



Iztapalapa

CBI

**Redistribución de Co^{2+} en Co-ZSM5 por efecto de H_2O durante la
reducción selectiva de NO_x**

Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias

Alumno: Angel Martínez Hernández

Asesor: Gustavo A. Fuentes Zurita

Julio 2006

Agradezco a todos aquellos que colaboraron en el proceso de esta tesis y al CONACYT por la beca otorgada durante la realización de este trabajo y a los proyectos, 400200-5-3420A y 400200-5-29272U

INDICE

	Página
Lista de figuras	vi
Lista de tablas	xi
Resumen	xii
1. Introducción	
1.1 Fuentes de los NOx	1
1.2 Química de los NOx en la atmósfera	4
1.3 Antecedentes de la remoción de NOx	5
1.4 Remoción de NOx en los automotores a gasolina	6
1.5 Reducción de NOx con hidrocarburos	10
1.6 Antecedentes sobre el efecto de H ₂ O en la RCS-HC	12
1.7 Tendencias Actuales	14
2. Objetivos	16
3. Experimentación	
3.1 Síntesis de catalizadores	17
3.2 Pruebas catalíticas	18
3.3 Caracterización	19

4. Resultados y discusión

4.1 Reacción de reducción de NO_x

4.1.1 Reacción en condiciones secas	23
4.1.2 Reacción en condiciones húmedas a $t \leq 12$ h	25
4.1.3 Reacción en condiciones húmedas a $t \geq 12$ h	29

4.2 Caracterización

4.2.1 Desorción de NO sobre Co-ZSM5	31
4.2.2 Difracción de rayos X (XRD)	34
4.2.3 Microscopía por transmisión de electrones (TEM)	35
4.2.4 Espectroscopía FT-IR	37
4.2.5 MAS-NMR de ²⁷ Al y ²⁹ Si	39
4.2.6 Reducción con H ₂ (H ₂ -TPR)	40
4.2.7 Reducción con CO (CO-TPR)	46
4.2.8 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	50
4.2.9 Espectroscopía UV-vis	53
4.2.9.1 Actividad del Co ²⁺ en la reducción de NO _x	57
4.2.9.2 Efecto sobre el Co ²⁺ con la adsorción-desorción de NO	60

4.3 Esquema de desactivación 64

4.4 Modelo de nucleación 66

5. Conclusiones	71
6. Trabajo en perspectiva	73
7. Bibliografía	74
Apendice. Ecuación de Avrami-Erofe'ev	82

Lista de figuras

Figura	Página
Figura 1.1 (a) Temperatura adiabática en función de la relación aire combustible, y (b) Concentración de NO en equilibrio en función de la temperatura adiabática.	2
Figura 1.2 Contribución de los automotores a las emisiones totales de NOx debidas a las fuentes móviles en el D.F.	7
Figura 1.3 Intervalo de operación del catalizador de tres vías actual y los requerimientos a futuro de los nuevos convertidores catalíticos.	8
Figura 1.4 Emisión de contaminantes en función del tipo de carburante: a) Sin equipo catalítico y b) con equipo catalítico.	9
Figura 4.1 Conversión de NO a 500 °C en condiciones secas: (a) Co-ZSM5-0.23; (b) Co-ZSM5-0.34. Recuadro: Oxidación a temperatura programada (TPO) de Co-ZSM5-0.23.	24
Figura 4.2 Cambio de las conversiones de NOx (○) y C ₃ H ₈ (▲) con el tiempo de reacción para el catalizador Co-ZSM5-0.94. T = 500 °C y 20% de H ₂ O en la corriente de reacción.	26
Figura 4.3 Conversión de NOx en condiciones secas respecto de la temperatura sobre los catalizadores frescos: (a) Co-ZSM5-1.16 y (c) Co-ZSM5-0.94 y después de 12 h de reacción condiciones húmedas (20% H ₂ O): (b) Co-ZSM5-1.16 y (d) Co-ZSM5-0.94.	27
Figura 4.4 Dependencia de $\Psi = 1 - X_o/X_f$ respecto al contenido de Co en los catalizadores. Conversión medida en condiciones secas a 500 °C después de 12 h de reacción con 20% v/v de H ₂ O en la alimentación al reactor.	28

Figura 4.5 Curvas de desactivación durante la reducción de NO _x a 500 °C con 10% de H ₂ O en la alimentación al reactor. (a) Co-ZSM5-0.34; (b) Co-ZSM5-0.67; (c) Co-ZSM5-0.94	30
Figura 4.6. Desorción de NO previamente adsorbido seguido por espectrometría de masas. Las señales se procesaron matemáticamente multiplicando o dividiendo por un factor según se requiriera para facilitar su comparación.	32
Figura 4.7 Desorción de NO previamente adsorbido seguido por quimiluminiscencia en (a) Co ₃ O ₄ , b) Co ₃ O ₄ /H-ZSM5, (c) Co-ZSM5-0.25, d) Co-ZSM5-0.34, e) Co-ZSM5-0.94 y (e) Co-ZSM5-1.16. Para el Co ₃ O ₄ se utilizaron 50 mg, y para el resto se usaron 25 mg de muestra.	33
Figura 4.8 Patrones de XRD: (a) Co-ZSM5-0.34 fresco; (b) Co-ZSM5-0.34 desactivado; (c) Co-ZSM5-0.94 fresco; (d) Co-ZSM5-0.94 desactivado. Catalizadores desactivados a 500°C con 10% de H ₂ O en la alimentación.	35
Figura 4.9 Micrografías de Co-ZSM5-0-34: a) sin reacción y b) con reacción a 500 °C con 10% de H ₂ O en la alimentación al reactor.	36
Figura 4.10 Espectros de FT-IR de a) Na-ZSM5, b) Na-ZSM5 (Intercambio iónico con NaNO ₃), c) Co-ZSM5-0.23, d) Co-ZSM5-0.34, e) Co-ZSM5-0.67, f) Co-ZSM5-0.94, g) Co-ZSM5-1.16.	38
Figura 4.11 Espectros de FT-IR de a) Na-ZSM5, b) Co-ZSM5-34 desactivado a 500 °C con 10% de H ₂ O y c) Na-ZSM5 desaluminada a 800 °C con 10%. Pastillas de KBr/catalizador con relación 200 a 1.	38
Figura 4.12 Espectros de MAS-NMR para ²⁷ Al de a) Na-ZSM5, b) Co-ZSM5-0.34, c) Co-ZSM5-0.34 desactivada durante reacción a 500 °C con 10% de H ₂ O y d) Co-ZSM5-1.16 tratado a 800 °C con 10% de H ₂ O.	40

Figura 4.13 Espectros de MAS-NMR para ^{29}Si de a) Na-ZSM5, b) Co-ZSM5-0.34, c) Co-ZSM5-0.34 desactivada durante reacción a 500 °C con 10% de H_2O y d) Co-ZSM5-1.16 tratado a 800 °C con 10% de H_2O .	40
Figura 4.14 Patrones de reducción de los sólidos de referencia: a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{H-ZSM5}$; c) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Na-ZSM5}$; d) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Na-ZSM5}$ tratada a 500 °C por 17 h en una corriente de aire húmedo (33% de H_2O).	42
Figura 4.15 Cantidad de H_2 requerido para la reducción del Co presente en los catalizadores en función del contenido metálico.	43
Figura 4.16 Patrones de H_2 -TPR para los catalizadores: a) Co-ZSM5-0.34; b) Co-ZSM5-0.67; c) Co-ZSM5-0.94; d) Co-ZSM5-1.16, calcinados en N_2 y después de tratados a 500 °C en flujo de aire conteniendo 33% de H_2O .	44
Figura 4.17 Patrones de H_2 -TPR para los catalizadores después de reacción a 500 °C en presencia de 10% de H_2O : a) Co-ZSM5-0.94 y b) Co-ZSM5-1.16 después de 12 h de operación; c) Co-ZSM5-0.34; d) Co-ZSM5-0.67; e) Co-ZSM5-1.16 después de operación por 80 h (ver figura 4).	45
Figura 4.18 Patrón de CO-TPR seguido por espectrometría de masas para los sólidos preparados a partir de la mezcla de acetato de cobalto y Na-ZSM5 o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y calcinados en aire a 500 °C.	48
Figura 4.19 Patrones de CO-TPR para los catalizadores: a) Co-ZSM5-0.34, b) Co-ZSM5-0.67, c) Co-ZSM5-0.94 y d) Co-ZSM5-1.16.	49
Figura 4.20 Espectros de XPS para los catalizadores Co-ZSM5-0.34 y Co-ZSM5-0.94 antes (a,c) y después de reacción (b,d) respectivamente.	52
Figura 4.21 Espectros de UV-vis para los sólidos de referencia: a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Na-ZSM5}$ y c) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{H-ZSM5}$.	54

Figura 4.22 Espectros de UV-vis para los catalizadores: a) Co-ZSM5-0.23; b) Co-ZSM5-0.34; c) Co-ZSM5-0.67; d) Co-ZSM5-0.94; y e) Co-ZSM5-1.16.	55
Figura 4.23 Espectros de UV-vis para los catalizadores: a) Co ₃ O ₄ /H-ZSM5; b) Co-ZSM5-0.34 antes de reacción; c) Co-ZSM5-0.34 desactivado; d) Co-ZSM5-0.94 antes de reacción; e) Co-ZSM5-0.34 desactivado. Catalizadores desactivados a 500 °C con 10% de H ₂ O en la alimentación al reactor.	56
Figura 4.24 Espectros de UV-vis después de desorber NO a 350 °C en flujo de N ₂ : a) Co-ZSM5-0.23; b) Co-ZSM5-0.34; c) Co-ZSM5-0.67; d) Co-ZSM5-0.94; e) Co-ZSM5-1.16.	57
Figura 4.25 Probable ubicación del catión Co ²⁺ en la zeolita ZSM5; a) vista frontal, b) vista lateral.	58
Figura 4.26 Comportamiento de los sitios α, β y γ en función del contenido de Co, para los catalizadores Co-ZSM5 calcinados en N ₂ . a) Concentración relativa (CR) y b) relación entre los NO _x convertidos a 500 °C por átomo de Co por segundo en condiciones secas y la concentración relativa.	59
Figura 4.27 Comportamiento de los sitios α, β y γ respecto a la adsorción-desorción de NO. a) Co-ZSM5-0.23, b) Co-ZSM5-0.34, c) Co-ZSM5-0.67, d) Co-ZSM5-0.94. Las áreas fueron normalizadas respecto al catalizador deshidratado a 500 °C.	62
Figura 4.27 (Continuación). Comportamiento los sitios α, β y γ respecto a la adsorción-desorción de NO. e) Co-ZSM5-1.16 y f) Co-ZSM5-1.16 desactivado durante reacción. Las áreas fueron normalizadas respecto al catalizador deshidratado a 500 °C.	63
Figura 4.28 Esquema sugerido para la desactivación de los catalizadores Co-ZSM5 a T ≤ 500 °C en presencia de H ₂ O en la alimentación al reactor.	65

Figura 4.29 Ajuste de las curvas de desactivación (Ver Figura 4.5) con la ecuación 68
4.9. (a) Co-ZSM5-0.34; (b) Co-ZSM5-0.67; (c) Co-ZSM5-0.94. Los símbolos (▲)
son los datos experimentales y la línea continua muestra el ajuste.

Lista de tablas

Tabla	Página
Tabla 1.1 Inventario de emisiones anuales de la ZMVM, 2000	3
Tabla 3.1 Análisis químico de los catalizadores de Co-ZSM5	18
Tabla 4.1. Conversión de NO _x y C ₃ H ₈ en condiciones secas.	23
Tabla 4.2 Consumo de Hidrógeno de Co-ZSM5 y los catalizadores de referencia	41
Tabla 4.3. Energías de enlace (EE) de catalizadores Co-ZSM5 antes y después de reacción.	51
Tabla 4.4 Ajuste de parámetros de la ecuación de A-E	69

Resumen

En este trabajo se estudió la actividad y desactivación del catalizador Co-ZSM5 en presencia de H₂O durante la reducción de NO_x a 500 °C usando C₃H₈ como agente reductor. La velocidad espacial (VE) utilizada fue de 120,000 h⁻¹. Se encontró que a tiempos cortos de reacción (t<5h) la adición de 10% de H₂O al sistema ocasiona un incremento de la conversión de los NO_x y del C₃H₈, pero conforme transcurre el tiempo de reacción (t>12 h) ocurre una caída en la conversión de ambos compuestos.

De la caracterización estructural realizada se concluye que no hubo daño aparente en la estructura de la zeolita que pueda explicar la desactivación del catalizador durante reacción en condiciones húmedas, por lo que la pérdida irreversible de actividad se debió únicamente a los cambios que sufrió el Co durante la reacción y que fueron promovidos por la presencia de H₂O en la mezcla de reacción.

Los resultados de caracterización de las especies de Co (técnicas espectroscópicas y de reducción a temperatura programada) claramente indican que una fracción de las especies Co²⁺ (en sitios de compensación de carga) formó especies tipo CoO_x en los catalizadores desactivados. Asimismo, el Co²⁺ remanente en los catalizadores desactivados mostró menor reducibilidad con H₂, y una baja capacidad de adsorción de NO, lo que puede explicar su menor actividad catalítica durante la reducción de NO_x. Esta baja capacidad de adsorción de NO, junto con la formación de las especies CoO_x, explica la desactivación irreversible del catalizador.

Las pruebas de desactivación durante tiempos de operación largos (80 h) mostraron un patrón semejante al observado en procesos de nucleación en sólidos. Con base en los resultados de desactivación de los catalizadores Co-ZSM5, se propone que la causa de la

desactivación por H₂O implica la migración de especies de hidróxido de Co, que se agregan para formar oxihidróxidos de Co (semillas para la nucleación). Estos núcleos crecen formando cristalitos de óxido de Co. Durante este proceso de migración el Co²⁺ también se posiciona en sitios de la zeolita en donde adquiere mayor estabilidad y pierde actividad para la reacción de reducción de NO_x. Se presenta un ajuste con una ecuación de nucleación de sólidos para las curvas de desactivación que concuerda muy bien con el esquema de nucleación propuesto en este trabajo.

De acuerdo a nuestra información, no hay estudios específicos de la desactivación de los catalizadores Co-ZSM5 por efecto de la presencia de H₂O; el modelo de desactivación por nucleación aquí propuesto es el primero que incluye de manera más detallada los probables pasos del mecanismo de desactivación. Asimismo, este esquema permite explicar el porqué los catalizadores con menor carga metálica son más susceptibles a la desactivación.

1 Introducción

1.1 Fuentes de los NOx

Los problemas de contaminación atmosférica en zonas altamente industrializadas o con alta densidad de población son en gran medida causados por el quemado de combustibles fósiles, aceites y carbón. Esto ha generando de manera constante altas concentraciones en la atmósfera de hidrocarburos (HC), óxidos de azufre (SOx), óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), cenizas y polvos.

La remoción de los óxidos de nitrógeno (NOx) es una meta especialmente importante en los grandes centros urbanos o zonas altamente industrializadas, pues estos compuestos participan en el ciclo del “smog” fotoquímico, término acuñado por la combinación de las palabras inglesas smoke (humo) y fog (niebla), siendo precursores del ozono troposférico, compuestos parcialmente oxidados, y de la lluvia y niebla ácidas. Por ello tienen un efecto dañino inmediato sobre la salud humana [1].

La producción de NOx por fuentes antropogénicas se puede clasificar de la siguiente manera [2]:

- i) Por oxidación de compuestos nitrogenados contenidos en los combustibles, generalmente a temperaturas por arriba de 650 °C. Esta contribución a las emisiones de NOx es normalmente la menos significativa.
- ii) Por la reacción del N_2 y O_2 del aire alimentado para la combustión de los combustibles. Esta reacción tiene lugar a temperaturas muy elevadas y altas presiones; condiciones que se desarrollan fácilmente en los motores

de combustión interna. Ésta es la contribución más abundante a las emisiones antropogénicas de NOx.

- iii) Por reacción del N₂ y O₂ del aire en las zonas ricas en combustible de flamas a partir de radicales libres (T>1200 °C). Esta vía pasa a través de compuestos cianurados que posteriormente se descomponen a NOx.

La reacción de formación de NO a temperatura ambiente no es espontánea termodinámicamente ($\Delta G = 173.42$ KJ/mol a 25 °C). Sin embargo, la constante de equilibrio aumenta rápidamente con el incremento en la temperatura. Las condiciones favorables se alcanzan durante la operación del motor de combustión interna, ya sea éste a base de gasolina o Diesel. Además, la relación estequiométrica de aire a combustible (A/C) utilizada en los motores también promueve una alta temperatura de operación (Figura 1.1a), lo cual favorece la producción de NO (Figura 1.1b).

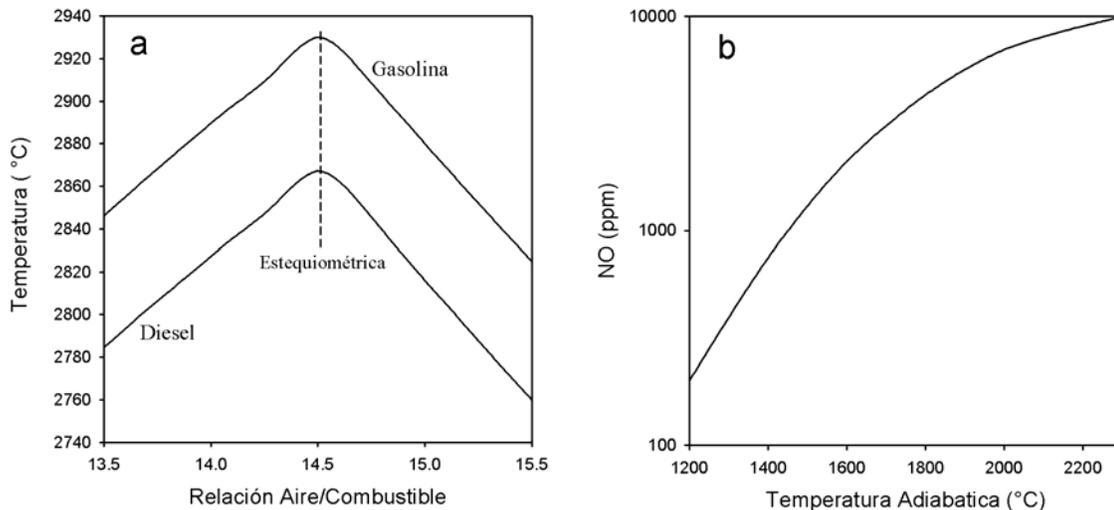


Figura 1.1 (a) Temperatura adiabática en función de la relación aire combustible, y (b) Concentración de NO en equilibrio en función de la temperatura adiabática [3].

Las temperaturas elevadas favorecen una alta concentración de equilibrio de NO. Esto último se observa en la Figura 1.1b, en la cual se advierte el aumento en la producción de este compuesto conforme se incrementa la temperatura adiabática de reacción. De esta manera, cuando los gases resultantes de la combustión salen del motor, éstos se enfrían rápidamente provocando que la reacción de formación del NO se apague bruscamente y que la condición de equilibrio ya no se mantenga, por lo que el NO formado se emite prácticamente sin variación.

Para dar una idea de la contribución de las fuentes de NOx en zonas urbanas, se presenta en la Tabla 1.1 un comparativo de las emisiones de los principales contaminantes en la zona metropolitana del valle de México (ZMVM) [4]. En esta tabla se advierte muy claramente la alta contribución de las fuentes móviles a la contaminación atmosférica, lo que muestra la trascendencia de buscar soluciones a este problema.

Tabla 1.1 Inventario de emisiones anuales de la ZMVM, 2000

Sector	Emisiones [ton /año]								
	PM10	PM2.5	SO ₂	CO	NOx	COT	CH ₄	COV	NH ₃
Fuentes puntuales	2,809	572	10,288	10,004	24,717	22,794	181	22,010	216
Fuentes de área	509	492	45	6,633	10,636	418,586	168,549	197,803	12,969
Fuentes móviles	5,287	4,589	4,348	2,018,788	157,239	210,816	11,593	194,517	2,261
Vegetación y suelos	1,736	380	N/A	N/A	859	15,425	N/A	15,425	N/A
Total	10,341	6,033	14,681	2,035,425	193,451	667,621	180,323	429,755	15,446

N/A: No Aplica; PM2.5 y PM10: partículas con diámetro promedio de 2.5 y 10 µm respectivamente; COT:

Compuestos orgánicos totales; COV: compuestos orgánicos volátiles.

1.2 Química de los NOx en la atmósfera

Se conocen siete óxidos de nitrógeno: NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄ y N₂O₅, siendo los más representativos en las emisiones el NO (90-95%) y NO₂. Estos compuestos son producidos en todos los procesos de combustión debido a la oxidación con O₂ del N₂ del aire y de los compuestos nitrogenados presentes en los combustibles [2]. La luz solar promueve la reacción de los hidrocarburos y los NOx, produciendo el smog fotoquímico (precursor de O₃), constituido por compuestos como peróxidos, aldehidos y cetonas que tienden a formar aerosoles y compuestos organonitrados (lacrimógenos) dañando en diferente grado la salud humana [1,5]. La formación fotoquímica de oxígeno atómico a partir de NO₂ inicia una secuencia importante de reacciones que origina la formación de ozono y ácido nítrico al reaccionar con H₂O atmosférica, como se muestra en las ecuaciones 1.1 a 1.5 [2].



Se ha reportado que concentraciones de NO₂ del orden de 300 mg/m³ pueden causar daños permanentes a la salud (en zonas urbanas su concentración llega a ser de 1 a 2 ppm), relacionándose con enfermedades tales como bronquitis, neumonía, infecciones vírales y alteraciones del sistema inmunológico [6].

1.3 Antecedentes de la remoción de NOx

Cada año son emitidas a la atmósfera más de 30 millones de toneladas de NOx alrededor del mundo [7]. Las mayores fuentes emisoras de NOx son las plantas generadoras de energía eléctrica y los vehículos automotores (Diesel o gasolina), por lo cual sus emisiones deben de ser controladas. Existen básicamente cuatro procesos que se utilizan en la remoción de los NOx en la industria y en los automóviles [2], éstos son

- *Reducción no catalítica selectiva*: Consiste en la adición de NH₃ al efluente gaseoso (T~800-900 °C) para reducir los NOx en fase homogénea, alcanzando una eficiencia (Ef) entre 60 y 90%.
- *Reducción catalítica selectiva*: Se emplea también la adición de NH₃ al efluente gaseoso y se pasa la mezcla de gases a través de un catalizador en el cual se reducen los NOx. La temperatura a la cual operan estos sistemas es entre 150 y 450 °C dependiendo del catalizador empleado (Ef ~ 70-97%).
- *Reducción catalítica no selectiva*: Se llama así debido a que el agente reductor (gas natural, H₂, etc) empleado es consumido simultáneamente por el O₂ y los

NOx. La temperatura de operación en estos sistemas oscila entre 200 y 550 °C dependiendo del agente reductor ($E_f > 90\%$).

- *Reducción catalítica selectiva con hidrocarburos*: Este proceso se encuentra actualmente en desarrollo, pues en los motores Diesel y a base de gasolina de nueva generación (llamados de baja y ultra-baja emisión de contaminantes) existen grandes concentraciones de O_2 que dificultan la reducción de los NOx, por lo que se adiciona un agente reductor (en este caso un hidrocarburo o urea).

Este último proceso es el que nos ocupará en este estudio y se discutirá en las siguientes secciones.

1.4 Remoción de NOx en los automotores a gasolina

En los sistemas de escape de los motores de combustión interna se emiten concentraciones importantes de CO, HC, NOx y SOx. En los Estados Unidos se emplearon convertidores catalíticos de oxidación en los 70s, llamados así por oxidar el CO y los hidrocarburos de los gases de escape a CO_2 y H_2O , a fin de paliar el efecto de estas emisiones en los autos a gasolina. Posteriormente, en la década de los 80s se introdujo la tecnología de los convertidores catalíticos de tres vías (CCTV), llamada así por reducir simultáneamente los NOx a N_2 , el CO a CO_2 y los hidrocarburos a CO_2 y H_2O [8]. En México esta tecnología se implementó de manera obligatoria en automóviles a base de gasolina a partir de 1993 [4]. En la Figura 1.2 se indica la contribución de cada tipo de transporte a las emisiones de NOx en las fuentes móviles del D.F.

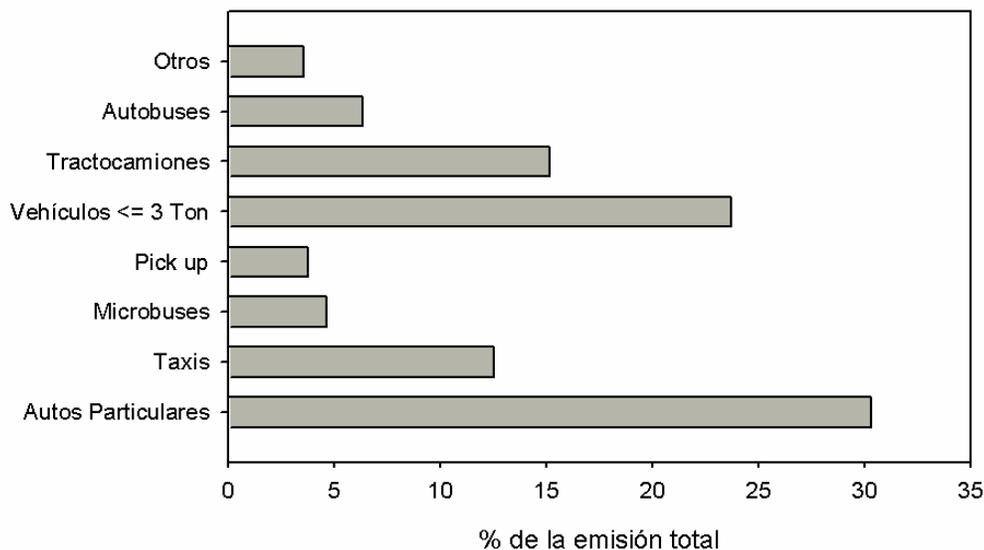


Figura 1.2 Contribución de los automotores a las emisiones totales de NOx debidas a las fuentes móviles en el D.F [4].

Para su óptimo funcionamiento, el CCTV debe trabajar en un intervalo muy estrecho en la relación Aire/Combustible, tal como se aprecia en la Figura 1.3. No obstante, los requerimientos futuros en el ahorro y eficiencia en el consumo de combustible exigen condiciones de operación en las cuales este dispositivo debe de operar bajo concentraciones elevadas de O₂. En tales condiciones el CCTV ya no es capaz de eliminar los NOx de manera eficiente e, incluso, es incapaz de eliminarlos [9]. En otras palabras, los requerimientos que deberán cumplir los nuevos convertidores catalíticos están todavía muy alejados de la operación del CCTV actual.

Se han implementado arreglos catalíticos en los cuales se dispone una trampa de NOx (p. ej. BaO/ γ -Al₂O₃) antes del CCTV para atrapar los NOx cuando el motor opera en condiciones oxidantes y liberarlos en condiciones reductoras [10]. Sin embargo, la tecnología que deben usar los motores con este arreglo es muy sofisticada, además de que

la eficiencia de la trampa de NOx se ve fuertemente disminuida por la presencia de SO₂ en el efluente gaseoso [10].

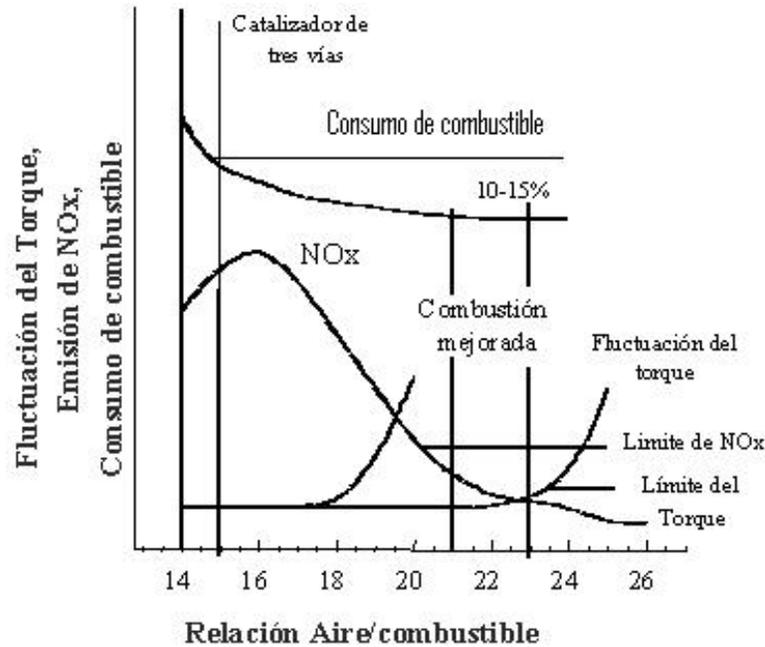


Figura 1.3 Intervalo de operación del catalizador de tres vías actual y los requerimientos a futuro de los nuevos convertidores catalíticos (Tomada de [9]).

Lo anterior hace necesaria la búsqueda de catalizadores menos costosos en implementación tecnológica, capaces de operar con los requerimientos de los nuevos motores. Los nuevos catalizadores deberán trabajar en un intervalo de relación Aire/Combustible entre 21-23 (Figura 1.3), en el cual hay de 10-15% de O₂ en los gases de desecho de los automotores. Este escenario es similar al que se observa en los motores Diesel o aquellos en los cuales se utiliza gas licuado de petróleo (GLP) o gas natural (GN) como combustible, en los cuales hay mayor eficiencia en la combustión del combustible y por ende altas concentraciones de O₂ en los efluentes gaseosos.

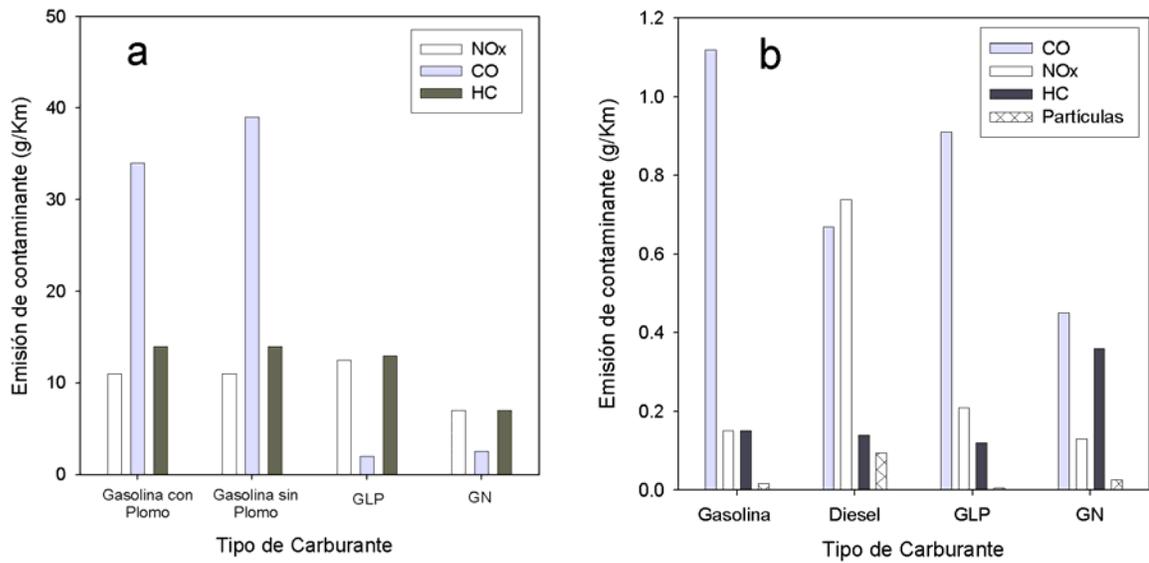


Figura 1.4 Emisión de contaminantes en función del tipo de carburante: a) Sin equipo catalítico y b) con equipo catalítico [11].

En la Figura 1.4 se muestran las emisiones de los automotores en función del tipo de carburante con y sin dispositivo catalítico. Actualmente las emisiones de hidrocarburos (HC), CO y NOx de los automotores disminuyen de forma importante cuando se utiliza el convertidor catalítico en el motor de gasolina. En cambio se puede observar la dificultad de eliminar los NOx en los motores Diesel, aún con el uso de convertidor catalítico. Adicionalmente, la emisión de partículas (hollín) en el motor Diesel es mucho mayor que en el motor de gasolina. Debido a lo anterior, los catalizadores a utilizar en los motores Diesel deberán sortear el problema de las partículas de hollín, lo cual hace difícil por el momento la aplicación inmediata de un solo catalizador en los diferentes motores. Por otro lado, las plantas de generación eléctrica y los quemadores industriales también generan NOx, por lo que un catalizador capaz de trabajar en condiciones de alta concentración de oxígeno resulta altamente atractivo para aplicarlo en las diferentes fuentes emisoras de NOx [2,12].

1.5 Reducción de NO_x con hidrocarburos

A partir del descubrimiento de Iwamoto et al. [13] en la década de los 80's respecto a la descomposición de NO sobre Cu-ZSM-5 y el subsiguiente uso de este catalizador en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO con hidrocarburos (RCS-HC) [14,15], se han reportado muchos catalizadores capaces de reducir NO por hidrocarburos [16] en exceso de oxígeno. Sin embargo, los catalizadores desarrollados hasta ahora no se han puesto en práctica (aunque hay algunos intentos comerciales) debido a que sufren desactivación irreversible por la presencia de SO₂ y H₂O; éste último compuesto presente de manera inevitable en los efluentes de los automotores.

Hasta ahora los catalizadores más efectivos para la reducción de los NO_x usando hidrocarburos como agentes reductores son aquellos que se basan en algún metal (Cu, Pt, Ga, Pd, Co, Fe, etc.) intercambiado en zeolitas del tipo Y, Mordenita, Ferrierita, L, y ZSM-5. De éstas, la ZSM-5 intercambiada con Cobre (Cu) presenta hasta ahora la mayor actividad [17-19], aunque Held et al. [20] reportaron mayor actividad con Cu-Mordenita que con Cu-ZSM5.

Por otro lado, Feng et al. [21] reportaron un catalizador de Fe-ZSM5 con una alta actividad hacia la reducción de NO, además de una alta estabilidad hidrotérmica. Desafortunadamente jamás pudieron reproducir ese catalizador, por lo que quedó como incógnita la razón de su alta actividad y estabilidad.

Se ha encontrado que catalizadores zeolíticos [22-25] y no zeolíticos (Al₂O₃ principalmente) [26,27] preparados con Pt tienen una alta actividad para la reducción de NO con HC. Estos catalizadores presentan la temperatura del máximo de conversión de NO más baja de los catalizadores conocidos (alrededor de 250 °C), y poseen mejores

propiedades hidrotérmicas y una mayor resistencia al SO_2 [22, 27-28]. Sin embargo también presentan mayor producción de N_2O , llegando en ocasiones a una selectividad hacia la formación de N_2 de sólo 30% [28], y favorecen también la oxidación del SO_2 a SO_3 , lo cual conduce a la formación de partículas sulfatadas (algo particularmente serio en el caso de operación Diesel).

Por otro lado, Armor et al. reportaron que el catalizador Co-ZSM5 presentó una alta selectividad en la reducción de NO_x al utilizar CH_4 como agente reductor [30-32], aunque también se ha reportado que Co-Ferrierita es más activo que Co-ZSM5 utilizando el mismo agente reductor [33,34]. Asimismo, se ha observado que Co-ZSM5 resulta más estable bajo condiciones hidrotérmicas que Cu-ZSM5 [35]; sin embargo, todavía no es posible su utilización práctica debido a que también sufre desactivación irreversible cuando se opera a tiempos de reacción largos o altas temperaturas, además de sufrir envenenamiento por SO_2 .

En resumen, se puede establecer que los catalizadores metal-zeolita aún no se han puesto en práctica de manera amplia debido a su baja eficiencia al operar en condiciones reales, principalmente por la presencia de H_2O y de SO_2 . Por otra parte, la aplicación de los catalizadores a los automotores Diesel y a los de gasolina de bajas y ultra bajas emisiones es todavía más difícil, debido a la atmósfera rica en O_2 (15%) y baja concentración de hidrocarburo en el efluente del motor [14,36]. Se propone que los convertidores catalíticos que operen en el futuro en motores Diesel tendrán que ser alimentados con una pequeña cantidad de combustible (actualmente se usa urea), a fin de llevar a cabo la reducción selectiva de los NO_x , lo que se espera disminuya las actuales dificultades de operación de los catalizadores [37]. Iwamoto et al. [38,39] reportaron la introducción

intermedia de C_2H_4 en la mezcla de reacción, mostrando que es posible la reducción de los NO_x usando esta estrategia.

1.6 Antecedentes sobre el efecto de H_2O en la RCS-HC

Aunque se ha reportado que el H_2O inhibe y también desactiva los catalizadores durante la RCS-HC [18,40-43], no existe aún una explicación totalmente aceptada sobre la forma en que interviene el H_2O en la reacción y el efecto que tiene sobre el catalizador. Existen varios estudios relativos al efecto del H_2O sobre la actividad catalítica del catalizador Cu-ZSM5 durante la RCS-HC. Se ha encontrado que una concentración de 1-2% de H_2O en la corriente de alimentación causa sólo un decaimiento reversible en la conversión de NO_x sobre el catalizador Cu-ZSM5 [18,35,41-43]. Una vez que se elimina el H_2O de la corriente, la conversión regresa nuevamente a su valor inicial. En este tipo de pruebas se ha caracterizado al catalizador después de reacción, encontrándose que no hay modificación de la estructura zeolítica. De lo anterior, se presume [23,42,44] que el abatimiento reversible de la actividad se debe únicamente a la competencia entre NO_x y H_2O durante la adsorción en los sitios activos. Las pruebas anteriores se han efectuado con diversos hidrocarburos, encontrándose el mismo tipo de comportamiento en todos los casos.

Por otro lado, la adición de Co como cocatión ha sido empleada en la literatura como una manera de mejorar la resistencia hidrotérmica de los catalizadores basados en zeolitas [45]. La desactivación irreversible de los catalizadores de metales de transición (en particular con Cu y Co) y zeolita ZSM5 ha sido observada cuando se utilizan concentraciones de H_2O cercanas o mayores al 10% en la alimentación, a $T \leq 500$ °C, y

periodos largos de reacción [43,45,46]. No obstante, sólo hay explicaciones parciales del motivo de la desactivación irreversible de los catalizadores.

Hasta el momento no hay consenso en los reportes de la literatura sobre la causa por la cual ocurre la desactivación irreversible de los catalizadores basados en zeolitas. Algunos reportes sugieren que la desactivación se debe a la desaluminación de la zeolita, mientras que otros proponen la pérdida de sitios activos por aglomeración de los cationes del metal intercambiado, y algunos otros la atribuyen a migraciones hacia posiciones de mayor estabilidad en la zeolita [42,47-56]. Sin embargo, algunos de estos resultados han sido obtenidos en condiciones de operación con temperaturas mayores a 500 °C (T promedio de la operación comercial) o altas cargas metálicas en los catalizadores.

En un trabajo realizado previamente en nuestro laboratorio con Cu-ZSM5 [43] se encontró que el efecto de desactivación reversible se manifiesta aún a concentraciones de H₂O tan altas como 10% a tiempos cortos de reacción (<300 min). Sin embargo, también se observó que a tiempos de reacción prolongados (>1000 min) o cuando se opera a altas temperaturas (≥ 650 °C) con concentraciones de H₂O en la alimentación de 10% o más, existe desactivación irreversible, mostrando la curva de desactivación del catalizador un comportamiento sigmoideal. Este fenómeno se asoció a la activación de un proceso de estado sólido.

En un estudio más reciente realizado también en nuestro laboratorio utilizando Co-ZSM5 [57], se encontró que este catalizador es más resistente a la desactivación por H₂O en comparación con Cu-ZSM5. En el caso de este catalizador se observó la formación de cristalitos de óxido de Co. Se sugiere en este estudio que la manera en que estos cristalitos son formados es a partir de migraciones de la especie Co²⁺ hidratada y su

posterior coalescencia, lo que conduce a la desactivación del catalizador. En el transcurso de este trabajo se presentarán más resultados que apoyan nuestra propuesta [57] de desactivación del catalizador Co-ZSM5.

1.7 Tendencias Actuales

Actualmente, en centros urbanos como la ciudad de México, el smog fotoquímico es uno de los problemas ambientales que incide directamente sobre la calidad de vida de la población. Dada la gravedad de este problema, es necesario buscar alternativas que ayuden a disminuir y, de ser posible, eliminar la formación del smog fotoquímico. Por ello es imperativa la necesidad de efectuar investigación básica y aplicada de catalizadores capaces de eliminar los NO_x en presencia de altas concentraciones de O₂.

Existen trabajos en los cuales se está tratando de mejorar la resistencia a la desactivación por efecto de H₂O de los catalizadores existentes, tal es el caso de Fe-ZSM5 [21]. Se reportó que aún efectuando la reacción de reducción de NO en presencia de concentraciones de H₂O en la alimentación al reactor tan altas como 20%, la conversión de NO a N₂ permaneció en un valor del 100%; sin embargo la síntesis de este catalizador no pudo ser repetida, por lo que se desconocen los motivos de tal comportamiento.

El hecho de que el catalizador Co-ZSM5 pueda llevar a cabo la reducción de NO_x usando CH₄ como reductor lo convierte en un catalizador atractivo para estudiar, pues podría ser utilizado ampliamente en los procesos en donde se requiere la adición de un agente reductor a la mezcla de reacción, ya que el gas natural contiene en su mayoría este compuesto, siendo además muy utilizado en la industria por su bajo costo y fácil manejo y transportación.

Por otro lado, el lograr estabilizar la actividad catalítica de este catalizador en presencia de H₂O significaría un gran avance en la búsqueda de soluciones para tratar los gases resultantes de la combustión de combustibles fósiles. Hay todavía incertidumbre acerca del efecto del H₂O sobre la desactivación y/o actividad de los catalizadores. Es en este marco en donde se hace fundamental el entendimiento del proceso de desactivación de los catalizadores con base en zeolitas (muy activos en altas concentraciones de O₂). No obstante, a pesar de la importancia de adquirir este conocimiento, hay sólo unas cuantas investigaciones dedicadas al estudio de la desactivación de este tipo de catalizadores. El propósito de ésta investigación es proporcionar información que permita el entendimiento del proceso de desactivación del catalizador Co-ZSM5 inducido por la presencia de H₂O.

2 Objetivo general

Analizar los cambios que ocurren al desactivarse irreversiblemente el catalizador Co-ZSM5 cuando se efectúa la reducción de NOx en presencia de H₂O, bajo condiciones de operación en las cuales no ocurra la destrucción estructural de la zeolita ($T \leq 500$ °C).

2.1 Objetivos particulares

- I) Estudiar la actividad con y sin H₂O en la alimentación al reactor.
- II) Analizar los cambios en las especies de Co antes y después de reacción.

3 Experimentación

3.1 Síntesis de Catalizadores

Los catalizadores se prepararon por intercambio iónico poniendo en contacto la zeolita Na-ZSM5 (Si/Al=37 ZEOCAT/PENTASIL) con una solución de acetato de Co $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Baker) de concentración adecuada (0.02-0.1M) al contenido metálico deseado en el catalizador. El intercambio iónico se realizó a 80 °C en todos los casos, dejando la solución en reflujo por 24 h. En el caso del catalizador con mayor contenido metálico se realizaron dos intercambios sucesivos, lavando el sólido y secándolo por 2 h a 120 °C antes del segundo intercambio. Después del intercambio iónico, los sólidos resultantes se filtraron y lavaron con agua desionizada utilizando el doble del volumen empleado durante el intercambio. El contenido de Co en los catalizadores se determinó por espectrometría de absorción atómica (Varian SpectrAA-20). Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 3.1. Como se reporta en dicha tabla, la relación Na^+/Al es menor a uno en el material de partida (Na-ZSM5), lo que sugiere la existencia de sitios ácidos Brønsted, desprendiéndose de esto, que en los catalizadores existen también estos sitios. Esto último fue corroborado por espectroscopia infrarroja (FT-IR) como se verá más adelante. Para descartar la posibilidad de un error en la medición de la concentración de sodio en los materiales, se procedió a intercambiar la zeolita de partida con una solución de NaNO_3 a 80 °C por 24 h, encontrándose en este caso que la relación de Na^+/Al fue igual a uno (Tabla 3.1). Los catalizadores fueron nombrados de acuerdo a su relación Co^{2+}/Al (100% de intercambio iónico definido como $\text{Co}^{2+}/\text{Al}=1$). Como ejemplo, el catalizador Co-ZSM5 con una relación de $\text{Co}^{2+}/\text{Al}=0.23$ fue nombrado Co-ZSM5-0.23.

Se sintetizaron también catalizadores de referencia por medio de la mezcla mecánica de acetato de Co y los soportes Na-ZSM5, H-ZSM5 ó γ -Al₂O₃. La cantidad de acetato de Co en los sólidos fue calculada a fin de obtener 3% en peso de Co₃O₄. Los sólidos fueron calcinados a 500 °C por 8 h en presencia de aire.

Tabla 3.1 Análisis químico de los catalizadores de Co-ZSM5

Muestra	Contenido de Co % en peso	Co ²⁺ /Al átomo/átomo	Na ⁺ /Al átomo/átomo
Na-ZSM5	0.00	0.00	0.81
Na-ZSM5 (NaNO ₃)	0.00	0.00	1.06
Co-ZSM5-0.23	0.53	0.23	0.65
Co-ZSM5-0.34	0.90	0.34	0.42
Co-ZSM5-0.67	1.54	0.67	0.39
Co-ZSM5-0.94	2.15	0.94	0.46
Co-ZSM5-1.16	2.65	1.16	0.59

3.2 Pruebas Catalíticas

Para las pruebas de reacción se usó un reactor tubular de cuarzo de 1.2 cm de diámetro y 30 cm de largo con pastilla porosa al centro, equipado con un termopozo también de cuarzo. Previo a las pruebas de actividad catalítica, los catalizadores fueron calcinados *in-situ* a 500 °C en flujo de aire seco por 2 h, dejando enfriar el reactor hasta temperatura ambiente (Ta) después de concluido el tratamiento. El flujo total de gas al reactor fue de 150 cm³/min. La velocidad espacial en todas las pruebas se mantuvo en 120,000 h⁻¹. La mezcla de reacción estándar consistió de 1250 ppm de NO, 3250 ppm de C₃H₈, 4% de O₂ y el balance de la mezcla fue N₂. El H₂O se alimentó en forma líquida por medio de una

bomba de infusión, vaporizándola por medio de cintas de calentamiento en la tubería previo a la entrada del reactor. El contenido de H₂O en las pruebas varió de 0-10% v/v. Con el fin de acelerar la desactivación de los catalizadores se usaron en algunas pruebas concentraciones de H₂O del orden de 20% v/v. El análisis de los gases a la entrada y a la salida del reactor se realizó en línea por medio de un cromatógrafo de gases (HP 5890 Serie II) y un analizador de NO_x por quimiluminiscencia (Rosemount 951A o EcoPhysics 70S).

Las pruebas de reacción a temperatura programada se efectuaron elevando la temperatura del reactor desde temperatura ambiente (T_a) hasta 500 °C a una tasa de calentamiento de 3 °C/min en condiciones secas. Las pruebas de resistencia hidrotérmica se realizaron estabilizando la temperatura del reactor en donde éste presentó la máxima conversión de NO_x (500 °C) y posteriormente introduciendo el H₂O por 12 h; una vez transcurrido este periodo, se midió la conversión de NO_x nuevamente en condiciones secas para verificar los cambios en actividad del catalizador. Las pruebas a tiempos largos de operación (t > 12 h) se realizaron en forma similar a las anteriores, salvo que se mantuvo la alimentación de H₂O durante 80 h.

3.3 Caracterización

Se utilizó la técnica de reducción a temperatura programada con H₂ (H₂-TPR) para caracterizar los sólidos antes y después de reacción empleando para ello 25 mg de sólido y un flujo de 25 cm³/min de una mezcla consistente en 10% de H₂ en balance de Ar. El consumo de H₂ se midió con un detector de conductividad térmica (TCD), calibrado utilizando la reducción de mezclas de CuO diluido en α-Al₂O₃. Antes de cada

experimento de H₂-TPR los sólidos frescos fueron calcinados en aire a 500 °C por 2 h; en el caso de los catalizadores utilizados en reacción, éstos fueron secados a 150 °C en flujo de N₂ por 1 h. En ambos casos se dejó enfriar el reactor a T_a para después elevar la temperatura a una tasa de calentamiento de 10 °C/min hasta 1000 °C.

En las pruebas de oxidación a temperatura programada (TPO) se utilizó una mezcla de 5% de O₂ en balance Ar, con una masa de catalizador desactivado de 50 mg y una velocidad de calentamiento de 8 °C/min. El consumo de O₂ y los productos de la combustión fueron monitoreados por medio del TCD en línea con un espectrómetro de masas de muestreo dinámico (HIDEN RC 301), midiendo simultáneamente las relaciones masa/carga (m/e) 18, 28, 32, y 44, correspondientes a H₂O, CO, O₂, y CO₂, respectivamente.

También se utilizó la desorción de NO a temperatura programada, usando 50 mg de muestra en el reactor. Las muestras se calcinaron en flujo de N₂ hasta 500 °C por 2 h y se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente antes de adsorber el NO. La desorción se efectuó en flujo de N₂ con una rampa de calentamiento de 8 °C/min. Se monitoreó la salida de los gases con el detector de NO_x o con el espectrómetro de masas, midiendo simultáneamente las relaciones m/e 18, 30, 32 y 44 correspondiendo a H₂O, NO, O₂, y N₂O, respectivamente.

Para detectar los sitios Brønsted en los catalizadores frescos se utilizó espectroscopía de infrarrojo (Bruker IFS 166), usando para ello pastillas del mismo material compactado. Las pastillas fueron colocadas en una celda de transmitancia equipada con ventanas de BaF₂. Las muestras se calcinaron *in-situ* a 500 °C por 1 h en flujo de aire (35 cm³/min). Antes de realizar la medición, se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente; los

espectros fueron tomados utilizando una resolución de 4 cm^{-1} , acumulando 60 espectros por medición. Para el análisis estructural de los catalizadores se utilizaron pastillas de KBr en proporción de 200 mg por 1 mg de catalizador, y la resolución de los espectros en este caso fue de 2 cm^{-1} .

Se utilizó espectroscopia de ultravioleta-visible (Varian, Cary 5E) para observar las diferencias entre las especies de cobalto existentes en los catalizadores antes y después de reacción. Los espectros fueron tomados utilizando un accesorio de reflectancia difusa (Harrick: Praying mantis) equipado con una celda de atmósfera controlada. Los catalizadores se calcinaron en flujo de nitrógeno a 500 °C por 1 h y los espectros se adquirieron una vez que la temperatura fue menor a 40 °C . Se restó el espectro de los soportes de los catalizadores y sólidos de referencia (ZSM5, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a fin de observar exclusivamente las bandas debidas al Co.

La espectroscopía de fotoelectrones por bombardeo de rayos X (XPS) se utilizó con el fin de identificar cambios de las especies de Co antes y después de reacción. Las pruebas fueron realizadas en un espectrómetro VG Escalab 200R equipado con un analizador de electrones semiesférico y una fuente de Mg $K\alpha$ ($h\nu=1253.6\text{ eV}$). Las muestras fueron previamente desgasificadas a 10^{-5} mbar a una temperatura de 130 °C por 1 h. Después fueron transferidas a la cámara de análisis en donde la presión residual se mantuvo en $7\times 10^{-9}\text{ mbar}$ durante la adquisición de datos. El pico del C 1s (284.9 eV) fue utilizado como referencia en las mediciones de la energía de enlace (EE).

A fin de observar los cambios estructurales de la zeolita después de reacción, se empleó la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (Bruker ASX300WB) de ángulo mágico para los elementos ^{29}Si y ^{27}Al , con una velocidad de giro de 59.6 y 78.2 MHz,

respectivamente. Se utilizó asimismo la técnica de difracción de rayos X (XRD) en polvo (Siemens D500) con fuente de radiación de Cu Ka filtrada por Ni, con el fin de observar la aparición (en caso de existir alguna) de señales de difracción diferentes a las del soporte zeolítico. Se utilizó también la microscopía por transmisión de electrones (TEM) en un equipo EM 910 (Carl Zeiss) para evidenciar la formación de partículas de óxido de Co.

4 Resultados y discusión

4.1 Reacción de reducción de NO_x

4.1.1 Reacción en condiciones secas

En la Tabla 4.1 se muestran las conversiones de NO_x y C₃H₈ sobre el catalizador Co-ZSM-5 en función de la temperatura para diferentes contenidos de Co. Los resultados están en concordancia con los reportes de la literatura para el desempeño de este tipo de catalizadores [58-60]. Se puede observar en la tabla 4.1 que el orden de actividad en los sólidos de referencia para la reducción de NO_x es Co₃O₄-HZSM5 > Co₃O₄-Na-ZSM5 > Co₃O₄- γ -Al₂O₃, mientras que para la oxidación del hidrocarburo es mayor en los dos últimos, presentando en general mayor actividad el catalizador Co₃O₄-Na-ZSM5. Los resultados en los sólidos de referencia indican que los sitios Brönsted promueven la actividad hacia la reducción de NO_x, y como se verá más adelante, también favorecen la interacción del Co con los sitios de compensación de carga en la estructura de la zeolita.

Tabla 4.1 Conversión de NO_x y C₃H₈ en condiciones secas.

Muestra	X _{NO_x} y (X _{C₃H₈}) - Conversión en %				
	Temperatura /°C				
	300	350	400	450	500
Co ₃ O ₄ (3%)-Na-ZSM5	8 (2)	7 (12)	4 (31)	5 (46)	5 (58)
Co ₃ O ₄ (3%)-H-ZSM5	10 (3)	13 (11)	8 (22)	7 (30)	7 (38)
Co ₃ O ₄ (3%)- γ -Al ₂ O ₃	0 (1)	1 (9)	2 (27)	4 (45)	6 (60)
Co-ZSM5-0.23	3 (0)	4 (0)	5 (0)	10 (0)	24 (7)
Co-ZSM5-0.34	3 (0)	5 (0)	10 (1)	28 (9)	56 (36)
Co-ZSM5-0.67	8 (0)	9 (0)	13 (1)	37 (15)	61 (53)
Co-ZSM5-0.94	4 (0)	6 (1)	11 (2)	34 (16)	58 (47)
Co-ZSM5-1.16	3 (0)	5 (0)	9 (1)	32 (20)	59 (41)

Al realizar la prueba de reducción de NOx en condición estacionaria e isotérmica (500 °C), se encontró que solamente el catalizador Co-ZSM5-0.23 presentó desactivación progresiva con el tiempo de reacción (Figura 4.1). Esto se debió a la formación de coque en el catalizador, presumiblemente sobre sitios ácidos Brønsted, lo cual fue confirmado por la apariencia grisácea que adquirió después de reacción y la caracterización por oxidación a temperatura programada (TPO).

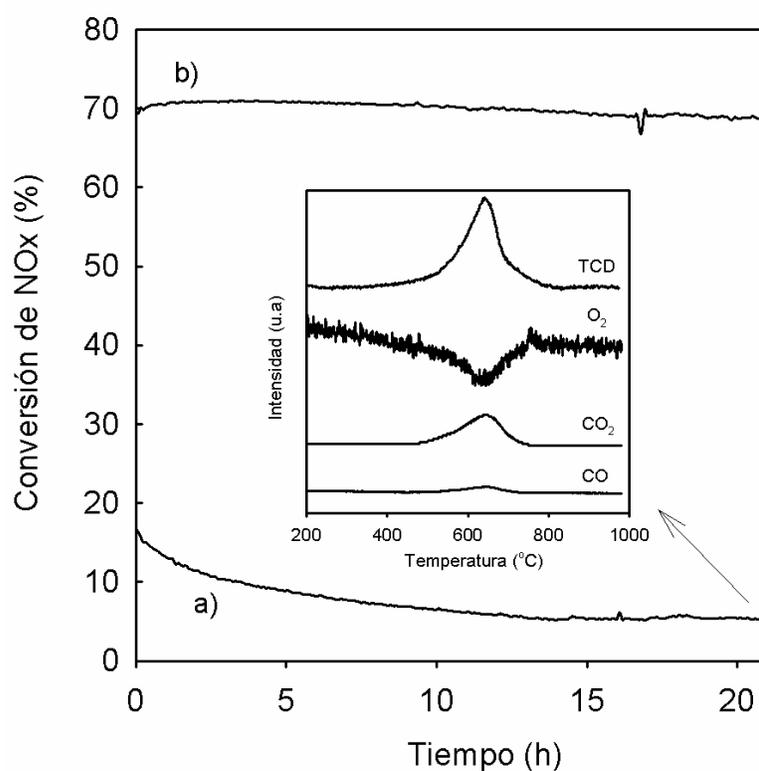


Figura 4.1 Conversión de NOx a 500 °C en condiciones secas: (a) Co-ZSM5-0.23; (b) Co-ZSM5-0.34. **Recuadro:** Oxidación a temperatura programada (TPO) de Co-ZSM5-0.23 (ver sección experimental para más detalles).

La oxidación de los depósitos carbonaceos ocurrió aproximadamente a 650 °C (recuadro en Figura 1), lo que está de acuerdo con lo reportado por Isarangura et al. [61] para la

combustión (alrededor de 700 °C) de materia carbonosa (coque) formada sobre H-ZSM5 durante reacción con una mezcla de NO, C₃H₆ y O₂.

El que los catalizadores con mayor contenido metálico no se desactiven por formación de coque se puede deber a la mayor presencia de Co (como Co²⁺ o cúmulos de CoOx) en las inmediaciones de los sitios ácidos Brønsted. Las especies de Co podrían entonces catalizar la oxidación de los precursores de coque y prevenir de esta manera la desactivación de los catalizadores.

4.1.2 Reacción en condiciones húmedas a t ≤ 12 h

Al realizar la reacción de reducción de NO_x en presencia de 20% v/v de H₂O en la alimentación, se observó que los catalizadores con relación Co²⁺/Al >0.34 aumentaron ligeramente su actividad en las primeras horas de reacción. Como ejemplo de ello se muestra en la Figura 4.2 el desempeño del catalizador Co-ZSM-5-0.94. La caída de la conversión observada en el momento de la introducción de H₂O se debe únicamente al efecto de inhibición cinética provocado por la adsorción de H₂O sobre los sitios activos del catalizador.

En presencia de H₂O, las conversiones tanto de NO_x como del C₃H₈ aumentaron “ligeramente” con el tiempo de reacción hasta alcanzar un valor pseudo estacionario después de 8 h de operación. Al eliminar el H₂O de la alimentación después de 12 h de reacción, tanto la conversión de NO_x como la de C₃H₈ alcanzaron un mayor valor respecto al observado antes de la introducción de H₂O al sistema. Lo anterior sugiere (como se discutirá en la sección 4.2.6 y 4.2.9) que en presencia de H₂O hubo reacomodo de las especies de Co que incrementaron la disponibilidad de sitios activos.

Este resultado está en concordancia con los resultados obtenidos por Andrade et al. [46] al estudiar la descomposición de N_2O sobre en catalizador Co-ZSM5, aunque en su caso la actividad comenzó a decaer después de 150 minutos de operación.

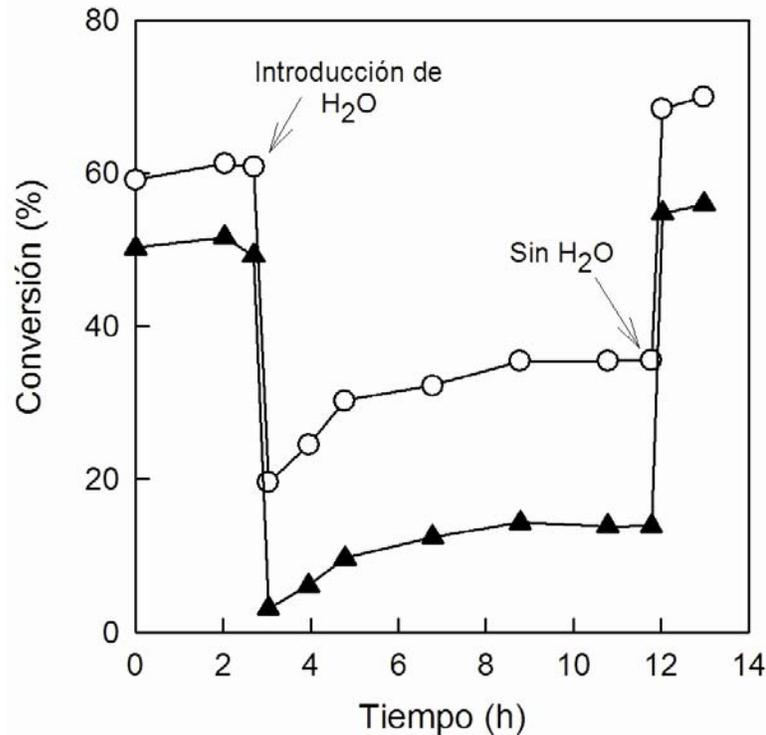


Figura 4.2 Cambio de las conversiones de NO_x (○) y C_3H_8 (▲) con el tiempo de reacción para el catalizador Co-ZSM5-0.94. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ y 20% de H_2O en la corriente de reacción.

Al realizar las pruebas de encendido de los catalizadores en condiciones secas una vez que éstos fueron utilizados durante 12 h de reacción en condiciones húmedas, se observó un retardo en el encendido de la reacción comparado con los catalizadores frescos, así como un incremento en la temperatura a la cual se encontró el máximo de conversión de los NO_x (Figura 4.3). Del mismo modo, es posible advertir en esta figura un incremento en la conversión de NO_x a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en los catalizadores después de 12 h de reacción en condiciones húmedas respecto a los catalizadores frescos, lo cual confirma que el

aumento de conversión observado en la Figura 4.2 es resultado de la redistribución de los sitios de Co.

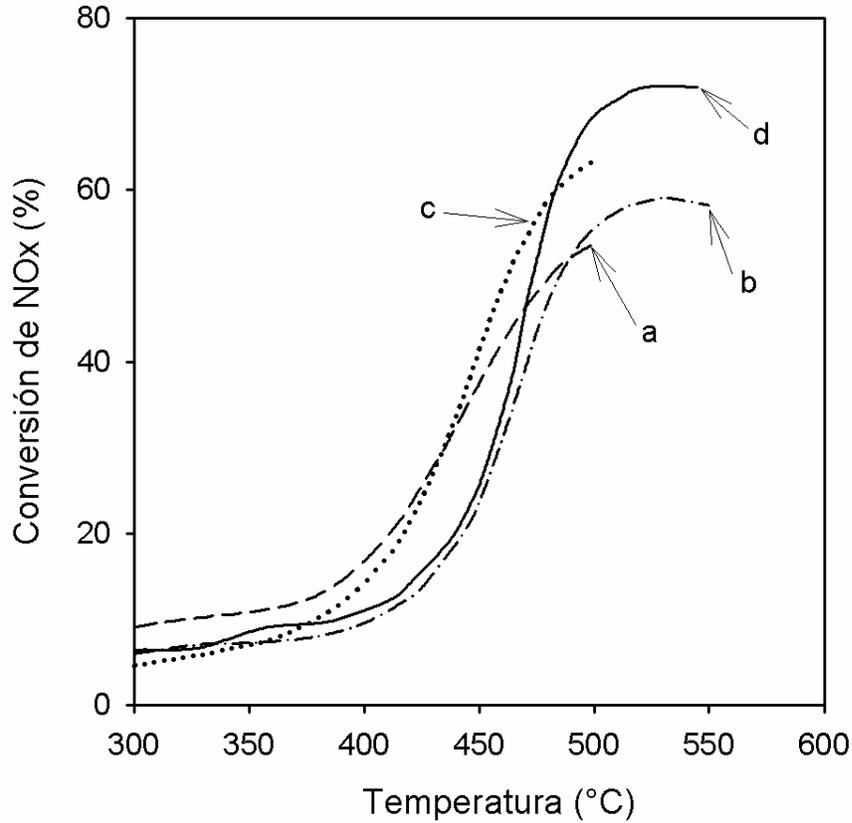


Figura 4.3 Conversión de NOx en condiciones secas respecto de la temperatura para los catalizadores frescos: (a) Co-ZSM5-1.16 y (c) Co-ZSM5-0.94 y después de 12 h de reacción condiciones húmedas (20% H₂O): (b) Co-ZSM5-1.16 y (d) Co-ZSM5-0.94.

Para hacer más evidentes los cambios en los catalizadores se utilizó el factor Ψ definido como $\Psi = (1 - X_o/X_f)$; en donde X_o es la conversión de NOx o C₃H₈ del catalizador en condiciones secas antes de las pruebas en condiciones húmedas y X_f es la conversión medida también en condiciones secas después de 12 h de reacción con H₂O. El factor Ψ para los NOx (Ψ_{NOx}) presentó un máximo en un valor de $Co^{2+}/Al \approx 1$, mientras que para el C₃H₈ (Ψ_{HC}) aumentó de manera exponencial con la relación Co^{2+}/Al (Figura 4.4).

El incremento exponencial de Ψ_{HC} con relación al contenido de Co en los catalizadores sugiere la formación de especies tipo óxido que promueven principalmente la oxidación del hidrocarburo con el O_2 y no su reacción con los NO_x [30,62], tal como sucede con los catalizadores consistentes en Co_3O_4 sobre los diferentes soportes utilizados (Tabla 4.1).

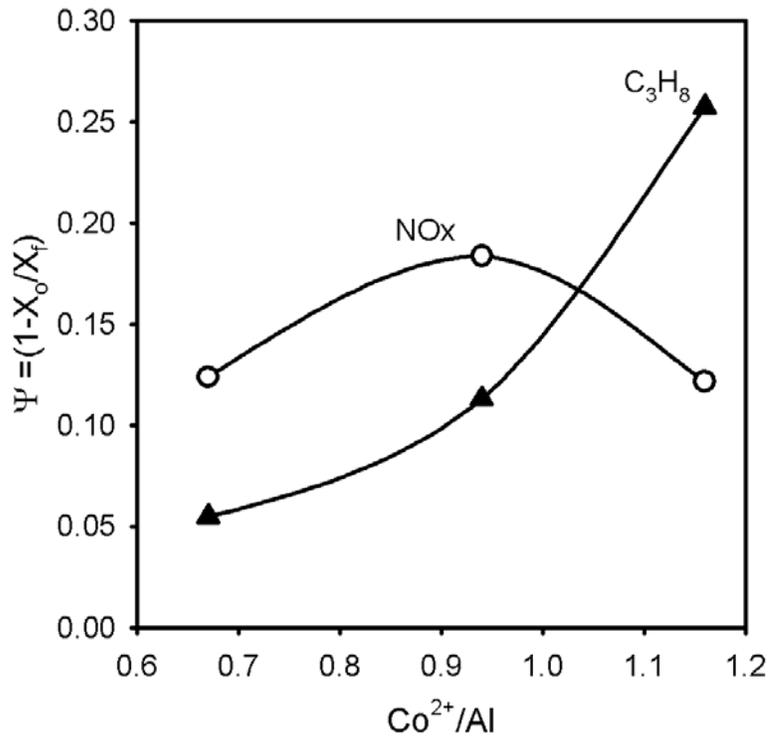


Figura 4.4 Dependencia de $\Psi = 1 - X_o/X_f$ respecto al contenido de Co en los catalizadores. Conversión medida en condiciones secas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ después de 12 h de reacción con 20% v/v de H_2O en la alimentación al reactor.

La tendencia de Ψ_{NO_x} está de acuerdo con la observación anterior, pues se espera que los cambios en las especies de Co inicialmente causen un incremento en los sitios activos para la reducción de NO_x (tal como se ha visto en las pruebas de reacción anteriores), pero al incrementar la población de especies tipo óxido, el hidrocarburo reaccionará

preferentemente con el O_2 , disminuyendo de esta manera la reducción de los NO_x y como consecuencia de lo anterior también lo hará el factor Ψ_{NO_x} .

4.1.3 Reacción en condiciones húmedas a $t \geq 12$ h

Debido a que las pruebas de reacción a tiempos cortos ($t \leq 12$ h) sólo representan el inicio de los cambios del catalizador y no lo que sucedería en caso de trabajar en continuo (condiciones prácticas), se decidió realizar pruebas durante 80 h en condiciones isotérmicas ($500\text{ }^\circ\text{C}$) con 10% de H_2O a fin de estudiar la estabilidad de los catalizadores bajo estas condiciones. En la Figura 4.5 se muestran los patrones de desactivación en función del tiempo. Las curvas fueron normalizadas respecto a la máxima conversión de NO_x alcanzada durante operación en condiciones húmedas.

Los catalizadores con mayor contenido metálico presentaron mayor resistencia bajo las condiciones hidrotérmicas utilizadas, siendo en este caso el catalizador con relación $Co^{2+}/Al > 1$ el que mayor resistencia presentó en dichas pruebas. Esto último está de acuerdo con los reportes de la literatura, en la cual se manifiesta que a mayor contenido metálico de los catalizadores mayor es su resistencia a la desactivación causada por la presencia de H_2O en la corriente de reacción [58,63].

El patrón de desactivación de los catalizadores Co-ZSM5 fue bastante singular, pues la forma de las curvas es de tipo sigmoideal, lo que sugiere que la pérdida de actividad catalítica inicia después de que el Co alcanza alguna configuración particular en el catalizador.

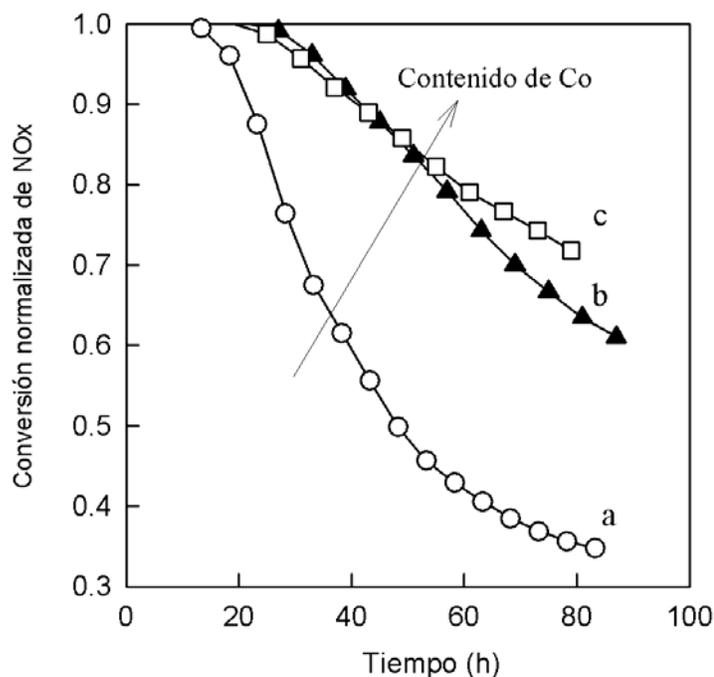


Figura 4.5 Curvas de desactivación durante la reducción de NOx a 500 °C con 10% de H₂O en la alimentación al reactor. (a) Co-ZSM5-0.34; (b) Co-ZSM5-0.67; (c) Co-ZSM5-0.94

Ogura et al. [45] también reportaron patrones de desactivación sigmoidales al estudiar la reducción de NOx sobre catalizadores de Pd-Co-ZSM5 y Pd-Co-MOR, sin dar alguna explicación de sus trayectorias de desactivación con el tiempo de reacción. En contraparte, Pieterse et al. [64] reportaron que sus catalizadores de Co-ZSM5 y CoPd-ZSM5 experimentaron una desactivación exponencial durante la reducción de NOx con CH₄ a 450 °C. Estos autores señalaron que la presencia de H₂O no tuvo influencia sobre la desactivación de sus catalizadores, asignando la razón de la desactivación sólo a efectos térmicos que favorecieron o promovieron la migración de iones de Co y/o la aglomeración de éstos. Estos resultados claramente contrastan con los obtenidos en este trabajo, pues se muestra que la presencia de H₂O es clave en la desactivación del catalizador Co-ZSM5. Por otra parte, el aumento en conversión de los NOx y de C₃H₈

observado en la Figura 4.2, así como el incremento del factor Ψ_{HC} después de reacción en condiciones húmedas (Figura 4.4) sugiere que el reacomodo de las especies de Co involucra inicialmente la formación de sitios activos (posiblemente especies aisladas de Co), mientras que al avanzar el tiempo de reacción estas especies se pierden y se forman especies tipo CoOx. En las siguientes secciones se presenta la caracterización de los catalizadores a fin de corroborar que su desactivación se debe únicamente a cambios en las especies de Co y no a la destrucción de la estructura zeolítica.

4.2 CARACTERIZACION

4.2.1 Desorción de NO de Co-ZSM5

La desorción de NO de los diferentes catalizadores de Co-ZSM5 se utilizó con el fin de explorar posibles diferencias en la distribución de sitios activos en los catalizadores. En la Figura 4.6 se muestra la desorción de NO previamente adsorbido sobre Co_3O_4 (obtenido por la calcinación de la sal de acetato de Co), H-ZSM5 y el catalizador Co-ZSM5-0.94 con el fin de asignar los picos de desorción en los catalizadores de Co. El óxido de Co presentó desorción de NO a 130 y 230 °C, mientras que en el caso de H-ZSM5 sólo hubo un pico de desorción aproximadamente a 130 °C. Por otro lado en los catalizadores de Co hubo desorción a 130 °C, y dos picos centrados en 260 y 350 °C. Cada pico de desorción de NO fue acompañado por la desorción de N_2O , con excepción de H-ZSM5, tal como se muestra en la Figura 4.6. Se debe mencionar que la intensidad de cada pico no corresponde a la concentración de las especies (NO o N_2O) durante la desorción, dado que no fue posible la calibración del espectrómetro de masas. El pico de baja temperatura observado en la desorción del NO se debe, posiblemente, a la adsorción sobre sitios H^+ o

Co^{2+} [35,65], más accesibles y con menor fuerza de adsorción, mientras que los picos a alta temperatura ($T > 200\text{ }^\circ\text{C}$) indican que el NO se adsorbe fuertemente sobre sitios Co^{2+} , probablemente en forma aislada, tal como se observa con el catalizador Co-ZSM5. La adsorción del NO forma nitratos, los cuales al desorberse se descomponen y forman el N_2O [66].

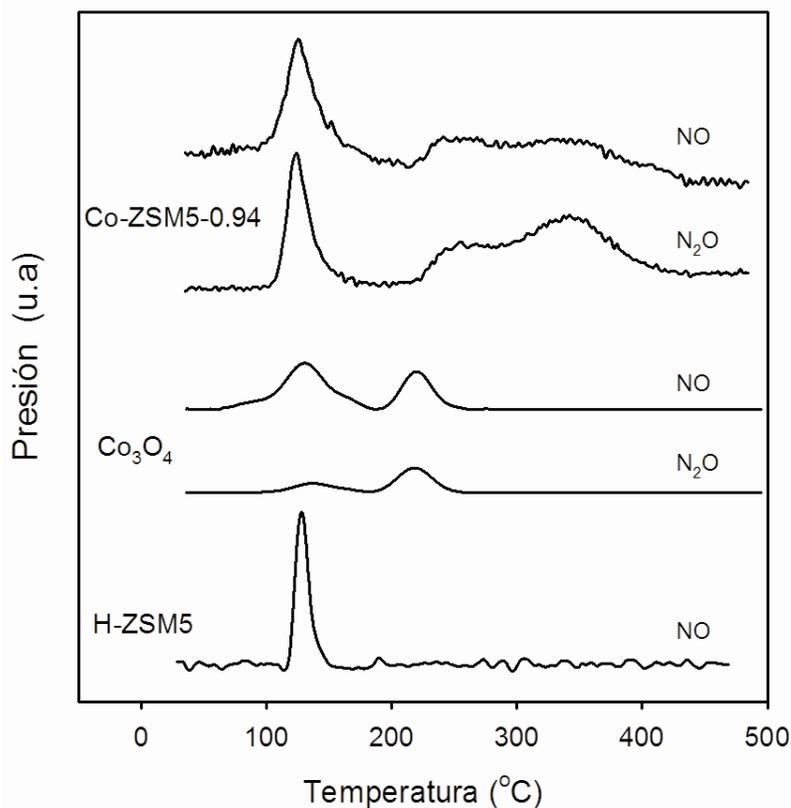


Figura 4.6. Desorción de NO previamente adsorbido seguido por espectrometría de masas. Las señales se procesaron matemáticamente multiplicando o dividiendo por un factor según se requiriera para facilitar su comparación.

Con base en nuestros anteriores resultados se decidió realizar el análisis de los picos de desorción de NO comprendidos entre 200 y 450 $^\circ\text{C}$, pues éstos pueden proporcionar información directa sobre el estado del Co en el catalizador, evitando tomar en cuenta la adsorción en los sitios H^+ .

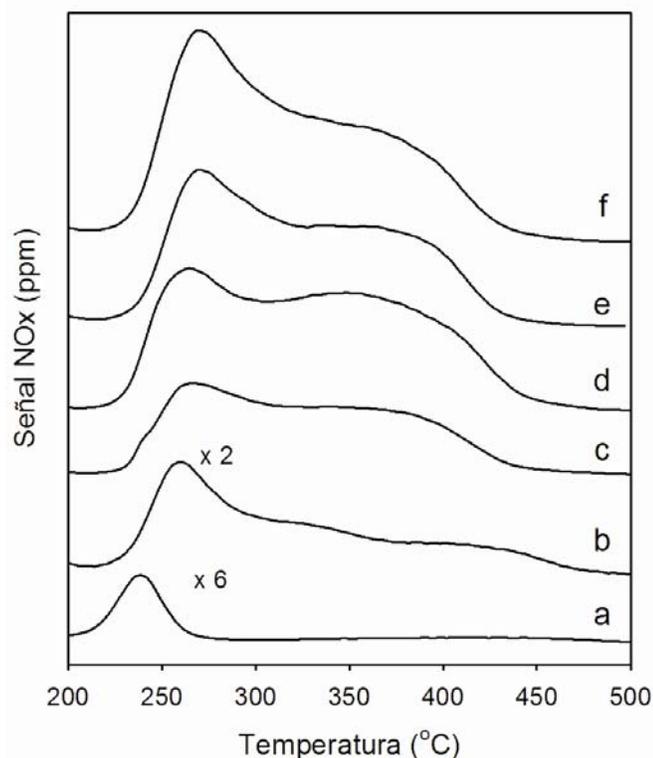


Figura 4.7 Desorción de NO previamente adsorbido seguido por quimiluminiscencia en (a) Co_3O_4 , b) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{H-ZSM5}$, (c) Co-ZSM5-0.25 , d) Co-ZSM5-0.34 , e) Co-ZSM5-0.94 y (f) Co-ZSM5-1.16 . Para el Co_3O_4 se utilizaron 50 mg, y para el resto se usaron 25 mg de muestra.

Se observó en todos los catalizadores Co-ZSM5 el mismo patrón de desorción (Figura 4.7), con diferencia solamente en la intensidad de los picos, siendo ésta proporcional al contenido de Co. La ancha señal entre 330-450 °C, puede ser resultado de un proceso de difusión del NO al desorberse de los sitios Co^{2+} posicionado en lugares de menor acceso de la zeolita. Comparando estos patrones de desorción con los sólidos conteniendo Co_3O_4 , se infiere que las dos señales a alta temperatura ($T > 250$ °C) se deben a Co^{2+} probablemente aislado, pues el óxido prácticamente no adsorbe NO. Cabe mencionar que no se detectó oxígeno ni NO_2 durante la desorción de NO (no está reportado en la gráfica), lo cual indica que todo el oxígeno generado en la formación de N_2O debió

quedar en los sitios de Co de los catalizadores (principalmente Co^{2+}). Lo cual se corroborará mas adelante con la caracterización espectroscópica.

4.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de DRX para los catalizadores frescos y desactivados durante operación continua por 80 h a 500 °C y 10% de H_2O v/v, sólo presentaron los picos de difracción atribuidos a la zeolita ZSM5 sin pérdida aparente de cristalinidad (Figura 4.8). Tampoco se observaron señales a 31.3° y 36.8° que indicaran formación de cristales de Co_3O_4 [67,69].

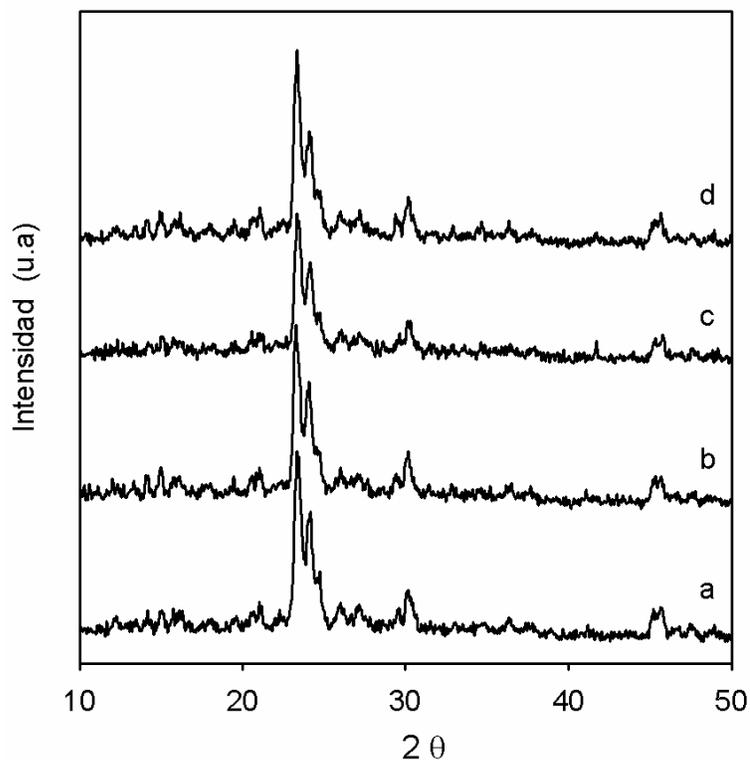


Figura 4.8 Patrones de XRD: (a) Co-ZSM5-0.34 fresco; (b) Co-ZSM5-0.34 desactivado; (c) Co-ZSM5-0.94 fresco; (d) Co-ZSM5-0.94 desactivado. Catalizadores desactivados a 500 °C con 10% v/v de H_2O en la alimentación.

En este último caso, la falta de las líneas de difracción asignadas al óxido se debe posiblemente al hecho de que la carga metálica en los sólidos es baja. En nuestro caso aún el catalizador con mayor carga metálica (~2.65% en peso) está en el umbral de detección de la técnica, por lo que no se observarían en los difractogramas partículas de tamaño mayor a 4-5 nm (límite reconocido para XRD) aún en caso de estar presentes. Más adelante se proporcionarán algunas evidencias de la existencia de partículas de óxido de Co en los catalizadores desactivados en reacción a 500 °C en presencia de 10% v/v de H₂O en la alimentación al reactor.

4.2.3 Microscopia por transmisión de electrones (TEM)

Las muestras del catalizador Co-ZSM5-0.34 fresco estuvieron libres de partículas de óxido de Co (Figura 4.9a), mientras que después de reacción se observaron partículas de óxido de diversos tamaños (Figura 4.9b). Esto apoya las observaciones hechas por las técnicas de H₂-TPR y UV-vis (sección 4.2.6 y 4.2.9). Las partículas que se distinguen fácilmente tienen un diámetro aproximado de 20 nm, observándose en esa misma micrografía partículas con diámetros inferiores a éste.

Los tamaños observados para las partículas están en concordancia con lo reportado para este tipo de soporte (ZSM5), aunque en la literatura el crecimiento generalmente no ha sido promovido por la reacción, sino durante la síntesis del catalizador, en el caso de catalizadores de Co [70] y de manera análoga en catalizadores sintetizados con Fe como elemento catalítico [71].

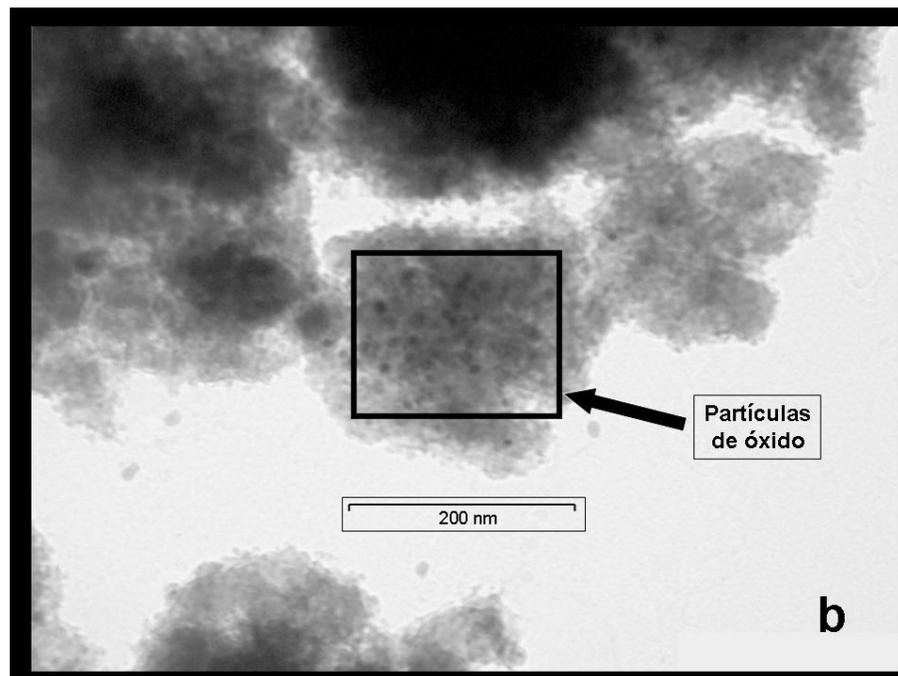
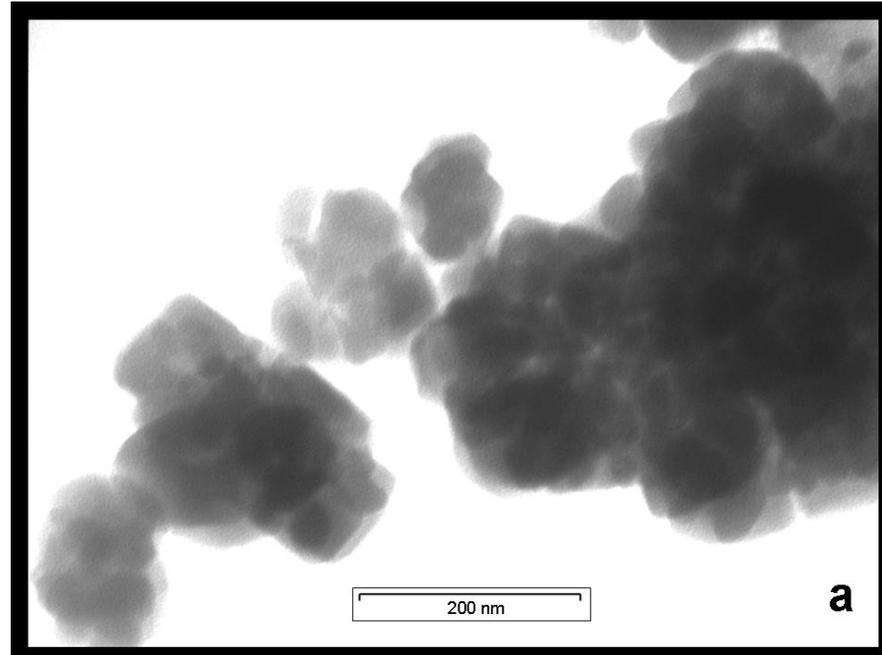


Figura 4.9 Micrografías de Co-ZSM5-0-34: a) sin reacción y b) con reacción a 500 °C con 10% de H₂O en la alimentación al reactor.

4.2.4 Espectroscopía FT-IR

Los catalizadores frescos caracterizados por FT-IR se presentan en la Figura 4.10, en la cual se aprecian claramente las bandas a 3733 y 3592 cm^{-1} atribuidas a grupos Si-OH (terminales o defectos estructurales) y grupos de enlace Si-OH-Al, respectivamente. Como se observa en la figura 4.10, los defectos estructurales de esta muestra son mayores respecto a lo reportado en la literatura para otras muestras tipo ZSM-5 [e.g 58,72]. Todos los catalizadores Co-ZSM5 exhiben la banda a 3592 cm^{-1} , aún el catalizador con relación $\text{Co}^{2+}/\text{Al}>1$, indicando que a pesar de tener concentraciones metálicas arriba del 100% de intercambio iónico (definido como $\text{Co}^{2+}/\text{Al}=1$) aún persisten sitios Brønsted en los catalizadores, lo que ha sido reportado anteriormente [e.g. 58].

Como se observa en la Tabla 3.1 de la parte experimental, la cantidad de Na removido decrece al incrementar la relación Co^{2+}/Al hasta 0.67, pero arriba de este valor ya no se remueve Na de la zeolita. Esto quizás se debe a que una mayor concentración de la solución de intercambio de Co inhibe el transporte del Na hacia el seno de la solución, provocando con ello que este último permanezca en la zeolita; sin embargo, no se posiciona en los sitios de intercambio libres, quedando entonces los sitios de intercambio ocupados por protones. En consecuencia, el catalizador contiene sitios de compensación de carga (Si-O-Al) ocupados por H^+ , Na^+ y Co^{2+} . No se pudieron caracterizar los catalizadores después de reacción en la región correspondiente a la absorción de los OH debido a que la cantidad utilizada para las pruebas catalíticas no fue suficiente para preparar las pastillas requeridas. Sin embargo, se hicieron pastillas de KBr con los catalizadores desactivados a fin de monitorear cambios en las bandas estructurales de la zeolita (Figura 4.11). Se tomó el espectro de la zeolita Na-ZSM5 desaluminada a 800 °C,

observándose que la banda a 1120 cm^{-1} correspondiente al enlace Si-O-Si se desdobló, apareciendo una banda centrada en 1153 cm^{-1} .

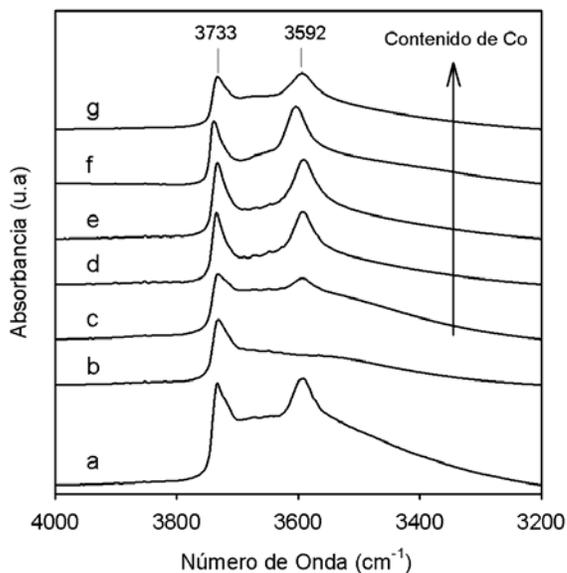


Figura 4.10 Espectros de FT-IR de a) Na-ZSM5, b) Na-ZSM5 (Intercambio iónico con NaNO_3), c) Co-ZSM5-0.23, d) Co-ZSM5-0.34, e) Co-ZSM5-0.67, f) Co-ZSM5-0.94, g) Co-ZSM5-1.16.

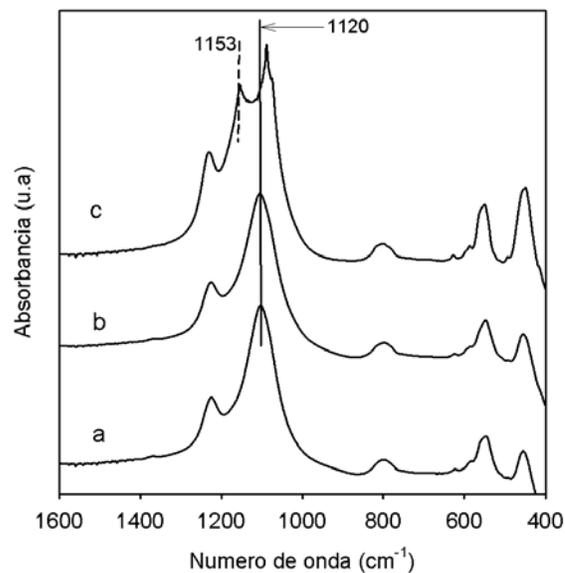


Figura 4.11 Espectros de FT-IR de a) Na-ZSM5, b) Co-ZSM5-34 desactivado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con 10% de H_2O y c) Na-ZSM5 desaluminada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ con 10% v/v de H_2O . Pastillas de KBr/catalizador con relación 200 a 1.

En la literatura se reporta la existencia de una vibración asimétrica entre $1150 - 1050\text{ cm}^{-1}$ causada por unidades tetraédricas en la abertura de los poros (unidades externas) [73]. Probablemente estas unidades externas de Si-O fueron originadas por la ruptura del enlace Si-O-Al en los centros de compensación de carga de la zeolita. Por otro lado, no se observó presencia de esta banda ni cambios apreciables en las bandas del catalizador desactivado, por lo que atribuimos la desactivación de los catalizadores únicamente a modificaciones de los sitios de Co.

4.2.5 MAS-NMR de ^{27}Al y ^{29}Si

El carácter paramagnético del Co provocó ensanchamiento de las señales de los espectros de ^{27}Al y ^{29}Si complicando con esto el análisis de los espectros obtenidos. A pesar de lo anterior, se observó que los espectros de ^{27}Al para los catalizadores antes y después de reacción a 500 °C en condiciones húmedas presentaron sólo la señal del Al en coordinación tetraédrica (~55 ppm) debida al aluminio de la red de la zeolita. En el caso de los espectros de ^{29}Si se realizó su desconvolución para facilitar la visualización de las bandas presentes; éstos presentaron la banda de Si unido a cuatro átomos de Si (~113 y 117 ppm: Si(0Al)) y el Si unido a un átomo de Al (~106 ppm: Si(1Al)).

En las figuras 4.12 y 4.13 se muestra también el espectro para el catalizador Co-ZSM5-1.16 tratado bajo condiciones extremas, a 800 °C en presencia de 10% de H₂O, en el cual se observa un hombro bien definido a ~70 ppm atribuido a unidades AlO₄ [74] en los espectros de ^{27}Al (Figura 4.12) y la desaparición de la banda de Si(1Al) como se muestra en la Figura 4.13.

Lo anterior indica que en las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo (T=500 °C y 10% de H₂O en la alimentación) la desactivación de los catalizadores de Co-ZSM5 se debe a factores que involucran únicamente rearrreglos de las especies de Co, los cuales causan la pérdida irreversible de actividad para la reducción de los NO_x. Esto último es consistente con reportes en la literatura [68] y confirma que la desactivación a temperaturas iguales o menores a 500 °C es causada por la redistribución de las especies de Co.

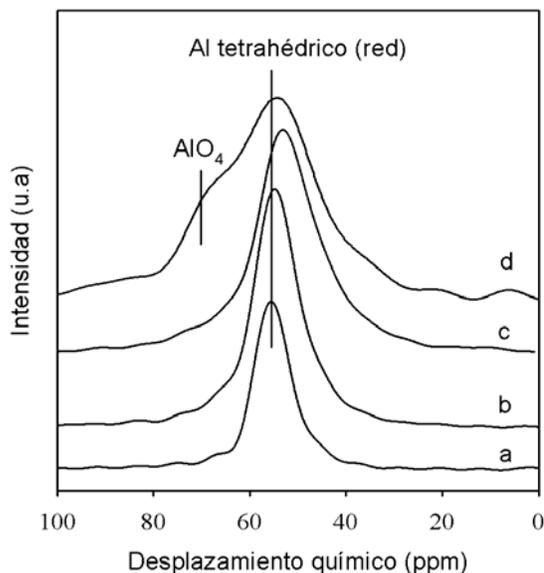


Figura 4.12 Espectros de MAS-NMR para ^{27}Al de a) Na-ZSM5, b) Co-ZSM5-0.34, c) Co-ZSM5-0.34 desactivada durante reacción a 500 °C con 10% de H_2O y d) Co-ZSM5-1.16 tratado a 800 °C con 10% de H_2O .

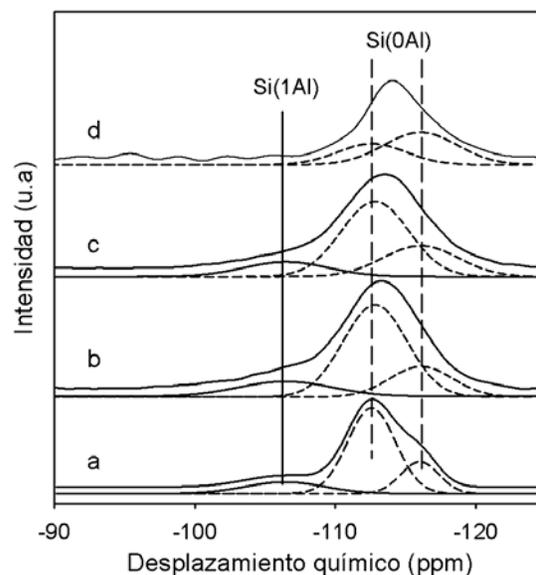


Figura 4.13 Espectros de MAS-NMR para ^{29}Si de a) Na-ZSM5, b) Co-ZSM5-0.34, c) Co-ZSM5-0.34 desactivada durante reacción a 500 °C con 10% de H_2O y d) Co-ZSM5-1.16 tratado a 800 °C con 10% de H_2O .

4.2.6 Reducción con H_2 (H_2 -TPR)

Para la asignación de los picos de reducción se realizó la caracterización de los estándares preparados con diferentes soportes por medio de la mezcla mecánica de éstos y la sal de acetato de Co (ver sección 3.3). Los sólidos se calcinaron a 500 °C y después se sometieron a tratamiento hidrotérmico a esta misma temperatura. A partir de los resultados obtenidos (Figura 4.14) y de reportes previos en la literatura [46, 68, 72, 75-78] se hicieron las asignaciones de los picos de reducción de la siguiente manera:

100–350 °C: Reducción de cristales de Co_3O_4 altamente dispersos localizados fuera de los poros de la zeolita.

350–600 °C: Reducción de CoOx estabilizado dentro de los canales de la zeolita.

600–1000 °C: Reducción de Co²⁺ unido a sitios de intercambio de la zeolita.

Al realizar la cuantificación del H₂ consumido calculando la relación H/Co (átomo/átomo) se observó que la cantidad consumida para el estándar Co₃O₄/γ-Al₂O₃ estuvo en concordancia con lo esperado teóricamente para la reducción del óxido de cobalto (Co₃O₄ + 4H₂ → 3Co^o + 4H₂O; i.e H/Co=8/3).

Tabla 4.2 Consumo de Hidrógeno de Co-ZSM5 y los catalizadores de referencia

Muestra	H/Co (átomo/átomo)			Total H/Co	Fracción ^a de Co
	100-350 °C	350-600 °C	600-1000 °C		
Co ₃ O ₄ (3%)-γ-Al ₂ O ₃	2.66	-	-	2.66	1.00
Co ₃ O ₄ (3%)-Na-ZSM-5	2.18	-	0.40	2.58	0.97
Co ₃ O ₄ (3%)-H-ZSM-5	2.05	-	0.44	2.49	0.94
Co-ZSM-5-0.23	nd	nd	nd	-	-
Co-ZSM-5-0.34	0.11	-	0.41	0.52	0.58
Co-ZSM-5-0.67	0.10	-	0.92	1.02	0.66
Co-ZSM-5-0.94	0.18	-	1.47	1.63	0.76
Co-ZSM-5-1.16	0.19	-	1.91	2.10	0.79

nd = No detectado; a = Fracción de Co en los catalizadores reducida por el H₂.

En el caso de los sólidos preparados a partir de la zeolita ZSM5, se observó una relación H/Co menor a la esperada, indicando que hubo interacciones de la zeolita y el cobalto que inhibieron la reducción de una fracción de éste (ver Tabla 4.2). Se ha reportado que una

fracción del Co se sitúa en posiciones de la zeolita que impiden su reducción por el H₂ [45, 59, 75, 79].

Por otro lado, se cuantificó el hidrógeno consumido en la reducción de los catalizadores a fin de verificar si existió saturación de los sitios de compensación de carga con el incremento de la carga metálica. En la Figura 4.15 se observa la relación lineal que guarda el consumo de hidrógeno con la señal de reducción asignada a Co²⁺, lo que sugiere que durante la síntesis de los catalizadores el cobalto en la zeolita no saturó los sitios disponibles, pues de otro modo debería alcanzarse un valor límite cuando la relación Co²⁺/Al es mayor a uno.

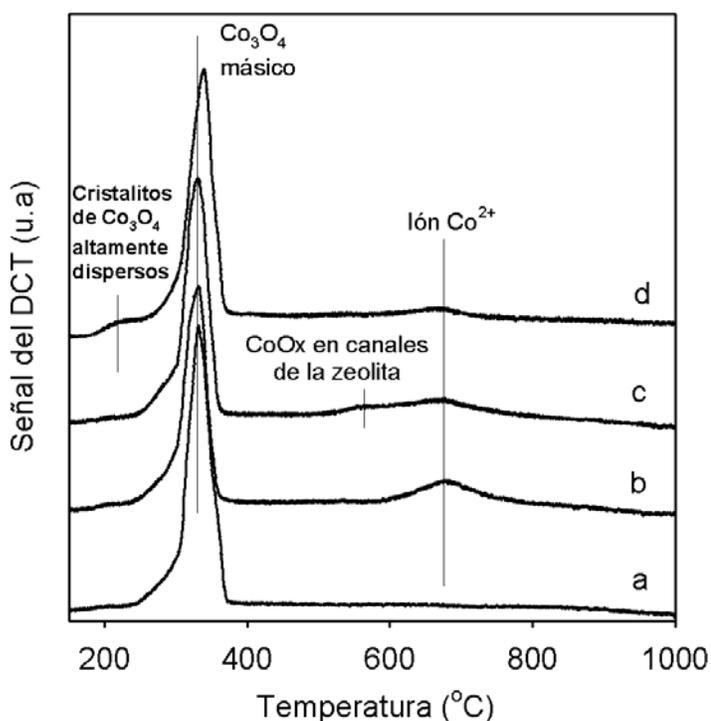


Figura 4.14 Patrones de reducción de los sólidos de referencia: a) Co₃O₄/γ-Al₂O₃; b) Co₃O₄/H-ZSM5; c) Co₃O₄/Na-ZSM5; d) Co₃O₄/Na-ZSM5 tratada a 500 °C por 17 h en una corriente de aire húmedo (33% de H₂O).

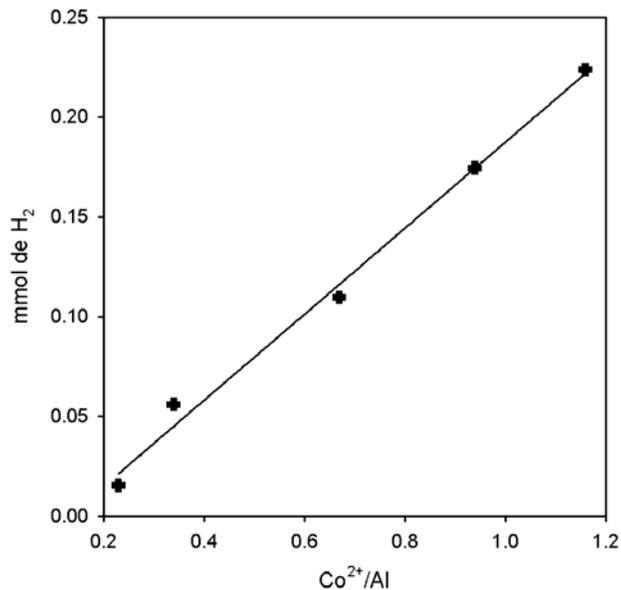


Figura 4.15 Cantidad de H₂ requerido para la reducción del Co²⁺ presente en los catalizadores en función del contenido metálico.

Es de notar que se presentó un corrimiento hacia mayor temperatura del máximo del pico asignado a la reducción de Co²⁺ conforme disminuye la carga metálica en el catalizador (Figura 4.16). Esto ha sido observado también en otros sistemas [80, 81], y pone de relieve que las especies de cobalto a bajos contenidos metálicos se encuentran fuertemente unidas a los sitios de intercambio (Si-O-Al); lo anterior, sumado a la gran distancia promedio que posiblemente hay entre las especies, dificulta también la reducción a Co⁰ y la compensación de los sitios de intercambio con protones [72,82].

A fin de ver el efecto que tiene la presencia de H₂O sobre los catalizadores, se decidió someterlos a tratamiento hidrotérmico a 500 °C por 17 h con flujo de aire y 33% v/v de H₂O en la corriente. El resultado de este tratamiento fue que el máximo del pico de reducción para el Co²⁺ se localizó prácticamente a la misma temperatura en todas las muestras, i.e. esta especie alcanzó una distribución similar en todos los catalizadores

(Figura 4.16). Asimismo, un pequeño hombro centrado a 550 °C aparece en todas las muestras tratadas hidrotérmicamente, lo que indica que existe un proceso (promovido por el H₂O) de rearrreglo del Co similar en todos los casos.

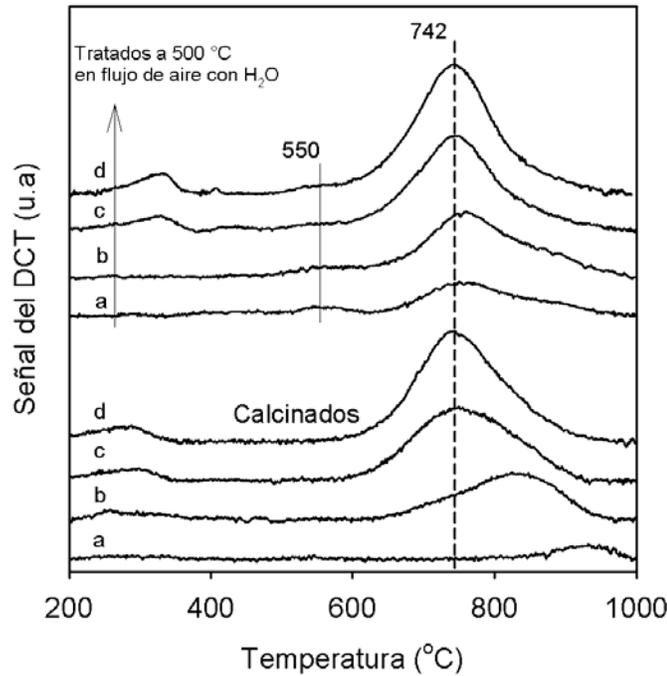


Figura 4.16 Patrones de H₂-TPR para los catalizadores: a) Co-ZSM5-0.34; b) Co-ZSM5-0.67; c) Co-ZSM5-0.94; d) Co-ZSM5-1.16, calcinados en N₂ y después de tratados durante 17 h a 500 °C en flujo de aire conteniendo 33% de H₂O.

Al caracterizar los catalizadores después de la reacción de reducción de NO_x en condiciones húmedas (10% de H₂O) a 500 °C por 12 hrs para los materiales con relación Co²⁺/Al de 0.94 y 1.16, se observó un ligero corrimiento hacia menor temperatura de la señal de reducción del Co²⁺ (Figura 4.17a y 4.17b). Paralelamente con el corrimiento de temperatura observado, apareció en el último catalizador una nueva señal centrada aproximadamente en 456 °C, la cual ha sido asociada con la reducción de CoO_x en los canales de la zeolita, y un crecimiento de la señal en la región T~ 230 – 250 °C, mientras que el catalizador Co-ZSM-5-0.94 bajo las mismas condiciones de reacción sólo mostró

el corrimiento hacia menor temperatura de la señal de reducción del Co^{2+} sin formación alguna de otras especies.

En la Figura 4.17 se muestran los patrones de H_2 -TPR para los catalizadores desactivados en condiciones estacionarias de reacción (ver Figura 4.5). Estos son bastante complejos, pero resalta el hecho de que no se obtiene señal de reducción abajo de $350\text{ }^\circ\text{C}$, lo que muestra que no hay formación de especies de óxido superficiales. Todos los catalizadores desactivados presentaron picos de reducción entre 350 y $600\text{ }^\circ\text{C}$, lo que indica formación de especies de óxido en los canales de la zeolita.

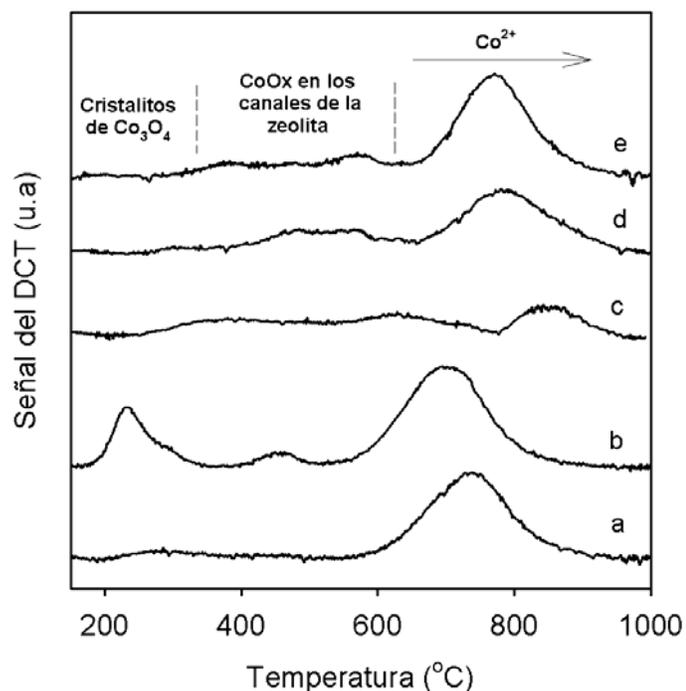


Figura 4.17 Patrones de H_2 -TPR para los catalizadores después de reacción a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de 10% de H_2O : a) Co-ZSM5-0.94 y b) Co-ZSM5-1.16 después de 12 h de operación; c) Co-ZSM5-0.34; d) Co-ZSM5-0.67; e) Co-ZSM5-1.16 después de operación por 80 h (ver figura 4.5).

También se observó que el pico atribuido a la reducción de Co^{2+} se desplazó hacia mayores temperaturas, implicando que una fracción de estos cationes fue más resistente a

la reducción, lo que podría explicar su menor actividad en la reducción de los NOx. La formación de especies de óxido junto con la estabilidad del Co^{2+} frente a su reducción pueden ser las causas de la desactivación irreversible de los catalizadores Co-ZSM5.

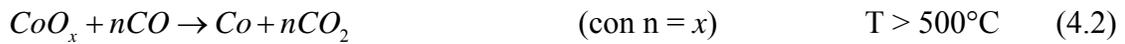
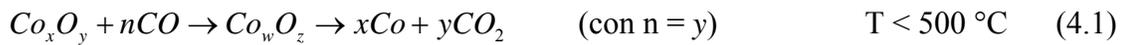
Los resultados anteriores sugieren que la redistribución del Co en los catalizadores no sólo fue causada por la presencia de H_2O , sino también por el hecho de efectuar la reacción de reducción de los NOx en ellos. Como ejemplo, los picos de reducción del catalizador Co-ZSM5-1.16 en la región de 100 a 350 °C fueron afectados de manera diferente después de 17 h en flujo de aire húmedo (ver Figura 4.16) y después de 12 h de reacción en presencia de H_2O (Figura 4.17b). Sachtler et al. [83] observaron un efecto comparable en el caso de Cu-ZSM5 cuando midieron la conversión de NO bajo condiciones secas después de interrumpir la alimentación de H_2O por intervalos determinados; se detectó una mayor caída en la conversión de NO cuando el catalizador operó con la mezcla de reacción completa ($\text{NO}/\text{O}_2/\text{HC}/\text{H}_2\text{O}$), en comparación con el caso en donde uno de los reactivos se hallaba ausente. Esta observación está siendo analizada actualmente en nuestro laboratorio como estudio complementario de esta tesis.

4.2.7 Reducción con CO (CO-TPR)

La caracterización de los sólidos utilizando la molécula de CO proporciona información en cuanto a la reducción de especies del tipo Co_xO_y , pues es un reductor más débil que la molécula de H_2 . Sin embargo, presenta dificultades experimentales debido a que existe un desplazamiento importante de la línea base al realizar varios experimentos de manera sucesiva. Lo anterior puede ser causado por la reacción de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$),

la cual pudiera estar depositando carbón continuamente en los filamentos del detector de conductividad térmica (DCT). Esto, sumado a la posibilidad de que esta reacción ocurra también en los catalizadores, provocó que las pruebas de caracterización en nuestro caso fueran sólo cualitativas, sin que se pudiera cuantificar el consumo de CO en la reducción de las especies de Co presentes en el catalizador.

El esquema de reducción que se propone para las especies de cobalto existentes en nuestros sólidos es el siguiente [72]:



Los perfiles de reducción de los catalizadores fueron procesados matemáticamente para ajustar la línea base y poder detectar cambios. Como se muestra en la Figura 4.18, existen tres picos de reducción bien definidos al reducir los sólidos de Co₃O₄-soporte utilizados como estándar, dos de ellos a T < 500 °C y el último a T > 500 °C. En el caso de la γ -Al₂O₃ estos picos están aproximadamente a 390, 410 y 560 °C, mientras que en el caso de la ZSM5 están en 360, 410 y 680 °C. Lo anterior sugiere arreglos diferentes del óxido en función del soporte, pues el primer y último pico están a temperaturas muy diferentes en cada uno de los soportes. Asimismo, los procesos a T < 500 °C están relacionados con la reacción 4.1, probablemente reduciendo las especies Co₃O₄ (<400 °C) y Co₂O₃ (410 °C), mientras que los picos a T > 500 °C se deben a la reacción de reducción del CoOx (reacción 4.2).

Observando los resultados obtenidos en la reducción de los catalizadores Co-ZSM5 calcinados previamente en flujo de aire a 500 °C (Figura 4.19), hay claramente sólo un pico de reducción en ellos que corresponde de acuerdo a nuestra asignación, a la reducción de la especie CoOx. Además, al igual que en el caso de la reducción por H₂ de los catalizadores, se observa un corrimiento hacia mayor temperatura conforme disminuye el contenido metálico de los sólidos.

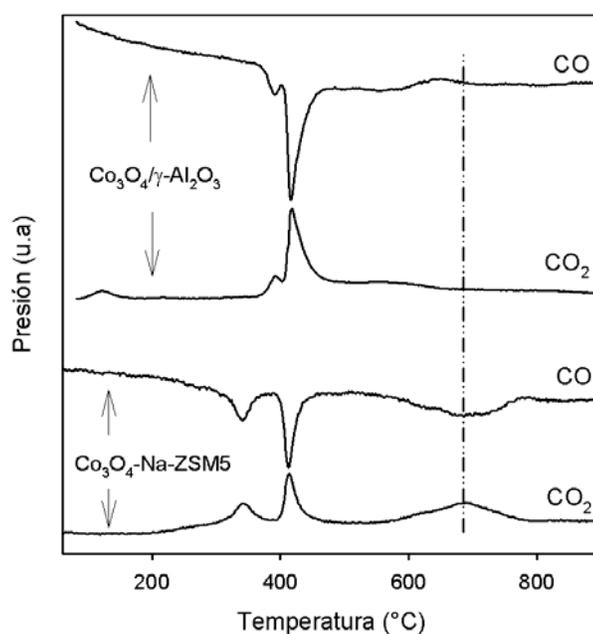


Figura 4.18 Patrón de CO-TPR seguido por espectrometría de masas para los sólidos preparados a partir de la mezcla de acetato de cobalto y Na-ZSM5 o γ -Al₂O₃ calcinados en aire a 500 °C.

Es de notar que en este caso no se esperaba obtener señal de reducción a alta temperatura ($T > 500$ °C) dado que se presumía encontrar sólo especies de Co tipo cationico (Co²⁺) aisladas, las cuales no reaccionarían con el CO. Esto indica que las especies de Co no están completamente aisladas dentro de los canales de la zeolita, existiendo interacción de

éste con átomos de oxígeno (CoOx). Esto se espera ocurra con mayor intensidad conforme se incremente la carga metálica.

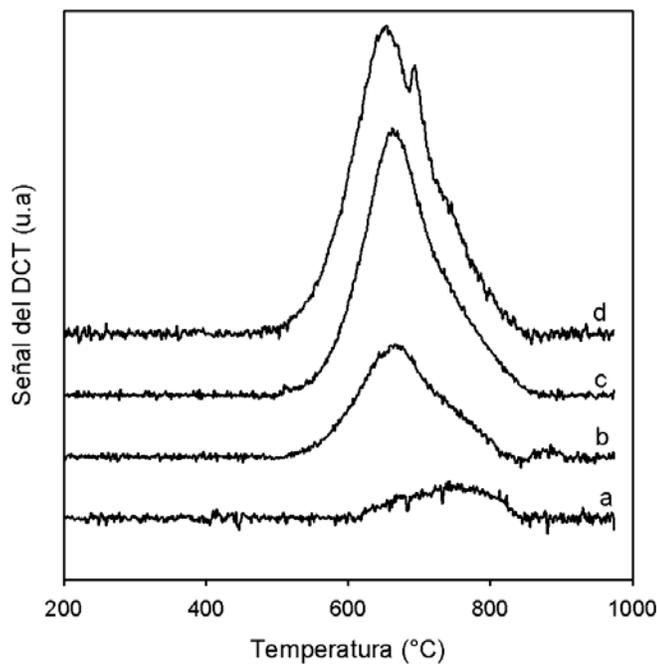


Figura 4.19 Patrones de CO-TPR para los catalizadores: a) Co-ZSM5-0.34, b) Co-ZSM5-0.67, c) Co-ZSM5-0.94 y d) Co-ZSM5-1.16.

Sachtler et al. [72] atribuyeron el pico de reducción de $T > 500$ °C a la reacción de desplazamiento de gas de agua ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). En este caso, el H_2O provendría de la deshidroxilación de los sitios Brönsted. Sin embargo, si éste fuera el caso, se esperaría que el pico de reducción no aumente conforme se incrementa la carga metálica, pues la cantidad de sitios Brönsted disminuye (o se mantiene constante, ver Figura 4.10) conforme se incrementa el contenido del Co. Como se observa en la Figura 4.19, nuestros resultados muestran lo contrario.

Los patrones de reducción con H_2 y CO fortalecen la hipótesis de que al incrementar el contenido metálico en los catalizadores aumentan también las interacciones entre átomos

de Co a través de átomos de oxígeno. Esto a su vez podría explicar el corrimiento hacia menor temperatura de los picos de reducción (principalmente en los H₂-TPR), pues las especies CoO_x son más fácilmente reducibles que las especies de Co²⁺ aisladas (ver Figuras 4.16 y 4.19).

4.2.8 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Esta técnica proporciona información de capas superficiales del material [84, 85], permitiendo obtener información valiosa de la naturaleza de las especies de Co presentes en los sólidos. En la Figura 4.20 se muestran los espectros obtenidos para la señal de energía de enlace (EE) del Co (2p_{1/2} y 2p_{3/2}) para los catalizadores Co-ZSM5-0.34 y Co-ZSM5-0.94, antes y después de reacción en condiciones húmedas (10% H₂O) a 500 °C por t >12 h. La EE para el Co2p_{3/2} a 779-780 eV se ha asignado a especies Co³⁺, generalmente asociado al Co₃O₄, mientras que la EE a 781-783 eV corresponde a especies Co²⁺, asignándose también esta señal al Co²⁺ posicionado en sitios de intercambio en zeolitas [50, 84, 86, 87].

Debido a la dificultad de separar experimentalmente las contribuciones de las especies Co³⁺ y Co²⁺, se realizó la desconvolución de las curvas para observar de mejor manera los cambios ocurridos en los catalizadores (Figura 4.20). El hecho que los catalizadores muestren señal asociada a Co³⁺ antes de reacción puede estar relacionado a la presencia de oligómeros de Co formados durante la síntesis. Conforme se incrementa el contenido metálico en los catalizadores, la señal a 779-780 eV también aumenta, tal como se ha discutido en las anteriores secciones. Por otra parte, la separación entre las señales de

Co2p_{3/2} y Co2p_{1/2} (acoplamiento espín-orbita) corrobora también la presencia preponderante de la especie Co²⁺ en los catalizadores ($\Delta 2p \sim 15.7-16.0$) [87].

En los catalizadores desactivados a 500 °C en presencia de 10% de H₂O en la corriente de reacción hubo un incremento en la especie Co³⁺ en comparación con los que únicamente se calcinaron (Tabla 4.3). Esto evidencia la formación de especies de óxido de cobalto a partir de Co²⁺, lo que concuerda con lo encontrado hasta ahora respecto a la formación de especies de óxido en los catalizadores desactivados.

Tabla 4.3 Energías de enlace (EE) de catalizadores Co-ZSM5 antes y después de reacción.

Muestra	Co 2p _{3/2}			$\Delta 2p^c$ (eV)	As/Ap _{3/2} ^d
	Co ³⁺ (%) (779.2 eV)	Co ²⁺ (%) (781.3 eV)	Co ³⁺ /Co ²⁺ átomo/átomo		
Co-ZSM5-0.34 SR ^a	13.6	86.4	0.233	16.14	0.513
Co-ZSM5-0.34 CR ^b	16.7	83.3	0.575	15.56	0.470
Co-ZSM5-0.94 SR ^a	25.1	74.9	0.119	15.94	0.500
Co-ZSM5-0.94 CR ^b	32.4	67.6	0.155	15.95	0.540

a: Muestras sin reacción (SR); **b:** Muestras con reacción en presencia de 10% de H₂O (CR); **c:** Separación entre el punto medio de los picos de Co2p_{3/2} y Co2p_{1/2}; **d:** Relación de las áreas del satélite y el pico Co2p_{3/2}

Por otro lado, la relación de área entre el pico de Co2p_{3/2} (Ap_{3/2}) y su satélite (As) permite inferir también los cambios sufridos por los catalizadores. Se ha reportado que la presencia de Co²⁺ causa señales intensas en los satélites, mientras que con la señal de Co³⁺ normalmente no son intensas [87, 88].

La Tabla 4.3 muestra que la relación As/Ap_{3/2} para el catalizador Co-ZSM5-0.34 disminuye de manera apreciable al desactivarse el catalizador, lo que es otra evidencia de

la presencia importante de especies de óxido de Co. Por otro lado, el catalizador Co-ZSM5-0.94 presenta una mayor relación $A_{s}/A_{p_{3/2}}$ después de reacción en comparación con la muestra calcinada.

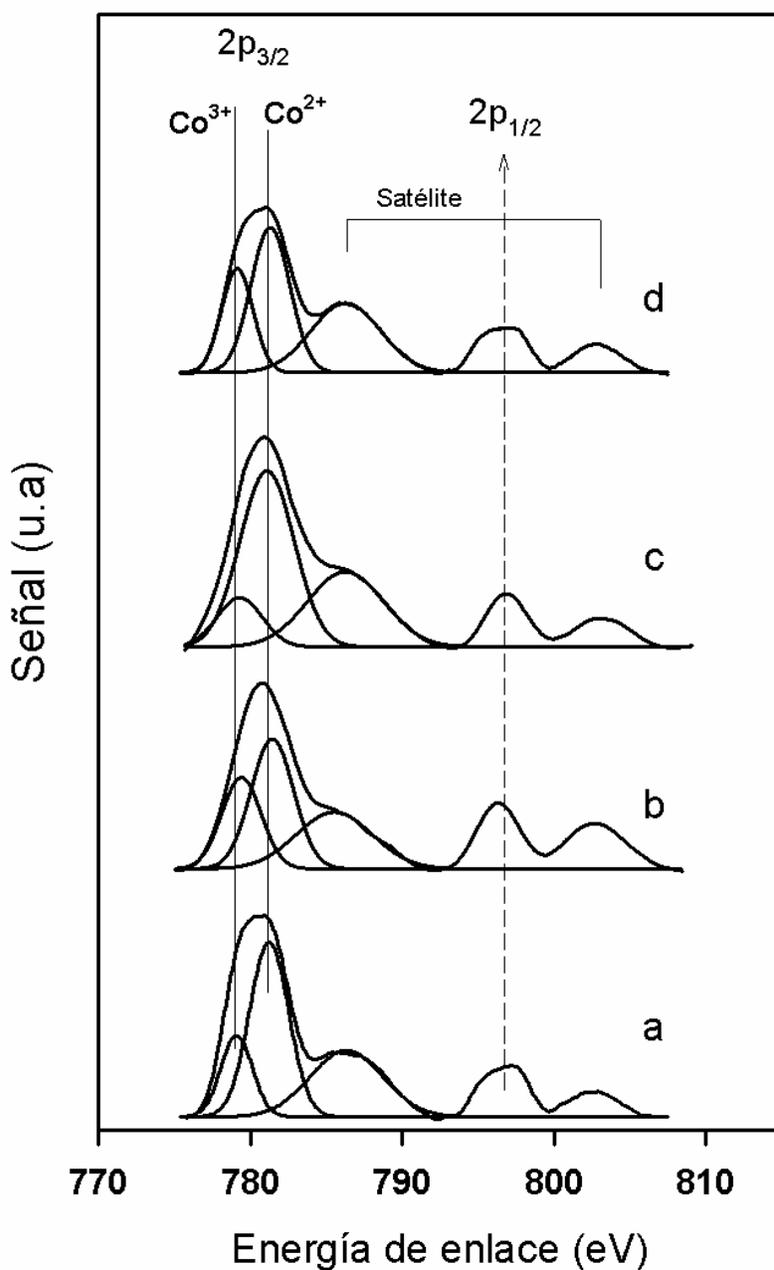


Figura 4.20 Espectros de XPS para los catalizadores Co-ZSM5-0.34 y Co-ZSM5-0.94 antes (a,c) y después de reacción (b,d) respectivamente.

Se ha reportado que la especie CoO aparece a una EE aproximadamente de 782.3 eV [89], la cual podría estar traslapada con la señal obtenida en los espectros, principalmente en la región en donde se encuentra el satélite. Lo anterior involucraría que la señal del CoOx incrementa artificialmente la intensidad del satélite en el catalizador Co-ZSM5-0.94 operado en condiciones hidrotérmicas a largos tiempos de reacción, causando el incremento observado en la relación $A_s/A_{p_{3/2}}$ (Tabla 4.3)

Los anteriores resultados corroboran nuevamente que los catalizadores con menor cantidad de Co son más susceptibles de sufrir modificaciones en presencia de H₂O en la mezcla de reacción, al dispersarse el Co presente (ver Figura 4.17) y generar óxidos, lo que explica el porqué sufren una desactivación más rápida.

4.2.9 Espectroscopia UV-vis

Antes de entrar al análisis de los resultados con esta técnica, se debe mencionar que tanto la intensidad de las bandas, como la presencia de éstas, son función del tamaño de partícula así como del pretratamiento de la muestra. Por ello es muy difícil la cuantificación y en ocasiones el análisis de las especies observadas en los espectros, lo que ya ha sido discutido en la literatura [90].

Para la asignación de las bandas se utilizaron los tres sólidos de referencia preparados a partir de acetato de cobalto. En estos sólidos se pudo distinguir la presencia de las bandas atribuidas a Co₃O₄ (760 y 400 nm) [91], Co²⁺ en simetría tetraédrica (Co²⁺ T_h ~501, 579 y 644 nm) [92-96] y Co³⁺ en simetría tetraédrica distorsionada (Co³⁺ T_{hd} ~300 nm) [97], siendo distinta la intensidad de cada banda en cada uno de los soportes preparados (Figura 4.21). Por otra parte, en los catalizadores frescos se observaron las tres bandas del

Co^{2+} , así como una banda pequeña debajo de los 400 nm, la cual puede corresponder a especies CoOx en los catalizadores (Figura 4.22).

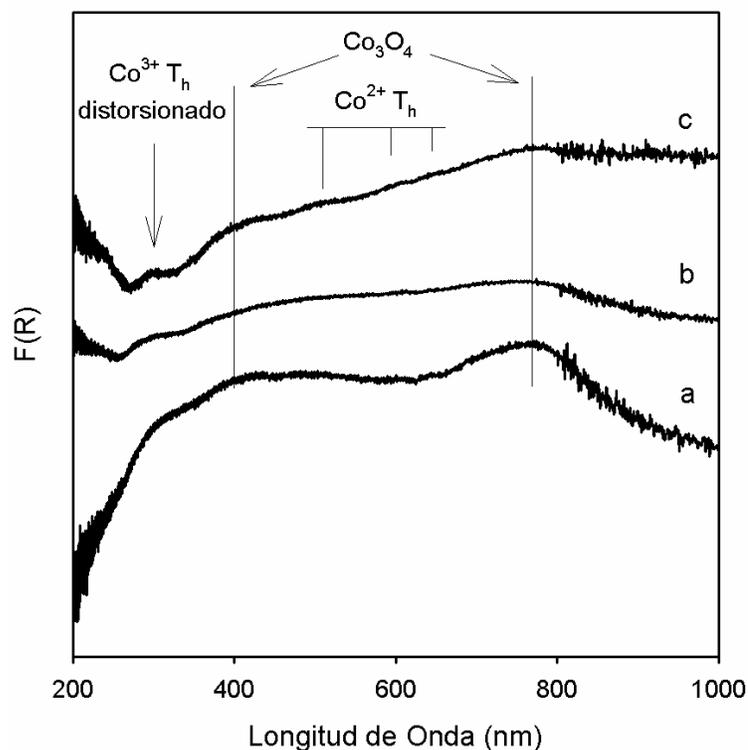


Figura 4.21 Espectros de UV-vis para los sólidos de referencia: a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Na-ZSM5}$ y c) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{H-ZSM5}$.

Es de notar que en el catalizador Co-ZSM5-0.23 es significativa la intensidad de la banda atribuida a $\text{Co}^{3+} \text{T}_{\text{hd}}$ en comparación con los otros catalizadores, en los cuales no se observa su presencia. Se observa, asimismo, la presencia de una pequeña banda centrada en 350 nm (Figura 4.22), la cual, tomando en cuenta los resultados obtenidos por XPS, puede corresponder a especies tipo CoOx . Como ya se mencionó (sección 4.2.8) estas especies pueden ser oligómeros de Co (óxidos de Co) formados durante la síntesis del catalizador.

Por otra parte, al caracterizar los catalizadores desactivados durante reacción en condiciones húmedas, se observó la presencia de la banda asignada a la especie $\text{Co}^{3+} \text{T}_{\text{hd}}$ (Figura 4.23).

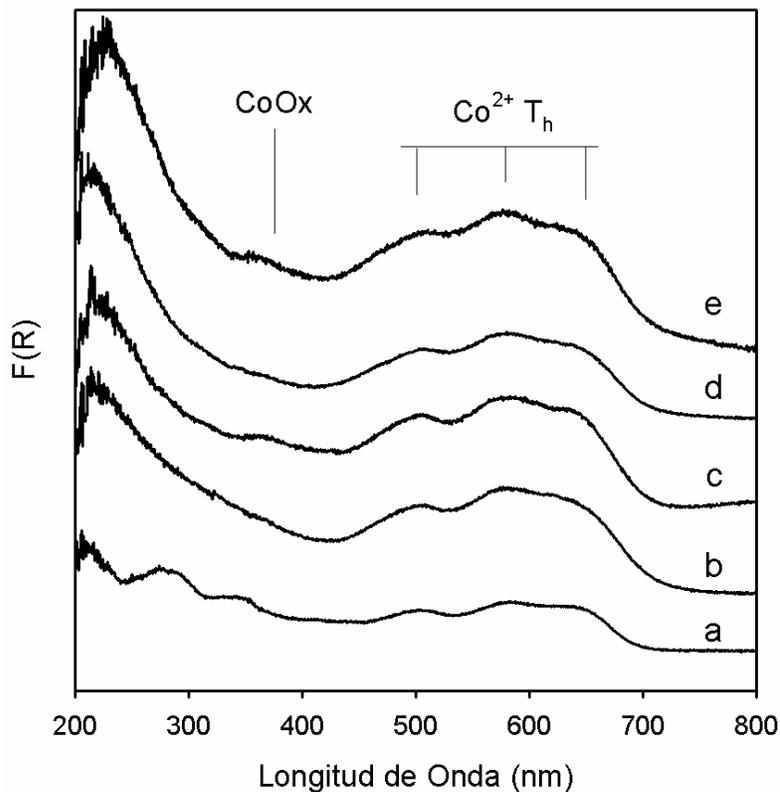


Figura 4.22 Espectros de UV-vis para los catalizadores: a) Co-ZSM5-0.23; b) Co-ZSM5-0.34; c) Co-ZSM5-0.67; d) Co-ZSM5-0.94; y e) Co-ZSM5-1.16.

La presencia de esta especie sugiere que existe formación de especies tipo CoOx a partir del Co^{2+} durante la desactivación del catalizador. Esto nos llevó a caracterizar los catalizadores por adsorción-desorción de NO *in-situ*, pues la descomposición de las moléculas de NO adsorbidas sobre los sitios cationicos de Co genera N_2O (sección 4.2.1), y promueve la formación de óxidos, probablemente de la manera siguiente:



Con $n=2p$ y $p \geq 1$

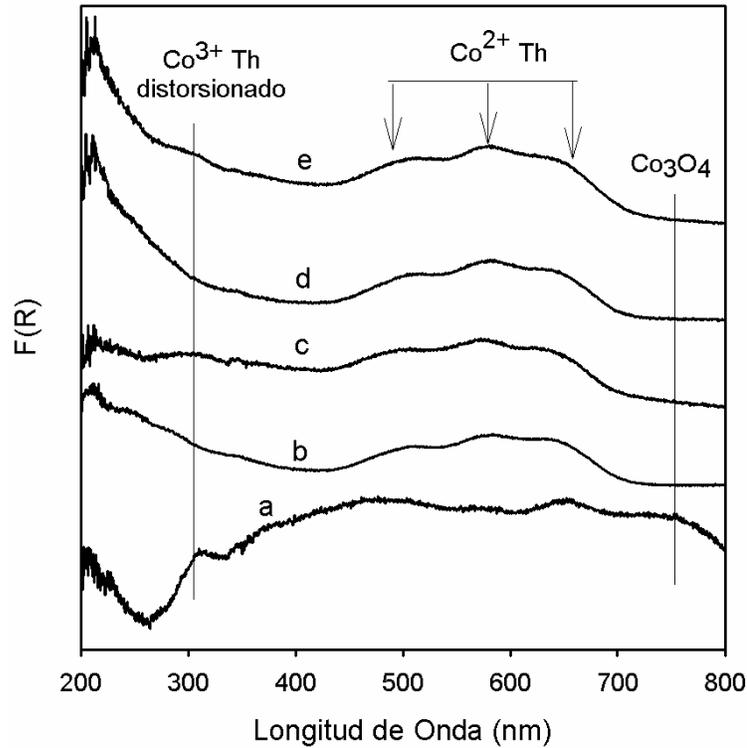


Figura 4.23 Espectros de UV-vis para los catalizadores: a) $Co_3O_4/H-ZSM5$; b) $Co-ZSM5-0.34$ antes de reacción; c) $Co-ZSM5-0.34$ desactivado; d) $Co-ZSM5-0.94$ antes de reacción; e) $Co-ZSM5-0.94$ desactivado. Catalizadores desactivados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con 10% de H_2O en la alimentación al reactor.

Al desorber la molécula de NO a temperatura programada se observó la formación de una banda ancha entre 300 y 450 nm al llegar a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Esta banda se sobrepone a la relacionada con la especie $Co^{3+} Th_{hd}$ y sugiere la presencia de especies CoO_x en los sólidos (Figura 4.24). Conforme se incrementa el contenido metálico en los sólidos aumenta el traslape de las banda, observándose que de forma paralela la banda atribuida a las especies $Co^{2+} Th_h$ se hace menos intensa, lo cual indica que las especies de Co^{2+} son las

precursoras de la formación de especies Co^{3+} . Aún permanece como una incógnita el cómo se equilibran las cargas en los sitios de intercambio de la zeolita. Además, la falta de la banda a 760 nm sugiere que la formación de las especies tipo Co_3O_4 es mínima o inexistente después de desorber el NO, por lo que el proceso dominante al parecer es el sugerido en la reacción 4.3.

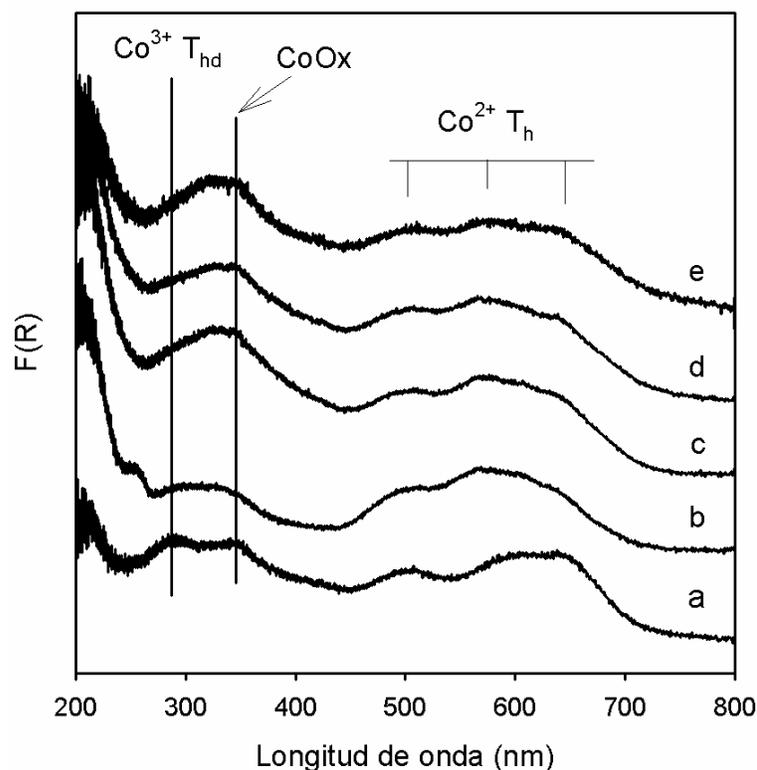


Figura 4.24 Espectros de UV-vis después de desorber NO a 350 °C en flujo de N_2 : a) Co-ZSM5-0.23; b) Co-ZSM5-0.34; c) Co-ZSM5-0.67; d) Co-ZSM5-0.94; e) Co-ZSM5-1.16.

4.2.9.1 Actividad del Co^{2+} en la reducción de NOx

Wichterlova et al. [98, 99] reportaron la probable ubicación de los cationes Co^{2+} en la zeolita ZSM5 (Figura 4.25). Ellos asignaron tres sitios en donde se puede posicionar el Co^{2+} en la zeolita ZSM5, y fueron relacionados a las señales de UV-vis en base a la desconvolución de sus espectros de la siguiente manera:

- I) Sitio- α : coordinado con el rectángulo de cuatro oxígenos creando paredes a lo largo del canal recto; asignado sólo a una banda de absorción centrada a ~ 662 nm.
- II) Sitio- β : posicionado en el anillo deformado de seis miembros en la intersección entre el canal recto y el sinusoidal; asignado a cuatro bandas de absorción localizadas en el intervalo 625-471 nm.
- III) Sitio- γ : localizado en el canal sinusoidal; asignado a dos bandas de absorción en el intervalo 497-454 nm.

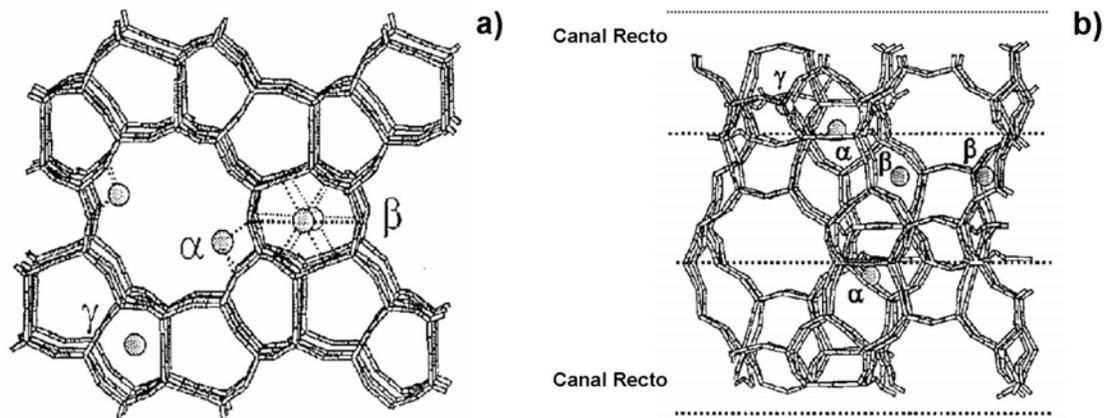


Figura 4.25 Probable ubicación del catión Co^{2+} en la zeolita ZSM5; a) Vista frontal, b) vista lateral [99].

Ellos asignaron el número de bandas descritas arriba a cada sitio con base a la desconvolución de los espectros y a la presencia de bandas que se manifestaron al incrementar la carga metálica de los catalizadores. Sin embargo, lo hicieron con otro tipo de materiales zeolíticos (FER, MOR) y lo extrapolaron a la zeolita ZSM5. En nuestros espectros no observamos la aparición de nuevas bandas con el incremento en carga metálica, por lo que en la desconvolución sólo se utilizaron tres bandas centradas en 644 (α), 579 (β) y 501 (γ) nm que cubren los intervalos usados por Wichterlova et al. Esta fue

la manera más objetiva de describir los cambios del Co en los catalizadores Co-ZSM5. Se midió la concentración relativa (CR) definida como $CR=(A_B/A_T *100)$, en donde A_B es el área la banda atribuida al sitio α , β o γ , y A_T es el área total medida para el $Co^{2+} T_h$ (~450 a 750 nm).

Los resultados obtenidos para el comportamiento de los sitios α y β en función del contenido de Co en los catalizadores Co-ZSM5 (Figura 26a) son diferentes respecto a lo reportado por Wichterlova et al. [99]. Ellos reportan una tendencia inversa a la observada en este trabajo. No obstante, en ambos estudios se coincide en que los sitios ocupados más abundantes son el β y α , mientras que el γ fue el menos ocupado.

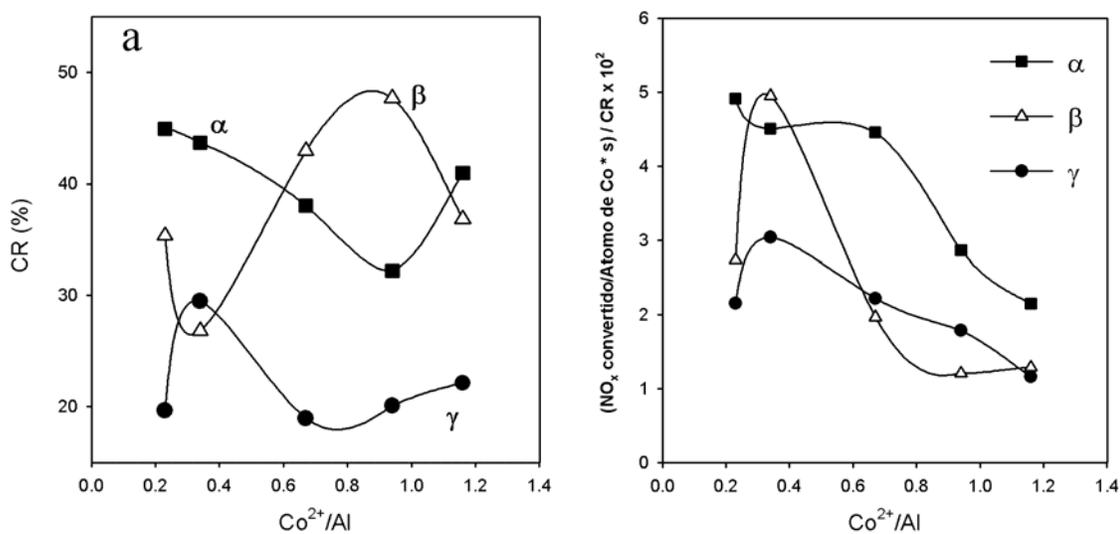


Figura 4.26 Comportamiento de los sitios α , β y γ en función del contenido de Co, para los catalizadores Co-ZSM5 calcinados en N_2 . a) Concentración relativa (CR) y b) Relación entre los NO_x convertidos a 500 °C por átomo de Co por segundo en condiciones secas y la concentración relativa.

Al relacionar las moléculas de NO_x convertidas a 500 °C por átomo de Co en condiciones secas por la concentración relativa (CR) de las bandas, se observó que el sitio α presentó una actividad superior al de los otros sitios, mientras que el sitio β presentó un

incremento significativo a bajos contenidos metálicos, para después decrecer ligeramente alcanzando un valor prácticamente constante a $\text{Co}^{2+}/\text{Al} \geq 0.8$ (Figura 4.26b).

Este resultado resulta razonable al observar la posición propuesta en la Figura 4.25. El acceso a los sitios sigue el orden $\alpha > \beta > \gamma$ debido al tamaño de los anillos en los que se sitúan. No obstante, Wichterlova et al. [99] reportaron mayor actividad de reducción de NO con CH_4 de los sitios β seguidos por el α en la zeolita MFI (o ZSM5), aunque ellos esperaban lo contrario. En su estudio justifican la mayor actividad del sitio β por medio de suposiciones acerca de intermediarios de reacción y mediciones de XRD con suposiciones geométricas de la estructura de las zeolitas, concluyendo con ello que la distancia entre los átomos de Co posicionado entre el canal recto y el sinusoidal es menor que en los otros sitios. En nuestro caso, los resultados de actividad de los sitios de Co concuerdan con lo esperado en la Figura 4.25, aportando certeza a nuestros resultados de UV-vis y proporcionando información fundamental de cuales sitios son más activos en este catalizador.

4.2.9.2 Efecto sobre el Co^{2+} con la adsorción-desorción de NO

La identificación de los cambios en la distribución para cada uno de los sitios (α , β y γ) de manera independiente podría proporcionar información concerniente a la forma en que contribuyen a la desactivación del catalizador. Por tal motivo se realizó la prueba *in situ* de adsorción de NO y su posterior desorción a temperatura programada para determinar los cambios de las bandas del Co^{2+} T_h . Como ya se vio antes, la desorción de NO de los sitios Co^{2+} promueve la formación de especies tipo óxido, situación que puede ser útil para saber qué sitios son los más propensos a sufrir dicho cambio. Se realizó la

desconvolución del triplete correspondiente a la especie Co^{2+}T_h , normalizando las áreas de las bandas respecto a la observada en el catalizador deshidratado a 500 °C con flujo de N_2 .

Como se observa en las Figuras 4.27a y 4.27b, el sitio α muestra un comportamiento prácticamente lineal al desorber el NO para los catalizadores con relaciones $\text{Co}^{2+}/\text{Al} < 0.67$, mientras que arriba de este valor el comportamiento lineal sólo se observa hasta los 200 °C. Es de notar que la señal de este sitio es la que más disminuye al realizar la adsorción de NO, hasta prácticamente desaparecer, siendo sólo ligeramente visible en los catalizadores con mayor contenido metálico (ver Figura 4.27d y 4.27e).

Por su parte, el sitio β es el que menos se ve afectado con la adsorción de NO. Además, muestra una rápida recuperación e incluso un incremento en su intensidad respecto a la inicial en todos los casos, alcanzando un máximo en 200 o 250 °C, con excepción del catalizador con el menor contenido metálico, en el cual el máximo se alcanza a los 100 °C. La intensidad de la banda debida a este sitio disminuye después de alcanzar el máximo conforme se incrementa la temperatura de desorción. No obstante, nunca disminuye de manera significativa, alcanzando prácticamente el 80% de su intensidad original al final de la prueba en todos los casos.

En el caso del sitio γ , éste presenta también una substancial disminución al adsorber el NO, situándose en todos los casos entre los sitios α y β . Es de notar que este sitio sigue muy de cerca la tendencia del sitio α durante la desorción del NO, aunque en todos los casos es el que presenta una menor recuperación en los catalizadores al llegar la temperatura de desorción a 350°C.

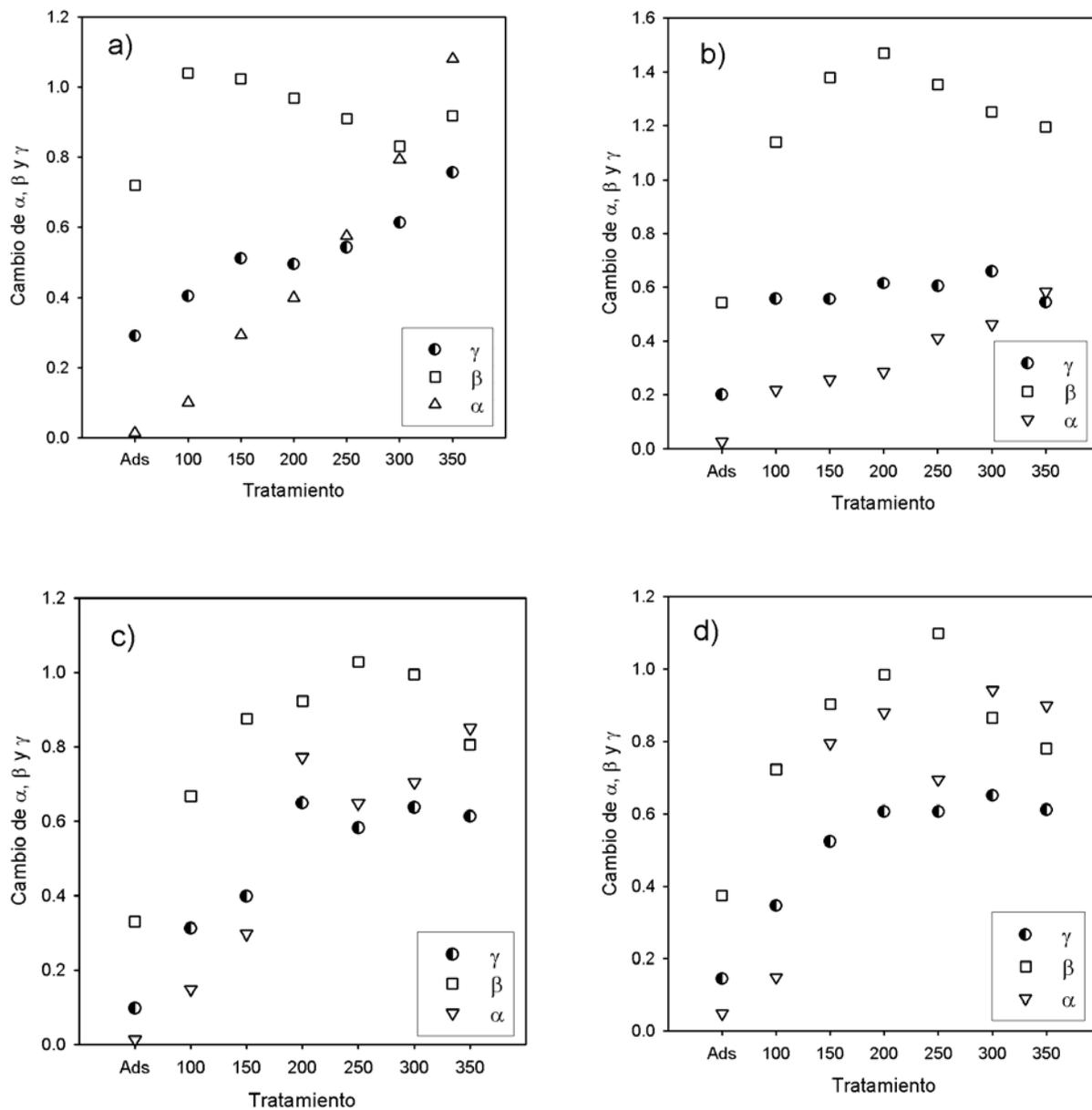


Figura 4.27 Comportamiento de los sitios α , β y γ respecto a la adsorción-desorción de NO. a) Co-ZSM5-0.23, b) Co-ZSM5-0.34, c) Co-ZSM5-0.67, d) Co-ZSM5-0.94. Las señales de cada sitio fueron normalizadas respecto a las obtenidas en el catalizador deshidratado a 500 °C.

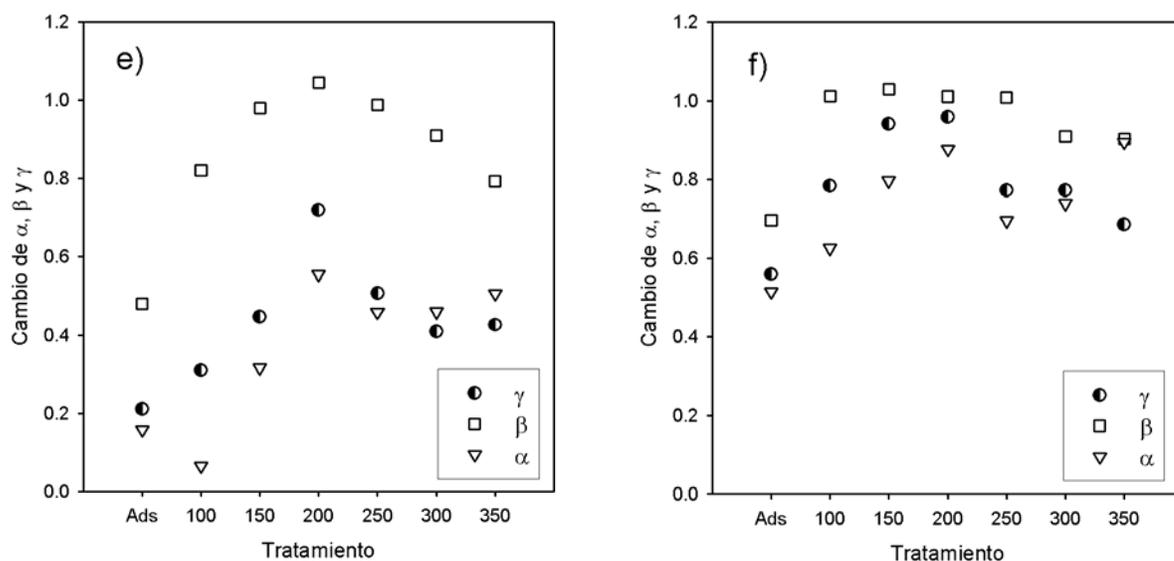


Figura 4.27 (Continuación). Comportamiento los sitios α , β y γ respecto a la adsorción-desorción de NO. e) Co-ZSM5-1.16 y f) Co-ZSM5-1.16 desactivado durante reacción. Las señales de cada sitio fueron normalizadas respecto a las obtenidas en el catalizador deshidratado a 500 °C.

Los resultados anteriores sugieren que las especies α (644 nm) y γ (501 nm) pudieran ser las que se conjuguen para formar las especies CoOx después de la desorción de NO, mientras que al parecer la β (579 nm) es la que permanece aislada (Co^{2+}) al terminar el proceso de desorción. Esto sugiere que éste sitio alcanza un estado más estable respecto a los otros.

En la Figura 4.27f se muestra la desorción de NO del catalizador Co-ZSM5-1.16 desactivado a 500 °C a $t > 12$ h en condiciones húmedas. Como se observa en comparación con la Figura 4.27e, la disminución en la intensidad de la señal debida a la adsorción de NO en todos los sitios es considerablemente menor en comparación con el catalizador sin reacción, observándose que a 350 °C las señales asociadas a los sitios α y β se recuperan en mayor medida que la debida al sitio γ . Las señales de los sitios α , β y γ observadas en el catalizador desactivado seguramente corresponden a las especies más

aisladas de Co^{2+} que quedan en el catalizador, es decir, las que carecen de vecinos inmediatos, permaneciendo fuertemente retenidas por la carga que deben compensar en los sitios de la zeolita. Esto puede explicar los desplazamientos hacia alta temperatura del pico asociado a la reducción del Co^{2+} en los patrones de H_2 -TPR de los catalizadores desactivados (Figura 4.17).

4.3 Esquema de desactivación

El corrimiento del pico de reducción (H_2 -TPR) cuando se introduce agua a la corriente de alimentación del reactor sugiere que el agua favorece la migración de las especies de Co, probablemente mediante su hidrólisis. Se han reportado resultados similares para varios sistemas de óxidos en donde la redistribución es favorecida por la presencia de H_2O [69, 100-103]. Asimismo, se ha reportado que la formación de hidróxidos del metal puede ser la forma en que ocurre su dispersión [104].

Nuestros resultados sugieren que la ruta de desactivación durante reacción involucra la migración del cobalto derivada de su hidrólisis ($\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{M}(\text{OH})]^+ + \text{H}^+$), como resultado de la adsorción competitiva del H_2O sobre los sitios activos [31], y el subsiguiente reposicionamiento en la estructura de la zeolita favorecida por la presencia de sitios Brønsted o grupos SiOH (terminales o defectos de la estructura) cercanos a ellos [57]. Kharas et al. [105] propusieron un escenario parecido para la desactivación del catalizador Cu-ZSM5, sugiriendo que primero el H_2O reemplaza al Cu en los sitios de compensación de carga en la zeolita, con lo cual se provoca la migración del ión de Cu como consecuencia de su reemplazo.

En el presente estudio, el efecto de reacomodo es inicialmente evidenciado por el aumento en la conversión de NOx observado desde la introducción del H₂O a la alimentación del reactor, pues sugiere que los hidróxidos metálicos se sitúan inicialmente en sitios de intercambio libres en la zeolita. Posteriormente a este reposicionamiento comienza la formación de oxihidróxidos (semillas) por la coalescencia de estos hidróxidos, para continuar finalmente con el crecimiento de cristalitos de óxido (Figura 4.28). De forma simultánea, este reposicionamiento deja algunos cationes Co²⁺ posicionado en sitios en donde adquiere mayor estabilidad, los cuales pueden ser considerados como núcleos fantasma, es decir, aquellos que no llegaron a desarrollarse como semillas del óxido.

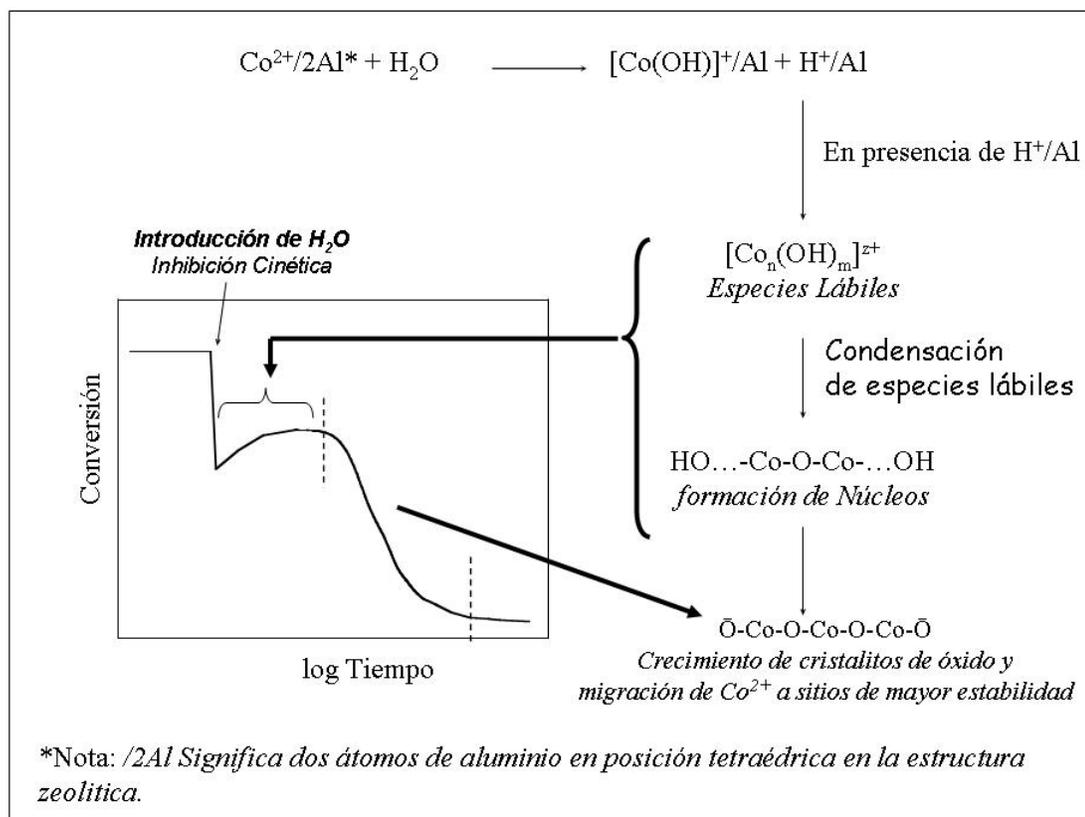


Figura 4.28 Esquema sugerido para la desactivación de los catalizadores Co-ZSM5 a T ≤ 500 °C en presencia de H₂O en la alimentación al reactor [57].

Este esquema permite explicar porqué el catalizador con menor contenido metálico sufrirá desactivación rápida, ya que éste tiene mayor posibilidad de formar sitios Brönsted por hidrólisis de los cationes presentes (aunados a los que el catalizador posee debido al procedimiento de intercambio iónico). Los catalizadores de mayor carga metálica presentarán mejor estabilidad debido a la mayor cantidad de sitios de intercambio ocupados, disminuyendo la cantidad de sitios Brönsted disponibles para la migración. Sin embargo, la desactivación en los catalizadores con alta carga metálica se hará evidente una vez que la formación de oxihidróxidos haya removido los suficientes sitios de Co para iniciar el crecimiento de cristalitas de óxido [57].

4.4 Modelo de desactivación

No hay información en la literatura acerca de la nucleación y el proceso de sinterizado (crecimiento de cristalitas de óxido) ocurrido durante el proceso de reacción catalítica en sistemas zeolíticos como el utilizado en este estudio, por lo cual nuestra propuesta es la primera que describe la probable ruta de desactivación del catalizador Co-ZSM5. Proponemos considerar la desactivación de Co-ZSM5 por H₂O como un fenómeno de estado sólido, en el cual hay formación de cristalitas derivados de la formación de los oxihidróxidos propuestos en la Figura 4.29. La ecuación general de crecimiento de cristalitas para sistemas que pueden tener crecimiento tridimensional y que se ha encontrado ajusta en gran medida a casos de transformación en fase sólida, es la llamada ecuación de Avrami-Erofe'ev (A-E) [106] (Apéndice)

$$[-\ln(1-\sigma)]^{\frac{1}{n}} = k_d(t-t_o) \quad (4.5)$$

En donde σ es la fracción del crecimiento de cristalitos de óxido, k_d es la constante de crecimiento de los cristalitos y $n = \delta + \lambda$, en donde δ representa el número de pasos involucrados en la formación de los cristalitos y λ representa la dimensión espacial en la cual éstos crecen (uni-, bi-, o tridimensional). Esta ecuación toma en cuenta la formación de cristalitos de óxido y la formación de núcleos fantasma, en este caso el Co^{2+} en posición aislada.

Se determinó la nucleación de sitios (S) en el catalizador respecto al tiempo utilizando la fracción σ multiplicada por el número de sitios disponibles al inicio ($0 < S_o < 1$) en los catalizadores (nucleación aleatoria):

$$S = S_o \sigma \quad (4.6)$$

o, en otras palabras:

$$S = S_o [1 - \exp(-(k_d * (t - t_o)^n)] \quad (4.7)$$

Si consideramos que la pérdida de actividad de los catalizadores corresponde al avance de la nucleación de los sitios, podemos usar la relación anterior para determinar los parámetros cinéticos durante la nucleación de los sitios metálicos en el catalizador. La expresión para la desactivación (pérdida de sitios activos) está dada por

$$\theta = (1 - S) \quad (4.8)$$

En donde θ representa la desactivación debida a la nucleación y crecimiento de cristalitas del metal. En la Figura 4.29 se muestra el ajuste de las curvas de desactivación de la Figura 4.5 obtenido utilizando la ecuación 4.8.

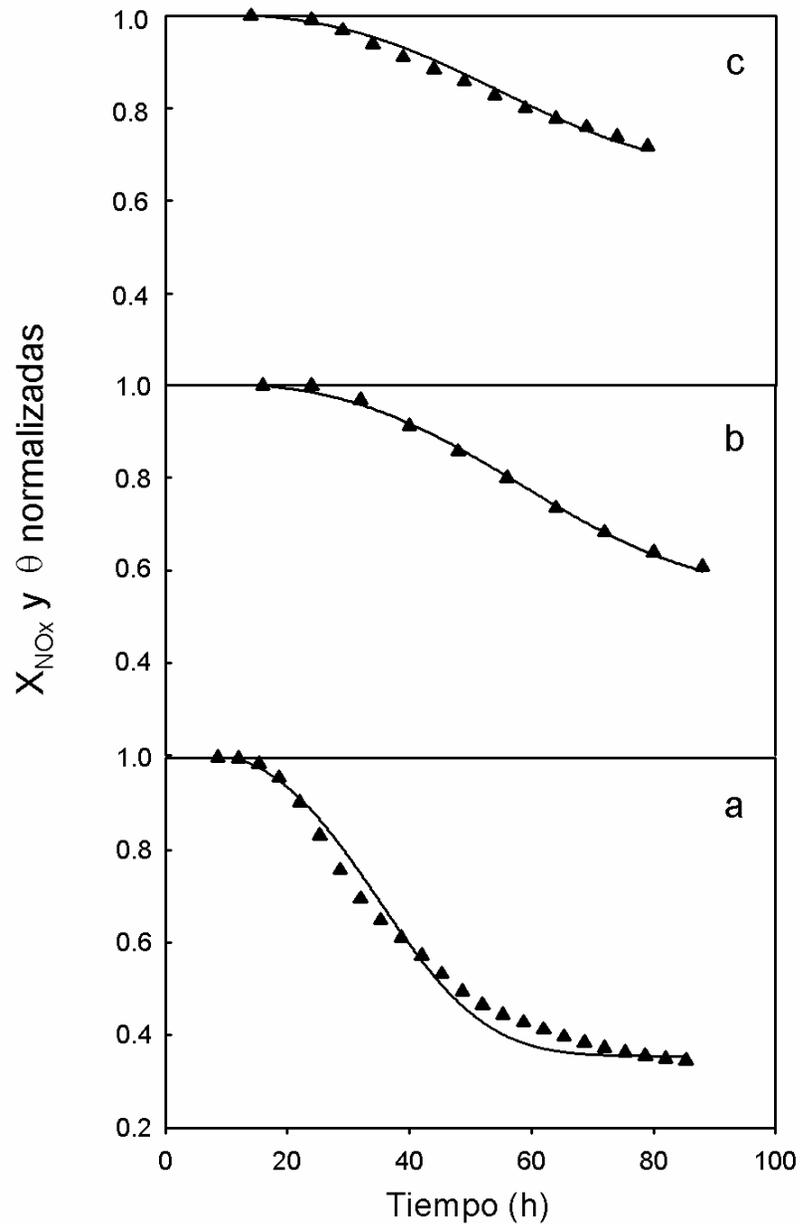


Figura 4.29 Ajuste de las curvas de desactivación (Ver Figura 4.5) con la ecuación 4.8; (a) Co-ZSM5-0.34; (b) Co-ZSM5-0.67; (c) Co-ZSM5-0.94. Los símbolos (\blacktriangle) son los datos experimentales y la línea continua muestra el ajuste con el modelo.

Como se observa en la Tabla 4.4, los valores de S_o están en concordancia con lo observado experimentalmente, pues a mayor carga metálica este valor es menor. Esto implica que el número de sitios propensos a sufrir nucleación es mayor cuando la carga metálica es baja, ya sea que formen cristalitas de óxido o queden aislados como núcleos fantasma. Consecuentemente con lo anterior, la constante de crecimiento de cristalitas k_d , es mayor para el catalizador con el menor contenido metálico que en el caso de los catalizadores de mayor carga metálica.

Tabla 4.4 Ajuste de parámetros de la ecuación de A-E (Ecuación 4.7)

Catalizador	Kd	So	n
Co-ZSM5-0.94	0.016	0.34	3
Co-ZSM5-0.67	0.015	0.45	3
Co-ZSM5-0.34	0.025	0.65	3

Es de notar que esta constante k_d es muy similar para los catalizadores con contenidos de Co en el intervalo $0.67 < Co^{2+}/Al < 0.94$, lo que sugiere que la velocidad de nucleación es básicamente la misma. Lo anterior implica que la cantidad de sitios Brönsted que favorecen la migración de las especies $[Co(OH)]^+$ es similar en ellos, ubicándose la diferencia en la cantidad de sitios de Co (S_o) disponibles para migrar.

Por otro lado, el valor de $n = 3$ abre dos posibilidades en cuanto a la interpretación física del fenómeno, pues las combinaciones de δ y λ (Ecuación 4.5) factibles en nuestro caso son las siguientes:

I) $\delta=0$ y $\lambda=3$; la nucleación de los sitios de Co es instantánea y no requieren ningún paso previo, con crecimiento tridimensional de cristales.

II) $\delta=1$ y $\lambda=2$; un paso previo y crecimiento de cristales bidimensional.

En nuestro caso, el paso previo a la nucleación significa la hidrólisis del Co^{2+} en los sitios de compensación de carga de la zeolita. Tomando en cuenta que el catalizador Co-ZSM5 no presenta desactivación evidente cuando la reacción de reducción de NO_x es efectuada en condiciones secas, es natural pensar que después de la adición de H_2O la interacción de ésta con los sitios de Co es una etapa previa a la nucleación, haciendo a la opción II) la explicación más viable. Sin embargo, el H_2O está presente en el sistema debido a la oxidación del hidrocarburo, pero en muy bajas concentraciones, por lo que muy posiblemente su efecto no sería evidente hasta después de un lapso de tiempo muy largo. Hasta este momento no hay información en la literatura que permita teorizar el tipo de mecanismo que sigue la nucleación del metal intercambiado en la estructura de la zeolita, por lo que esta propuesta es la primera en la literatura que establece la probable ruta de desactivación. De esta manera, nuestro modelo de desactivación contribuye a la comprensión del efecto del H_2O en la desactivación de los catalizadores Co-ZSM5.

5. Conclusiones

Bajo las condiciones empleadas ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 10% v/v de H_2O), no se observaron cambios en la estructura de la zeolita en los catalizadores desactivados con respecto de los catalizadores frescos, por lo que la desactivación irreversible del catalizador Co-ZSM5 corresponde únicamente a los cambios en la estructura de las especies de Co causados por el H_2O .

La presencia de H_2O en la alimentación al reactor favoreció cambios graduales en la localización del metal en la zeolita. Estos cambios se reflejaron en un incremento de la conversión de los NO_x y del C_3H_8 desde la introducción del H_2O a la alimentación al reactor en función del tiempo ($t \leq 12\text{ h}$), correspondiendo a la migración del metal hacia los sitios de compensación de carga de la zeolita. Sin embargo, para $t > 12\text{ h}$ se observó pérdida de actividad que se relacionó con la promoción de la nucleación y subsiguiente crecimiento de cúmulos de Co_3O_4 finamente dispersos en el catalizador y de especies CoO_x dentro de los canales de la zeolita, así como un posicionamiento del Co aislado (Co^{2+}) en sitios en los que adquiere mayor estabilidad hacia su reducción. La combinación de estos procesos dió como resultado la desactivación irreversible del catalizador. Los resultados obtenidos con las técnicas de caracterización espectroscópica y de reducción a temperatura programada con H_2 demuestran lo anterior.

La caracterización por UV-vis usando la adsorción-desorción de NO *in situ*, y utilizando las asignaciones de sitios de Co^{2+} de la literatura, se pudo inferir que los sitios de Co que ocupan en la zeolita la posición con el rectángulo de cuatro oxígenos creando paredes a lo largo del canal recto (sitio α) y el localizado en el canal sinusoidal (sitio γ) son los que mayor susceptibilidad poseen a formar las especies de óxido, mientras que el sitio

posicionado en el anillo deformado de seis miembros en la intersección entre el canal recto y el sinusoidal (sitio β) mostró mayor propensión a permanecer aislado. Entre ellos el que presentó mayor actividad hacia la reducción de NOx fue el sitio α .

La magnitud y velocidad de desactivación fueron función del contenido metálico del catalizador, siendo los de mayor contenido los que presentaron menor velocidad de desactivación. La trayectoria de las curvas de desactivación siguió un patrón sigmoideal, que fue ajustado adecuadamente con la ecuación de Avrami-Erofe'ev (nucleación y crecimiento de cristalitos). Estos resultados que refuerzan el esquema de desactivación propuesto, el cual involucra la hidrólisis del Co, la migración de especies tipo $[\text{Co}(\text{OH})]^+$, y su posterior coalescencia para formar núcleos y posteriormente especies de óxidos de Co, además de especies aisladas de Co^{2+} consideradas en el modelo como núcleos fantasma.

Este es el primer reporte en el que se señalan las probables causas de la desactivación del catalizador Co-ZSM5. También se indica cuales sitios (en este caso β y γ) son los que mayor probabilidad tienen a ser alterados en la red de la zeolita derivado de su interacción con la molécula de reacción (óxido nítrico). Por lo tanto, este trabajo representa la primera vez que se intenta explicar de manera más puntual el mecanismo de desactivación del catalizador Co-ZSM5, el cual es considerado un candidato importante para aplicación práctica.

6. Trabajo en perspectiva

En este trabajo se ha sugerido un modelo de desactivación, el cual se pretende aplicar al modelamiento de la pérdida de actividad de catalizadores Co-ZSM5 en efluentes reales. Se tiene además la hipótesis de que este modelo pudiera ser aplicado en la desactivación por H₂O de otros sistemas con base en soportes zeolíticos, tales como mordenita o ferrierita que han demostrado ser activas al ser intercambiadas con metales del tipo Pd, Co y Cu.

Sin embargo, es necesario estudiar más el papel de algunas variables del sistema tales como la contribución de los sitios Brønsted en la velocidad de desactivación, y el efecto del H₂O sobre la movilidad de los cationes aislados (M²⁺) cuando se efectúa la reacción de reducción de los NO_x o cuando solo se utiliza H₂O en la operación del catalizador. Este último punto es relevante dado que se observaron diferencias apreciables cuando se trataron los catalizadores con corrientes húmedas sin que hubiera reacción y cuando se efectuó la reacción en presencia de H₂O.

7. Bibliografía

- 1.- J.N. Armor, Appl. Catal. B, 1 (1992) 221.
- 2.- “Reducción de la contaminación atmosférica provocada por los óxidos de nitrógeno”, *Proyecto V.7 Desarrollo de sistemas catalíticos para la reducción de óxidos de nitrógeno*, Editor: E. A. Lombardo (2003).
- 3.- Programa FT.exe (D. Hill and Assoc.) disponible en http://www.superflow.com/flametemp/flame_temperature.html; Programa Gaseq v 0.74 (©Chris Morley) disponible en <http://www.c.morley.ukgateway.net>.
- 4.- Inventario de emisiones a la atmósfera, zona metropolitana del valle de México 2000, Gobierno del D.F.
- 5.- J.G. Calvert, J.B. Heywood, R.F. Sawyer and J.H. Seinfeld, Science, 37 (1988) 369.
- 6.- H. Bosch and F. Janssen, Catal. Today, 2 (1998) 369.
- 7.- J.N. Armor, Catal. Today, 26 (1995) 99.
- 8.- K.C. Taylor, Catal. Rev. Sci. Eng., 35(4) (1993) 457.
- 9.- S. Matsumoto, K. Yokota, Doi H., M. Kimura, K. Sekizawa, S. Kasahara, Catal. Today, 22 (1994) 127.
- 10.- W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, and J.E. Parks II, Catal. Reviews, 46,2 (2004) 163.
- 11.- Datos tomados de “IANGV Emission report 31.03.2000”, disponible en <http://www.iangv.org/files/IANGVREPpart5final.pdf>.
- 12.- Environmental Catalysis, Edited by John N. Armor, ACS Symposium Series 552 (1994).

- 13.- M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya and S.J. Kagawa, Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 1272.
- 14.- M. Iwamoto, N. Mizuno, and H. Yahiro, en Proc. First Japan-EC Workshop in Catal. Sci. Tech. Alt. Energy and Global Environ. Protection, December 2-4, 1991 Tokyo, Japan, C-15.
- 15.- W. Held, A. Konig, T. Richter and L. Ruppe, SAE paper No. 900496.
- 16.- M.D. Fokema and J.Y. Ying, Catal. Review 43,1-2 (2001) 1; A. Fritz and V. Pitchon, Appl. Catal. B, 13 (1997) 1.
- 17.- S. Sato, Y. Yu, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto, Appl. Catal., 70 (1991) L1.
- 18.- M. Iwamoto, and N. Mizuno, Proc. Inst. Mech. Eng. Part D: Automobile Eng., 207 (1993) 23.
- 19.- T.J. Truex, R.A. Searles and D.C. Sun, Platinum Metals Rev., 36 (1992) 2.
- 20.- W. Held, A. Konig, T. Richter and L. Puppe, SAE paper 9200496 (1990).
- 21.- X. Feng, W.K. Hall, J. Catal., 166 (1997) 368.
- 22.- K.C.C. Kharas, H.J. Robota, D.J. Liu and A.K. Datye, Preprint at CAPOC3, Belgium, Vol. 1 (1994) 277.
- 23.- H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto, Chem. Lett., (1992) 2235.
- 24.- M. Iwamoto, H. Yahiro, H.K. Shin, M. Watanabe, J. Guo, M. Konno, T. Chikahisa and T. Murayama, Appl. Catal. B, 5 (1994) L1.
- 25.- H.K. Shin, H. Hirabayashi, H. Yahiro, M. Watanabe and M. Iwamoto, Catal. Today, 26 (1995) 13.
- 26.- H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki and T. Ito, Appl. Catal., 75 (1991) L1.

- 27.- G. Zhang, T. Yamaguchi, H. Kawakami, and T. Susuki, *Appl. Catal. B*, 1 (1992) L15.
- 28.- A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno and H. Ohuchi, *Appl. Catal. B*, 2 (1993) 71.
- 29.- T. Nakatsuji, H. Shimizu, R. Yasukawa, K. Nagano, K. Nakahira and M. Yoshimoto, *International Forum on Environ. Catal*, Tokyo, Japan, 1993.
- 30.- Y. Li and J.N. Armor, *Appl. Catal. B*, 1 (1992) L31.
- 31.- Y. Li and J.N. Armor, *Appl. Catal. B*, 2 (1993) 239.
- 32.- Y. Li and J.N. Armor, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 81 (1994) 103.
- 33.- Y. Li and J.N. Armor, *Appl. Catal. B*, 3 (1993) L1.
- 34.- F. Witzel, G.A. Sill and W.K. Hall, *J. Catal.*, 149 (1994) 229.
- 35.- Y. Li, P.J. Battavio, and J.N. Armor, *J. Catal.*, 142 (1993) 561.
- 36.- R. Gopalakrishnan, P.R. Stafford, and J. E. Davidson, *Appl. Catal. B*, 2 (1993) 165.
- 37.- F. Witzel, G.A. Sill and W.K. Hall, *J. Catal.*, 149 (1994) 229.
- 38.- M. Iwamoto, Angel M. Hernandez and Tetsu Zengyo, *Chem. Commun.*, (1997) 37.
- 39.- M. Iwamoto, T. Zengyo, Angel M. Hernandez and H. Araki, *Appl. Catal. B*, 17 (1998) 259.
- 40.- T. Tabata, M. Kokitsu, and O. Okada, *Catal. Today*, 22 (1994) 147.
- 41.- R. Burch, and S. Scire, *Appl. Catal. B*, 3 (1994) 295.
- 42.- S.A. Gómez, G.A. Fuentes, and A. Martínez, *Actas del XV Simp. Iberoam. de Catal.* Vol. 2 (1996) 709.
- 43.- A. Martínez, S.A. Gómez, and G.A. Fuentes, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, Vol. 111 (1997) 225.

- 44.- C.H. Bartolomew, R. Gopalakrishnan, P.R. Stafford, J.E. Davison, and W.H. Hecker, AICHe 1992 Annual Meeting, Miami Beach, F.L, Nov. 1-6, Paper 240a.
- 45.- M. Ogura, S. Kage, T. Shimojo, J. Oba, M. Hayashi, M. Matsukata, and E. Kikuchi, J. Catal., 211 (2002) 75.
- 46.- R.S. da Cruz, A. J. S. Mascarenhas, and H. M. C. Andrade, Appl. Catal. B, 18 (1998) 223.
- 47.- P. Budi, and R. F. Howe, Catal. Today, 38 (1997) 175.
- 48.- P. Prasertthamn, N. Mongkolsiri, and P. Kanchanawanichkum, Catal. Commun., 3 (2002) 191.
- 49.- L. Gutierrez, M.A. Ulla, E.A. Lombardo, A. Kovács, F. Lónyi, and J. Valyon, Appl. Catal. A, 292 (2005) 154.
- 50.- A. Boix, E.E. Miró, E.A. Lombardo, M.A. Bañares, R. Mariscal and J.L.G. Fierro, J. Catal., 217 (2003) 186.
- 51.- S.A. Gomez, A. Campero, A. Martínez-Hernández, and G.A. Fuentes, Appl. Catal. A, 197 (2000) 157.
- 52.- R.A Grinsted, H.W. Jen, C.N. Montruil, M.J. Rokosz and M. Shelef, Zeolitas, 13 (1993) 602.
- 53.- J. Kornatowski, W.H. Baur, G. Pieper, M. Rozwadowski, W. Schmitz and A. Cicholas, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88 (1992) 1339.
- 54.- T. Tanabe, T. Iijima, J. Koiwai, K. Yokota and A. Isogai, Appl. Catal., B 6 (1995) 145.
- 55.- Flytsani-Stephanopoulos, M., Sarofim, A.F. and Zhang, Y., Quarterly Technical Progress, Report No. 7 to DOE, (1993).

- 56.- J. Y. Yan, G.-D. Lei, W.M.H. Sachtler, and H.H. Kung, *J. Catal.*, 161 (1996) 43.
- 57.- A. Martínez-Hernández, G.A. and Fuentes, *Appl. Catal. B*, 57 (2005) 167.
- 58.- M.C. Campa, S. De Rossi, G. Ferraris, and V. Indovina, *Appl. Catal. B*, 8 (1996) 315.
- 59.- T. Furusawa, K. Seshan, L. Lefferts, and K. Aika, *Appl. Catal. B*, 39 (2002) 233.
- 60.- F. Seyeden-Azad, and Dong-ke Zhang, *Catal. Today*, 68 (2001) 161.
- 61.- S. Isarangura na Ayuthaya, N. Mongkolsiri, P. Praserthdam, and P.L. Silveston, *Appl. Catal. B*, 43 (2003) 1.
- 62.- T. Maunula, J. Ahola, and H. Hamada, *Appl. Catal. B*, 26 (2000) 173.
- 63.- M.D. Amiridis, T. Zhang, and R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B*, 10 (1996) 203.
- 64.- J.A.Z. Pieterse, R.W. van den Brink, S. Booneveld, and F.A. de Bruijn, *Appl. Catal. B*, 39 (2002) 167.
- 65.- T.J. Lee, I-S Nam, S-W Ham, Y-S Baek, and K-H Shin, *Appl. Catal. B*, 41 (2003) 115.
- 66.- R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, and A. Jiménez-López, *Appl. Catal. B*, 38 (2002) 51.
- 67.- F. Bustamante, F. Córdoba, M. Yates, and C. Montes de Correa, *Appl. Catal. A*, 243 (2002) 127.
- 68.- X. Wang, H. Chen, and W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. B*, 29 (2001) 47.
- 69.- B. Jongsomjit, J. Panpranot, and J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.*, 204 (2001) 98.
- 70.- S.E. Maisuls, K. Seshan, S. Feast, and J.A. Lercher, *Appl. Catal. B*, 29 (2001) 69.

- 71.- Z. Li and M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 182 (1999) 313; Michael Schwidder, M. Santhosh Kumar, Konstantin Klementiev, Marga Martina Pohl, Angelika Brückner, and Wolfgang Grünert, *J. Catal.*, 231 (2005) 314.
- 72.- X. Wang, H. Chen, and W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. B*, 26 (2000) L227.
- 73.- “Zeolite Molecular Sieves”, D.W. Breck, Editorial John Wiley & Sons Inc, Pág 415-420.
- 74.- G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, 1987 pp 142.
- 75.- L. Gutierrez, A. Boix, and J.O. Petunchi, *J. Catal.*, 179 (1998) 179.
- 76.- E.L. Rodriguez, and J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. B*, 232 (2002) 147.
- 77.- Y. Okamoto, K. Nagata, T. Adachi, T. Imanaka, K. Inamura, and T. Takyu, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 310.
- 78.- E. van Steen, G.S. Sewell, R.A. Makhothe, C. Micklethwaite, H. Manstein, M. de Lange, and C.T. O’Connor, *J. Catal.*, 162 (1996) 220.
- 79.- L. Gutierrez, E.A. Lombardo, and J.O. Petunchi, *Appl. Catal. A*, 194-195 (2000) 169.
- 80.- L. Ren, T. Zhang, D. Liang, C. Xu, J. Tang, and L. Lin, *Appl. Catal. B*, 35 (2002) 317.
- 81.- J.M. Kanervo, and A.O. Krause, *J. Catal.*, 207 (2002) 57.
- 82.- V. Schwartz, R. Prins, X. Wang, and W.M.H. Sachtler, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7210.
- 83.- J.Y. Jan, G.-D. Lei, W.M.H. Sachtler, and H.H. Kung, *J. Catal.*, 161 (1996) 43.
- 84.- Q. Tang, Q. Zhang, P. Wang, Y. Wang, and H. Wan, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 1967.

- 85.- W.L. Jolly, "Inorganic Chemistry" Second Edition, Edit. McGraw-Hill, pp. 522.
- 86.- H.-H. Chen, S.-C. Shen, X. Chen, and S. Kawi, *Appl. Catal. B*, 50 (2004) 37.
- 87.- K. Elkabouss, M. Kacimi, M. Ziyad, S. Ammar, and F. Bozon-Verduraz, *J. of Catal.*, 226 (2004) 16.
- 88.- J.-H. Choy, H. Jung, Y.-S. Han, J.-B. Yoon, Y.-G. Shul, and H.-J. Kim, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3823.
- 89.- A. Infantes-Molina, J. Mérida-Robles, E. Rodríguez-Castellón, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, and A. Jiménez-López, *Appl. Catal. A*, 286 (2005) 239; H.A.E. Hagelin-Weaver, G.B. Hoflund, D.M. Minahan, and G.N. Salaita, *Appl. Surf. Science*, 235 (2004) 420.
- 90.- Delgass, W. Nicholas, *Spectroscopy in heterogeneous catalysis*, New York Academic Press, 1979.
- 91.- L.F. Liotta, G. Pantaleo, A. Macaluso, G. Di Carlo, and G. Deganello, *Appl. Catal. A*, 245 (2003) 167; Y. Brik, M. Kacimi, M. Ziyad, and F. Bozon-Verduraz, *J. Catal.*, 202 (2001) 118.
- 92.- Z. Sobalík, J. Dedecek, I. Ikonnikov, and B. Wichterlová, *Microporous Mesoporous Mater.*, 21 (1998) 525.
- 93.- J. Dedecek, and B. Wichterlová, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 1463.
- 94.- G. Fierro, M.A. Eberhardt, M. Houalla, D. M. Hercules, and W.K. Hall, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 8468.
- 95.- J. Vakros, C. Kordulis, and A. Lycourghiotis, *Langmuir*, 18 (2002) 417.
- 96.- D. Kauchý, J. Dědeček, and B. Wichterlová, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 31 (1999) 75.

- 97.- S. Lim, D. Ciuparu, C. Pak, F. Dobek, Y. Chen, D. Harding, L. Pfefferle, and G. Haller, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 11048.
- 98.- J. Dědeček, D. Kauchý, and B. Wichterlová, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 35-36 (2000) 483.
- 99.- D. Kauchý, A. Vondrová, J. Dědeček, and B. Wichterlová, *J. Catal.*, 194 (2000) 318.
- 100.- P. Forzatti, and L. Lietti, *Catal. Today*, 52 (1999) 165.
- 101.- L. Mosqueira and G.A. Fuentes, *Mol. Phys.*, 100 (2002) 3055.
- 102.- E. Lebedeva and W. M.H. Sachtler, *J. Catal.*, 191 (2000) 364.
- 103.- C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A*, 212 (2001) 17.
- 104.- J. Sehested, J.A.P. Gelten, I.N. Remediakis, H. Bengaard, and J.K. Nørskov, *J. Catal.*, 223 (2004) 432.
- 105.- K.C.C Kharas, H.J. Robota, and A. Datye, *Environmental Catalysis*, Editor J.N. Armor, ACS Symposium Series 552; American Chemical Society, Washington D.C., 1994, pág. 39.
- 106.- “Chemical Kinetics” Vol. 22 Reactions in the solid state, Edited by C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, Editorial Elsevier 1990.

Apéndice

A continuación se dará una descripción abreviada de la derivación¹ de la ecuación de Avrami-Erofe'ev (A-E) que describe el proceso de nucleación de los sólidos y que representa muy bien el proceso de desactivación irreversible del catalizador Co-ZSM5 por crecimiento de cristalitas de óxido de Co y generación de núcleos fantasma (Co²⁺ aislado) promovido por efecto del H₂O.

Considérese un material metaestable que comienza a cambiar de fase en un algún momento. Se deben considerar dos procesos para explicar el cambio temporal del número de semillas. El primero está relacionado con el crecimiento de las semillas hacia granos formando una nueva fase. El segundo tiene que ver con la ingestión de las semillas (llamadas entonces núcleos fantasma) por los granos en crecimiento, los cuales ocupan los lugares que antes ocupaban las semillas ingeridas, o semillas (núcleos) que ocupan posiciones al migrar en las cuales ya no les es posible crecer y permanecen por lo tanto aisladas.

Sea N_0 el número de semillas de la nueva fase por unidad de volumen al inicio del proceso de cambio de fase. Para el primer proceso, se supone que la distribución de semillas es uniforme en todo el volumen de la fase previa. Si $N=N(t)$ es el número de semillas para la nueva fase por unidad de volumen al instante t , entonces al tiempo inicial ($t=0$) del proceso $N(0)=N_0$; y sea $N'=N'(t)$ el número de granos de la nueva fase al instante t por unidad de volumen. Entonces, la probabilidad n de que una semilla se transforme en grano, por unidad de tiempo puede representarse por la siguiente ecuación:

$$n = n(t) = Ke^{-\frac{[Q+A(t)]}{RT}} \quad (A1)$$

En donde Q es la energía de activación por mol, T es la temperatura absoluta, R la constante universal de los gases y $A(t)$ es el trabajo necesario para formar un mol de grano a la temperatura T . Por otro lado, el número de semillas que se transforman en granos por unidad de volumen en un período de tiempo dt ésta dado por

$$dN' = nNdt \quad (A2)$$

Para el segundo proceso, el cambio en el número de semillas que ingieren los granos durante su crecimiento por unidad de volumen al instante t está dado por $N'' = N''(t)$. La densidad de la nueva fase N'' está representada por $N/(1-V)$, en donde $(1-V)$ es la fracción de volumen que no fue transformada, por lo cual tenemos que

$$dN'' = \frac{N}{(1-V)} dV \quad (A3)$$

Como resultado de lo anterior, el cambio global en el número de semillas por unidad de volumen en un período de tiempo determinado es

$$dN = -dN' - dN'' \quad (A4)$$

En donde los signos negativos indican que un incremento de N' o N'' provocan un decremento de N .

Ahora, si utilizamos una escala de tiempo característica definida como

$$\tau = \int_0^t n(t) dt \rightarrow \frac{d\tau}{dt}(t) = n(t) \quad (A5)$$

La relación entre la escala de tiempo t y τ es uniforme solo si n (ecuación A1) es constante durante el proceso completo, y dado que $n > 0$ la derivada $d\tau/dt = n$ será positiva, por lo tanto se tiene que

$$\frac{dt}{d\tau} = \frac{1}{n} \quad (\text{A6})$$

Sustituyendo A2 y A4 en A5 y utilizando el tiempo característico definido en A6 se obtiene la siguiente solución de N

$$N = N_0 e^{-\tau} [1 - V(\tau)] \quad (\text{A7})$$

Por otro lado, no todos los granos inician su crecimiento en el mismo instante. Cuando un grano se encuentra con otro, hay una interrupción en el crecimiento en la interfase; el volumen que el grano debería de tener si este crecimiento no se hubiese interrumpido por el contacto con otro grano es llamado el volumen extendido $v_{ex}(\tau, z)$, el cual aparece al instante z al momento τ , con ambos tiempos (τ y z) referidos al tiempo característico. Considerando un crecimiento poliédrico, en condiciones isotérmicas y concentración constante, al tiempo t el radio extendido (r_{ex}) del grano (es decir, el radio que debería tener el grano si su crecimiento no fuera interrumpido) que aparece al instante y es proporcional a $t-y$. Sea $r_{ex} = G(t-y)$ en donde G es la velocidad de crecimiento radial. En términos del tiempo característico, $\tau = nt$ y $z = ny$, con lo cual $r_{ex} = (G/n)(t-z) = \gamma(t-z)$, con $\gamma = G/n$. Tomando en cuenta lo anterior, e integrando, se obtiene la siguiente relación para el volumen extendido

$$v_{ex}(\tau, z) = \sigma r^3 = \sigma \left[\int_0^\tau \gamma d\tau' \right]^3 \quad (\text{A8})$$

En donde σ es un factor de forma, que en el caso de granos esféricos es igual a $4\pi/3$. Si se adiciona el volumen de cada grano suponiendo que de cada uno de ellos crece sin impedir el crecimiento del otro, se obtiene el volumen extendido por unidad de volumen al instante τ

$$V_{ex}(\tau) = \int_0^\tau v_{ex}(\tau, z) N(z) dz \quad (\text{A9})$$

Al resolver la ecuación A9 utilizando la ecuación A7 se obtiene

$$V_{ex} = \eta E_3(\tau) \quad (\text{A10})$$

En donde:

$$\eta = 8\pi N_0 \left(\frac{G}{n} \right)^3$$

y $E(\tau)$ escrita en forma general como

$$E_m(\tau) = (1-)^{m+1} \left[e^{-\tau} - 1 + \tau - \frac{\tau^2}{2!} + \dots + (-1)^{m+1} \frac{\tau^m}{m!} \right]$$

Si tomamos v' como la fracción de materia no transformada, la cual contribuye únicamente al crecimiento de un grano. Tomando en cuenta que $1-V(t)$ es la fracción del volumen que no fue transformada, se tiene que, en promedio

$$\frac{v'}{v_{ex}} = 1 - V \quad (A11)$$

Multiplicando y dividiendo la relación v'/v_{ex} por el numero de granos por volumen obtenemos que

$$\frac{dV}{dV_{ex}} = 1 - V \quad (A12)$$

integrando A12 se obtiene

$$1 - V = C e^{-V_{ex}} \quad (A13)$$

Considerando que $V_{ex}=0$ cuando $V=0$, se obtiene que $C=1$.

Utilizando la expresión A10 en A13, se obtiene la siguiente ecuación

$$V(\tau) = 1 - e^{-\eta E(\tau)} \quad (A14)$$

Si consideramos que el numero de semillas y/o gramos por unidad de volumen es “grande”, se puede tomar a $V(\tau)$ como la fracción de reacción (formación de cristalitos).

La solución de la ecuación A14 es fundamentalmente la ecuación que obtuvo Avrami², derivada posteriormente de forma independiente por Erofe'ev³ utilizando argumentos y un análisis matemático diferente del problema, con lo cual consiguió hacer de su derivación una solución más general que la de Avrami.

Por otro lado, la solución de la ecuación A14 puede escribirse de forma general⁴ de la siguiente manera

$$\sigma = 1 - e^{[-k(t-t_0)]^s} \quad (\text{A15})$$

En donde σ es la fracción de reacción del crecimiento de los cristalitos, k la constante de crecimiento de cristalitos y $s=\lambda+\delta$, en donde λ representa el factor geométrico de crecimiento de los cristales y δ es el número de pasos involucrados en la formación de las semillas (núcleos de crecimiento).

Referencias

1. A.C. Faleiros, T.N. Rabelo, G.P. Thim, and M.A.S. Oliveira, *Materials Research*, Vol. 3, No. 3, (2000) 51.
2. Avrami, M. J. *Chem. Phys.*, V7 (1939) 1103; Avrami, M. J. *Chem. Phys.*, V8 (1940) 212.
3. B.V. Erofe'ev, and C.R. *Dokl. Acad. Sci. URSS*, 52 (1946) 511.
4. "Chemical Kinetics" Vol. 22 *Reactions in the solid state*, Edited by C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, Editorial Elsevier 1990.



Iztapalapa

CBI

**Redistribución de Co^{2+} en Co-ZSM5 por efecto de H_2O durante la
reducción selectiva de NO_x**

Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias

Alumno: Angel Martínez Hernández

Asesor: Gustavo A. Fuentes Zurita

Julio 2006