



**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**

ANEXOS

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



Índice

ANEXO 1: LIMITACIONES DE EMISIONES POR LA E.U.	1
ANEXO 2: CLASIFICACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	2
ANEXO 3: CLASIFICACIÓN DE LOS DISTINTOS TIPOS DE HISTÉRESIS.....	4
ANEXO 4: CICLOS DE LA OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE POROSIDAD JERARQUIZADA CON TRATAMIENTO ALCALINO.....	6
ANEXO 5: CICLOS DE LA OPTIMIZACIÓN DEL INTERCAMBIO IÓNICO CON $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14
ANEXO 6: CICLOS DE LA INVESTIGACIÓN PRINCIPAL: APLICACIÓN DE LAS ZEOLITAS JERÁRQUICAS INTERCAMBIADAS CON COBRE	22

ANEXO 1: Limitaciones de emisiones por la E.U.

Límites de emisiones Euro 5														
		Valores límite												
Categoría	Clase	Masa de referencia (MR) (kg)	Masa de monóxido de carbono (CO)		Masa total de hidrocarburos (HCT)		Masa de hidrocarburos no metanos (HCNM)		Masa de óxidos de nitrógeno (NO _x)		Masa combinada total de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno totales (HCT + NO _x)		Masa de partículas (MP)	
			L ₁ (mg/km)	L ₁ (mg/km)	L ₂ (mg/km)	L ₃ (mg/km)	L ₄ (mg/km)	L ₄ (mg/km)	L ₂ + L ₄ (mg/km)	L ₅ (mg/km)				
M	—	Todos	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI
			1 000	500	100	—	68	—	60	180	—	230	5,0	5,0
			1 000	500	100	—	68	—	60	180	—	230	5,0	5,0
			1 810	630	130	—	90	—	75	235	—	295	5,0	5,0
N ₁	II	1 305 < MR ≤ 1 760	2 270	740	160	—	108	—	82	280	—	350	5,0	5,0
			2 270	740	160	—	108	—	82	280	—	350	5,0	5,0
N ₂														

Clave: PI = encendido por chispa, CI = encendido por compresión.
(1) Se establecerá una norma relativa al número lo antes posible y, a más tardar, tras la entrada en vigor de Euro 6.
(2) Las normas sobre masa de partículas de los vehículos de encendido por chispa se aplican únicamente a los vehículos con motores de inyección directa.

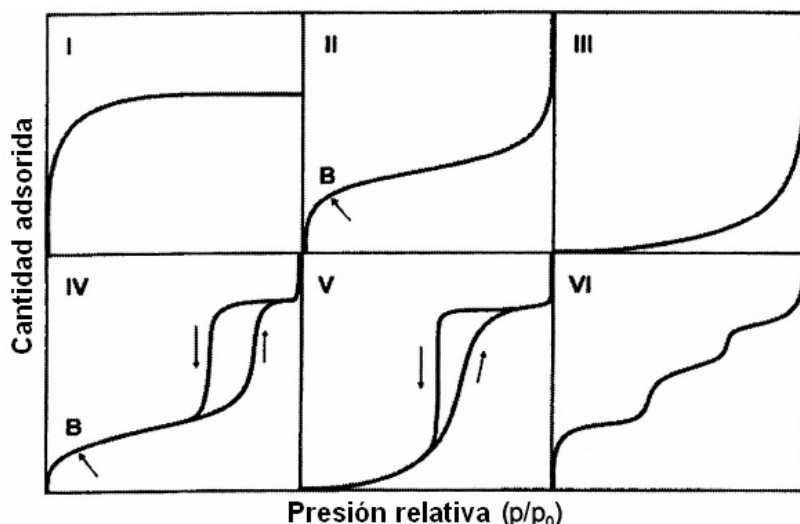
Límites de emisiones Euro 6														
		Valores límite												
Categoría	Clase	Masa de referencia (MR) (kg)	Masa de monóxido de carbono (CO)		Masa total de hidrocarburos (HCT)		Masa de hidrocarburos no metanos (HCNM)		Masa de óxidos de nitrógeno (NO _x)		Masa combinada de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno totales (HCT + NO _x)		Masa de partículas (PM)	
			L ₁ (mg/km)	L ₁ (mg/km)	L ₂ (mg/km)	L ₃ (mg/km)	L ₄ (mg/km)	L ₄ (mg/km)	L ₂ + L ₄ (mg/km)	L ₅ (mg/km)				
M	—	Todos	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI
			1 000	500	100	—	68	—	60	80	—	170	5,0	5,0
			1 000	500	100	—	68	—	60	80	—	170	5,0	5,0
			1 810	630	130	—	90	—	75	105	—	195	5,0	5,0
N ₁	II	1 305 < MR ≤ 1 760	2 270	740	160	—	108	—	82	125	—	215	5,0	5,0
			2 270	740	160	—	108	—	82	125	—	215	5,0	5,0
N ₂														

Clave: PI = encendido por chispa, CI = encendido por compresión.
(1) Se establecerá una norma relativa al número para esta etapa.
(2) Las normas sobre masa de partículas de los vehículos de encendido por chispa se aplican únicamente a los vehículos con motores de inyección directa.

Referencia: www.europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/l28186_es.htm

ANEXO 2: Clasificación de las isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción observadas experimentalmente pueden clasificarse según las directrices de la IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) en seis tipos distintos:



Clasificación IUPAC (1985) de las isothermas de adsorción.

- Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau.

- Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (monocapa) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular. (capacidad de monocapa). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

- Tipo III: es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

- Tipo IV: a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

- Tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

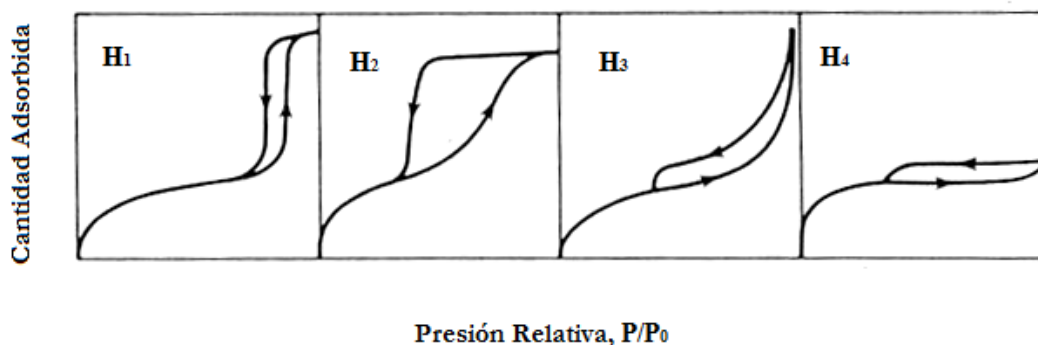
- Tipo VI: o isoterma escalonada es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

Referencia: J.U. S  ller and R. Staudt. Gas Adsorption Equilibria. Experimental Methods and Adsorptive Isotherms (2005).

ANEXO 3: Clasificación de los distintos tipos de histéresis

Un sólido mesoporoso real está compuesto por una colección interconectada de poros de diferentes formas y tamaños, de modo que ninguno de los ciclos de histéresis ideales se verifican en la práctica.

Sin embargo, la mayoría de las isothermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC. Las isothermas tipo H₁, H₂ y H₃ fueron propuestas por primera vez por de Boer como isothermas tipo A, E y B respectivamente. La H₁ presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H₂ se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado. Las tipo H₃ y H₄ no presentan un plateau a presiones altas, por lo que a veces es dificultoso determinar la rama de desorción.



Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.

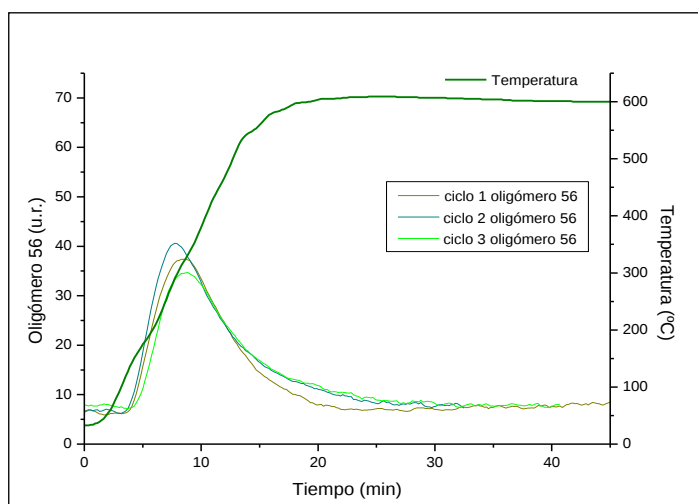
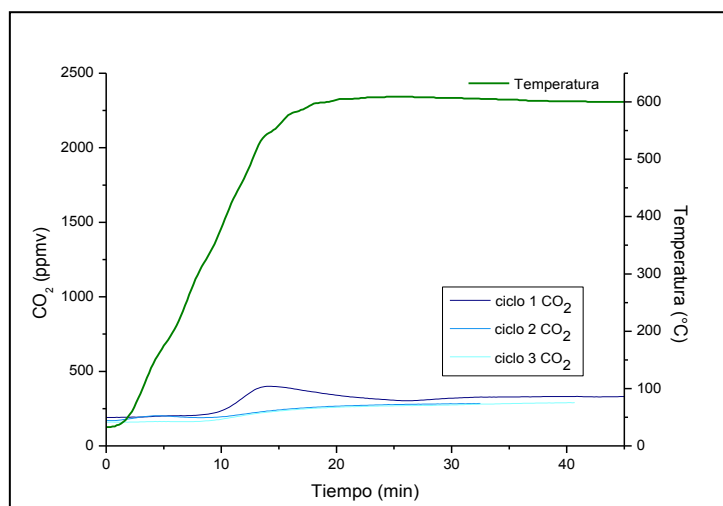
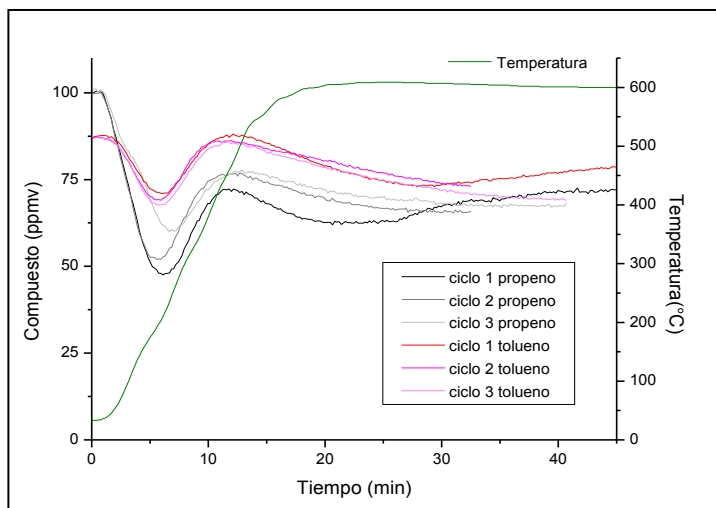
Cada una de estas isothermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H₁ es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gels) producen la tipo H₂, que por cierto, es la más común.

Los lazos tipo H₃ y H₄ se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit-shaped), como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H₄ también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos. En estas últimas secciones hemos visto cómo la geometría y el tamaño de los poros afecta la forma de la isoterma. Esto nos lleva a que, a grandes rasgos, se puede clasificar a un material dada la isoterma que se obtiene, y esto es justamente de lo que se trata la caracterización de materiales. Veamos a continuación cuáles son las técnicas que nos permiten calcular la distribución de tamaños de poros a partir de isothermas de adsorción-desorción.

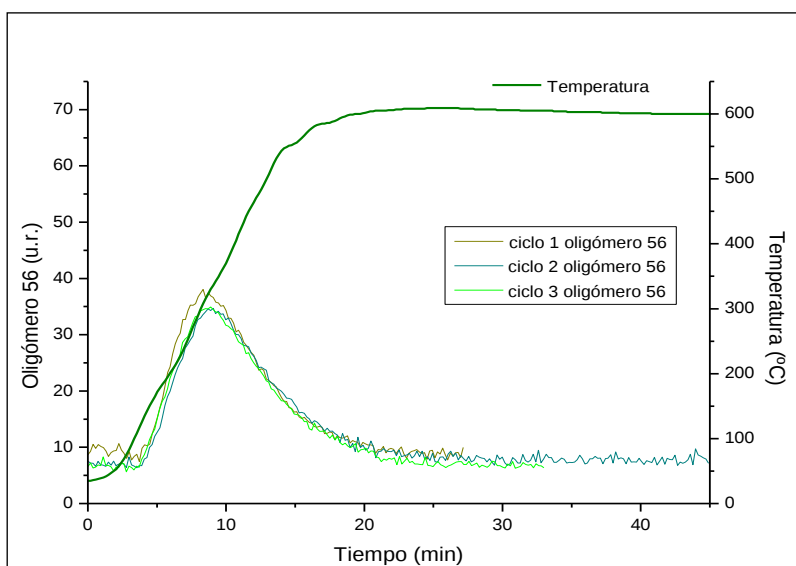
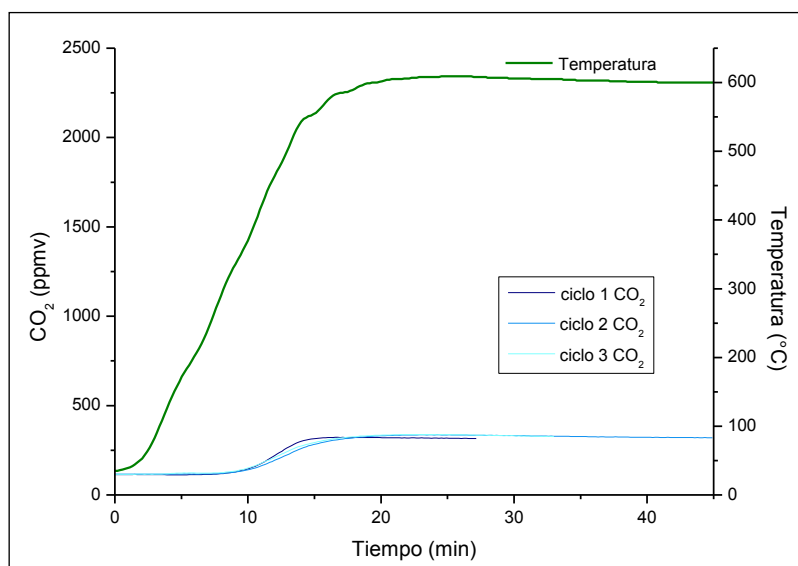
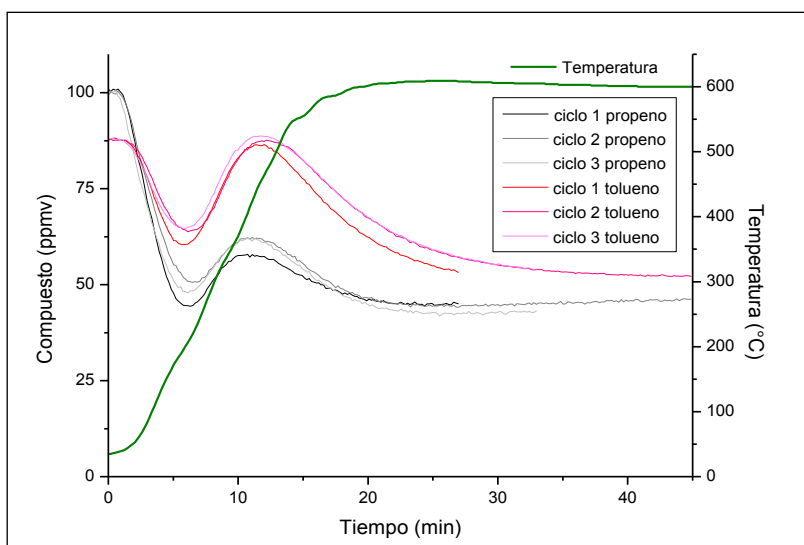
Referencia: J.U. S  ller and R. Staudt. Gas Adsorption Equilibra. Experimental Methods and Adsorptive Isotherms (2005).

ANEXO 4: Ciclos de la optimización de la producción de porosidad jerarquizada con tratamiento alcalino

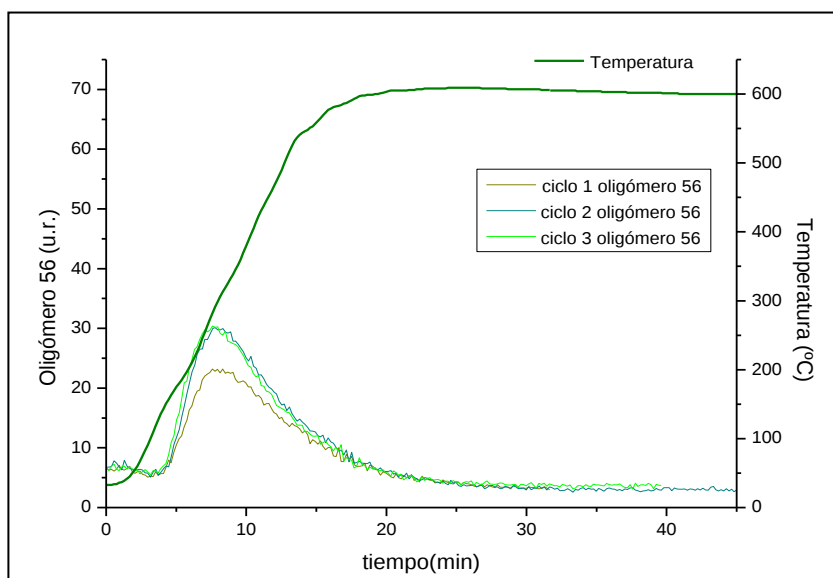
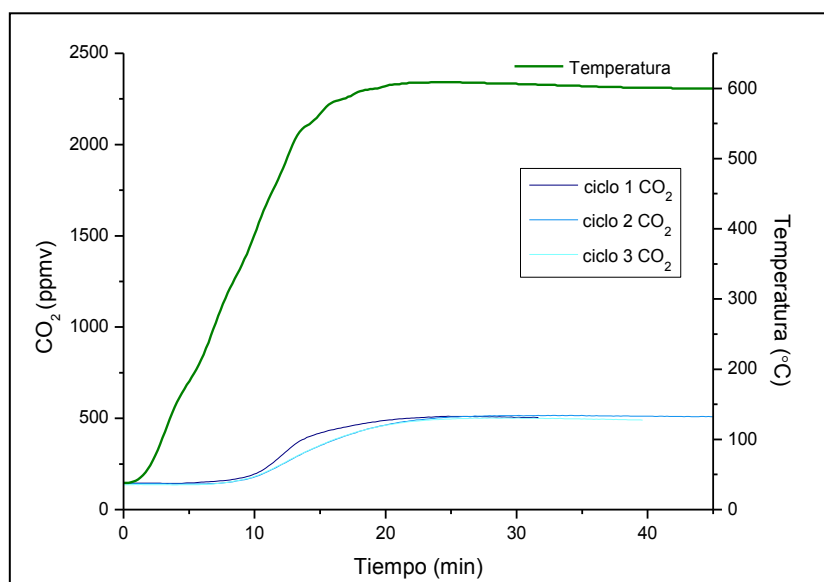
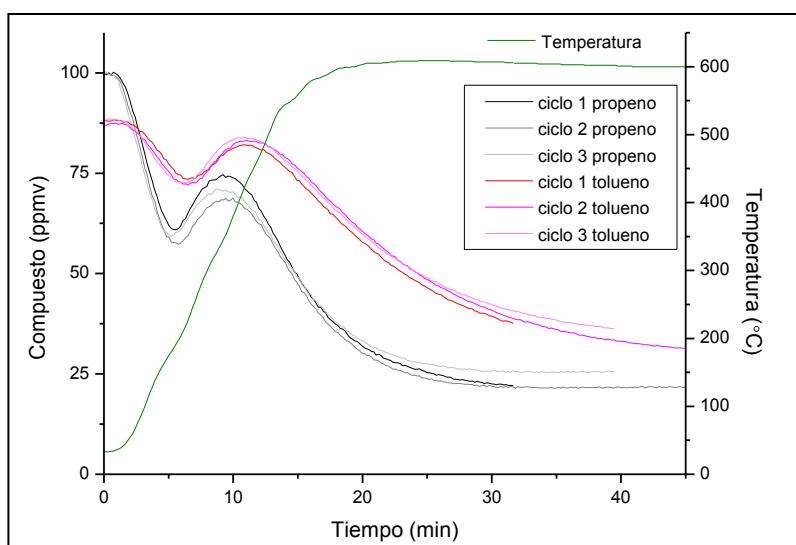
H-Z25:



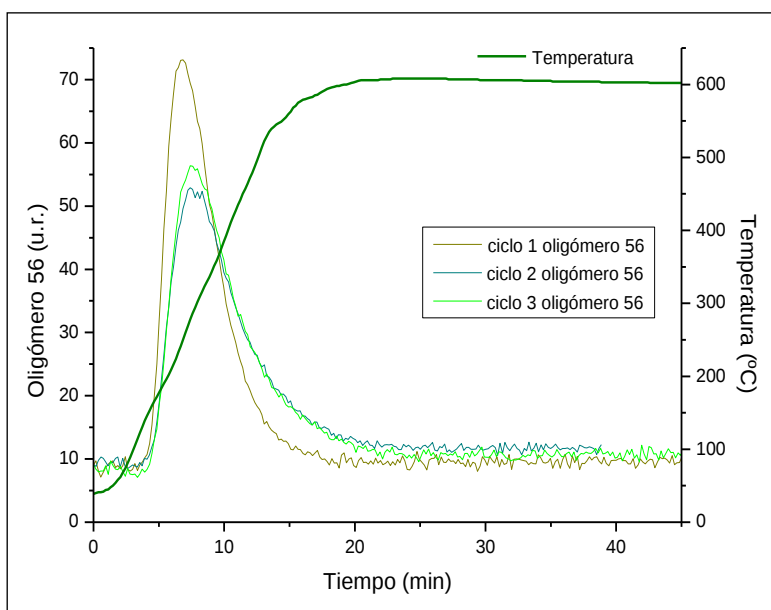
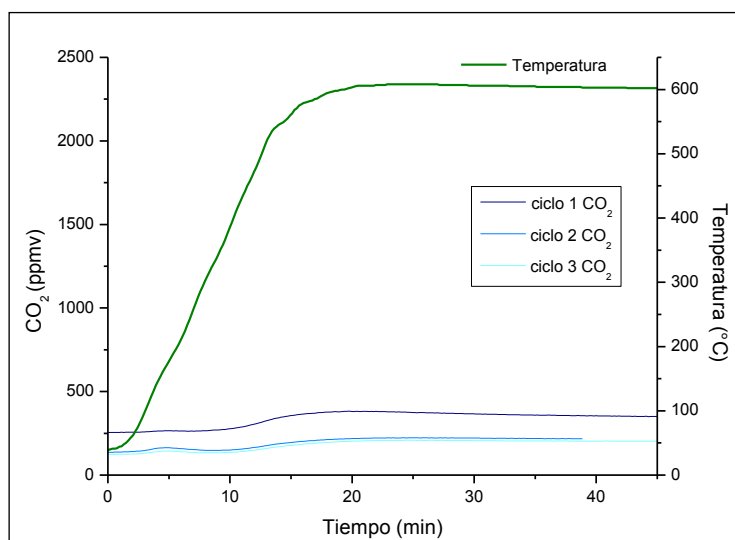
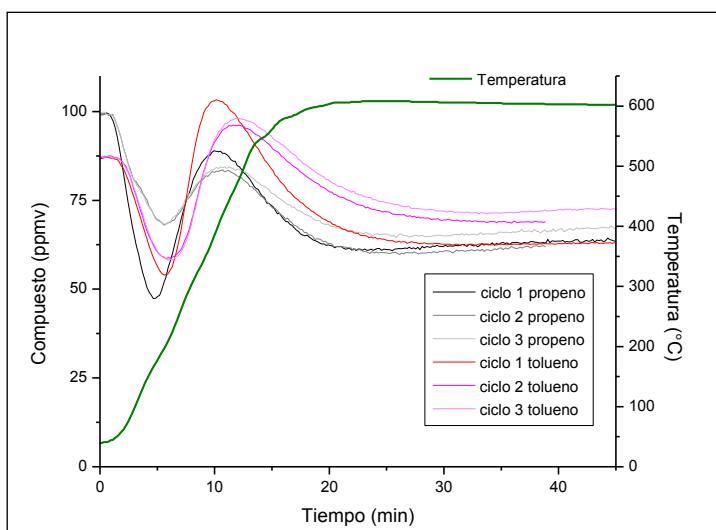
H-Z25PR (85-30-0):



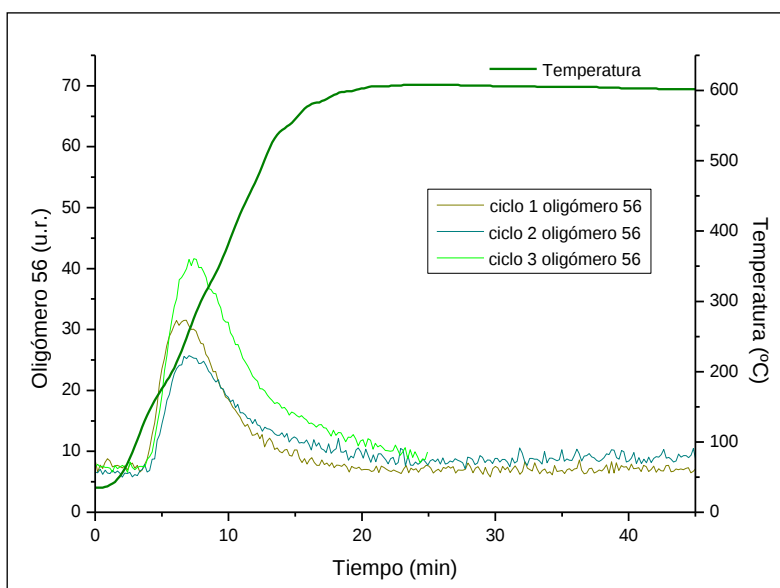
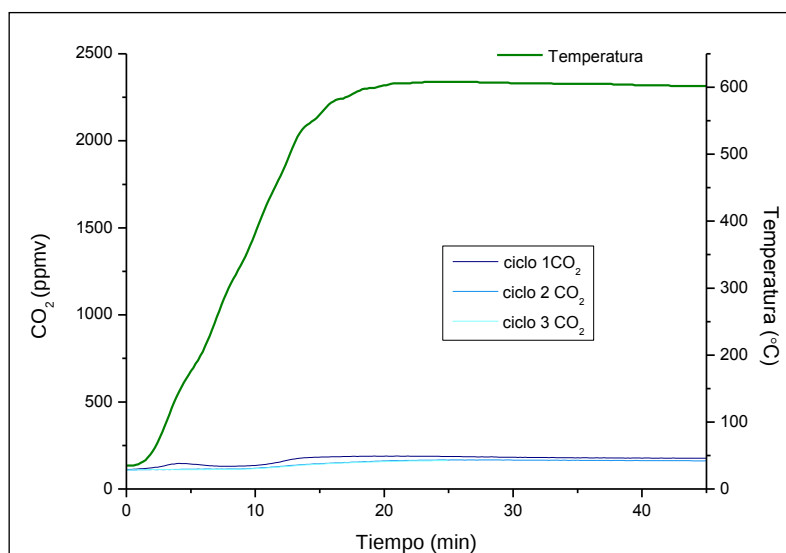
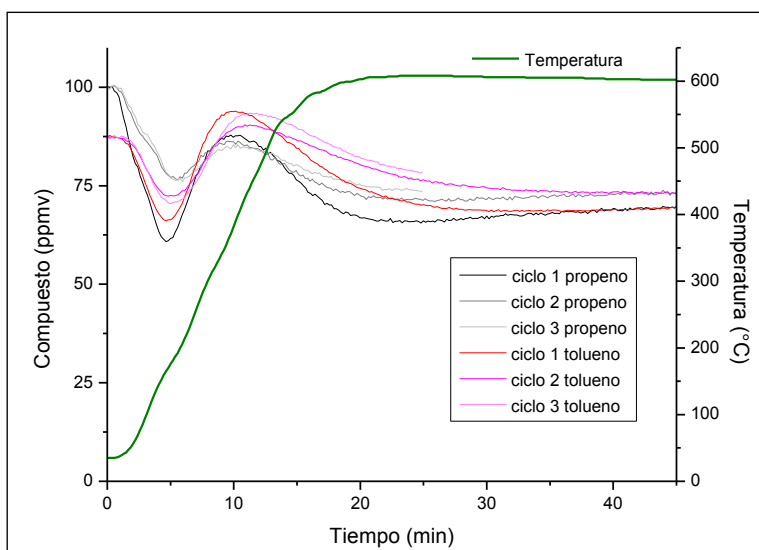
H-Z40:



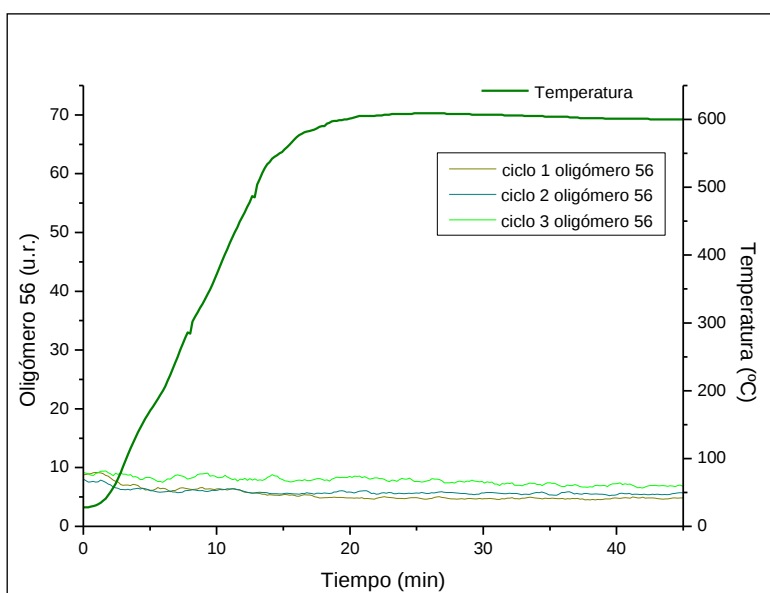
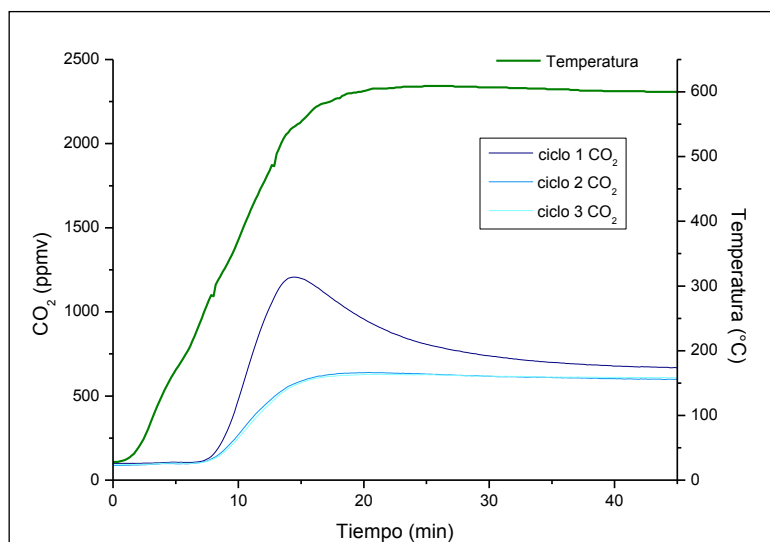
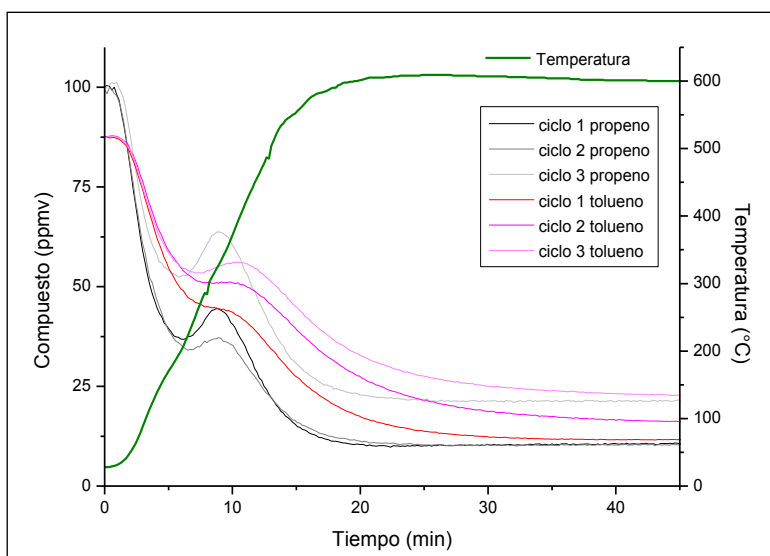
H-Z40PR (65-30-0):



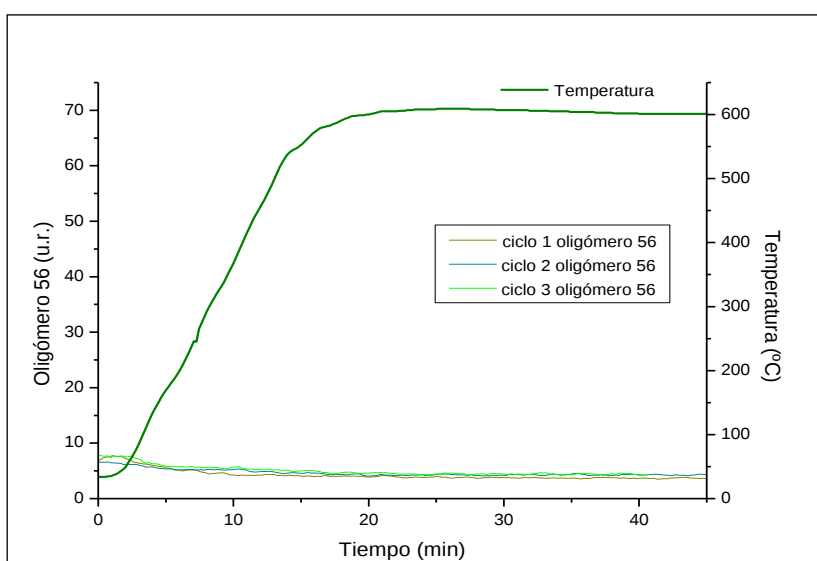
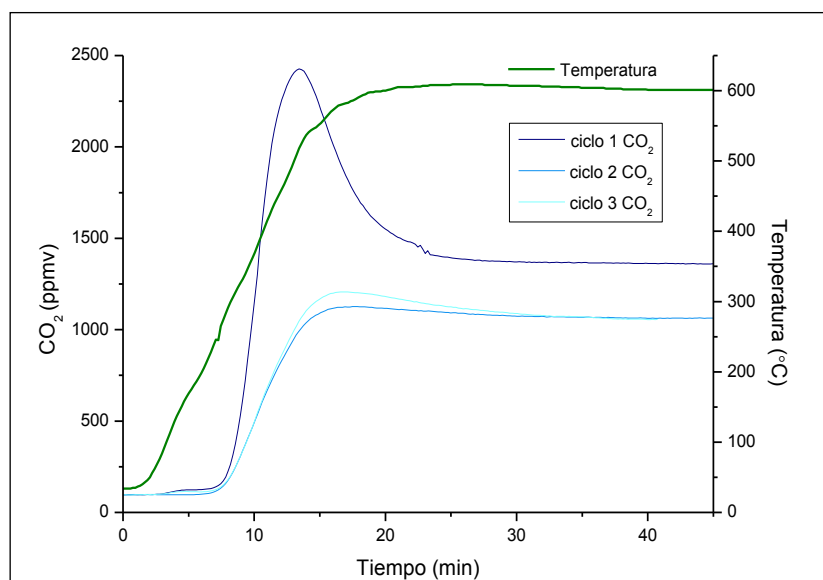
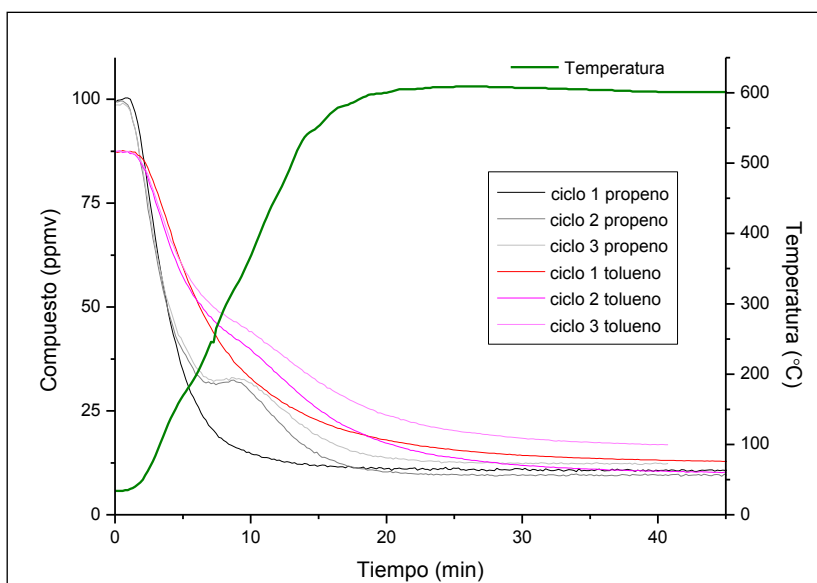
H-Z40PR (85-30-0):



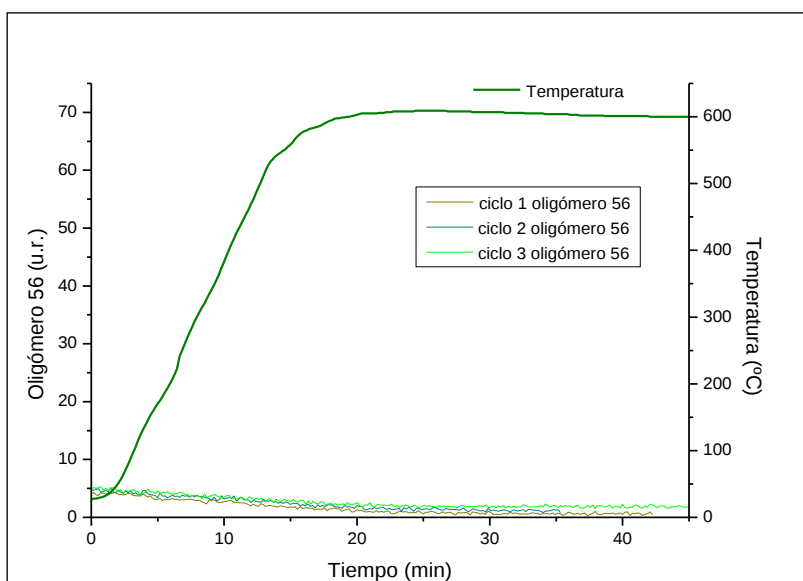
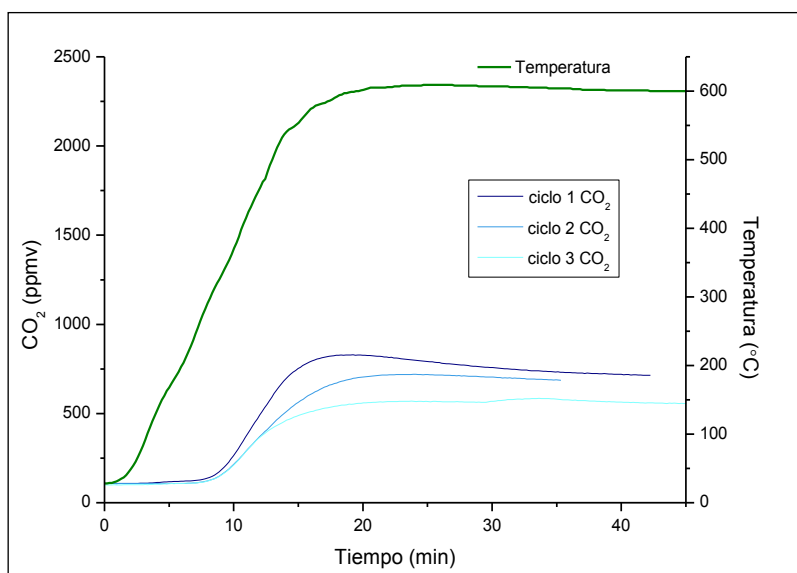
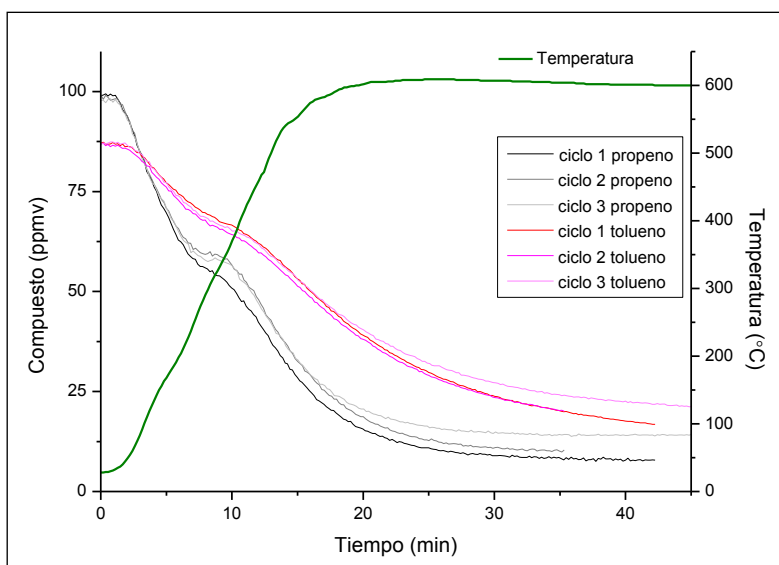
Cu-Z25PR (85-30-10):



Cu-Z40PR (65-30-10):

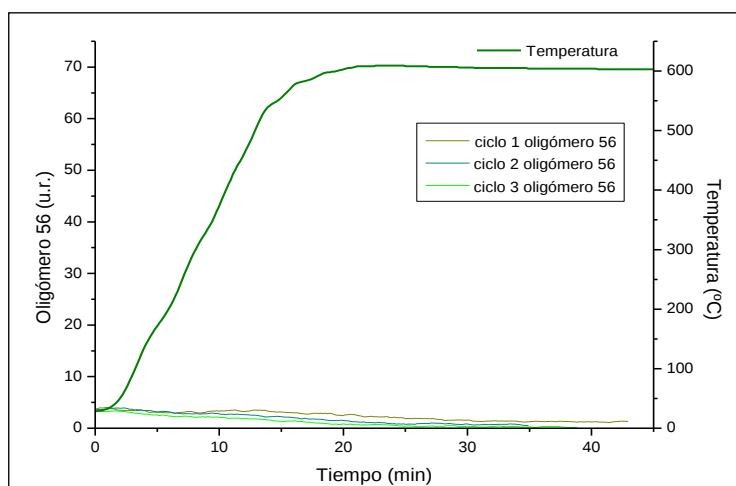
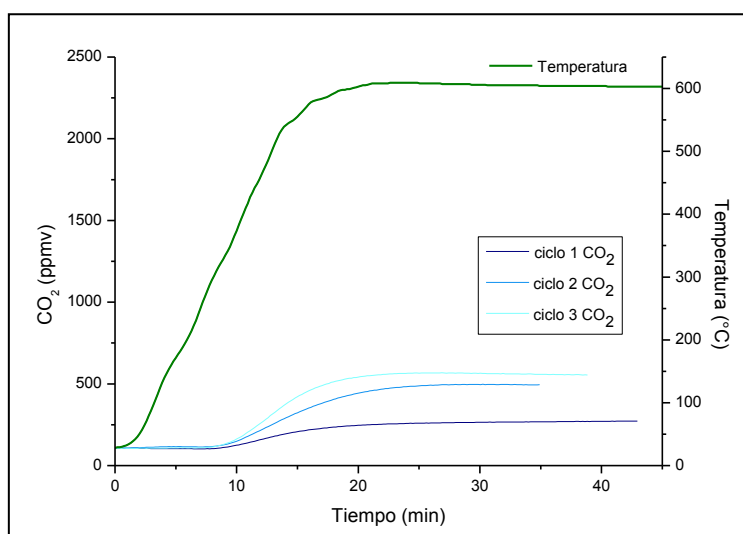
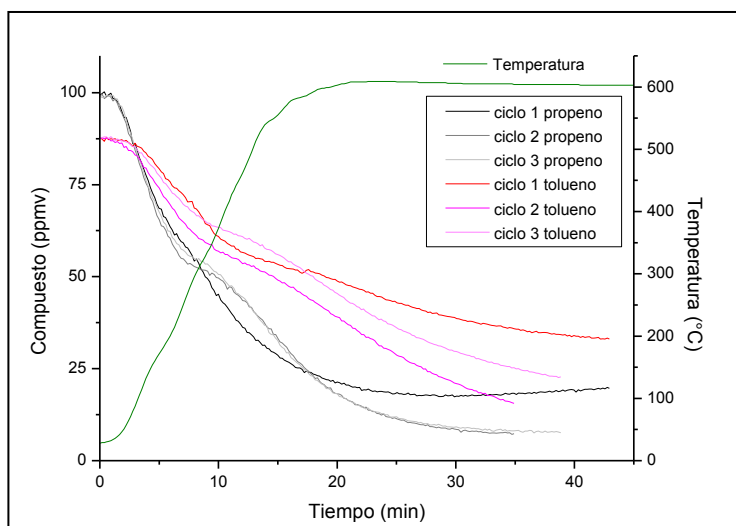


Cu-Z40PR (85-30-10):

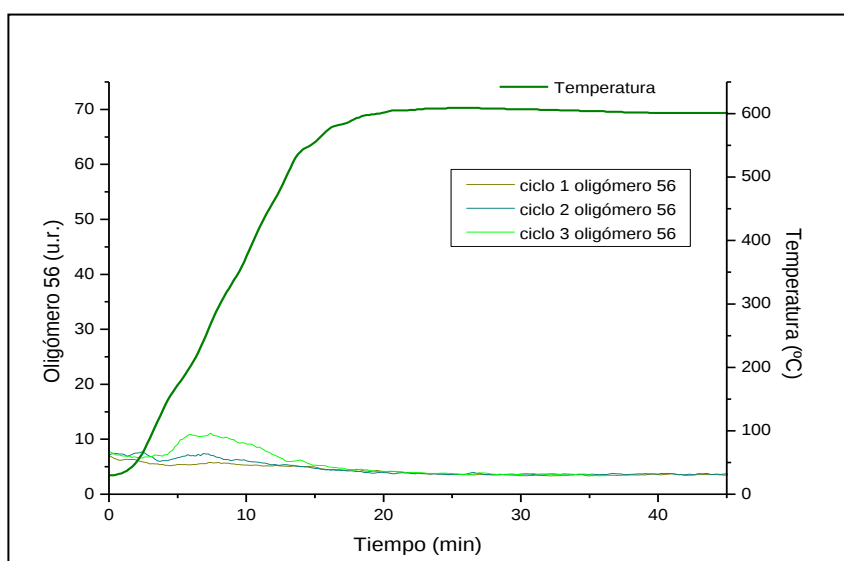
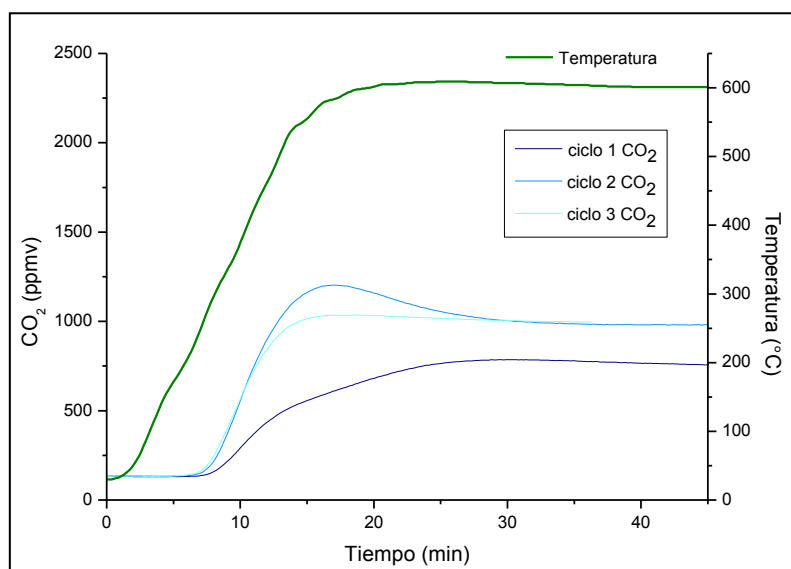
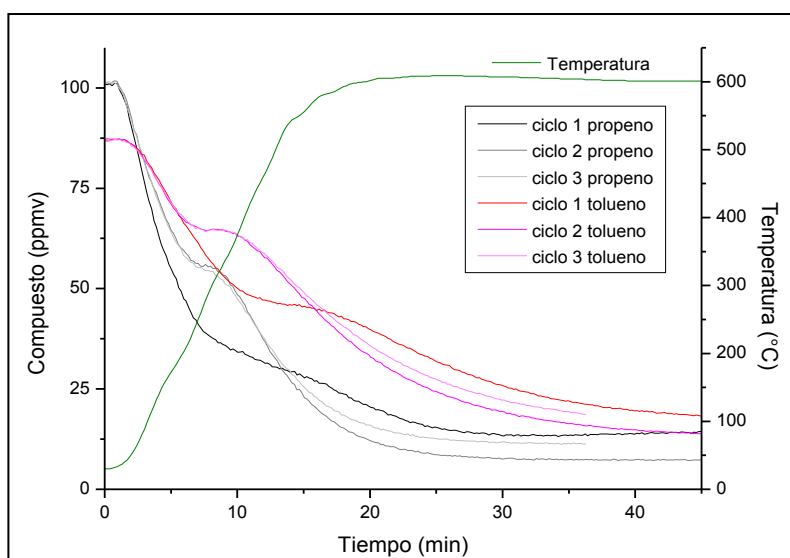


ANEXO 5: Ciclos de la optimización del intercambio iónico con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

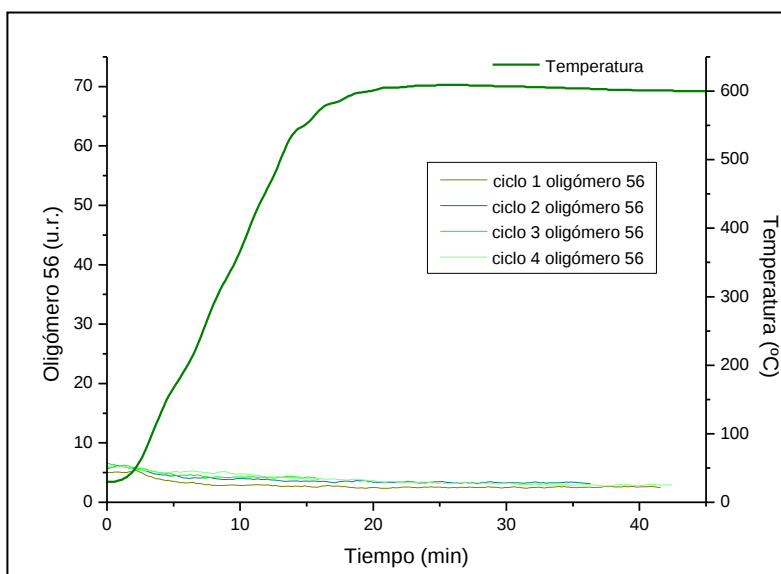
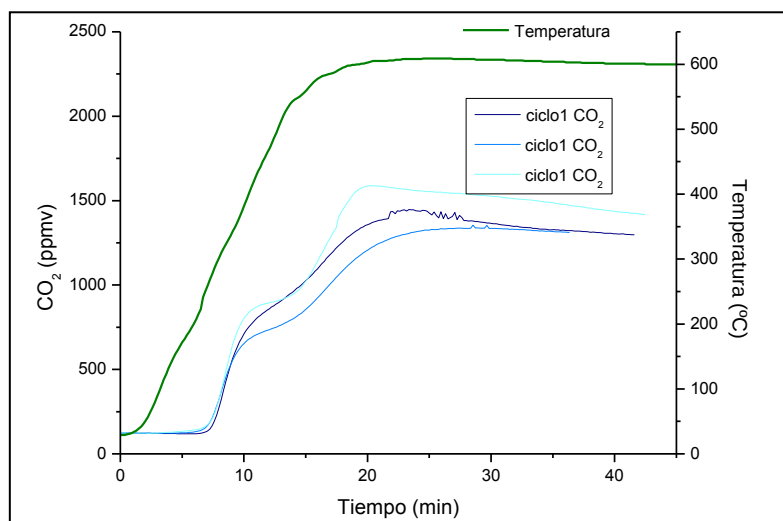
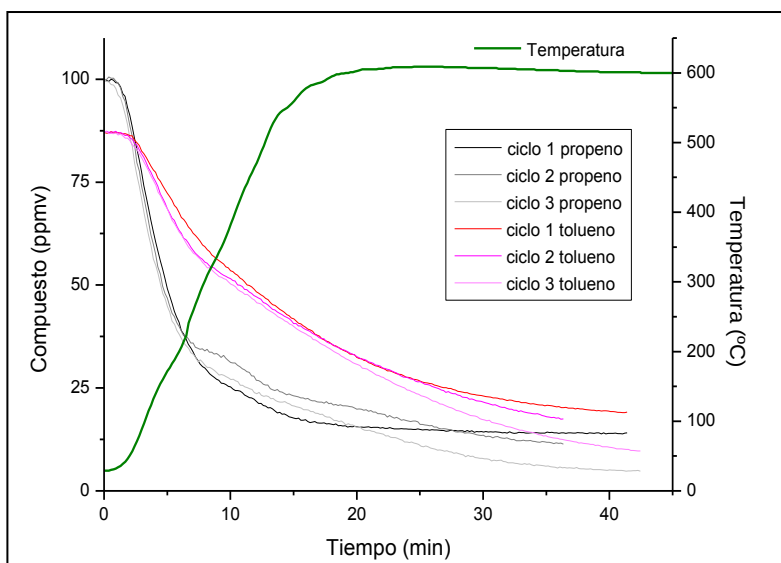
Cu-Z25 (0-0-3,45):



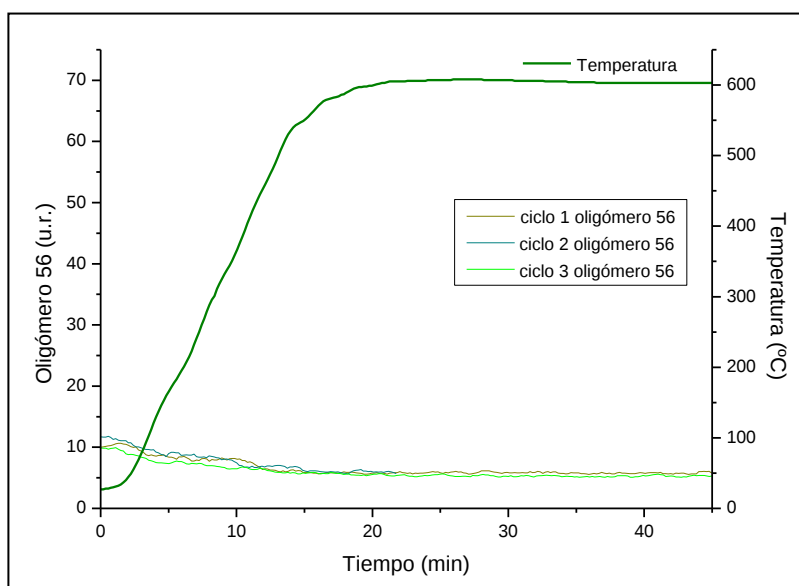
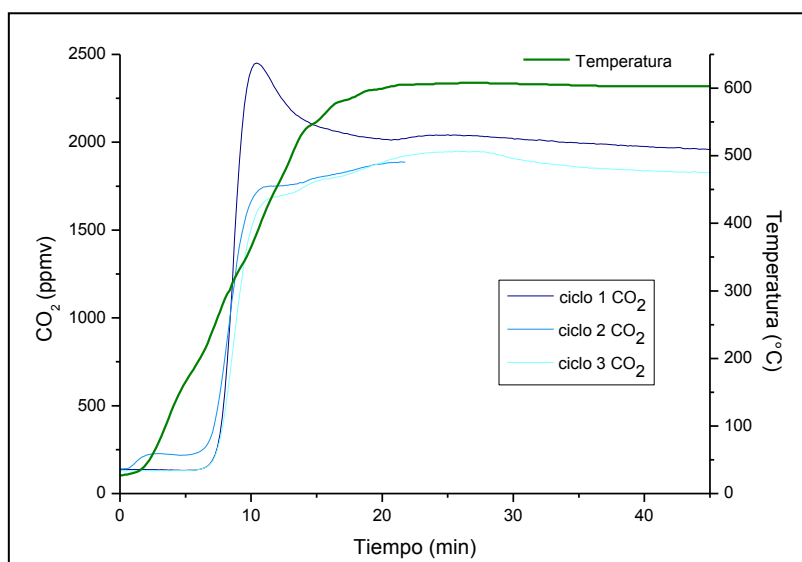
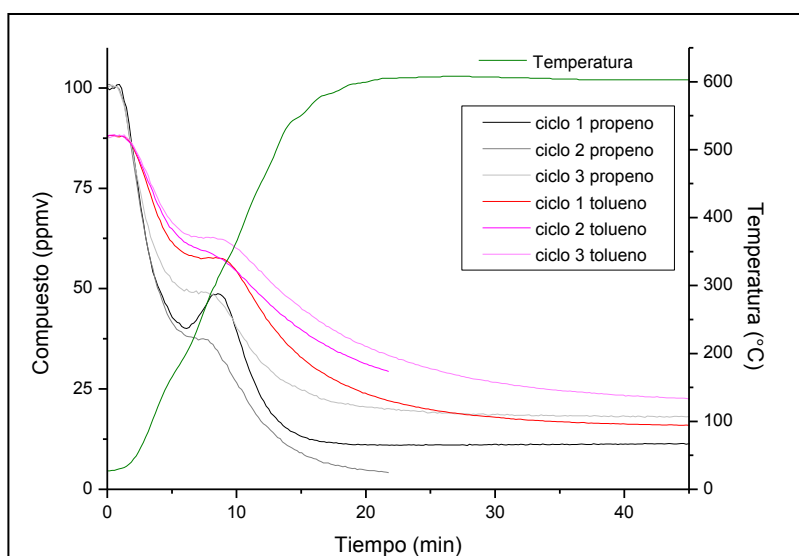
Cu-Z25 (0-0-10):



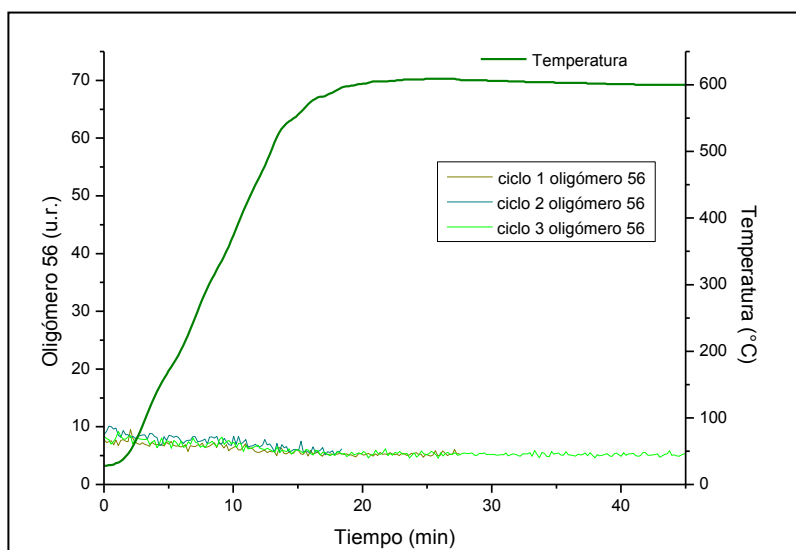
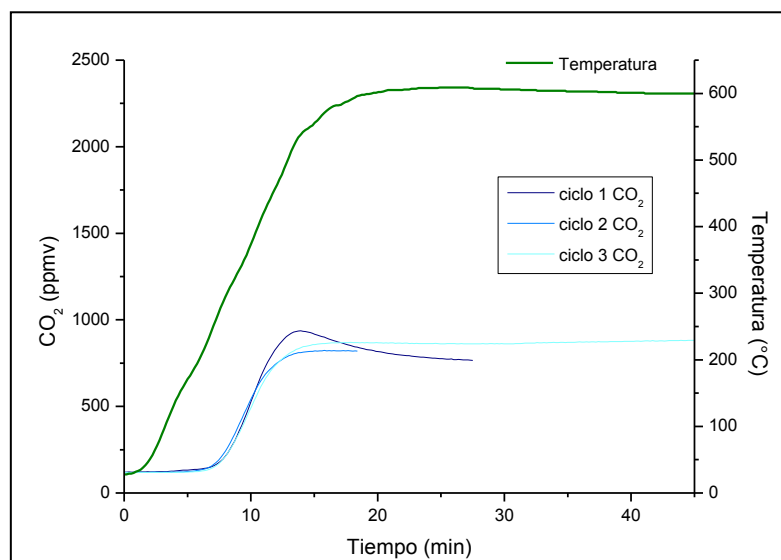
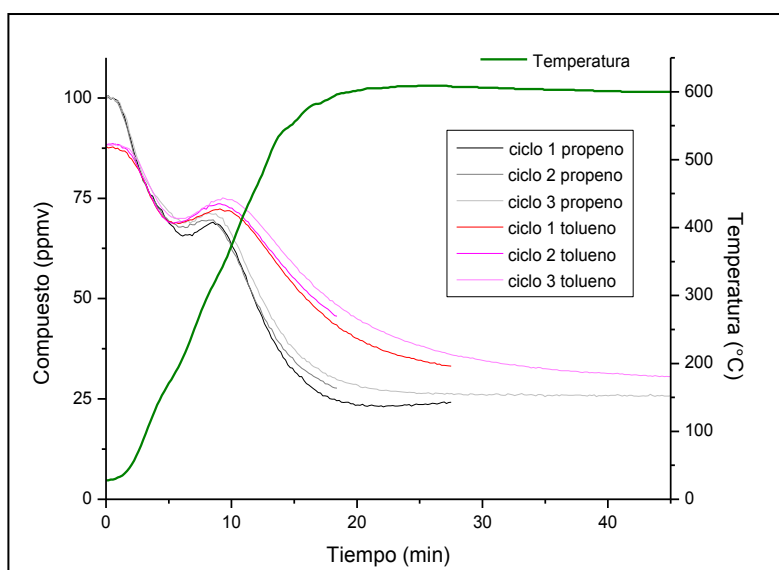
Cu-Z25 (0-0-100):



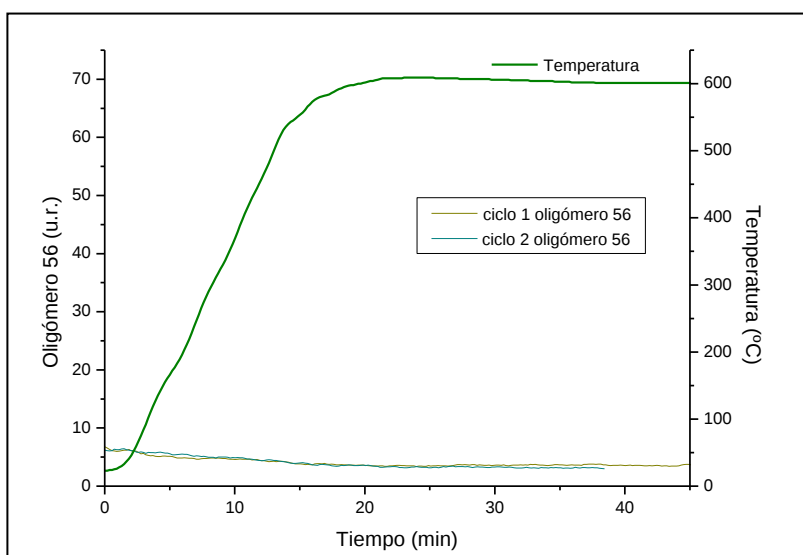
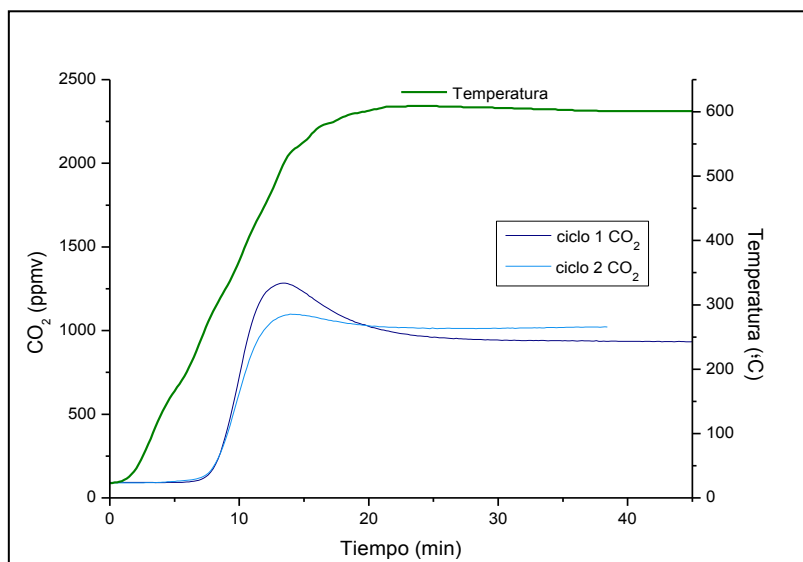
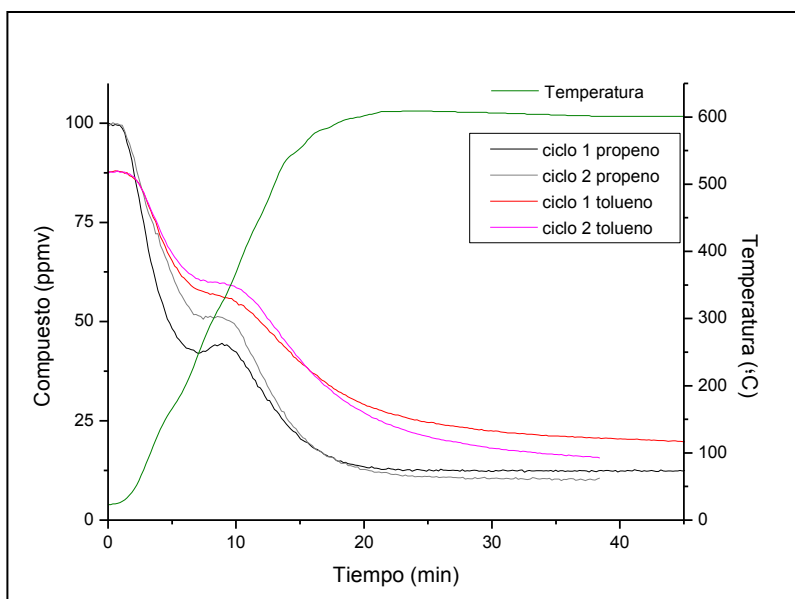
Cu-Z25 (0-0-200):



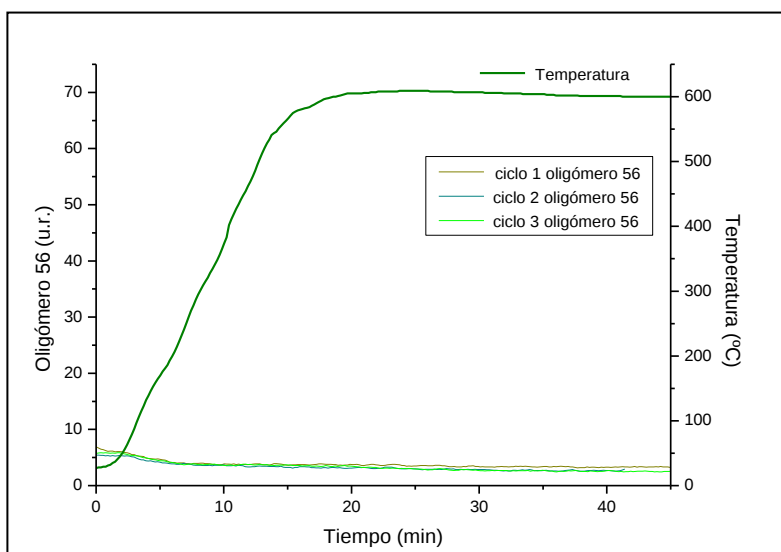
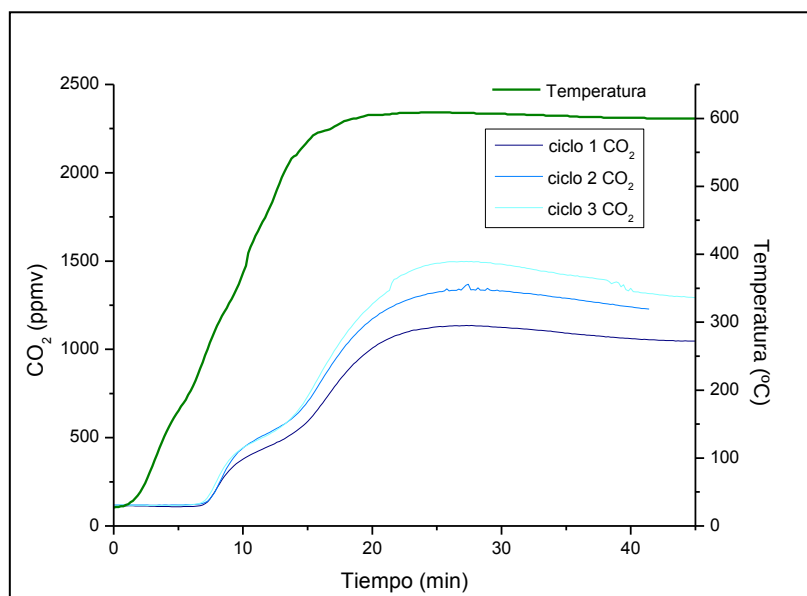
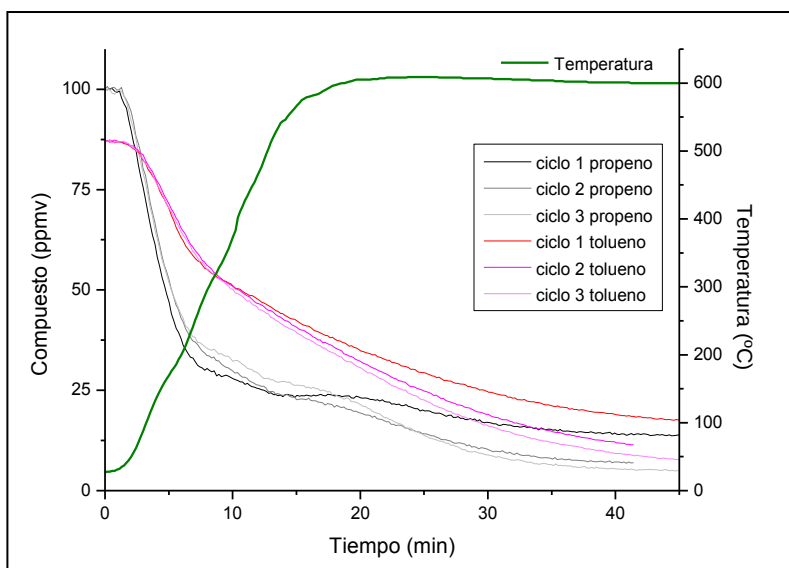
Cu-Z40 (0-0-3,45):



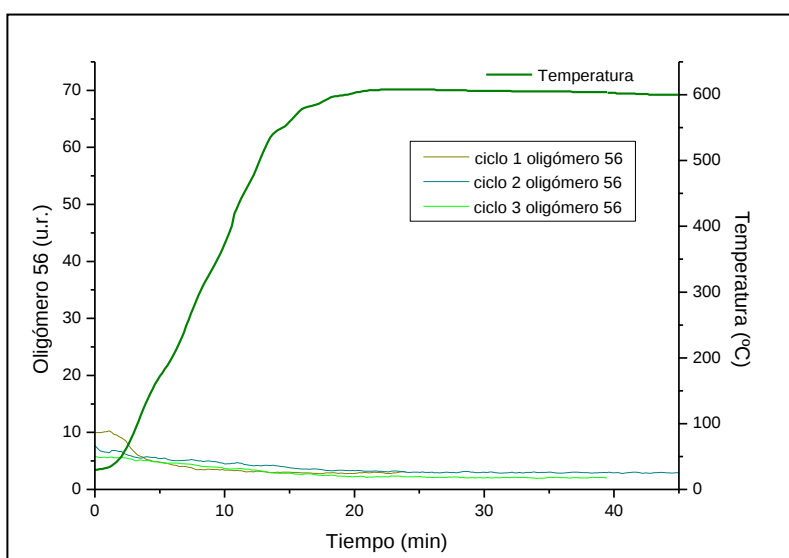
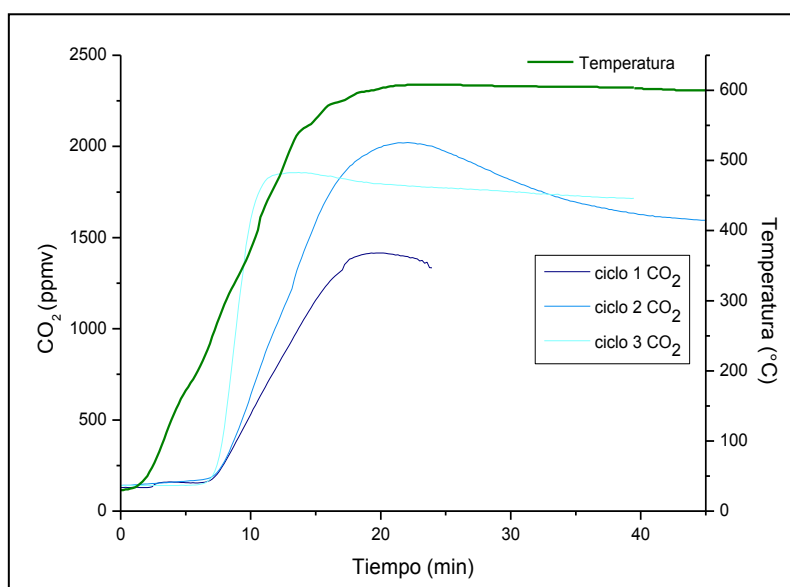
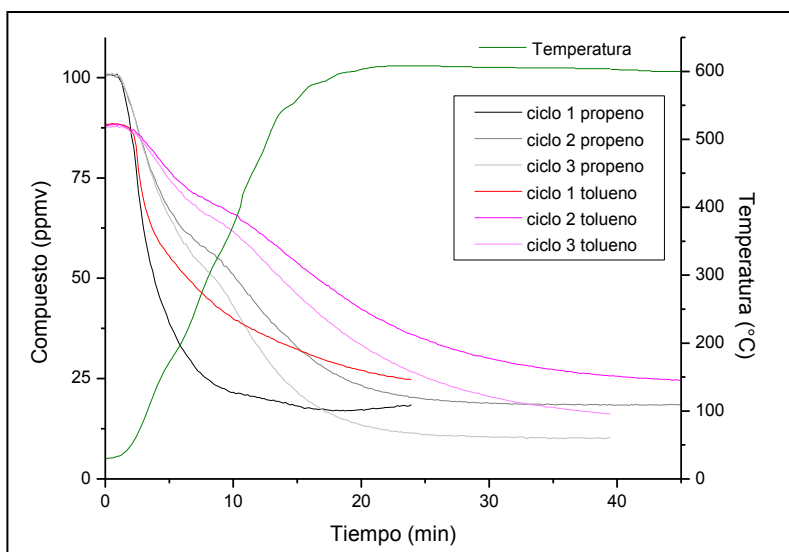
Cu-Z40 (0-0-10):



Cu-Z40 (0-0-100):

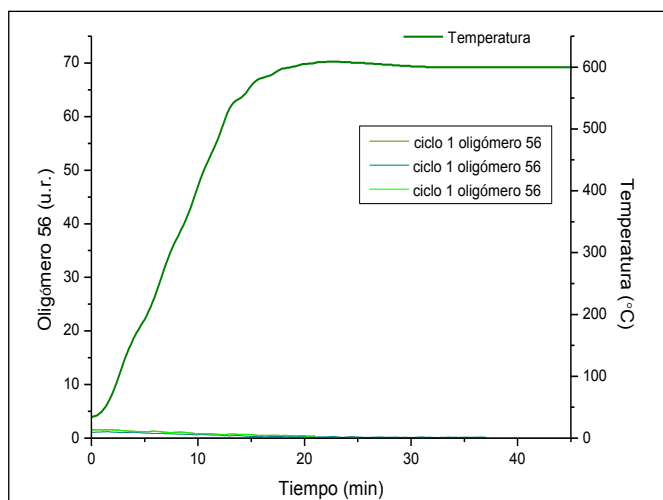
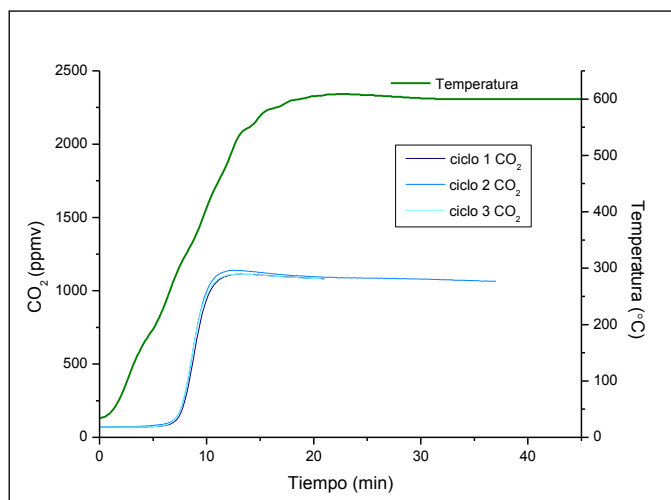
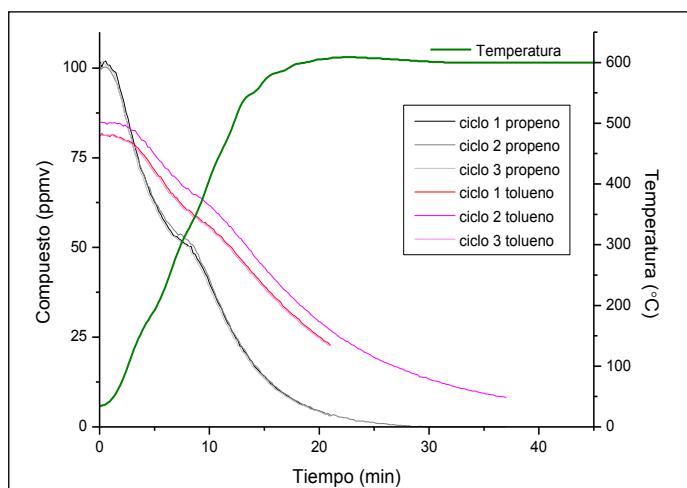


Cu-Z40 (0-0-200):

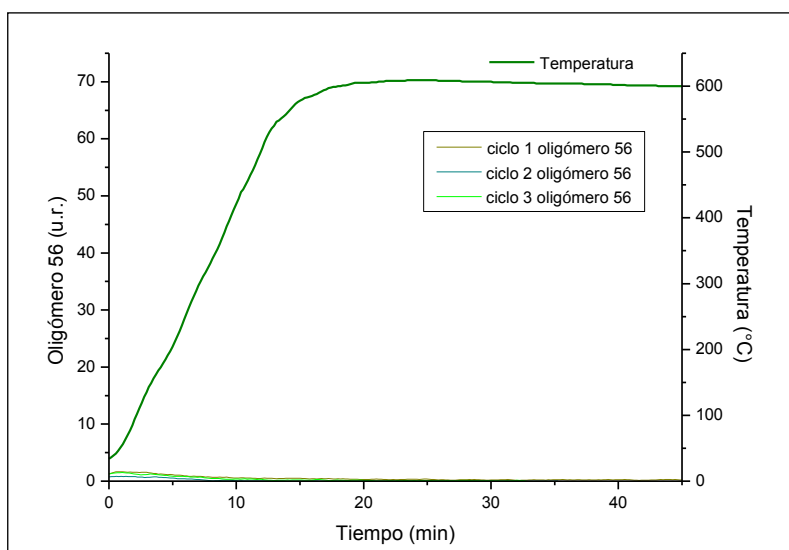
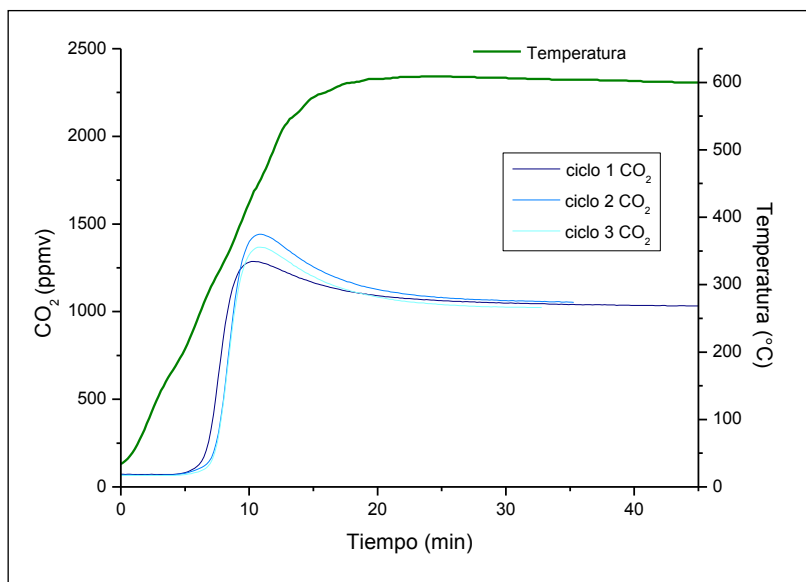
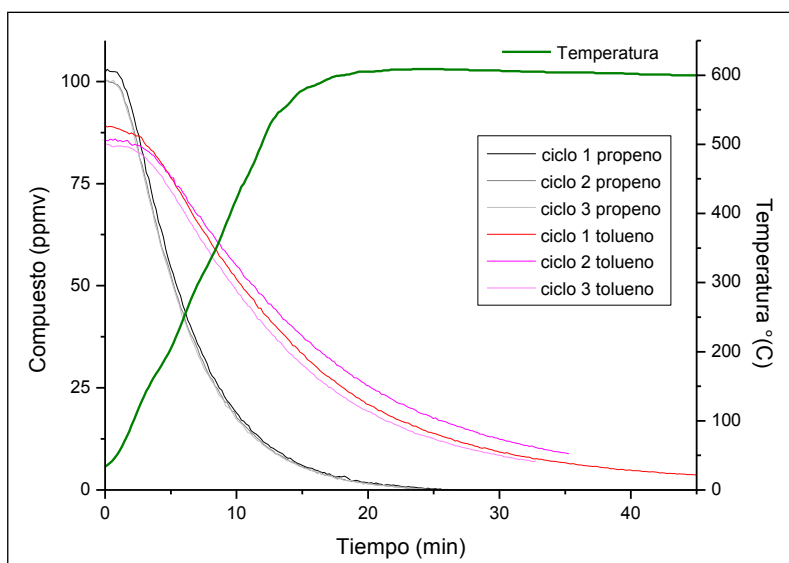


ANEXO 6: Ciclos de la investigación principal: Aplicación de las zeolitas jerárquicas intercambiadas con cobre

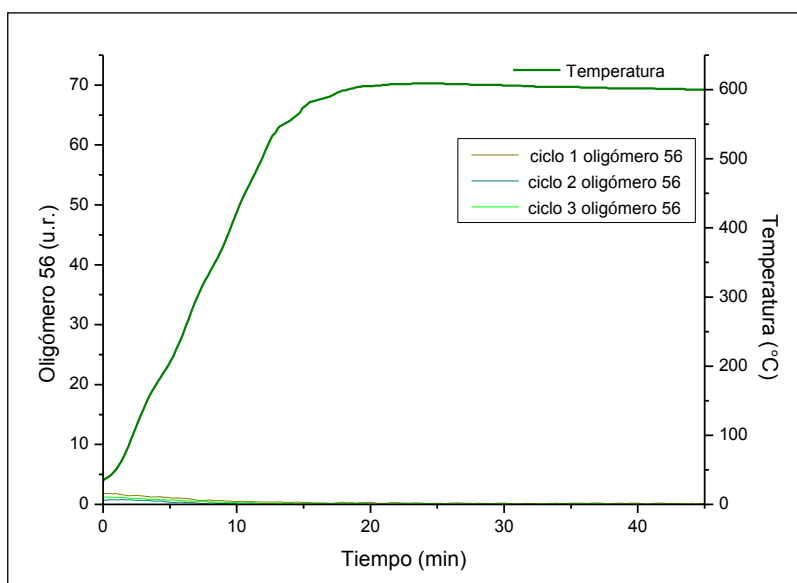
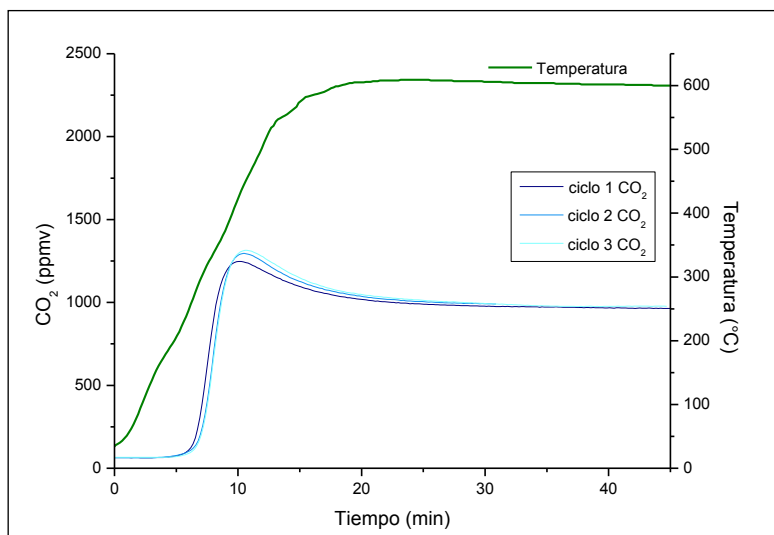
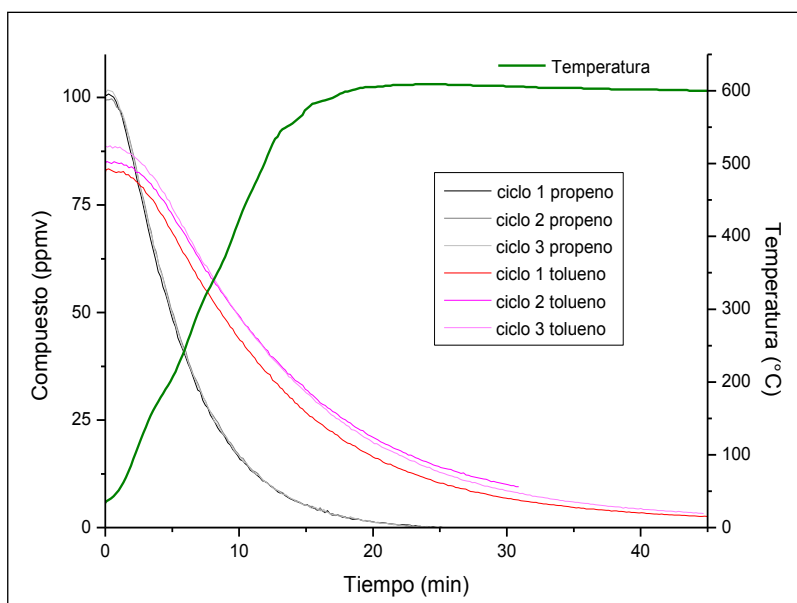
Cu-Z40 (50-15-100):



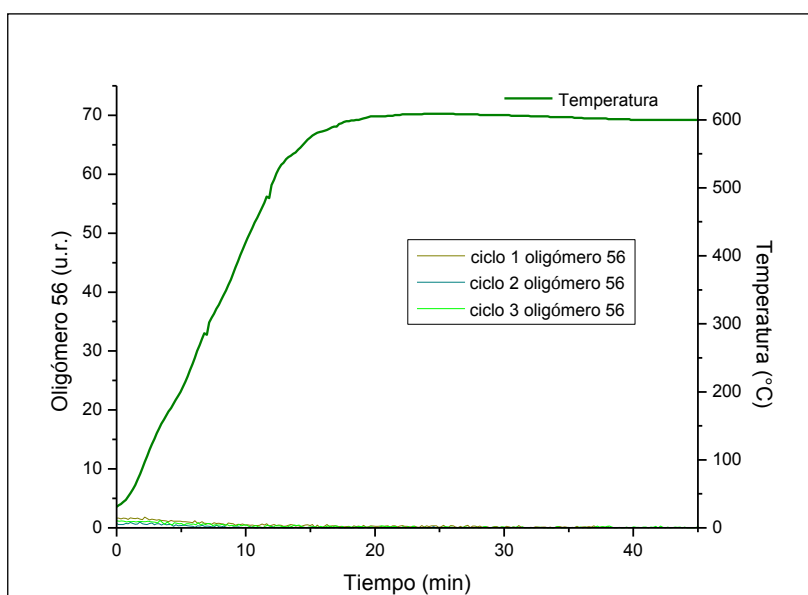
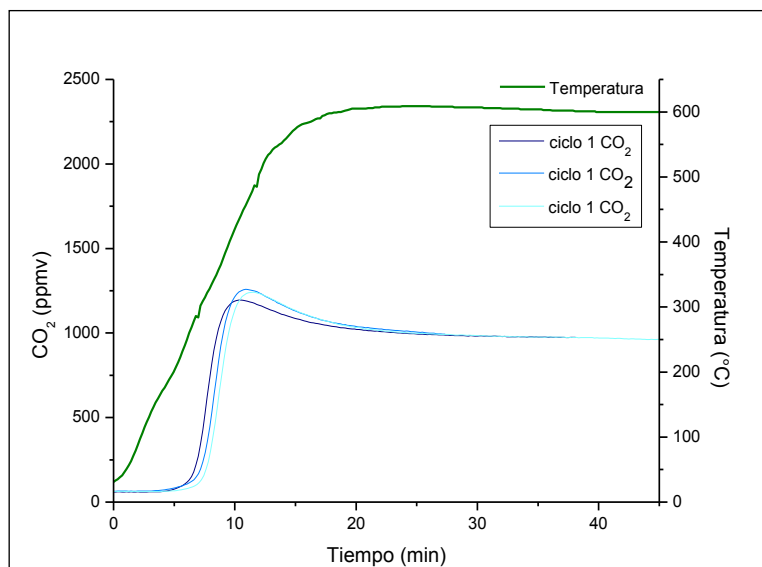
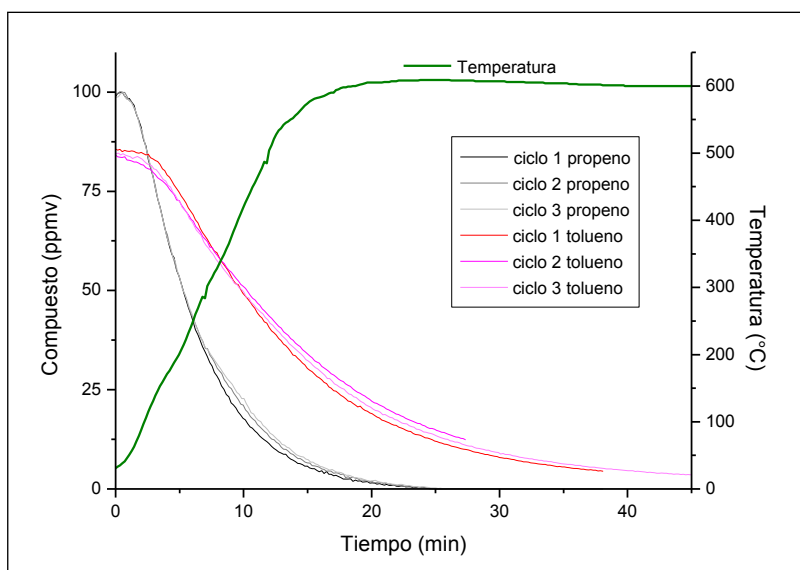
Cu-Z40 (50-30-100):



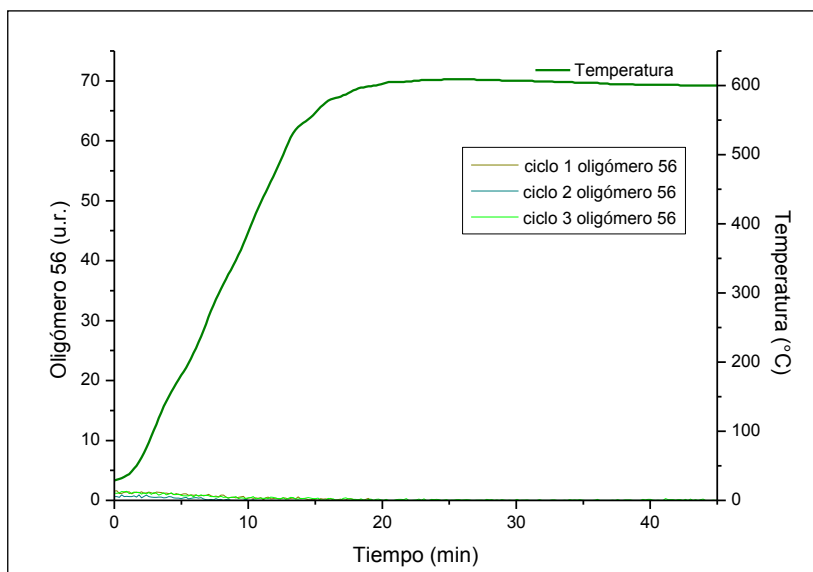
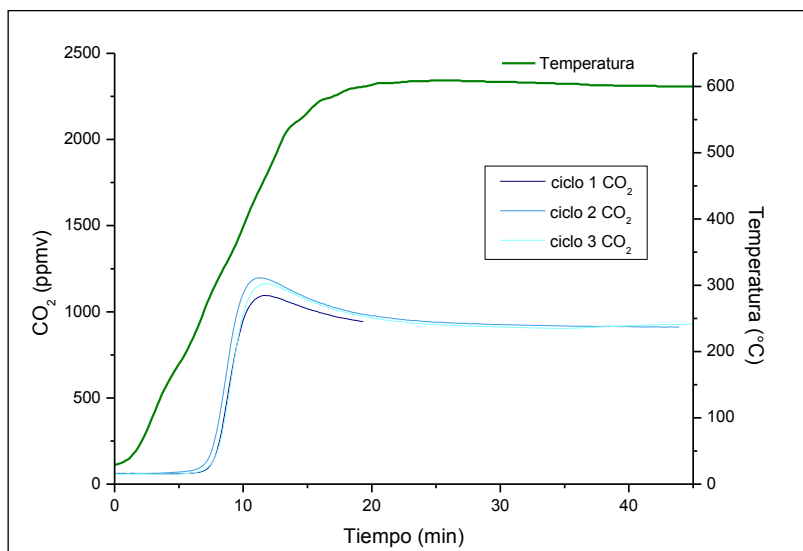
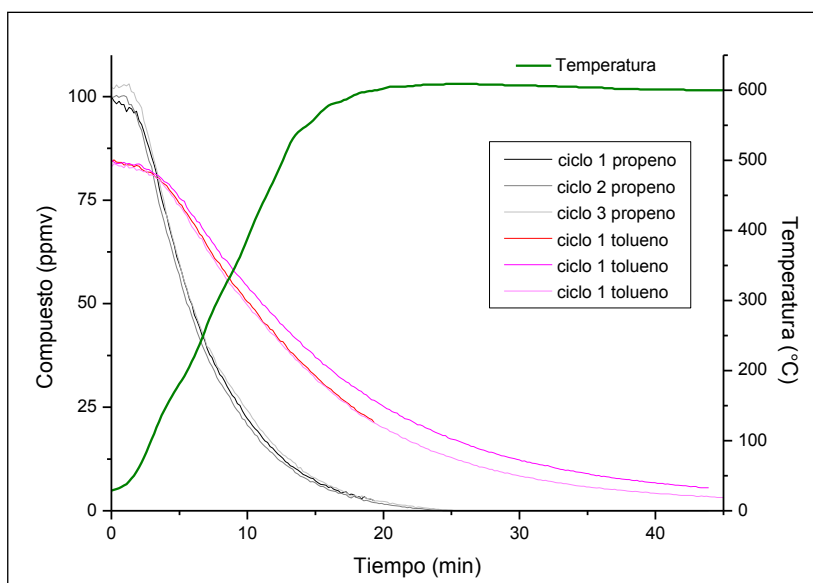
Cu-Z40 (50-120-100):



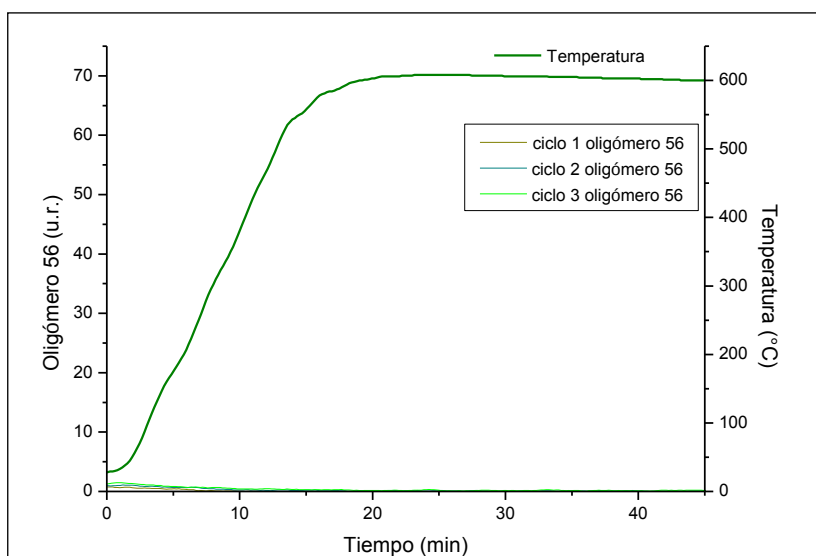
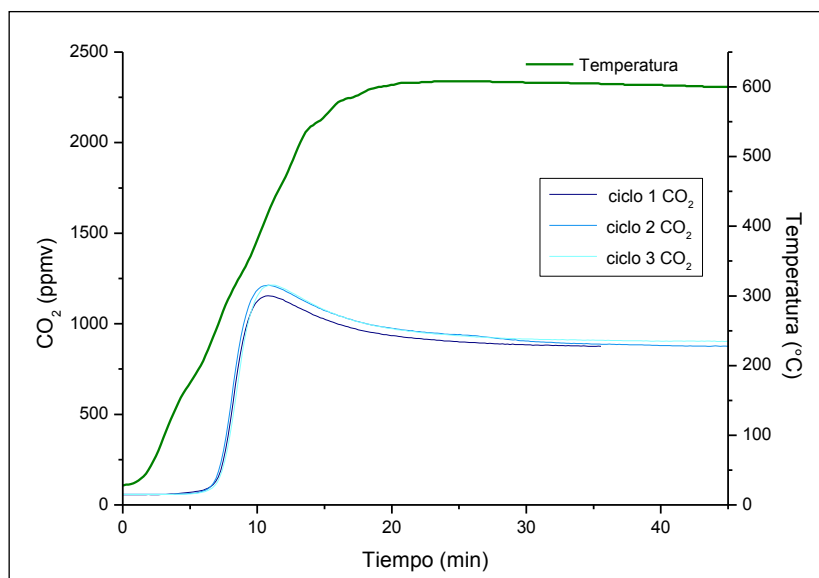
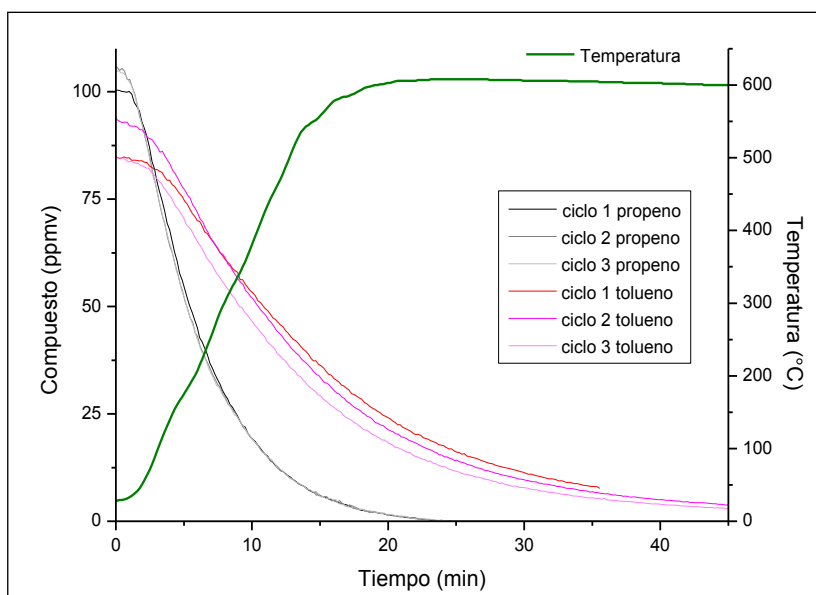
Cu-Z40 (65-15-100):



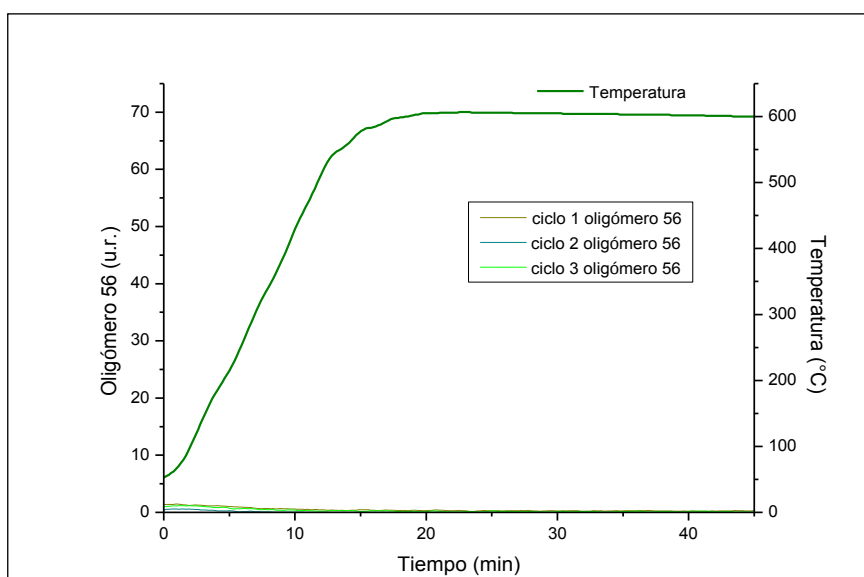
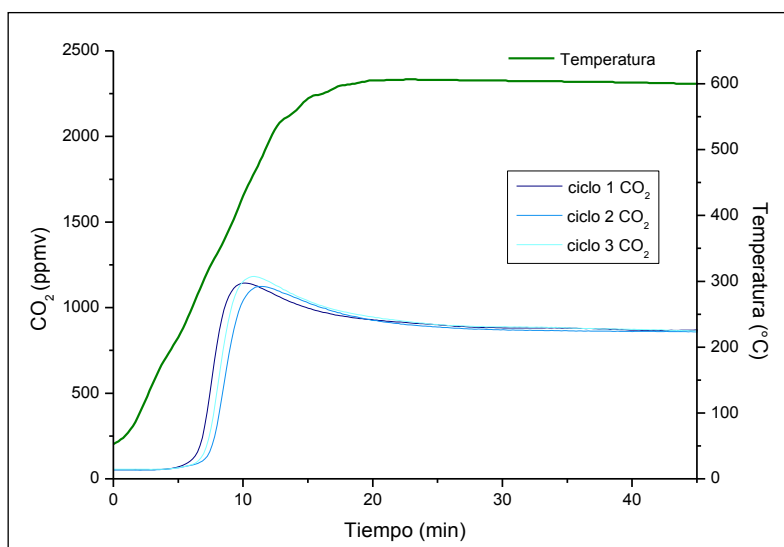
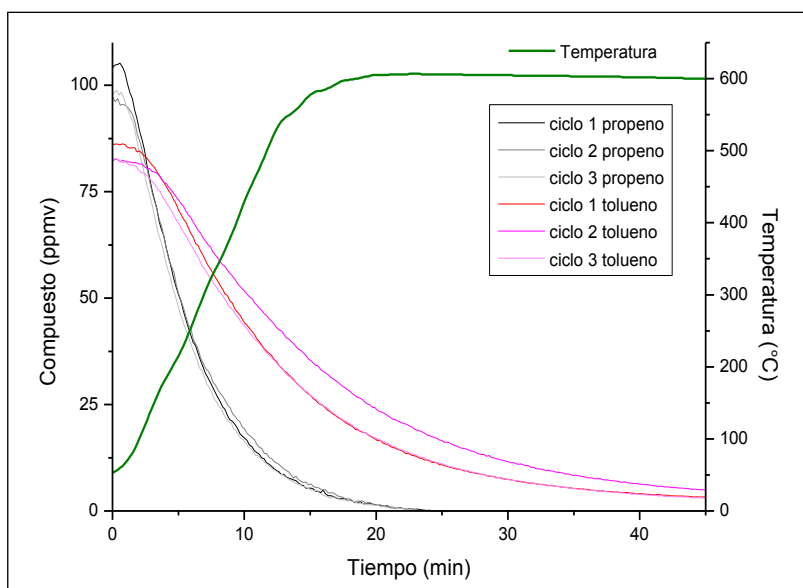
Cu-Z40 (65-30-100):



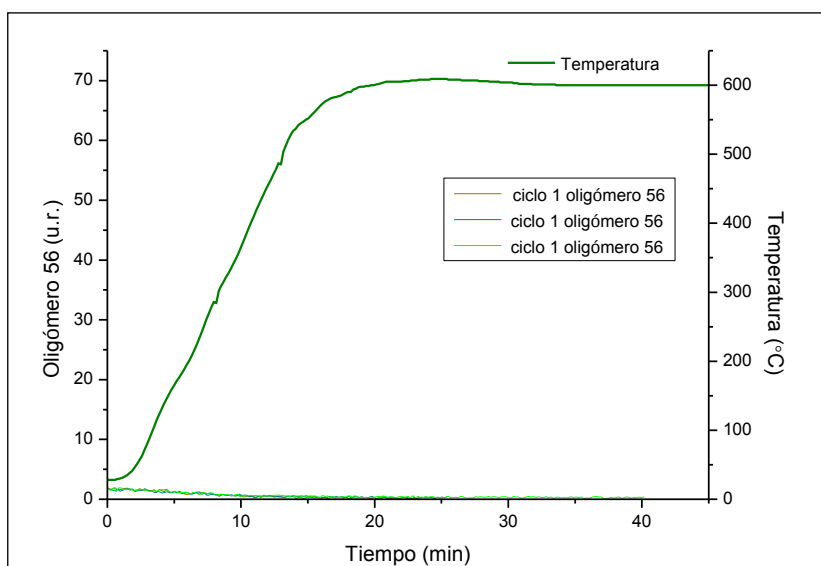
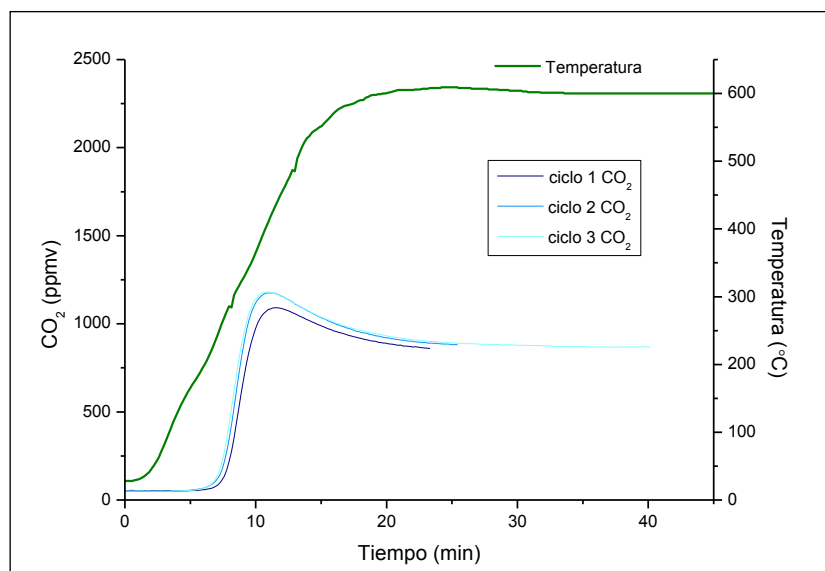
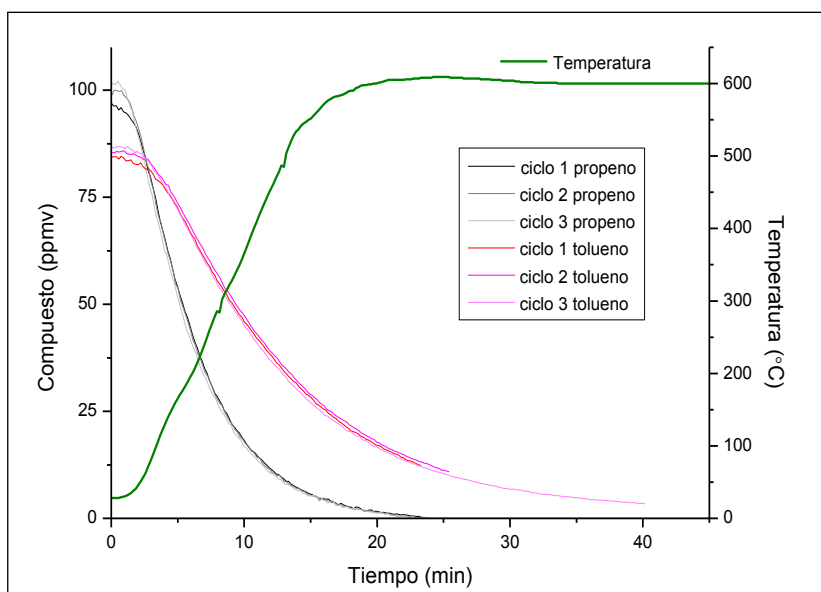
Cu-Z40 (65-120-100):



Cu-Z40 (85-15-100):



Cu-Z40 (85-30-100):



Cu-Z40 (85-120-100):

