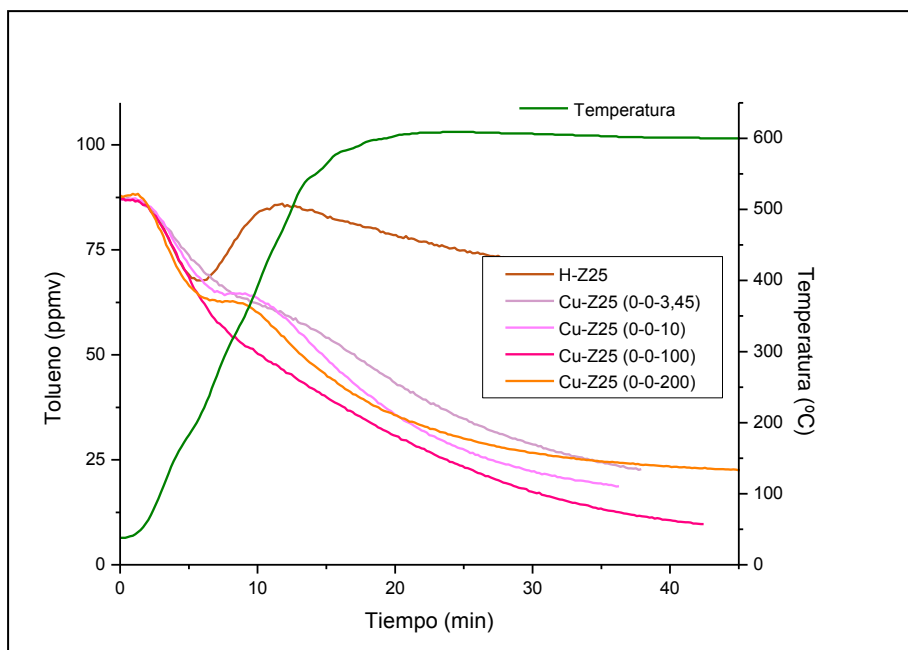


Fig.21. Evolución de la cantidad de tolueno a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con zeolitas Si/Al 25.

La introducción del cobre en la estructura favorece la adsorción de los HC, consiguiendo que éstos se adsorban en sitios específicos, pese al elevado contenido de $H_2O_{(V)}$. Trabajos anteriores realizados por el grupo de investigación [4] demuestran que las moléculas de agua se distribuyen de manera ordenada en las intersecciones donde hay cationes cobre, sin interferir en la capacidad de adsorción del resto de moléculas. El propeno tiende a alojarse en los canales rectos y sinusoidales atraído por los cationes de cobre, mientras que, por otro lado, el tolueno muestra una tendencia a situarse en las intersecciones donde hay protones. Al obtenerse una distribución selectiva de los gases se aumenta la capacidad de adsorción.

Para el ratio Si/Al 40 los resultados obtenidos son muy similares a los obtenidos con el ratio de 25. Tanto para el propeno como para el tolueno la concentración óptima de nitrato de cobre en disolución para realizar el intercambio con Cu en la zeolita parece ser 100 mM. En este caso, los tiempos y temperaturas de desorción aumentan ligeramente al compararlo con la muestra no intercambiada (H-Z40). Este hecho resulta beneficioso para la investigación ya que un máximo número de hidrocarburos son transformados en CO_2 y H_2O . En el caso del propeno se observa que la capacidad de adsorción ya mejora en los sólidos intercambiados en la disolución con una concentración 10 mM y su curva es muy similar a la de 200 mM (Fig.22.). A diferencia del resto de intercambiadas con Cu, la muestra Cu-Z40 (0-0-3,45) tiene una capacidad de tratamiento de HC parecida a la H-Z40. Esta similitud refleja que a bajas concentraciones de la disolución salina, la cantidad de intercambio de Cu en los sólidos es baja así como también lo es la capacidad catalítica del sólido producido. La máxima capacidad de adsorción es para la zeolita Cu-Z40 (0-0-100). Al igual que para el propeno, en el caso del tolueno tanto la capacidad de adsorción como la actividad catalítica mejoran cuando se introduce cobre en la estructura con un máximo para el sólido producido mediante intercambio en una disolución con 100 mM de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Fig.23.).

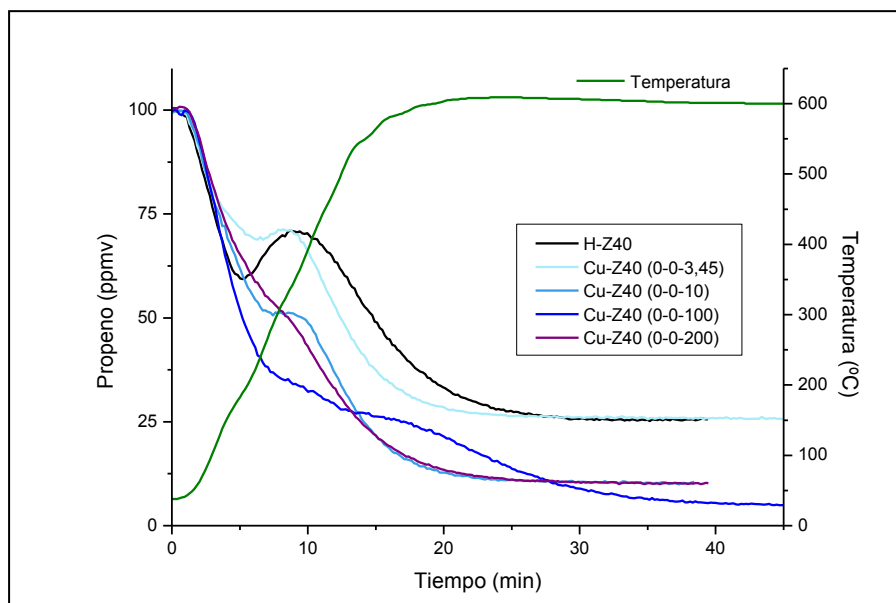


Fig.22. Evolución de la cantidad de propeno a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con zeolitas Si/Al 40.

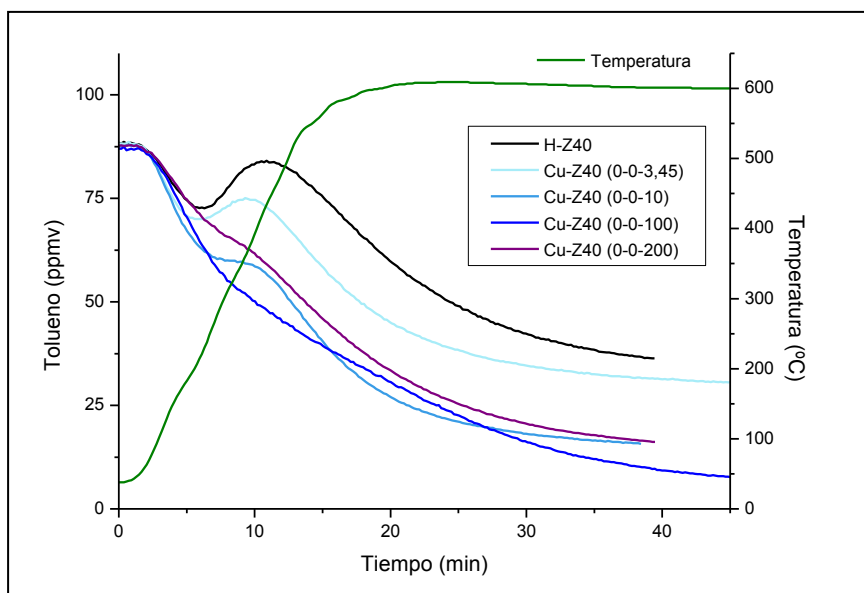


Fig.23. Evolución de la cantidad de tolueno a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con zeolitas Si/Al 40.

A continuación, se compara el efecto del ratio Si/Al en el comportamiento observado experimentalmente. Para ello, se recogen en las Fig.24. y 25, los resultados obtenidos con las zeolitas ácidas y los mejores resultados obtenidos para cada ratio. Aunque los comportamientos son muy similares para la Cu-Z25 (0-0-100) y Cu-Z40 (0-0-100), para el propeno la adsorción de la Cu-Z25 (0-0-100) es ligeramente superior. Sin embargo, existe una diferencia notable entre las zeolitas no intercambiadas H-Z25 y H-Z40. Esta desigualdad en la capacidad catalítica de estos sólidos se debe a la diferencia en el número de aluminios en la

estructura. El aluminio tiene tendencia a atraer las moléculas de agua, éstas se adsorben y ocupan el espacio de los canales de la zeolita impidiendo que un máximo de HC queden retenidos. Este efecto es tanto más remarcable cuanto mayor es el número de aluminios, es decir cuanto menor es el ratio.

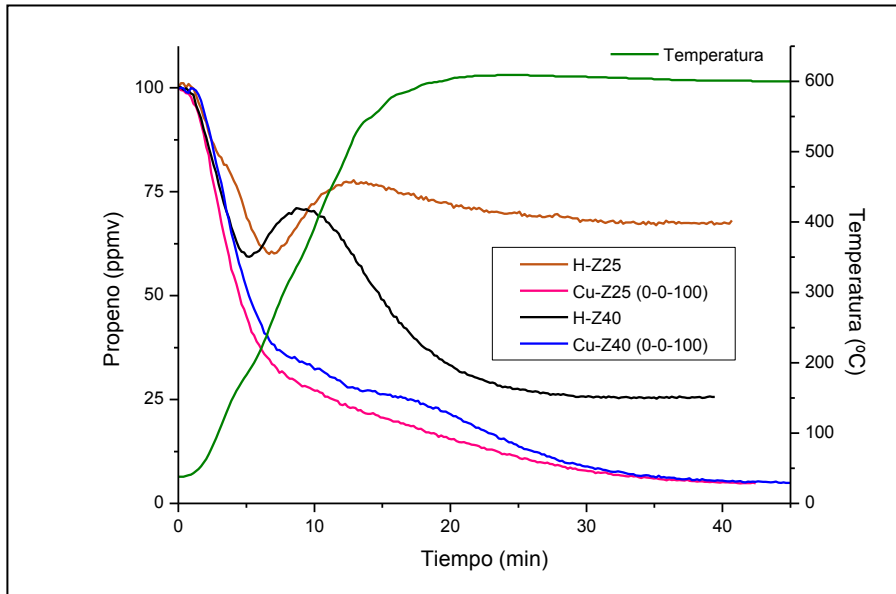


Fig.24. Evolución de la cantidad de propeno a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con zeolitas Si/Al 25 y Si/Al 40.

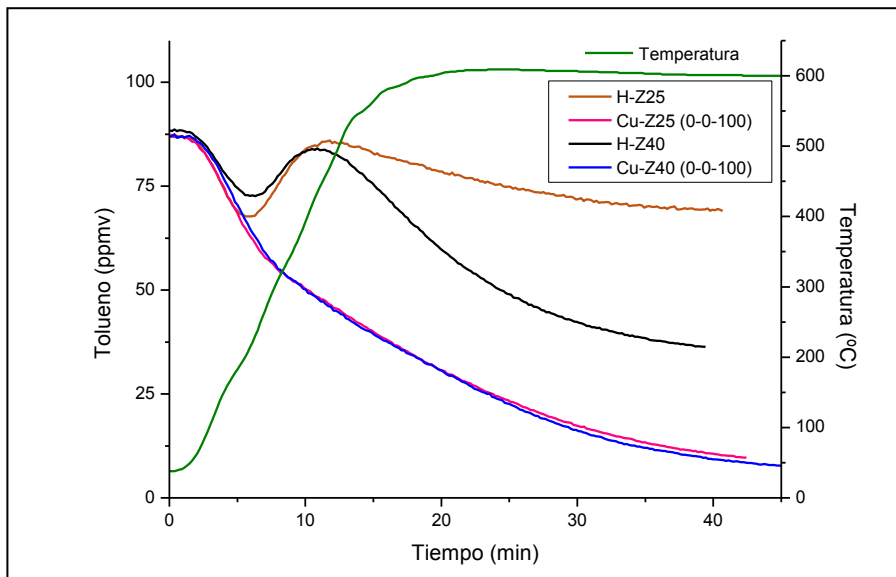


Fig.25. Evolución de la cantidad de tolueno a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con zeolitas Si/Al 25 y Si/Al 40.

Otra forma de observar lo que sucede en el interior del reactor es la representación de la evolución del CO_2 con el tiempo (Fig.26.). La producción de este gas está relacionada con la combustión catalítica de los HC presentes en la corriente gaseosa. Las curvas que alcanzan mayor concentración de CO_2 son las producidas por las zeolitas intercambiadas en la disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 200 mM, en las que la combustión catalítica comienza a menores tiempos, es decir, menores temperaturas. Las muestras sin cobre en la estructura (H-Z25 y H-Z40), o con una concentración muy baja empiezan la combustión a tiempos más elevados. Para las concentraciones intermedias de nitrato de cobre trihidratado se observa que, la combustión catalítica de los HC sobre los sólidos intercambiados produce CO_2 a tiempos similares, y las concentraciones alcanzadas de este gas son muy superiores a los originados en las zeolitas comerciales calcinadas. En general en todas las muestras intercambiadas, la combustión empieza a temperaturas en torno a los 225-250 °C mientras que, en las no intercambiadas (o intercambiadas con una concentración muy baja) la temperatura es superior a los 290 °C (ver Tabla 7.). Además, para todas las muestras intercambiadas la combustión catalítica comienza antes de que se observe la desorción intensa de los gases (excepto Cu-Z40 (0-0-3,45)), lo que permite la transformación de una mayor cantidad de HC en CO_2 y H_2O . En la gráfica de la Fig.26. también se constata que la capacidad de combustión catalítica de los sólidos no depende significativamente de la relación Si/Al del sólido de partida sino de las condiciones de intercambio de cobre. En esta figura las curvas de concentración de CO_2 de las muestras producidas en las disoluciones de concentración 200 mM, 100 mM y 10 mM están muy próximas o incluso se superponen. Sólo las muestras producidas en la disolución de menor concentración y a una temperatura menor tienen un comportamiento dependiente de la relación Si/Al, menor producción de CO_2 para menor relación Si/Al, al igual que las muestras ácidas. Por lo tanto, en estos casos, la capacidad de realizar combustión catalítica depende de la relación Si/Al. Con estos resultados se puede pensar que para estas muestras la adición de cobre es estrictamente mediante intercambio catiónico mientras que las condiciones más severas de temperatura, concentración, pH y tiempo producen otras especies además de cationes que son favorables para la aplicación que se estudia en este trabajo.

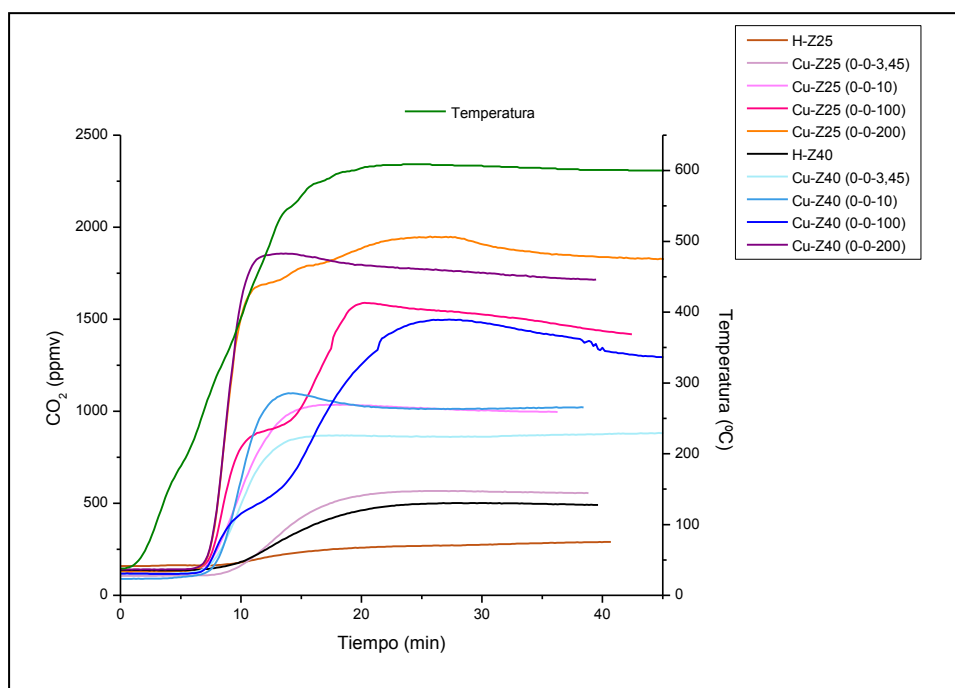


Fig.26. Variación de la cantidad de CO₂ a la salida del reactor para las distintas zeolitas.

Otro proceso que se puede estar produciendo en el sistema estudiado, aplicación de zeolitas ZSM-5 ácidas intercambiadas con cobre para la retención de HC en procesos de encendido en frío de motores de combustión interna de gasolina, es la oligomerización del propeno. Para estudiarlo se ha seguido la masa 56 y en la siguiente figura (Fig.27.) se recogen las curvas obtenidas para todos los sólidos estudiados. En primer lugar se observa un comportamiento diferenciado de las zeolitas ácidas que producen incrementos de concentración de esta masa en la corriente centrados para un tiempo de 10 minutos. La concentración de oligómeros en la corriente aumenta con la presencia de Al en la muestra, es decir, para el sólido con menor relación Si/Al. Sin embargo, sólo en el caso de Cu-Z25 (0-0-10), como zeolita intercambiada, se observa un pequeño aumento de la presencia de oligómeros. El resto de zeolitas producen señales muy bajas que disminuyen con el tiempo por lo que parece que la presencia de Cu inhibe la formación de oligómeros, lo que es favorable para la reducción de envenenamiento de estos sólidos por formación de especies carbonosas.

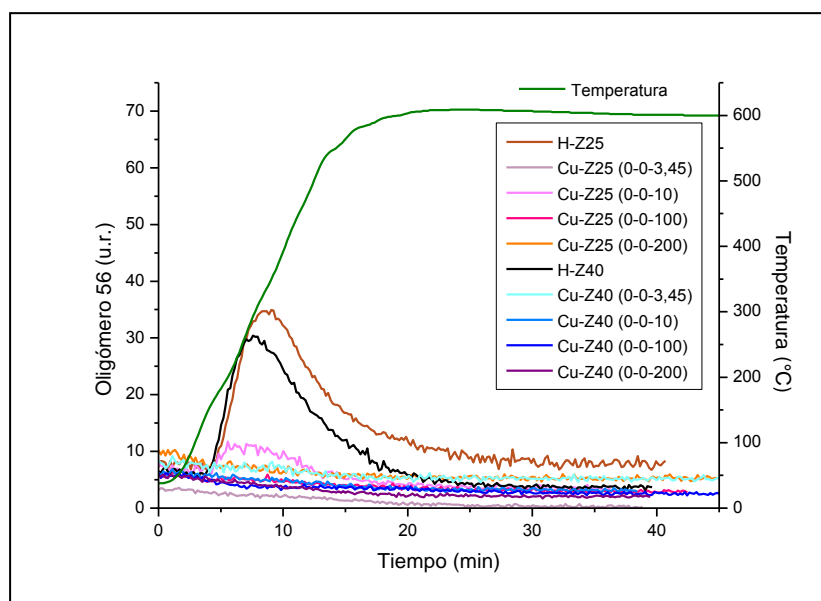


Fig.27. Variación de la cantidad de oligómeros formados en las distintas zeolitas.

Para determinar la evolución de la eficiencia de adsorción de las muestras, se han seleccionado distintas temperaturas de acuerdo con el comportamiento del catalizador de tres vías. Los resultados se recogen en la Tabla 8. En general, los resultados muestran que para las dos curvas seleccionadas como óptimas en cada caso Cu-Z25 (0-0-100) y Cu-Z40 (0-0-100) (para el propeno aunque el valor no es 100 % es muy elevado), no se observa desorción por lo que las eficiencias son las más altas en comparación con el resto de muestras intercambiadas para el mismo ratio. Para el tolueno en ambos casos la eficiencia es igualada por las muestras intercambiadas a concentraciones bajas, sin embargo, la cantidad adsorbida en esos casos es inferior que para las muestras Cu-Z25 (0-0-100) y Cu-Z40 (0-0-100) (Fig.21. y 23).

Muestra	Propeno			Tolueno		
	Eficiencia 225 °C	Eficiencia 250 °C	Eficiencia 300 °C	Eficiencia 225 °C	Eficiencia 250 °C	Eficiencia 300 °C
	%	%	%	%	%	%
H-Z25	100	99,97	91,77	90,03	83,84	74,89
Cu-Z25 (0-0-3,45)	100	100	97,53	100	100	100
Cu-Z25 (0-0-10)	100	100	97,42	100	100	96,57
Cu-Z25 (0-0-100)	100	100	100	100	100	100
Cu-Z25 (0-0-200)	95,95	92,50	87,05	100	95,40	83,94
H-Z40	96,35	91,46	83,20	100	95,40	83,94
Cu-Z40 (0-0-3,45)	100	94,58	85,77	90,94	85,38	76,28
Cu-Z40 (0-0-10)	100	100	90,15	100	100	98,42
Cu-Z40 (0-0-100)	100	100	96,74	100	100	100
Cu-Z40 (0-0-200)	100	100	92,96	100	100	93,70

Tabla 8. Eficiencia de la trampa de HC a distintas temperaturas. Efecto de las condiciones de intercambio de cationes.

Por último introduciendo en la misma gráfica las muestras de zeolitas microporosas intercambiadas con las zeolitas tratadas con NaOH e intercambiadas (obtenidas en el apartado 5.1.), se consiguen comparar los efectos de la variación de porosidad en la capacidad de adsorción combinada con el efecto de un intercambio de cobre.

La Fig.28. muestra la variación de la cantidad de propeno que llega al espectrómetro de masas. Para la muestras de ratio Si/Al 25 se observa que en cuanto a capacidad de adsorción sí que hay mejoras, pero en cuanto al tiempo de desorción y a la capacidad de combustión catalítica los resultados preferibles son los obtenidos para la zeolita microporosa. En el caso de las zeolitas de ratio Si/Al 40 el comportamiento de la Cu-Z40PR (85-30-10) es muy similar al de Cu-Z40PR (0-0-10) o ligeramente peor. Este hecho se explica porque la creación de poros ha sido muy elevada y ha destruido microporos donde se adsorbe el propeno y aunque se introduzca cobre en la estructura sólo se consigue igualar la eficiencia de la zeolita microporosa pero no mejorarla. Por el contrario, con la muestra Cu-Z40PR (65-30-10) obtenida con un tratamiento a menor temperatura los resultados obtenidos son muy buenos para la aplicación, habiendo obtenido unos muy buenos resultados en cuanto a cantidad de propeno adsorbida, aumento de la temperatura de desorción y buena actividad catalítica para la combustión de HC. Este comportamiento se explica por la generación de unos mesoporos de tamaño adecuado y en una proporción que permite la conservación de los microporos (ver caracterización BET).

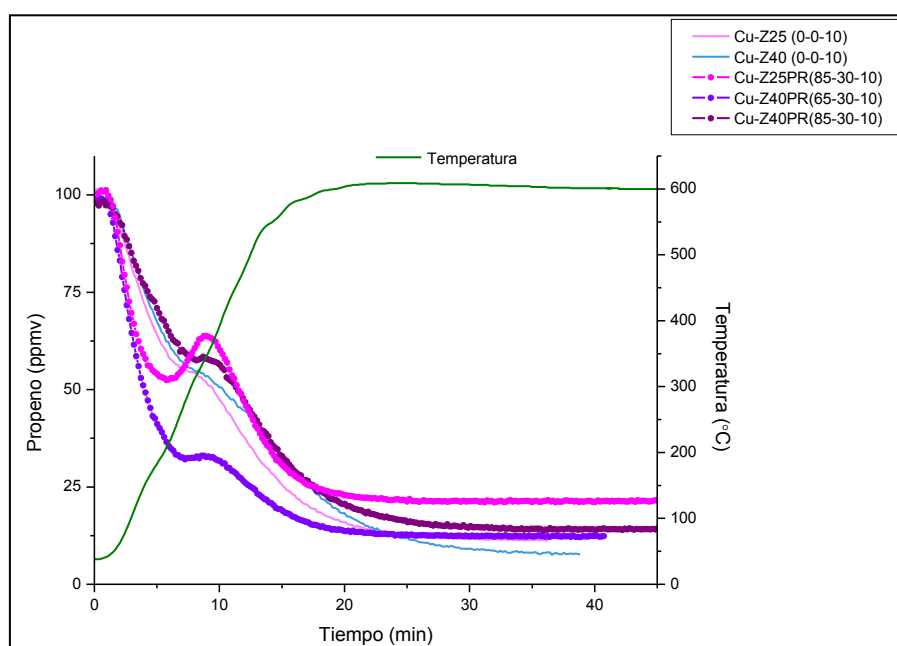


Fig.28. Evolución de la cantidad de propeno a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con zeolitas Si/Al 25 y Si/Al 40 microporosas y zeolitas tratadas con NaOH (micro-mesoporosas) una vez intercambiadas con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Para el tolueno (Fig.29.) para todas las muestras se obtienen mejoras con respecto a las zeolitas microporosas de su mismo ratio. El hecho de introducir mesoporos hace que las

moléculas de tolueno, de mayor tamaño que las de propeno, puedan penetrar más fácilmente en la estructura de las zeolitas y adsorberse así en los sitios activos aumentando también la capacidad de combustión catalítica. Este efecto es más remarcable en la zeolita Cu-Z40PR (65-30-10) donde ha tenido lugar una creación de mesoporos importante sin influir demasiado en la microporosidad original de la estructura.

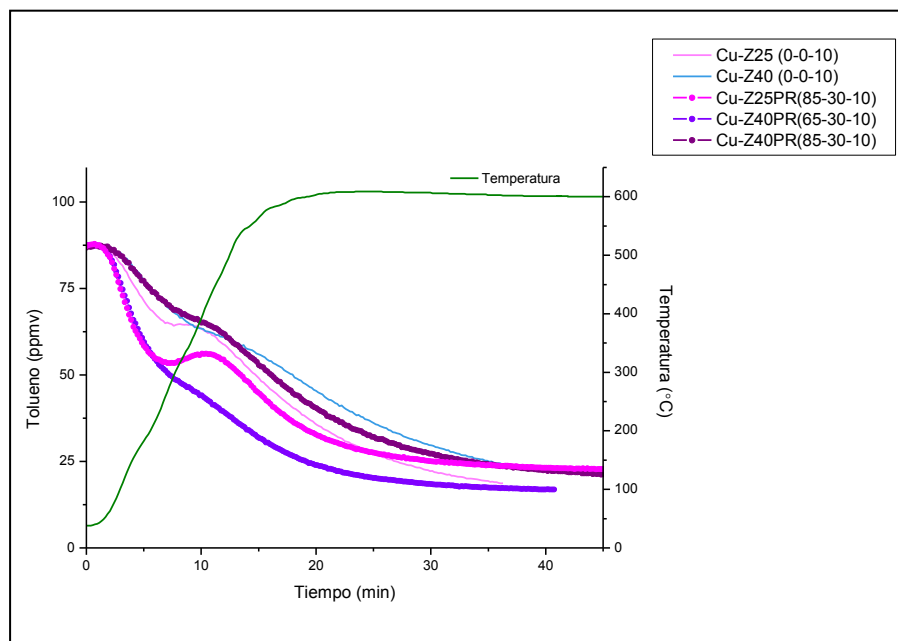


Fig.29. Evolución de la cantidad de tolueno a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con zeolitas Si/Al 25 y Si/Al 40 microporosas y zeolitas tratadas con NaOH (micro-mesoporosas) una vez intercambiadas con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Al comparar los datos obtenidos en este apartado en la Tabla 4. con los datos obtenidos en el apartado 5.1. (Optimización de la concentración del cobre) y mostrados en la Tabla 5., se aprecia que para una misma concentración de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la aparición de CO_2 tiene lugar antes en las zeolitas micro-mesoporosas. Esto se puede explicar porque la disposición del cobre es distinta, y quizás las partículas en las que esté presente sean más pequeñas y por lo tanto más activas a menor temperatura.

Tras estos resultados se considera óptima la concentración de 100 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que, acompañada de una jerarquización de la porosidad de las zeolitas comerciales, serán los parámetros los fijados en la investigación principal.

5.3. Investigación principal: Aplicación de las zeolitas jerárquicas intercambiadas con cobre

Las muestras de este apartado se caracterizaron más en detalle para obtener una respuesta más concreta sobre la mejor de las muestras para su aplicación final, además de realizar las aplicaciones en el reactor simulador del arranque en frío en motores para cada una de las mismas. Se realizaron análisis estructural y textural a las muestras producidas durante el tratamiento alcalino ya que es la etapa que más puede influir en estas características. La acidez de los sólidos se estudia después del tratamiento secuencial y tras la incorporación de cobre para estudiar ambas influencias (ya que la segunda puede ser muy importante). Con el fin de maximizar el rendimiento del número de análisis se realizó una selección de muestras para las que podrían resultar más importantes los cambios producidos tras los tratamientos.

-XRD:

Tras el análisis de los resultados se concluye que la cristalinidad de la estructura de la ZSM-5 no se ha visto en general afectada de manera excesiva por el tratamiento alcalino. Esto se deduce porque los difractogramas (Fig.30.) de las muestras son muy similares en número y localización de picos. La intensidad de los picos disminuye ligeramente, lo cual se explica por la extracción de los Si de la estructura [26]. Además, los picos de las muestras tratadas se ven más definidos. Esto se puede explicar por la disolución de las fases amorfas, lo cual resalta las fases cristalinas de la estructura [47] (Fig.31.).

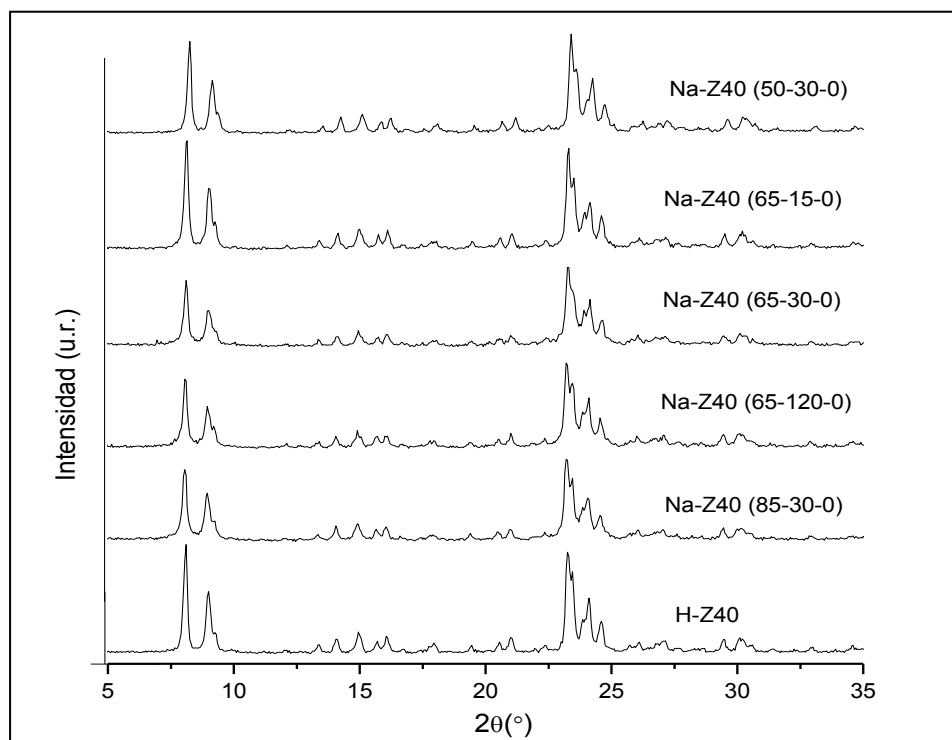


Fig.30. Difractograma de análisis XRD.

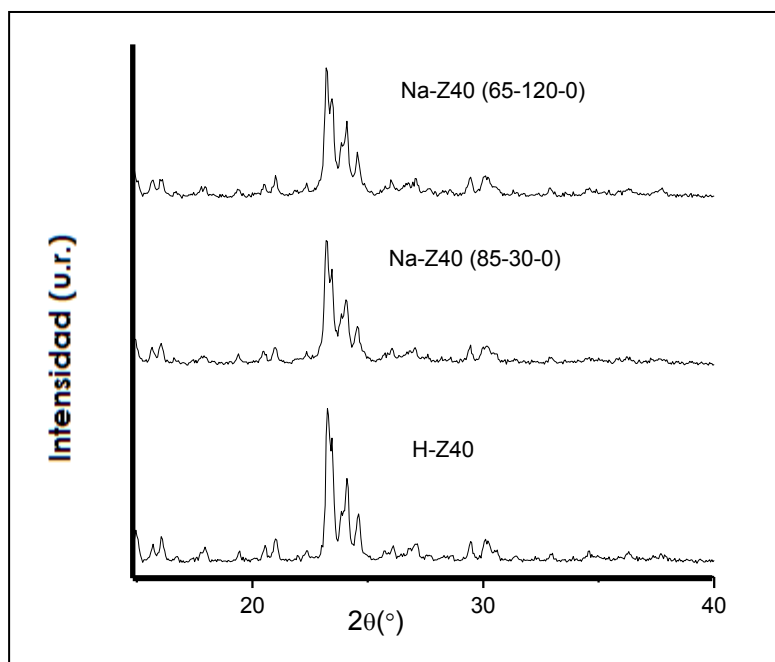


Fig.31. Zoom sobre uno de los picos del difractograma.

Al igual que otros autores [13] al comparar la intensidad de un mismo pico para todas las muestras se obtiene una relación entre intensidad y cristalinidad. Al examinar más en detalle, el pico más alto ($2\theta = 8,08^\circ$) de la HZ40 (zeolita comercial calcinada) y compararlo con las muestras que han seguido los tratamientos alcalinos, los resultados indican que sí han tenido lugar cambios en la cristalinidad (Tabla 9.). Se realizó considerando la cristalinidad de la zeolita de partida 100%, y después calculando la cristalinidad de las muestras tratadas respecto de esta. Las variaciones en la altura del pico más alto muestran que para una temperatura de 65°C el tratamiento de 15 minutos no afecta prácticamente a la cristalinidad. Por otro lado, a los 30 minutos la cristalinidad ha disminuido más de un 30% y para 120 la cristalinidad sigue disminuyendo pero no de manera tan brusca, pues se mantiene todavía en un 36%. En cuanto a la diferencia en la influencia de la temperatura del tratamiento, se aprecia que para una mayor temperatura de tratamiento, mayor es la disminución de la cristalinidad, aunque a partir de 65°C la variación sea mínima. En cuanto al tamaño de los cristales, el tamaño es menor cuanto más agresivo es el tratamiento. Si la temperatura aumenta el tamaño de cristal disminuye y lo mismo ocurre con el tiempo. Sin embargo, para temperaturas y tiempos superiores a 65°C y 30 minutos respectivamente, los valores del tamaño del cristal son muy similares. Este hecho está de acuerdo con lo observado por I.Melian-Cabrera *et al.* [13] y con Lingling Su *et al.* [36] que concluyeron que un mayor tiempo de tratamiento alcalino y una mayor temperatura respectivamente se relacionan con una disminución del tamaño de cristal y una mayor disminución de la cristalinidad.

Muestra	Altura pico	Cristalinidad ^a	Disminución de la cristalinidad ^a	Tamaño de los cristales
	cps	%	%	nm
Efecto temperatura				
H-Z40	349	100	-	66,2
Na-Z40 (50-30-0)	295	82,17	17,83	52,6
Na-Z40 (65-30-0)	236	65,74	34,26	43,5
Na-Z40 (85-30-0)	235	65,46	34,54	44,0
Efecto tiempo				
Na-Z40 (65-15-0)	339	97,21	2,79	53,0
Na-Z40 (65-120-0)	228	63,51	36,49	43,2

Tabla 9. Datos obtenidos del análisis XRD. ^a Estos parámetros se han calculado con el pico más alto del difractograma ($2\theta = 8.08^\circ$)

Por otro lado al comparar una zeolita micro porosa intercambiada con Cu con una micro-mesoporosa también intercambiada con Cu, se confirma que el tratamiento secuencial no provoca cambios agresivos en la estructura (ver Fig.32.). Además de esto, se observa que en la muestra Cu-Z40 (0-0-100) entre 35 y 40 2θ aparecen los picos de cobre. Mientras que, en las muestras que han seguido un tratamiento secuencial Cu-Z40 (65-30-100) y Cu-Z40 (50-15-100) aparece una disminución del tamaño de los picos incluso la ausencia de los mismos para la que sigue un tratamiento alcalino más agresivo. La disminución de los picos de cobre puede suponer que el tamaño de los óxidos de cobre sea inferior a 5 nm, límite de detección del instrumento y método XRD empleado. Este menor tamaño del cobre introducido en las muestras mesoporosas puede suponer una mayor actividad catalítica de este elemento en la aplicación de la zeolita.

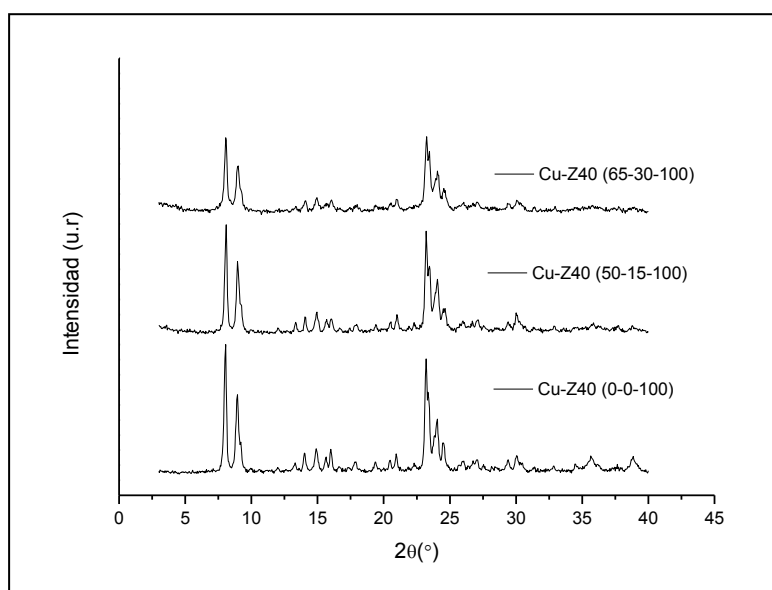


Fig.32. Difractograma de análisis XRD.

-Isoterma de adsorción de N₂:

Las isotermas de N₂ muestran el volumen de gas adsorbido a una temperatura determinada y la forma de las curvas puede aportar una idea sobre la porosidad del sólido. En el gráfico de la Fig.33. se observan los efectos de la temperatura del tratamiento alcalino sobre la capacidad de adsorción de N₂ de las muestras obtenidas. La curva representativa de la muestra que no ha seguido el tratamiento (H-Z40) tiene un aumento inicial para bajas presiones y es prácticamente plana para presiones superiores. Además presenta un ciclo de histéresis con las dos ramas prácticamente paralelas en un amplio intervalo de presión relativa. Estos hechos son característicos de los materiales microporosos, y de acuerdo con la IUPAC correspondería a una isoterma de Tipo I H4 (ver Anexo2). Sin embargo, las tres muestras tratadas presentan un aumento de la capacidad de adsorción de N₂ a presiones relativas mayores de 0,4 con el incremento de la presión relativa y un ciclo de histéresis, elementos característicos de los materiales mesoporosos, combinando también las propiedades de un material microporoso, ya que a bajas presiones las 4 curvas son muy similares. Esto quiere decir que son una combinación de isotermas de tipo I y tipo IV según la IUPAC. La porosidad estudiada aumenta cuando aumenta la temperatura. El desarrollo de esta porosidad se puede localizar de manera intuitiva en el intervalo de la mesoporosidad para las muestras obtenidas a 50 y 65 °C, por su mayor capacidad de adsorción a presiones intermedias. Sin embargo, la muestra obtenida a 85 °C tiene menor capacidad de adsorción a presiones intermedias que la muestra (Na-Z40(65-30-0)) y un aumento más brusco a presiones altas, que se puede interpretar como mayor formación de mesoporos anchos o macroporos. Por lo tanto, un valor intermedio de 65 °C parece ser óptimo para la formación de mesoporosidad.

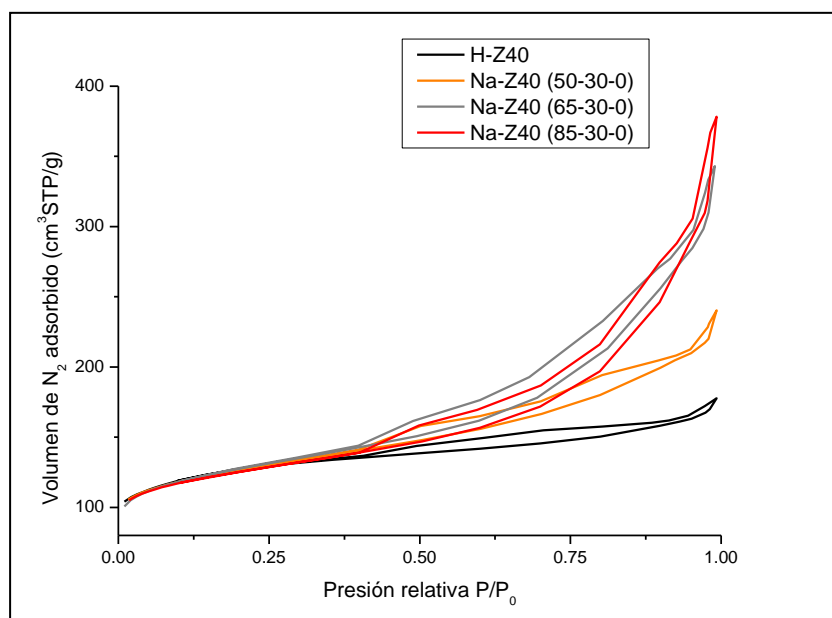


Fig.33. Isotermas de adsorción de N₂. Efecto de la temperatura.

Si se estudia la evolución de la porosidad con distintos tiempos de tratamiento alcalino (Fig.34.), se observan curvas con la misma tendencia que en la Fig.33. La aparición de una cantidad sustancial de mesoporos tiene lugar en tan sólo 15 minutos de tratamiento (Na-Z40(65-15-0)), porosidad que se ve aumentada con el tiempo. Las cantidades adsorbidas y desorbidas son mayores para 30 y 120 min. El tratamiento a 30 min parece ser el óptimo, ya que a presiones relativas entre 0,45 y 0,80 la cantidad de N₂ adsorbido es mayor que para 120 min. Además, el pico tan elevado a altas presiones en la isoterma obtenida para la muestra Z40(65-120-0) indica creación de mesoporos anchos o incluso macroporos, no deseada para esta investigación.

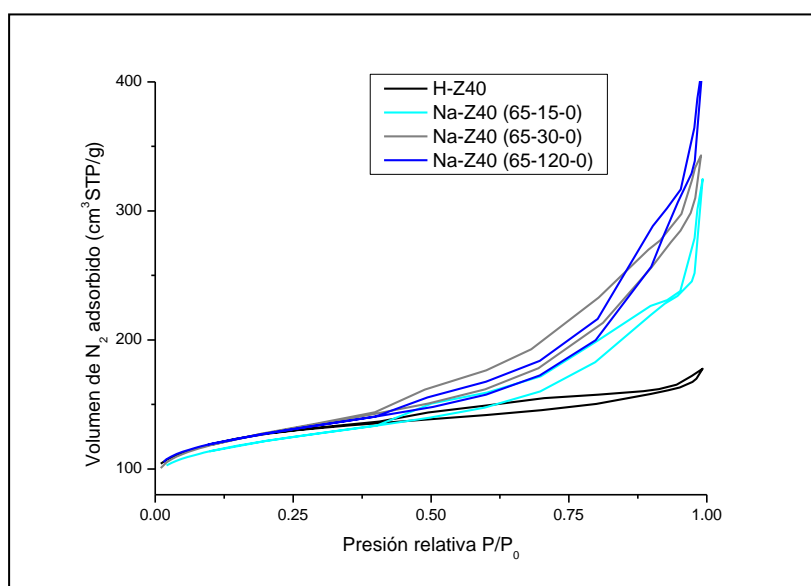


Fig.34. Isothermas de adsorción de N₂. Efecto del tiempo.

Según los análisis de temperatura y tiempo, las condiciones óptimas serían 65 °C y 30 min. Para contrastar estas deducciones de creación de mesoporos y conservación de la microporosidad obtenidas a través de la observación de las curvas, a partir de ellas se pueden obtener valores numéricos mediante la aplicación de distintas ecuaciones [26], [36].

La Tabla 10. muestra el estudio de las variaciones en la porosidad con la temperatura y el tiempo del tratamiento alcalino como variables. Para la muestra de 65 °C (Na-Z40 (65-30-0)), la superficie específica (S_{BET}) es mayor que en la muestra de 85 °C (Na-Z40 (85-30-0)), lo que se puede explicar por la cantidad y el tipo de mesoporosidad creada. Al crearse más mesoporos a mayor temperatura, disminuye la superficie específica porque se produce el colapso de parte de la porosidad. La microporosidad también se ve afectada después del tratamiento con NaOH. Aunque desde el punto de vista de conservación de la microporosidad, la temperatura de 50 °C sea más conveniente, para la formación de mesoporos lo es la de 85 °C. Para llegar a un compromiso entre creación de mesoporos y conservación de la microporosidad se considera más adecuada la temperatura de 65 °C.

Muestra	S_{BET}^a	ΔS_{BET}	S_{MESO}^b	ΔS_{MESO}	V_{MICRO}^b	ΔV_{MICRO}	V_{MESO}^c	ΔV_{MESO}
	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	%	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	%	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	%	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	%
Efecto temperatura								
H-Z40	363	-	58	-	0,1760	-	0,0988	-
Na-Z40 (50-30-0)	376	3,6	89	54,0	0,1523	-13,49	0,2196	122
Na-Z40 (65-30-0)	381	4,7	177	205	0,1200	-31,82	0,4106	316
Na-Z40 (85-30-0)	370	1,9	191	230	0,1060	-39,79	0,4792	385
Efecto tiempo								
Na-Z40 (65-15-0)	359	-1,3	135	133	0,1203	-31,66	0,3821	287
Na-Z40 (65-120-0)	374	3,0	194	234	0,1019	-42,12	0,4833	389

Tabla 10. Propiedades texturales de la muestra original y las obtenidas mediante tratamiento alcalino a distintas temperaturas y tiempos. Los datos en negrita se utilizan para el estudio de ambas condiciones. a) Método BET. b) Método t-plot. c) Calculado como $V_{\text{tot}} - (P/P_0)_{0,99} - V_{\text{micro}}$.

Las muestras tratadas con distintos tiempos presentan tendencias similares a las que se obtienen con las variaciones de temperatura, un mayor tiempo de tratamiento produce una mayor porosidad. La temperatura es un parámetro más crítico que el tiempo ya que los incrementos en las distintas propiedades texturales son mayores por unidad de temperatura que de tiempo. El mejor resultado, un mayor desarrollo de la mesoporosidad y reduciendo la microporosidad lo menos posible, se obtiene para un tiempo intermedio de 30 min. Esto se explica porque para 120 min, la porosidad formada es mayor, los microporos y mesoporos colapsan dando lugar a mesoporos de mayor tamaño lo que disminuye la superficie específica. Esto lo corroboran los valores de superficie mesoporosa (S_{MESO}), que aumenta conforme aumenta la duración del tratamiento, al igual que ocurre con el volumen mesoporoso (V_{MESO}). Por el contrario, el volumen de microporos presentes en la estructura se ve disminuido, de forma más relevante cuanto mayor es el tiempo de aplicación del tratamiento alcalino. La diferencia obtenida entre la disminución de la porosidad a 15 min y a 30 min es mínima mientras que, entre 30 min y 120 min la disminución es un 10 % mayor. Esta información está de acuerdo con lo observado en la Fig.34 y con los resultados obtenidos en otros trabajos [48].

Para estudiar la distribución de tamaño de poro de las muestras, se aplica el método BJH a la rama de adsorción de la isoterma de N_2 [9], [10]. Y se realiza una representación del incremento del volumen de poros relacionado con el tamaño de los mismos. En la Fig.35. se observan los cambios con la temperatura de desilicación, cuanto menor es la temperatura del tratamiento, menor es el desarrollo de la mesoporosidad. A una temperatura de 50 °C la porosidad de la muestra es prácticamente igual a la de la zeolita de partida calcinada (H-Z40) aunque aparece una ligera mesoporosidad estrecha (<10 nm). A 65 °C, la creación de mesoporos aumenta y el tamaño está centrado en un diámetro de poro de 10 nm mientras que a los 85 °C, tal y como se ha comentado anteriormente se produce un mayor desarrollo de la mesoporosidad observándose una distribución de tamaño de poros más heterogénea, centrada en valores en torno a los 25 nm.

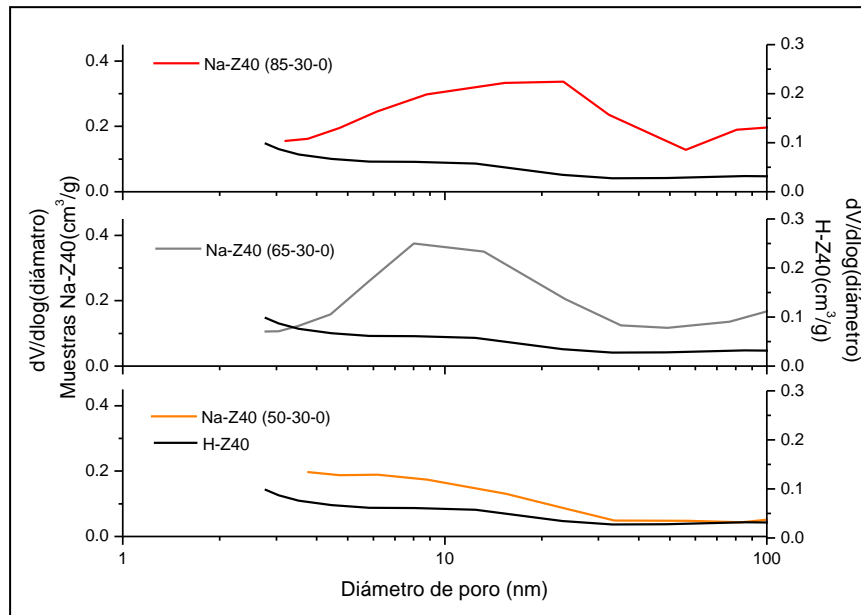


Fig.35. Distribución del tamaño de poro. Efecto de la temperatura.

En lo que concierne al tiempo, en la Fig.36. se observa que el incremento del tiempo de desilicación produce mayor porosidad con poros de mayor tamaño. Para los tiempos de 15 min y 30 min, el tamaño de poro está centrado en 10 nm mientras que para un tiempo de 120 min la tendencia parece estar más centrada en torno a los 25 nm, es decir, una mesoporosidad más ancha para tiempos mayores. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en numerosas investigaciones [24], [26].

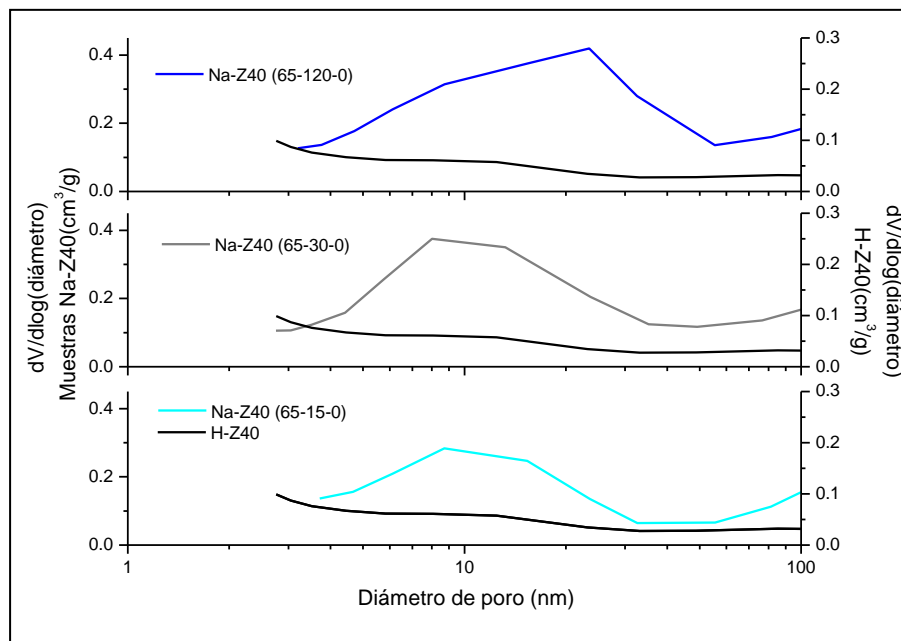


Fig.36. Distribución del tamaño de poro. Efecto del tiempo.

-TPD-NH₃:

Para determinar la acidez de las muestras, se llevaron a cabo experimentos de desorción a temperatura programada con amoníaco (TPD - NH₃). Con este ensayo se determinan los ácidos totales correspondientes a los ácidos de Brønsted, los ácidos de Lewis y otros sitios ácidos lo suficientemente fuertes como para adsorber el NH₃. Con el fin de estudiar la variación de la acidez introducida por el tratamiento secuencial y el intercambio con cobre, se examinaron la muestra inicial H-Z40, la muestra con porosidad jerarquizada H-Z40 (65-30-0) y las muestras intercambiadas microporosa Cu-Z40 (0-0-100) y con porosidad jerarquizada H-Z40 (65-30-100), tratada en las mismas condiciones durante el intercambio con cobre.

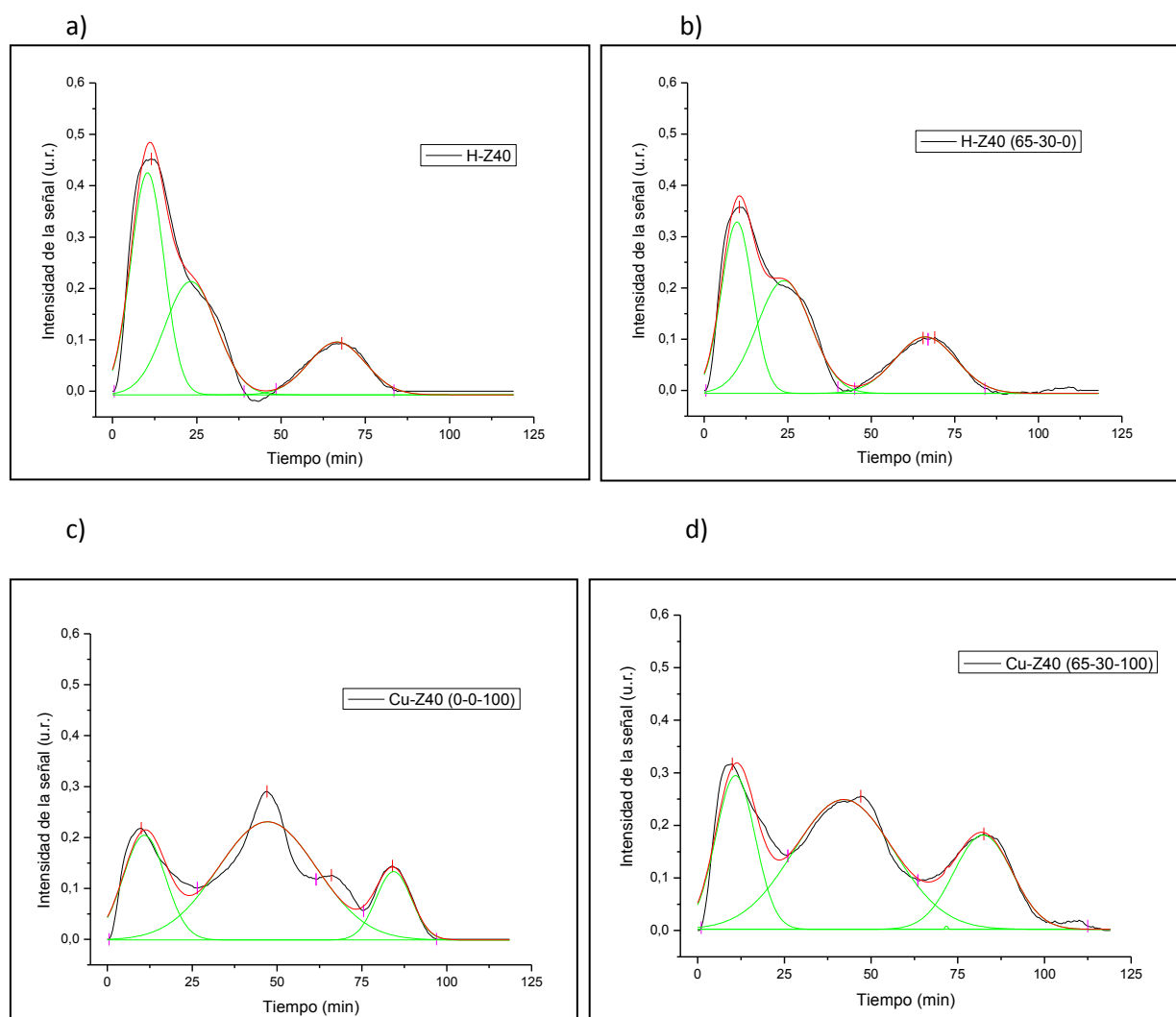


Fig.38. Análisis TPD de NH₃ con deconvolución. a) zeolita comercial, b) zeolita con porosidad jerarquizada, c) zeolita comercial intercambiada con Cu d) zeolita con porosidad jerarquizada intercambiada.

Los perfiles de las cuatro muestras se pueden describir con tres curvas mediante deconvolución. La aparición de estos tres picos se da en otros trabajos [36], la deconvolución es necesaria en las muestras que no contienen cobre ya que los dos primeros picos se solapan. Estas tres curvas están relacionadas con distintas formas de retención del NH₃. El primer pico

está relacionado con el amoníaco débilmente retenido en el sólido mediante fisiorción, el segundo pico de la deconvolución está relacionado con el amoníaco adsorbido en centros ácidos débiles producidos por grupos hidroxilo de la zeolita y el tercer pico está relacionado con los centros ácidos fuertes de Brönsted o Lewis de la zeolita.

A partir de la deconvolución se obtiene la siguiente tabla de datos:

Muestra	Pico I		Pico II		Pico III	
	T ^a (°C)	NH ₃ (mmol/g)	T ^a (°C)	NH ₃ (mmol/g)	T ^a (°C)	NH ₃ (mmol/g)
H-Z40	104	0,328	179	0,279	381	0,141
H-Z40 (65-30-0)	101	0,248	174	0,279	380	0,162
Cu-Z40 (0-0-100)	103	0,213	295	0,566	466	0,114
Cu-Z40 (65-30-100)	95	0,279	265	0,596	456	0,247

Tabla 11. Temperaturas utilizadas en la deconvolución de los TPD de NH₃ y capacidades obtenidas.

Los picos II y III son los relevantes para la descripción de la acidez de los sólidos. Centrando ahora la atención sobre estos dos picos.

Se puede observar que para las muestras H-Z40 y H-Z40 (65-30-0) las temperaturas máximas de aparición de los picos son muy similares, al igual que la intensidad de los picos y por tanto, las capacidades de adsorción de NH₃ que están relacionados con los mismos. Estos resultados tan parecidos se deben a que el tratamiento alcalino seguido de un tratamiento ácido no produce variaciones significativas en la acidez del sólido como han observado también Groen y col [9]. En este artículo explican que para un ratio Si/Al similar al utilizado en la presente investigación, la aplicación a la zeolita comercial de un tratamiento alcalino seguido de una eliminación de aluminios proporciona un ligero incremento en la acidez aunque los valores alcanzados no son significativos como para modificar sus propiedades ácidas. Por otra parte, cuando se introduce cobre en estos sólidos con y sin porosidad jerarquizada los picos que se producen en el TPD de NH₃ están centrados a temperaturas mayores, además muestran más intensidad y amplitud por lo que proporcionan mayor capacidad de adsorción de NH₃, lo que representa un aumento de la acidez respecto a la zeolita original. Entonces, observando el aumento en la intensidad se constata que ha aumentado la cantidad de grupos ácidos, y observando el desplazamiento de éstos hacia temperaturas más altas se comprueba que la fuerza de los grupos ácidos también se ha visto incrementada. A pesar de que las curvas de las muestras Cu-Z40 (65-30-100) y Cu-Z40 (0-0-100) son muy parecidas, la zeolita microporosa parece mantener todavía algunos de los ácidos fuertes del sólido H-Z40 con la aparición de un hombro en el pico II alrededor de los 375 °C. Sin embargo, en presencia de mesoporosidad en la muestra, no se observa este hombro indicando la posible eliminación de este tipo de grupos ácidos fuerte. Además, se duplica la capacidad de adsorción de ácidos más fuertes correspondientes al pico III a temperaturas superiores a 450 °C. Estos ácidos serán posiblemente los responsables de la actividad que adquiere la zeolita una vez introducido el cobre en la estructura.

-CST:

Con el fin de analizar el comportamiento de cada una de las zeolitas sintetizadas, éstas fueron probadas en el reactor simulando las condiciones durante el arranque en frío o CST. Se llevaron a cabo en el sistema descrito en el apartado 4.3. Las condiciones de la trampa fueron 100 ppmv de propeno, 87 ppmv tolueno, 1 % v/v de O₂ y 10 % v/v de H₂O (v) y 98,98 % v/v Ar. La velocidad espacial a la que se realizaron los tests fue 60.000 h⁻¹. Al igual que en los apartados 5.1. y 5.2., los ciclos se realizaron tres veces para cada una de las muestras. Las variaciones en los resultados son , comparadas con los apartados anteriores mínimas en los distintos casos (ver ANEXO 6), lo que demuestra una mayor estabilidad de estas muestras con mesoporosidad e intercambio de Cu. En este caso para simplificar se comparan de nuevo únicamente los terceros CST obtenidos para las distintas zeolitas.

A continuación se resume en una tabla las temperaturas a las que desorben los compuestos para las distintas zeolitas (Tabla 12.). La muestra Cu-Z40 (50-15-100) es la única que ha seguido los tratamientos de creación de porosidad jerarquizada e intercambio que presenta un punto de inflexión. Para el resto de las muestras este punto de inflexión no aparece, lo que implica que no se produzca evidencia de desorción. De estos resultados se deduce que incluso la baja porosidad producida con condiciones de tiempo y temperatura suaves (ver apartado BET), tiene resultados positivos con respecto a la zeolita microporosa. Aunque, son las condiciones más agresivas las que dan lugar a una temprana combustión catalítica, permitiendo de esta manera la eliminación de un máximo de HC.

Muestra	Tª desorción propeno	Tª desorción tolueno	Tª aparición CO ₂
	°C	°C	°C
H-Z40	186	230	293
Cu-Z40 (50-15-100)	287	325	263
Cu-Z40 (50-30-100)	-	-	248
Cu-Z40 (50-120-100)	-	-	226
Cu-Z40 (65-15-100)	-	-	229
Cu-Z40 (65-30-100)	-	-	246
Cu-Z40 (65-120-100)	-	-	250
Cu-Z40 (85-15-100)	-	-	194
Cu-Z40 (85-30-100)	-	-	230
Cu-Z40 (85-120-100)	-	-	225

Tabla 12. Temperaturas de desorción de propeno y tolueno y aparición de CO₂ para muestras con distinta mesoporosidad.

En principio no se observa ninguna tendencia para las 3 temperaturas empleadas, sin embargo, en todos los casos una vez que la zeolita ha seguido el tratamiento secuencial de desilicación y ha sido intercambiada, la temperatura de aparición de CO₂ es menor que para la zeolita comercial H-Z40, lo que indica que la combustión catalítica comienza antes. El tiempo y la temperatura en los intervalos empleados para el tratamiento con NaOH no parecen tener ninguna influencia importante sobre la temperatura de inicio de combustión catalítica.

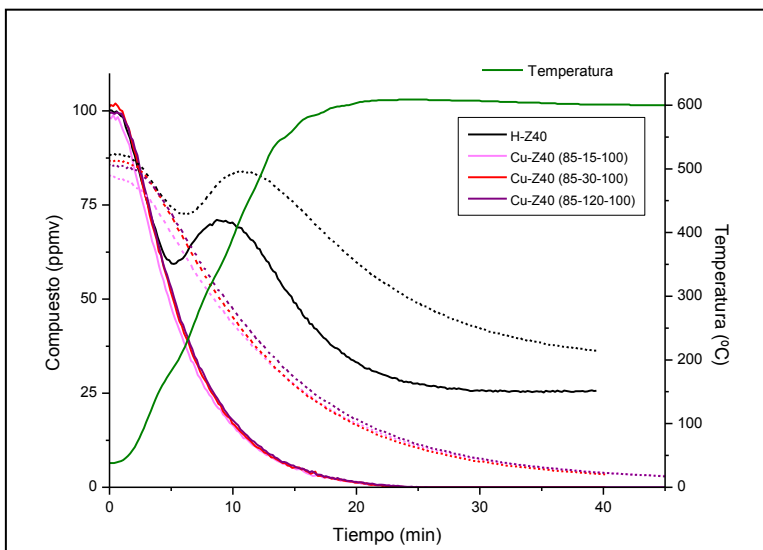
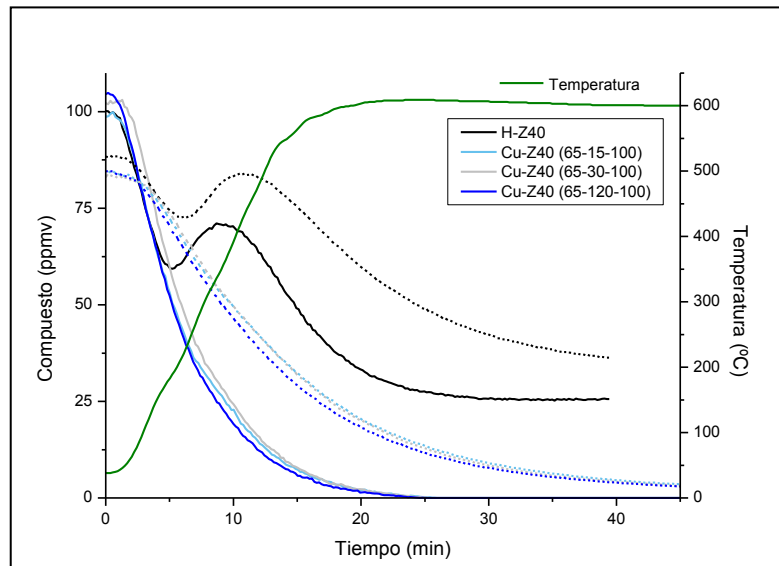
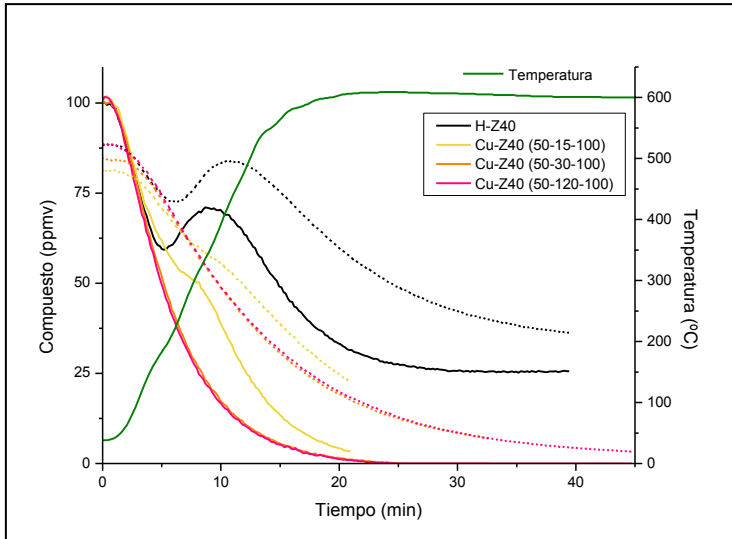


Fig.38. Evolución de la cantidad de HC a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con los distintos sólidos. Las líneas continuas indican la concentración de propeno y las discontinuas las de tolueno.

En las distintas gráficas Fig.38. se representan los resultados de la aplicación de las muestras tratadas a la misma temperatura con distintos tiempos en los tests de encendido en frío. Se puede observar que, independientemente del tiempo o temperatura del tratamiento básico, la aplicación de las muestras resulta en una eliminación completa del propeno y prácticamente del tolueno, excepto para la muestra que probablemente tenga menos formación de porosidad por sus condiciones de tratamiento más suaves, Cu-Z40 (50-15-10).

Se ha observado en la Fig.38. que casi todas las muestras producen un tratamiento completo de los HC. En el estudio de la influencia del tiempo del tratamiento alcalino en el comportamiento de las muestras se obtienen resultados muy similares. El efecto de la temperatura se ve más acentuado cuanto menor es el tiempo de exposición del tratamiento. En todos los casos se obtienen mejores resultados cuanto mayor es la temperatura del tratamiento alcalino. Aunque, probablemente la temperatura tenga una influencia mayor que el tiempo ya que con incrementos del 20% se consigue un cambio sustancial, mientras que para el tiempo el incremento es del 100%. Este hecho no se puede asegurar porque no se ha estudiado el caso de incrementos mayores de temperatura o realizado para tiempos menores.

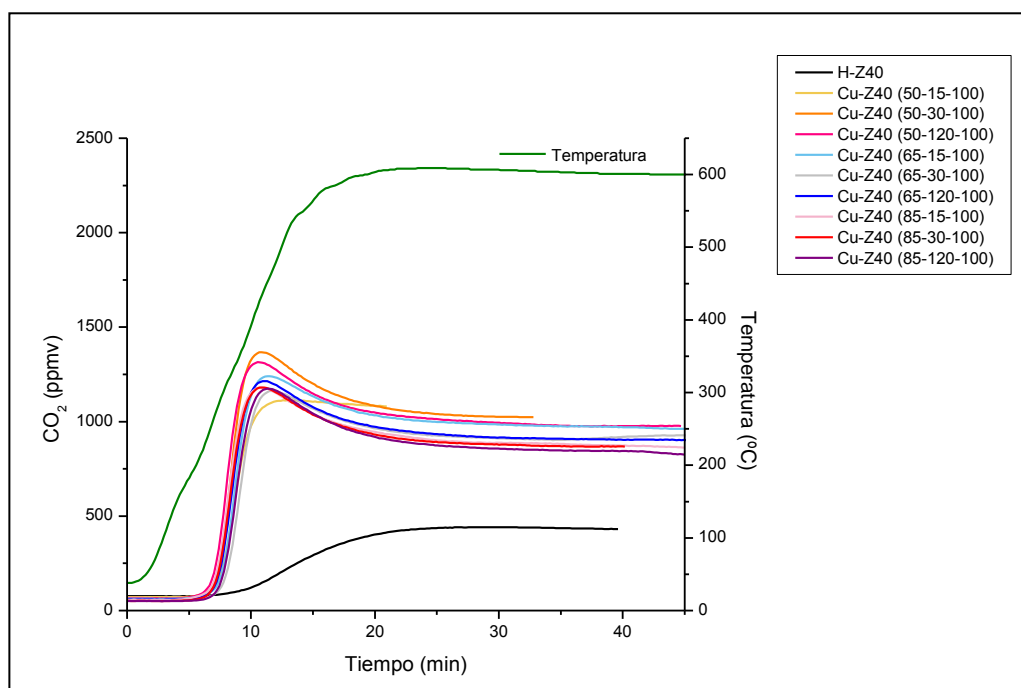


Fig.39. Evolución de la cantidad de CO₂ a la salida del reactor para los CST llevados a cabo con zeolitas comerciales calcinadas y tratadas con NaOH, atacadas con HCl e intercambiadas con Cu(NO₃)₂·3H₂O.

Al analizar la presencia de CO₂ a la salida del reactor se constata que en todos los casos la temperatura a la que comienza a aparecer el CO₂ es muy inferior a la de la zeolita comercial H-Z40 (ver Tabla 12.). La temperatura más próxima a la de la zeolita comercial es la de la Cu-Z40 (50-15-10), resultado que se podía intuir ya que el tratamiento alcalino es el más suave y el que parece producir menos mesoporosidad. La señal de CO₂ final es aproximadamente el

doble en las zeolitas que han sido sintetizadas mediante el tratamiento secuencial, lo que demuestra una mayor combustión de HC en el interior del reactor. El máximo en la señal de CO₂ que muestran la mayoría de las curvas se debe al pico de concentración de HC producido por su desorción al aumentar la temperatura.

En ninguna de las muestras aparecen picos importantes de oligómeros, la concentración es prácticamente nula. La ausencia de estos compuestos corroboraría el hecho de que el cobre en la estructura se comporta como inhibidor de estos compuestos, que no hacen sino favorecer la obstrucción de los poros y dificultar la difusión en el interior de la zeolita.

Para determinar la evolución de la eficiencia de adsorción de las muestras, se han seleccionado distintas temperaturas de acuerdo con el comportamiento del CTV durante el arranque en frío, eligiendo las temperaturas dentro de un intervalo de confianza donde el catalizador debe comenzar su actividad (la temperatura de 250°C corresponde de forma aproximada a la temperatura de activación del catalizador). Los resultados se recogen en la Tabla 13.

Muestra	Propeno			Tolueno		
	Eficiencia 225 °C	Eficiencia 250 °C	Eficiencia 300 °C	Eficiencia 225 °C	Eficiencia 250 °C	Eficiencia 300 °C
	%	%	%	%	%	%
H-Z40	96,35	91,46	83,20	100	95,40	83,94
Cu-Z40 (50-15-100)	100	100	99,1	100	100	97,3
Cu-Z40 (50-30-100)	100	100	100	100	100	100
Cu-Z40 (50-120-100)	100	100	100	100	100	100
Cu-Z40 (65-15-100)	100	100	100	100	100	100
Cu-Z40 (65-30-100)	100	100	100	100	100	100
Cu-Z40 (65-120-100)	100	100	100	100	100	100
Cu-Z40 (85-15-100)	100	100	100	100	100	100
Cu-Z40 (85-30-100)	100	100	100	100	100	100
Cu-Z40 (85-120-100)	100	100	100	100	100	100

Tabla 13. Eficiencia de la trampa de HC a distintas temperaturas. Efecto de las condiciones del tratamiento alcalino secuencial.

Lo que se deduce de esta tabla, es que cualquiera de las zeolitas sintetizadas a partir de la zeolita comercial en este apartado, realizando un tratamiento alcalino con NaOH y un ataque ácido con HCl previos a un intercambio iónico con Cu(NO₃)₂·3H₂O han resultado ser muy eficientes durante su aplicación. La eficiencia en este caso no es un parámetro que pueda ayudar a descartar las condiciones óptimas de tratamiento secuencial. En estos intervalos estudiados de tiempo y temperatura la muestra con la que se obtiene un peor rendimiento es la realizada a menor temperatura y para un tiempo menor. Para explicar la eficiencia de la muestra Cu-Z40 (50-15-100) se puede pensar en dos causas, una menor mesoporosidad producida lo cual no favorece la difusión, o un intercambio con cobre en el que se producen partículas mayores que producen taponamiento. Por otro lado, para poder concluir sobre cuál es el sólido con el que se obtiene un mejor rendimiento hay que basarse en el conjunto de

caracterizaciones realizadas y por el gasto económico que requiere la producción de la muestra, es decir, las muestras tratadas a 85 °C y 65 °C tienen comportamientos tan parecidos que con una temperatura de 65 °C y un tiempo de 15 min sería suficiente.

6. Conclusiones

6.1. Optimización de la producción de porosidad jerarquizada con tratamiento alcalino

Tras realizar el análisis SEM sobre las muestras comerciales y jerarquizadas se concluye que la morfología de la zeolita de partida ZSM-5 comercial se conserva tras realizar el tratamiento alcalino con NaOH, aunque disminuye el tamaño de partícula por la disolución de las partes amorfas de la estructura. Y gracias a las isotermas de N₂ se comprueba que ha tenido lugar la producción de mesoporosidad así como destrucción de una parte de la microporosidad cuyo porcentaje se conocerá una vez realizado el análisis BET.

Tras analizar los resultados de los CST se concluye que la creación de mesoporosidad mediante tratamiento alcalino produce mejores resultados con la muestra Si/Al 25 que con la muestra Si/Al 40 al compararla con sus respectivas comerciales en lo que concierne a la adsorción del propeno. Este efecto no se produce con el tolueno, con el que las cantidades adsorbidas son mejores para el ratio Si/Al 40. Además el efecto de adsorción disminuye de forma más pronunciada cuanto mayor es la temperatura del tratamiento. Estos hechos se explican por la dependencia de la cantidad de Al en la estructura para la creación de mesoporos. Cuanto mayor es el número de Al por Si en la estructura (menor ratio Si/Al), menor es la formación de mesoporos, y mayor la conservación de microporos. La temperatura del tratamiento favorece la disolución de los Si, cuanto mayor es la temperatura, mayor es la disolución y mayor es la mesoporosidad creada. De esta manera se explica que para el propeno la mesoporosidad creada en la H-Z25 mejora el acceso hasta los sitios activos. En el caso de la H-Z40 como la mesoporosidad creada es más importante, da lugar a la disminución de la microporosidad es decir, al número de sitios activos donde se adsorbe el propeno. Sin embargo, en el caso del tolueno la mesoporosidad producida en la muestra Si/Al 25 no es lo suficientemente importante como para favorecer el acceso de manera representativa a las grandes moléculas de tolueno. Al contrario ocurre para Si/Al 40 donde la mesoporosidad favorece de manera remarcable la capacidad de tratamiento del tolueno. El efecto del aumento de temperatura resulta negativo ya que la disolución del Si lleva a la formación de una mesoporosidad alta por colapso de microporos, llegando a destruir gran parte de ellos. Además, también se puede estar dando taponamiento de microporos producido por los aluminios que han quedado fuera de la estructura al eliminarse los Si circundantes, lo que produciría un efecto negativo sobre la eficiencia. Una vez introducido el Cu en la estructura el incremento en la cantidad de HC adsorbidos se sigue observando aunque mucho más pronunciado. Por otro lado, comparando la actividad de las zeolitas microporosas con la actividad de las micro-mesoporosas, se comprueba que la formación de mesoporos contribuye a una mayor adsorción de tolueno tanto para el ratio Si/Al 25 como para el ratio Si/Al 40. Sin embargo, en el caso del propeno sólo con la zeolita de ratio Si/Al 40 se obtienen mejoras. Los incrementos en la capacidad de adsorción son mayores para las zeolitas de ratio Si/Al 40, más concretamente en la que se prevé que se ha generado mayor mesoporosidad preservando la microporosidad, la muestra Cu-Z40 (65-30-10). Mediante estas pruebas se observa entonces

que el ratio Si/Al 40 resulta ser el óptimo para la creación de mesoporos y que la introducción del cobre en la estructura resulta ser un post tratamiento eficiente para alcanzar el objetivo final, un mayor tratamiento de los compuestos a través del sólido. En la investigación principal se concluirá sobre las condiciones idóneas en términos de mesoporosidad de la estructura, para alcanzar la máxima eficiencia.

6.2.Optimización del intercambio iónico con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La introducción del cobre en la estructura de las zeolitas mejora la capacidad de reducción de los HC presentes en la corriente en condiciones de arranque en frío. Este aumento de la eficiencia de los sólidos puede estar relacionado con un mejor acceso a los centros de adsorción de la zeolita a pesar de la presencia de agua y la mejora de su capacidad catalítica. Existe un intervalo de condiciones de intercambio de cationes para los que la concentración de la disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ parece que determina el porcentaje de cobre presente en los sólidos, y por lo tanto, afecta a la distribución de los compuestos en el interior de la estructura (el propano atraído por los aluminios, y el tolueno atraído por los protones). Esta distribución selectiva originada influye en la capacidad de adsorción-retención, de tal manera que si la concentración es muy baja el número de cationes intercambiados es mínimo y el efecto apenas se observa. Si por el contrario la concentración es demasiado alta origina obstrucción de los microporos. La concentración que produce los sólidos con mejores resultados en su aplicación en la reducción de HC, tiene un valor intermedio y resulta ser el mismo para los ratios 25 y 40, dando lugar a una respuesta muy similar para ambos. Teniendo en cuenta esta similitud, y el objetivo final de maximizar la capacidad de tratamiento de hidrocarburos, se puede determinar que la concentración óptima para el intercambio iónico con cobre en disolución $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 100 °C es 100 mM.

6.3.Investigación principal: Aplicación de las zeolitas jerárquicas intercambiadas con cobre

Tras analizar, caracterizar y contrastar los resultados de todas las muestras se ha llegado a las siguientes conclusiones:

Para la zeolita ZSM-5 de ratio Si/Al 40, durante un análisis XRD se observan mejores definiciones de los picos tras un tratamiento alcalino debido a la disolución del Si de las zonas amorfas. Utilizando el pico más alto del difractograma para comparar la cristalinidad de las muestras se concluye que existe una ligera disminución de la cristalinidad, más acentuada cuanto mayor es la temperatura del tratamiento con NaOH. Si la temperatura supera los 65 °C la disminución de la cristalinidad es menos progresiva. Las variaciones en el tamaño de los cristales siguen la misma tendencia que las variaciones de la cristalinidad en general. Pero en ningún caso estas variaciones de la cristalinidad pueden considerarse significativas para la estructura de la ZSM-5 de partida, en lo que concierne las necesidades de esta aplicación. Por

otro lado los picos de cobre observados en la zeolita microporosa desaparecen una vez aplicado el tratamiento alcalino, esto puede deberse a la mejor distribución del cobre o a la disminución del tamaño de los óxidos (< 5 nm) que los haría no detectables. Con relación a los resultados de las isothermas de N_2 , tras el tratamiento alcalino, la zeolita sufre una disminución de la microporosidad que representa aproximadamente un 30 %, y la mesoporosidad creada supone un aumento cercano al 300 %. Tras analizar las isothermas de adsorción y las distribuciones del tamaño de poro, se concluye que las condiciones idóneas para la creación de mesoporos son 30 min y 65 °C, ya que con estos parámetros se consigue una mayor mesoporosidad (alrededor del 300%) afectando lo menos posible a la microporosidad de la estructura (próximo al 30%) y obteniéndose un tamaño de poro centrado en 10 nm. Una vez realizados los TPD de amoníaco se ha podido observar que el tratamiento alcalino con NaOH 0,2 M seguido de un ataque ácido con HCl 0,1 M no produce cambios importantes en la acidez de la zeolita. Los picos y capacidades de adsorción de NH_3 obtenidas son muy similares entre las muestras comercial H-Z40 y con porosidad jerarquizada H-Z40 (65-30-0). Sin embargo, al introducir cobre en la estructura se observa la aparición de unos picos más intensos a temperaturas más elevadas independientemente de que exista mesoporosidad en la zeolita intercambiada. Una diferencia en los TPD- NH_3 obtenidos para sólidos con cobre, dependiendo de la existencia de mesoporosidad, puede ser la presencia de grupos ácidos fuertes alrededor de 375 °C en la zeolita microporosa que no se observan en la zeolita con porosidad jerarquizada. Pero en ambos casos el resultado que se obtiene son zeolitas sensiblemente más ácidas.

Con los CST principales se concluye que, independientemente del grado de creación de mesoporos, el intercambio con cobre en zeolitas con porosidad jerarquizada, produce efectos muy positivos en cuanto a la capacidad de tratamiento de HC, objetivo principal de la investigación. En esta parte de la investigación los resultados de los CST se conservan durante los 3 ciclos, la estabilidad de estas muestras es superior a las anteriores. Se ha podido concluir gracias a estas pruebas, que la temperatura podría ser el parámetro más crítico en la producción de mesoporosidad, ya que con incrementos de temperatura menores, las diferencias en los resultados eran tan significativas como para incrementos de tiempo mayores. La eficiencia de las muestras conseguida durante los CST es muy alta, llegando a producirse una eliminación del 100 % de ambos HC para casi todas las muestras. En el intervalo de temperatura y tiempo estudiados, la muestra con peor rendimiento es la obtenida con la menor temperatura y tiempo. Se suponen dos causas inicialmente, menor producción de mesoporosidad que puede no ser óptima para la difusión de HC y el intercambio de cobre produciendo partículas mayores. Se pueden establecer unas condiciones mínimas conservadoras de tratamiento alcalino de 65 °C y 15 minutos para la producción de mesoporosidad en la zeolita microporosa.

6.4. Conclusiones generales

Tras realizar las distintas investigaciones para el proyecto se han extraído múltiples conclusiones con respecto a los diferentes tratamientos aplicados.

Para comenzar, se ha observado que el tratamiento alcalino no produce cambios en la morfología de la zeolita aunque sí que disminuye el tamaño de partícula de manera importante conforme aumenta la temperatura. Esta misma tendencia se observa para la cristalinidad y el tamaño de cristal aunque estos no disminuyen de forma significativa para la aplicación, la estructura original de la zeolita se mantiene. Las isotermas de adsorción de N_2 revelan el incremento de la mesoporosidad producido (hasta un 300 %), así como el incremento del tamaño de poro obtenido, que se centra mayoritariamente entorno a los 10 nm. El incremento de la mesoporosidad conlleva una disminución de la microporosidad de la zeolita comercial ya sea por colapso de poros u oclusión de los mismos por la presencia de óxidos. Esta disminución representa aproximadamente un 30 %, en los casos en los que el colapso es más importante porque las condiciones del tratamiento son más agresivas y se genera mesoporosidad ancha e incluso macroporosidad. El tratamiento alcalino, sin embargo, no produce modificaciones importantes en las propiedades ácidas de la zeolita, a diferencia de la presencia de Cu que implica un aumento de la acidez tanto en número de sitios ácidos como en la fuerza de los mismos.

En lo que respecta a las pruebas del reactor, las muestras que han presentado mejores resultados entre las microporosas han sido las obtenidas con una disolución de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ de 100 mM con eficiencias sólo algo mejores para el menor ratio (Si/Al 25) estudiado. Sin embargo, una vez jerarquizadas son las zeolitas de ratio Si/Al 40 las que presentan mejores resultados. Durante la investigación principal se concluye que independientemente de la agresividad del tratamiento alcalino una vez introducido el Cu en la estructura de la zeolita la eficiencia como trampa de HC es muy elevada. Se elimina en todos los casos la presencia de propeno y tolueno a la salida del reactor, aunque el peor comportamiento se obtiene para la zeolita Cu-Z40 (50-15-100), cuyas condiciones son las menos agresivas de las estudiadas. Por otra parte se determina la muestra Cu-Z40 (65-15-100) como la más adecuada, cumpliendo con los requisitos y siendo las más rentable desde un punto de vista económico de su producción. La combinación de jerarquización e intercambio iónico con una sal de Cu resulta entonces ideal como tratamiento para la ZSM-5 en su aplicación para la eliminación de HC a la salida de un motor durante el arranque en frío. Las condiciones ideales no se pueden determinar con los resultados obtenidos, para poder establecer de una forma más precisa esas condiciones es necesario desarrollar más investigaciones en el futuro.

7. Recomendaciones futuras

Un trabajo futuro podría consistir en determinar con exactitud las características de la muestra óptima ya que la mayoría de las muestras obtenidas han producido resultados excelentes en su aplicación como trampas de hidrocarburos. Para llevar a cabo este estudio se podría en primer lugar conocer la zeolita que mejor se comporta forzando las condiciones de aplicación mediante ampliación del número de ciclos o incremento de la velocidad espacial del sistema. Posteriormente habría que realizar una caracterización intensiva de este sólido para conocer estructura, textura, cantidad de cobre incorporado y su especiación, localización del cobre, etc. Además, se podría observar y analizar los cambios producidos en las muestras optimizadas tras ser aplicadas en estas condiciones o provocando procesos drásticos de envejecimiento en ellas.

Otro posible trabajo a realizar sería asegurar que la concentración de 100 mM es óptima para zeolitas micro-mesoporosas ya que la concentración óptima se obtuvo en esta investigación con zeolitas microporosas. Además, habiendo obtenido mejoras en el comportamiento de las muestras con ataque HCl e intercambio de cobre 100mM, resultaría interesante estudiar la influencia tanto del ataque ácido como la de la incorporación de Cu para distintas concentraciones..

También otras posibles investigaciones, muy distintas de las anteriores pero siguiendo con el mismo objetivo, serían hallar la ubicación óptima para la trampa de hidrocarburos en el motor, es decir, si el emplazamiento de ésta debería de realizarse en serie antes del catalizador el catalizador de tres vías, o en paralelo. Si se situara en serie la trampa estaría funcionando todo el tiempo aunque alargaría la vida del catalizador de hidrocarburos en el catalizador de tres vías. Sin embargo, esto no sucedería si se situara en paralelo donde únicamente estaría actuando durante el arranque en frío. Sería necesario contrastar de manera práctica estos posibles efectos para encontrar el mejor emplazamiento de la trampa de HC en el sistema del motor.

8. Abreviaturas

AFS	Hexafluorosilicato de amonio.
Al	Aluminio.
Ar	Argón.
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
c_0	concentración inicial.
CII	Capacidad de Intercambio Iónico.
Co-ZSM-5	ZSM-5 intercambiada con cobalto.
cps	counts per second, ciclos por segundo.
CST	Cold Start Test, ciclos de encendido en frío.
CTV	Catalizador de Tres Vías.
Cu	Cobre.
CuHZSM-5	ZSM-5 intercambiada parcialmente con cobre.
Fe-Ti-ZSM-5	ZSM-5 intercambiada con hierro y titanio.
Fe-ZSM-5	ZSM-5 intercambiada con hierro.
GIM	Grupo de Investigaciones Medioambientales.
HC	Hidrocarburos.
He	Helio.
HF	Ácido fluorídrico.
HZSM-5	ZSM-5 en su forma ácida.
ICB	Instituto de Carboquímica.
IUPAC	The International Union of Pure and Applied Chemistry, Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.
IZA	International Zeolite Association, Asociación Internacional sobre zeolitas.
Mo/HZSM-5	ZSM-5 intercambiada con moleibdeno.
NaZSM-5	ZSM-5 intercambiada con sodio.

NH₄ZSM-5	ZSM-5 intercambiada con amonio.
O	Oxígeno.
P	Presión.
P₀	Presión inicial.
PR	Referencia al grupo de investigación del profesor Javier Pérez Ramírez.
S_{BET}	Superficie específica en m ² ·g ⁻¹ .
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron microscopy).
S_{MESO}	Superficie específica debida a los mesoporos en m ² ·g ⁻¹ .
Si	Silicio.
STP	Condiciones normales de presión y temperatura, (Estandar Temperature and Pressure). Temperatura 273,15 K (0 °C) y presión 10 ⁵ Pa.
<i>t</i>	tiempo.
T^a	Temperatura.
<i>t₀</i>	tiempo inicial.
TPD	Desorción a temperatura programada. (Temperature Programmed Desorption).
[compuesto]	Concentración del compuesto.
V_{BET}	Volumen ocupado por los mesoporos en cm ³ ·g ⁻¹ .
V_{MICRO}	Volumen ocupado por los microporos en cm ³ ·g ⁻¹ .
XRD	Difracción de rayos X (X-Ray diffraction).
ZSM-5	Zeolita Sintética Móvil nº 5.
ΔS	Incremento de la superficie en %.
ΔV	Incremento de volumen en %.
θ	Ángulo de incidencia durante las pruebas XRD.

9. Bibliografía

- [1]. J.H. Park, Sang J. Park, I.S. Nam, G.K. Yeo, J.K. Kil, Y.K. Youn, A fast and quantitative assay for developing zeolite-type hydrocarbon trap catalyst, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, 101, 264 - 270.
- [2]. B. Puértolas, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, A.M. Mastral and T. García, Recent Solutions for the Abatement of Hydrocarbon Emissions During the Cold Start of Light Vehicles, *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2011, 4, 36 - 52.
- [3]. S. Chauhan, V.K. Srivastava, Modeling exhaust gas pollution abatement: Part I—single hydrocarbon propylene, *Comput. Math. Appl.*, 2008, 55, 319 - 330.
- [4]. B. Puértolas, M. Navlani-García, J.M. López, T. García, R. Murillo, A.M. Mastral, M.V. Navarro, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López y D. Cazorla-Amorós, Molecular simulation design of a multisite solid for the abatement of cold start emissions, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 6571 – 6573.
- [5]. A. Curi, W.J.V. Granda, H.M. Lima, W.T. Sousa, Zeolites and their Application in the Decontamination of Mine Wastewater, *Información Tecnológica*, 2006, 17, 111 - 118.
- [6]. www.iza-structure.org 15 nov 2012.
- [7]. www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6982/10CAPITULO4_3_1.pdf dic 2012.
- [8]. www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0718-07642006000600017&script=sci_arttext 17 dic 2012.
- [9]. J.C. Groen, J.A. Moulijn and J. Pérez-Ramírez, Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication–dealumination, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, 87, 153 - 161.
- [10]. J. Pérez-Ramírez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen y J.C. Groen, Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 2530 - 2542.
- [11]. www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin%28PDF%29.pdf dic.2012.
- [12]. D. Verboekend y J. Pérez-Ramírez, Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, 1, 879 - 890.
- [13]. I. Melian-Cabrera, S. Espinoza, J.C. Groen, B. van der Linden, F. Kapteijn y J.A. Moulijn, Utilizing full-exchange capacity of zeolites by alkaline leaching: Preparation of Fe-ZSM5 and application in N₂O decomposition, *J. Catal.*, 2006, 238, 250 - 259.
- [14]. J.C. Groen, A. Bruckner, E. Berrier, L. Maldonado, J.A. Moulijn y J. Pérez-Ramírez, Iron site modification upon alkaline treatment of Fe-ZSM-5 zeolites—Opportunities for improved N₂O decomposition activity, *J. Catal.*, 2006, 243, 212 - 216.
- [15]. M.E. Davis, S.I. Zones, in: M.L. Occelli, H. Kessler (Eds.), *Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nanostructures*, Marcel Dekker, New York, 1996, 1.
- [16]. R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. van Donk, Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores, *ChemCatChem*, 2011, 3, 67 - 81.

- [17]. A.H. Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong, On the Shape of the Mesopores in Zeolite Y: A Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy Study Combined with Texture Analysis, *J. Phys. Chem. B.*, 2002, 106, 11905 – 11909.
- [18]. R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, and S. van Donk, Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores, *Industrial Assessment.*, *ChemCatChem*, 2011, 3, 67 - 81.
- [19]. J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent, *Chem. Eur. J.*, 11, (2005), 4983 - 4994.
- [20]. Iler, R.K., *The Chemistry of Silica; Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties Biochemistry*; Wiley: New York, 1979.
- [21]. J.C. Groen, J.A. Moulijn y J. Pérez-Ramírez, Alkaline Posttreatment of MFI Zeolites. From Accelerated Screening to Scale-up, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 14, 4193 - 4201.
- [22]. J.C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S.J. Huynink, F. Kapteijn, J.A. Moulijn y J. Pérez-Ramírez, Direct Demonstration of Enhanced Diffusion in Mesoporous ZSM-5 Zeolite Obtained via Controlled Desilication, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 355 - 360.
- [23]. R.M. Dessau, E.W. Valyocsik y N.H. Goeke, Spectroscopic Studies of Zeolite Single Crystals, *Zeolites*, 1992, 12, 776.
- [24]. J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 69, 29 - 34.
- [25]. J.C. Groen, Gerben M. Hamminga, J.A. Moulijn y J. Pérez-Ramírez., In situ monitoring of desilication of MFI-type zeolites in alkaline medium, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 4822 – 4830.
- [26]. J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn y J. Pérez-Ramírez, Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium, *Colloids Surf.*, 2004, 241, 53 - 58.
- [27]. J. C. Groen, J.A. Moulijn y J. Pérez-Ramírez, Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 2121 - 2131.
- [28]. J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, S. Abelló, Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 3972 – 3979.
- [29]. A. Čížmek, B. Subotić, I. Šmit, A. Tonejc, A. Rosario, F. Crea, A. Nastro, Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions II. Dissolution of 'activated' silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1997, 8, 159 - 169.
- [30]. J. Valyon, V.S. Millman, W.K. Hall, The desorption of O₂ during NO and N₂O decomposition on Cu- and Fe-zeolites, *Catal. Lett.*, 1994, 24, 215.
- [31]. F. Kapteijn, G. Marbán, J. Rodríguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Kinetic Analysis of the Decomposition of Nitrous Oxide over ZSM-5 Catalysts, *J. Catal.*, 1997, 167, 256.
- [32]. J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, G. Mul, J.A. Moulijn, Superior performance of ex-framework FeZSM-5 in direct N₂O decomposition in tail-gases from nitric acid plants, *Chem. Commun.*, 2001, 693 - 694.

- [33]. K. Hao, B. Shen, Y. Wang, J. Ren, Influence of combined alkaline treatment and Fe–Ti-loading modification on ZSM-5 zeolite and its catalytic performance in light olefin production, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18, 1736 - 1740.
- [34]. J.H. Bitter, A.A. Battiston, S. van Donk, K.P. de Jong, D.C. Koningsberger, Accessibility of the Fe-species in Fe/ZSM-5 prepared via FeCl₃ sublimation, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 64, 175.
- [35]. M. Kögel, R. Mönnig, W. Schwieger, A. Tissler, y T. Turek, Simultaneous Catalytic Removal of NO and N₂O using Fe–MFI, *Journal of Catalysis* 1999, 182, 470 – 478.
- [36]. L. Su, L. Liu, J. Zhuang, H. Wang, Y. Li, W. Shen, Y. Xu, X. Bao, Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts, *Catalysis Letters*, 2003, 91, 155 - 167.
- [37]. N.V. Beznis, A.N.C. van Laak, B.M. Weckhuysen, J.H. Bitter, Oxidation of methane to methanol and formaldehyde over Co–ZSM-5 molecular sieves: Tuning the reactivity and selectivity by alkaline and acid treatments of the zeolite ZSM-5 agglomerates, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, 138, 176 - 183.
- [38]. J.C. Groen, J.C. Jansen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 13062 - 13065.
- [39]. A. Rodríguez Burgués, Proyecto Fin de Carrera sobre, Simulación Molecular del Proceso de Adsorción de Hidrocarburos en Zeolitas, 2008.
- [40]. M. Milina, S. Mitchell, Z. Domínguez Trinidad, D. Verboekend y J. Pérez-Ramírez, Decoupling porosity and compositional effects on desilicated ZSM-5 zeolites for optimal alkylation performance, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 759 – 766.
- [41]. [www.icb.csic.es /index.php?id=caracterizacion_solidos](http://www.icb.csic.es/index.php?id=caracterizacion_solidos) Noviembre 2012.
- [42]. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.
- [43]. B.C. Lippens, J.H. de Boer, Studies on Pore Systems in Catalysts V. The t Method, *J. Catal.*, 1965, 4, 319.
- [44]. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373.
- [45]. A. Menchaca López, Proyecto Fin de Carrera sobre, Producción de materiales nanoestructurados para el control de emisiones evaporativas, 2012.
- [46]. J.C. Groen, T. Bach, U. Ziese, A.M. Paulaime-van Donk, K.P. de Jong, J.A. Moulijn and J. Pérez-Ramírez, Creation of Hollow Zeolite Architectures by Controlled Desilication of Al-Zoned ZSM-5 Crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, 10792 - 10793.
- [47]. M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, Alkali-treatment technique—new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites, *Appl. Catal. A*, 2001, 219, 33 – 43.

- [48]. T. Suzuki, T. Okuhara, Change in pore structure of m -zeolite by treatment with NaOH aqueous solution, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, 43, 83 - 89.

Declaración

Por la presente certifico que he realizado este proyecto por cuenta propia y no a partir de fuentes distintas de las especificadas y de los recursos utilizados.

Zaragoza, mayo de 2013.

Laura García Andújar.